

М. Н. Магомедов

О МИНИМАЛЬНОМ РАЗМЕРЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ПРИ КОТОРОМ ИСЧЕЗАЕТ РАЗЛИЧИЕ ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗ

Исходя из модели нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности получены выражения для 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 этих функций от числа атомов (N) и от формы наночастицы. 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 $N_0 = 49 \dots 309$ и увеличивается при отклонении формы наночастицы от наиболее энергетически устойчивой.

E-mail: mahmag4@mail.ru; mahmag4@yandex.ru

Ключевые слова: нанокристалл, поверхность, фазовый переход кристалл–жидкость, температура плавления, температура кристаллизации, гистерезис.

Вопрос о зависимости параметров фазового перехода кристалл–жидкость (ФПК–Ж) от размера наночастицы (нанокристалла или наноклапты) со свободной поверхностью изучается давно. И если размерная зависимость температуры плавления T_m изучена довольно подробно, то размерная зависимость других параметров ФПК–Ж изучена сравнительно мало. Например, экспериментально установлено, что при уменьшении числа атомов N в наночастице удельная (на атом) скрытая теплота ФПК–Ж Δh уменьшается [1], причем зависимость $\Delta h(N)^* = \Delta h(N)/\Delta h(N = \infty)$ уменьшается значительно заметнее, чем функция $T_m(N)^* = T_m(N)/T_m(N = \infty)$. Поэтому возникает вопрос, может ли функция $\Delta h(N)$ достичь нуля и перейти в отрицательную область значений при $T_m(N) > 0$? Изучение данного вопроса методом молекулярной динамики показало, что если для температуры ФПК–Ж хорошо выполняется зависимость $T_m(N)^* \cong 1 - \text{const}/N^{1/3}$, то для функции $\Delta h(N)$ обнаружена более сложная зависимость [2], аналитический вид которой пока получить не удалось. В связи с этим остался неясным и вопрос о размерном пределе для ФПК–Ж. В данной работе предложен один из вариантов получения функциональной зависимости $\Delta h(N)^*$, а также рассмотрен вопрос о влиянии формы нанокристалла на эволюцию данной зависимости. Исходя из полученных зависимостей изучен размерный предел для ФПК–Ж.

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

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

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:

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

Удельная энтропия ограниченной поверхностью Σ системы определится выражением

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

Второе слагаемое в (1) связано с изомерно-изохорическим изменением удельной поверхностной свободной энергии с температурой, третье — 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 “объемное” слагаемое s_{in} , которое, однако, зависит от фононного спектра колебаний. Поэтому при конечном размере кристалла величина s_{in} зависит от размера (а потому и от формы) нанокристалла.

Формула (1) справедлива как для твердой, так и для жидкой фаз, поэтому из нее можно получить выражение для скачка энтропии при ФПК-Ж в виде

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

где функцией

$$\Delta[X] = X(l) - X(s)$$

обозначена разность значений аргумента X для изучаемых фаз.

В (2) величина Δs_{in} — это изменение удельной энтропии системы при ФПК-Ж без учета температурного изменения энергии поверхности. Используя модель плавления Френкеля–Мотта [3, с. 287; 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, имеющий вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями (100). Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ — это 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 $N = f N_{po}^3/\alpha$ и может изменяться в следующих 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 определяются выражениями

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

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

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

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;

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

— 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 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]

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

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 (4) получаем

$$\frac{\Delta s_{in}(N, f)}{3k_B} = \ln \frac{\Theta(s)}{\Theta(l)} = \frac{\Delta s_m}{3k_B} + 0,5 \ln \frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*}. \quad (6)$$

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

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

Для случая высоких температур (т.е. при $y = \Theta(N, f)/T \ll 1$) из (5) имеем $F_E(T \gg \Theta) = 1$, и выражение (7) упрощается к виду $\Delta_\sigma = -(3/2)k_B \Delta[1/k_n^*]$, что для ФПК-Ж дает

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

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 тем-

пературой. Так как форма наночастицы в изомерно-изохорическом процессе не меняется (это всегда сфера), то из (2)–(6) имеем

