ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2021, том 85, № 9, с. 1263–1266

УДК 621.38

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НА ТЕМПЕРАТУРУ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

© 2021 г. А. Г. Кузамишев[1], М. А. Шебзухова[1, *], А. А. Шебзухов[1]

[1]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова", Нальчик, Россия

*E-mail: sh-madina@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2021 г.
После доработки 12.05.2021 г.
Принята к публикации 28.05.2021 г.

Получено уравнение размерной зависимости температуры плавления наночастицы сферической формы с учетом влияния размера на поверхностное натяжение. При больших размерах дисперсной частицы оно переходит в уравнение Гиббса–Томсона. Численные расчеты приведены для наночастиц олова. Результаты расчетов достаточно хорошо совпадают с наиболее надежными экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0367676521090210

Исследованию зависимости температуры плавления от размера посвящено достаточно большое число работ, в которых установлен ряд соотношений, отличающихся исходными положениями и общностью выводов, к которым они приводят (см., например, [1–10]). Среди полученных соотношений наиболее известно уравнение Гиббса–Томсона [11], которое приводит к заключению о линейном характере изменения температуры плавления с кривизной поверхности, что расходится с экспериментальными данными при малых размерах частицы.

В настоящей работе предпринята попытка рассмотрения зависимости температуры плавления наночастиц от их размера на основе классического (гиббсовского) подхода с использованием представлений о разделяющих поверхностях [11].

Рассмотрим равновесие дисперсной частицы сферической формы (фаза α) и дисперсионной среды (матрицы) макроскопического размера (фаза β) в однокомпонентной системе. В качестве разделяющей поверхности выберем поверхность натяжения. В пределах переходного слоя между фазами проведем еще одну разделяющую поверхность, совпадающую с эквимолекулярной разделяющей поверхностью, и введем в рассмотрение параметр Толмена δ, определив его в виде $\delta = r_e - r$, где r_e и r – радиусы эквимолекулярной разделяющей поверхности и поверхности натяжения соответственно.

Из условий равновесия в рассматриваемой системе можно получить следующие соотношения

$$dP^{(\alpha)} - dP^{(\beta)} - \frac{2}{r}d\sigma + \frac{2\sigma}{r^2}dr = 0, \quad (1)$$

$$\left(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}\right)dT - \upsilon^{(\beta)}dP^{(\beta)} + \upsilon^{(\alpha)}dP^{(\alpha)} = 0, \quad (2)$$

$$\begin{gathered}\omega d\sigma + \left(s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}\right)dT - \\ - \left(\upsilon^{(\alpha)} - \bar{\alpha}\upsilon^{(\sigma)}\right)dP^{(\alpha)} - \bar{\beta}\upsilon^{(\sigma)}dP^{(\beta)} = 0,\end{gathered} \quad (3)$$

где σ – поверхностное натяжение, T – температура, P – давление.

В этих соотношениях s, υ и ω – молярные значения энтропии, объема и поверхности, индекс "σ" указывает на принадлежность величины к поверхностному слою, $\bar{\alpha} = \upsilon_{\alpha}^{(\sigma)}/\upsilon^{(\sigma)}$, $\bar{\beta} = \upsilon_{\beta}^{(\sigma)}/\upsilon^{(\sigma)}$, $\upsilon_{\alpha}^{(\sigma)} + \upsilon_{\beta}^{(\sigma)} = \upsilon^{(\sigma)}$, $\upsilon^{(\sigma)}$ – молярный объем поверхностного слоя, $\upsilon_{\alpha}^{(\sigma)}$ и $\upsilon_{\beta}^{(\sigma)}$ – доли объема поверхностного слоя, расположенные со стороны α и β от поверхности натяжения соответственно.

Искомое соотношение между T и r будет зависеть от физических условий протекания процесса. Рассмотрим случай, когда фиксируется давление в макроскопической фазе $\left(P^{(\beta)} = P^{(matr)} = \text{const}\right)$. В таком случае из (1)–(3) имеем

$$\begin{gathered}\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{P^{(\beta)}} = \frac{2\sigma\upsilon^{(\alpha)}}{\left(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}\right)r^2} \times \\ \times \left\{1 + \frac{2\delta}{r}\left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3}\frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\upsilon^{(\alpha)}}{\omega\delta}\left(\rho_{\upsilon} - \rho_{s}\right)\right]\right\}^{-1},\end{gathered} \quad (4)$$

