

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им.Х.М. БЕРБЕКОВА»

На правах рукописи

КУЗАМИШЕВ АЛИМ ГИСАЕВИЧ

**РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
НАНОЧАСТИЦ**

1.3.14 – Теплофизика и теоретическая теплотехника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук
Шебзухова Мадина Азметовна

Нальчик – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ	13
1.1. Некоторые методы изучения размерной зависимости поверхностного натяжения однокомпонентных наночастиц.....	13
1.1.1. Роль термодинамического подхода в изучении размерной зависимости поверхностного натяжения наночастиц.....	13
1.1.2. Размерная зависимость поповерхностного натяжения наночастиц в рамках метода функционала плотности.....	20
1.1.3. Метод компьютерного моделирования для изучения $\sigma(r)$	25
1.1.4. Обзор экспериментальных методов исследований размерной зависимости поверхностного натяжения.....	27
1.2. Размерная зависимость температуры плавления наночастиц	32
1.2.1. Теоретические исследования плавления наночастиц	32
1.2.2. Экспериментальные исследования плавления частиц малых размеров	40
1.3. Основные методы исследования энтропии и теплоты плавления наночастиц.....	43
1.3.1. Влияние размерного фактора на энтропию плавления дисперсных частиц	43
1.3.2. Теоретическое и экспериментальное изучение размерной зависимости теплоты плавления частиц в нанометровом диапазоне.....	52
1.4. Тепловое расширение наночастиц.....	59
1.5. Выводы по главе I. Постановка задач диссертации	64

ГЛАВА II. РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ 66

- 2.1. Основные соотношения аппарата термодинамики искривленных поверхностей, необходимые для нахождения $\sigma(r)$ 66
- 2.2. Уравнение для размерной зависимости поверхностного натяжения наночастиц, находящихся в макроскопической фазе в изобарических условиях..... 72
- 2.3. О нахождении параметра Толмена при решении задачи о размерной зависимости поверхностного натяжения..... 77
- 2.4. Результаты расчетов размерной зависимости поверхностного натяжения..... 80
- 2.6. Выводы к главе II 86

ГЛАВА III. РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ 87

- 3.1. Уравнение размерной зависимости температуры плавления наночастиц на границе с массивной фазой 87
- 3.2. Зависимость температуры тройной точки от размерного фактора..... 95
- 3.3. Численные расчеты $T_m(r)$ для монометаллических наночастиц. Обоснование знака и численного значения параметра Толмена..... 98
- 3.4. Выводы к главе III..... 104

ГЛАВА IV. РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНТРОПИИ И ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ 105

- 4.1. Вывод соотношений для размерных зависимостей энтропии и теплоты плавления монометаллических наночастиц 105
- 4.2. Размерные зависимости энтропии и теплоты плавления однокомпонентных частиц с заданной степенью дисперсности 109
- 4.3. Результаты численных расчетов энтропии и теплоты плавления

металлических наночастиц сферической формы.....	110
4.4. Выводы к главе IV.....	113
ГЛАВА V. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ РАЗМЕРА.....	114
5.1. Влияние размера на термическое расширение металлических наночастиц.....	114
5.2. Размерная зависимость коэффициента объемного расширения монометаллических наночастиц с использованием аппарата теории фазового равновесия дисперсных систем.....	118
5.3. Численные расчеты размерной зависимости коэффициента объемного расширения металлических наночастиц.....	121
5.4. Выводы к главе V.....	126
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	127
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	129
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Современный XXI-й век характеризуется масштабным использованием нанотехнологий. Широкое и повсеместное внедрение наноструктурных материалов, а также способов их получения качественно изменили свойства современных технологий и их возможностей. По этой причине нанотехнологии и наноматериалы являются приоритетным направлением развития современной науки и техники. Самая главная особенность наноразмерных объектов заключается в том, что уменьшение размеров частиц вещества ниже некоторого порогового значения приводит к существенному изменению их свойств. Размерный эффект для большинства современных материалов варьируется в диапазоне от 1 до 100 нм.

Наноэффекты имеют большое значение для науки и техники, так как играют ключевую роль во многих технологических процессах, связанных с разработкой и применением передовых материалов. Определение размерных зависимостей поверхностного натяжения, температуры, теплоты и энтропии плавления, а также специфических характеристик процесса теплового расширения позволяют понять и объяснить термодинамические свойства разных структур и материалов, имеющих наноразмеры.

Особую актуальность в науке и технологиях в наши дни приобретают исследования, связанные с изучением размерных зависимостей теплофизических свойств наночастиц и наносистем. Это связано, в первую очередь с тем, что такие объекты обладают уникальными свойствами и широким спектром потенциальных применений. Особенно большой интерес исследователей привлекают металлические наночастицы, что связано с их малой размерностью и специфическими физико-химическими свойствами. Эти частицы обладают большой поверхностной активностью, что делает их идеальными для катализаторов, сенсоров, маркеров и других функциональных материалов. Металлические наночастицы играют важную роль в разработке солнечных элементов, водородных хранилищ и других возобновляемых источников энергии. Наночастицы платиновых групп металлов широко используются в катализе

различных химических реакций, а наночастицы серебра и золота широко применяются в электронных устройствах и сенсорах благодаря их уникальным оптическим свойствам.

Актуальность теоретического изучения размерных зависимостей теплофизических свойств наночастиц связана с тем, что соответствующие экспериментальные исследования достаточно затруднительны и дороги. При этом при проведении подобных теоретических и экспериментальных исследований особая роль отводится изучению поверхностных эффектов, которые играют доминирующую роль в свойствах наночастиц, а также в их поведении. Это важно в первую очередь по причине того, что сама наночастица может быть размером с толщину межфазного слоя. По определению, межфазный слой – это переходный слой в термодинамической системе, которая может состоять из наночастицы и макроскопической фазы. В этом случае у наночастицы не имеется собственной объемной фазы. В следствие этого факта ее структура и свойства в большинстве случаев будут похожи и даже идентичны характеристикам межфазного слоя. Поэтому при изучении свойств и поведения таких частиц нужно принимать во внимание размерные эффекты поверхностных характеристик наночастиц. Это касается и теплофизических свойств металлических наночастиц в однокомпонентных системах.

С фундаментальной точки зрения актуальность исследований по теме диссертации определяется изучением свойств искривленных границ раздела между дисперсной частицей и дисперсионной средой для более полного построения теории поверхностных и межфазных явлений, а также изучения процессов фазового равновесия в однокомпонентных и многокомпонентных системах.

Из изложенного выше вытекает актуальность изучения размерных зависимостей поверхностных свойств в однокомпонентных системах. Возникает необходимость в разработке обоснованного подхода по нахождению теплофизических свойств однокомпонентных металлических частиц при последовательном учете наноразмерных эффектов.

Степень разработанности темы диссертационного исследования

В диссертации был проведен литературный обзор современных теоретических и экспериментальных исследований по изучению размерных зависимостей теплофизических свойств наночастиц, который показал, что данные зависимости во многих случаях остаются неизвестными или недостаточно изученными. Так, экспериментальное изучение искривленной границы раздела между дисперсной частицей и дисперсионной средой является достаточно затруднительной и дорогой задачей. Это объясняется сложностью проведения экспериментов с такими маленькими объектами и увеличением значимости поверхностных эффектов. Поэтому особую важность приобретают теоретические методы изучения таких границ и объектов.

За последние десятилетия среди существующих теоретических методов по изучению наночастиц и наносистем стоит отметить широко развивающиеся методы компьютерного или атомистического моделирования. При этом достаточно активно развивается и бурно прогрессирует метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло с использованием различных межатомных потенциалов взаимодействия. Отдавая должное таким работам, стоит отметить, что подобные расчеты по зависимостям теплофизических свойств от размеров, оказываются достаточно ресурсоемкими и чаще всего позволяют исследовать лишь сравнительно небольшие системы или кластеры с ограниченным числом частиц.

В связи с этим, достаточно актуальной является задача расширения аппарата термодинамики поверхностных и межфазных границ применительно к наночастицам для исследования размерных зависимостей их теплофизических свойств. При этом многие исследователи полагают, что такой расширенный термодинамический аппарат позволит работать с нанообъектами, которые имеют далекое от термодинамического предела количество атомов. Данное обстоятельство может значительно обогатить и дополнить возможности квантово-механического моделирования.

Основная цель и задачи диссертационного исследования

Основная цель диссертации – разработка теоретических подходов для нахождения размерных зависимостей теплофизических свойств (поверхностного натяжения, температуры, энтропии и теплоты плавления, а также коэффициента теплового расширения) однокомпонентных металлических наночастиц сферической формы.

В рамках представленной диссертационной работы были поставлены задачи, решаемые для достижения и реализации основной цели:

1. Используя термодинамический метод разделяющих поверхностей, получить новое уравнение для размерной зависимости поверхностного натяжения наночастицы на границе с макроскопической фазой в изобарических условиях.
2. Вывод уравнения размерной зависимости температуры плавления и тройной точки однокомпонентных наночастиц сферической формы на границе с жидкой макроскопической фазой с использованием аппарата термодинамики дисперсных систем.
3. Получение новых выражений для нахождения энтропии и теплоты плавления, а также коэффициента теплового расширения однокомпонентных наночастиц сферической формы в зависимости от их размера на основе теории фазового равновесия в дисперсных системах.
4. На основе полученных новых выражений провести численные расчеты, а также сравнение с экспериментом размерных зависимостей поверхностного натяжения, температуры, теплоты и энтропии плавления, коэффициента теплового расширения для монометаллических наночастиц.

Научная новизна диссертационного исследования

1. Впервые получено уравнение зависимости поверхностного натяжения монодисперсной частицы от радиуса кривизны поверхности разрыва, находящейся в макроскопической дисперсионной фазе, из которого следует два основных типа данной зависимости (монотонная и немонотонная с максимумом).

2. Найдены новые выражения для размерных зависимостей температуры плавления и температуры тройной точки дисперсных частиц сферической формы в однокомпонентной системе твердая наночастица–жидкий расплав–насыщенный пар.
3. Получены новые соотношения для размерных зависимостей калорических величин (энтропии и теплоты плавления), а также коэффициента термического расширения монодисперсных наночастиц сферической формы, находящихся в макроскопической фазе в изобарических условиях.
4. С использованием новых соотношений, полученных в работе, впервые проведен полный комплекс численных расчетов размерных зависимостей теплофизических свойств наночастиц в однокомпонентных системах – поверхностного натяжения, температуры, теплоты и энтропии плавления, а также изобарного коэффициента термического расширения металлических наночастиц сферической формы, которые продемонстрировали хорошее согласие с экспериментальными и теоретическими данными, имеющимися в литературе.

Научная и практическая значимость диссертационной работы

В ходе проведения диссертационного исследования были получены новые уравнения для нахождения зависимостей ряда теплофизических свойств от размера наночастиц, которые могут быть рекомендованы для решения прикладных и практических задач в области нанотехнологий, например для использования их в роли нанокатализаторов, элементов электронной техники, а также структурных единиц новых композиционных материалов.

Выявленные особенности поведения поверхностного натяжения и температуры плавления с изменением размерного фактора могут существенно дополнить понимание закономерностей и механизмов фазовых переходов в однокомпонентных наночастицах.

Выполненные в диссертации численные расчеты размерных зависимостей теплофизических свойств металлических дисперсных частиц в однокомпонентных системах, таких как поверхностное натяжение, температура, энтропия и теплота

плавления, а также коэффициент термического расширения, могут быть полезны при разработке новых технологий получения наночастиц и наноструктурированных материалов.

Основные методы, применяемые в диссертационной работе

В диссертации применялся аппарат термодинамики поверхностных и межфазных явлений с использованием метода двух разделяющих поверхностей – поверхности натяжения и эквимолекулярной разделяющей поверхности, проведенных внутри межфазного слоя. При выборе такой методологии для рассмотрения искривленных границ раздела между дисперсной частицей и дисперсионной средой удастся перейти от термодинамики поверхностных явлений Гиббса к наноразмерным объектам с учетом возникающих различных физических эффектов.

Все результаты, полученные в рассмотренных подходах, являются корректными и справедливыми при изменении размера поверхности натяжения вплоть до нуля. Следуя выводам академика А.И. Русанова, можно сказать, что при рассмотрении наноразмерных объектов наиболее целесообразным в плане установления границ применимости существующих методов, является выбор именно поверхности натяжения в качестве разделяющей поверхности.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Новое уравнение для размерной зависимости поверхностного натяжения сферической наночастицы, находящейся в массивной объемной фазе при изобарных условиях, показывающее возможность существования двух основных типов зависимости – монотонной и немонотонной с наличием максимума.
2. Новые выражения размерной зависимости температуры плавления дисперсных частиц сферической формы, а также температуры тройной точки в однокомпонентной системе твердая частица–жидкий расплав–насыщенный пар.
3. Новые соотношения для размерных зависимостей энтропии и теплоты плавления, а также коэффициента термического расширения однокомпонентных

наночастиц, имеющих сферическую форму при нахождении их в макроскопической фазе в изобарических условиях.

4. Способ и результаты численных расчетов, которые были выполнены с помощью новых выражений, полученных для размерных зависимостей теплофизических свойств металлических наночастиц, имеющих сферическую форму и находящихся на границах раздела твердое тело – жидкость и жидкость – пар.

Обоснование достоверности результатов

Результаты, полученные в представленной диссертации, основываются на следующих утверждениях и аргументах, которые демонстрируют их достоверность и надежность:

1. Новые уравнения для размерных зависимостей теплофизических свойств однокомпонентных дисперсных частиц, которые были получены в данной диссертационной работе, удовлетворяют основным положениям термодинамики дисперсных систем, развитой академиком А.И. Русановым.
2. В ходе проведенного исследования были получены соотношения для нахождения размерных зависимостей поверхностного натяжения $\sigma(r)$ и температуры плавления $T_m(r)$ монодисперсных частиц, находящихся в жидкой макроскопической фазе, из которых, как частные случаи получаются известные уравнения: для зависимости $\sigma(r)$ – формулы Толмена и Русанова, а для $T_m(r)$ – известное уравнение Гиббса-Томсона.
3. Результаты выполненных расчетов размерных зависимостей теплофизических характеристик монометаллических наночастиц сферической формы (включая поверхностное натяжение, температуру, энтальпию и теплоту плавления, а также коэффициент объемного расширения) продемонстрировали высокую степень корреляции полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными, представленными в научной литературе как в качественном, так и в количественном отношении.

Личный вклад автора

Основная цель и задачи диссертации были сформулированы научным

руководителем диссертанта. Соискатель принимал личное участие в получении, обсуждении, а также интерпретации научных результатов совместно с коллективом соавторов. Численные расчеты по полученным новым соотношениям были проведены и подготовлены к публикациям лично соискателем.

Апробация диссертации

Все результаты, полученные в рамках выполнения научного исследования, в полном объеме были доложены диссертантом на следующих региональных и международных конференциях:

- International interdisciplinary symposium «Physics of surface phenomena, interphase boundaries and phase transitions», РФ, пос. Эльбрус, 2019 г;
- Национальная научно-практическая конференция «Восемьдесят пять лет Кабардино-Балкарскому государственному университету», г. Нальчик, 2019 г;
- International scientific and practical conference «Modern methods of surface research and diagnostics», г. Грозный, 2021 г;
- XII and XIV International scientific and technical conference «Micro- and nanotechnologies in electronics», г. Нальчик, 2021 г, 2024 г.

Публикационная активность

По теме диссертации было опубликовано 7 научных статей. Из них 5 работ опубликованы в рецензируемых журналах из перечня ВАК РФ, 3 статьи индексируются в международных базах данных Scopus и Web of Science.

Структура и объем диссертации

Представленная диссертационная работа состоит из 5 глав с выводами после каждой главы. В конце диссертационного исследования приводятся общие выводы, а также список цитируемой литературы, который имеет 205 литературных источников. Полный объем диссертационной работы – 149 страниц. В тексте диссертации имеется 33 рисунка и 8 таблиц.

ГЛАВА I. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ

1.1. Некоторые методы изучения размерной зависимости поверхностного натяжения однокомпонентных наночастиц

Как отмечалось во введении, особенностью физических свойств нанообъектов является их масштабная зависимость. Анализ физических и структурных особенностей наночастиц требует учета влияния размерных факторов на их поверхностные свойства. К числу таких свойств относятся, в частности, поверхностное натяжение (ПН), поверхностная энергия (ПЭ), свободная поверхностная энергия (СПЭ) и другие не менее значимые характеристики. Именно по этой причине вопрос влияния размерного фактора на физические и химические свойства наночастиц логично и последовательно начать с изучения размерной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(r)$, как одной из важнейших характеристик поверхности.

Такие поверхностные характеристики играют важную роль в определении поведения наночастиц и их взаимодействии с окружающей средой. Их изучение позволяет лучше понять и контролировать свойства наноматериалов.

1.1.1. Роль термодинамического подхода в изучении размерной зависимости поверхностного натяжения наночастиц

Поверхностное натяжение (ПН), обозначаемое символом « σ » – это термодинамическая величина, которую можно определить через работу обратимого изотермического образования раздела фаз. Как известно, вблизи поверхности наблюдается асимметрия сил взаимодействия атомов или молекул, что приводит к появлению тангенциальных и нормальных составляющих этих сил. Результатом действия нормально направленной к поверхности раздела силы является факт втягивания частиц в объем более плотной фазы [1].

В основе статистических методов расчета поверхностного натяжения σ лежит уравнение Беккера (G. Bakker) [2], которое записывается в виде

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} [P - P_{\tau}(z)] dz, \quad (1.1)$$

где P – давление в нормальном направлении,

P_{τ} – «тангенциальное давление»,

z – произвольная координата.

Тангенциальная составляющая давления P_{τ} проявляется в плоскости, параллельной поверхности раздела фаз и соответственно стремится минимизировать площадь межфазной границы. Поскольку различие между величинами P и P_{τ} существенно лишь в граничном поверхностном слое, то уравнение (1.1) можно преобразовать к виду

$$\sigma = \int_0^{\tau} [P - P_{\tau}(z)] dz, \quad (1.2)$$

где τ – толщина поверхностного слоя.

Анализ разности величин давлений в нормальном и тангенциальном направлениях, представленной в интеграле (1.2), показывает, что ее значения варьируются в диапазоне от 10^7 до 10^9 Па. Это указывает на то, что тангенциальная составляющая давления в пределах поверхностного слоя является отрицательной величиной и ее значение велико по сравнению с гидростатическим давлением в объемных фазах. Знак «-» также свидетельствует о том, что поверхность стремится уменьшить свою площадь, и следовательно, σ может рассматриваться как интегральная характеристика сил, которые действуют в поверхностном слое. При этом величина данной тангенциальной силы численно определяется площадью кривой $P_{\tau}(z)$ и прямой P (заштрихованная область на рис.1.1) и не зависит от положения разделяющей поверхности. Данный факт позволяет выбирать любое положение разделяющей поверхности при изучении поверхностных явлений на плоских границах раздела, что и используется при получении уравнения Гиббса [3].

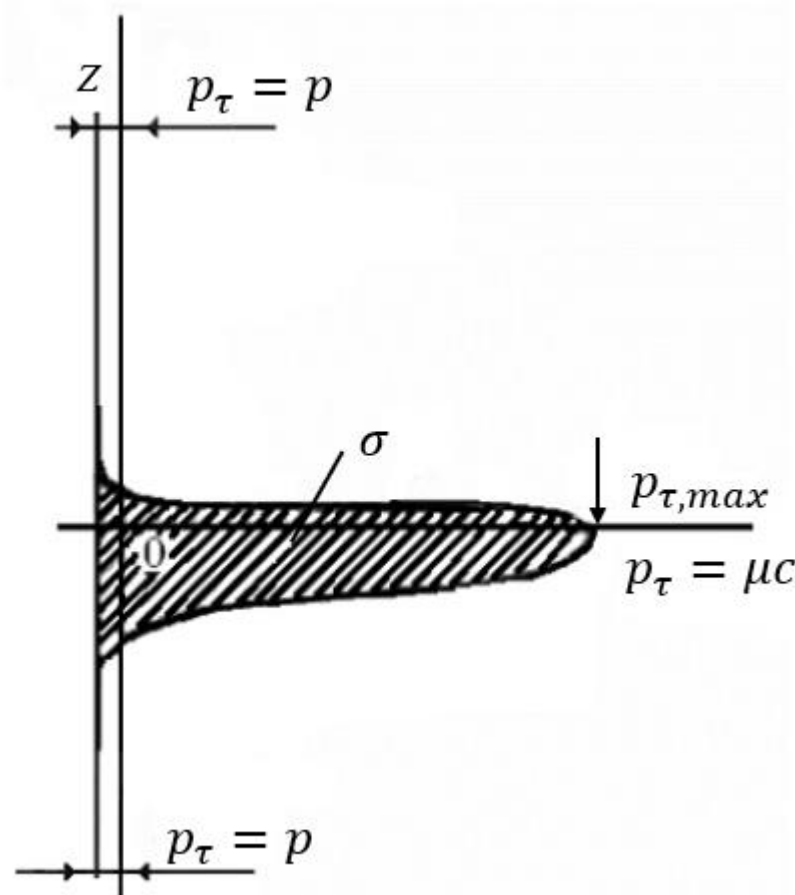


Рисунок 1.1. – Изменение величины «тангенциального давления» в пределах поверхностного слоя

В методе Гиббса свойства реальной системы, состоящей из 2-х однородных фаз (например, α и β), разделенных переходным слоем толщиной τ , сопоставляются с некой модельной системой сравнения. Тогда эти фазы рассматриваемой системы остаются однородными «вплоть до разделяющей поверхности» [4]. Этот факт говорит о том, что плотности термодинамических величин тоже есть постоянные величины до тех пор, пока толщина слоя не станет равной нулю, т.е. до разделяющей поверхности. Разность между значениями термодинамических величин в реальной и модельной системах, отнесенная к единице площади поверхности есть удельное значение избытка рассматриваемой термодинамической величины

Так можно записать поверхностные избытки для таких термодинамических

величин, как внутренняя энергия ΔU , энтропия ΔS , термодинамические потенциалы, число частиц Δn и др., а затем путем интегрирования по всему объему перейти к их удельным величинам. Данный метод позволяет рассматривать переходный слой как отдельную фазу, которая имеет свои термодинамические параметры.

Проблемой размерной зависимости поверхностного натяжения занимались многие ученые, в том числе А.И. Русанов [4-7]. Им были получены основные термодинамические уравнения для искривленной границы раздела в многокомпонентных системах, которые описывают двухфазное равновесие [4]. При этом они были выведены в дифференциальной форме. Приведем эти уравнения, записанные для однокомпонентной системы в виде

$$\left\{ \omega + \frac{2}{r} \left[\frac{s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \cdot v^{(\alpha)} - (v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)} - v_{\beta}^{(\sigma)}) \right] \right\} d\sigma = \left[(v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) - \frac{s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}) \right] dP^{(\alpha)} + \frac{2\sigma}{r^2} \left(v_{\beta}^{(\sigma)} - (v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) - \frac{s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} v^{(\alpha)} \right) dr, \quad (1.3)$$

$$\left[\omega + \frac{2}{r} \left(v_{\beta}^{(\sigma)} - \frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} v^{(\beta)} \right) \right] d\sigma = \left[(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}) \frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} - (s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}) \right] dT + \frac{2\sigma}{r^2} \left(v_{\beta}^{(\sigma)} - \frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} v^{(\beta)} \right) dT, \quad (1.4)$$

$$\left[\omega + \frac{2}{r} \left(v_{\beta}^{(\sigma)} - \frac{s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} v^{(\beta)} \right) \right] d\sigma = \left[(v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) - \frac{s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}) \right] dP^{(\alpha)} + \frac{2\sigma}{r^2} \left(v_{\beta}^{(\sigma)} - \frac{s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} v^{(\beta)} \right) dr, \quad (1.5)$$

где $P^{(\alpha)}$ – давление в α -фазе;

$s^{(\alpha)}$, $s^{(\beta)}$ и $s^{(\sigma)}$ – энтропия в α , β -фазах и межфазном слое σ соответственно,

$v^{(\alpha)}$, $v^{(\beta)}$ и $v^{(\sigma)}$ – молярные объемы в соответствующих фазах (α , β и σ),

ω – молярная площадь поверхности.

В выражениях (1.4) и (1.5) фигурирует величина $v_{\beta}^{(\sigma)}$, которая является частью объема поверхностного слоя, находящегося со стороны макроскопической β -фазы. Ее можно найти как $v_{\beta}^{(\sigma)} = v_{\alpha}^{(\sigma)} / n$. Можно заметить, что эта величина $v_{\beta}^{(\sigma)}$ связана

с объемной долей $v_{\alpha}^{(\sigma)}$, относящейся к противоположной (α)-фазе через количество вещества n , содержащееся в поверхностном слое.

Из соотношения (1.5) при выполнении изотермических условий ($T=\text{const}$) получается выражение

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_T = \frac{\frac{2\delta}{r^2} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r} \right)^2 \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r} \right)^2 \right)}, \quad (1.6)$$

где r – радиус поверхности натяжения,

r_e – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности,

T – температура,

δ – длина Толмена (или параметр). Данная величина находится, как $\delta = r_e - r$. Соотношение (1.6) в литературе носит имя Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (Gibbs-Tolman-Koenig-Buff equation). При его выводе считалось, что наночастицы имеют правильную сферическую форму.

В научной литературе имеется достаточное количество уравнений для размерной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(r)$. Все они были получены разными авторами и в разное время. А самое главное, эти уравнения следовали из выражения (1.6) при различных предположениях и допущениях. Так, при условии $2\delta \ll 1$, что соответствует малым искривлениям, из него получается выражение, приведенное в [3]. Оно имеет вид

$$\sigma(r) = \sigma_{\infty} \exp \left[-\frac{2\delta_{\infty}}{r} \right], \quad (1.7)$$

где δ_{∞} – длина Толмена на плоской границе раздела ($\delta_{\infty} = \lim_{r \rightarrow \infty} [r_e - r]$),

σ_{∞} – ПН на плоской поверхности, т.е. $r \rightarrow \infty$.

При выполнении условия $\delta = \text{const} \ll r$, из уравнения (1.6) следует соотношение, полученное в работе [8] Толменом (1948 г., R. Tolman)

$$\sigma(r) = \frac{\sigma_{\infty}}{\left(1 + \frac{2\delta}{r} \right)}, \quad (1.8)$$

в котором $\delta > 0$ имеет порядок эффективного молекулярного диаметра.

Стоит заметить, что для малых капель, радиус которых сравним с эффективным молекулярным размером, применимость формулы Толмена (1.8) не является теоретически обоснованным. Суть данного подхода – это получение поправки к величине σ_∞ , которая учитывала бы кривизну поверхности. Толмен не рассматривал случай, когда величины δ и r были одного порядка.

Исходя из [9], величину $\exp\left[-\frac{2\delta}{r}\right]$ в (1.7) можно разложить в ряд Маклорена. При этом, если оставить первые два члена разложения, получится достаточно простое соотношение, имеющее вид

$$\sigma(r) \approx \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right). \quad (1.9)$$

Если же учесть 3-й член разложения, то получается соотношение, которое совпадает с формулой Расмуссена [10]

$$\sigma(r) \approx \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta}{r} + \frac{\delta^2}{r^2}\right). \quad (1.10)$$

Авторы [11] проинтегрировали уравнение (1.6) при $\delta = \text{const}$ и после аппроксимации получили соотношение

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \exp\left[-\frac{4\delta}{\delta + 2r}\right]. \quad (1.11)$$

В работе [12] было выведено соотношение, похожее на (1.11). При этом авторы отмечают, что при уменьшении радиуса поверхности натяжения пузырька пара сферической формы, значение ПН также убывает. Такая же зависимость также характерна для жидкой сферической капли, которая находится в паре. Такое утверждение вступает в противоречие с положениями, которые делаются в научном исследовании [4]. Автор данной фундаментальной монографии А.И. Русанов отмечает, что при искривлении плоской поверхности в одном направлении происходит снижение ПН, в то время как при искривлении в противоположном направлении наблюдается ее увеличение. Такие особенности, как отмечается в [4], имеют место в ситуациях, когда поверхность натяжения выступает в качестве границы раздела между фазами.

Значения $\sigma(r)$ (в формулах (1.10) и (1.11)) будут зависеть от величины δ , а именно от знака и численного значения этого параметра. В работах [8, 13, 14] рассчитали δ для плоской границы раздела жидкость – пар. Эти расчеты дали положительное значение этой величины, что означало уменьшение поверхностного натяжения σ при уменьшении r . В свою очередь этот факт свидетельствует о том, что ближе к жидкости будет находиться поверхность натяжения, а ближе к пару – эквимолекулярная разделяющая поверхность. Данный вывод справедлив для системы жидкость – пар.

В работе [15] А.И. Русанов получил соотношение, которое устанавливает линейный характер изменения $\sigma(r)$

$$\sigma = K \cdot r, \quad (1.12)$$

где K – коэффициент пропорциональности, зависящий от T .

В научных работах [16-18], посвященных изучению размерной зависимости ПН, было рассмотрено два случая зависимости $\sigma(r)$ для малых жидких капель разной природы. Они были представлены авторами этих работ в виде:

$$\sigma(r) = \begin{cases} Kr, & \text{при } r < r_c \\ \sigma_{\infty}, & \text{при } r > r_c \end{cases}, \quad (1.13)$$

где r_c – характерное критическое значение r .

Если $r < r_c$, то рассматриваемая система является гетерогенной высокодисперсной, а при $r > r_c$ – микрогетерогенной [16].

Нахождением размерной зависимости поверхностного натяжения занимался также Жуховицкий Д.И. [19-21]. Он вывел дифференциальное уравнение для зависимости $\sigma(x)$, где $x = r_e/r$. Оно имеет следующий вид:

$$\frac{d\bar{\sigma}}{dx} = \frac{\bar{\sigma}}{x \left[1 + \frac{2}{3} (g_{cr} x^3 - 1) \right]}, \quad (1.14)$$

где $r_e = \left(\frac{3}{4\pi n_e} \right)^{1/3}$ – радиус молекулярной ячейки в жидкости,

$$\bar{\sigma} = \sigma / \sigma_{\infty},$$

g_{cr} – критический размер зародыша,

n_e – концентрация частиц в жидкости.

1.1.2. Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц в рамках метода функционала плотности

Метод функционала плотности (*Density functional theory, DFT*) – один из самых распространенных методов исследований, который очень широко применяется во многих областях современной науки, в частности в физике поверхности и адсорбционных явлений, физике кристаллов, в атомной и ядерной физике и т.п. Он является одним из методов молекулярной теории капиллярности [13], если применяется к изучению термодинамических свойств веществ и малых объектов.

Для того чтобы найти энергию основного состояния, а также другие термодинамические свойства наночастиц, необходимо выбрать базовый параметр. В методе функционала плотности (МФП) им является плотность частиц $\rho(\vec{r})$, которая определяется в обычном 3-х мерном пространстве. В работе [22] авторы отмечают, что находить эту функцию значительно проще, чем полную волновую функцию системы. При этом основная сложность заключается в нахождении точного вида функционала плотности, который определяет энергию основного состояния системы и является неизвестной величиной.

В работе Кона и Хоэнберга [23] впервые было доказано существование такого универсального функционала для многоэлектронной системы, которая находится при нулевой температуре. Авторы [24] провели доказательство теоремы Кона-Хоэнберга (*Kohn-Hohenberg theorem*) для систем, имеющих произвольную температуру. При этом, эти авторы не предложили конкретного практического способа построения самого функционала. Это было сделано позже и изложено в [25]. Затем в литературе стали появляться публикации, посвященные построению $\rho(\vec{r})$, на основе которых выполнялись расчеты для различных физических систем.

В работе [26] данный метод используется применительно к неравновесным системам, а в [27-28] в рамках его применения решаются задачи в области теории нуклеации. При этом рассматривается система жидкость-пар. Тогда термодинамические функции такой системы есть функционалы этого профиля

плотности. Рассмотрение проводится для большого канонического ансамбля, который является более естественным для теории нуклеации, хотя данный метод можно распространить и на канонический ансамбль [29].

Далее необходимо найти большой термодинамический потенциал Ω . Он является функционалом от профиля плотности для неоднородной системы и записывается в виде

$$\Omega[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) - \mu \int d\vec{r} \rho(\vec{r}), \quad (1.15)$$

где $F[\rho(\vec{r})]$ – свободная энергия системы,

$V_{ext}(\vec{r})$ – потенциал внешнего поля,

μ – химический потенциал (задает пересыщение пара).

Так как система открытая, то равновесный профиль плотности обеспечивает экстремум функционала и получается уравнение равновесного профиля плотности в интегральном виде, решая которое можно найти профиль плотности в неоднородной капле.