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

Из (9) следует, что чем больше температурный рост величины $k_n(s)^*$ для нанокристалла при $T_m(N)$, тем больше величина Δ_f , и тем меньше Δs_m . 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

$$\Delta s^* = \frac{\Delta s(N, f)}{\Delta s_m} = \frac{\Delta s_{in} - \Delta \sigma}{\Delta s_m} = 1 - \frac{3 k_B}{2 \Delta s_m} \left\{ \frac{1}{k_n(s)^*} - \frac{1}{k_n(l)^*} - \ln \frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*} \right\}. \quad (10)$$

Для того чтобы функция $\Delta s(N)$ уменьшалась с уменьшением числа атомов в наночастице, должно выполняться неравенство

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

Если наночастица всегда сферическая, то форма нанокристалла может быть различной. Из (10) и (11) следует, что чем больше форма плавящегося нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы куба (или чем более дендритизована форма поверхности у кристаллизующегося нанокристалла), тем меньше будет отношение $k_n(s)^*/k_n(l)^*$ и тем меньше будет 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]

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

Поэтому для размерной зависимости скрытой теплоты ФПК-Ж запишем

$$\Delta h^* = \frac{\Delta h(N, f)}{\Delta h(N = \infty)} = k_n(s)^* \left\{ 1 - \frac{3 k_B}{2 \Delta s_m} \left(\frac{1}{k_n(s)^*} - \frac{1}{k_n(l)^*} - \ln \frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*} \right) \right\}. \quad (13)$$

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]

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

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

Исходя из соотношения (12), можно получить:

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

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

Таким образом, получены зависимости функций: Δs^* в (10), Δh^* в (13) и Δv^* в (14), через size-shape-зависимости размерного аргумента $k_n(N, f)$ для твердой ($k_n(s)^*$) и жидкой ($k_n(l)^*$) фаз. В “термодинамическом пределе”, т.е. при $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ и $V/N = \text{const}$, из (4) имеем $k_n(s)^* = 1$ и $k_n(l)^* = 1$, что ведет к $\Delta s^* = \Delta h^* = \Delta v^* = 1$, т.е. size-shape-зависимости данных функций исчезают. Это подтверждает корректность полученных формул, но для конкретных расчетов размерных зависимостей необходимо иметь зависимости размерного аргумента $k_n(N, f)$ для твердой и жидкой фаз. Для кристалла зависимость $k_n(s)^*$ можно оценить из (12) по размерной зависимости температуры плавления. Для оценки $k_n(l)^*$ примем для температуры начала кристаллизации следующую, аналогичную (12), функциональную зависимость:

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

Из неравенства (11) следует, что функция $T_N^*(N)$ должна уменьшаться с уменьшением N слабее, чем функция $T_m^*(N)$. Вместе с тем выполняется соотношение следующего вида [7, 8]: $T_m(N = \infty) > T_N(N = \infty)$. Поэтому 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 величины f .

Расчеты для наномеди. С использованием размерной зависимости температуры плавления, полученной в [9] методом молекулярной динамики для ГЦК-меди ($k_n(N = \infty) = 12$; $k_p = 0,7405$; $\alpha = 0,7071$), и выражения (12) для величины функции формы было получено (рис. 1) $Z_s(s) = 2$. Так как нанокля имеет энергетически наиболее выгодную форму сферы, для оценки зависимости $k_n(l)^*$ примем $Z_s(l) = 1$. Таким образом, для проверки обоснованности зависимостей (10) и (13) используем для температуры плавления нанокристалла и температуры начала кристаллизации нанокля зависимости, показанные на рис. 1,

$$T_m^* \cong k_n(s)^* \cong 1 - 2 \cdot 0,7937 \left(\frac{1}{N}\right)^{1/3}, \quad (17)$$

