

УДК 532.6:546.22

ЗАКОН СООТВЕТСТВЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ДЛЯ РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

В.М. Самсонов

Тверской государственной университет, 170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
samsonoff@inbox.ru

Аннотация: Размерная зависимость температуры плавления нанокластеров T_m проанализирована с использованием соображений подобия и обобщенной формулы Томсона $T_m = T_m^{(\infty)}(1 - \alpha/R)$, где R – радиус частицы, $T_m^{(\infty)}$ – макроскопическая температура плавления, α – параметр, имеющий размерность длины и выступающий в роли параметра приведения для R . С использованием формулы Томсона путем экстраполяции к $T_m = 0K$ проведены расчеты параметра α для ряда металлов с различными типами решетки. Установлено, что в большинстве случаев этот параметр близок по величине к радиусу первой координационной сферы.

Ключевые слова: температура плавления, размерная зависимость, металлические нанокластеры, термодинамическое подобие.

Практическое применение наночастиц и наноструктурированных материалов требует знания их физических характеристик, которые зависят от размера частиц. При фазовых переходах, включая плавление, структура и свойства наночастиц качественно изменяются. В качестве примера можно отметить, что нанокластеры переходных металлов Ni и Au обладают свойствами сильных многогранников только при наличии ГЦК-структуры, которая, естественно, разрушается при плавлении. В свою очередь, температура плавления нанокластеров T_m зависит от их радиуса R , т.е. характеризуется наличием размерной зависимости.

Впервые размерная зависимость T_m анализировалась еще В. Томсоном, предложившим для ее описания формулу

$$\lambda_{\infty} \frac{T_m^{(\infty)} - T_m}{T_m^{(\infty)}} = \frac{2\sigma_{sl}}{R} v_s, \quad (1)$$

где $T_m^{(\infty)}$ – макроскопическая температура плавления, R – радиус частицы, λ_{∞} – макроскопическое значение удельной теплоты плавления, σ_{sl} – межфазное натяжение на границе раздела кристалла с собственным расплавом, v_s – удельный объем твердой (кристаллической) фазы. Большинство аналогов формулы Томсона отвечает соотношению [1]

$$\frac{T_m}{T_m^{(\infty)}} = 1 - \frac{2A}{\rho_s \lambda_{\infty} R}, \quad (2)$$

причем параметр A может иметь различный вид в зависимости от выбранной модели плавления малых частиц. В [1] отмечаются три базовых модели:

- 1) модель гомогенного плавления без жидкой оболочки ($A = \sigma_s - \sigma_l$, где σ_s, σ_l – поверхностные напряжения твердой и жидкой частиц, соответственно);
- 2) модель плавления с образованием жидкой оболочки ($A = \sigma_{sl}$);
- 3) модель нуклеации и роста зародыша жидкой фазы (A изменяется от низкотемпературного предела $1,5(\sigma_s - \sigma_l)$ до высокотемпературного предела σ_{sl}).

Более общий аналог формулы Томсона (1) может быть записан в виде

$$T_m = T_m^{(\infty)}(1 - \alpha/R), \quad (3)$$

где α – постоянная, имеющая размерность длины. В частности, этому виду соответствует формула

$$T_m = T_m^{(\infty)} \left\{ 1 - \frac{3}{\rho_s \lambda_\infty R} [\sigma_s - \sigma_l (\rho_s / \rho_l)^{2/3}] \right\}, \quad (4)$$

которая, согласно [2], дает минимальное значение T_m . Следует только отметить, что формула (2) не соответствует тем вариантам выбора параметра A , которые отмечены в [1].

В свою очередь, формулу (3) можно представить в виде простого безразмерного соотношения

$$T_m^* = 1 - R^{*-1} \quad (5)$$

между приведенной температурой плавления $T_m^* = T_m / T_m^{(\infty)}$ и приведенным радиусом частицы $R^* = R / \alpha$, причем постоянная α вступает в роли параметра приведения, т.е. некоторого характерного линейного масштаба, определяющего размерную зависимость температуры плавления. Согласно (3), при $R = \alpha$ температура плавления должна обращаться в ноль.

Расчетные значения параметра α , найденные с использованием формул (1) и (4) представлены в Таблице 1, причем, $\alpha_1 = 2\sigma_{sl}v_s/\lambda_\infty$ отвечает формуле (1), а $\alpha_2 = 3[\sigma_s - \sigma_l(\rho_s/\rho_l)]/\rho_s\lambda_\infty$ – формуле (4). В Таблице 1 приведены для сравнения значения параметра α_2 для нанокластеров некоторых металлов, представленные в монографии [2] со ссылкой на работу [3]. Видно, что значения параметра α_1 имеет один порядок величины, тогда как найденные нами значения параметра α_2 различаются на порядок, а результаты наших расчетов и расчетов [3] могут отличаться даже на два порядка. В связи с этим следует особо отметить, что при расчетах по формуле (4) мы использовали наиболее надежные значения поверхностного натяжения металлов в твердом состоянии, взятые из обзора [4]. Автор обзора [5], посвященного плотности жидких металлов также является известным специалистом в области экспериментального

исследования свойств жидких металлов. Таким образом, найденные нами значения параметра α_2 должны быть вполне достоверными. Малый разброс значений параметра α_1 по сравнению с параметром α_2 позволяет сделать заключение, что исходная формула Томсона (1) является более адекватной, чем ее более поздний аналог (4).