В работе [30] найдена зависимость $\sigma(r)$ капли в приближении случайной фазы. Для этого авторы применяли две модели межмолекулярных потенциалов – Леннард-Джонса в форме Вика, Чандлера и Андерсона (*Lennard-Jones potential in the form of Weeks, Chandler and Anderson*), а также потенциал Юкавы (*Yukawa potential*). Полученные результаты представлены на рис.1.2, где показана такая зависимость для потенциала Леннард-Джонса. Радиус кривизны капли при этом считается достаточно большим.

Рассматривая разложение $\sigma(R_e)$ (рис.1.2), можно ограничиться первыми двумя членами разложения в нем и получить выражение [30]

$$\sigma_e(R_e) = \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta_\infty}{R_e} + \frac{k}{R_e^2} \right), \quad (1.16)$$

где δ_∞ – параметр Толмена в предельном случае, не зависящий от выбора положения разделяющей поверхности, а параметр k есть эффективная константа жесткости.

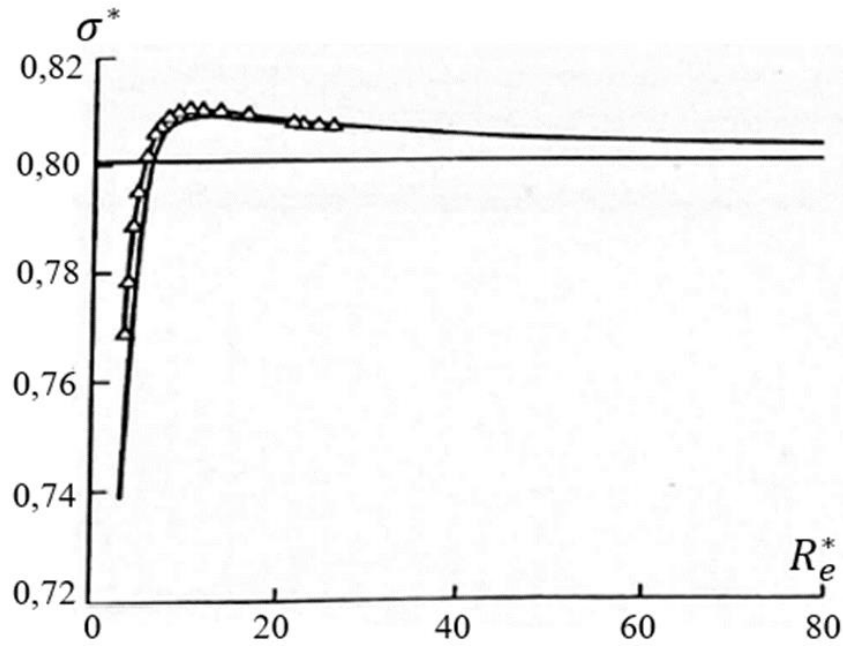


Рисунок 1.2 – Зависимость поверхностного натяжения σ^* от радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности R_e^* для потенциала Леннард-Джонса при $T = 0,51T_c$ [30]

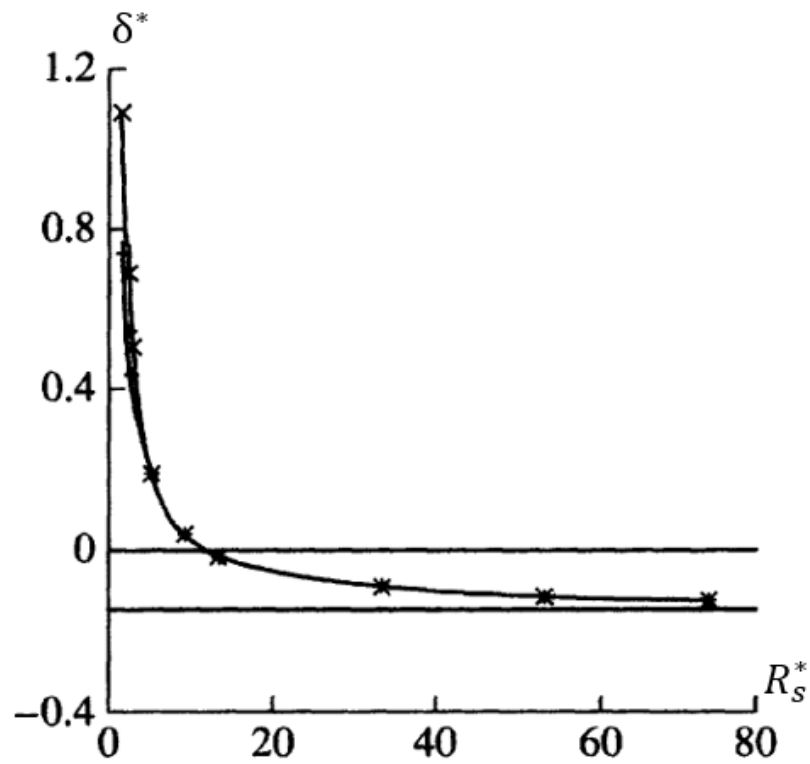


Рисунок 1.3 – Зависимость длины Толмена δ^* от радиуса поверхности натяжения R_s^* для потенциала Леннард-Джонса при $T = 0,51T_c$ (горизонтальные линии показывают значения σ_∞^*) [30]

В этой же работе [30] определялся знак параметра Толмена и его предельное значение δ_{∞} , а также была вычислена эффективная константа жесткости k , которая входит в (1.16). Это позволило авторам получить зависимость длины Толмена от радиуса поверхности натяжения (рис.1.3). Расчет длины Толмена был выполнен в рамках двух приближений. Значения δ^* в данном случае не определялось как расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения, однако оно отвечало формуле Толмена.

Работа [31] посвящена изучению малых капель. Это связано с большим интересом к таким объектам в теории гомогенной нуклеации. Однако при рассмотрении таких малых объектов с сильно искривленной поверхностью, может иметь место ситуация, когда даже в центре капли не будут проявляться свойства объемной жидкой фазы. В условиях данного процесса может проявиться явление самоперекрывания поверхностного слоя (*self-overlapping effect*). Этот факт нельзя игнорировать, т.к. это влечет за собой формирование немонотонной размерной зависимости давления и плотности в центральной области капли. Авторы [31] провели вычисления для ПН и химического потенциала в системах с межмолекулярными потенциалами Леннард-Джонса и Юкавы (рис.1.4). Кроме этого, в этой же работе было рассмотрено влияние эффекта самоперекрывания поверхностного слоя на величину работы образования капли.

В работах [32, 33] было обнаружено резкое падение ПН на поверхности натяжения кластеров. Это объяснялось особой спецификой использования межчастичного потенциала Юкавы, либо вообще не применимостью МФП для кластеров с малыми радиусами.

МФП применялся в [34] для нахождения характеристик границы раздела двух конденсированных фаз. При этом авторы этой работы выполнили аппроксимацию с весовыми множителями. Аналогичное рассмотрение межфазных характеристик слоя жидкости на поверхности твердого тела было выполнено авторами работ [35 - 37]. В рамках использования редуцированного варианта МФП был обнаружен эффект самоперекрывания поверхностного слоя, что в свою очередь, приводило к немонотонному характеру размерной зависимости ПН.

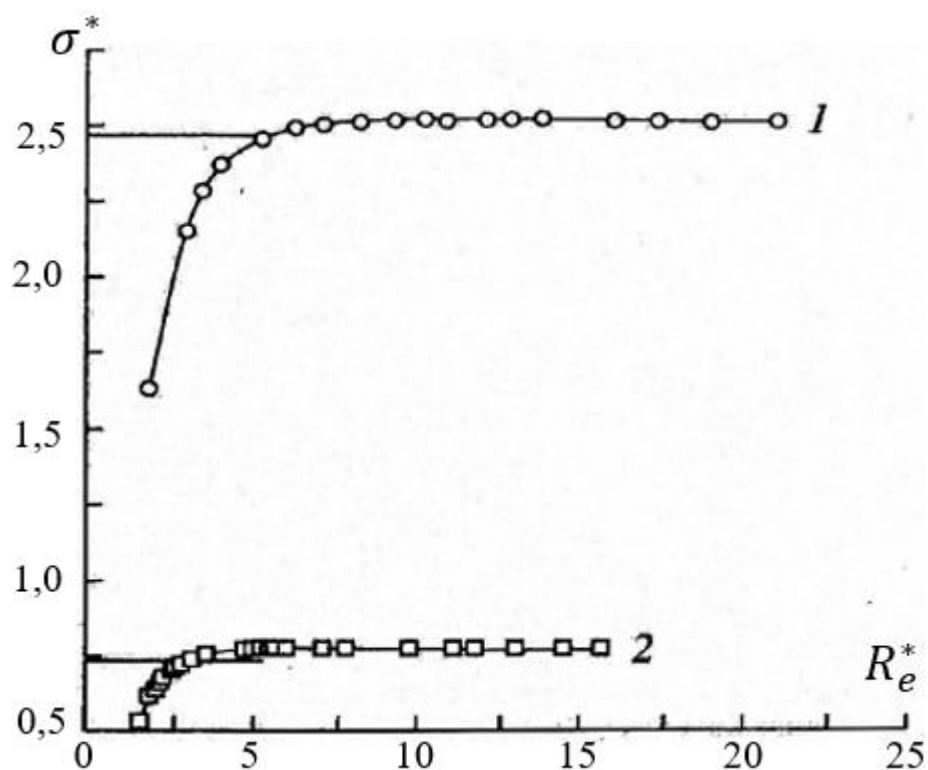


Рисунок 1.4 – Зависимость поверхностного натяжения σ^* для эквимолекулярной разделяющей поверхности от ее радиуса R_e^* .

1 – потенциал Юкавы ($T = 0,4T_c$); 2 – потенциал Леннард-Джонса ($T = 0,51T_c$)
(горизонтальные линии показывают значения σ_∞^*) [31]

В заключении обратимся к работе [38], в которой отмечается, что МФП используется для расчетов в многоэлектронных системах, таких как многоатомные молекулы, кластеры, конденсированные среды и т.п. При этом данный подход не годится для исследования поверхностных характеристик частиц нанометрового диапазона.

1.1.3. Метод компьютерного моделирования для изучения $\sigma(r)$

В течение последних трех десятилетий был достигнут существенный прогресс в области теоретического исследования размерной зависимости ПН наночастиц посредством применения современных методов компьютерного моделирования. Особого внимания заслуживают два самых перспективных метода: молекулярной динамики (*Molecular dynamics method*) и Монте-Карло (*Monte Carlo method*), которые демонстрируют высокую эффективность при решении задач данной направленности. Объектом рассмотрения в этих методах является двухфазная система, состоящая из конденсированной фазы и насыщенного пара. В данной системе при этом находится конечное число взаимодействующих частиц, которое можно описать различными межчастичными потенциалами.

При этом не стоит забывать, что имеются и более ранние работы, посвященные исследованиям размерных зависимостей ПН с помощью компьютерного моделирования [39-43]. Так, в работе [39] с помощью метода молекулярной динамики (МД) найдена размерная зависимость $\sigma(r)$, а также разрабатывается теория Толмена (рис.1.5).

Обращает на себя внимание, что в области малых размеров поверхностное натяжение растет с уменьшением радиуса. Это говорит о неприменимости теории Толмена к объектам, которые имеют размеры ≤ 3 нм. При размерах >5 нм результаты дают хорошее согласие со многими другими работами.

В работах [40-43] с помощью метода МД получена зависимость $\sigma(r)$ и установлено, что поверхностное натяжение уменьшается с уменьшением радиуса наночапель. На плоской границе раздела жидкость – пар наблюдается повышение σ с уменьшением температуры. В работах [42, 43] был найден параметр Толмена δ . При этом в [42] δ имеет отрицательный знак, а в [43] авторы предсказывают его положительное значение.

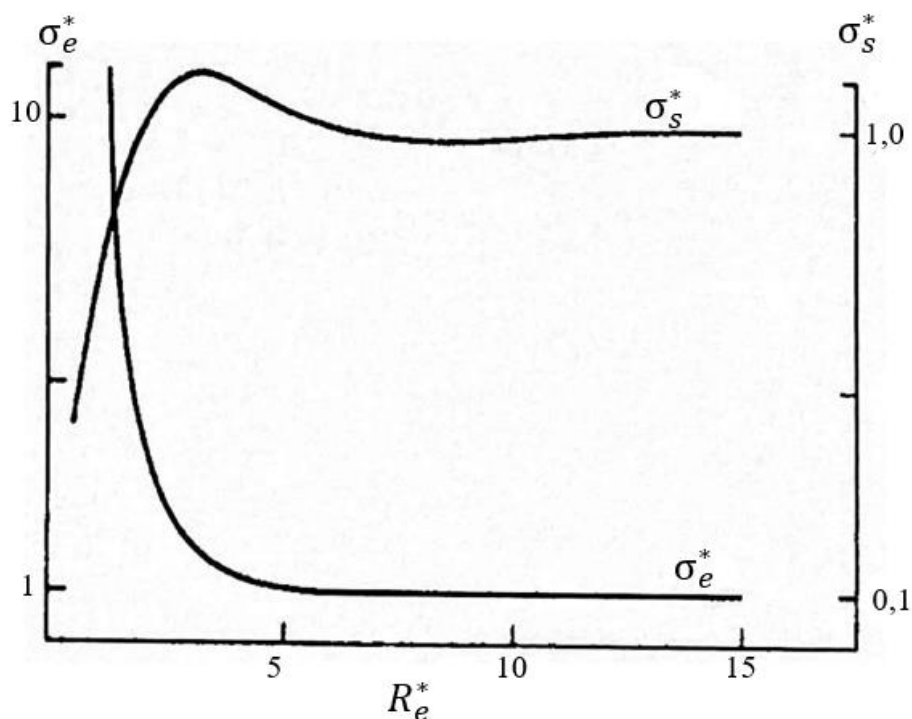


Рисунок 1.5 – Поверхностное натяжение как функция радиуса эквимолекулярной поверхности σ_e^* и поверхности натяжения σ_s^* [39]

Сначала моделирование было проведено для границы раздела жидкость – пар и распространено на молекулярные жидкости, в том числе воду, и особенно на ионные жидкости. Затем такое моделирование на плоской границе раздела было расширено до сферических капель атомарных и молекулярных жидкостей. Также было проведено моделирование границ раздела твердое тело – жидкость и жидкость–жидкость. Во всех этих случаях вычисление поверхностного натяжения оказалось способом установления связи между экспериментом и компьютерном моделировании. Так, в работе [44] с использованием молекулярного моделирования изучается граница раздела жидкость – пар для 3-х мерного флюида и применяется потенциал Леннард-Джонса для описания взаимодействия частиц. Авторы этой работы делают вывод, что σ повышается с уменьшением величины площади поверхности.

В работах [45, 46] для исследования энергетических поверхностных характеристик используется метод Монте-Карло. В [47] показано, что данный метод применяется для систем, которые содержат малое число частиц. Метод МД,

наоборот, надо использовать для систем, которые состоят из большого числа частиц.

В работе [48] с помощью метода МД исследуются кластеры кремния при высокой температуре. Моделирование проводится для большого числа частиц (от 72 до 1152 атомов). Была выявлена слабая зависимость $\sigma(r)$ в отличие от кластеров леннард-джонсовских жидкостей.

В настоящее время исследованиями размерных зависимостей поверхностных свойств с помощью компьютерного моделирования активно занимается группа ученых под руководством профессора Самсонова В.М. [49-50].

1.1.4. Обзор экспериментальных методов исследований размерной зависимости поверхностного натяжения

Исследование размерной зависимости ПН малых объектов с помощью эксперимента является достаточно сложной и трудоемкой задачей. Тем не менее такие исследования проводятся, хотя они и носят противоречивый характер. Еще в середине прошлого века были опубликованы фундаментальные исследования, посвященные экспериментальному определению зависимости свободной поверхностной энергии от размера кристаллической структуры и температуры [51]. Представленные результаты (рис. 1.6 и 1.7) были получены с использованием метода автоэмиссионной микроскопии. В качестве исследуемых образцов выступали микрокристаллы вольфрама с варьированием размеров в диапазоне от 10 до 30 нм при температурных условиях от 1173 до 2073 К.

Как видно из рис.1.6, свободная поверхностная энергия возрастает по абсолютному значению с уменьшением размера. По этой причине параметр Толмена δ , вычисленный с помощью соотношения (1.9), имеет отрицательный знак и превосходит теоретические значения более, чем на порядок.

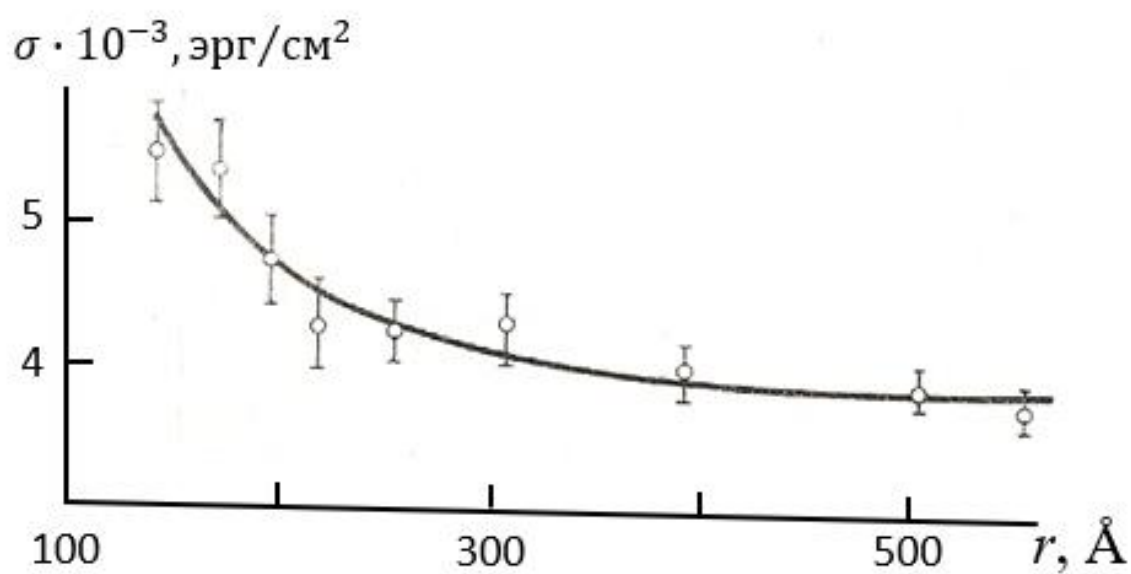


Рисунок 1.6 – Зависимость поверхностного натяжения вольфрама от размера кристалла [51]

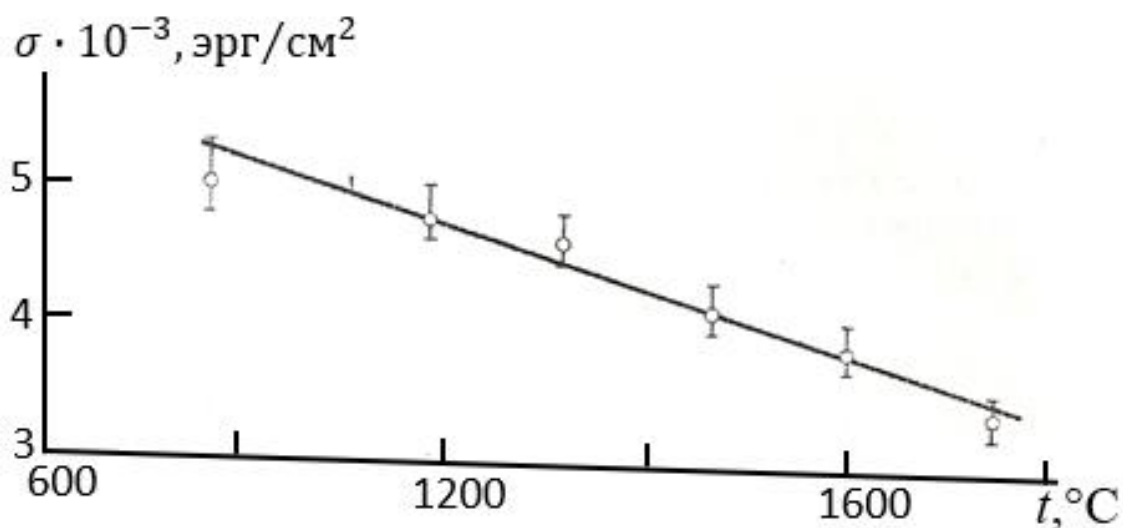


Рисунок 1.7 – Зависимость поверхностного натяжения кристалла вольфрама от температуры [51]

Из рис.1.7 следует, что с повышением температуры наблюдается линейное уменьшение свободной поверхностной энергии для кристалла вольфрама. Эти результаты качественно совпали с теоретическими расчетами, выполненными в работе [52], однако превосходили их по абсолютному значению.

Результаты, полученные в работе [51], являются несколько завышенными. Это можно объяснить существованием жидкой фазы, а также влиянием высокого электростатического поля около острия кристалла и фактом понижения энергии диффузии для вольфрама. В результате, поверхностное натяжение увеличивается с уменьшением размера микрокристалла.

Интересным является эксперимент, описанный в работе [53]. Он связан с определением поверхностного натяжения микрообъектов по кинетике испарения частиц и усадке вакансионных пор пузырьков в электронном микроскопе. Объектами исследования выступали жидкие металлические капли Ag, Au, Al, Cu, Pb и Fe, имеющие размер от 1,5 нм до 40 нм. Автор установил размерную зависимость $\sigma(r)$, а также определил параметр Русанова K , который связывает поверхностное натяжение с радиусом частицы в формуле (1.12), и параметр Толмена δ для твердых и жидких металлических частиц. Соответственно были получены следующие значения K и δ для перечисленных выше металлических наночастиц: $K = (12 - 15) \cdot 10^{10}$ мДж/м³ и $\delta = 0,2-0,3$ нм.

В работе [54] гравиметрическим методом была исследована размерная зависимость поверхностного натяжения жидкостей. Проведенный эксперимент был основан на свойстве гидродинамического впитывания различных алканов, а также воды в жесткие мезопористые среды. Авторы рассчитали зависимость $\sigma(r)$, используя полученные экспериментальные данные и уравнения капиллярности и неразрывности. Погрешность вычислений для σ при этом составила порядка ~5 - 50% по сравнению с такими же величинами для плоских поверхностей. Также данные результаты хорошо коррелировали с расчетами, проведенными по формуле (1.9). По этой же формуле вычислялись значения параметра Толмена для пяти алканов и воды. При этом $\delta > 0$ принимал значения в пределах ~0,1-1 нм.

Метод кинетики испарения частиц для установления зависимости $\sigma(r)$ использовался многими исследователями. Именно таким способом в работе [55] была найдена зависимость поверхностной энергии от размера микрочастиц Au и Pb (рис.1.8). Так, для частиц Au эксперимент был выполнен при $T=1348$ К (кривая 2) и $T=2073$ К (кривая 3). Результаты расчетов по формуле Толмена (1.12) при $\delta=12$ нм представлены кривой 1. Точно такие же расчеты были проведены для Pb при $\delta=145$ нм (кривая 4). Кривая 5 – это экспериментальные данные по кинетике испарения, полученные при $T=735$ К.

Результаты, представленные на рис.1.8, демонстрируют уменьшение значения σ с уменьшением размера наночастиц. Результаты проведенных расчетов по формуле (1.12) также хорошо коррелируют с экспериментом по испарению наночастиц. При этом эксперимент продемонстрировал более сильную зависимость $\sigma(r)$, чем расчеты.

Другим экспериментальным методом определения размерной зависимости поверхностного натяжения является гомогенная нуклеация. Так, в работах [56, 57] описываются эксперименты по определению $\sigma(r)$ по скорости гомогенного процесса образования ядер в изотермических условиях и нуклеации пересыщенного пара исследуемого вещества. В [56] было установлено, что σ не сильно зависит от кривизны поверхности для ядер жидкости, полученных из пара при гомогенной нуклеации. Максимальные изменения поверхностного натяжения при размерах больше 1 нм составляли всего $\sim 14\%$, а при меньших размерах вообще не наблюдались. В работе [57] определялась поверхностная энергия с использованием значений скорости нуклеации при температуре спиnodального распада и размера критического зародыша.

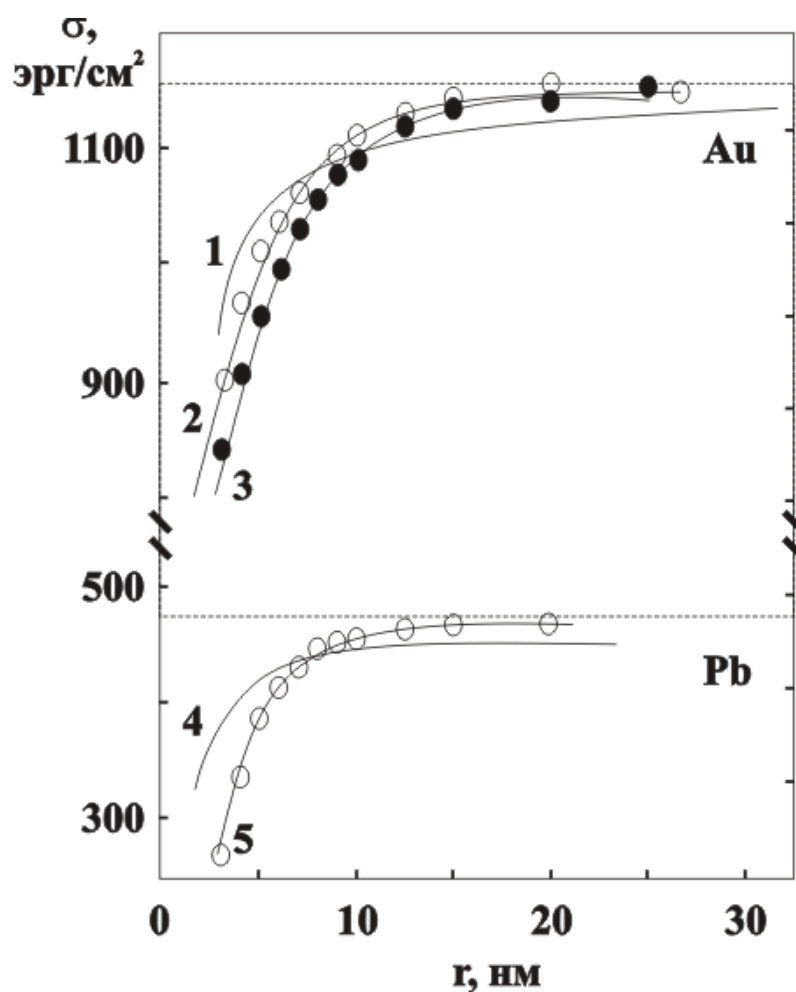


Рисунок 1.8 – Зависимость поверхностной энергии микрочастиц Au и Pb от их размера [55]

(1 – расчет по (1.12) при $\delta=12$ нм, 2 – эксперимент при $T=1348$ К, 3 – эксперимент при $T=2073$ К, 4 – расчет по (1.12) при $\delta=145$ нм, 5 – эксперимент при $T=735$ К)

В настоящее время для изучения структуры наночастиц получили развитие методы ультразвуковой спектроскопии, сканирующей нанокалориметрии, сканирующей зондовой микроскопии, просвечивающейся электронной спектроскопии, рентгенофазного анализа и др. [58-61]. Этот факт внушает определенные надежды по дальнейшему экспериментальному изучению размерной зависимости поверхностного натяжения наночастиц.

1.2 Размерная зависимость температуры плавления наночастиц

1.2.1. Теоретические исследования плавления наночастиц

Как уже было отмечено в предыдущем параграфе, особенностью физических свойств нанообъектов является их зависимость от размеров. К таким свойствам, наряду с поверхностным натяжением, относится также температура плавления T_m . Это может быть не только температура плавления наночастиц, но и отдельных элементов целых наноструктур. Как известно, T_m – это один из наиболее важных технологических параметров. Имеено ее величина определяет максимальную температуру эксплуатации электронных устройств. В связи с этим, очень важно уметь находить $T_m(r)$ для малых объектов. Такими объектами могут быть как отдельные наночастицы сферической формы, так и тонкие пленки. При нахождении этой зависимости можно воспользоваться термодинамическим методом.

В литературе имеются соотношения, которые описывают искомую зависимость $T_m(r)$. Среди них достаточно популярной формулой является уравнение Гиббса-Томсона (Gibbs-Thomson equation) или просто формула Томсона [4, 62, 63], которая имеет следующий вид:

$$\frac{T_m(r) - T_\infty}{T_\infty} = \frac{\Delta T}{T_\infty} = -\frac{2\sigma_\infty \nu_\infty}{r \cdot \Delta H_\infty}, \quad (1.17)$$

где σ_∞ – ПН, которое относится к плоской границе раздела твердое тело – жидкость,

ν_∞ – молярный объем твердой (α) фазы,

ΔH_∞ – теплота (на моль) плавления макроскопического образца,

r – радиус наночастицы.

В 1909 г. Павловым была опубликована работа, в которой он использовал термодинамическую модель для объяснения размерной зависимости $T_m(r)$ [64, 65]. В этой работе впервые было получено уравнение нахождения $T_m(r)$ для малых частиц, имеющих сферическую форму. Однако на сегодняшний день данная модель применяется не только для наночастиц, но и для других наноструктур, например для частиц, имеющих призматическую форму или нанопроволок. Также

после своей модификации данная термодинамическая модель была применена для того, чтобы объяснить процесс плавления наночастиц, которые были нанесены на поверхность и частиц, которые находились в матрице и были подвергнуты процессу перегрева. Как следует из модели Павлова, температура плавления T_m уменьшается по мере уменьшения размера r наночастиц. Также необходимо отметить линейный характер искомой зависимости $T_m(r)$ по отношению к $1/r$ или $1/d$, если d является диаметром частицы. Тогда выполняется соотношение

$$\frac{T_m(r)}{T_\infty} = 1 - \frac{\beta}{r}, \quad (1.18)$$

где T_∞ – температура плавления массивного образца,

β – const, зависящая от свойств материала частицы,

$T_m(r)$ – искомая температура плавления сферической наночастицы в зависимости от ее размера.

В 1954 г. было получено первое экспериментальное подтверждение модели, разработанной Павловым [68]. Потом появилось достаточно много экспериментов и теорий, которые применялись для объяснения процессов плавления объектов малых размеров [69-71].

Так, в работах [72-74] были предложены выражения для нахождения $T_m(r)$ для твердых частиц (формула (1.19)) и частиц, покрытых слоем расплава (формула (1.20))

$$T_m(r) = T_\infty \left\{ 1 - \frac{2}{\rho_T H_\infty \cdot r} \left[\sigma_T - \sigma_{\text{ж}} \left(\frac{\rho_T}{\rho_{\text{ж}}} \right)^{2/3} \right] \right\}, \quad (1.19)$$

$$T_m(r) = T_\infty \left\{ 1 - \frac{2}{\rho_T H_\infty} \left[\frac{\sigma_{\text{ТЖ}}}{r - \delta} + \frac{\sigma_{\text{ж}}}{r} \left(1 - \frac{\rho_T}{\rho_{\text{ж}}} \right) \right] \right\}, \quad (1.20)$$

где σ_T и $\sigma_{\text{ж}}$ – ПН твердой и жидкой фазы,

$\sigma_{\text{ТЖ}}$ – МН,

ρ_T и $\rho_{\text{ж}}$ – плотности твердой и жидкой фазы,

δ – толщина расплава, покрывающего частицу (*skin layer*).

Для того чтобы найти параметр δ , необходимо учитывать ряд факторов, влияющих на состояние термодинамического равновесия, среди которых необходимо отметить гетерофазные флуктуации. В этом случае для нахождения искомой зависимости $T_m(r)$ необходимо воспользоваться соотношением (1.20). При этом процесс плавления наночастиц будет иметь случайный характер.

Формула Томсона (1.17) позволяет найти размерную зависимость температуры плавления системы, состоящей из твердой однородной частицы, которая находится в собственном расплаве в условиях равновесия этой частицы с расплавом. В работах [75, 76] было предложено выражение для $T_m(r)$ с учетом метастабильного характера между кристаллическим ядром и оболочкой кристалла, которое имеет вид

$$T_m(r) = T_\infty \left\{ 1 + \frac{\frac{2}{r} \left[\sigma_{ж} (\nu_{ж} - \nu_T) - \frac{5}{3} \nu_T \sigma_{ТЖ} \right]}{H_\infty - \frac{2T_\infty}{r} \left[(\nu_{ж} - \nu_T) \left(\frac{d\sigma_{ж}}{dT} \right) - \frac{5}{3} \nu_T \left(\left(\frac{d\sigma_T}{dT} \right) - \left(\frac{d\sigma_{ж}}{dT} \right) \right) \right]} \right\}, \quad (1.21)$$

где ν_T и $\nu_{ж}$ – удельные объемы твердой фазы (наночастицы) и жидкой фазы.

С использованием (1.19-1.21) были найдены температуры плавления наночастиц Sn в зависимости от их размера. Также сравнение результатов расчетов по (1.20) и эксперимента [77] показали хорошее согласие.