$$T_N^* \cong k_n(l)^* \cong 1 - 0,7937 \left(\frac{1}{N}\right)^{1/3}.$$

Значение скрытой теплоты плавления и температуры плавления макрокристалла меди составляют [9]: $\Delta h(N = \infty) = 13,02$ кДж/моль и $T_m(N = \infty) = 1356$ К. Отсюда для скачка удельной энтропии ФПК-Ж имеем $\Delta s_m/k_b = 1,155$. Подставляя это значение $\Delta s_m/k_b$ и формулы (17) в (10) и (13), получаем зависимости $\Delta s(N)^*$ и $\Delta h(N)^*$, показанные на рис. 1, из которого следует, что функции Δs^* и Δh^* становятся равными нулю при $N_0^{-1/3} = 0,26474026$, т.е. при $INT(N_0) = 54$. Здесь функция $INT(X)$ округляет X до целого значения, так как N — величина целочисленная.

Известно, что температура кристаллизации макрокристалла всегда меньше его температуры плавления, причем для меди имеем оцен-

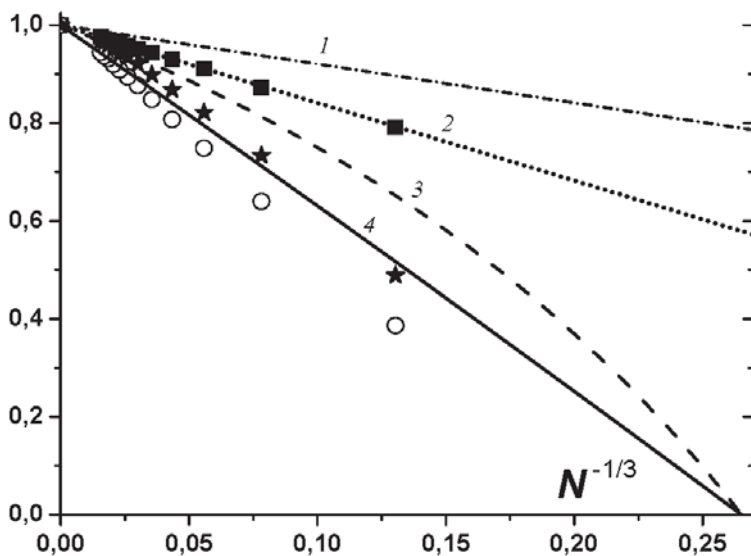


Рис. 1. Зависимость относительных температуры плавления (■ и), скачка энтропии (★ и ---) и скрытой теплоты (○ и —) ФПК-Ж от $N^{-1/3}$ для наномеди (символы — результаты [9], линии — полученные зависимости): 1 и 2 — расчет T_N^* и T_m^* по (17); 3 и 4 — расчет Δs^* и δh^* по (10) и (13) при $\Delta s_m/k_B = 1,155$

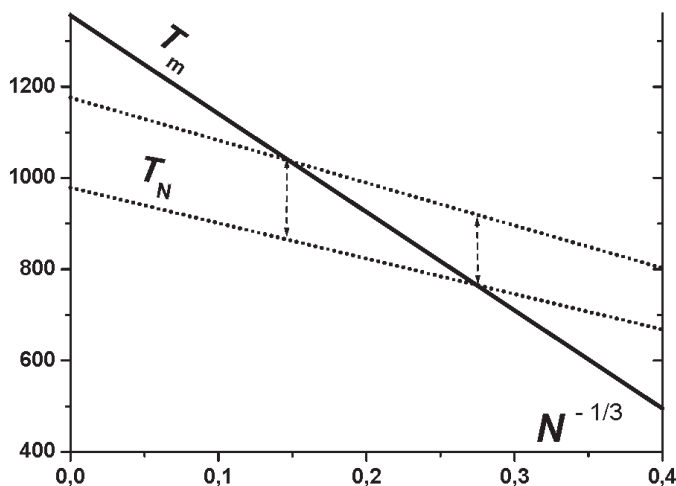


Рис. 2. Зависимости температуры плавления T_m (сплошная) и температуры начала кристаллизации T_N (пунктир) от аргумента $N^{-1/3}$ для наномеди

