

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 3

ТВЕРЬ 2011

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации,
проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

В.А. Тихомиров

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып. 3. – 284 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2011

© Тверской государственной
университет, 2011

УДК 536.4

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПЛАВЛЕНИЯ МЕЛЬЧАЙШИХ ЧАСТИЦ

В.А. Павлов

*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр., 49
nanopavlov@gmail.com*

Аннотация: Понижение температуры плавления при уменьшении диаметра частицы впервые наблюдали сто лет тому назад. В этой статье предложены формулы, удовлетворительно описывающие этот эффект, когда в частице аргона число атомов – больше дюжины.

Ключевые слова: нанотермодинамика, дифференциальный химический потенциал, интегральный химический потенциал, поверхностное натяжение.

В настоящей статье используются, в основном, стандартные обозначения, представленные в учебнике [1, с.12].

Точные уравнения термодинамики малых систем получил в 1962 году Т. Хилл [2]. Основанием этой термодинамики является система из двух независимых уравнений:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN, \quad (1)$$

$$E = TS - pV + \mu N + W. \quad (2)$$

При этом, когда $N \rightarrow \infty$,

$$W = o(N). \quad (3)$$

Нанотермодинамика – это учёт следствий ненулевой величины W (при соблюдении требования, установленного формулой (3)). В обычной термодинамике считается, что $W = 0$.

В нанотермодинамике [2], в отличие от обычной термодинамики макроскопических систем, возникают два химических потенциала: «интегральный» $\hat{\mu}$ и «дифференциальный» μ , для которых

$$G = N\hat{\mu}, \quad (4)$$

$$N \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p,T} = N\mu, \quad (5)$$

где G – свободная энергия Гиббса, N – число молекул в наночастице. Различие между потенциалами $\hat{\mu}$ и μ связано с ненулевым значением величины W [3]:

$$\hat{\mu} - \mu = \frac{1}{N} W. \quad (6)$$

Когда число молекул $N \rightarrow \infty$, химические потенциалы $\hat{\mu}$ и μ стремятся к одному пределу μ_0 . В статье [4] показано, что химические

потенциалы при фиксированной массе частицы удовлетворяют следующим уравнениям:

$$\hat{\mu} - \mu_0 = \frac{m_0}{\rho} \frac{3\sigma}{r}, \quad (7)$$

$$\mu - \mu_0 = \frac{m_0}{\rho} \left(\frac{2\sigma}{r} + \frac{\partial\sigma}{\partial r} \right), \quad (8)$$

где m_0 – масса молекулы, ρ – плотность наночастицы, σ – поверхностное натяжение, r – радиус эквимолекулярной поверхности (её определение дано на в книге [5, с. 15]).

Формулы (7)-(8) можно использовать как в жидком, так и в твёрдом состояниях, при этом следует брать μ_0 , описывающий соответствующую макроскопическую фазу. Для наночастиц, которые способны затвердеть или, наоборот, расплавиться, имеются четыре химических потенциала: два «дифференциальных» химических потенциала μ и два «интегральных» $\hat{\mu}$. Далее индексы s и ℓ соответствуют твёрдому состоянию и жидкому.

В разделе 5-4 книги Хилла [2] показано, что фазовый переход происходит при совпадении «интегральных» химических потенциалов

$$\hat{\mu}_s = \hat{\mu}_\ell. \quad (9)$$

Согласно Хиллу температура плавления наночастицы (см. формулу (5-151) в [2])

$$T_m = T_0 + \frac{N^{-1/3} \Delta a}{\Delta S_0}, \quad (10)$$

где T_m – температура плавления наночастицы, T_0 – температура плавления макроскопического (большого) кристалла, ΔS_0 – изменение удельной энтропии при плавлении кристалла (на одну молекулу), N – число молекул в наночастице,

$$\Delta a = N^{-2/3} (\sigma_\ell A_\ell - \sigma_s A_s) \quad (11)$$

σ_ℓ и σ_s – поверхностное натяжение жидкой и твёрдой частиц одинаковой массы, A – площадь поверхности частицы. При этом величина $\Delta a < 0$.

Получена формула для температуры плавления наночастицы [4]:

$$\frac{T_m}{T_0} = 1 - 3 \frac{\Delta\sigma}{r q \rho_{0s}}, \quad (12)$$

где r – эквимолекулярный радиус твёрдой частицы, q – удельная теплота плавления. Величина $\Delta\sigma > 0$,

$$\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma_\ell (\rho_{0s} / \rho_{0\ell})^{2/3}, \quad (13)$$

ρ_{0s} и $\rho_{0\ell}$ – плотности макроскопических фаз, кристалла и жидкости.