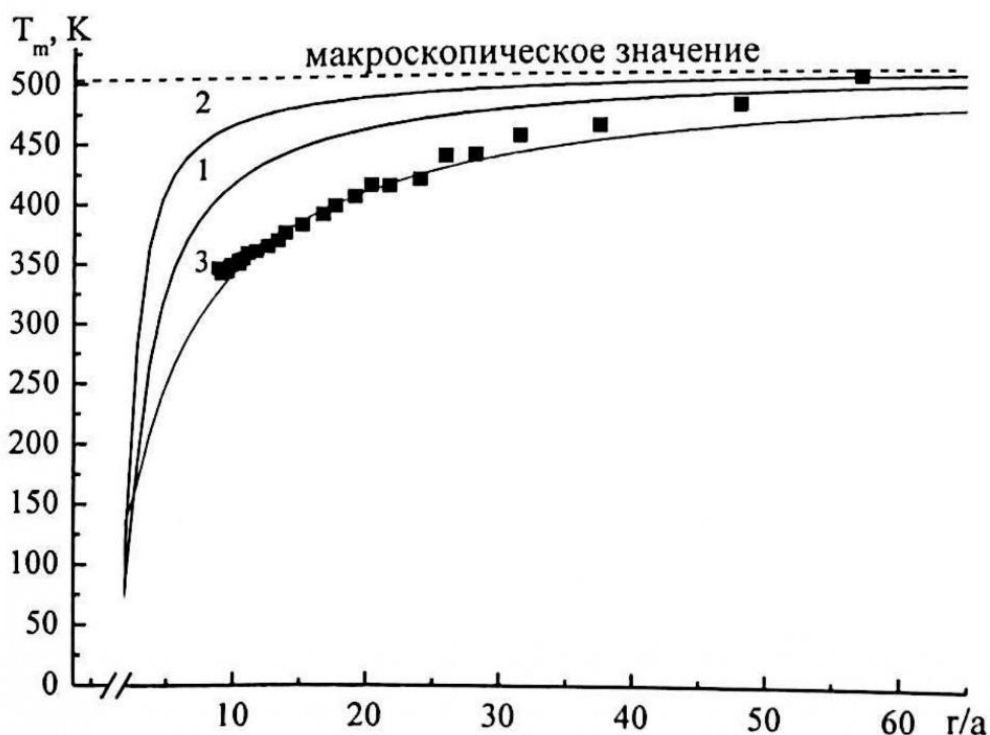


Рисунок 1.9 – Размерные зависимости температуры плавления наночастиц Sn (Расчет: 1 – (1.19), 2 – (1.20), 3 – (1.20); эксперимент – ■) [78]

Однако система кристаллическое ядро – оболочка расплава находится в неравновесном состоянии и является метастабильной. Если учесть эти обстоятельства, то погрешность между экспериментом [78] и результатами расчетов размерной зависимости температуры плавления по формуле (1.17) становится меньше. В связи с этим, авторы [75, 76] утверждают, что метастабильность исследуемой системы ядро – оболочка расплава не может быть причиной нелинейного характера зависимости $T_m(1/r)$, т.е. зависимости температуры плавления от кривизны. В качестве такой причины авторы называют размерные зависимости $\sigma(r)$ и $T_m(r)$, а также такую величину, как толщина скин-слоя δ .

Рассмотрим существующие механизмы (или модели) плавления, которые имеются на сегодняшний день.

На рис. 1.10 (а) представлена модель №1, которая носит название модели гомогенного плавления. В процессе реализации такого механизма плавления не

наблюдается предварительного плавления объекта, например наночастицы. Т.е. в этом случае, такая частица в твердом состоянии находится в равновесии с такими же расплавленными наночастицами. В этом случае T_m наночастицы определяется с помощью соотношения (1.22) [64, 79]

$$\frac{T_m(r)}{T_\infty} = 1 - \frac{2v_T}{\Delta H_\infty} \left\{ \sigma_T - \sigma_{\text{ж}} \left(\frac{\rho_T}{\rho_{\text{ж}}} \right)^{2/3} \right\} \frac{1}{r} = 1 - \frac{\beta_1}{r}, \quad (1.22)$$

где $\beta_1 = 2v_T(\Delta H_\infty)^{-1}[\sigma_T - \sigma_{\text{ж}}(\rho_T/\rho_{\text{ж}})^{2/3}]$.

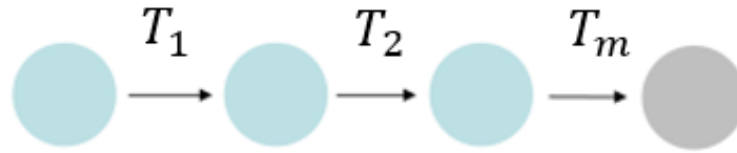
Модель №2 – образование поверхностного жидкого слоя перед плавлением. Этот механизм плавления представлен на рис. 1.10 (б). В процессе его реализации жидкий поверхностный слой образуется при условии, когда текущая температура наночастицы вокруг твердого ядра меньше ее температуры плавления, т.е. $T < T_m$. При этом пока нанообъект не перейдет полностью в жидкое состояние при T_m , данный слой не изменится. Тогда искомое значение $T_m(r)$, согласно [80], можно найти по формуле:

$$\frac{T_m(r)}{T_\infty} = 1 - \frac{2\sigma_{\text{ТЖ}}v_T}{H_\infty(r-\delta)} = 1 - \frac{\beta_2}{r-\delta}. \quad (1.23)$$

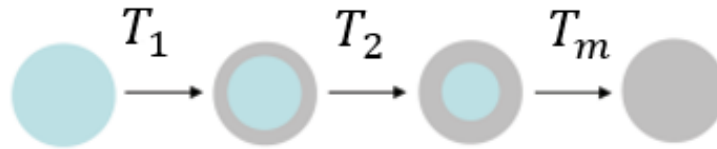
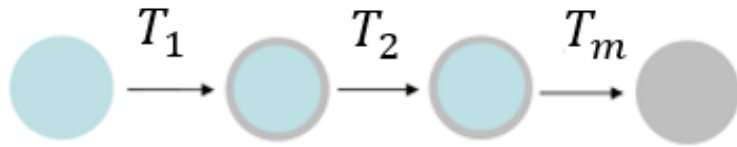
В этом случае искомая зависимость $T_m(1/r)$ имеет не линейный характер. При этом, следуя (1.23), можно увидеть более быстрое изменение T_m по отношению к $1/r$.

Модель №3 (рис. 1.10 (в)) – зарождение и рост жидкой фазы. Согласно данной концепции первичным является процесс образования жидкой фазы в виде поверхностного слоя. Изначально этот слой является достаточно тонким, но по мере увеличения температуры, такая фаза начинает расти вглубь, т.е. происходит процесс плавления поверхности. В этом случае для нахождения T_m можно воспользоваться выражением из работ [81-83]. Оно имеет вид:

$$\frac{T_m(r)}{T_\infty} = 1 - \frac{3v_T}{\Delta H_\infty} \left\{ \sigma_T - \sigma_{\text{ж}} \left(\frac{\rho_T}{\rho_{\text{ж}}} \right)^{1/2} \right\} \frac{1}{r} = 1 - \frac{\beta_3}{r}. \quad (1.24)$$



а) Гомогенное плавление

б) Твердое ядро и жидкий поверхностный слой.
Зарождение жидкого поверхностного слоя и его роств) Твердое ядро с расплавленным поверхностным слоем.
Плавление с тонким жидким поверхностным слоем

$$T_1 < T_2 < T_m$$

Рисунок 1.10 – Модели процесса плавления наночастиц [80]

Выражения (1.22) и (1.24) показали, что в первой и второй моделях плавления зависимость $T_m(1/r)$ носит линейный характер. При этом отличаются только значения параметра перед аргументом $(1/r)$. Для анализа экспериментальных данных в работах [72, 84, 85] использовали выражение (1.23). Величина « σ_T » выступает в роли подгоночного параметра. В соотношениях (1.22) – (1.24) имеются коэффициенты $\beta_1, \beta_2, \beta_3$, которые связаны через соотношение $\sigma_{ТЖ} = \sigma_T - \sigma_{Ж}$.

Соотношения (1.22), (1.23) и (1.24) можно записать в виде одного выражения (1.25), как это делается в работах [80, 84]

$$1 - \frac{T_m(r)}{T_\infty} = \frac{z\beta}{r - \delta}, \quad (1.25)$$

где $\beta = v_T / [\Delta H_\infty (\sigma_T - \sigma_{Ж})]$.

В соотношении (1.25) фигурирует параметр z , который принимает разные значения в зависимости от механизма плавления. Так, $z=3$ для двух моделей (№1 и №2). Для модели №3 эта величина принимает значение $z=2$.

Для параметра δ в соотношении (1.25) выполняются следующие условия:

- 1) $\delta > 0$ – для модели плавления с образованием поверхностного жидкого слоя,
- 2) $\delta = 0$ – для двух других моделей плавления.

Особое место в теории плавления малых частиц занимают работы, где описываются механизмы плавления с применением критерия Линдемана (Lindemann criterion) [85]. Как уже отмечалось выше, β может быть получен с помощью подгонки соотношения (1.25) под экспериментальные данные. Чтобы обойти этот момент, лучше использовать критерий плавления Линдемана, который позволяет обойтись без подгоночных параметров [86, 87].

Следуя теории Линдемана, плавление начнет происходить в тот момент, когда среднее квадратическое смещение атомов γ от положения равновесия будет равно критической величине γ_m . Это условие можно записать в виде неравенства $\gamma \geq \gamma_m$, где $\gamma_m = \xi \cdot a$, ξ – коэффициент пропорциональности, соответствующей долям межатомного расстояния, a – среднее межатомное расстояние [85]. Процесс плавления начнет происходить при выполнении следующего условия

$$\gamma \geq \xi \cdot a. \quad (1.26)$$

Коэффициент ξ , фигурирующий в соотношении (1.26), зависит от типа кристаллической решетки наночастицы [86]. Так, авторы [85] находят среднее межатомное расстояние через объем атома V_a . Такой подход позволяет уменьшить зависимость коэффициента ξ от параметров решетки. Следуя [85], атомный объем наночастицы можно найти, как $V_a = (\pi a^3)/6$.

Впервые применение критерия Линдемана для нахождения размерной зависимости $T_m(r)$ можно найти в работах [85, 87-89]. Так, в [85] для размерной зависимости температуры плавления предлагается следующее соотношение

$$T_m(r) = T_\infty \exp \left[\frac{1-\lambda}{r/3h-1} \right], \quad (1.27)$$

где h – толщина монослоя,

λ – подгоночный параметр.

Авторы [85] отмечают, что для частицы сферической формы $r = 3h$. Это означает, что все атомы становятся поверхностными. При этом отношение среднеквадратичных смещений атомов на поверхности и в объеме наночастицы и есть величина λ , которая является подгоночным параметром.

При проведении литературного обзора, можно найти достаточно много работ, где предлагаются эмпирические соотношения для нахождения $T_m(r)$ [90, 91]. В [92] авторы считают, что характер температурной зависимости, а именно уменьшение T_m в зависимости от размера частицы r , можно объяснить уменьшением среднего значения 1-го координационного числа, что наблюдается в результате плавления. В работе [92] было получено выражение для искомой зависимости $T_m(r)$ с учетом критерия Линдемана. Оно записывается в виде:

$$T_m(z_1^{(nano)}) = T_\infty \frac{z_1^{(nano)}}{z_1^{(\infty)}}, \quad (1.28)$$

где $z_1^{(nano)}$ и $z_1^{(\infty)}$ – средние значения 1-го координационного числа для наночастицы и для макрофазы.

Необходимо отметить, что все модели в которых использовался критерий плавления Линдемана, относятся к динамическим моделям [93]. При этом для всех моделей можно отметить общий момент – это факт зависимости средней по объему наночастицы амплитуды тепловых колебаний атомов от его характерного размера. В некоторых работах [81] отмечается, что на механизм протекания процесса плавления может влиять факт отклонения формы частиц от равновесной. Также на механизм плавления могут повлиять флуктуации. И тогда давление в жидкой фазе изменится на величину поправки Лапласа, которую необходимо учитывать. Кроме этого, из-за процесса плавления возникнет разность между плотностями в жидкой и твердой фазах. В работе [81] было предложено выражение для нахождения искомой зависимости $T_m(r)$

$$T_m(r) = T_\infty \left\{ 1 - \frac{2}{\rho_T H_\infty} \left[\frac{\alpha \sigma_{TJ} v_T}{r - \beta \delta^*} + \left(\frac{\sigma_{JK}}{r} + \frac{\Delta p}{2} \right) (v_T - v_{JK}) \right] \right\}, \quad (1.29)$$

где Δp – поправка Лапласа или это есть изменение давления в жидкости,

α, β – специфические параметры, отвечающие за неравномерность огранки кристаллов и анизотропию их поверхностной энергии,

δ^* – характеристическая толщина поверхностного слоя.

Кроме моделей, основанных на применении критерия Линдемана, существуют также вакансионные модели плавления. Одной из первых таких моделей является модель Френкеля [94], предложенная еще в 1972 г. Согласно этой модели, при приближении к температуре плавления наблюдается рост числа вакансий в наночастице. Этот процесс получил название *вакансионного размерного эффекта*. При его возникновении наблюдается уменьшение энергии образования вакансий на величину поверхностной энергии наночастицы. Это изменение энергии можно найти, используя следующее соотношение

$$\Delta E_v = \frac{3\sigma\Omega}{r}, \quad (1.30)$$

где Ω – атомарный объем.

Уменьшение энергии образования вакансий ΔE_v при уменьшении размера наночастиц r приводит к уменьшению температуры плавления наночастицы T_m .

1.2.2. Экспериментальные исследования плавления частиц малых размеров

Параллельно с теоретическим изучением размерной зависимости температуры плавления, в течение длительного времени ведутся экспериментальные исследования по данному направлению. Впервые экспериментально влияние размера на T_m было обнаружено М. Такаги (М. Takagi) в 1954 г. По результатам этих исследований была опубликована работа [95], где изучалась зависимость $T_m(r)$ для пленок свинца, олова и висмута, имеющих толщину 5 нм. Температура плавления T_m находилась по дифракции рефлексов от кристаллического состояния. В

результате было установлено, что $T_{пл}$ понизилась на 31 К (для Pb), 30 К (для Sn) и 23 К (для Bi).

В работе [96] изложены результаты опытов, полученные электронографически для частиц Cu, Al, Au и Ge в высоком вакууме. Такой же электронографический метод применялся авторами [97] для изучения размерной зависимости температуры плавления тонких пленок индия.

В работе [98] для изучения температуры плавления микрокристаллов использовали метод микродифракции. T_m самых больших кристаллов определялась по исчезновению рефлекса в твердом состоянии. Было установлено, что температура плавления уменьшается с уменьшением размера частиц. При этом полученный экспериментальный результат по $T_m(r)$ совпал с теоретическими расчетами, выполненными по формуле Томсона (1.17). Полученные экспериментальные данные удовлетворяли линейной зависимости понижения $T_{пл}$ от $(1 / r)$, где r – размер частицы. Однако данный метод микродифракции имеет ряд недостатков, среди которых можно отметить два наиболее главных, связанных с явлением дисперсии. Так, первый недостаток относится к дисперсии распределения частиц по размерам. Она наблюдается в островковых пленках при увеличении среднего размера частиц. Второй связан с дисперсией частиц, которая имеет место быть в образце. Итогом такой дисперсии является полное исчезновение рефлексов от кристаллического состояния. Однако этот эффект наблюдается не на всем температурном интервале, а только там, где ширина температурного диапазона увеличивается при одновременном уменьшении размера наночастиц в островковой пленке. В результате, полученная зависимость $T_m(r)$ получается недостаточно точной.

В работе [74] было установлено, что искомая зависимость $T_m(1 / r)$ для наночастиц свинца не является линейной. Авторы считают, что причина такой нелинейности заключается в том, что когда температура приближается к T_m , то на поверхности наночастицы начинает образовываться жидкий поверхностный слой, имеющий толщину δ . По соотношению (1.23) можно произвести оценку этого параметра. В данном случае температура плавления кристаллической наночастицы

была эквивалентна температуре плавления ядра этой же частицы, которая находилась в окружении жидкого поверхностного слоя.

Авторы [99] нелинейный характер зависимости $T_m(1/r)$ объясняют фактом роста поверхностной энергии на границе жидкость-кристалл при понижении температуры. В работах Скрипова с сотрудниками [81, 100] такая нелинейная зависимость $T_m(1/r)$ объяснялась влиянием флуктуаций на фазовое состояние кристаллических наночастиц.

Проведя исследования размерной зависимости температуры плавления различных нанообъектов с помощью электронографического метода, было установлено, что размерный эффект T_m от $1/r$ выражен сильнее в сравнении с теоретическими результатами, полученными с использованием формулы Томсона (1.17). При этом во всех работах подтверждался нелинейный характер зависимости температуры плавления от кривизны поверхности наночастицы. Таким образом, можно сделать вывод об общем характере зависимости $T_m(1/r)$ для всех экспериментально исследуемых металлических наночастиц.

Кроме электронографических и электрономикроскопических методов исследования процесса плавления, которые получили свое бурное развитие в конце XX века, в настоящее время интенсивно развиваются и другие экспериментальные методы исследования температуры плавления микрочастиц [55, 101 - 103]. Среди них можно отметить рентгеновскую дифрактометрию и микроскопию, оптические методы, метод сканирующей нанокалориметрии и др.

При плавлении твердого нанокристалла его разные грани могут плавиться при разных температурах [104]. По этой причине для одного и того же вещества очень часто получаются разные размерные зависимости $T_m(1/r)$.

Если частицы находятся на некоторой подложке, то очень часто температура плавления зависит от материала подложки, что может также влиять на общий размерный эффект температуры плавления исследуемых наночастиц. В литературе имеется достаточное количество работ, посвященных данному эффекту. Например, в [105-108] было показано, что материал подложки значительно влияет на температуру плавления наночастиц, которые на ней находятся. Одна из причин

такого явления состоит в том, что энергия взаимодействия материала подложки и исследуемого нанобъекта имеют разные значения [109].

И так, проведенный в данном параграфе литературный обзор экспериментальных методов исследования размерной зависимости температуры плавления, продемонстрировал факт ее понижения для металлических наночастиц и нанокластеров с уменьшением их размера.

1.3. Основные методы исследования энтропии и теплоты плавления наночастиц

1.3.1. Влияние размерного фактора на энтропию плавления дисперсных частиц

Для наилучшего понимания процесса плавления наночастиц необходимо рассмотреть влияние размерного фактора на энтропию плавления, т.е. установить зависимость $\Delta S_m(r)$. Эта задача очень важна для прогнозирования оптимальных размеров нанобъектов. Также знание такой зависимости позволяет установить наиболее пригодный температурный интервал для создания нанокристаллических рабочих элементов. Как известно, энтропию плавления нельзя измерить экспериментально напрямую, как температуру или поверхностное натяжение. Ее экспериментальное значение определяют по соотношению

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T_m}, \quad (1.31)$$

где ΔH_m – молярная теплота.

Стоит отметить, что исследований, посвященных изучению $\Delta S_m(r)$, значительно меньше, чем по изучению размерных эффектов других теплофизических характеристик. Так, в достаточно большой по объему монографии [62], посвященной рассмотрению размерных эффектов в наноматериалах, очень сжато было рассмотрено поведение энтропии канонического и микроскопического ансамбля. Также к подобной задаче многие

авторы обращались при исследовании размерной зависимости теплоты или энтальпии различных фазовых переходов.

В [110], а также в [111] было показано, что колебательная составляющая энтропии плавления макроскопического кристалла $S_{vib}(\infty)$ зависит от температуры его плавления $T_m(\infty)$,

$$S_{vib}(\infty) = \frac{3k}{2} \ln \left\{ T_m(\infty) \left[\frac{C_s(\infty)}{C_l(\infty)} \right]^2 \cdot \left[\frac{(\pi^4/6N_A)^3}{M} \right] \right\}, \quad (1.32)$$

где $C_s(\infty)$ и $C_l(\infty)$ – соответственно, скорости распространения ультразвука в макроскопическом кристалле и его расплаве,

M – молярная масса,

N_A – число Авогадро,

k – константа Больцмана.

Таким образом, зависимость колебательной составляющей энтропии плавления $S_{vib}(r)$ от температуры плавления $T_m(r)$ для сферической наночастицы радиусом r , может быть получена, как обобщение уравнения (1.32) и записана в виде

$$S_{vib}(r) - S_{vib}(\infty) = \frac{3k}{2} \ln \left\{ \frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} \left[\frac{C_s(r)/C_l(r)}{C_s(\infty)/C_l(\infty)} \right]^2 \right\}, \quad (1.33)$$

где $C_s(r)$ и $C_l(r)$ – скорости распространения ультразвука в кристаллической наночастице и ее расплаве соответственно.

Вместо того, чтобы рассматривать отношение $C_s(r)/C_l(r)$, заменим его на отношение аналогичных величин, но для макроскопического случая, т.е. на $C_s(\infty)/C_l(\infty)$. Тогда соотношение (1.33) примет вид

$$S_{vib}(r) - S_{vib}(\infty) = \frac{3k}{2} \ln \left[\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} \right]. \quad (1.34)$$

Последнее соотношение показывает, что размерная зависимость колебательной составляющей энтропии плавления $S_{vib}(r)$ определяется размерной зависимостью температуры плавления $T_m(r)$, которая может быть получена, например, как в [85, 112]

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \exp \left[-\frac{\alpha - 1}{r/r_0 - 1} \right]. \quad (1.35)$$

Подставляя соотношение (1.34) в (1.33), получается достаточно простое выражение для размерной зависимости колебательной составляющей энтропии плавления наночастицы

$$S_{vib}(r) = S_{vib}(\infty) - \frac{3k}{2} \cdot \frac{\alpha - 1}{r/r_0 - 1}, \quad (1.36)$$

где $r_0 = 3h$ – размер частицы, все атомы которой находятся на ее поверхности, h – диаметр атома,

α – это *const*, зависящая от материала кристалла. Она может быть выражена через $S_{vib}(\infty)$.

В [112] исследовались предельные случаи, когда $S_{vib}(r) \rightarrow 0$ и $r \rightarrow 2r_0$, т.к. степень упорядочения для α можно получить в виде следующего соотношения

$$\alpha = \frac{2S_{vib}(\infty)}{3k} + 1. \quad (1.37)$$

Исключая параметр α из выражения (1.35) с помощью (1.37), и учитывая, что энтропия плавления металлических частиц имеет в основном колебательную природу [111], получаем достаточно простое соотношение для размерной зависимости энтропии плавления наночастиц

$$\frac{S_m(r)}{S_m(\infty)} = 1 - \frac{1}{(r/r_0 - 1)}. \quad (1.38)$$

Выражение (1.38) не требует никаких подгоночных параметров и следовательно, по нему можно проводить расчеты, если имеется набор экспериментальных данных по $S_m(r)$.

В работе [113] были проведены расчеты по соотношению (1.38) для алюминиевых наночастиц, а также частиц олова. Авторы также провели сравнение полученных численных расчетов с экспериментом [115, 116]. Результаты такого сравнения показаны на рис.1.11 и 1.12. Как видно из этих рисунков, теоретические расчеты, выполненные по формуле (1.38), согласуются с экспериментальными наблюдениями, которые демонстрируют уменьшение энтропии плавления с

уменьшением размера. Авторы [113] объясняют эту тенденцию двумя причинами. Во-первых, доля атомов на поверхности нанокристалла увеличивается с уменьшением размера и, следовательно, его энтропия $S_c(r)$, увеличивается с уменьшением размера. На пределе $2r_0$, значение $S_c(r)$ равно энтропии жидкой частицы того же размера $S_l(r)$, т.е. $S_m(2r_0) = 0$, как уже упоминалось выше [112]. Во-вторых, возможно, зависимость $S_l(r)$ намного слабее, чем $S_c(r)$. Следовательно, $S_m(r)$ уменьшается с уменьшением размера. При этом полученные значения для $S_m(r)$ меньше, чем прогнозируемые значения для $r < 20$ нм.

В работе [118] были предложено следующее выражение для энтропии плавления

$$S_m(r) = S_m(\infty) + \frac{3}{2} R \ln \frac{T_m(r)}{T_m(\infty)}, \quad (1.39)$$

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = 1 - (1-q) \frac{2D_0}{D + D_0}, \quad (1.40)$$

где D_0 – диаметр при расположении всех атомов на поверхности наночастицы,

D – реальный (или собственный) диаметр частицы,

q – параметр, равный отношению координационного числа на поверхности к координационному числу в объеме,

R – универсальная газовая постоянная.

Необходимо отметить, что трактовка величины D_0 проводилась по-разному [118 - 120]. Например, в работе [119] под двойным значением этого параметра $2D_0$ понимался минимальный размер частицы, когда начинают исчезать структурные различия между жидкой и твердой фазой. В этом случае D_0 – это размер, при котором разность между энтальпией и энтропией равна нулю для массивной фазы. В некоторых других работах вместо параметра D_0 используют радиус наночастицы r_0 . Тогда свойства такой дисперсной частицы будут абсолютно идентичны свойствам массивного образца. Соответственно, в уравнении (1.38) необходимо заменить D/D_0 на r/r_0 для наночастиц сферической формы [113].

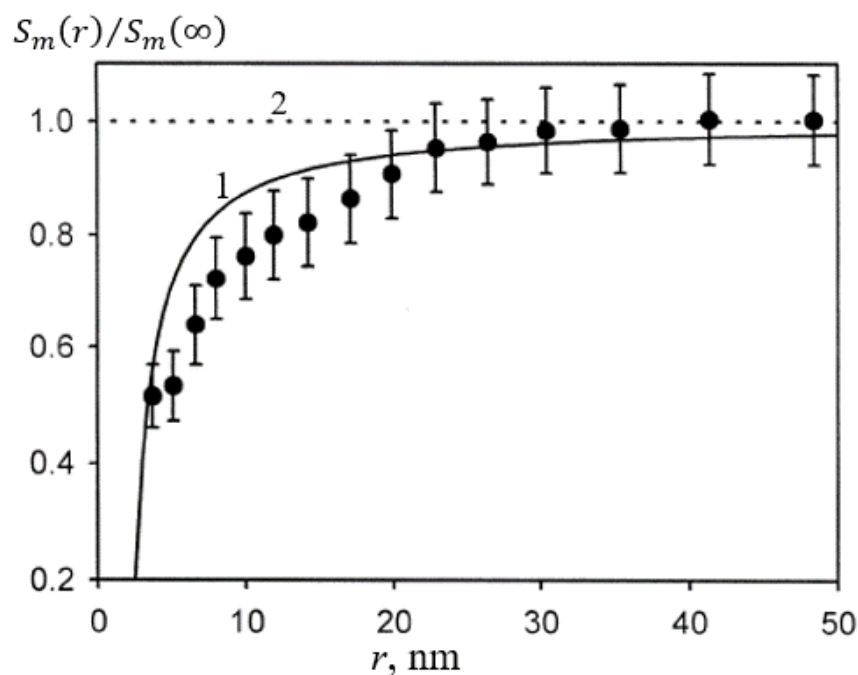


Рисунок 1.11 – Размерная зависимость энтропии плавления наночастиц Sn
(1 – расчет по (1.38) [113], 2 – для макроскопического кристалла,
● – эксперимент [115])

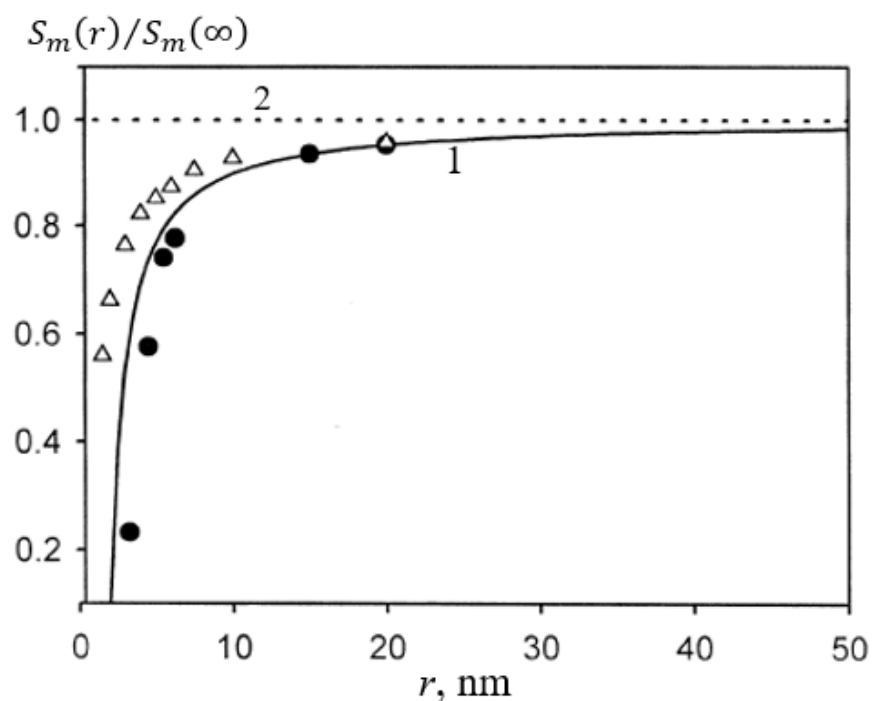


Рисунок 1.12 – Размерная зависимость энтропии плавления наночастиц Al
(1 – расчет по (1.38) [113], 2 – для макроскопического кристалла,
● – эксперимент [116], Δ - расчет [117])

Авторы [121] занимались изучением размерных зависимостей различных свойств твердых частиц нанометрового размера. Среди таких свойств они рассматривали размерную зависимость энтропии плавления. Для этого они вводят специальный параметр χ , который зависит от формы наночастицы. Авторы находят его как $\chi = S_1/S$, где S – площадь поверхности сферической наночастицы с радиусом R . Она находится по формуле $S = 4\pi R^2$. Величина S_1 – площадь поверхности несферической частицы, приведенная к эквивалентной сферической форме с радиусом r при сохранении того же объема.

Кроме χ , отвечающего за форму нанообъекта, необходимо вести параметр γ , который будет учитывать релаксационные процессы. Он определяется, как отношение числа связей атома на поверхности к числу связей в объеме массивного образца. Значения γ находятся в интервале $0 \leq \gamma \leq 1$. Были рассмотрены случаи, когда γ принимает значения 0, $1/4$, $1/2$ и $3/4$.

Для расчета размерной зависимости энтропии плавления авторы [121, 122] предлагают соотношение

$$S_m(r) = S_m(\infty) + \frac{3}{2} R \ln \left(1 - \gamma \frac{N}{n} \right), \quad (1.41)$$

где $N/n = (4\chi r)/R$.

С учетом значений N/n для случаев наночастиц сферической, тетрагональной, гексагональной и октаэдрической форм, а также для пленки, соотношение (1.41) записывается в виде следующих выражений (1.42) - (1.46)

$$S_m(r) = S_m(\infty) + \frac{3}{2} R \ln \left(1 - \gamma \frac{4d}{D} \right), \quad (1.42)$$

$$S_m(r) = S_m(\infty) + \frac{3}{2} R \ln \left(1 - \gamma \frac{4\sqrt{6}d}{a} \right), \quad (1.43)$$

$$S_m(r) = S_m(\infty) + \frac{3}{2} R \ln \left(1 - \gamma \frac{4d}{a} \right), \quad (1.44)$$

$$S_m(r) = S_m(\infty) + \frac{3}{2} R \ln \left(1 - \gamma \frac{2\sqrt{6}d}{a} \right), \quad (1.45)$$

$$S_m(r) = S_m(\infty) + \frac{3}{2} R \ln \left(1 - \gamma \frac{4d}{3D} \right), \quad (1.46)$$

где a и d – параметры элементарной ячейки, D – диаметр частицы.

Результаты расчетов по формулам (1.42) - (1.46) для Al, представлены на рис.1.13. В этой же работе [121] для наночастиц Al была рассчитана зависимость энтропии плавления от диаметра при разном количестве связей атома на поверхности и в объеме (рис.1.14).

В работе [121] также были рассчитаны $S_m(r)$ для наночастиц олова, индия, меди. Для всех частиц качественный характер изменения искомой зависимости остается одинаковым – энтропия плавления уменьшается монотонно при уменьшении размера наночастицы. Результаты проведенных расчетов достаточно удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, имеющимися в литературе.