ку [7, 8] $T_N(N = \infty)/T_m(N = \infty) = 0,722 \dots 0,867$. Используя данный экспериментальный факт и формулы (17), получим зависимости (в кельвинах, рис. 2)

$$T_m(N) \cong 1356 \left(1 - \frac{2 \cdot 0,7937}{N^{1/3}} \right), \quad (18)$$

$$T_N(N) \cong (979 \dots 1176) \cdot \left(1 - \frac{0,7937}{N^{1/3}} \right),$$

пересекающиеся при $INT(N_x) = 49 \dots 309$, что дает среднее значение 179. Это хорошо согласуется с результатами, полученными в [2] методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи, $INT(N_x) = 125 \dots 135$. Отметим, что в [2] изучалась кристаллизация наноклапни меди в нанокристалл с икосаэдрической структурой, так как методом молекулярной динамики не удалось кристаллизовать наноклапню меди сразу в ГЦК-структуру.

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

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

Здесь b — степень отталкивательной ветви парного потенциала межатомного взаимодействия типа Ми–Леннарда–Джонса: $\varphi(r) = [D/(b - a)][a(r_o/r)^b - b(r_o/r)^a]$, который не меняется при ФПК-Ж и не зависит от размера наночастицы.

В [10] было показано, что если параметр Линдемманна не меняется с размером нанокристалла, то локализационный критерий ФПК-Ж не зависит от размера наночастицы. Поэтому если принять $N_x = N_0$, то

из (19) следует, что должно выполняться условие

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

Частным решением уравнения (20) являются равенства $k_n(s) = k_n(l)$ и $k_p(s) = k_p(l)$, которые 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 . При $N_0(f)$ исчезает гистерезис между температурами плавления и кристаллизации и достигается минимальное (при данной форме нанокристалла) значение температуры ФПК-Ж

$$T_m(f)_{\min} = T_m(N_0(f)) = T_N(N_0(f)),$$

причем $T_m(f \neq 1)_{\min} > T_m(f = 1)_{\min}$.

Но если при N_0 исчезает 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 при N_0 фазовый переход (ФП) первого рода в ФП второго рода? Это возможно, если только функции $\Delta v^*(N)$ и $\Delta h^*(N)$ становятся равными нулю при целочисленном значении N_0 , как на это и было указано в [11, 12] исходя из условий касания бинодали и спинодали ФПК-Ж. Если же величина N_0 не целочисленная, то при $\text{INT}(N_0)$ будет наблюдаться ФП первого рода, а при $\text{INT}(N_0) - 1$ никакого ФП уже не будет. Однако величину N_0 можно сделать целочисленной деформацией формы кластера. Вместе с тем, исходя из результатов работы [13], и при нецелочисленной величине 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 $\sigma(s) = \sigma(l)$. Вместе с тем, как обнаружено в [14], для макрокристаллов элементарных металлов и полупроводников отношение $\sigma(s)/\sigma(l)$ изменяется в интервале $1,1 \dots 1,7$, причем отношение $\sigma(s)/\sigma(l)$ возрастает с ростом значения температуры плавления макрокристалла T_m . Из этого следует, что функция $\sigma(N)$ для нанокристалла при ФПК-Ж убывает с уменьшением N сильнее, чем убывает функция $\sigma(N)$ для наноклапты при ФПК-Ж. Это обусловлено неравенством (11), т.е. сильным разрыхлением поверхностного слоя нанокристалла по сравнению с поверхностью наноклапты. На рис. 3, взятом из работы Ф. Делогу [9],

показано, как возрастает толщина поверхностного слоя Δ при температуре ФПК-Ж с уменьшением радиуса $R_p = r_b + \Delta$ нанокристалла меди при той же самой температуре ФПК-Ж.

Укажем, что здесь рассматривается безопорная наночастица со свободной поверхностью. 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 атомов или молекул. Поэтому во многих работах (например, в [15]) и ранее отмечалось, что при определенном числе атомов должно исчезать физическое различие фаз, а потому должен исчезать ФПК-Ж.

