

01;03;05

Теплота плавления для наночастицы

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
367030 Махачкала, Россия
e-mail: mahmag@dinet.ru

(Поступило в Редакцию 12 ноября 2010 г. В окончательной редакции 24 января 2011 г.)

Исходя из модели нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности, получены выражения для следующих зависимостей: температур плавления (T_m) и начала кристаллизации ($T_N < T_m$), удельных (на атом) скачков энтропии (Δs), скрытой теплоты ($\Delta h = T_m \Delta s$) и объема (Δv) для фазового перехода кристалл–жидкость. Изучена зависимость данных функций как от числа атомов (N), так и от формы наночастицы. Расчеты, проведенные для наночастиц меди, показали хорошее согласие с результатами, полученными в численных экспериментах. Показано, что при определенном размере N_0 функции Δs , Δh и Δv становятся равными нулю, и исчезает гистерезис между температурой плавления и температурой начала кристаллизации: $T_N(N_0) = T_m(N_0)$. В таком кластере физическое различие фаз исчезает. Для наномеди этот размер лежит в интервале $N_0 = 49–309$ и увеличивается при отклонении формы наночастицы от наиболее энергетически устойчивой.

Введение

Вопрос о зависимости параметров фазового перехода кристалл–жидкость (ФПК–Ж) от размера наночастицы (нанокристалла или наноклапни) со свободной поверхностью изучается давно. И если размерная зависимость температуры ФПК–Ж (T_m) изучена довольно подробно как экспериментально, так и теоретически, то размерная зависимость скрытой теплоты ФПК–Ж изучена сравнительно мало. И хотя экспериментально установлено, что при уменьшении числа атомов (N) в наночастице удельная (на атом) скрытая теплота ФПК–Ж (Δh) уменьшается [1], вопрос о виде функциональной зависимости $\Delta h(N)$ до сих пор не решен. Например, если для температуры ФПК–Ж хорошо выполняется зависимость $T_m(N)/T_m(N = \infty) \cong 1 - \text{const}/N^{1/3}$, то для функции $\Delta h(N)$ обнаружена более сложная зависимость [2], причем функция $\Delta h(N)$ убывает с уменьшением N значительно сильнее, чем функция $T_m(N)$. В связи с этим неясно — возможно ли, чтобы при $T_m(N) > 0$ величина $\Delta h(N)$ стала отрицательной? В данной работе предложен один из вариантов получения функциональной зависимости $\Delta h(N)$, а также рассмотрен вопрос о роли формы нанокристалла в изменении зависимости $\Delta h(N)$.

1. Метод расчета

Рассмотрим конденсированную систему из N одинаковых атомов при температуре T и давлении P . Изменение удельной (на атом) свободной энергии системы при вариации температуры, удельного объема ($v = V/N$), числа атомов и площади поверхности (Σ) равно

$$d\left(\frac{F}{N}\right) = -s_{\text{in}}dT - Pdv + \left(\frac{\mu}{N}\right)dN + d\left(\frac{\sigma\Sigma}{N}\right).$$

Здесь σ — удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия, μ и s_{in} — химический потенциал

и удельная (на атом) энтропия при неизменной удельной энергии поверхности

$$s_{\text{in}}(T, v, N) = -\left[\frac{\partial(F/N)}{\partial T}\right]_{v, N, (\sigma\Sigma/N)}$$

Удельная энтропия всей ограниченной поверхностью Σ системы определится выражением

$$s = -\left[\frac{\partial(F/N)}{\partial T}\right]_{v, N} = s_{\text{in}} - \left\{ \left(\frac{\Sigma}{N}\right) \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v, N} + \sigma \left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T}\right]_{v, N} \right\}. \quad (1)$$

Второй член в (1) связан с изомерно-изохорическим изменением удельной поверхностной свободной энергии с температурой. Третий член в (1) определяется температурным изменением площади поверхности при постоянных значениях удельного объема и числа атомов. А так как при постоянных значениях v и N площадь поверхности можно изменить только деформацией формы, то третье слагаемое в (1) определяется изомерно-изохорическим изменением формы поверхности с температурой. Очевидно, что для удельной площади поверхности выполняется $\Sigma/N \sim 1/N^{1/3}$. Поэтому в „термодинамическом пределе“, т.е. при $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ и $V/N = \text{const}$ имеем $\Sigma/N \rightarrow 0$, и оба последних слагаемых в (1) исчезают. В этом случае остается только „объемный“ член s_{in} , который, однако, зависит от фонового спектра колебаний. Поэтому при конечном размере кристалла величина s_{in} зависит от размера (а потому и от формы) нанокристалла.