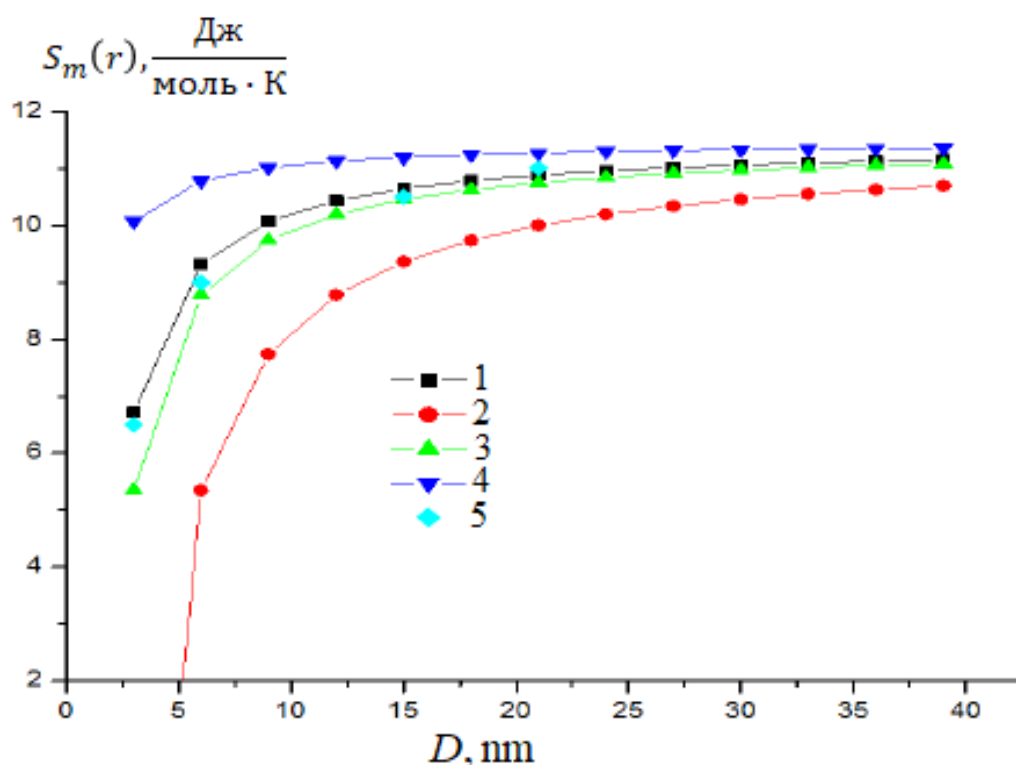


Рисунок 1.13 – Размерная зависимость энтропии плавления наночастиц Al разной формы [121] (1–сферическая, 2– тетрагональная, 3 – октаэдрическая, 4 – пленка);
5– эксперимент [116]

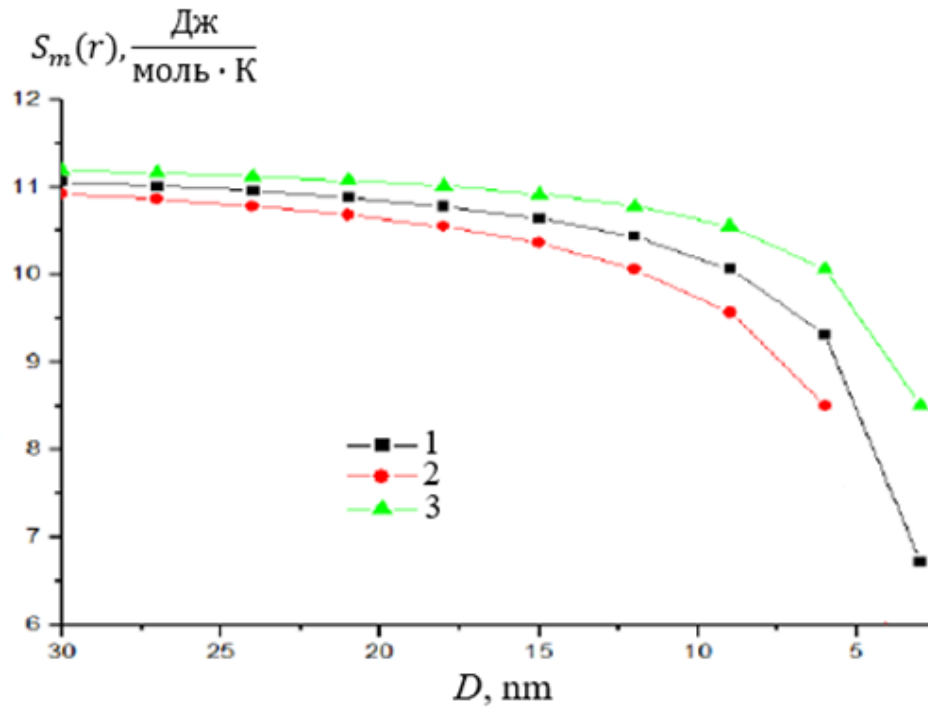


Рисунок 1.14 – Зависимость энтропии плавления наночастиц Al от диаметра при различных значениях параметра релаксации γ [121]
 $(1 - \gamma = 0,5; 2 - \gamma = 0,75; 3 - \gamma = 0,25)$

В работе [123], исходя из формулы, предложенной в [111], было получено следующее уравнение для зависимости $S_m(D)$, где D – диаметр частицы

$$S_m(D) = S_\infty + \frac{3}{2} R \ln \left(1 - \frac{p}{D} \right), \quad (1.47)$$

где $p = -[\pi N_A d^4 b]/S_\infty$,

d – диаметр атома,

b – константа, характеризующая материал наночастицы ($b < 0$),

S_∞ – энтропия плавления массивного образца.

Результаты расчетов с использованием уравнения (1.47) в работе [123] не приведены. Можно предположить, что они будут мало отличаться от результатов, полученных по формуле (1.39), выполненными авторами в [118].

Достаточно интересными являются результаты, полученные в работах [124, 125]. Коллектив авторов данных работ с помощью атомистического

моделирования находил размерные зависимости энтропии плавления (ΔS_m) и кристаллизации (ΔS_c) монометаллических наночастиц. В частности, в [124] с использованием методов молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК) были определены зависимости $\Delta S_m(r)$ и $\Delta S_c(r)$ для наночастиц Cu на основе анализа температурных и энтальпийных характеристик фазового перехода. Авторы рассмотрели различные теоретические подходы к оценке размерных зависимостей этих величин. В работе делается вывод о том, что размерная зависимость ΔS_m более выражена, чем соответствующая зависимость для ΔS_c . Данный факт в работе подтверждается использованием двух альтернативных методов атомистического моделирования – молекулярной динамики и Монте Карло. В работе [125] говорится о том, что поведение размерной зависимости энтропии плавления является сложным и неоднозначным. При этом, все термодинамические модели предсказывают, что ΔS_m наночастиц ниже соответствующего объемного значения ΔS_∞ . С ростом размера частиц значение энтропии плавления увеличивается и стремится к объемному значению, когда размер частиц стремится к бесконечности.

1.3.2. Теоретическое и экспериментальное изучение размерной зависимости теплоты плавления частиц в нанометровом диапазоне

На сегодняшний день достаточно хорошо исследованными являются размерные зависимости температуры плавления наночастиц и температуры фазового перехода. Так, имеется достаточно много научных исследований, результатами которых являются уравнения зависимости $T_m(r)$ для наночастиц. Все они были получены, исходя из квантовомеханических представлений, термодинамики и электронной теории (в §1.2 данной диссертации). Между тем, также важной задачей является нахождение размерной зависимости теплоты плавления $H_m(r)$, т.к. именно эта характеристика определяет многие возможности технологического применения металлических наночастиц. Первой пионерской работой по экспериментальному изучению размерной зависимости скрытой теплоты плавления наночастиц является работа [115]. В ней с помощью метода сканирующей нанокалориметрии и электронной микроскопии определялась зависимость $H_m(r)$ от размера наночастиц олова. Эти наночастицы были получены методом конденсации на инертную подложку SnN и имели размер 5 нм. В работе было установлено, что полученное значение теплоты плавления H_m составило менее 20% от аналогичного значения для массивных образцов (рис.1.15).

Такой же результат для наночастиц Sn, был получен в [126]. Авторы этой работы также наблюдали уменьшение теплоты плавления при одновременном уменьшении размера наночастиц Sn. С помощью метода калориметрии при одновременном понижении температуры находились размерные зависимости теплоты плавления. Было получено, что $H_m(r)$ имеет нелинейный характер.

В работе [127] был опубликован противоположный результат по сравнению с [126]. Ее авторы методом дифракции рентгеновских лучей для зависимостей $H_m(r)$ и $T_m(r)$ получили почти линейный характер. В эксперименте наночастицы In были конденсированы на подложку SnN и имели размеры от 1 до 10 нм. Была получена размерная зависимость скрытой теплоты плавления для этих частиц. Точно такая

же линейная зависимость для $H_m(r)$ была получена другими авторами в работе [128] для наночастиц Sn с помощью сканирующей калориметрии.

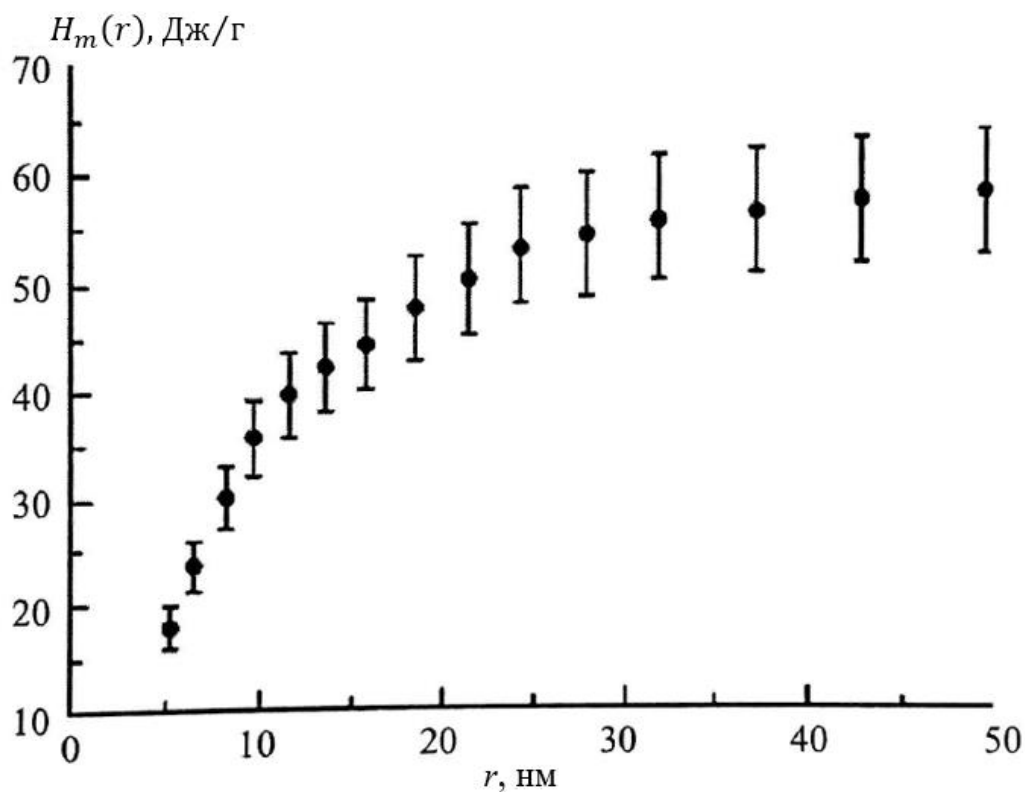


Рисунок 1.15 – Зависимость скрытой теплоты плавления от размера наночастиц Sn [115]

При изучении размерной зависимости теплоты плавления малых частиц также получили свое развитие многочисленные теоретические теории и модели, которые предлагали многие авторы. Например, в работе [128] использовалось достаточно простое эмпирическое соотношение для оценки размерных зависимостей некоторых термодинамических характеристик наночастиц, среди которых были температура и теплота плавления.

$$\frac{\Delta T_m}{T_m(\infty)} = \frac{\Delta H_m}{H_m(\infty)} = \dots, \quad (1.48)$$

где ΔT_m и ΔH_m — отклонения T_m и H_m от подобных величин $T_m(\infty)$ и $H_m(\infty)$ для макроскопического случая.

В своих исследованиях Юров В.М. получал подобия размерных зависимостей физических свойств твердых тел от их размера $A(r)$. Он предложил следующее выражение [129, 130]

$$A(r) = A_0 \left(1 - \frac{d}{r} \right), \quad (1.49)$$

где A_0 – некоторое физическое свойство макрообразца,

d – размерный параметр, отвечающий за толщину поверхностного слоя.

Из (1.49) следует, что при условии $r > d$, параметр d можно найти по формуле $d = 2\sigma v/RT$, где σ – ПН, v – молярный объем, T – температура, R – универсальная газовая постоянная.

При условии $r < d$ необходимо использовать соотношение

$$A(r) = A_0 \left(1 - \frac{d}{r+d} \right). \quad (1.50)$$

Следуя (1.50), для размерной зависимости теплоты плавления можно записать

$$H_m(r)/H_m(\infty) = T_m(r)/T_m(\infty) \left\{ 1 - [(r+\delta)/r_0 - 1]^{-1} \right\}, \quad (1.51)$$

где $r_0 = a(3-d)$,

a – эффективный атомный диаметр,

δ – толщина скин-слоя.

Интересно отметить, что соотношение (1.51) было использовано также для оценки теплоты кристаллизации по разработанной методике в работе [131].

В работе [115] вместе с результатами по экспериментальному определению $H_m(r)$, приводится также теоретическое соотношение для ее расчета в виде следующего закона

$$H_m(r) = H_m(\infty) \left(1 - \frac{t_0}{r} \right)^3, \quad (1.52)$$

где t_0 – подгоночный параметр, находимый из экспериментальных данных.

В докторской диссертации Сдобнякова Н.Ю. [132] были найдены размерные зависимости приведенных молярных теплот плавления и кристаллизации для нанокластеров Au, Cu, Al и Co, полученные методом МД. На рис.1.16 для примера приведены такие зависимости для кобальта, из которых видно, что они достаточно

хорошо аппроксимируются прямыми (N – число атомов в нанокластере). Тот же вид линейной зависимости наблюдается для всех рассмотренных монометаллических наночастиц. Тем не менее имеются и некоторые отличия. Так для наночастиц меди и кобальта наблюдается большее отклонение от прямолинейного закона, чем для золотых и алюминиевых частиц. При этом в [132] отмечается, что функционально вид размерных зависимостей $H_m(r)$ и $H_c(r)$ должен совпадать.

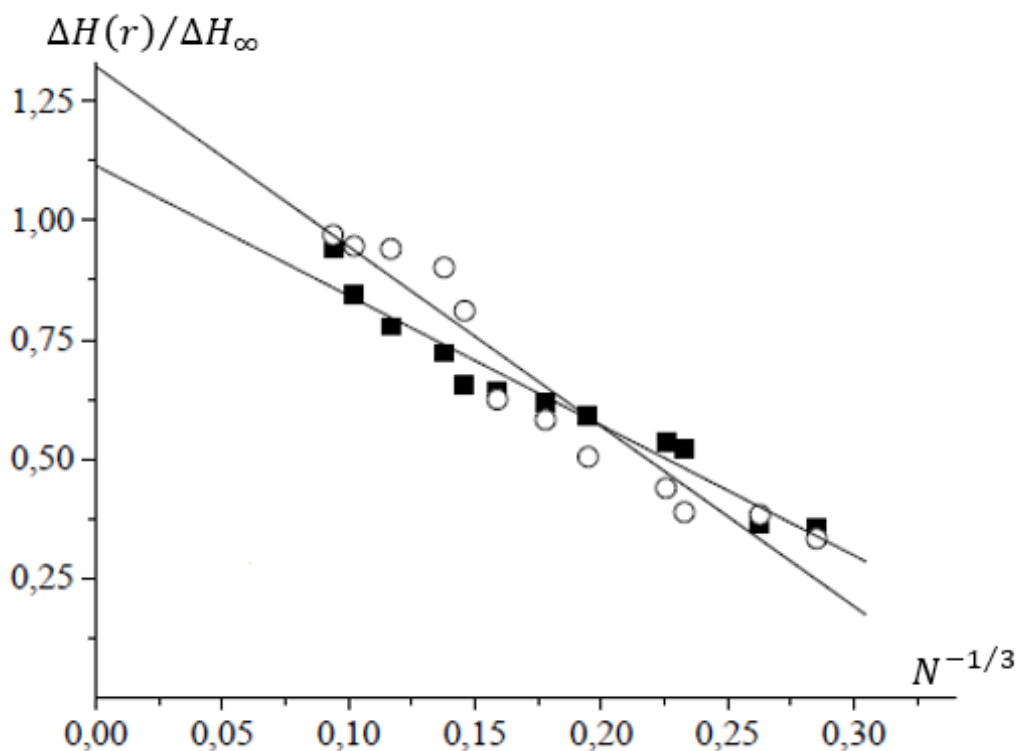


Рисунок 1.16 – Размерные зависимости приведенных теплот плавления (■) и кристаллизации (○) нанокластеров Co (метод МД) [132]

Методы МК и молекулярной динамики МД используется в работе [133] для обработки калорических зависимостей удельной внутренней энергии. Авторы оценивали размерные зависимости $H_c(r)$ и $H_m(r)$ по построенной петле гистерезиса плавления-кристаллизация. Полученные данные свидетельствуют о существенном уменьшении теплот фазовых переходов в наночастицах кобальта относительно макроскопической фазы. Авторы [133] сделали вывод, что

соотношения, подобные (1.52), не пригодны для описания поведения зависимостей $H_m(r)$ и $H_c(r)$ для металлических наночастиц Co.

Для решения задачи о нахождении размерных зависимостей теплот фазовых переходов используются не только методы атомистического моделирования, но и другие подходы, связанные с применением различных моделей и теорий. Возвращаясь к §1.3.1 данной диссертации, в которой описывалось влияние размерного фактора на энтропию плавления наночастиц, необходимо заметить, что $H_m(r)$ можно получить, используя соотношение

$$H_m(r) = T_m(r) \cdot S_m(r). \quad (1.53)$$

Так, в [121] найдено выражение для зависимости $H_m(r)$, которое было получено с использованием соотношений (1.41) и (1.53). Для размерной зависимости теплоты (энтальпии) плавления оно было представлено в виде

$$H_m(r) = \left[H_\infty + \frac{3R}{2} T_\infty \ln \left(1 - \gamma \frac{N}{n} \right) \right] \cdot \left(1 - \gamma \frac{N}{n} \right), \quad (1.54)$$

где T_∞ и H_∞ - температура и теплота плавления макроскопической фазы.

Далее авторы в [121], записывают (1.54) для наночастиц различной формы и получают соотношения, аналогичные (1.42) - (1.46), но только для теплоты плавления. Полученные по формуле (1.54) зависимости $H_m(r)$ для наночастиц Cu, имеющих разную форму, показаны на рис.1.17.

Абсолютно идентичным способом, т.е. с использованием (1.39) и (1.40) при учете связи между энтропией и теплотой плавления через соотношение (1.53), было найдено выражение для размерной зависимости теплоты (энтальпии) плавления в виде [118]

$$\frac{H_m(r)}{H_m(\infty)} = \left(1 - 2(1-q) \frac{D_0}{D + D_0} \right) \left(1 + \frac{3R}{2S_m(\infty)} \ln \left[1 - 2(1-q) \frac{D_0}{D + D_0} \right] \right). \quad (1.55)$$

По нему были проделаны численные расчеты для наночастиц In и Sn, которые продемонстрировали убывание искомой величины с уменьшением размера этих частиц (рис.1.18).

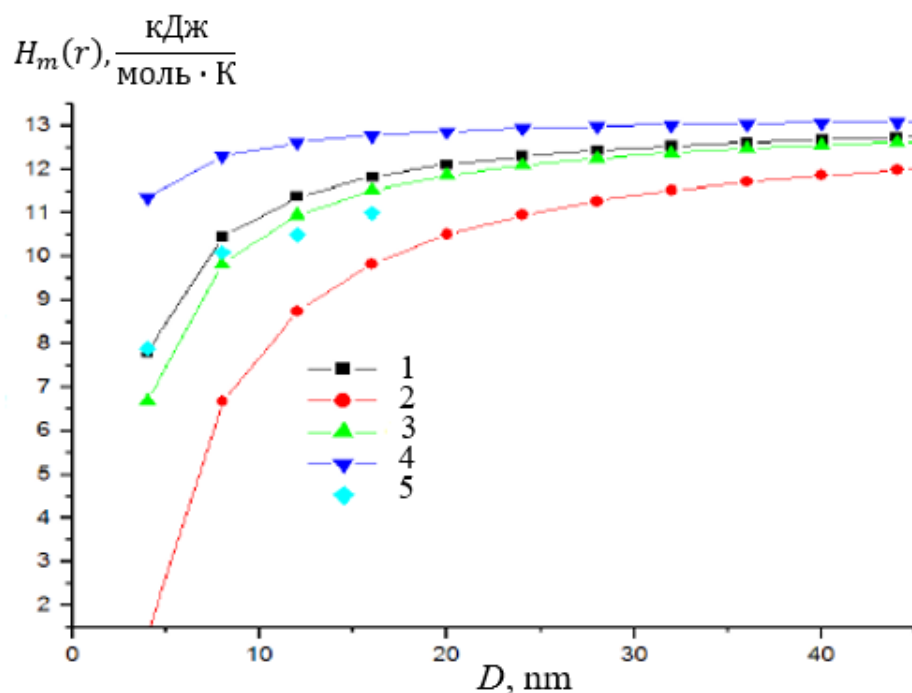


Рисунок 1.17 – Размерная зависимость теплоты плавления наночастиц Cu разной формы [121] (1–сферическая, 2– тетрагональная, 3 – октаэдрическая, 4 – пленка);
5 – эксперимент [134]

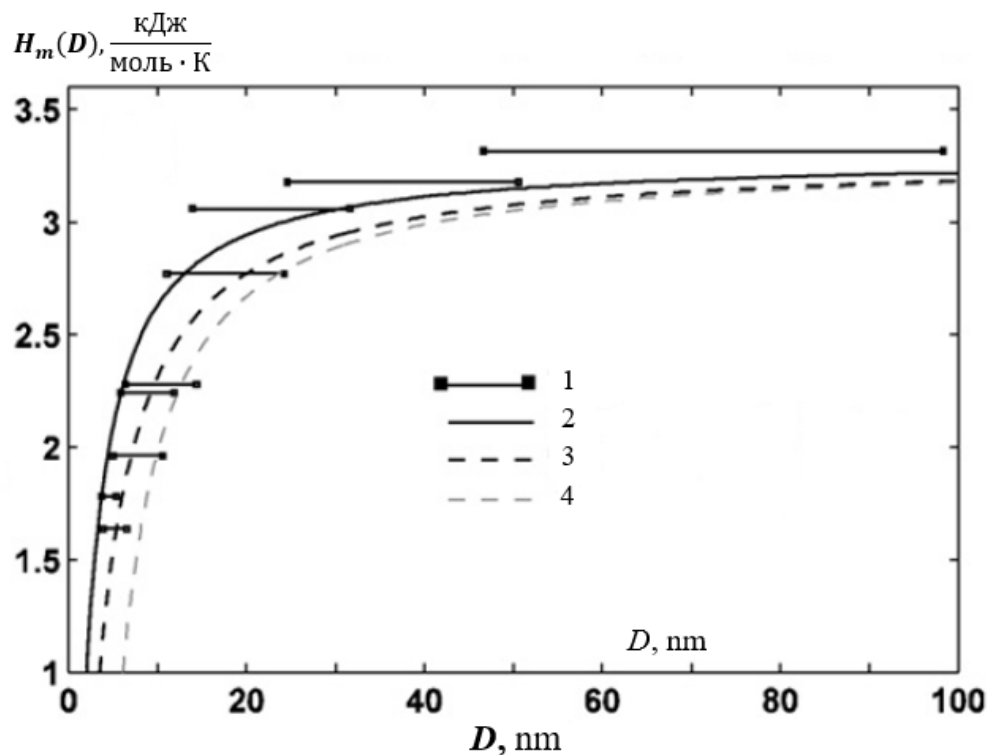


Рисунок 1.18 – Зависимость энтальпии (теплоты) плавления наночастиц индия от их диаметра (1– эксперимент [126], 2– расчет по (1.55) при $q = 1/2$ [118],
3 – расчет по (1.55) при $q = 1/4$ [118], 4 – [114])

В имеющейся литературе можно найти теоретические работы [135], посвященные изучению размерной зависимости энтальпии плавления металлических наночастиц, выполненные группой китайских исследователей. Они изучали размерный эффект $H_m(r)$, который наблюдался при учете фактора атомной упаковки. Авторы [135], используя известную модель Кумара и Шармы [136], получили модифицированное выражение, которое продемонстрировало ослабление влияния размера на величину энтальпии и энтропии плавления для металлических наночастиц.

В [135] для размерной зависимости энтальпии плавления было получено выражение

$$H_m^{(nano)} = H_m^{(\infty)} + \frac{3RT_\infty}{2} \left(\ln \left[1 - \frac{2d}{\eta D} \right] \right) \left(1 - \frac{2d}{\eta D} \right), \quad (1.56)$$

где $H_m^{(nano)}$ и $H_m^{(\infty)}$ – полные энтальпии (теплоты) плавления для наночастицы и макроскопического образца,

T_∞ – температура плавления макроскопического образца,

η – параметр, учитывающий фактор атомной упаковки кристаллической структуры образца,

D – размер наночастицы,

d – атомный диаметр.

В работе [135] были получены результаты для металлических наночастиц Cu, Sn, Ag и In, которые показали, что $H_m^{(nano)}$ уменьшается с уменьшением размера D этих частиц и достаточно хорошо совпали с результатами экспериментов, имеющих в литературе. Авторы делают вывод, что модель Кумара и Шармы [136] дает более завышенные результаты, чем выполненные расчеты по (1.56). Особенно хорошее согласие теории с экспериментом выполнялось для частиц, имеющих размеры $D > 25$ нм. По мере уменьшения размера наночастиц, расхождения между полученными теоретическими и экспериментальными результатами увеличивались.

1.4. Тепловое расширение наночастиц

В предыдущих параграфах диссертационной работы неоднократно отмечалось, что физические свойства наночастиц и нанокристаллов зависят от их размера. Коэффициент теплового расширения α_V не является исключением. Он также зависит от размера и формы наночастиц. Причина этого связана с тем, что процессы смещения среды в массивном образце и наночастице абсолютно различные. Известным фактором для массивного кристалла является зависимость линейного коэффициента термического расширения α_∞ от величины γ/β^2 . Параметры γ и β отвечают за гармоническую и ангармоническую составляющие квазиупругой силы взаимодействия. Причиной роста коэффициента термического расширения является изменение силовых постоянных. В свою очередь это вызвано тем, что при уменьшении координационного числа в кристалле уменьшается энергия сцепления на каждый атом.

В современной научной литературе наблюдается существенный дефицит системных исследований, посвященных изучению размерной зависимости коэффициента теплового расширения наночастиц. Большинство существующих работ сосредоточено на исследовании свойств консолидированных материалов, где проявление размерных эффектов может быть обусловлено различными факторами, включая неравновесность системы [137]. Такая ситуация прежде всего связана с тем, что технологически достаточно сложно реализовать эксперимент по изучению механических свойств изолированных наночастиц и нанопленок. Все подобные эксперименты по определению модуля упругости или коэффициента термического расширения не являются прямыми.

В работе [138] была исследована зависимость коэффициента теплового расширения от размера и формы нанокристалла простого вещества. Результаты расчетов изотермо-изоморфной зависимости $\alpha_p(\lg(N))$, где α_p – коэффициент теплового расширения, N – число атомов в нанокристалле, показаны на рис.1.19. Особое внимание обращает на себя точка, когда изотерма проходит через ноль. Это соответствует температуре, равной 100 К. Авторы отмечают, что если при низких

температурах макроскопический кристалл имел отрицательный α_p , то при переходе к наноразмерам возможно добиться увеличения коэффициента теплового расширения даже до положительной величины. Такого же эффекта можно достичь путем деформации нанокристалла при $T=const$.

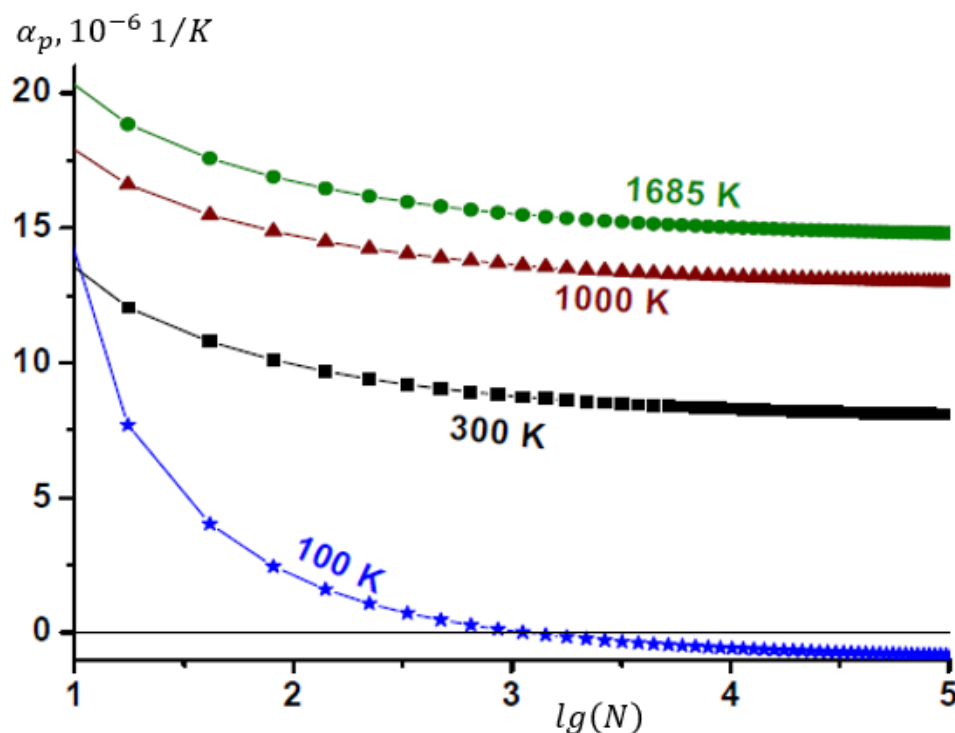


Рисунок 1.19 – Размерные зависимости коэффициента теплового расширения [138]

В [139] было проведено теоретическое рассмотрение размерной зависимости коэффициента линейного расширения для нанопроводов Ni и Si. В результате было установлено, что приведенная размерная зависимость коэффициента теплового расширения для нанопроводов монотонно возрастает с увеличением размера и при достаточно больших значениях размера стремится к соответствующему значению коэффициента объемного расширения массивного образца.

В [140] было предложено достаточно простое соотношение для α_p в виде

$$\alpha_p = \alpha_\infty \left(1 - \frac{N}{2n} \right)^{-1}, \quad (1.57)$$

где α_∞ – коэффициент объемного расширения для макроскопического образца,

N - число поверхностных атомов,

n – число наночастиц.

В работе [141] авторы рассчитали размерную зависимость коэффициента термического расширения селена с использованием соотношения (1.57) (рис.1.20).

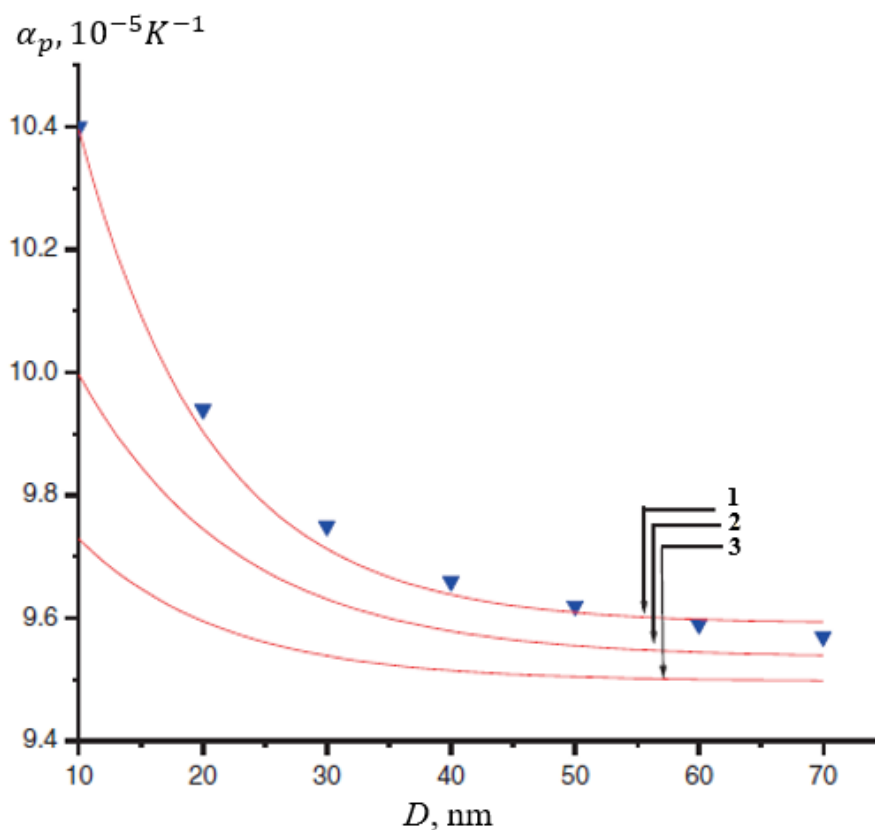


Рисунок 1.20 – Размерная зависимость коэффициента теплового расширения Se, полученная с использованием (1.57) [141]

(1– наночастицы сферической формы, 2– нанопроволоки, 3 – нанопленки,
▼ - эксперимент [142])

В работе [143] была разработана теоретическая модель, получившая дальнейшее развитие в последующих научных исследованиях [141, 144]. При практической проверке данной модели было получено уравнение, выражающее корреляцию размерных зависимостей температуры плавления и коэффициента линейного расширения. Оно имеет следующий вид:

$$\frac{\alpha_L}{\alpha_\infty} = \frac{T_\infty}{T_m} = \left(1 - \gamma \frac{4\eta d}{D} \right)^{-1}, \quad (1.58)$$

где d – диаметр атома,

D – диаметр наночастицы,

η – параметр, отвечающий за форму частицы,

γ – параметр, равный отношению числа разорванных связей к общему числу связей,

α_L – коэффициент линейного расширения наночастицы.