Вместе с тем известны работы (например, [16]), где экспериментальный факт слияния функций $T_N(R_p)$ и $T_m(R_p)$ ниже определенного радиуса наночастицы ($R_p < R_{pc}$) объяснялся исчезновением поверхностного натяжения у наночастицы (нанокристалла или нанокapли), когда ее размер близок к толщине поверхностного слоя Δ , т.е. $\sigma(s) = \sigma(l) = 0$ при $R_{pc} \cong \Delta$. В [16] утверждается, что после слияния функций $T_N(R_p)$ и $T_m(R_p)$ при $R_p < R_{pc}$ ФПК-Ж происходит, но уже без гистерезиса, т.е. без переохлаждения расплава. Некорректность предложенного в [16] объяснения состоит в том, что для разности температур плавления и кристаллизации в [16] 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 ту область параметров, где $\sigma > 0$.

О кристаллической структуре и огранке нанокристалла. Замечено, что для металлов и полупроводников хорошо выполняются следующие эмпирические закономерности [17]:

1) соотношение между скачками удельной энтропии при ФП в твердой фазе (Δs_p), энтропии плавления (Δs_m) и энтропии сублимации (Δs_s) имеет вид $\Delta s_p \leq 0,1 \Delta s_m \cong 0,01 \Delta s_s$;

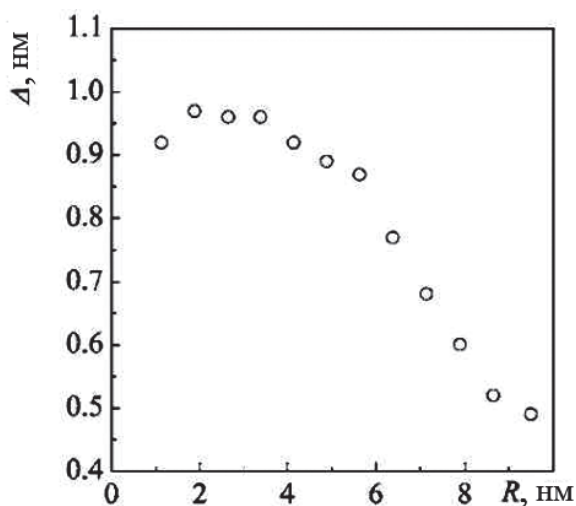


Рис. 3. Толщина поверхностного слоя Δ при температуре ФПК-Ж как функция радиуса нанокристалла меди, полученная методом молекулярной динамики [9]

2) вещества с малым значением Δs_m имеют повышенную склонность к аморфизации и пониженную склонность к ограничению кристаллов при росте.

Если допустить, что данные закономерности соблюдаются и для наночастицы, то, исходя из уменьшения скачка энтропии ФПК-Ж с уменьшением размера, можно сделать следующие выводы:

1) образующиеся нанокристаллы имеют аморфную (икосаэдрическую) структуру, и только начиная с определенного размера ($N_a > N_0$) структура переходит в структуру макрокристалла;

2) растущие нанокристаллы приобретают огранку только начиная с некоторого размера $N_g \geq N_a > N_0$;

3) полиморфные ФП, которые наблюдаются в макрокристалле, для нанокристалла начинают проявляться только при превышении определенного размера $N_p \geq N_g \geq N_a > N_0$.

В заключение укажем, что для простых металлов и полупроводников скачок энтропии плавления макрокристаллов как функция порядкового номера элемента в Периодической таблице осциллирует, образуя минимумы в начале каждого нового периода (ОЦК-щелочные металлы), а максимумы — сначала для элементов подгруппы углерода IVa (C, Si, Ge — со структурой алмаза), а далее для элементов подгруппы VIa (Te, Po) [3, 18]. При этом значение скачка энтропии плавления лежит в интервале $0,8$ (ОЦК-Li) $\leq \Delta s_m/k_B \leq 3,6$ (Si со структурой алмаза). Для большинства же элементарных металлов и полупроводников значение скачка энтропии плавления близко к значению [3, 18] $\Delta s_m/k_B = 1,115$ (ГЦК-Cu).