где $\rho_\upsilon = \left(\upsilon^{(\sigma)} - \upsilon^{(\alpha)}\right)/\left(\upsilon^{(\beta)} - \upsilon^{(\alpha)}\right)$, $\rho_s = (s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)})/(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})$. Для зависимости поверхностного натяжения σ от размера, входящего в (4), из системы уравнений (1)–(3) можно получить

$$\sigma = A\sigma_\infty x \frac{\exp\left[A_0 \mathrm{arctg}\left(\frac{2x+b}{\sqrt{4c-b^2}}\right)\right]}{(x+a)^m\left(x^3+2dx^2+2fx+\frac{2}{3}\right)^n}, \quad (5)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_\infty x}{\left|(x+a)^m\right|\left|\left(x^2+bx+c\right)^n\right|}\left|\left(\frac{2x+b-\sqrt{4c-b^2}}{2x+b+\sqrt{4c-b^2}}\right)^B\right| \quad (6)$$

соответственно при условиях $4c > b^2$ и $b^2 > 4c$. В этих соотношениях $x = r/\delta$, $A_0 = \frac{2ac+bc-ab^2}{\left(a^2-ab+c\right)\sqrt{4c-b^2}}$, $A = \exp[-A_0 \mathrm{arctg}(\infty)]$, $B = \frac{1}{2}\frac{2ac+bc-ab^2}{\left(a^2-ab+c\right)\sqrt{b^2-4c}}$, $n = (c-ab)/\left[2\left(a^2-ab+c\right)\right]$, $n_0 = a^2/\left(a^2-ab+c\right)$, $m = n_0 + 2n$. Величины a, b и c находятся с использованием уравнений $a+b = 2d$, $ab+c = 2f$, $ac = 2/3$, где $d = 1+\Delta\delta/\delta$, $f = 1-\frac{a_\upsilon^{(\alpha)}}{3}\frac{\Delta\delta}{\delta^2}$, $\Delta\delta = \frac{\upsilon_\infty^{(\alpha)}T_\infty}{\Delta H_{\alpha\beta\infty}}\frac{d\sigma_\infty}{dT}$, $a_\upsilon^{(\alpha)} = \alpha_{V\infty}^{(\alpha)}T_\infty\left(\upsilon_\infty^{(\alpha)}\right)^{1/3}/N_0^{1/3}$, α_V – термический коэффициент объемного расширения, N_0 – число Авогадро, нижний индекс "∞" соответствует случаю $r = \infty$. При получении (5) и (6) использовались условия $\delta = \lim_{r\to\infty}(r_e - r)$ (предельное значение δ, которое соответствует параметру Толмена на плоской поверхности) и $\frac{\upsilon^{(\sigma)}-\upsilon^{(\alpha)}}{\upsilon^{(\beta)}-\upsilon^{(\alpha)}} - \frac{S^{(\sigma)}-S^{(\alpha)}}{S^{(\beta)}-S^{(\alpha)}} \approx \frac{\upsilon_\infty^{(\sigma)}-\upsilon_\infty^{(\alpha)}}{\upsilon_\infty^{(\beta)}-\upsilon_\infty^{(\alpha)}} - \frac{S_\infty^{(\sigma)}-S_\infty^{(\alpha)}}{S_\infty^{(\beta)}-S_\infty^{(\alpha)}}$. Соотношения для размерной зависимости температуры плавления от размера в окончательном виде можно получить интегрированием (4) с использованием (5) или (6).

Получаемое таким образом соотношение, относящееся к равновесию твердое тело – жидкость, однако, трудно использовать на практике для конкретных расчетов в связи с отсутствием надежных данных для параметра Толмена на межфазной границе кристалл–жидкость, а также температурного коэффициента межфазного натяжения на линии плавления $\left(d\sigma_\infty/dT\right)$. В связи с этим, целесообразно рассмотреть равновесие в системах твердая частица сферической формы с радиусом r – насыщенный пар макроскопического размера и жидкая капля сферической формы с таким же радиусом на границе с паром. Величины $\sigma^{(\alpha\gamma)}$, $\sigma^{(\beta\gamma)}$ и $\left(\frac{d\sigma^{(\alpha\gamma)}}{dr}\right)_{P^{(\gamma)}}$, $\left(\frac{d\sigma^{(\beta\gamma)}}{dr}\right)_{P^{(\gamma)}}$ в зависимости от размера можно находить с использованием соотношений (4) и (5) или (6), где все величины относятся к соответствующим фазам на границе с паром (γ). Искомую зависимость T от r можно найти как точку пересечения линий сублимаций и испарения. В таком случае будем иметь

$$T(r) = T_\infty\left\{1 - \frac{2\upsilon_\infty^{(\alpha)}}{\Delta H_{\alpha\beta\infty} r}\left[\sigma^{(\alpha)}(r) - \frac{\upsilon_\infty^{(\beta)}}{\upsilon_\infty^{(\alpha)}}\sigma^{(\beta)}(r)\right]\right\}, \quad (7)$$