Данное соотношение (1.58) было апробировано для наночастиц Ag, Ni [144], Cu, Sn, Se и Zn [141].

В работе [145] для коэффициента теплового расширения наночастиц тетраэдрической формы было предложена эмпирическая зависимость в виде:

$$\alpha_L(r) = \left(\frac{0,021}{T_m(r)} \right) - [B(d_{mean}(r) - d_0)]^3, \quad (1.59)$$

где B – константа для тетраэдрической группы элементов или соединений,

$d_0 = 1,545 \text{ \AA}$ – длина связи для алмаза,

d_{mean} – средняя длина связи, зависящая от размера.

С помощью (1.59) в работе [145] были рассчитаны $\alpha_L(r)$ для наночастиц Sn и Si, которые продемонстрировали убывание коэффициента линейного расширения с уменьшением размера наночастиц. Автор отмечает, что в соотношении (1.59) влияние $d_{mean}(r)$ на $\alpha_L(r)$ больше, чем влияние $T_m(r)$, т.е. эти две зависимости изменяются противоположно друг другу по мере уменьшения размера наночастицы.

В связи с бурным развитием методов атомистического моделирования некоторые исследователи применяли метод МД для получения размерной зависимости коэффициента линейного расширения для наночастиц [146]. На рис.1.21 представлена зависимость приведенного коэффициента линейного расширения α^* , который определялся как отношение $\alpha_L(r)$ к аналогичной величине для макроскопического образца α_∞ ($\alpha^* = \alpha_L(r)/\alpha_\infty$) наночастиц Au от величины $N^{1/3}$ ($D \sim N^{1/3}$, D – диаметр наночастицы, N – число частиц в нанокластере). Как видно, для нанокластеров золота полученная зависимость достаточно хорошо согласуется с аналогичной зависимостью, построенной на

основе экспериментальных данных [146]. При этом, как отмечают авторы [79], линия 2 лучше описывает макроскопическое значение.

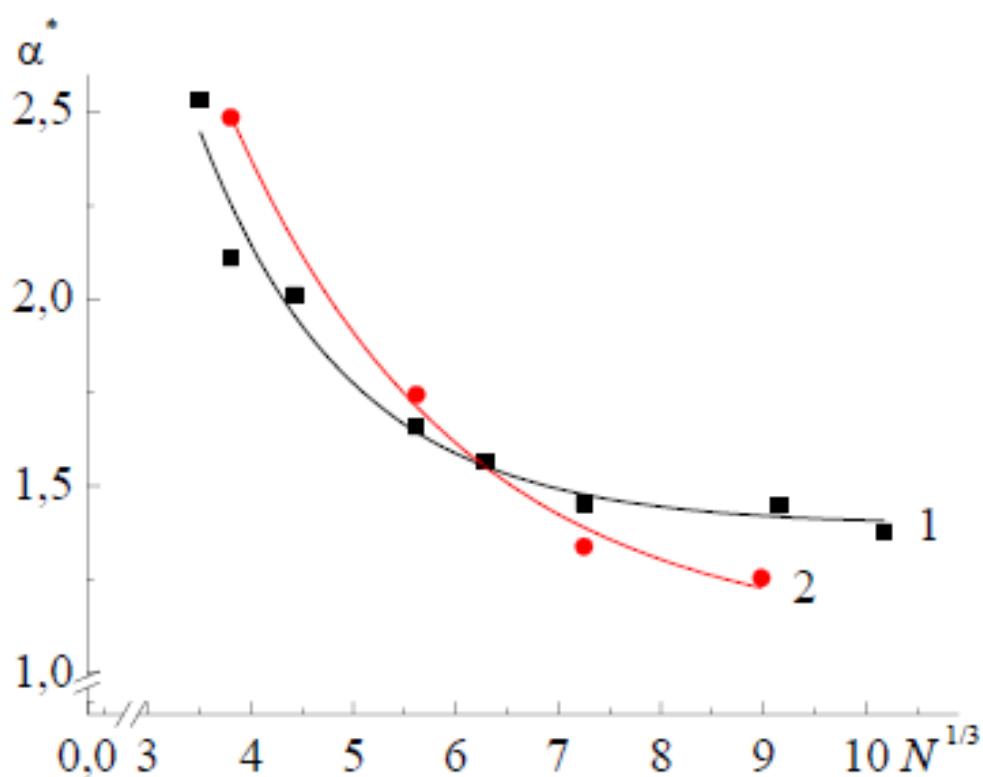


Рисунок 1.21 – Размерная зависимость приведенного коэффициента теплового расширения наночастиц Au (1– метод МД [146], 2– эксперимент [79])

В этой же работе были найдены аналогичные зависимости $\alpha^*(N^{1/3})$ для наночастиц меди, которые также показывали одинаковую тенденцию, как и в случае золота, т.е. увеличение значения коэффициента линейного расширения с уменьшением размера наночастиц.

1.5. Выводы по главе I. Постановка задач диссертации

В данной главе диссертации был представлен литературный обзор, который был посвящен рассмотрению работ, связанных с изучением существующих теоретических и экспериментальных исследований размерных зависимостей теплофизических свойств однокомпонентных металлических наночастиц следует, что в наши дни во всем мире к подобным научным исследованиям проявляется достаточно большой интерес. Обзор научных статей по обозначенной проблематике также показал, что развитие и применение термодинамического подхода является достаточно актуальным, целесообразным и перспективным, наряду с другими методами исследования для изучения теплофизических характеристик искривленных границ раздела в однокомпонентных системах.

По результатам обзорной главы, посвященной теоретическому изучению размерных зависимостей теплофизических свойств однокомпонентных наночастиц, а также их практическому применению, можно сделать следующие наиболее общие выводы:

1. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по изучению размерных зависимостей теплофизических свойств однокомпонентных наночастиц: поверхностного натяжения (σ), температуры плавления (T_m), теплоты и энтропии плавления, коэффициента термического расширения, в большей степени посвящены плоским границам раздела, при этом аналогичное экспериментальное изучение искривленных границ достаточно затруднено.
2. Литературные данные по размерной зависимости поверхностного натяжения достаточно часто имеют качественные различия. Многие уравнения для нахождения $\sigma(r)$ в однокомпонентной системе являются разновидностями известной формулы Толмена, которая не является пригодной для описания малых наночастиц. Кроме того, нет единого мнения о способе введения и знака параметра Толмена. Также следует отметить ограниченность исследований по размерной и температурной зависимости длины Толмена.
3. Размерные зависимости фазовых переходов, т.е. теплот и энтропий плавления

наночастиц в однокомпонентных системах, исследованы гораздо меньше, чем размерная зависимость температуры плавления. Соответственно, имеет смысл дополнить аналогичные исследования.

На основании представленных выводов, в диссертации были поставлены и обоснованы задачи научного исследования, приведенные во введении.

ГЛАВА II. РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

2.1. Основные соотношения аппарата термодинамики искривленных поверхностей, необходимые для нахождения $\sigma(r)$

Для решения поставленных задач в диссертационной работе рассмотрим однокомпонентную систему, состоящую из двух фаз: α – фазы (сферическая наночастица) и β -фазы (макроскопическая среда). По существу, мы имеем двухфазную систему, состоящую из дисперсной частицы (α) и дисперсионной среды (β) (рис.2.1).

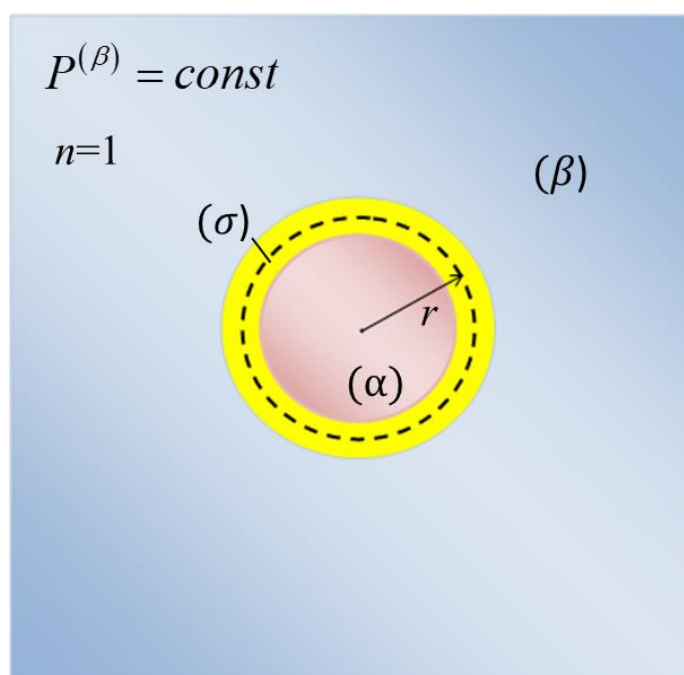


Рисунок 2.1 – Однокомпонентная двухфазная система
(α -фаза – наночастица, β -фаза – макроскопическая среда, σ -фаза – переходный
слой, n – число компонентов)

Для нахождения размерной зависимости поверхностного натяжения воспользуемся методом слоя конечной толщины [4]. Пусть размером наночастицы будет являться поверхность натяжения (рис.2.2) с радиусом r . Исходя из условия

$(d\sigma/dr) = 0$, такая поверхность располагается между двумя фазами α и β , т.е. фактически она находится внутри переходного слоя. Такое положение поверхности натяжения выбирается не случайно. Именно для нее, как отмечается в монографии [4], работа образования искривленной поверхности будет равна величине поверхностного натяжения σ .

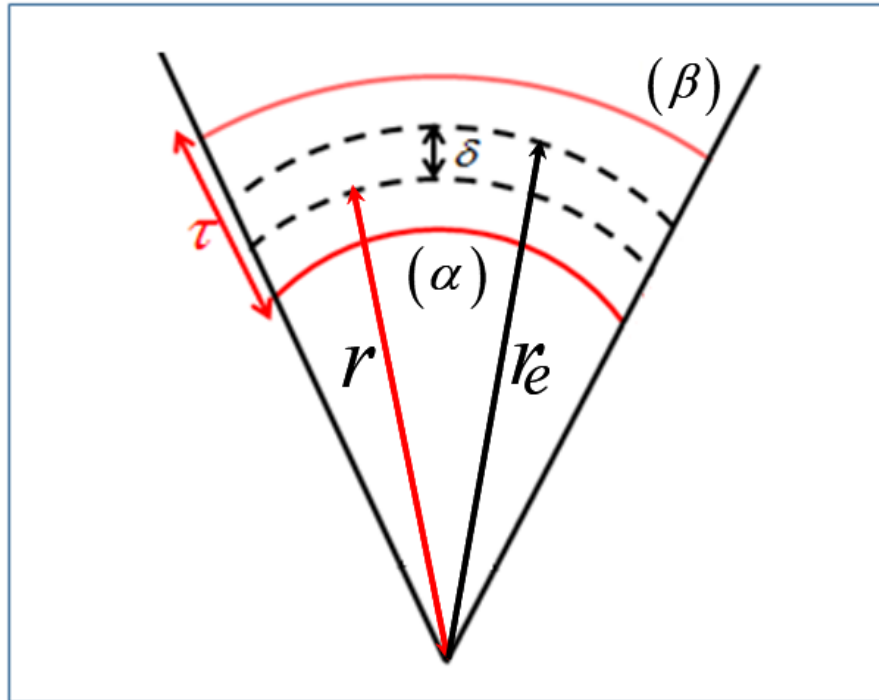


Рисунок 2.2 – Схема искривленного межфазного слоя

(r_e – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности, r – радиус поверхности натяжения, τ – толщина межфазного слоя, δ – длина Толмена)

В случае искривленных границ раздела возникает разница в давлениях сосуществующих фаз, которая отсутствует для плоских границ. Ее можно описать с помощью дифференциального уравнения Кондо (S. Kondo) (2.1), которое описывает зависимость поверхностного натяжения σ от радиуса

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r} + \left[\frac{d\sigma}{dr} \right]^*, \quad (2.1)$$

где $\Delta P = P^{(\alpha)} - P^{(\beta)}$ – разность давлений.

Производная $[d\sigma/dr]^*$, которая есть в (2.1), обозначается знаком «*». Это делается для того, чтобы отличать мысленное перемещение разделяющей поверхности от реального изменения кривизны поверхности [4]. Графический вид функции $\sigma(r)$ характеризуется наличием единственного минимума. В случае сферической поверхности этот минимум на кривой $\sigma(r)$ соответствует поверхности натяжения Гиббса.

Для решения поставленной задачи необходимо ввести в рассмотрение еще одну разделяющую поверхность. Пусть такой поверхностью будет эквимолекулярная разделяющая поверхность r_e . Она должна находиться в пределах переходного слоя (рис.2.2) и $\Gamma_i = 0$ (Γ – автоадсорбция, i – компонент). При этом выполняется условие $(d\sigma/d\mu)_{T,r} = 0$ (μ – химический потенциал).

Расстояние между двумя разделяющими поверхностями δ – есть длина или параметр Толмена (R. Tolman) (рис.2.2), т.е. $\delta = r_e - r$. Стоит отметить, что Толмен положил $\delta = \text{const}$ [8]. Однако предположение о том, что δ является постоянной величиной можно считать верным лишь для достаточно больших капель.

Так как система наночастица (α) – макроскопическая среда (β) находится в состоянии термодинамического равновесия, то можно записать условие равенства молярного термодинамического потенциала Гиббса g и его дифференциалов во всех фазах, т.е.

$$g^{(\alpha)} = g^{(\beta)} = g^{(\sigma)}, \quad (2.2)$$

$$dg^{(\alpha)} = dg^{(\beta)}, \quad (2.3)$$

$$dg^{(\alpha)} = dg^{(\sigma)}. \quad (2.4)$$

Пользуясь соотношениями (2.3) и (2.4), а также соотношением для полных дифференциалов, можно получить.

$$(s^{(\alpha)} - s^{(\sigma)})dT = (v^{(\alpha)} - \bar{\alpha}v^{(\sigma)})dP^{(\alpha)} - \bar{\beta}v^{(\sigma)}dP^{(\beta)} + \omega d\sigma, \quad (2.5)$$

$$(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})dT = v^{(\beta)}dP^{(\beta)} - v^{(\alpha)}dP^{(\alpha)}, \quad (2.6)$$

где s – энтропия в α , β и σ -фазах,

v и ω – молярные объем и площадь в соответствующих α и β объемных фазах и в поверхностном σ -слое,

σ – поверхностное натяжение (ПН).

Для нахождения величин $\bar{\alpha}$ и $\bar{\beta}$ (формула (2.5)), будем использовать выражение

$$\bar{\alpha} = v_{\alpha}^{(\sigma)} / v^{(\sigma)}, \quad \bar{\beta} = v_{\beta}^{(\sigma)} / v^{(\sigma)}, \quad (2.7)$$

где величины $v_{\alpha}^{(\sigma)}$ и $v_{\beta}^{(\sigma)}$ являются частями молярного объема межфазного слоя $v^{(\sigma)}$. Они располагаются со стороны объемных α и β -фаз от положения разделяющей поверхности натяжения. Таким образом, значения $\bar{\alpha}$ и $\bar{\beta}$ – есть усредненные по переходному слою значения молярного объема.

Из соотношений (2.5) и (2.6) необходимо исключить давления в объемных фазах. Для этого запишем уравнение Кондо (2.1) в виде:

$$d(P^{(\alpha)} - P^{(\beta)}) = \frac{2}{r} d\sigma - \frac{2\sigma}{r^2} dr. \quad (2.8)$$

Из совместного рассмотрения (2.5) и (2.6) можно найти для давлений в объемных α и β -фазах

$$dP^{(\beta)} = \frac{1}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} \left[(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}) dT + v^{(\alpha)} d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) \right], \quad (2.9)$$

$$dP^{(\alpha)} = \frac{1}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} \left[(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}) dT + v^{(\beta)} d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) \right]. \quad (2.10)$$

Исключим из (2.5) давление в α -фазе с использованием (2.9) и (2.10). В результате будем иметь

$$\omega d\sigma = - (s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}) dT + (v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) dP^{(\beta)} - (v^{(\alpha)} - v^{(\sigma)} + v_{\beta}^{(\sigma)}) d\left(\frac{2\sigma}{r}\right). \quad (2.11)$$

Найдем из (2.9) соотношение для dT в виде

$$dT = \frac{1}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \left[(v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}) dP^{(\beta)} - v^{(\alpha)} d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) \right]. \quad (2.12)$$

Тогда из (2.11) и (2.12) получаем

$$\omega d\sigma = \frac{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \left[\left(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)} \right) \frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} - \left(s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)} \right) \right] dP^{(\beta)} - \left[\left(v_{\beta}^{(\sigma)} - \frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} v^{(\beta)} \right) + \frac{v^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \left[\left(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)} \right) \frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} - s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)} \right] d \left(\frac{2\sigma}{r} \right) \right]. \quad (2.13)$$

Введем обозначение

$$\left(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)} \right) \frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} - \left(s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)} \right) = \omega^* \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)^*. \quad (2.14)$$

С учетом введенного обозначения перепишем соотношение (2.13) в виде

$$\omega d\sigma = \frac{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \omega^* \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)^* dP^{(\beta)} - \left[\left(v_{\beta}^{(\sigma)} - \frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} v^{(\beta)} \right) + \frac{v^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \omega^* \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)^* \right] d \left(\frac{d\sigma}{dr} \right). \quad (2.15)$$

При условии постоянства давлений в объемных фазах ($P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} = const$) из (2.15) получим

$$d\sigma = - \left[\frac{v_{\beta}^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)}}{\omega} + \frac{v^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \frac{\omega^* \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)^*}{\omega} \right] d \left(\frac{d\sigma}{dr} \right), \quad (2.16)$$

где $\rho_v = (v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) / (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)})$.

Из последнего следует

$$\left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_{P^{(\beta)}} = \frac{\frac{2\sigma}{r^2} \left[\frac{v_{\beta}^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)}}{\omega} + \frac{v^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \frac{\omega^* \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)^*}{\omega} \right]}{1 + \frac{2}{r} \left[\frac{v_{\beta}^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)}}{\omega} + \frac{v^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \frac{\omega^* \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)^*}{\omega} \right]}. \quad (2.17)$$

Теперь учтем, что для частицы сферической формы, как и в случае изотермического процесса, имеем

$$\frac{v_{\beta}^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)}}{\omega} = \delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right). \quad (2.18)$$

Учитывая (2.18) и условие $P^{(\beta)} = const$, получим искомое дифференциальное уравнение

$$\left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_{P^{(\beta)}} = \frac{\frac{2\sigma\delta}{r^2} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\omega^*}{\omega} \frac{v^{(\alpha)}}{\delta (s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})} \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)^* \right]}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\omega^*}{\omega} \frac{v^{(\alpha)}}{\delta (s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})} \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)^* \right]}. \quad (2.19)$$

Соотношение (2.19), выведенное для условия постоянного давления ($P^{(\beta)} = \text{const}$), демонстрирует сходство с классическим уравнением (1.6) Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа (ГТКБ), но при изотермическом процессе [4]. При этом процесс его получения не потребовал введения дополнительных граничных условий. Однако интегрирование (2.19) возможно с использованием различных моделей и приближений. Так, при $r \gg \delta$ и при $\delta = \delta_\infty = \text{const}$ (δ_∞ – параметр Толмена на плоской границе), из соотношения (2.19) получается известная формула Толмена (1.8).

2.2. Уравнение для размерной зависимости поверхностного натяжения наночастиц, находящихся в макроскопической фазе в изобарических условиях

Сегодня в литературе появляются работы, в которых теория дисперсных систем применяется для описания размерных эффектов. Так, в [147, 148] были получены размерные зависимости $\sigma(r)$ при рассмотрении которых учитывались искривления плоской поверхности в одну или в другую сторону. В качестве примера можно выбрать систему, состоящую из жидкой нанокapли сферической формы, которая находится в паре или пузырек пара, который находится в жидкости. При этом в литературе наибольшее внимание уделяется нахождению $\sigma(r)$ в изотермических условиях. Однако стоит отметить, что в таких системах процесс диспергирования α -фазы малого размера в массивную β -фазу всегда связан с изменением температуры фазового равновесия. Этот факт необходимо учитывать при решении задачи по нахождению зависимости $\sigma(r)$ для монодисперсных частиц.

Однако (2.19) можно получить по-другому [149]. При его выводе не учитывалось влияние размера на давление в макроскопической фазе. Тогда оно имеет вид

$$\frac{1}{\sigma} \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_{P^{(\beta)}} = \frac{\frac{2\delta}{r^2} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{v^{(\alpha)}}{\omega\delta} (\rho_v - \rho_s) \right]}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{v^{(\alpha)}}{\omega\delta} (\rho_v - \rho_s) \right]}, \quad (2.20)$$

где $\rho_s = (s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}) / (s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})$.

При получении (2.20) [149], те члены, которые стоят в квадратных скобках в числителе и знаменателе не зависели от размера. Тогда для $\sigma(r)$, рассчитанной для жидких металлических нанокapель, мы имеем немонотонный вид зависимости поверхностного натяжения от размера с ярко выраженным максимумом.

Во II главе диссертационной работы уравнение (2.20) решается при учете зависимости величины $\frac{v^{(\alpha)}}{\omega\delta} (\rho_v - \rho_s)$ от размера, который есть в этом уравнении. Были проделаны оценочные расчеты, которые продемонстрировали слабую

зависимость разности относительных молярных величин от размера. Данное обстоятельство позволило принять условие (2.21)

$$\frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} - \frac{s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \approx \frac{v_{\infty}^{(\sigma)} - v_{\infty}^{(\alpha)}}{v_{\infty}^{(\beta)} - v_{\infty}^{(\alpha)}} - \frac{s_{\infty}^{(\sigma)} - s_{\infty}^{(\alpha)}}{s_{\infty}^{(\beta)} - s_{\infty}^{(\alpha)}}, \quad (2.21)$$

где знак « ∞ » относится к плоским границам раздела, т.е. все величины с таким нижним индексом соответствуют макроскопической фазе.

С учетом изложенного получим следующее соотношение для $(\rho_{v\infty} - \rho_{s\infty})$

$$\rho_{v\infty} - \rho_{s\infty} \approx \frac{\omega_{\infty}}{s_{\infty}^{(\beta)} - s_{\infty}^{(\alpha)}} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{\infty}. \quad (2.22)$$

В последнем соотношении слагаемые в квадратных скобках также зависят от размера. Чтобы учесть это обстоятельство обратимся к следующим выражениям:

$$\omega(r) = \frac{N_A^{1/3}}{n} \left(v^{(\sigma)} \right)^{2/3}, \quad (2.23)$$

$$\rho(r) = \rho_{\infty} \left(1 + \frac{2\chi_{\infty}\sigma_{\infty}}{r} + \dots \right) \quad (2.24)$$

где n – число монослоев в межфазном слое,

χ – изотермическая сжимаемость,

N_A – число Авогадро,

$\rho = 1/v$ – плотность (число молей в единице объема).

Таким образом, возникает локальная задача по нахождению средней плотности. Можно воспользоваться различными соотношениями, которые предлагаются в литературе. Нам показалось достаточно удобным выражение, которое было предложено академиком А.И. Русановым в монографии [4]. Оно записывается, как:

$$\rho^{(\sigma)} \approx \frac{\rho_{\infty}^{(\alpha)} \tau_{\rho}^{(\alpha)} + \rho_{\infty}^{(\beta)} \tau_{\rho}^{(\beta)}}{\tau_{\rho}^{(\alpha)} + \tau_{\rho}^{(\beta)}}, \quad (2.25)$$

где $\tau_{\rho} = \tau_{\rho}^{(\alpha)} + \tau_{\rho}^{(\beta)}$ – полная толщина поверхностного слоя,

$\tau_{\rho}^{(\alpha)}$ и $\tau_{\rho}^{(\beta)}$ – соответственно толщины частей поверхностного слоя со стороны

α - и β -фаз от разделяющей поверхности.

Для отношения этих величин справедливо соотношение

$$\frac{\tau_{\rho}^{(\alpha)}}{\tau_{\rho}^{(\beta)}} \approx \left(\frac{\rho_{\infty}^{(\alpha)}}{\rho_{\infty}^{(\beta)}} \frac{\chi_{\infty}^{(\alpha)}}{\chi_{\infty}^{(\beta)}} \right)^{1/3}. \quad (2.26)$$

Для нахождения $2\chi_{\infty}\sigma_{\infty}$ было предложено воспользоваться соотношением из [150], которое имеет вид

$$2\chi_{\infty}\sigma_{\infty} \approx \frac{\alpha_V T(\nu_{\infty})^{1/3}}{N_A^{1/3}}, \quad (2.27)$$

где α_V – коэффициент объемного расширения.

С учетом изложенного, получаем следующее выражение

$$\nu^{(\alpha)} \frac{\omega_{\infty}}{\omega} \approx \frac{\nu_{\infty}^{(\alpha)}}{\left(1 + \frac{2\chi_{\infty}^{(\alpha)}\sigma_{\infty}^{(\alpha)}}{r}\right)^{1/3}} \left(\frac{1 + \nu_{\infty}^{(\beta)}/\nu_{\infty}^{(\alpha)}}{1 + \bar{\xi} \nu_{\infty}^{(\beta)}/\nu_{\infty}^{(\alpha)}} \right)^{2/3}, \quad (2.28)$$

где для параметра $\bar{\xi}$ справедливо соотношение

$$\bar{\xi} = 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta D}{D} \right)_{\infty} \cdot \frac{2\chi_{\infty}^{(\beta)}\sigma_{\infty}^{(\beta)}}{\left(r + \chi_{\infty}^{(\beta)}\sigma_{\infty}^{(\beta)}\right)}, \quad (2.29)$$

$\Delta D/D$ – разность плотностей, которая имеет место при переходе от α к β фазе в однокомпонентной системе.

Можно заметить, что параметр $\bar{\xi}$ явно зависит от размерного фактора. Проведем его оценку. Допустим, что радиус поверхности натяжения r будет изменяться в пределах $[0; \infty]$. Тогда второе слагаемое в выражении (2.29) будет меняться, как $\left[0; \frac{2}{9} \left(\frac{\Delta D}{D} \right)_{\infty}\right]$, а параметр $\bar{\xi}$ становится численно равным ≈ 1 . Это говорит о слабой зависимости данного параметра от размерного фактора.

Учитывая все рассуждения, приведенные выше, выражение (2.20) можно представить в виде:

$$\left(\frac{d\sigma}{\sigma} \right)_{P^{(\beta)}} = \frac{dr}{r} - \frac{r^2 dr}{r^3 + 2\delta d \cdot r^2 + 2\delta^2 fr + \frac{2}{3}\delta^3}, \quad (2.30)$$

где $d = 1 + \frac{\Delta\delta}{\delta}$,

$$f = 1 - \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta\delta}{\delta} \right) \frac{\alpha_V^{(\alpha)}}{\delta}.$$

Введем безразмерный параметр $x = r/\delta$. В выражении (2.30) разложим второе слагаемое на множители с учетом безразмерного параметра x . Будем иметь следующее соотношение

$$\left(\frac{d\sigma}{\sigma} \right)_{P(\beta)} = \frac{dx}{x} - \frac{x^2 dx}{(x+a)(x^2+bx+c)}, \quad (2.31)$$

где параметры a, b, c и f связаны системой уравнений

$$\begin{cases} a+b=2d \\ ab+c=2f \\ ac=2/3 \end{cases} \quad (2.32)$$

Интегрирование (2.31) следует проводить, рассматривая два случая: $4c > b^2$ и $b^2 > 4c$. При условии $4c > b^2$ решением уравнения (2.31) будет следующее выражение:

$$\sigma = A_P \sigma_\infty x \frac{\exp \left[A_{P_0} \operatorname{arctg} \left(\frac{2x+b}{\sqrt{4c-b^2}} \right) \right]}{(x+a)^{n_0} \left(x^3 + 2d \cdot x^2 + 2fx + \frac{2}{3} \right)}, \quad (2.33)$$

$$\text{где } A_{P_0} = \frac{2ac+bc-ab^2}{(a^2-ab+c)\sqrt{4c-b^2}},$$

$$A_P = \exp[-A_{P_0} \operatorname{arctg}(\infty)],$$

$$n_0 = m - n,$$

$$m = \frac{a^2}{a^2-ab+c},$$

$$n = \frac{c-ab}{2(a^2-ab+c)}.$$

Во втором случае, когда $b^2 > 4c$, решением уравнения (2.31) будет следующее выражение

$$\sigma = \frac{\sigma_\infty x}{|(x+a)|^m |(x^2+bx+c)|^n} \left[\frac{2x+b-\sqrt{b^2-4c}}{2x+b+\sqrt{b^2-4c}} \right]^{B_{P_0}}, \quad (2.34)$$

$$\text{где } B_{P_0} = \frac{1}{2} \frac{2ac+bc-ab^2}{(a^2-ab+c)\sqrt{b^2-4c}}.$$

В зависимости от размера дисперсной частицы, можно рассмотреть несколько частных случаев, вытекающих из (2.31).

1. Частица с большим радиусом кривизны (малая кривизна).

Выполняется условие $c = \frac{2(dx^2+x+1/3)}{x^3} \ll 1$. Тогда из (2.31) следует, что $\sigma = \sigma_\infty = \text{const}$, т.к. $(d\sigma/\sigma)_{P(\beta)} = 0$. В этом случае не наблюдается размерного эффекта для поверхностного натяжения, т.е. мы имеем квазиплоскую поверхность.

2. Выполняется условие $c = \frac{2(x+1/3)}{x^2(x+2d)} \ll 1$.

Тогда из (2.31) следует, что

$$\sigma = \frac{\sigma_\infty}{\left(1 + \frac{2\delta^*}{r}\right)}, \quad (2.35)$$

где $\delta^* = \delta(1 + \Delta\delta/\delta)$.

3. Выполняется условие $\frac{2(x^2+2dx+2)}{3x} \ll 1$.

Тогда зависимость $\sigma(r)$ для наночастицы, которая находится в равновесии с собственным насыщенным паром, как следует из (2.31) будет находиться по формуле (2.33).

4. Выполняется условие $x^3 + 2dx^2 + 2x \ll \frac{2}{3}$. Тогда из (2.31) следует, что

$$\sigma = Kr \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r^3}{\delta^3}\right), \quad (2.36)$$

где $K = \lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{\sigma}{r}\right)$.

5. Малые дисперсные частицы, т.е. частицы с малым радиусом кривизны (большая кривизна).

С учетом изложенного выше, второе слагаемое в (2.31) станет равным нулю. Тогда будет выполняться формула Русанова (1.12), т.е. характер зависимости $\sigma(r)$ будет линейным в случае $P^{(\beta)} = \text{const}$. Этот вывод А.И. Русанова, сделанный им в [4], также подтверждается в данной диссертационной работе.

2.3. О нахождении параметра Толмена при решении задачи о размерной зависимости поверхностного натяжения

Параметр Толмена является характерной величиной при нахождении размерных зависимостей различных термодинамических характеристик границ раздела, в том числе для нахождения ПН. В литературе можно найти подобные работы [8, 151-160], посвященные определению знака длины Толмена δ . Необходимо отметить, что по этому вопросу нет единого мнения на сегодняшний день.