Так как (1) справедливо как для твердой, так и для жидкой фаз, то из формулы (1) можно получить

выражение для скачка энтропии при ФПК–Ж в виде

$$\begin{aligned} \Delta s &= \Delta s_{in} - \Delta \left\{ \left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} + \sigma \left[\frac{\partial (\Sigma/N)}{\partial T} \right]_{v,N} \right\} \\ &= \Delta s_{in} - \Delta_\sigma - \Delta_f, \end{aligned} \quad (2)$$

где функция ΔX обозначает разность значений X для изучаемых фаз $\Delta X = X(l) - X(s)$.

В (2) величина Δs_{in} — изменение удельной энтропии системы при ФПК–Ж без учета температурного изменения энергии поверхности. Используя модель плавления Френкеля–Мотта [3,4], т.е. предполагая, что жидкость (l), как и кристалл (s), представляет собой систему гармонических осцилляторов, для Δs_{in} можно получить соотношение $\Delta s_{in}/3k_b = \ln[\Theta(s)/\Theta(l)]$, где Θ — характеристическая температура колебаний, k_b — постоянная Больцмана.

Для определения двух последних членов в (2) и размерной зависимости функции Θ рассмотрим, как и в работах [5–7], нанокристалл со свободной поверхностью, который имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями (100). Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ — параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре квадратного основания N_{po} параллелепипеда. Для нанокристалла стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, а для пластинчатой формы $f < 1$. Число атомов в таком нанокристалле, равно $N = fN_{po}^3/\alpha$, изменяется в пределах $2^3/\alpha \leq N \leq \infty$, где $\alpha = \pi/(6k_p)$ — параметр структуры, k_p — коэффициент упаковки структуры. Объем, площадь поверхности и их отношение для прямоугольного параллелепипеда равны [5–7]

$$V = N_{po}^3 f c^3 = N \alpha c^3 = N v,$$

$$\Sigma = 6c^2 \alpha_s (N \alpha)^{2/3} Z_s(f) = 6 \alpha_s V^{2/3} Z_s(f),$$

$$\frac{\Sigma}{N} = 6c^2 \alpha_s \left(\frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3} Z_s(f) = 6c^2 \alpha_s (1 - k_n^*) \cong 6v^{2/3} (1 - k_n^*). \quad (3)$$

Здесь $c(N, f)$ — среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов, $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$ — коэффициент, учитывающий плотность упаковки атомов на грани (100), т.е. в поверхностном слое нанокристалла,

$$k_n(N, f)^* = \frac{k_n(N, f)}{k_n(N = \infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

где $k_n(N, f)$ — среднее (по всему нанокристаллу) значение первого координационного числа, $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$ — функция формы, которая достигает минимума, равного единице при $f = 1$, т.е. для наиболее энергетически устойчивой кубической формы параллелепипеда. Для пластинчатых ($f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) форм поверхности имеем $Z_s(f \neq 1) > 1$.