Таблица 1. Расчет характерных радиусов нанокластера α_1 и α_2

Металл	ρ_s , кг/м ³ [6]	ρ_l , кг/м ³ [5]	λ_∞ , кДж/моль [6]	σ_{sl} , мДж/м ²		σ_s , мДж/м ² [4]	σ_l , мДж/м ² [4]	α_1 , нм	α_2 , нм	
				[7]	Правило Ангонова				Наши расчеты	[3]
<i>Pb</i>	11336	10969	4,8	40	87	557	470	0,307	0,880	
<i>Cu</i>	8960	7992	13,0	200	123	1473	1350	0,218	0,026	0,407
<i>Ag</i>	10500	9320	11,3	143	235	1155	920	0,260	0,433	
<i>Au</i>	19320	17361	12,6	190	193	1363	1170	0,307	0,259	
<i>In</i>	7310	7023	3,3	43	66	631	565	0,404	0,715	
<i>Co</i>	8900	7760	16,3	342	574	2404	1830	0,278	0,486	
<i>Ni</i>	8910	7905	17,6	378	150	1920	1770	0,283	0,003	0,382
<i>Pt</i>	21450	18910	20,0	323	194	1940	1746	0,294	0,056	
<i>Al</i>	2689	2369	10,8	158	226	1140	914	0,294	0,405	0,443
<i>Ti</i>	4505	4140	15,1	153	288	1938	1650	0,215	0,406	0,580

Таблица 2. Значения отношения α_1/r_1 для различных металлов

Металл	Структура объемной фазы [8]	α_1 , нм	r_1 , нм [8]	α_1/r_1
<i>Pb</i>	ГЦК	0,307	0,350	0,88
<i>Cu</i>	ГЦК	0,218	0,256	0,85
<i>Ag</i>	ГЦК	0,260	0,289	0,90
<i>Au</i>	ГЦК	0,307	0,288	1,07
<i>In</i>	тетрагональная	0,404	0,325	1,24
<i>Co</i>	ГПУ	0,278	0,250	1,11
<i>Ni</i>	ГЦК	0,283	0,249	1,14
<i>Pt</i>	ГЦК	0,294	0,288	1,02
<i>Al</i>	ГЦК	0,294	0,286	1,03
<i>Ti</i>	ГПУ	0,215	0,289	0,74

Как видно из Таблицы 2 параметр α_1 приблизительно равен радиусу первой координационной сферы r_1 , а отношение α_1/r_1 близко к единице для всех рассмотренных металлов, за исключением *Ti*. Примечательно, что какой-либо выраженной корреляции между отклонением отношения α_1/r_1 от единицы и типом кристаллической решетки, характерным для данного металла, не наблюдается. В частности, *Ti* отвечает ГПУ-структуре, которая так же, как и ГЦК, относится к плотноупакованным структурам. Вместе с тем, максимальное значение указанного отношения отвечает нанокластерам *In*, т.е. металла, для которого характерна особая – тетрагональная структура объемной фазы, не характерная для других металлов, представленных в Таблице 2.

Разумеется, представляет интерес сравнить расчетные значения параметра α_1 со значениями, найденными по экспериментальным размерным зависимостям температуры плавления. К сожалению, однако, эти экспериментальные данные являются в ряде случаев противоречивыми, хотя они подтверждают, что параметр α_1 равен по порядку величины 1 нм. Однако в количественном отношении результаты разных авторов различаются очень существенно. Так, согласно [1], метод дифракции рентгеновских лучей дает для нанокластеров *Pb* значение параметра α_1 , равное 0,040 Дж/м², которое идеально соответствует экспериментальному значению межфазного натяжения σ_{sl} , представленному в Таблице 1. В той же работе для нанокластеров *Pb* приведена формула

$$T_m(D) = T_m^{(\infty)}(1 - 0,62/D),$$

где $D = 2R$ – диаметр частицы в нм. Значение величины $(0,62/2)$ нм = 0,31 нм также очень хорошо согласуется с найденным нами значением параметра $\alpha_1 = 0,307$ нм. Вместе с тем, экстраполяция электронографических результатов для нанокластеров *Pb*, представленных в работе [9], дает для параметра α_1 значение, приблизительно равное 2 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-02-98006-р-сибирь-а).

Библиографический список:

1. **Peters, K.F.** Melting of *Pb* nanocrystals / K.F. Peters, J.B. Cohen, Y.-W. Chung // *Physical Review B*. – 1998. – V. 57. – I. 21. – P. 13430-13438.
2. **Гусев, А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – С. 200-212.

3. **Kai, H.Y.** Nanocrystalline materials. A study of their preparation and characterization / H.Y. Kai. – PhD Thesis. – Netherlands, Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1993. – 113 p.
4. **Alchagirov, A.B.** Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended values / Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov K.B. // Transactions of Joining and Welding Research Institute. – 2001. – V. 30. – P. 287-291.
5. **Ниженко, В.И.** Плотность жидких металлов и ее температурная зависимость / В.И. Ниженко. В кн.: Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. – Киев: Наукова думка, 1977. – С. 125-163.
6. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
7. **Шебзухова, М.А.** Межфазное натяжение кристаллической наночастицы в жидкой материнской фазе в однокомпонентной металлической системе / М.А. Шебзухова, З.А. Шебзухов, А.А. Шебзухов // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып.1. – С. 173-181.
8. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 792 с.
9. **Kofman, R.** Melting of clusters approaching $0D$ / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereach, A. Stella // The European Physical Journal D. – 1999. – V. 9. – I. 1-4. – P. 441-444.