Стоит отметить, что определение параметра Толмена уже вводилось в данной диссертационной работе (в §1.1.1). Напомним, что по своей сути он является разницей между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения, т.е. между r_e и r . Если отнести его к плоской поверхности раздела, то δ можно определить, как

$$\delta = \lim_{r \rightarrow \infty} (r_e - r). \quad (2.37)$$

В литературе можно найти соотношения, которые позволяют вычислить δ на плоской границе конденсированная фаза-пар, которые носят приближенный характер. Можно воспользоваться соотношением, предложенном в [161-162]

$$\delta = 0,916(\nu_a)^{1/3},$$

где ν_a – атомный объем.

В термодинамике также вводится понятие параметра Толмена. Так, в работах [8, 152, 154] он определяется согласно следующему соотношению

$$\delta = \frac{\Gamma}{\rho^{(\alpha)} - \rho^{(\beta)}}, \quad (2.38)$$

где $\rho^{(\alpha)}$ и $\rho^{(\beta)}$ – плотности числа частиц в объемных α и β -фазах,

Γ – автоадсорбция для поверхности натяжения Гиббса.

Авторы [163], используя термодинамический метод, рассчитали предельное значение параметра δ на разных границах раздела. Для этого было использовано локально-конфигурационное приближение с учетом 2-х особенностей.

Первая особенность заключается в том, что поверхностное натяжение не зависит от положения разделяющей поверхности. Это утверждение относится к плоской границе раздела. Также ее положение совпадает с эквимолекулярной поверхностью при рассмотрении однокомпонентных систем. Следовательно, выполняется условие $\Gamma=0$. Вторая – численное значение удельной поверхностной энергии $\bar{f}$ и поверхностного натяжения σ равны между собой [164].

Первая особенность непосредственно вытекает из уравнения Кондо (2.8), а вторая следует из следующего соотношения для поверхностного натяжения

$$\sigma = \bar{f} - \sum_i \mu_i \Gamma_i. \quad (2.39)$$

Следовательно, для ПН справедливо следующее выражение [163]

$$\sigma = (f_V^{(\beta)} - f_V^{(\alpha)}) \Delta z, \quad (2.40)$$

где $f_V^{(\alpha)}$ и $f_V^{(\beta)}$ – плотности свободной энергии в α и β -фазах,

$\Delta z = z_B - z_F$ – расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью с декартовой координатой z_B и разделяющей поверхностью нулевой избыточной свободной энергии с координатой z_F .

Тогда Δz можно найти по формуле:

$$\Delta z = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{\rho(z) - \rho^{(\beta)}}{\rho^{(\alpha)} - \rho^{(\beta)}} - \frac{f_V(z) - f_V^{(\beta)}}{f_V^{(\alpha)} - f_V^{(\beta)}} \right] dz, \quad (2.41)$$

где $f_V(z)$ – плотность свободной энергии в переходном слое,

$\rho(z)$ – плотность вещества.

Необходимо напомнить, что при рассмотрении плоской границы раздела в системе, состоящей из конденсированной фазы и насыщенного пара, величина Δz_{∞} есть значение длины Толмена δ_{∞} в предельном случае. Тогда получим, что $\delta = \Delta z_{\infty}$, где параметр Δz_{∞} находится, как $\Delta z_{\infty} = \Delta z = z_B - z_F$. При этом параметр δ_{∞} находится, как $\delta_{\infty} = \delta = z_B - z_F$. Отметим, что толщина поверхностного слоя намного больше, чем толщины r и r_e , т.к. обе разделяющие поверхности – поверхность натяжения и эквимолекулярная разделяющая поверхность – находятся внутри переходного слоя.

Несмотря на то, что нахождение длины (или параметра) Толмена – это достаточно сложная задача, можно воспользоваться выражением, которое справедливо для однокомпонентной системы, состоящей из жидкой фазы и собственного насыщенного пара. Оно имеет вид

$$\delta = \frac{\Delta \bar{n}}{n} \left(1 - \frac{\Delta \bar{n}}{n} \right) \bar{n}_s \frac{v}{N_A}, \quad (2.42)$$

где $\bar{n}_s$ – среднее количество атомов, приходящееся на единицу площади поверхности,

$\Delta \bar{n}/n$ – среднее относительное количество недостающих соседей у частицы.

Разные авторы в свое время предлагали различные способы нахождения $\Delta \bar{n}/n$ и $\bar{n}_s$. Обратимся к работам [165, 166], где эти значения были найдены с помощью статистического подхода. Параметр δ можно найти по формуле

$$\delta = \xi v^{1/3},$$

где ξ принимает различные значения для разных структур предплавления. Так, для ОЦК-структуры предплавления данный параметр принимает численное значение $\xi = 6,4 \cdot 10^{-10}$, а для ГЦК- и ГПУ-структур имеем значения ξ , равные $7 \cdot 10^{-10}$ и $10,2 \cdot 10^{-10}$ соответственно.

2.4. Результаты расчетов размерной зависимости поверхностного натяжения

По полученным уравнениям (2.33) и (2.34) были проведены численные расчеты, опубликованные в работах [167] и [168]. Входные данные с литературными источниками представлены в таблице 2.1. По характеристикам индивидуальных веществ были рассчитаны значения параметров a , b и c с использованием соотношения (2.32). Для расчета параметра Толмена δ необходимо знать значение $\Delta\delta$. Для него использовалось соотношение (2.43), приведенное ниже.

$$\Delta\delta = \frac{v_{\infty}^{(\alpha)} T_{\infty}}{\Delta H_{\infty}} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dT} \right), \quad (2.43)$$

где $v_{\infty}^{(\alpha)}$ – молярный объем в α -фазе на плоской границе,

ΔH_{∞} и T_{∞} – теплота и температура плавления массивного образца.

Таблица 2.1 - Входные данные и результаты расчетов $\Delta\delta/\delta$, d и f для металлов

Me	$\xi \cdot 10^{10}$	v_{∞} , см ³	$\Delta H \cdot 10^{-7}$, эрг/моль	T_{∞} , K	$d\sigma_{\infty}/dT$, эрг/(см ² ·K)	$\Delta\delta/\delta$	d	f
Li	6,4	13,42	134686	1643	-0,15	-1,615	-0,614	1,253
Na	6,4	24,28	89037	1156	-0,09	-1,532	-0,531	1,253
K	6,4	46,68	79000	1033	-0,07	-1,855	-0,854	1,321
Rb	6,4	58,82	69205	961	-0,053	-1,739	-0,739	1,301
Cs	6,4	72,23	65899	978	-0,045	-1,810	-0,809	1,328
Sn	6,4	17,18	230125	2543	-0,16	-1,840	-0,839	1,135
Pb	7,0	19,10	170962	1998	-0,11	-1,312	-0,312	1,125
In	6,4	16,13	219665	2273	-0,12	-1,239	-0,239	1,108
Cu	7,0	7,90	304346	2873	-0,21	-1,123	-0,123	1,146
Ag	7,0	11,52	255062	2436	-0,21	-1,461	-0,461	1,198
Au	7,0	11,43	330962	3239	-0,19	-1,347	-0,348	1,144
Ni	7,0	7,49	353514	3273	-0,39	-1,974	-0,975	1,256
W	6,4	11,04	823849	6203	-0,21	-1,225	-0,225	1,121
Mo	6,4	10,27	630233	5073	-0,2	-1,188	-0,188	1,131

Для коэффициента объемного расширения $\alpha_V^{(\alpha)}$ в α -фазе можно получить соотношение, используя (2.27)

$$\alpha_V^{(\alpha)} = 2\chi_\infty^{(\alpha)}\sigma_\infty^{(\alpha)} = \frac{\alpha_{V_\infty}^{(\alpha)}T\left(v_\infty^{(\alpha)}\right)^{1/3}}{N_A^{1/3}}. \quad (2.44)$$

Искомая зависимость $\sigma(r)$ была найдена для четырнадцати металлов (таблица 2.2). Расчет проводился для жидких нанокapель на границе с собственным паром по соотношениям (2.33) и (2.34). При этом были использованы входные данные из таблицы 2.1.

Таблица 2.2 – Размерная зависимость поверхностного натяжения металлических наночастиц (в относительных координатах) [167]

Me	r/δ								
	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	5,0	10,0	15,0	20,0
	$\sigma(r)/\sigma_\infty$								
Li	0,877	1,030	1,088	1,107	1,111	1,092	1,055	1,038	1,029
Na	0,796	0,955	1,026	1,057	1,069	1,069	1,045	1,032	1,025
K	1,196	1,315	1,313	1,281	1,248	1,161	1,084	1,057	1,043
Rb	1,011	1,153	1,188	1,187	1,175	1,126	1,070	1,048	1,036
Cs	1,108	1,240	1,256	1,239	1,216	1,146	1,078	1,053	1,040
Sn	1,319	1,400	1,363	1,312	1,268	1,167	1,085	1,057	1,043
Pb	0,672	0,833	0,919	0,965	0,991	1,022	1,022	1,017	1,013
In	0,634	0,796	0,886	0,936	0,965	1,006	1,014	1,012	1,010
Cu	0,573	0,734	0,830	0,888	0,924	0,980	1,001	1,003	1,003
Ag	0,755	0,915	0,991	1,027	1,044	1,054	1,038	1,027	1,021
Au	0,690	0,850	0,935	0,979	1,003	1,029	1,025	1,019	1,015
Ni	1,585	1,625	1,527	1,430	1,356	1,207	1,101	1,067	1,050
W	0,625	0,786	0,877	0,929	0,959	1,002	1,012	1,011	1,009
Mo	1,605	0,766	0,860	0,914	0,946	0,994	1,008	1,008	1,007

Для определения характерных особенностей зависимостей $\sigma(r)$ были построены графики для жидких нанокapлей олова и никеля (рис.2.3 и 2.4). Построения выполнены в относительных координатах для разных значений d и f . Обращает на себя внимание тот факт, что в отличие от изотермических условий, при изобарных условиях наблюдается немонотонная зависимость σ от радиуса ПН. Как видно из рисунков 2.3 и 2.4, величина σ сначала возрастает при уменьшении r , а затем уменьшается и стремится к макроскопическому значению.

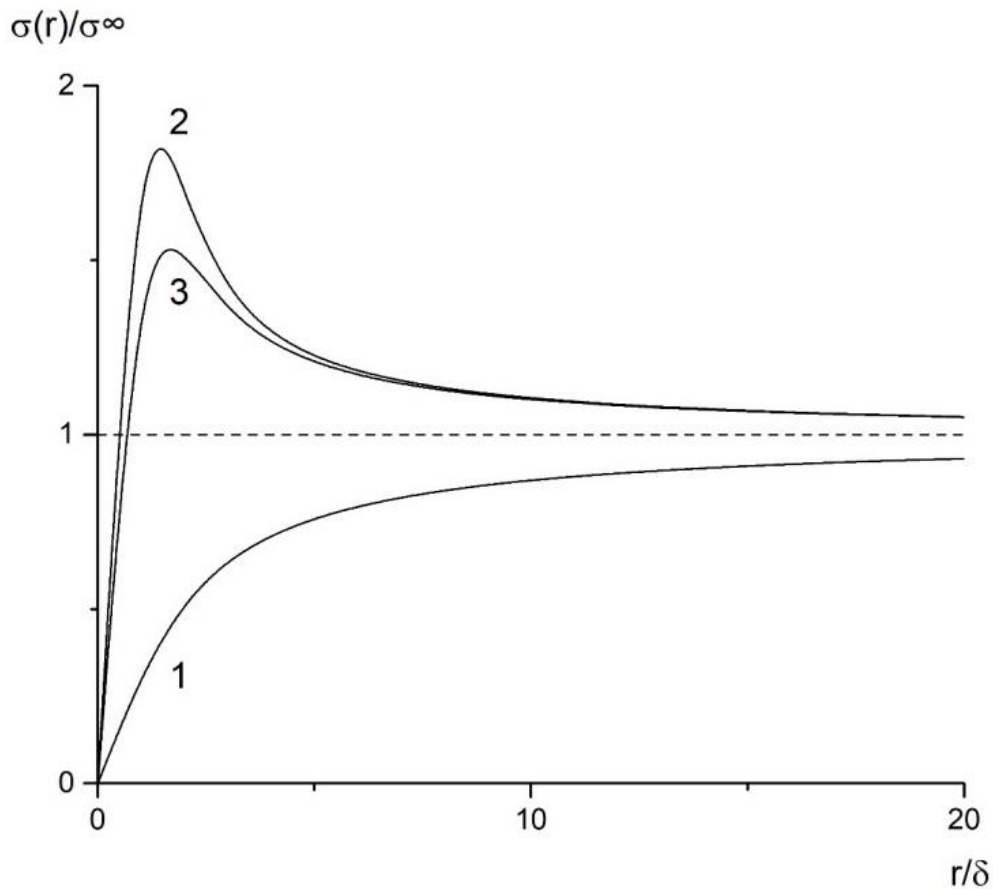


Рисунок 2.3 – Зависимость поверхностного натяжения жидких нанокapлей никеля на границе с паром в относительных координатах
(1 – $d=1, f=1$, 2 – $d \neq 1, f=1$, 3 – $d \neq 1, f \neq 1$) [167]

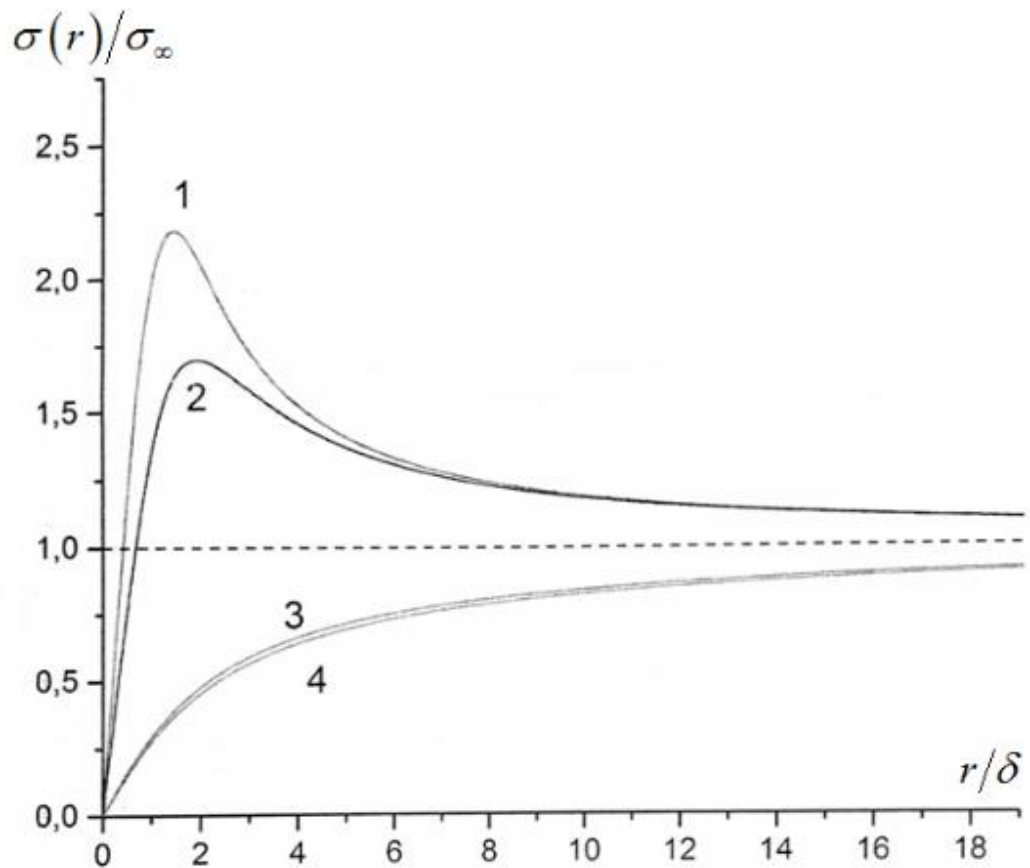


Рисунок 2.4 – Зависимость поверхностного натяжения жидких нанокapель олова на границе с паром в относительных координатах [168]

(1 – $d \neq 1, f = 1$ при $\delta = 0,029$ нм; 2 – $d \neq 1, f \neq 1$ при $\delta = 0,029$ нм;
3 – $d \neq 1, f = 1$ при $\delta = 0,28$ нм; 4 – $d \neq 1, f \neq 1$ при $\delta = 0,28$ нм)

При этом на графиках имеются точки *max*, положение которых можно определить, исходя из выполнения следующего условия

$$\left(\frac{r}{\delta}\right)_{\max} = -\frac{f}{2d} \left(1 + \sqrt{1 - \frac{4}{3} \frac{d}{f^2}}\right). \quad (2.45)$$

Обратимся к выражению (2.20), в квадратных скобках которого стоят слагаемые, зависящие от размерного фактора. Если учесть это обстоятельство, то *max* функции $\sigma(r)$ сместится в сторону бóльших значений радиуса поверхности натяжения. Расчеты показали, что для никеля это изменение ($\Delta\sigma$) составляет порядка $\sim 23\%$, когда его поверхностного натяжения понижается до 20%. В

таблице 2.3. приведены зависимости поверхностного натяжения для 14-ти металлических наночастиц в точке максимума.

Таблица 2.3 – Зависимость поверхностного натяжения металлических наночастиц в точке максимума в относительных координатах (расчет по (2.33), (2.34) и (2.45))

Me	$f \neq 1$		$f = 1$		$\Delta\sigma_{max},$ %	$\Delta(r/\delta)_{max}, \%$
	$(\sigma/\sigma_{\infty})_{max}$	$(r/\delta)_{max}$	$(\sigma/\sigma_{\infty})_{max}$	$(r/\delta)_{max}$		
Li	1,111	2,953	1,155	2,219	3,8	33
Na	1,074	3,771	1,100	2,874	2,4	31
K	1,321	1,700	1,552	1,261	14,9	35
Rb	1,190	2,186	1,300	1,586	8,5	38
Cs	1,257	1,885	1,436	1,366	12,5	38
Sn	1,400	1,473	1,510	1,293	7,3	14
Pb	1,024	6,688	1,028	5,903	0,4	13
In	1,014	8,862	1,016	7,956	0,2	11
Cu	1,004	18,121	1,004	15,702	0,0	15
Ag	1,055	4,401	1,069	3,577	1,3	23
Au	1,030	6,006	1,035	5,195	0,5	16
Ni	1,640	1,301	2,055	1,054	20,2	23
W	1,012	9,553	1,014	8,474	0,2	13
Mo	1,008	11,602	1,010	10,197	0,2	14

Также проведенный анализ аналитического выражения (2.33) и расчеты параметра Толмена по формуле (2.38) [161, 162] продемонстрировали, что при больших значениях δ наблюдается монотонное убывание ПН наночастицы при уменьшении ее размера r (рис.2.4, кривые 3 и 4).

Для твердых наночастиц сферической формы может наблюдаться *max* σ для средних значений радиуса ПН даже при больших положительных значениях параметра Толмена. Причем данный *max* располагается ближе к малым размерам.

Наблюдаемые различия в коэффициенте ПН на плоской поверхности между твердым и жидким состояниями, усиливающиеся около температуры плавления, могут объяснять данный эффект [169].

Численные расчеты для твердых металлических наночастиц показывают, что при высоких значениях параметра Толмена δ кривая зависимости $\sigma(r)$ демонстрирует максимум в области средних значений поверхностного натяжения. Это обстоятельство можно объяснить тем, что значение коэффициента ПН для твердой наночастицы значительно больше такой же величины, но для жидкого состояния. Особенно эта величина имеет большое значение около температуры плавления наночастицы [169].

После проведения анализа проделанных численных расчетов, можно утверждать, что есть два типа зависимости ПН от радиуса поверхности разрыва: это гладкая монотонная зависимость и немонотонная зависимость, на которой имеется ярко выраженный максимум. Данный факт находится в полном согласии с выводами, которые следуют непосредственно из теории дисперсных систем и при осторожном последовательном учете поверхностных явлений [4].

2.5. Выводы по главе II

1. На основе термодинамического подхода было выведено уравнение, описывающее зависимость параметра ПН от размера сферических наночастиц при их взаимодействии с массивной фазой при условии постоянства давления в ней. Полученное соотношение обеспечивает корректный учет размерных эффектов при определении температуры фазового равновесия.
2. Был выявлен эффект немонотонного изменения размерной зависимости поверхностного натяжения, наблюдаемый исключительно при изобарном процессе в отличие от изотермических условий. При этом ПН увеличивается для крупных частиц и показывает обратное поведение для объектов наномасштабных размеров.
3. Было установлено, что максимум ПН смещается в сторону меньших радиусов кривизны поверхности натяжения, а значения ПН понижаются при учете размерных зависимостей молярных объемов и скачков энтропий плавления.
4. Были проведены численные расчеты для жидких нанок капель 14-ти металлов с использованием полученного уравнения для размерной зависимости ПН, которые подтвердили существование немонотонной зависимости $\sigma(r)$.

ГЛАВА III. РАЗМЕРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

3.1. Уравнение размерной зависимости температуры плавления наночастиц на границе с массивной фазой

По результатам обзора, проведенного в §1.2, было установлено, что исследованию зависимости температуры плавления от размера $T_m(r)$ посвящено достаточно большое количество работ [72, 76, 170-175]. В них были получены соотношения для $T_m(r)$, которые отличались исходными положениями, однако имели общие выводы. Их можно классифицировать в рамках тех или иных представлений и, в частности, основанные на рассмотрении структуры одной, двух или трех фаз в однокомпонентной системе (твердотельные, двухфазные, тройные точки), опирающиеся на различные модели плавления, имеющие универсальный характер [176, 177]. Они могут быть также разделены на две большие группы, описывающие изменение температуры плавления дисперсных частиц с феноменологических и микроскопических позиций [178].

По нашему мнению, теория фазовых равновесий является надежной теоретической основой для обсуждения и систематизации имеющихся данных, а также получения новых обоснованных соотношений для описания размерных эффектов в высокодисперсных системах, в том числе и для изменения температуры плавления [4]. Такое понимание ситуации уже существует и предпринимаются попытки получения новых согласованных соотношений по влиянию размерных эффектов на свойства материалов [172, 179].

Многие уравнения, а также данные экспериментов [178], приводят к выводу о линейном характере изменения температуры плавления от кривизны (например, уравнение Томсона (1.17)). Его можно записать в виде:

$$T_m(r) = T_\infty \left(1 - \frac{2v_\infty^{(\alpha)} \sigma_\infty}{r \Delta H_\infty} \right), \quad (3.1)$$

где $T_m(r)$ – температура плавления сферической наночастицы с радиусом r ,

σ_∞ – ПН на плоской границе раздела для системы твердое тело – жидкость,
 T_∞ и ΔH_∞ – температура и теплота плавления массивного образца,
 $v_\infty^{(\alpha)}$ – молярный объем твердой макроскопической α -фазы.

Как уже отмечалось в обзорной главе I (в §1.2), при практическом использовании формулы (3.1), которая получена 150 лет назад, возникают некоторые моменты, ставшие предметом обсуждения [62]. Они связаны с величинами, которые входят в формулу (3.1). Так, считается, что объемное значение величины ΔH_∞ в случае веществ с замкнутыми порами, следует использовать только при введении поправки к радиусу частицы в виде $\bar{r} = r - t_0$, где t_0 – толщина тонкого слоя жидкости на межфазной границе. В ряде случаев, формула (3.1) записывается в виде, где вместо $v_\infty^{(\alpha)}$ присутствует молярный объем (или плотность) жидкости [62]. Имеются различные предположения, относительно поверхности, к которой относится величина σ в соотношении (3.1).

Анализ наиболее надежных экспериментальных и теоретических данных, имеющихся в настоящее время, приводит к однозначному выводу – зависимость уменьшения температуры плавления от обратного радиуса не является линейной. Формула Гиббса-Томсона, которая, видимо, наиболее часто используется при проведении практических расчетов, дает завышенные значения при сравнении с экспериментом, т.е. $T_{\text{расч}} > T_{\text{эксп}}$. При этом, расхождения между значениями этих температур увеличиваются с уменьшением размера частицы.

Данная глава диссертации посвящена нахождению зависимости температуры плавления наночастиц T_m от их размера r с использованием метода Гиббса, который является классическим методом термодинамики поверхностных и межфазных границ, а также концепции о разделяющих поверхностях (в §2.1).

Рассмотрим двухфазную систему (α и β), в которой твердая наночастица находится в термодинамическом равновесии с макроскопической фазой. Применяя соотношения (2.5), (2.6) и (2.8), можно вывести следующее выражение

$$\left(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}\right) dT = \frac{2\sigma v^{(\alpha)}}{r^2} dr - \frac{2v^{(\alpha)}}{r} d\sigma. \quad (3.2)$$

Из (3.2) следует соотношение, которое связывает производные dT/dr и $d\sigma/dr$ в

виде

$$\frac{dT}{dr} = \frac{2\nu^{(\alpha)}\sigma}{(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})r^2} - \frac{2\nu^{(\alpha)}}{r} \cdot \frac{d\sigma}{dr} + \frac{\nu^{(\beta)} - \nu^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \cdot \frac{dP^{(\beta)}}{dr}. \quad (3.3)$$

Искомая зависимость $T_m(r)$ будет зависеть от физических условий протекания термодинамического процесса. В качестве таких условий выберем изобарные условия, т.е. зафиксируем давление в массивной β -фазе. В таком случае из (3.3) имеем

$$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}} = \frac{2\nu^{(\alpha)}\sigma}{(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})r^2} - \frac{2\nu^{(\alpha)}}{(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})r} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{P^{(\beta)}}. \quad (3.4)$$

Нетрудно видеть, что зависимость температуры плавления (равновесия) от размера даже в однокомпонентной системе носит сложный характер. Помимо прямого влияния размера (r^2 и r в первом и втором слагаемых в (3.4)) необходимо учесть влияние размерного фактора на другие величины.

Примем некоторые допущения для получения искомой зависимости $T_m(r)$. При этом она будет более точной, чем формула Гиббса-Томсона. В таком случае, будем считать, что $\frac{\nu^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}} \approx \frac{\nu_{\infty}^{(\alpha)}}{s_{\infty}^{(\beta)} - s_{\infty}^{(\alpha)}}$, где величины с нижним индексом « ∞ » относятся к макроскопическому образцу, т.е. к плоской границе раздела. Тогда из (3.4) будем иметь

$$T_m(r) = T_{\infty} - D \frac{2\sigma_{\infty}\nu_{\infty}^{(\alpha)}}{(S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)})} \cdot \frac{\exp\left[D_0 \arctg\left(\frac{2r + b\delta}{\delta D_0}\right)\right]}{\left|(r + a\delta)^m (r^2 + b\delta r + c\delta^2)^n\right|}, \quad (3.5)$$

$$\text{где } m = \frac{a^2}{a^2 - ab + c},$$

$$n = \frac{c - ab}{2(a^2 - ab + c)}.$$

$$D_0 = \sqrt{4c - b^2},$$

$$D = \exp[-D_0 \arctg(\infty)].$$

Коэффициенты a , b , и c зависят от значения d (где $d = 1 + \Delta\delta/\delta$). Их можно найти, решая совместно систему трех уравнений

$$\begin{cases} a+b=2d \\ c+ab=2 \\ ac=2/3 \end{cases} \quad (3.6)$$

Запишем выражение (2.31) в виде (3.7) и рассмотрим частные случаи [4], которые из него вытекают.

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{dr}{r} - \frac{r^2 dr}{r^3 + 2\delta d \cdot r^2 + 2\delta^2 r + \frac{2}{3}\delta^3}. \quad (3.7)$$

1. Малая кривизна поверхности или большие значения радиуса частицы r . В этом случае в знаменателе (3.7) можно пренебречь тремя последними слагаемыми, т.е. $d\sigma/\sigma = 0$, откуда следует $\sigma = \sigma_\infty = \text{const}$. Тогда из формулы (3.7) следует соотношение

$$\frac{\Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}}{v_\infty^{(\alpha)}} dT \approx \frac{2\sigma_\infty dr}{r^2}, \quad (3.8)$$

где $\Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)} = s_\infty^{(\beta)} - s_\infty^{(\alpha)}$ – скачок энтропии при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$, т.е. при плавлении.

В этом случае интегрирование (3.8) приводит к формуле Гиббса-Томсона (3.1). Из этого следует, что линейная зависимость $T_m(1/r)$ имеет место только при больших радиусах поверхности дисперсной частицы.

2. В соотношении (3.7) будем пренебрегать в знаменателе последними двумя слагаемыми. Тогда получим следующее соотношение для $T_m(r)$

$$T_m(r) = T_\infty - \frac{2\sigma_\infty^{(\alpha)} v_\infty^{(\alpha)}}{r(s_\infty^{(\beta)} - s_\infty^{(\alpha)}) \left(1 + \frac{2\delta d}{r}\right)}. \quad (3.9)$$

В этом случае для σ будет выполняться формула

$$\sigma(r) = \frac{\sigma_\infty}{1 + \frac{2\delta d}{r}}, \quad (3.10)$$

где $\delta_p = \delta d = \delta + \Delta\delta$,

$$\Delta\delta = \frac{v_\infty^{(\alpha)}}{s_\infty^{(\beta)} - s_\infty^{(\alpha)}} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty.$$

3. В выражении (3.7) не будем учитывать последнее слагаемое, стоящее в знаменателе. В результате будем иметь:

$$\frac{S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\alpha)}}{\nu_{\infty}^{(\alpha)}} dT = \frac{2\sigma dr}{r^2 + 2\delta dr + 2\delta^2}. \quad (3.11)$$

После интегрирования соотношения (3.11), а также учитывая (3.7), искомая зависимость $T_m(r)$ будет иметь вид:

$$T_m(r) = T_{\infty} - \frac{2A_0\sigma_{\infty}\nu_{\infty}^{(\alpha)}}{(s_{\infty}^{(\beta)} - s_{\infty}^{(\alpha)})} \cdot \frac{\exp\left[\xi \operatorname{arctg}\left(\xi \frac{r + \delta d}{\delta d}\right)\right]}{\left|(r^2 + 2\delta dr + 2\delta^2)^{1/2}\right|}, \quad (3.12)$$

где $A_0 = \exp[-\xi \operatorname{arctg}(\infty)]$,

$$\xi = \frac{d}{[2-d^2]^{1/2}}.$$

Соотношение (3.12) позволяет найти размерную зависимость $T_m(r)$ в более широком размерном диапазоне, чем формулы (3.9) и (3.10).

4. Очень малые частицы. Тогда второе слагаемое в (3.7) не учитывается и после интегрирования получаем линейную зависимость $\sigma(r)$ при $P^{(\beta)} = \text{const}$. В этом случае из (3.12) с учетом того, что $(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})/\nu^{(\alpha)} = \text{const}$, получаем

$$T_m(r) = T_{\infty} - \frac{2\sigma_{\infty}\nu_{\infty}^{(\alpha)}}{\delta(s_{\infty}^{(\beta)} - s_{\infty}^{(\alpha)})a^m c^n}. \quad (3.13)$$

При анализе зависимости температуры плавления от радиуса частицы $T_m(r)$ ключевым аспектом является учет изменения энтропии и молярного объема, который наблюдается при фазовом переходе. Наблюдаемое изменение температуры плавления имеет отношение к размеру наночастицы, которая находится в состоянии термодинамического равновесия с собственным расплавом. Температурные зависимости, имеющие линейный характер, позволяют корректно учитывать их при нахождении молярного объема и энтропии с учетом наноразмерных эффектов.

$$\nu^{(\alpha)}(T) = \nu_{\infty}^{(\alpha)} [1 + 3\alpha(T - T_{\infty})], \quad (3.14)$$

$$\Delta s^{(\alpha \rightarrow \beta)}(T) = \Delta s_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)} \frac{(1 + \bar{b}T)}{1 + \bar{b}\delta_{\infty}}, \quad (3.15)$$

где α – линейный коэффициент теплового расширения.

Для нахождения параметра $\bar{b}$, который фигурирует в последнем соотношении

(3.15), воспользуемся соотношением $\bar{b} = \frac{b_0}{\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}}$, где константа b_0 принимает одно и то же значение для всех типов структур предплавления. Т.е. для ОЦК-, ГЦК- и ГПУ-структур предплавления можно использовать $b_0 = 8,742 \cdot 10^{-4} \text{ Дж}/(\text{К}^2 \cdot \text{моль})$.

Тогда из (3.13) с учетом (3.14) и (3.15), получаем выражение

$$(T_m(r) - T_\infty)^2 - \frac{2}{3\alpha - \bar{b}}(T_m(r) - T_\infty) = \frac{2D}{3\alpha - \bar{b}} \cdot \frac{2\sigma_\infty v_\infty^{(\alpha)}}{(S_\infty^{(\beta)} - S_\infty^{(\alpha)})} \cdot \frac{\exp\left[D_0 \arctg\left(\frac{2r + b\delta}{\delta D_0}\right)\right]}{\left[(r + a\delta)^m (r^2 + b\delta r + c\delta^2)^n\right]}. \quad (3.16)$$

В зависимости от размера наночастицы, из (3.16) можно получать выражения для искомой размерной зависимости $T_m(r)$ (случаи 1-4).