Используя для нанокристалла с варьируемой формой поверхности модель колебательного спектра Эйнштейна и приближение взаимодействия „только ближайших соседей“, для изомерно-изохорной производной удельной поверхностной энергии по температуре и для температуры Эйнштейна (Θ), можно получить [5,7]

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} &= - \left[\frac{\sigma'_\infty}{k_n(N, f)^*} \right] F_E(y) < 0, \\ F_E(y) &= \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad y = \frac{\Theta(N, f)}{T}, \\ \sigma'_\infty &= - \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N = \infty} \cong \frac{k_b}{4v^{2/3}}, \\ \Theta(k_n^*) &= \Theta(\infty) \left[\frac{\Theta(k_n^*)}{\Theta(\infty)} \right] \cong \Theta(\infty) (k_n^*)^{1/2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Учитывая, что $\Delta s_{in}(N = \infty) = 3k_b \ln[\Theta(s)/\Theta(l)]_{N = \infty} = \Delta s_m$ — скачок удельной энтропии при ФПК–Ж в макрокристалле, из (5) легко получить

$$\frac{\Delta s_{in}(N, f)}{3k_b} = \ln \left[\frac{\Theta(s)}{\Theta(l)} \right] = \frac{\Delta s_m}{3k_b} + 0.5 \ln \left[\frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*} \right]. \quad (6)$$

Используя формулы (2)–(5), можно получить выражение для функции Δ_σ в виде

$$\Delta_\sigma = \Delta \left[\left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} \right] = - \left(\frac{3}{2} \right) k_b \Delta \left[F_E(y_m) \left(\frac{1}{k_n^*} - 1 \right) \right]. \quad (7)$$

Для случая высоких температур (т.е. при $y = \Theta(N, f)/T \ll 1$) имеем $F_E(T \gg \Theta) = 1$, и тогда выражение (7) упрощается к виду $\Delta_\sigma = -(3/2)k_b \Delta[1/k_n^*]$, что для ФПК–Ж дает

$$\Delta_\sigma = \left(\frac{3}{2} \right) k_b \left[\frac{1}{k_n(s)^*} - \frac{1}{k_n(l)^*} \right], \quad (8)$$

где символы s и l обозначают твердую и жидкую фазы соответственно.

Функция $\Delta_\sigma(N, f)$ всегда положительна, ибо форма нанокристалла всегда имеет ребра и вершины, где координационное число меньше, чем на плоской грани. С уменьшением N величины $1/k_n(s)^*$ и $1/k_n(l)^*$ увеличиваются, а так как при этом растет доля атомов, находящихся на ребрах и в вершинах нанокристалла, то функция $\Delta_\sigma(N, f)$ увеличивается с уменьшением N тем сильнее, чем заметнее форма нанокристалла отклонена от наиболее компактной кубической формы параллелепипеда.

Рассмотрим третий член в (2), который обусловлен изомерно-изохорическим изменением формы поверхности наночастицы с температурой. Так как форма нанокристалла в изомерно-изохорическом процессе не меняется (это всегда сфера), то из (3) имеем

$$\begin{aligned} \Delta_f &= \Delta \left\{ \sigma \left[\frac{\partial (\Sigma/N)}{\partial T} \right]_{v,N} \right\} = -\sigma(s) \left[\frac{\partial [\Sigma(s)/N]}{\partial T} \right]_{v,N} \\ &= 6\sigma(s) [v(s)^{2/3}] \left[\frac{\partial k_n(s)^*}{\partial T} \right]_{v,N}. \end{aligned} \quad (9)$$

Из (9) видно, чем больше температурный рост величины $k_n(s)^*$ для нанокристалла при температуре ФПК–Ж, тем больше величина Δ_f и тем меньше скачок удельной энтропии ФПК–Ж. Но для обычных простых веществ форма нанокристалла не изменяется при изомерно-изохорическом нагреве, т.е. $\{\partial[k_n(s)^*]/\partial T\}_{v,N} = 0$. Поэтому из (2), (6) и (8) получим

$$\begin{aligned} \Delta s^* &= \frac{\Delta s(N, f)}{\Delta s_m} = \frac{\Delta s_{in} - \Delta \sigma}{\Delta s_m} \\ &= 1 - \left(\frac{3}{2}\right) \frac{k_b}{\Delta s_m} \left\{ \frac{1}{k_n(s)^*} - \frac{1}{k_n(l)^*} - \ln \left[\frac{k_n(s)^*}{k_l(s)^*} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (10)$$

