



УДК 539.21

О. В. Романкевич

## Плавление нанокристаллов

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А. Б. Бриком)

*Показано, что идеи Гиббса не могут быть использованы для описания плавления нанокристаллов. Термодинамика плавления нанокристаллов исследована в рамках теории Гуггенгейма для описания межфазных слоев.*

Развитие нанотехнологий обуславливает интерес к нанокристаллам, их плавлению и образованию (зародышеобразование и рост). Плавление нанокристаллов исследуется более ста лет [1–3]. Общим для плавления и кристаллизации является существование межфазного слоя. Подход Гиббса к описанию межфазных слоев [4] основан на модели, в которой реальный межфазный слой с переменными свойствами по толщине заменяется разделяющей поверхностью, не имеющей толщины. Принимается [1–5], что изменение свободной энергии при образовании межфазного слоя равно  $\sigma A$ , где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $A$  — площадь разделяющей поверхности.

Существует проблема связи величин, относящихся к модельным системам, с величинами, которые измеряются в реальном эксперименте. При описании поверхностных явлений по Гиббсу слагаемыми в одном уравнении являются как избыточные величины (разница между моделью и реальным объектом), так и реальная величина поверхностного натяжения. Уравнение капиллярности Гиббса для разделяющей поверхности [4, с. 301] имеет вид

$$U_s = TS_s + \sum \mu_{si}n_{si} + \sigma A, \quad (1)$$

где  $U_s$ ,  $S_s$ ,  $n_{si}$  и  $\mu_{si}$  — избыточные внутренняя энергия, энтропия, избыточное число молей и химический потенциал  $i$ -го компонента разделяющей поверхности Гиббса, соответственно;  $T$  — температура. Уравнение (1) может быть представлено для однокомпонентной системы с использованием избыточных парциальных величин внутренней энергии ( $u_{si} = \partial U_s / \partial n_{si}$ ) и энтропии ( $s_{si} = \partial S_s / \partial n_{si}$ ):

$$\begin{aligned} n_s u_s &= T n_s s_s + \sigma A + n_s \mu_s, \\ \sigma &= n_s \frac{-\mu_s - T s_s + u_s}{A}. \end{aligned} \quad (2)$$

© О. В. Романкевич, 2013

В теории зародышеобразования используется эквимолекулярная разделяющая поверхность [5], для которой  $n_{si} = 0$ . Для такой разделяющей поверхности в однокомпонентной двухфазной системе все экстенсивные избыточные термодинамические величины, зависящие от избыточного количества вещества на разделяющей поверхности, равны нулю. В итоге, в однокомпонентной системе для эквимолекулярной разделяющей поверхности (уравнение (2))  $\sigma = 0$ . Таким образом, экспериментальные величины поверхностного натяжения не могут использоваться в уравнении (1) и в уравнениях для изменения свободной энергии при образовании зародыша критических размеров, для определения понижения температуры плавления в зависимости от размера нанокристалла.

Гуттенгейм [6] описал межфазную область слоем конечной толщины, термодинамические свойства которого постоянны в пределах слоя и эквивалентны свойствам межфазной области. Протяженность слоя Гуттенгейма определяется слоем, за пределами которого отклонения от свойств объемных фаз достаточны малы [7].

Цель работы: термодинамика плавления нанокристаллов с использованием подхода Гуттенгейма [6]. Принимается, что при плавлении нанокристалл находится в равновесии с окружающим его расплавом.

При анализе влияния размеров нанокристаллов на температуру плавления часто принимают, что они имеют форму шара [1–3]. Использование других форм приводит к изменению геометрического множителя в формулах без изменения их сути. В работе рассматриваются кристаллы в виде куба с поперечным размером  $a$  и толщиной межфазного слоя, равной  $\delta$ . Подобный подход позволяет, с одной стороны, избежать учета кривизны поверхности, а, с другой стороны, он близок к реальной ситуации, в частности, монокристаллы полимеров, выращенные из разбавленных растворов, имеют вид ламелей толщиной  $\approx 10\text{--}15$  нм [8].

Кристалл с  $a < \infty$  является термодинамически неравновесным из-за межфазного слоя [5]. Тем не менее нанокристаллы могут существовать длительное время, например, в зольях золота. Металлы часто являются поликристаллическими с небольшими размерами кристаллов; аналогичная ситуация с кристаллическими полимерами, закристаллизованными из расплава — поперечный размер кристаллов  $\approx 5\text{--}30$  нм. Таким образом, система из монодисперсных нанокристаллов может рассматриваться как монотропная размерная кристаллическая модификация по отношению к кристаллу с размером  $a \rightarrow \infty$ . В полимерных системах монотропность по размерам дополняется существованием конформационных модификаций [9].