Отметим, что при описании фазовых равновесий в однокомпонентных системах, содержащих массивные фазы в твердом и жидком состояниях (на линии плавления), объектом пристального внимания являются температурные зависимости скачка энтропии (теплоты) $\Delta S_\infty^{(\alpha\beta)} = S_\infty^{(\beta)} - S_\infty^{(\alpha)}$ и скачка объема $\Delta v_\infty^{(\alpha\beta)} = v_\infty^{(\beta)} - v_\infty^{(\alpha)}$ [77]. Установлено, что для веществ различной природы скачок энтропии с уменьшением температуры сначала возрастает, проходит через максимум вблизи температуры плавления и стремительно убывает на продолжении метастабильной линии плавления в область отрицательного давления, т.е. за тройной точкой вплоть до нулевого значения ($\Delta S_\infty^{(\alpha\beta)} \rightarrow 0$). В этом случае наблюдается ярко выраженная взаимосвязь между скачком объема на линии плавления и скачком значения энтропии. При этом температура, при которой имеет место максимум скачка энтропии, будет отличаться от температуры плавления. Эти данные представляют интерес для анализа характера влияния размера на температуру фазового равновесия. Данный интерес был вызван развитием метода [180], основанного на представлении о том, что переход к малым частицам формально эквивалентен приложению эффективного гидростатического давления растяжения, так называемого эффекта «отрицательного» давления. Также следует обратить внимание на то, что при решении задачи о влиянии размера на

температуру фазового равновесия, в качестве предельного значения выбирается температура при $r \rightarrow \infty$.

Если исходить из подхода, предложенного в [180], то можно из соотношения (3.2) получить следующее выражение:

$$\int_0^z z_0^{\bar{m}} \exp \left[\left(\frac{T_\infty}{T_{max}} \right)^{\bar{m}} (1 - z_0^{\bar{m}}) + 3\alpha_s T_\infty (1 - z_0) \right] dz_0 = - \frac{2\sigma v_\infty^{(\alpha)}}{r \Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}}, \quad (3.17)$$

где T_{max} – температура максимума на зависимости $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(T)$,

$$z_0 = T_{max}/T_\infty.$$

$$\bar{m} = \bar{c} - 1,$$

$\bar{c}$ – константа Симона, взятая из работы [77].

Для нахождения зависимости $\sigma(r)$ необходимы значения коэффициентов a , b и c . Их можно найти, решая совместно следующую систему уравнений

$$\begin{cases} a + b = 2d \\ c + ab = 2d_1, \\ ac = 2d_2 \end{cases} \quad (3.18)$$

где $d_1 = 1 - 2b_1 m_0 n_0^2 \sigma_\infty$,

$$d_2 = \frac{1}{3} + c_1 m_0 n_0^3 \sigma_\infty^2,$$

b_1 и c_1 – коэффициенты разложения в ряд величины $\frac{v^{(\alpha)}(y)}{\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(y)}$,

$$n_0 = \frac{v_\infty^{(\alpha)}}{\delta \cdot \Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}},$$

$$m_0 = T_0 \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty \exp[-(1 + 3\alpha T_\infty)].$$

Уравнение (3.16) было выведено для границы раздела твердое тело–жидкость. Однако его практическое применение ограничивают два ключевых фактора. Первый заключается в отсутствии теоретической модели, позволяющей определить параметр Толмена для межфазной границы кристалл–жидкость. Второй связан с дефицитом экспериментальных или расчетных данных для температурного коэффициента межфазного натяжения $(d\sigma/dT)_\infty$ вблизи линии плавления. Указанные причины делают более целесообразным анализ равновесных состояний не в одной, а в двух системах: 1) сферическая твердая частица (α -фаза),

взаимодействующая с насыщенным паром (γ -фаза); 2) сферическая жидкая нанокляпка того же радиуса, находящаяся на границе с паровой фазой. Выражение (2.34) можно использовать для нахождения величин $\sigma^{(\alpha\gamma)}(r)$ и $\sigma^{(\beta\gamma)}(r)$, а также $(d\sigma^{(\alpha\gamma)}/dr)_{p(\gamma)}$ и $(d\sigma^{(\beta\gamma)}/dr)_{p(\gamma)}$. Но в данном случае все параметры будут уже соотноситься с фазами, находящимися на границе с паровой средой. При этом температурная зависимость $T_m(r)$ соответствует точке, где сходятся кривые плавления и сублимации.

Используя такой подход, было получено соотношение (3.19), которое достаточно удобно при проведении численных расчетов.

$$T_m(r) = T_\infty \left\{ 1 - \frac{2v_\infty^{(\alpha)}}{r \cdot \Delta H_\infty^{(\alpha\beta)}} \left(\sigma^{(\alpha)}(r) - \frac{v_\infty^{(\beta)}}{v_\infty^{(\alpha)}} \sigma^{(\beta)}(r) \right) \right\}. \quad (3.19)$$

В уравнении (3.19) были приняты следующие обозначения: $\sigma^{(\alpha)} \equiv \sigma^{(\alpha\gamma)}$, $\sigma^{(\beta)} \equiv \sigma^{(\beta\gamma)}$, $\Delta H_\infty^{(\alpha\beta)} = \Delta H_\infty^{(\alpha\gamma)} - \Delta H_\infty^{(\beta\gamma)}$.

3.2. Зависимость температуры тройной точки от размерного фактора

В §3.1 был рассмотрен процесс диспергирования твердой наночастицы (α - фаза) в жидкость (β - фаза), которая, в свою очередь, находится в равновесии со своим насыщенным паром (γ - фаза). В этом случае мы имеем трехфазное равновесие твердое тело-жидкость-насыщенный пар. Для этого случая запишем дифференциальное уравнение, которое будет описывать такую трехфазную систему в виде

$$\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dr} = \frac{\frac{2}{r^2} \left\{ \omega^{-1} \left[\bar{\beta} v^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)} + v^{(\alpha)} (\rho_v - \rho_s) (1 - M_0)^{-1} \right] \right\}}{1 + \frac{2}{r} \left\{ \omega^{-1} \left[\bar{\beta} v^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)} + v^{(\alpha)} (\rho_v - \rho_s) (1 - M_0)^{-1} \right] \right\}}, \quad (3.20)$$

где $\rho_v = (v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) / (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)})$,

$$\rho_s = (s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}) / (s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}).$$

Значение M_0 в (3.20) находится, как отношение разностей молярных объемов и энтропий в соответствующих α , β -фазах и межфазном слое, т.е.

$$M_0 = \frac{(s^{(\gamma)} - s^{(\beta)}) (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)})}{(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}) (v^{(\gamma)} - v^{(\beta)})}. \quad (3.21)$$

Если учесть форму наночастицы (сферическая), то для размерной зависимости $(\bar{\beta} v^{(\sigma)} - \rho_v v^{(\beta)})$ в (3.20) можно найти выражение с использованием уравнения упаковки из [180].

Будем считать, что параметр Толмена, а также величины M_0 и $(\rho_v - \rho_s)$ не зависят от размера, а также $v^{(\alpha)} \approx v_{\infty}^{(\alpha)}$ в виду слабой зависимости $v^{(\alpha)}(r)$. В результате для размерной зависимости межфазного натяжения $\sigma^*(r)$ будем иметь в случае трехфазного равновесия выражение (3.22), где символ «*» показывает, что соответствующая величина берется при температуре тройной точки T^* .

$$\sigma^* = D \sigma_{\infty}^* \cdot r \frac{\exp \left[D_0 \arctg \left(\frac{2r + b\delta}{\delta \sqrt{4c - b^2}} \right) \right]}{(r + a\delta)^m (r^2 + b\delta r + c\delta^2)^n}, \quad (3.22)$$

где $D = \exp[-D_0 \arctg(\infty)]$,

$$D_0 = \frac{bc - ab^2 + 2ac}{(a^2 - ab + c)\sqrt{4c - b^2}},$$

$$m = \frac{a^2}{a^2 - ab + c},$$

$$n = \frac{c - ab}{2(a^2 - ab + c)},$$

σ_∞^* – межфазное натяжение на плоской границе α и β фаз при T^* .

В уравнении (3.20) фигурируют коэффициенты a , b , и c , которые зависят от d^* и находятся из совместного решения системы

$$\begin{cases} a + b = 2d^* \\ c + ab = 2 \\ ac = 2/3 \end{cases} \quad (3.23)$$

При этом для параметра $d^* = 1 + \Delta\delta^*/\delta$, где

$$\Delta\delta^* = \frac{\nu_\infty^{(\alpha)}}{s_\infty^{(\beta)} - s_\infty^{(\alpha)}} \frac{d\sigma_\infty}{dT} (1 - M_0)^{-1}. \quad (3.24)$$

Применяя соотношения (3.20) и (3.22), можно вывести зависимость температуры тройной точки от размера наночастицы. Данная зависимость выражается следующим уравнением:

$$T^*(r) = T_\infty^* - \frac{2\sigma_\infty^* \nu_\infty^{(\alpha)}}{(s_\infty^{(\beta)} - s_\infty^{(\alpha)})(1 - M_0)} D \frac{\exp\left[D_0 \arctg\left(\frac{2r + b\delta}{\delta\sqrt{4c - b^2}}\right)\right]}{\left[(r + a\delta)^m (r^2 + b\delta r + c\delta^2)^n\right]}, \quad (3.25)$$

где σ_∞^* – ПН на плоской границе при температуре T^* ,

T_∞^* – температура тройной точки макроскопической фазы (массивного образца).

В выражении (3.25) перейдем к большим размерам, т.е. большим радиусам поверхности r

$$T^* = T_\infty^* - \frac{2\sigma_\infty^* \nu_\infty^{(\alpha)}}{r(s_\infty^{(\beta)} - s_\infty^{(\alpha)})(1 - M_0)}. \quad (3.26)$$

Авторы [172] получили подобное выражение.

Рассмотрение зависимости межфазного натяжения $\sigma(r)$ для наночастиц малых размеров выявляет линейную зависимость вида $\sigma^* = k^*r$. Термодинамический анализ показывает, что параметр k^* устанавливается на основе величины M_0 , отражающей влияние объемных изменений и энтропийных эффектов при фазовых

переходах $\beta \rightarrow \alpha$ и $\beta \rightarrow \gamma$. Далее с помощью выражения (3.13) находится температурная зависимость $T^*(r)$. При этом необходимо использовать скорректированные значения параметров a и c , а также учесть модифицированный множитель $(1 - M_0)^{-1}$.

Если в соотношении (3.20) учесть зависимость $\sigma^*(r)$, то можно получить в итоге следующее уравнение

$$T^*(r) = T_\infty^* - \frac{2\sigma_\infty \nu_\infty^{(\alpha)}}{(s_\infty^{(\beta)} - s_\infty^{(\alpha)})(1 - M_0)(r + 2\delta^*)}. \quad (3.27)$$

Для более широкой области размеров по сравнению с (3.27), имеем следующее выражение

$$T^* = T_\infty^* - \frac{2A_0 \sigma_\infty^* \nu_\infty^{(\alpha)}}{(s_\infty^{(\beta)} - s_\infty^{(\alpha)})(1 - M_0)} D \frac{\exp \left[\xi^* \operatorname{arctg} \left(\xi^* \frac{r + \delta d^*}{\delta d^*} \right) \right]}{\left[r^2 + 2\delta d^* r + 2(\delta^*)^2 \right]^{1/2}}, \quad (3.28)$$

где $A_0 = \exp[-\xi^* \operatorname{arctg}(\infty)]$,

$$\xi^* = \frac{d^*}{\sqrt{2 - (d^*)^2}}.$$

3.3. Численные расчеты $T_m(r)$ для монометаллических наночастиц.

Обоснование знака и численного значения параметра Толмена

Результаты численных расчетов $T_m(r)$ были опубликованы в работе [188]. В таблице 3.1 приведены входные данные для расчета размерной зависимости температуры плавления сферических наночастиц олова. Следует обратить внимание на значения коэффициента поверхностного натяжения $(d\sigma/dT)_\infty$ для Sn (строка №2 в таблице 3.1). Они достаточно большие по абсолютной величине, что носит принципиальный характер. В монографии [169] дается обоснование нелинейной зависимости поверхностного натяжения в предплавильной области ($T/T_\infty \approx 0,85 - 0,9$) и приводятся численные значения $(d\sigma/dT)_\infty$ для ряда металлов.

Таблица 3.1 – Входные данные, необходимые для расчета $T_m(r)$
для сферических наночастиц Sn

№	твердая наночастица (фаза α)	жидкий расплав (фаза β)
1	$\sigma_\infty^{(\alpha)} = \frac{\Delta H_\infty^{(\alpha\gamma)}}{\Delta H_\infty^{(\beta\gamma)}} \left(\frac{v_\infty^{(\beta)}}{v_\infty^{(\alpha)}} \right)^{2/3}$ [183] $\sigma_\infty = 620 \text{ эрг/см}^2$ [184]	$\sigma_\infty = 590 \text{ эрг/см}^2$ [185]
2	$(d\sigma/dT)_\infty = -2,0 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \cdot \text{К}}$ [169]	$(d\sigma/dT)_\infty = -0,16 \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2 \cdot \text{К}}$ [185]
3	$\Delta H_\infty^{(\alpha\gamma)} = 237125,52 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль}}$ [186]	$\Delta H_\infty^{(\beta\gamma)} = 230125,52 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль}}$ [186]
4	$\delta = \xi(v_\infty)^{1/3}$, $\xi = 0,64 \cdot 10^{-9}$ (ОЦК структура) [163]	
5	$\delta = 0,016 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	$\delta = 0,017 \cdot 10^{-7} \text{ см}$
6	$\delta_p = \delta + \Delta\delta$, $\Delta\delta = \frac{v_\infty T_{\text{кип}}}{\Delta H_\infty^{(\nu)}} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty$, $\nu = \alpha, \beta; \gamma$ -пар [149]	
7	$\Delta\delta = -0,359 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	$\Delta\delta = -0,03 \cdot 10^{-7} \text{ см}$
8	$\delta_p = -0,342 \cdot 10^{-7} \text{ см}$	$\delta_p = -0,013 \cdot 10^{-7} \text{ см}$
9	$T_{\text{пл}} = 505 \text{ К}$ [186], $T_{\text{кип}} = 2543 \text{ К}$ [187], $\Delta H_\infty^{(\alpha\beta)} = 7000 \cdot 10^7 \frac{\text{эрг}}{\text{моль}}$ [186]	

Если соотношение (3.19) записать для частиц больших размеров, то оно примет более простой вид (3.29)

$$T_m(r) = T_\infty \left[1 - \frac{2v_\infty^{(\alpha)} \sigma_\infty^{(\alpha)}}{\Delta H_\infty^{(\alpha\beta)}} \left(\frac{1}{r + 2\delta_p^{(\alpha)}} - \frac{v_\infty^{(\beta)} \sigma_\infty^{(\beta)}}{v_\infty^{(\alpha)} \sigma_\infty^{(\alpha)}} \frac{1}{r + 2\delta_p^{(\beta)}} \right) \right], \quad (3.29)$$

$$\text{где } \delta_p^{(\alpha)} = \delta^{(\alpha)} + \frac{v_\infty^{(\alpha)} T_{кин}}{\Delta H_\infty^{(\alpha\gamma)}} \left(\frac{d\sigma^{(\alpha)}}{dT} \right)_\infty,$$

$$\delta_p^{(\beta)} = \delta^{(\beta)} + \frac{v_\infty^{(\beta)} T_{кин}}{\Delta H_\infty^{(\beta\gamma)}} \left(\frac{d\sigma^{(\beta)}}{dT} \right)_\infty,$$

$T_{кин}$ - температура кипения.

Если параметры $\delta_p^{(\alpha)}$ и $\delta_p^{(\beta)}$ рассматривать как аналоги параметра Толмена, но только при изобарных условиях ($P^{(\beta)} = const$), то последний случай будет соответствовать приближению Толмена. Это полученное утверждение позволяет проанализировать знак и величину параметра δ в условиях плоской границы раздела фаз, например, между жидкостью и паром или твердым телом и паром. Так значения $\delta_p^{(\alpha)}$ и $\delta_p^{(\beta)}$ могут быть меньше нуля даже при условии, что $\delta^{(\alpha)} > 0$ и $\delta^{(\beta)} > 0$. При выполнении условия $\delta^{(\alpha)} > 0$ и $\delta^{(\beta)} > 0$, значения параметров $\delta_p^{(\alpha)}$ и $\delta_p^{(\beta)}$ по абсолютной величине принимают достаточно большие значения. Если же взять $\delta_p^{(\alpha)} < 0$ и $\delta_p^{(\beta)} < 0$ для наночастиц Sn, то это приведет к увеличению σ при уменьшении размера наночастицы до некоторого максимума (при малых r), а затем к его уменьшению до нуля.

С использованием выражения (3.29) были проведены численные расчеты, которые представлены ниже в таблице 3.2. Стоит отметить, что при заданных размерах частиц полученные результаты имеют незначительные расхождения с более точными данными, полученными по формуле (3.19).

Таблица 3.2 – Размерная зависимость $T_m(r)$ для сферических наночастиц Sn [188]

r , нм	T , К		
	Расчет		Эксперимент [178]
	по уравнению (3.29)	по формуле Гиббса-Томсона	
20,0	500,9	497,8	496
15,0	498,3	495,3	491
10,0	491,3	490,5	486
5,0	453,0	476,1	450
3,3	380,8	461,1	386
2,5	273,9	447,1	-
1,8	1,3	425,2	-

В таблице 3.2 также даны сравнения рассчитанных значений с экспериментальными данными, имеющимися в литературе. Это сравнение показало хорошее согласие, не смотря на использование приближенного выражения (3.29) для проведенных расчетов (погрешность не превышает ~1,3%).

С помощью соотношения, предложенного в [178], были проведены численные расчеты, которые продемонстрировали достаточно хорошее совпадение с экспериментальными данными. В этом выражении фигурируют 2 параметра, которые учитывают несферичность формы маленького кристалла неравновесной огранки. Их значения для Sn есть $a=1,3$; $b=3$. Дополнительно вводится параметр δ_∞ (для олова Sn его значение составляет 0,45 нм), который связан с энергетическим барьером плавления частицы с неравновесной формой. Согласно некоторым исследованиям, включая работу [182], данный параметр интерпретируется как толщина жидкой оболочки, покрывающей поверхность малого кристалла. В рамках такого подхода, как в [182], вместо единого размера используются два параметра: радиус частицы R и радиус кристаллического ядра r_x , связанные соотношением $R = r_x + \delta_x$.

Кроме этого, вводится еще один дополнительный параметр δ_∞ (имеет значение для Sn 0,45 нм), определяемый энергетическим барьером плавления частицы, имеющей несферическую равновесную форму. Во многих работах [182], такой параметр есть толщина тонкой жидкой оболочки, находящейся на поверхности маленького кристалла. Таким образом, авторы [182], используют два размера вместо одного. Это радиус частицы R и радиус кристаллического ядра r_x , т.е. $R = r_x + \delta_x$. Если наночастица имеет сферическую форму, то расчеты по соотношению из [178] отличаются от экспериментальных данных гораздо сильнее.

Нами были также рассчитаны размерные зависимости температуры плавления наночастиц платины, золота и алюминия с использованием уравнения (3.5) (рис.3.1). Для расчета $T_m(r)$ использовались следующие соотношения:

$$\frac{d\sigma^{(\alpha\beta)}}{dT} = 4 \left(\frac{\Delta D}{D_0} \right)_\infty \cdot \left(\frac{d\sigma^{(\beta\gamma)}}{dT} \right),$$

$$\delta^{(\alpha\beta)} = 4\delta^{(\beta\gamma)},$$

где α – твердое тело, β – жидкость, γ – пар,

$\delta^{(\beta\gamma)}$ – длина Толмена на границе ($\beta - \gamma$), т.е. для системы жидкость-пар,

$\frac{d\sigma^{(\beta\gamma)}}{dT}$ – температурный коэффициент ПН на границе ($\beta - \gamma$), т.е. для системы жидкость-пар,

$\Delta D/D$ – скачок плотности при процессе плавления.

Значения параметра Толмена $\delta^{(\beta\gamma)}$ на границе жидкость-пар были найдены по соотношению, предложенному в [163]. В соответствии с подходом, предложенным в работе [77], мы считали температуру плавления такой же как температура плавления макроскопического образца. На плоской фазовой границе раздела это приближение допустимо ввиду их минимальной разницы. Нетрудно заметить, что все выполненные расчеты достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными, которые были получены для снижения температуры плавления наночастиц золота и платины. Однако для наночастиц алюминия радиусом 5 нм

наблюдалось менее точное согласование теории и эксперимента. Для этого случая максимальное расхождение достигало $\sim 12\%$.

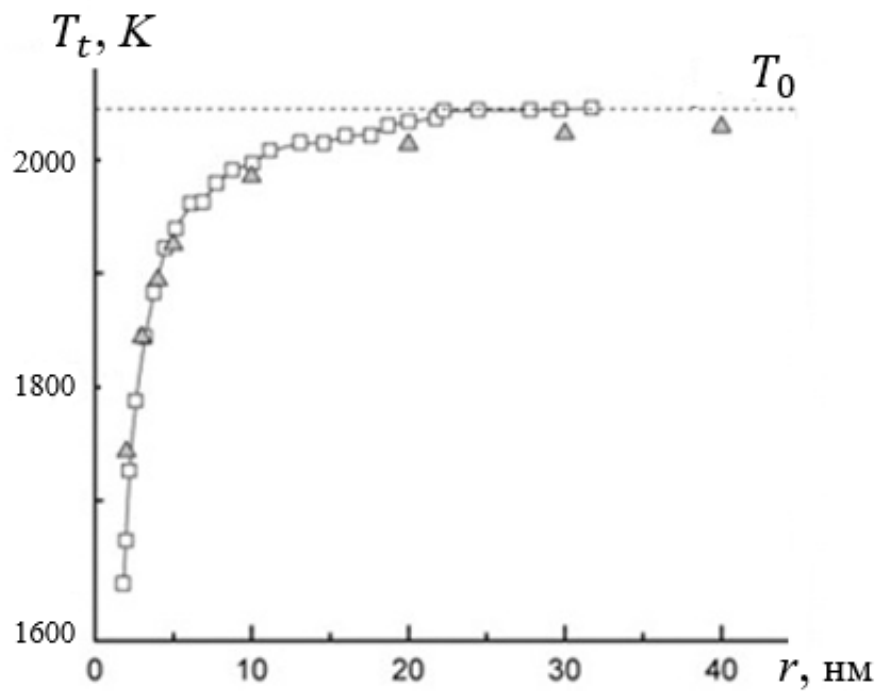


Рисунок 3.1 – Размерная зависимость температуры плавления наночастиц платины (Δ – наши расчеты по (3.5), $\square$ – данные из [189])

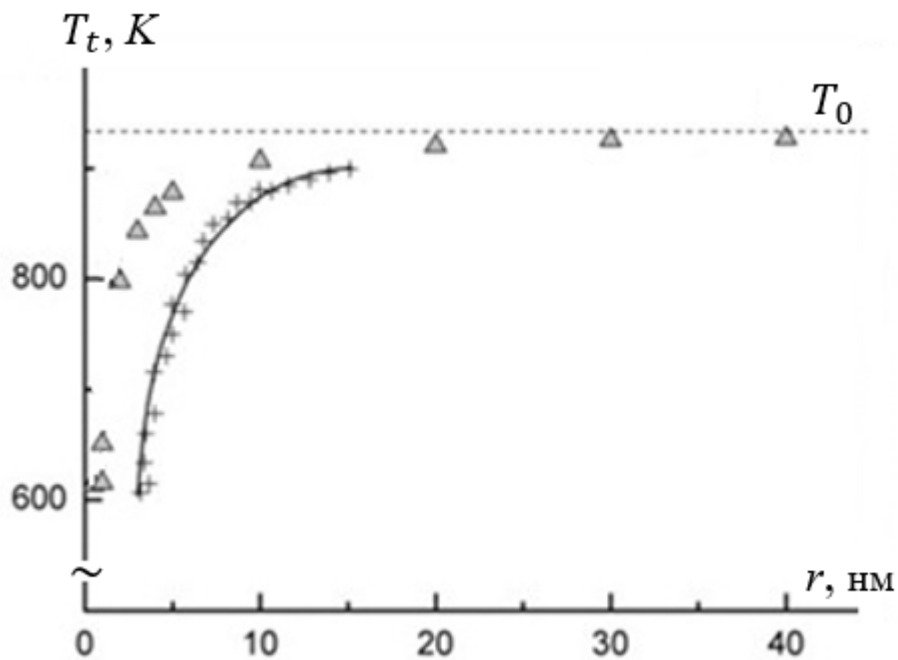


Рисунок 3.2 – Размерная зависимость температуры плавления наночастиц алюминия (Δ – наши расчеты по (3.5), $+$ – данные из [190])

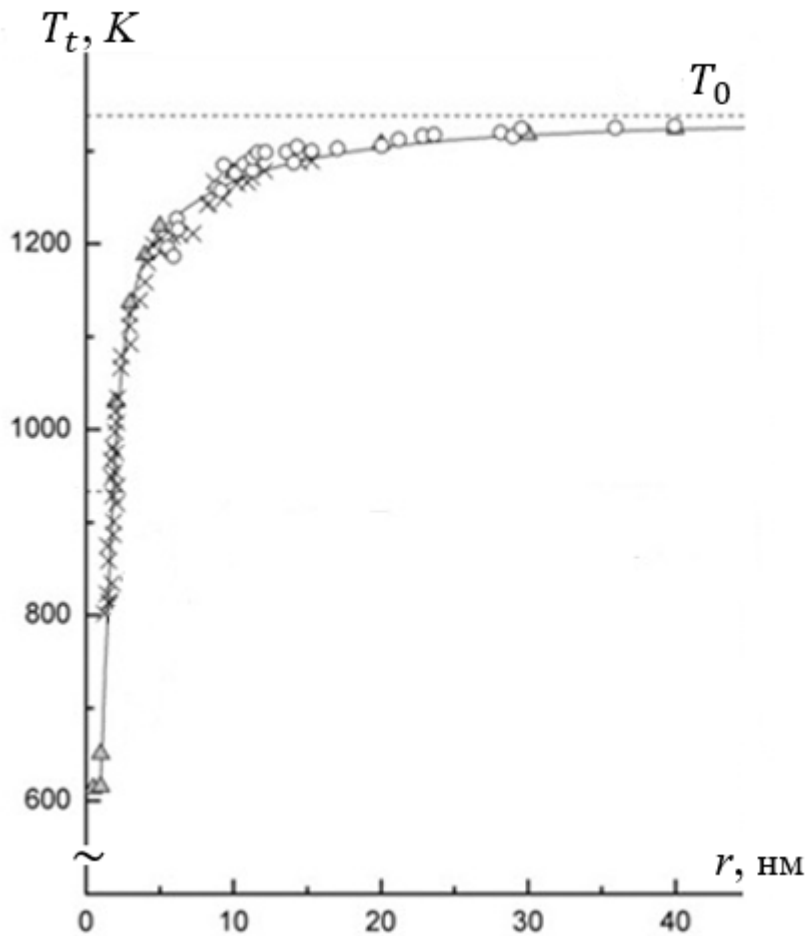


Рисунок 3.3 – Размерная зависимость температуры плавления наночастиц золота (Δ – наши расчеты по (3.5), $\circ$ – данные из [191, 192], $\times$ – данные из [193])

На рисунках 3.1, 3.2 и 3.3 представлены результаты численных расчетов, проведенные с использованием соотношения (3.5). Эти расчеты были выполнены для монометаллических наночастиц Pt, Al и Au. Также на этих рисунках приведены литературные данные, которые позволяют нам провести сравнение с полученными результатами. Температура T_0 , отмеченная на всех рисунках около пунктирной линии – это есть температура плавления для массивного образца.

В качестве общего вывода, относящегося ко всем трем металлам (Pt, Au и Al), можно отметить, что температура плавления T_m сферических наночастиц, находящихся на границе с собственным расплавом, снижается при уменьшении радиуса кривизны частиц.

3.4. Выводы к главе III

1. Применяя метод разделяющих поверхностей и подходы термодинамики дисперсных систем, было выведено уравнение, описывающее зависимость температуры плавления сферических наночастиц, находящихся на границе с макроскопической жидкой фазой. Из него, как частные случаи, вытекают соотношения, которые связывают температуру плавления с размером частицы, а также классическое уравнение Гиббса-Томсона.
2. Выведено новое соотношение для размерной зависимости температуры плавления в однокомпонентной трехфазной системе твердая наночастица – жидкий расплав – насыщенный пар (α - β - γ -равновесие). Был установлен факт уменьшения температуры тройной точки при одновременном увеличении кривизны поверхности на границе раздела твердой и жидкой фазы.
3. С использованием выражений, полученных в работе, были проделаны численные расчеты размерной зависимости температуры плавления для наночастиц Sn, Au, Pt и Al, которые показали хорошее совпадение с экспериментальными данными, доступными в литературе.

ГЛАВА IV. РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНТРОПИИ И ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ

4.1. Вывод соотношений для размерных зависимостей энтропии и теплоты плавления монометаллических наночастиц

При нахождении зависимости величины энтропии плавления от размера частицы $\Delta S(r)$, важно учитывать связь этой величины с температурой плавления T_m . Для проведения такого анализа рассмотрим равновесную однокомпонентную систему, содержащую сферическую твердую наночастицу (α -фаза), погруженную в ее собственный макроскопический расплав (жидкая β -фаза). Чтобы решить данную задачу, требуется определить физические условия системы. В качестве этого можно выбрать постоянной температуру или давление в какой-либо из фаз. Допустимым является и условие постоянства размера частицы, т.е. ее дисперсность остается *const*. В представленном исследовании будем решать задачу о размерной зависимости энтропии плавления частицы при фазовом $\alpha \rightarrow \beta$ переходе в изобарических условиях в β -фазе ($P^{(\beta)} = \text{const}$).

Внутри переходного слоя проведем поверхность натяжения радиусом r и выберем ее в качестве разделяющей поверхности. Это будет соответствовать выполнению условия $(d\sigma/dr) = 0$. Как уже отмечалось выше в §2.1, в этом случае ПН есть работа образования единицы поверхности. Тогда снова обратимся к (2.5), (2.6) и (2.7). Эти соотношения связывают основные параметры состояния нашей рассматриваемой однокомпонентной системы. Перепишем их в виде:

$$\omega d\sigma - (s^{(\alpha)} - s^{(\sigma)})dT + (v^{(\alpha)} - \bar{\alpha}v^{(\sigma)})dP^{(\alpha)} - \bar{\beta}v^{(\sigma)}dP^{(\beta)} = 0, \quad (4.1)$$

$$(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})dT - v^{(\beta)}dP^{(\beta)} + v^{(\alpha)}dP^{(\alpha)} = 0, \quad (4.2)$$

$$dP^{(\alpha)} - dP^{(\beta)} - \frac{2}{r}d\sigma + \frac{2\sigma}{r^2}dr = 0. \quad (4.3)$$

При выполнении условия $P^{(\beta)} = \text{const}$ из предыдущих соотношений будем иметь следующее выражение

$$\left(\frac{dT}{dr}\right)_{P^{(\beta)}} = 2\sigma v^{(\alpha)} \omega \left\{ s^{(\alpha \rightarrow \beta)} \left[\omega + \frac{2}{r} \left(v_{\beta}^{(\sigma)} - v^{(\alpha \sigma)} \frac{s^{(\alpha \rightarrow \sigma)}}{s^{(\alpha \rightarrow \beta)}} v^{(\alpha)} \right) \right] r^2 \right\}^{-1}, \quad (4.4)$$

где $s^{(\alpha \rightarrow \beta)} = s^{(\alpha)} - s^{(\beta)}$ – энтропия фазового (α - β)-перехода (искомая величина),

$$s^{(\alpha \rightarrow \sigma)} = s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)},$$

$$v^{(\alpha \sigma)} = v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}.$$

Для того, чтобы в выражении (4.4) найти величину $v_{\beta}^{(\sigma)}$, необходимо обратиться к параметру Толмена в виде $\delta = r_e - r$ (в §2.1). Тогда для частицы сферической формы будем иметь [149]

$$v_{\beta}^{(\sigma)} = \left(\frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}} \right) v^{(\beta)} + \delta \omega \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta}{r^2} \right). \quad (4.5)$$

С использованием соотношений (4.1) - (4.3) и (4.5), выражение (4.4) можно привести к следующему виду

$$s^{(\alpha \beta)} \left\{ 1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + (\rho_v - \rho_s) \frac{v^{(\alpha)}}{\omega} \right] \right\} dT = \frac{2\sigma v^{(\alpha)}}{r^2} dr, \quad (4.6)$$

$$\text{где } \rho_s = \frac{s^{(\sigma)} - s^{(\alpha)}}{s^{(\beta)} - s^{(\alpha)}},$$

$$\rho_v = \frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}}.$$

В последнем соотношении величины σ , $v^{(\alpha)}$, ω , ρ_v , ρ_s , T и δ зависят от r .