Для того чтобы функция $\Delta s(N)$ уменьшалась со снижением числа атомов в наночастице должно выполняться неравенство

$$\left[\frac{1}{k_n(s)^*} \right] \left[1 - \frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*} \right] - \ln \left[\frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*} \right] \geq 0 \quad \text{или} \quad \frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*} \leq 1. \quad (11)$$

Если нанокляпка всегда теоретически сферическая, то форма нанокристалла может быть различной. Из (10) и (11) видно, что чем больше форма плавящегося нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы куба (или чем больше дендритизована форма поверхности у кристаллизующегося нанокристалла), тем меньше будет отношение $k_n(s)^*/k_n(l)^*$ и тем меньше будут как величина Δs , так и значение $\Delta h = T_m \Delta s$ — удельная скрытая теплота ФПК–Ж. Здесь $T_m(N, f)$ — температура плавления, для размерной зависимости которой было получено [6,7]

$$T_m^* = \frac{T_m(N, f)}{T_m(N = \infty)} \cong k_n(s)^* = 1 - [Z_s(f)\alpha^{2/3}]_s \left(\frac{1}{N}\right)^{1/3}. \quad (12)$$

Таким образом, для размерной зависимости удельной теплоты ФПК–Ж получим

$$\begin{aligned} \Delta h^* &= \frac{\Delta h(N, f)}{\Delta h(N = \infty)} = \Delta s^* T_m^* \\ &= k_n(s)^* \left\{ 1 - \left(\frac{3}{2}\right) \frac{k_b}{\Delta s_m} \left\{ \frac{1}{k_n(s)^*} - \frac{1}{k_n(l)^*} - \ln \left[\frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*} \right] \right\} \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Отметим, что здесь мы ограничиваемся рассмотрением наночастиц таких размеров, для которых применимо понятие сферической формы и для которых также справедливо термодинамическое описание состояния фазы.

Согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса, удельная теплота плавления и скачок удельного объема при

плавлении (Δv) связаны соотношением [3]

$$\begin{aligned} \Delta v &= \left(\frac{dT_m}{dP}\right) \frac{\Delta h}{T_m} = \left[\frac{d \ln(T_m)}{dP} \right] \Delta h \quad \text{или} \\ \Delta v^* &= \left[\frac{d \ln(T_m)}{dP} \right]^* \Delta h^*, \end{aligned} \quad (14)$$

где, как и ранее, функция со звездочкой означает величину данной функции, нормированную на ее значение для макрокристалла: $X^* = X(N, f)/X(N = \infty)$.

Исходя из соотношения (12) можно получить

$$\left[\frac{d \ln(T_m)}{dP} \right]^* = 1 + \left\{ \frac{d \ln[k_n(s)^*]}{dP} \right\} / \left\{ \frac{d \ln[T_m(\infty)]}{dP} \right\}. \quad (15)$$

Если кристаллическая структура и форма поверхности нанокристалла не меняются с давлением, то второе слагаемое в (15) исчезает, и (14) упрощается к виду $\Delta v^* = \Delta h^*$.

Для температуры начала кристаллизации по аналогии с (12) можно принять

$$T_N^* = \frac{T_N(N, f)}{T_N(N = \infty)} \cong k_n(l)^* = 1 - [Z_s(f)\alpha^{2/3}]_L \left(\frac{1}{N}\right)^{1/3}, \quad (16)$$

причем выполняется соотношение [7,8] $T_m(N = \infty) > T_N(N = \infty)$, а из (11) следует, что функция $T_N^*(N)$ должна уменьшаться с уменьшением N слабее, чем функция $T_m^*(N)$. Исходя из этого, следует, что при определенном размере N_x функции $T_N(N)$ и $T_m(N)$ должны пересечься: $T_N(N_x) = T_m(N_x)$, причем величина N_x будет зависеть от формы нанокристалла, т.е. от значения f .