Изменение свободной энергии при плавлении нанокристалла в однокомпонентной двухфазной системе при равновесии (при температуре плавления нанокристалла  $T_m$ ) запишем

$$\Delta G = \frac{a^3}{V_{\text{cr}}} \Delta G_m - \frac{6a^2\delta}{V_{\text{int}}} \Delta G_{\text{int}} = 0, \quad (3)$$

где  $V_{\text{cr}}$  и  $V_{\text{int}}$  — мольные объемы кристаллической части нанокристалла и “фазы” Гуттенгейма, эквивалентной по свойствам межфазному слою кристалл — расплав;  $\Delta G_m$  и  $\Delta G_{\text{int}}$  — изменения свободной энергии при плавлении кристаллической части и при переходе вещества из межфазного слоя в расплав (“плавление” слоя Гуттенгейма) в расчете на 1 моль. Часто принимается [5, 10]

$$\Delta G_m \approx \frac{\Delta H_m^0}{T_m^0} (T_m^0 - T_m) = \frac{\Delta H_m^0}{T_m^0} \Delta T, \quad (4)$$

где  $T_m^0$  и  $\Delta H_m^0$  — температура плавления и изменение мольной энтальпии при плавлении кристалла, для которого  $a \rightarrow \infty$ . После подстановки (5) в (4) получаем:

$$T_m = T_m^0 \left[ 1 - \frac{\Delta G_{\text{int}} V_{\text{cr}}}{\Delta H_m^0 V_{\text{int}}} \frac{6\delta}{a} \right] = T_m^0 \left[ 1 - k_1 \frac{6\delta}{a} \right], \quad k_1 = \frac{\Delta G_{\text{int}} V_{\text{cr}}}{\Delta H_m^0 V_{\text{int}}}. \quad (5)$$

Линейная зависимость температуры плавления нанокристалла от обратной величины размера нанокристалла  $1/a$  выполняется во многих случаях [1–3]. Для складчатых монокристаллов полимеров ( $L$  — толщина ламели)

$$T_m = T_m^0 \left[ 1 - \frac{\Delta G_{\text{int}} V_{\text{cr}}}{\Delta H_m^0 V_{\text{int}}} \frac{2\delta}{L} \right] = T_m^0 \left[ 1 - k_1 \frac{2\delta}{L} \right]. \quad (6)$$

Для кристаллических полимеров, как правило, выполняется линейная зависимость  $T_m$  от величины  $1/L$  [8, 9]. При известной величине  $\Delta H_m^0$  по экспериментальной зависимости  $T_m$  от  $1/L$  может быть определена величина  $\Delta G_{\text{int}} V_{\text{cr}} \delta / V_{\text{int}}$  для складчатой поверхности ламелярного монокристалла полимера. В выполненных ранее работах по линейной зависимости  $T_m = f(1/L)$  определялись величины  $T_m^0$  и  $\sigma_e$  для исследуемых полимеров. Под  $\sigma_e$  подразумевалась свободная поверхностная энергия единицы площади складчатой поверхности монокристалла полимера. Величины  $\Delta G_{\text{int}} V_{\text{cr}} \delta / V_{\text{int}}$  и  $\sigma_e$  численно равны.

Нарушение линейности зависимости  $T_m$  от величины  $1/a$  может быть обусловлено использованием приближения (5) для достаточно широкого интервала температур (сотни, а не десятки градусов понижения температуры плавления, например, для наночастиц золота [11]), температурной зависимостью величин, относящихся к межфазному слою. Существенным вкладом в отсутствие линейности зависимости может быть искажение кристаллической решетки, дефектность кристалла вследствие высоких величин переохлаждения расплава (или пересыщения раствора) при росте нанокристаллов.  $T_m$  для нанокристаллов одного и того же металла могут существенно отличаться, например, для золота [1, 11–13].