Если допустить, что соотношение $k_n(s)^*/k_n(l)^*$ не зависит от структуры макрокристалла, то функция $\Delta s^*(N^{-1/3})$ из (10) для раз-

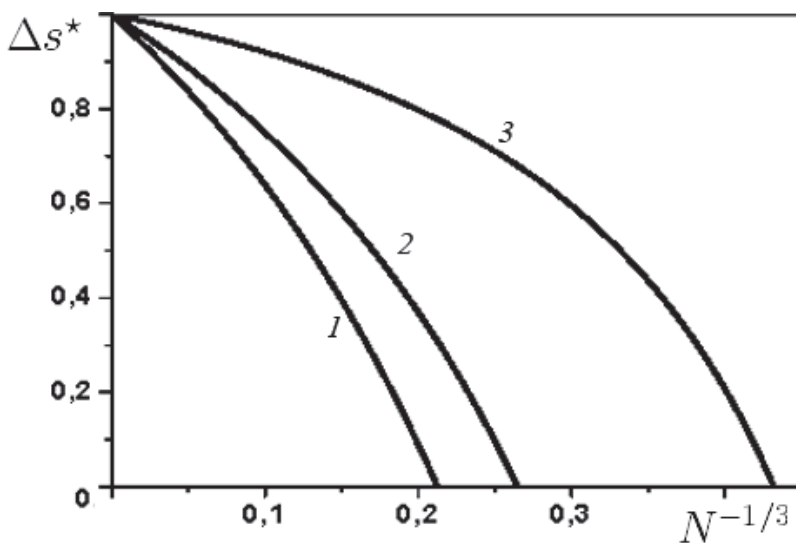


Рис. 4. Зависимости относительной величины скачка энтропии ФПК-Ж Δs^* от $N^{-1/3}$ для нанокристаллов, рассчитанные по формуле (10): 1 — ОЦК-Li ($\Delta s_m/k_b = 0,8$); 2 — ГЦК-Cu ($\Delta s_m/k_b = 1,115$); 3 — кремний со структурой алмаза ($\Delta s_m/k_b = 3,6$)

личных структур имеет вид, представленный на рис. 4, и значения Δs становятся равными нулю при следующих значениях числа атомов:

$$INT(N_0) = \begin{cases} 104 \text{ для ОЦК-Li } (k_n(N = \infty) = 12; k_p = 0,7405), \\ 54 \text{ для ГЦК-Cu } (k_n(N = \infty) = 8; k_p = 0,6802), \\ 12 \text{ для Si со структурой алмаза } (k_n(N = \infty) = 4; \\ k_p = 0,3401). \end{cases}$$

Таким образом, можно сделать следующие выводы.

1. Уменьшение $\Delta h(N)$ с уменьшением N обусловлено тремя причинами:

а) уменьшением $T_m(N)$ ввиду роста доли атомов, находящихся на поверхности и имеющих амплитуду колебаний, бóльшую, чем имеют атомы в объеме;

б) при плавлении уменьшается Θ , причем, чем меньше N , тем сильнее уменьшается отношение $\Theta(s)/\Theta(l)$ ввиду большей разрыхленности поверхности нанокристалла по сравнению с поверхностью наноклапты в точке ФПК-Ж;

в) при плавлении дендритизованного нанокристалла часть поглощаемой теплоты плавления компенсируется выделяющейся при переходе нанокристалл \rightarrow наноклапты поверхностной энергией дендрита, а при кристаллизации капли часть выделяющейся теплоты ФПК-Ж идет на создание поверхности дендрита.

2. При N_0 функции Δs , Δh , Δv и $\Delta \sigma$ становятся равными нулю и $T_N(N_0) = T_m(N_0)$. При $N \leq INT(N_0)$ различие фаз исчезает и ФПК-Ж невозможен.

3. Если N_0 целое, то в кластере из N_0 атомов может реализоваться критическая точка: ФПК-Ж из ФП первого рода может стать ФП второго рода.

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

5. Чем рыхлее структура макрокристалла, тем меньше величина N_0 .