2. Расчеты для наномеди

Используя размерную зависимость температуры плавления, полученную в [9] методом молекулярной динамики для ГЦК-меди ($k_n(N = \infty) = 12$, $k_p = 0.7405$, $\alpha = 0.7071$), и выражение (12), для величины функции формы было получено (см. рис. 1) $Z_s(f) = 2$. С другой стороны, так как нанокляпка имеет наиболее компактную форму сферы для оценки зависимости $k_n(l)^*$, примем $Z_s(f) = 1$. Таким образом, для проверки обоснованности зависимостей (10) и (13) примем для температуры плавления нанокристалла и температуры начала кристаллизации нанокляпки следующие зависимости, показанные на рис. 1 (две верхние линии):

$$\begin{aligned} T_m^* &\cong k_n^* \cong 1 - 2 \times 0.7937 \left(\frac{1}{N}\right)^{1/3}, \\ T_N^*(N) &\cong k_n(l)^* \cong 1 - 0.7937 \left(\frac{1}{N}\right)^{1/3}. \end{aligned} \quad (17)$$

Скрытая теплота плавления и температура плавления макрокристалла меди равны [9] $\Delta h(N = \infty) = 13.02 \text{ kJ/mol}$ и $T_m(N = \infty) = 1356 \text{ K}$. Отсюда для скачка удельной энтропии ФПК–Ж имеем $\Delta s_m/k_b = 1.155$.

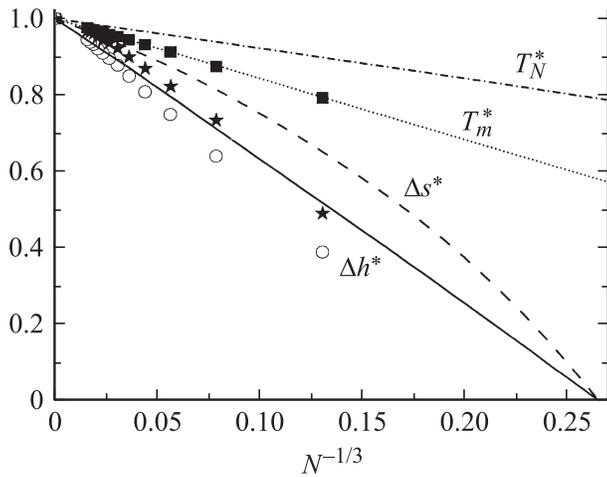


Рис. 1. Зависимость относительных величин: температуры плавления ■, скачка энтропии ★ и скрытой теплоты ○ ФПК–Ж от $N^{-1/3}$ для нанокристаллов меди, полученные в [9]. Верхние штрихпунктирная и пунктирная линии — расчет T_N^* и T_m^* по (17). Штриховая и сплошная линии — расчет зависимостей функций Δs^* и Δh^* от $N^{-1/3}$ по формулам (10) и (13) при использовании зависимостей (17) и $\Delta s_m/k_b = 1.155$. Функции Δs^* и Δh^* становятся равными нулю при $\text{INT}(N_0) = 54$.

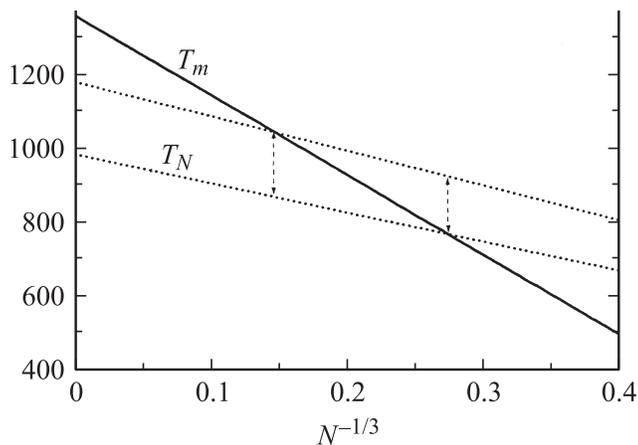


Рис. 2. Зависимости (18) для температуры плавления (сплошная линия) и температуры кристаллизации (две пунктирные линии) от аргумента $N^{-1/3}$ для наномеди.