где $\sigma^{(\alpha)} \equiv \sigma^{(\alpha\gamma)}$, $\sigma^{(\beta)} \equiv \sigma^{(\beta\gamma)}$, $\Delta H_{\alpha\beta\infty} = \Delta H_{\alpha\gamma\infty} - \Delta H_{\beta\gamma\infty}$. Для предельного значения параметра Толмена можно использовать выражение $\delta^{(\nu)} = \xi\left(\vartheta_\infty^{\xi}\right)^{1/3}$, где величина ξ равна $0.64\cdot10^{-10}$; $0.70\cdot10^{-9}$ и $1.02\cdot10^{-9}$ соответственно для ОЦК, ГЦК и ГПУ структур предплавления [12]. Численные значения поверхностного натяжения на плоской границе с паром и его температурного коэффициента можно найти из соответствующих источников.

В табл. 1 приведены входные данные для расчета зависимости T от r для олова (опытные или рассчитанные с использованием приведенных соотношений в таблице). Обращает на себя внимание большое значение по абсолютной величине температурного коэффициента поверхностного натяжения олова в твердом состоянии, что имеет принципиальное значение для рассматриваемой нами задачи. Обоснование нелинейной зависимости σ_∞ от T в предплавильной области $\left(T/T_\infty \approx 0.85-0.9\right)$ и численные значения $\frac{d\sigma_\infty}{dT}$ для ряда металлов приведены в работе [13].

Расчетная формула значительно упрощается для случая достаточно больших радиусов и может быть записана в виде

$$T(r) = T_\infty\left[1 - \frac{2\upsilon_\infty^{(\alpha)}\sigma_\infty^{(\alpha)}}{\Delta H_{\alpha\beta\infty}}\left(\frac{1}{r+2\delta_p^{(\alpha)}} - \frac{\upsilon_\infty^{(\beta)}}{\upsilon_\infty^{(\alpha)}}\frac{\sigma_\infty^{(\beta)}}{\sigma_\infty^{(\alpha)}}\frac{1}{r+2\delta_p^{(\beta)}}\right)\right], \quad (8)$$

где $\delta_p^{(\xi)} = \delta^{(\xi)} + \frac{\upsilon_\infty^{(\xi)}T_{\text{кип}}}{\Delta H_{\xi\gamma\infty}}\frac{d\sigma_\infty^{(\xi)}}{dT}$, $\xi = \alpha, \beta$, $T_{\text{кип}}$ – температура кипения. Этот случай соответствует приближению Толмена (формула Толмена получена при $T = \text{const}$), где $\delta_p^{(\xi)}$ является аналогом параметра Толмена при условии $P^{(\beta)} = P^{(matr)} = \text{const}$. Этот результат, по нашему мнению, представляет интерес и может быть использован для обоснования знака и численного значения параметра Толмена на плоской границе жидкость–пар или твердое тело–пар. Величина $\delta_p^{(\xi)}$ может иметь отрицательное значение даже при $\delta^{(\xi)} > 0$ и большое

Таблица 1. Входные данные для расчета зависимости температуры плавления сферических наночастиц олова от размера (радиуса поверхности натяжения)

№	твердое тело (фаза α)	жидкость (фаза β)
1	$\sigma_\infty^{(\alpha)} = \dfrac{\Delta H_{\alpha\gamma\infty}}{\Delta H_{\beta\gamma\infty}}\left(\dfrac{\upsilon_\infty^{(\beta)}}{\upsilon_\infty^{(\alpha)}}\right)^{2/3}$ $\sigma_\infty = 620$ эрг/см^2	$\sigma_\infty = 590$ эрг/см^2
2	$\dfrac{d\sigma_\infty}{dT} = -2.0\,\dfrac{\text{эрг}}{\text{см}^2\cdot\text{К}}$	$\dfrac{d\sigma_\infty}{dT} = -0.16\,\dfrac{\text{эрг}}{\text{см}^2\cdot\text{К}}$
3	$\Delta H_{\alpha\gamma\infty} = 237125.52\cdot 10^7$ эрг/моль	$\Delta H_{\beta\gamma\infty} = 230125.52\cdot 10^7$
4	$\delta = \xi(\upsilon_\infty)^{1/3}$, $\xi = 0{,}64\cdot 10^{-9}$ (ОЦК структура)	
5	$\delta = 0.016\cdot 10^{-7}$ см	$\delta = 0.017\cdot 10^{-7}$ см
6	$\delta_p = \delta + \Delta\delta$, $\Delta\delta = \dfrac{\upsilon_\infty T_{кип}}{\Delta H_{\nu\infty}}\dfrac{d\sigma_\infty}{dT}$, $\nu = \alpha,\beta$; γ-пар	
7	$\Delta\delta = -0.359\cdot 10^{-7}$ см	$\Delta\delta = -0.03\cdot 10^{-7}$ см
8	$\delta_p = -0.342\cdot 10^{-7}$ см	$\delta_p = -0.013\cdot 10^{-7}$ см
9	$T_{\text{плав}} = 505$ К $T_{\text{кип}} = 2543$ К, $\Delta H_{\alpha\beta\infty} = 7000\cdot 10^7$ эрг/моль	