Характер плавления нанокристалла, диспергированного в матрице или находящегося на подложке другого химического состава, может изменяться из-за адсорбции в межфазном слое (для всех граней нанокристалла или для грани, находящейся на подложке). Введем величину  $\Delta G_{\text{ad}}$  — изменение мольной свободной энергии в результате адсорбции в “фазе” Гуггенгейма (в межфазном слое). При плавлении

$$\Delta G = \frac{a^3}{V_{\text{cr}}} \Delta G_m - \frac{6a^2\delta}{V_{\text{int}}} \Delta G_{\text{int}} + \Delta G_{\text{ad}} = 0. \quad (7)$$

Соответственно, для температуры плавления нанокристалла получим:

$$T_m = T_m^0 \left[ 1 - \frac{\Delta G_{\text{int}} V_{\text{cr}}}{\Delta H_m^0 V_{\text{int}}} \frac{6\delta}{a} + \frac{\Delta G_{\text{ad}} V_{\text{cr}}}{\Delta H_m^0} \frac{1}{a} \right] = T_m^0 \left[ 1 - k_1 \frac{6\delta}{a} + k_2 \frac{1}{a} \right]. \quad (8)$$

Соотношение величин  $k_1 \cdot 6\delta$  и  $k_2$  в данном случае определяет характер изменения температуры плавления нанокристаллов при варьировании величины их поперечного размера, при  $(k_1 \cdot 6\delta) < k_2$  возможен “перегрев” нанокристаллов, который наблюдается [1–3] для ряда систем. “Перегретые” в результате внешнего воздействия [1–3] или, в частности, в результате адсорбции нанокристаллы являются гетерогенными зародышами.

Нанокристаллы, возникшие по тем или иным причинам [14, 15] в родительской фазе, у которых температура плавления больше температуры кристаллизации, получают возможность дальнейшего роста при данной температуре кристаллизации; уравнения (3), (5)

определяют, с каким размером нанокристаллы устойчивы при данной температуре (не плавятся) и, как следствие, являются гомогенными зародышами в данной системе.

1. *Nanda K. K.* Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model // *Pramana J. Phys.* – 2009. – **72**, No 4. – P. 617–628.
2. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нанокристаллические материалы. – Москва: Физматлит, 2001. – 224 с.
3. *Скрипов В. П., Файзуллин М. З.* Фазовые переходы кристалл – жидкость – пар и термодинамическое подобие. – Москва: Физматлит, 2003. – 160 с.
4. *Гиббс Дж. В.* Теория капиллярности. Термодинамические работы. – Москва; Ленинград: Гостехтеоретиздат, 1950. – С. 288–421.
5. *Kelton K. F., Greer A. L.* Nucleation in condensed matter. Application in materials and biology. – Amsterdam: Elsevier, 2010. – 726 p.
6. *Guggenheim E. A.* The thermodynamics of interfaces in systems of several components // *Trans. Faraday Soc.* – 1940. – **36**. – P. 397–412.
7. *Русанов А. И.* Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Ленинград: Химия, 1967. – 386 с.
8. *Джейлс Ф. Х.* Полимерные монокристаллы. – Ленинград: Химия, 1968. – 551 с.
9. *Романкевич О. В., Френкель С. Я.* Конформационные модификации и равновесная температура плавления кристаллического полиэтилена // *Высокомолекулярное соединение*. – 1978. – **A20**, № 11. – С. 2403–2418.
10. *Hoffman J. D.* Thermodynamic driving force in nucleation and growth processes // *J. Chem. Phys.* – 1958. – **29**. – P. 1192–1193.
11. *Vuffat Ph., Borel J.-P.* Size effect on the melting temperature of gold particles // *Phys. Rev. A.* – 1976. – **13**, No 6. – P. 2287–2298.
12. *Couchman P. R., Jesser W. A.* Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals // *Nature.* – 1977. – **269**, No 10. – P. 481–483.
13. *Федоров А. В., Шульгин А. В.* Математическое моделирование плавления наноразмерных частиц металла // *Физика горения и взрыва*. – 2011. – **47**, № 2. – С. 23–29.
14. *Нечаев В., Смирнов Е. А., Козлов С. А. и др.* Физическое материаловедение. Т. 2. Основы материаловедения. – Москва: МИФИ, 2007. – 608 с.
15. *Ершов Г. С., Черняков В. А.* Строение и свойства жидких и твердых металлов. – Москва: Металлургия, 1978. – 248 с.

Киевский национальный университет  
технологии и дизайна

Поступило в редакцию 05.11.2012

**О. В. Романкевич**

### Плавлення нанокристалів

*Показано, що ідеї Гіббса не можуть бути застосовані для описання плавлення нанокристалів. Термодинаміка плавлення нанокристалів досліджена в межах теорії Гуггенгейма для опису міжфазних шарів.*

**O. V. Romankevich**

### Melting of nanocrystals

*Gibbs' ideas have been shown as useless to describe the melting of nanocrystals. Thermodynamics of the melting of nanocrystals has been investigated with the use of the Guggenheim theory for interface layers.*