Подставляя значение $\Delta s_m/k_b$ и формулы (17) в (10) и (13), получим зависимости $\Delta s(N)^*$ и $\Delta h(N)^*$, показанные на рис. 1. Можно видеть, что функции Δs^* и Δh^* становятся равными нулю при $N_0^{-1/3} = 0.26474026$, т. е. при $\text{INT}(N_0) = 54$. Здесь функция $\text{INT}(N)$ округляет величину N до целого значения.

Известно, что температура кристаллизации макрокристалла всегда меньше его температуры плавления, причем для меди [7,8] $T_N(N = \infty)/T_m(N = \infty) = 0.722-0.867$. Используя данный экспериментальный

факт и формулы (17), получим зависимости (в К)

$$T_m(N) \cong 1356 \left(1 - \frac{2 \times 0.7937}{N^{1/3}} \right),$$

$$T_N(N) \cong (979 - 1176) \left(1 - \frac{0.7937}{N^{1/3}} \right). \quad (18)$$

На рис. 2 изображены зависимости (18), откуда видно, что данные зависимости пересекаются при $\text{INT}(T_x) = 49-309$, что дает среднее 179. Это согласуется с результатами, полученными в [2] методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи $\text{INT}(N_x) = 125-135$. Отметим, что в [2] изучалась кристаллизация наноклапты меди в нанокристалл с икосаэдрической структурой, ибо методом молекулярной динамики не удалось кристаллизовать наноклапту меди в ГЦК структуру.

3. О размерном пределе для ФПК–Ж

Будут ли равны величины N_x и N_0 ? Для ответа на этот вопрос используем локализованный критерий ФПК–Ж [7,8], исходя из которого было получено соотношение

$$\frac{T_m}{T_n} \cong \frac{k_n(s)}{k_m(l)} \left[\frac{v(l)}{v(s)} \right]^{b/3} \left[\frac{k_p(l)}{k_p(s)} \right]^{(b+2)/3}, \quad (19)$$

где b — степень отгаликивающей ветви парного потенциала межатомного взаимодействия типа Ми–Леннарда–Джонса: $\varphi(r) = [D/(b-a)][a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a]$, который не меняется при ФПК–Ж и не зависит от числа атомов.

В [10] было показано, что если параметр Линдемманна не меняется с размером нанокристалла, то локализованный критерий ФПК–Ж не зависит от размера наночастицы. Поэтому если принять $N_x = N_0$, то из (19) следует, что должно выполняться условие

$$\frac{k_n(s)}{k_n(l)} \left[\frac{k_p(l)}{k_p(s)} \right]^{(b+2)/3} = 1. \quad (20)$$

Частным решением уравнения (20) являются равенства $k_n(s) = k_n(l)$ и $k_p(s) = k_p(l)$. Но данные равенства для точки N_0 являются тождествами в силу физической неразличимости фаз в данной точке: $\Delta v(N_0) = \Delta s(N_0) = 0$. Поэтому в рамках принятых допущений можно считать $N_x = N_0$. При этом величина N_0 будет зависеть от формы нанокристалла: чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (в данном случае — куба), тем больше будет значение N_0 .

Но если при определенном размере кластера (N_0) исчезают гистерезис ФПК–Ж ($T_N(N_0) = T_m(N_0)$) и физическое различие фаз ($\Delta v^* = \Delta s^* = 0$), то может ли здесь реализоваться критическая точка, т. е. перейдет ли