Таблица 2. Размерная зависимость температуры плавления наносферических частиц олова

r, нм	T, К		
	Расчет		Эксперимент [14]
	по уравнению (8)	по формуле Гиббса—Томсона	
20	500.9	497.8	496
15	498.3	495.3	491
10	491.3	490.5	486
5	453.0	476.1	450
3.3	380.8	461.1	386
2.5	273.9	447.1	–
1.813	1.3	425.2	–

по абсолютной величине отрицательное значение при $\delta^{(\xi)} < 0$. Отрицательные значения $\delta_p^{(\alpha)}$ и $\delta_p^{(\beta)}$ для олова приводят к возрастанию поверхностного натяжения с уменьшением размера дисперсной частицы до определенного максимального значения (при малых r) и последующему уменьшению до нулевого значения.

Результаты расчетов с использованием соотношения (8) приведены в табл. 2 и при указанных размерах частицы, мало отличаются от более точных значений, рассчитанных на основе соотношения (7).

Нетрудно видеть, что результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными, несмотря на использование приближенного соотношения (8). Хорошо согласуются с опытными данными также результаты расчетов с использованием выражения, приведенного в работе [14]. Отметим при этом, что оно содержит два параметра, характеризующие несферичность формы маленького кристалла (равные для олова $a = 1.3$; $b = 3$), а также дополнительный параметр ($\delta = 0.45$ нм), определяемый энергетическим барьером плавления частицы, имеющей несферическую форму, который во многих работах (см., например, [15]) трактуется как толщина тонкой жидкой оболочки, находящейся на поверхности маленького кристалла (т.е. используются два размера: радиус частицы R и радиус кристаллического ядра r_*, при этом $R = r_* + \delta_*$). Для случая сферической равновесной формы частицы соотношение из [14] дает результаты, значительно отличающиеся от опытных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hanszen K.-J.* // Z. Phys. 1960. V. 157. P. 523.
2. *Wautelet M.* // Phys. Lett. 1998. V. 341. Art. No. 246.
3. *Jiang Q., Shi H.X., Zhao M.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. Art. No. 2176.
4. *Шебзухова М.А., Шебзухов А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2012. Т. 76. № 7. С. 863; *Shebzukhova M.A., Shebzukhov A.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2012. V. 76. No. 7. P. 773.
5. *Самсонов В.М., Дронов В.В., Мальков О.А.* // ЖФХ. 1994. Т. 78. № 7. С. 1203.
6. *Таова Т.М., Хоконов М.Х.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2008. Т. 72. С. 1451; *Taova T.M., Khokonov M.H.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2008. V. 72. No. 7. P. 1374.
7. *Qi W.H., Wang M.P., Zhou M. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. P. 851.
8. *Lu H.M., Li P.Y., Cao Z.H., Meng X.K.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. No. 18. Art. No. 7598.
9. *Safaei A., Shandiz M.A.* // Physica. 2009. V. E41. P. 359.
10. *Guisbiers G.* // J. Nanosci. Lett. 2012. No. 2. P. 8.
11. *Русанов А.И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
12. *Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 5. С. 729; *Shebzukhova M.A., Shebzukhov Z.A., Shebzukhov A.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2010. V. 74. No. 5. P. 697.
13. *Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П. и др.* Капиллярные свойства островковых пленок и малых частиц. Харьков: ХНУ, 2015. 212 с.
14. *Скрипов В.П., Коверда В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
15. *Wronski C.R.W.* // J. Appl. Phys. 1967. V. 18. No. 12. P. 1731.

Influence of nanoparticle size on their melting point

A. G. Kuzamishev[a], M. A. Shebzukhova[a], *, A. A. Shebzukhov[a]

[a]Berbekov Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, 360004 Russia

**e-mail: sh-madina@mail.ru*

The equation is obtained for the size dependence of the melting temperature of a spherical nanoparticle taking into consideration the effect of size on the surface tension. It transforms into the Gibbs–Thomson equation when there are large sizes of dispersed particles. Numerical calculations are given for tin nanoparticles. The calculation results correspond quite well with the most reliable experimental data.