Понижение температуры плавления при уменьшении размера частицы, было обнаружено экспериментально сто лет тому назад [6].

Сначала были взяты частицы микронного размера, поэтому эффект был невелик – порядка градуса. С появлением электронных микроскопов начали наблюдать понижение температуры плавления в десятки градусов. В 70-е годы уже наблюдались эффекты в сотни градусов, для чего частицы металлов должны быть меньше десяти нанометров [3, 7].

В настоящем сообщении предлагаются формулы, связывающие диаметр наночастицы d и температуру её плавления:

$$\frac{T_m}{T_0} = \frac{d}{d_0 + d}, \quad (14)$$

$$d_0 = \frac{6\Delta\sigma}{q\rho_0s}. \quad (15)$$

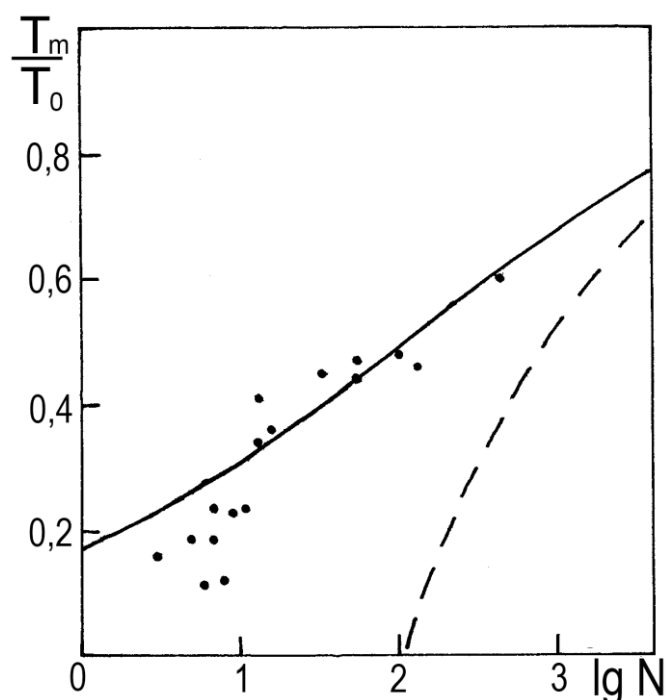


Рис. 1. Температура плавления наночастиц аргона T_m от числа молекул N

На рисунке показана зависимость температуры плавления от числа молекул в наночастице на примере аргона (точки – данные численного эксперимента). Сплошная линия получена по формулам (14)-(15). Пунктир соответствует формуле (12) при постоянной величине (13).

При выводе формул (14)-(15) использовалось другое предположение: будем считать величину $\Delta\sigma$ пропорциональной абсолютной температуре T . Это предположение позволяет прийти к следующей пропорции (гипотетической):

$$\frac{T_m}{T_0} = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}, \quad (16)$$

где используется величина $\Delta\sigma_0$, которая получена на плоской границе кристалл–жидкость при $T = T_0$.

Подставляя (16) в формулу (12), приходим к выражению (14). Из рисунка видно, что предложенные формулы (14)-(15) удовлетворительно описывают плавление наночастиц аргона при числе молекул $N > 12$.

В публикации [7] была использована формула, аналогичная (12), но отличающаяся тем, что коэффициент 3 в правой части (12) заменён коэффициентом 2. Такая замена эквивалентна условию $W = 0$. Это условие противоречит основным положениям нанотермодинамики, изложенным в [2]. Поэтому коэффициент 2 является ошибочным.

Настоящая работа использует положения нанотермодинамики, а также приближённые формулы (14)-(15). Для улучшения совпадения с экспериментальными данными необходимо уточнить формулу (14) при небольших N .

Библиографический список:

1. Ландау, Л.Д. Статистическая физика: в 2 ч. / Л. Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976. Ч. 1. – 584 с.
2. Hill, T.L. Thermodynamics of Small Systems: in 2 p. / Terrell L. Hill – New York: Benjamin, 1963. Part 1. – 171 p.
3. Павлов, В.А. Отличия нанотермодинамики от классической термодинамики / В.А. Павлов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4 (Физика, химия). – 2010. – Вып. 1. – С. 24-28.
4. Павлов, В.А. Использование термодинамики малых систем в теории плавления наночастиц / В.А. Павлов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4 (Физика, химия). – 2007. – Вып. 3. – С. 70-74.
5. Оно, С., Кондо, С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / С. Оно, С. Кондо; пер. с англ. – М.: Издательство ИЛ, 1963. – 292 с.
6. Pawlow, P. Uber die Abhangigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers / P. Pawlow // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1909. – Bd. 65. – Н. 1. – S. 1-35.
7. http://en.wikipedia.org/wiki/Melting_point_depression.