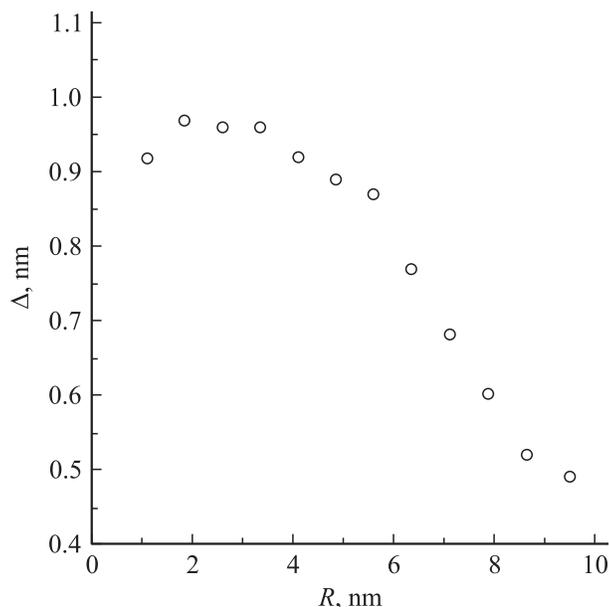


Рис. 3. Толщина поверхностного слоя Δ (в нм) при температуре ФПК–Ж, как функция радиуса нанокристалла меди, полученная в [9] методом молекулярной динамики.

при N_0 ФП первого рода в ФП второго рода? Это возможно только если функции $\Delta v^*(N)$ и $\Delta h^*(N)$ становятся равными нулю при целочисленном значении N_0 , как на это и было указано в [11], исходя из условий касания бинадали и спинодали ФПК–Ж. Если же значение N_0 не целочисленное, то при $\text{INT}(N_0)$ будет наблюдаться ФП первого рода, а при $\text{INT}(N_0) - 1$ никакого ФП уже не будет. Но величину N_0 можно сделать целочисленной деформацией формы кластера. Вместе с тем, исходя из результатов работы [12] и при не целочисленном значении N_0 , можно попытаться достичь критической точки, помещая кластер в статическое электрическое или магнитное поле.

Если в точке N_0 исчезает физическое различие фаз, то в ней должно достигаться равенство удельных поверхностных энергий, причем $\sigma(s) = \sigma(l)$. С другой стороны, как обнаружено в [13], для монокристаллов элементарных металлов и полупроводников отношение $\sigma(s)/\sigma(l)$ изменяется в интервале 1.1–1.7, причем такое отношение $\sigma(s)/\sigma(l)$ возрастает с увеличением температуры плавления макрокристалла T_m . Из данных фактов следует, что функция $\sigma(N)$ для нанокристалла при ФПК–Ж убывает с уменьшением N сильнее, чем убывает функция $\sigma(N)$ для наноклапши при ФПК–Ж. Это обусловлено неравенством (11), т.е. сильным разрыхлением поверхностного слоя нанокристалла по сравнению с поверхностью наноклапши. На рис. 3, взятом из работы Делогу [9], показано, как возрастает толщина поверхностного слоя Δ (в нм) при температуре ФПК–Ж при уменьшении радиуса $R_p = r_b + \Delta$ нанокристалла меди при той же самой температуре ФПК–Ж.

Напомним, что здесь рассматривается безпорная (free-standing) наночастица со свободной поверхностью (surface-free nanoparticle). Если же наночастица находится на подложке, то это может внести свой вклад в полученные здесь результаты.

Отметим, что ФПК–Ж — это статистический эффект, возникающий в системе взаимодействующих частиц (атомов или молекул). Поэтому во многих работах (см., например, [14]) отмечалось, что при определенном числе частиц должно исчезать физическое различие фаз, а потому должен исчезать и ФПК–Ж.

Вместе с тем известны работы (см., например, [15]), где экспериментальный факт слияния функций $T_N(R_p)$ и $T_m(R_p)$ ниже определенного радиуса наночастицы (R_{pc}) объяснялся исчезновением поверхностного натяжения у наночастицы (нанокристалла или наноклапши), когда ее размер близок к толщине поверхностного слоя, т.е. $\sigma(s) = \sigma(l) = 0$ при $R_{pc} \cong \Delta$. В [15] утверждается, что после слияния функций $T_N(R_p)$ и $T_m(R_p)$ ФПК–Ж при $R_p < R_{pc}$ происходит, но уже без гистерезиса, т.е. без переохлаждения расплава. Некорректность предложенного в [15] объяснения состоит в том, что для величины разности температур плавления и кристаллизации авторы [15] использовали зависимость $T_m(R_p) - T_N(R_p) \sim [\sigma(s) - \sigma(l)]/\Delta h$, где, однако, не учитывалась зависимость $\Delta h(R_p)$. Кроме того, если $\sigma(s) = \sigma(l)$, то исчезает межфазная граница, т.е. исчезает различие фаз. Если же $\sigma(s) = \sigma(l) = 0$, то это условие критической точки ФП, где нанокластер будет либо фрагментировать, либо менять форму, либо менять структуру, стремясь перейти в область параметров, где $\sigma > 0$.