В качестве подтверждения данных выводов можно отметить результаты, полученные недавно как экспериментально, так и численными (молекулярная динамика и Монте-Карло) методами [19], где зависимости $T_m(N)$ и $T_N(N)$ для нанометаллов (Cu, Au, Ni, Pb) пересекались при определенном размере нанокластера: $N_0 = 60 \dots 100$. Там же было обнаружено уменьшение значений функций $\sigma(N)_s$, $\sigma(N)_l$ и $\Delta \sigma(N)$ при уменьшении N .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макаров Г. Н. Экспериментальные методы определения температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц // УФН. – 2010. – Т. 180, № 2. – С. 185–207.
2. Гафнер С. Л., Ределль Л. В., Гафнер Ю. Я. Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи // 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. Об изменении коэффициента самодиффузии при фазовом переходе кристалл-жидкость // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 14. – С. 67–75.
5. Магомедов М. Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 924–937.
6. Магомедов М. Н. О зависимости температуры фазового перехода кристалл-жидкость от размера и формы нанокристалла // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, № 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. О критерии фазового перехода кристалл-жидкость // Физика металлов и металловедение. – 2008. – Т. 105, № 2. – С. 127–136.
9. Delogu F. Structural and energetic properties of unsupported Cu nanoparticles from room temperature to the melting point: Molecular dynamics simulations // Physical Review B. – 2005. – Vol. 72, no. 1. – P. 205418 (1–9).
10. Магомедов М. Н. О критерии плавления-кристаллизации и энергии активационных процессов для нанокристаллов // ЖТФ. – 2010. – Т. 80, № 9. – С. 141–145.
11. Магомедов М. Н. О размерной зависимости спинодалей фазового перехода кристалл-жидкость // ТВТ. – 1992. – Т. 30, № 3. – С. 470–476.
12. Магомедов М. Н. Об изменении рода фазового перехода кристалл-жидкость при уменьшении размера системы // ТВТ. – 1992. – Т. 30, № 4. – С. 836–838.
13. Магомедов М. Н. Об изменении параметров фазовых переходов в статическом (электрическом или магнитном) однородном поле // ЖФХ. – 2002. – Т. 76, № 11. – С. 2066–2069.
14. Кулиш У. М. Связь между отношением поверхностных энергий в твердой и жидкой фазах и температурой плавления веществ // В сб.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. – Киев: Наук. думка, 1971. – С. 46–51.
15. Самсонов В. М. О проблеме фазового состояния наночастиц // Изв. РАН. Сер. физическая. – 2005. – Т. 69, № 7. – С. 1036–1038.
16. Валов П. М., Лейман В. И. Размерные эффекты в энергии экситонов и фазовых переходах первого рода в нанокристаллах CuCl в стекле // ФТТ. – 1999. – Т. 41, № 2. – С. 310–318.
17. Коржув М. А. О структурной неустойчивости твердых тел с малой энтропией плавления // Расплавы. – 1991, № 6. – С. 105–107.

18. S a w a m u r a H. The relation between the entropy of fusion or the heat of fusion of the metallic elements and their crystal structure // Trans. Japan Inst. Metals. – 1972. – Vol. 13, no. 2. – P. 225–229.
19. С д о б н я к о в Н. Ю., К о м а р о в П. В., С о к о л о в Д. Н., С а м с о н о в В. М. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111, № 1. – С. 15–22.

Статья поступила в редакцию 12.04.2011

Махач Насрутдинович Магомедов родился в 1955 г., окончил Дагестанский государственный университет им. В.И. Ленина в 1977 г. Д-р физ.-мат. наук, ведущий научный сотрудник УРАН ин-та проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН. Автор 217 научных работ в области фазовых переходов, наноструктур, межатомного взаимодействия, геотермии, физики Земли.

M.N. Magomedov (b. 1955) graduated from the Lenin Dagestan State University in 1977. D. Sc. (Phys.-Math.), leading researcher of the URAN Institute of Geothermy of the Dagestan Scientific Center of Russian Academy of Sciences. Author of 217 publications in the field of phase transitions, nanostructures, interatomic interaction, geothermy, physics of the Earth.