Выводы

1. Уменьшение функции $\Delta h(N)$ с уменьшением N обусловлено тремя причинами: а) уменьшением температуры плавления ввиду роста доли атомов, находящихся в поверхностном слое и имеющих амплитуду колебаний, большую, чем имеют атомы в объеме; б) при плавлении уменьшается частота колебаний атомов, причем чем меньше N , тем сильнее уменьшается отношение $\Theta(s)/\Theta(l)$ ввиду большей разрыхленности поверхности нанокристалла по сравнению с поверхностью наноклапши в точке ФПК–Ж; в) при плавлении ограниченного (а тем более дендритизованного) нанокристалла часть поглощаемой теплоты плавления компенсируется выделяющейся при переходе нанокристалл → наноклапши поверхностной энергией кристалла. А при кристаллизации наноклапши в нанокристалл (а тем более в дендрит) часть выделяющейся теплоты ФПК–Ж идет на создание поверхности нанокристалла.

2. Чем больше форма плавящегося нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы куба (или чем более дендритизована форма поверхно-

сти у кристаллизующегося нанокристалла), тем меньше будет как величина Δs^* , так и значения Δh^* и Δv^* .

3. При определенном размере наночастицы N_0 функции Δh , Δs и $\Delta \sigma$ становятся равными нулю, и исчезает гистерезис между температурой плавления и температурой начала кристаллизации: $T_N(N_0) = T_m(N_0)$. В таком кластере из $\text{INT}(N_0)$ атомов физическое различие фаз исчезает. Поэтому при $N \leq N_0$ невозможно реализовать ФПК–Ж, где бы величины Δs , Δh и Δv были бы отрицательны.

4. Значение N_0 зависит от формы кластера: чем больше форма кластера отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (куба), тем больше величина N_0 и тем быстрее убывают при уменьшении N как функции $T_m(N)$, $s(N)_s$ и $\sigma(N)_s$, так и скачки свойств при ФПК–Ж: Δs , Δh и Δv и $\Delta \sigma$. Для наномеди этот размер лежит в интервале $N_0 = 49–309$.

5. В кластере из N_0 атомов может реализоваться критическая точка, т.е. в таком кластере ФПК–Ж из ФП первого рода может стать ФП второго рода. Для этого необходимо, чтобы значение N_0 было бы целочисленным.

Автор выражает благодарность Д.Н. Кобзаренко, К.Н. Магомедову и З.М. Сурхасовой за полезные дискуссии и всестороннюю помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 2.1.19) и РФФИ (гранты № 09-08-96508-р-юг-а и № 10-02-00085-а).

Список литературы

- [1] Макаров Г.Н. // УФН. 2010. Т. 180. № 2. С. 185–207.
- [2] Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. № 5. С. 899–916.
- [3] Регель А.Р., Глазов В.М. // Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. 342 с.
- [4] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 14. С. 67–75.
- [5] Магомедов М.Н. // ФТТ. 2004. Т. 46. Вып. 5. С. 924–937.
- [6] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 5. С. 62–70.
- [7] Магомедов М.Н. // Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. 544 с.
- [8] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 93–100.
- [9] Delogy F. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. N 1. P. 205 418 (1–9).
- [10] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 141–145.
- [11] Магомедов М.Н. // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 3. С. 470–476; № 4. С. 836–838.
- [12] Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 3. С. 73–79.
- [13] Кулиш У.М. // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Киев: Наукова думка, 1971. С. 46–51.
- [14] Самсонов В.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 7. С. 1036–1038.
- [15] Валов П.М., Лейман В.И. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 2. С. 310–318.