Из соотношения (4.6) будем иметь для искомой величины

$$s^{(\alpha \beta)} = \frac{2\sigma v^{(\alpha)}}{r^2 \left\{ 1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + (\rho_v - \rho_s) \frac{v^{(\alpha)}}{\omega} \right] \right\}} \left(\frac{dT}{dr} \right)_{P^{(\beta)}}^{-1}. \quad (4.7)$$

В термодинамических расчетах достаточно часто вместо параметра Толмена используется его предельное значение $\delta = \lim_{r \rightarrow 0} \delta(r) = \delta_{\infty}$. Как было отмечено в §1.1.1, известное уравнение Толмена (1.8) для $\sigma(r)$ следует из соотношений (4.1) - (4.3) при условии $\delta = \delta_{\infty}$ и больших значениях радиуса поверхности, а также при условии $T = \text{const}$. Тогда в первом приближении разность относительных величин $\rho_v - \rho_s$ можно считать независимыми от r и записать для них следующее соотношение, которое следует из термодинамики плоских поверхностей [4]

$$\rho_v - \rho_s \approx \Delta\rho_\infty = \frac{\omega_\infty}{\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty. \quad (4.8)$$

Соотношения (2.33) можно использовать для нахождения $\sigma(r)$ при условии постоянства давления в макроскопической фазе $P^{(\beta)} = \text{const}$ [167]. Необходимо также учесть зависимость $v^{(\alpha)}(r)$. Это можно сделать, используя следующее выражение

$$v^{(\alpha)}(r) = \frac{v_\infty^{(\alpha)}}{1 + \frac{2\alpha_v}{r}}, \quad (4.9)$$

где $\sigma_\infty^{(\alpha)}$ – ПН на плоской границе α -фазы с собственным паром.

Для дальнейшего проведения расчетов в (4.9) необходимо находить коэффициент линейного расширения (α_v). Это можно сделать, применяя следующее выражение

$$\alpha_v = \frac{3}{2} \frac{\alpha_\infty T_\infty}{N_A^{1/3}} \left(v_\infty^{(\alpha)} \right)^{1/3}, \quad (4.10)$$

где T_∞ – температура фазового равновесия,

N_A – число Авогадро.

В процессе вычисления $\Delta S(r)$ и $\Delta H(r)$ возникает потребность в нахождении молярной площади ω . Оптимальным решением является нахождение отношения $v^{(\alpha)}/\omega$, присутствующего в соотношении (4.7), что позволяет получить необходимое выражение в виде

$$\frac{v^{(\alpha)}(r)}{\omega(r)} \approx \frac{n}{N_A^{1/3}} \left(1 - \frac{\Delta D}{D} \right) \left(v^{(\alpha)}(r) \right)^{1/3}, \quad (4.11)$$

где n – количество монослоев в межфазном слое,

$\Delta D/D$ – разность плотностей при переходе из α в β фазу.

Производные $(d\sigma/dr)_{P^{(\beta)}}$ и $(dT/dr)_{P^{(\beta)}}$ находятся через зависимости (1.8) и (3.1), которые можно записать в виде (4.12) и (4.13)

$$\sigma(r) = \sigma_\infty / \left(1 + \frac{2\delta_p}{r} \right), \quad (4.12)$$

$$T(r) = T_\infty / \left(1 - \frac{2\sigma_\infty v_\infty^{(\alpha)}}{r \cdot \Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \right), \quad (4.13)$$

где $\delta_p = \delta + \Delta\delta$, $\Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ – теплота фазового перехода для массивного образца.

Для определения параметра $\Delta\delta$ справедливо выражение, которое имеет вид:

$$\Delta\delta = \frac{\nu_\infty^{(\alpha)} T_\infty}{\Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty. \quad (4.14)$$

Совершенно не сложно заметить, что выражение (4.12) следует из известного уравнения Гиббса-Томсона для $T_m(r)$, которое является точным дифференциальным уравнением и достаточно часто применяется на практике. В принципе, соотношение (4.12) является «аналогом» известной формулы Толмена (1.8).

С учетом (4.12) и (4.13), из соотношения (4.6) при условии постоянства давления в макроскопической фазе β , получается искомое выражение для размерной зависимости $\Delta S(r)$

$$\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) = \Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)} \left[\left(1 + \frac{2\delta_p}{r} \right) \left(1 + \frac{2\alpha_v}{r} \right) \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta\delta}{\delta} \right) \right]^{-1}. \quad (4.15)$$

Уравнение (4.15) позволяет находить значение скачка энтропии плавления с изменением размера наночастицы.

Запишем совместимое с уравнением (4.15) выражение для размерной зависимости теплоты плавления или теплоты фазового перехода. При этом полученное соотношение будет справедливо и для больших размеров дисперсных частиц

$$\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) = \Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)} \frac{1 - \frac{2\sigma_\infty \nu_\infty^{(\alpha)}}{r \Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}}}{\left(1 + \frac{2\delta_p}{r} \right) \left(1 + \frac{2\alpha_v}{r} \right) \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta\delta}{\delta} \right)}. \quad (4.16)$$

Проведенный анализ (4.15) и (4.16) демонстрирует уменьшение величин энтропии $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ и теплоты плавления $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ при одновременном уменьшении радиуса поверхности натяжения r . Данная закономерность сохраняется и для частиц нанометрового масштаба.

4.2. Размерные зависимости энтропии и теплоты плавления однокомпонентных частиц с заданной степенью дисперсности

В рамках диссертационного исследования рассмотрим определение зависимостей калорических параметров $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ и $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ от размера наночастиц при фиксированной дисперсности ($r = \text{const}$). Для решения обозначенной задачи воспользуемся уравнениями (4.1) – (4.3), на основе которых устанавливается необходимое соотношение

$$\Delta S_r^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) = \frac{(\nu^{(\beta)} - \nu^{(\alpha)}) \left[1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right) \right]}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \frac{\nu^{(\alpha)}}{\omega \delta} (\rho_\nu - \rho_s) \right]} \left(\frac{dP^{(\beta)}}{dT} \right)_r. \quad (4.17)$$

Так как β -фаза является макроскопической, то можно принять допущение $(dP^{(\beta)}/dT)_r \approx (dP^{(\beta)}/dT)_\infty$. Также при рассмотрении условия постоянства давления во внешней фазе, будем считать, что выполняется следующее приближение, которое уже использовалось ранее (в §3).

$$\frac{\nu^{(\sigma)} - \nu^{(\alpha)}}{\nu^{(\beta)} - \nu^{(\alpha)}} - \frac{S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}}{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}} \approx \frac{\nu_\infty^{(\sigma)} - \nu_\infty^{(\alpha)}}{\nu_\infty^{(\beta)} - \nu_\infty^{(\alpha)}} - \frac{S_\infty^{(\sigma)} - S_\infty^{(\alpha)}}{S_\infty^{(\beta)} - S_\infty^{(\alpha)}}. \quad (4.18)$$

С учетом принятых допущений, получаем выражение для размерной зависимости энтропии плавления однокомпонентной частицы при $r = \text{const}$

$$\Delta S_r^{(\alpha \rightarrow \beta)} = \Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)} \cdot \frac{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \frac{\Delta \delta}{\delta} \right]}. \quad (4.19)$$

Искомая величина $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ для частицы с заданной степенью дисперсности $r = \text{const}$ и $T = \text{const}$ находится, как произведение выражения (4.19) и температуры, т.е.

$$\Delta H_r^{(\alpha \rightarrow \beta)} = \Delta S_r^{(\alpha \rightarrow \beta)} T. \quad (4.20)$$

При анализе полученного соотношения (4.17) необходимо учесть знак знаменателя.

В (4.8) фигурирует коэффициент межфазного натяжения $(d\sigma/dT)_\infty$. Знак этой величины необходимо установить. Используя выводы, сформулированные в [77], установим характер поведения линии плавления в диапазоне температур ниже

тройной точки для однокомпонентной системы. Для рассматриваемого случая межфазное натяжение принимает максимальное значение на границе кристалл-жидкость. Поведение энтропии фазового перехода можно определить по теореме Нернста. Так, значение величины $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ будет уменьшаться. При этом значение температурного коэффициента МН будет иметь положительное значение, т.е. $(d\sigma/dT)_{\infty} > 0$. Если перейти в область температур выше тройной точки, то величина $(d\sigma/dT)_{\infty}$ становится отрицательной. Причиной этого является увеличение амплитуды колебаний атомов. Анализ выражения (4.8) показывает, что в этом случае знак температурного коэффициента МН меняется на противоположный, т.е. с отрицательного на положительный. Поэтому в соотношении (4.19) параметр $\Delta\delta$ инвертирует свой знак.

4.3. Результаты численных расчетов энтропии и теплоты плавления металлических наночастиц сферической формы

По формулам, полученным в §4.1 и 4.2, были проделаны численные расчеты зависимостей скачков энтропии и теплоты плавления наночастиц олова и натрия в зависимости от их размера, опубликованные в работе [194]. При проведении этих расчетов необходимо было найти параметр Толмена. Для этого применялся метод, описанный в работах [161, 162]. Как отмечалось выше, знак параметра $\Delta\delta$, который находится с использованием соотношения (4.14), определяется знаком температурного коэффициента межфазного натяжения. При проведении численных расчетов значение $(d\sigma/dT)_{\infty} = 0,1 \text{ мДж/м}^2$ и оно бралось из работы [195]. В этом случае величина $(d\sigma/dT)_{\infty} > 0$. Необходимое для расчета значение $\Delta H_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)} = 6987 \text{ Дж/моль}$ было взято из [186]. Изобарический коэффициент объемного расширения Sn равнялся 10^{-6} К^{-1} по данным авторов [196].

Результаты численных расчетов размерной зависимости энтропии плавления наночастиц Sn показаны на рис. 4.1.

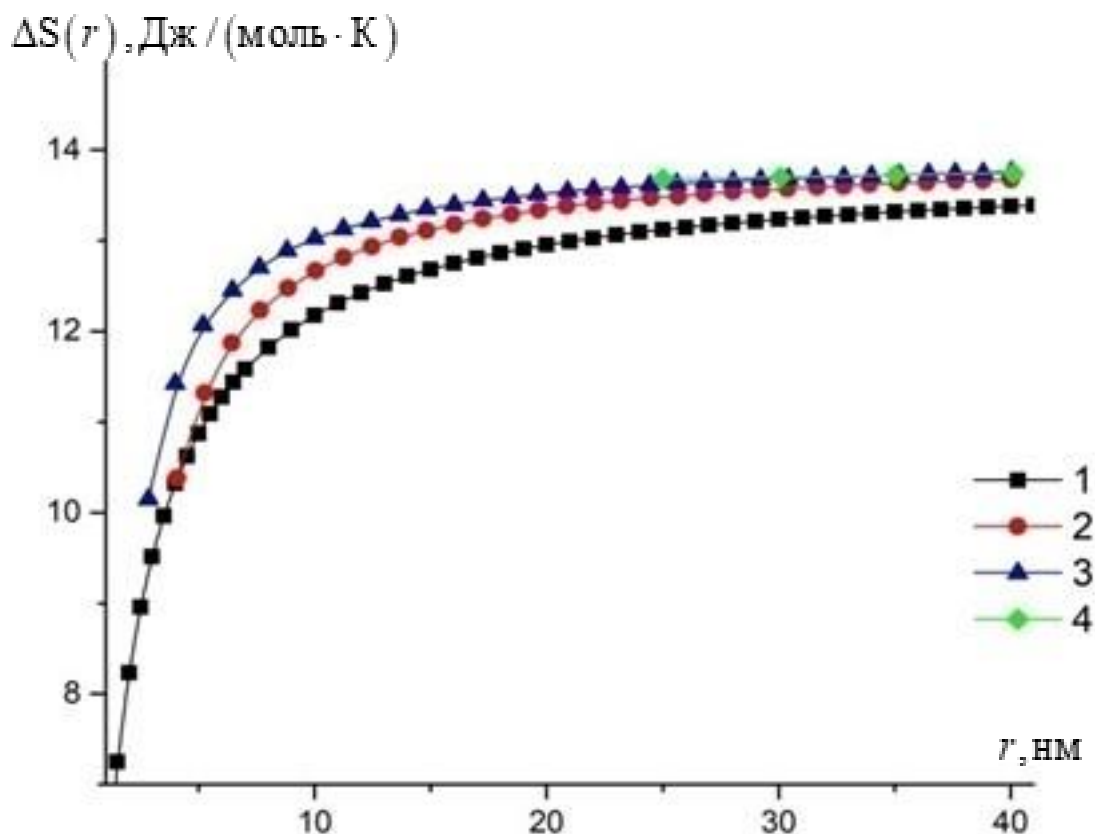


Рисунок 4.1 – Размерная зависимость энтропии плавления наночастиц олова (1 – расчеты по формуле (4.15), 2 и 3 – результаты расчетов [113] и [114], 4 – экспериментальные данные [176])

Наши результаты для $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ сравнивались с литературными данными [176]. Как видно из этого сравнения, высокая степень согласованности эксперимента с расчетом наблюдается для достаточно больших размеров ([176], данные 4).

В случае наночастиц малых размеров проведено сравнение с результатами исследований [113, 114], где наилучшее соответствие зафиксировано с работой [113] при максимальной погрешности до 10%.

Для частиц в области малых размеров наши расчеты сравнивались с результатами, представленными в работах [113] и [114]. Самое лучшее совпадение было с данными из [113]. Максимальная погрешность в этом случае достигала 10%. Расчеты теплоты плавления $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r)$ сферических наночастиц Na и Sn, выполненные по нашему уравнению (4.16), приведены ниже в таблице 4.1 [194].

Таблица 4.1 – Зависимость теплоты плавления $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ наночастиц сферической формы от их размера r (расчет (4.16))

Нано- частица	Радиус поверхности натяжения r , нм									
	0,5	1	2	3	4	5	10	20	30	40
Na	1224	1806	2167	2307	2373	2425	2517	2556	2571	2578
Sn	3983	5276	6062	6359	6498	6603	6795	6883	6921	6938

Из таблицы 4.1 следует, что значение скрытой теплоты плавления уменьшается с уменьшением размера наночастицы.

Нами было проведено сравнение расчетных данных с экспериментальными результатами для наночастиц Sn, представленными в работе [115]. Для крупных частиц наблюдается удовлетворительное соответствие, тогда как для малых размеров зафиксировано расхождение до 14%. Вероятной причиной такого положения дел могут служить особенности экспериментальной методики. Так в работе [115] наночастицы олова синтезировались методом конденсации на инертную подложку SiN. Важно отметить, что численное моделирование выполнялось для сферических металлических наночастиц, в то время как форма частиц в эксперименте не контролировалась. Пусть наночастицы будут идеальной кубической формы со стороной r . Тогда замена множителя 2 на 4 в формуле (4.16) дает снижение расчетной теплоты плавления Sn. Это приводит к лучшему согласию с экспериментом, описанном в работе [115]. В этой же работе было показано, что скачки энтропии $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ и теплоты плавления $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ для монометаллических наночастиц Sn и Na уменьшаются с уменьшением размера поверхности натяжения, т.е. при уменьшении значения r . Если же увеличить степень дисперсности частицы, например за счет измельчения α - или β -фазы, то этот момент также приведет к уменьшению значений теплоты и энтропии плавления.

4.4. Выводы к главе IV

1. С использованием аппарата термодинамики дисперсных систем и концепции о разделяющих поверхностях, были получены новые соотношения зависимостей скачков энтропии и теплоты плавления дисперсной частицы сферической формы в изобарических условиях для макроскопической фазы.
2. Выведены новые выражения размерных зависимостей калорических величин энтропии $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ и теплоты плавления $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ монометаллических наночастиц с заданной степенью дисперсности, т.е. при $r = \text{const}$.
3. С использованием полученных соотношений проведены расчеты размерных зависимостей энтропии и теплоты плавления металлических наночастиц олова и натрия, которые продемонстрировали хорошее совпадение с имеющимися литературными данными. Они показали монотонное уменьшение данных калорических характеристик с уменьшением радиуса поверхности натяжения монодисперсных частиц.

ГЛАВА V. ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЯ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ РАЗМЕРА

5.1. Влияние размера на термическое расширение металлических наночастиц

Как было уже отмечено в §1.4, тепловое расширение наночастиц определяется их геометрией (формой и размером). Ключевой причиной служит снижение энергии сцепления атомов при уменьшении их координационного числа. Это приводит к модификации обеих составляющих квазиупругой межатомной силы — гармонической и ангармонической, что в свою очередь, вызывает изменение коэффициента термического расширения наночастиц.

Рассмотрим размерную зависимость объемного коэффициента термического расширения сферической металлической наночастицы (α -фаза), находящейся в равновесии с макроскопической паровой фазой (β -фаза). Для расчета в условиях равновесной системы применяется следующее выражение:

$$\alpha_v = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT} \right)_P, \quad (5.1)$$

где T — температура,

P — давление,

v — молярный объем.

Для рассматриваемой системы можно воспользоваться уравнением Кондо (2.1), т.к. данная система находится в равновесных условиях. Это достаточно известное уравнение связывает давления в (α) и (β) фазах, которые находятся по обе стороны от выбранной разделяющей поверхности. Напомним, что в нашем случае такой поверхностью является поверхность натяжения. Тогда запишем соотношение

$$P^{(\alpha)} = P^{(\beta)} + \frac{2\sigma}{r}, \quad (5.2)$$

где σ — ПН,

r — радиус поверхности натяжения.

Чтобы найти коэффициент теплового расширения выберем конкретные физические условия. Будем рассматривать изобарические условия, когда давление в макроскопической фазе не будет меняться, т.е. $P^{(\beta)} = \text{const}$. Такое условие не является единственным при нахождении зависимости $\alpha_V(r)$. Можно зафиксировать давление и в α -фазе, т.е. в дисперсной частице $P^{(\alpha)} = \text{const}$. Однако реализация данного условия сопряжена с трудностями при изменении размера частицы r , несмотря на его принципиальную выполнимость.

Чтобы учесть условия внутреннего равновесия однокомпонентной системы, необходимо обратиться к выражению

$$dG = -SdT + VdP, \quad (5.3)$$

где G – термодинамический потенциал Гиббса,

V – объем,

S – энтропия.

Для решения поставленной задачи о размерной зависимости $\alpha_V(r)$ необходимо перейти к мольным величинам. Тогда из (5.3) будем иметь:

$$dP^{(\alpha)} = \rho^{(\alpha)} d\mu, \quad (5.4)$$

где μ – химический потенциал,

ρ – плотность,

$\rho = 1/v$.

Для нахождения размерной зависимости $\sigma(r)$ наиболее часто применяют известное выражение Толмена (1.8), которое следует из дифференциального уравнения ГТКБ при принятии условия независимости длины Толмена δ от размера частицы r , т.е. условия при $r \gg |\delta|$ [4]. В [197] приводятся разложения, имеющие вид:

$$\rho(r) \approx \rho_\infty + \left. \frac{d\rho}{dc} \right|_{c=0} \cdot \frac{1}{r} + \dots, \quad (5.5)$$

$$\mu(r) \approx \mu_\infty + \left. \frac{d\mu}{dc} \right|_{c=0} \cdot \frac{1}{r} + \dots, \quad (5.6)$$

где $c = 1/r$ – кривизна поверхности.

Используя (1.8), (5.5) и (5.6), получим следующее соотношение

$$d\left(\frac{2\sigma_{\infty}}{r} - \frac{4\sigma_{\infty}\delta}{r^2}\right) = \left(\rho_{\infty} + \frac{d\rho}{dc}\bigg|_{c=0} \cdot \frac{1}{r}\right) d\left(\mu_{\infty} + \frac{d\mu}{dc}\bigg|_{c=0} \cdot \frac{1}{r}\right). \quad (5.7)$$

Из выражения (5.7) получается соотношение:

$$\frac{d\mu}{dc}\bigg|_{c=0} = \frac{2\sigma_{\infty}}{\rho_{\infty}}. \quad (5.8)$$

Тогда будем иметь из определения коэффициента изотермической сжимаемости следующее соотношение:

$$K_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_T, \quad (5.9)$$

где K_T – коэффициент изотермической сжимаемости.

Последнее соотношение удобно представить в следующем виде:

$$K_T = \frac{1}{\rho_{\infty}^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \bigg|_{c=0} : \frac{\partial \mu}{\partial c} \bigg|_{c=0} \right). \quad (5.10)$$

Учитывая (5.8), из (5.10) следует выражение:

$$\frac{d\rho}{dc}\bigg|_{c=0} = 2\sigma_{\infty} K_{\infty} \rho_{\infty}. \quad (5.11)$$

где K_{∞} – коэффициент изотермической сжимаемости для макроскопического (массивного) образца.

Для того, чтобы иметь выражение для размерной зависимости молярного объема наночастицы, воспользуемся соотношениями (5.5) и (5.11). В результате получим уравнение для $v(r)$

$$v(r) = \frac{v_{\infty}}{1 + \frac{2K_{\infty}\sigma_{\infty}}{r}}. \quad (5.12)$$

Тогда для вывода зависимости $\alpha_v(r)$ можно использовать (5.12) и получить следующее уравнение

$$\alpha_v(r) = \frac{(1 + 2\alpha_v/r)}{v_{\infty}} \frac{d}{dT} \left(\frac{v_{\infty}}{1 + 2\alpha_v/r} \right), \quad (5.13)$$

где $\alpha_v = K_{\infty}\sigma_{\infty}$.

Следовательно, получим итоговую формулу, которая позволит найти размерную зависимость коэффициента объемного расширения от размера наночастицы $\alpha_V(r)$ в следующем виде:

$$\alpha_V(r) = \alpha_{V\infty} \cdot \beta(r), \quad (5.14)$$

где множитель $\beta(r)$ находится как:

$$\beta(r) = \left[1 - \frac{2}{\alpha_{V\infty}(r + 2\alpha_v)} \frac{d\alpha_v}{dT} \right] \bigg/ \left[1 - \frac{2}{3} \frac{\alpha_v}{\alpha_{V\infty}(r + 2\alpha_v)} \right]^{-1}. \quad (5.15)$$

Как известно, коэффициент термической сжимаемости зависит от температуры. Но если пренебречь этим обстоятельством, то можно получить выражение

$$\frac{d\alpha_v}{dT} \approx K_T \frac{d\sigma_\infty}{dT}. \quad (5.16)$$

При переходе к плоским границам, т.е. при $r \rightarrow \infty$, из (5.14) и (5.15) следует, что $\alpha_V \rightarrow \alpha_{V\infty}$ и $\beta \rightarrow \infty$.

Если использовать (5.14) на практике, то надо учесть, что выражение Толмена для σ (формула (1.8)) можно использовать только в области нижних границ размеров наночастиц. Если учесть влияние температуры на величину коэффициента изотермической сжимаемости K_T , то характер искомой зависимости $\alpha_V(r)$ может принять иной вид.

5.2. Размерная зависимость коэффициента объемного расширения монометаллических наночастиц с использованием аппарата теории фазового равновесия дисперсных систем

Для решения задачи о нахождении размерной зависимости коэффициента объемного расширения монометаллических наночастиц возможно использование аппарата и методов теории фазового равновесия дисперсных систем при одновременном учете поверхностных эффектов.

Чтобы решить подобную задачу обратимся к классическому определению коэффициента α_V как изменению объема системы с температурой при постоянном давлении в соответствии с выражением (5.1). Будем рассматривать изобарические условия, т.е. зафиксируем давление в массивной фазе ($P^{(\beta)} = \text{const}$). Тогда с учетом определения изобарного коэффициента поверхностного натяжения $(d\sigma/dT)_{P^{(\beta)}}$, можно вывести выражение для α_V , которое принимает вид:

$$(\alpha_V)_{P^{(\beta)}} = \frac{1}{v^{(\alpha)}} \left(\frac{dv^{(\alpha)}}{dr} \right)_{P^{(\beta)}} = \frac{3}{r} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{P^{(\beta)}} \cdot \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_{P^{(\beta)}}^{-1}, \quad (5.17)$$

где $v^{(\alpha)}$ – молярный объем наночастицы.

Чтобы соотношение (5.17) выглядело более упрощенно, можно опустить в нем « $P^{(\beta)}$ », стоящее внизу. Тогда будем иметь:

$$\alpha_V = \Lambda_\infty \frac{1}{\sigma} \cdot \frac{d\sigma}{dT}. \quad (5.18)$$

В литературе имеются аналогичные соотношения, которые выражают зависимость между величинами $\alpha_{V\infty}$ и $\frac{1}{\sigma_\infty} \frac{d\sigma_\infty}{dT}$ для макроскопического случая, т.е. при $r \rightarrow \infty$ [198-200]. Они были получены для разных значений параметра Λ_∞ . Например, в [198] данный параметр принимал значения $-3/20$, в [199] $-3/5$, а в работе [200] авторы получили значение $-3/11$. Однако нельзя не учитывать факт зависимости параметра Λ_∞ от кривизны поверхности, если перейти к искривленной фазовой границе раздела в отличие от плоской. И такая зависимость учитывается в соответствии с выражением (5.17).

Чтобы выполнить конкретные численные расчеты с использованием (5.17), необходимы значения производных, которые фигурируют в данном соотношении. Для них можно взять соотношения, которые были получены в [149]

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{P^{(\beta)}} = \frac{S^{(\alpha \rightarrow \beta)} \delta}{v^{(\alpha)}} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta \delta}{\delta}\right), \quad (5.19)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{P^{(\beta)}} = \frac{2\delta\sigma}{r^2} \frac{\left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta \delta}{\delta}\right)}{\left[1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta \delta}{\delta}\right)\right]}, \quad (5.20)$$

где S и ω – энтропия и площадь (на моль),

$$S^{(\alpha \rightarrow \beta)} = S^{(\beta)} - S^{(\alpha)},$$

$$\rho_v = \frac{v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}},$$

$$\rho_s = \frac{S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)}}{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}}.$$

Чтобы найти искомую зависимость $\alpha_v(r)$ надо знать размерную зависимость $\sigma(r)$. Для этого можно использовать выражения, полученные в работе [167].

Как можно заметить, полученное нами дифференциальное уравнение (5.20) является аналогом уравнения ГТКБ при $P^{(\beta)} = \text{const}$. По этому выражению можно найти $\sigma(r)$ в двухфазной системе при условии $T = \text{const}$ в дифференциальной форме. Анализируя выражения (5.19) и (5.20), необходимо отметить факт отсутствия их аналогов для плоских поверхностей. При нахождении $\left(\frac{d\sigma}{dr}\right)_{P^{(\beta)}}$ для частиц больших размеров ($r \rightarrow \infty$) возникают определенные трудности, связанные с асимптотическим характером этой величины в зависимости от переменной

Объединяя уравнения (5.17), (5.19), (5.20) и (5.3), можно получить выражение, описывающее зависимость коэффициента объемного расширения наночастицы от ее размера. Результат записывается в следующем виде:

$$\alpha_v(r) = \frac{3}{2} \frac{S^{(\alpha \rightarrow \beta)} r}{v^{(\alpha)} \sigma} \left[1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta \delta}{\delta}\right)\right]. \quad (5.21)$$

Для частиц с большим радиусом поверхности натяжения r выполним математические преобразования исходного соотношения. В данном размерном

диапазоне корректно применение формулы Толмена, описывающей зависимость $\sigma(r)$ (уравнение (1.8)), и формулы Томсона для $T(r)$ (уравнение (1.17)). На основе этих зависимостей, используя соотношение (5.21), можно вывести выражение, связывающее коэффициент объемного расширения дисперсной частицы с ее размером при условии малой кривизны:

$$\bar{\alpha}_V(r) \approx \frac{3}{2} \frac{\bar{S}^{(\alpha \rightarrow \beta)} r}{\bar{V}^{(\alpha)} \bar{\sigma}}. \quad (5.22)$$

Над энтропией и молярным объемом имеется знак «—», который означает, что данные величины берутся при больших значениях размера дисперсных частиц.

Так как мы рассматриваем большие размеры частиц, то можно воспользоваться приближением Грюнайзена [201] для твердых тел. Его можно записать в виде:

$$\bar{\alpha}_V(r) \cdot T(r) = A_\alpha, \quad (5.23)$$

где $A_\alpha = \text{const}$.

Значения постоянной A_α было получено некоторыми авторами для макроскопического образца. Так, авторы [201] получили значение 0,066.

Тогда, используя (5.21), (1.17) и (5.23), можно получить для $\alpha_V(r)$ выражение

$$\alpha_V(r) = \alpha_\infty \cdot \frac{\left[1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta\delta}{\delta} \right) \right]}{\left(1 - \frac{2v_\infty \sigma_\infty}{r \cdot \Delta H_\infty} \right)}, \quad (5.24)$$

где индекс « ∞ » внизу соответствующих величин показывает их принадлежность к макроскопическому случаю, т.е. к плоской поверхности ($r \rightarrow \infty$).

5.3. Численные расчеты размерной зависимости коэффициента объемного расширения металлических наночастиц

Используя соотношение (5.14), которое было получено выше, были проделаны расчеты для наночастиц олова, которые находятся в твердом состоянии. Результаты представлены в работе [202]. При проведении численных расчетов по полученному нами соотношению, использовались входные данные, указанные в таблице 5.1. В этой же таблице приведены используемые литературные источники, откуда взяты эти данные.

Таблица 5.1 - Входные данные, необходимые для расчета $\alpha_V(r)$
наночастиц Sn (расчет по формуле (5.14))

$T_\infty,$ K [55]	$v_\infty,$ m^3 [185]	$K_\infty,$ $m^3/мДж$ [150]	$\alpha_{V\infty},$ K^{-1} [196]	$\sigma_\infty,$ $мДж/м^2$ [55]	$d\sigma_\infty^{(\alpha)}/dT,$ $мДж/(м^2 \cdot K)$ [55]
500	$16,72 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-8}$	$81,50 \cdot 10^{-6}$	572	-2

На рисунке 5.1 представлены результаты проведенных численных расчетов.

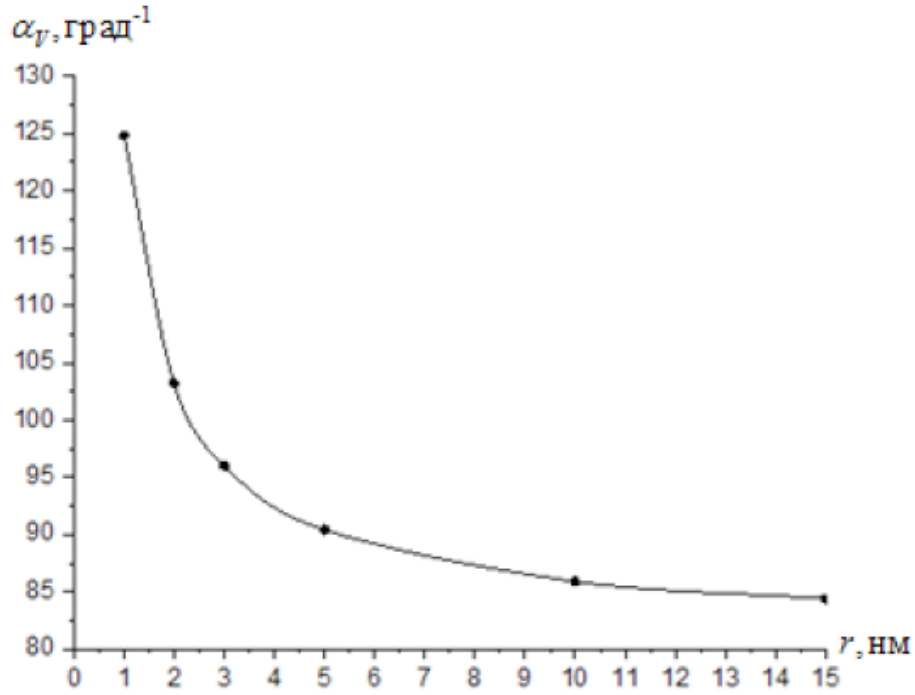


Рисунок 5.1 – Размерная зависимость изобарического коэффициента объемного расширения наночастицы олова в твердом состоянии (расчет по (5.14))

Как видно из этого графика, $(d\alpha_V/dr) < 0$, т.е. объемный коэффициент расширения увеличивается при уменьшении радиуса поверхности натяжения.

Также были проведены численные расчеты $\alpha_V(r)$ для наночастиц свинца и олова, которые находятся в твердом состоянии. Эти расчеты были проведены с использованием соотношения (5.24). Ниже приведена таблица с необходимыми входными данными (см. табл. 5.2).

Таблица 5.2 - Входные данные для расчета $\alpha_V(r)$ металлических наночастиц Sn и Pb (расчет по формуле (5.24))

Me	S_∞ , Дж/(моль · К) [186]	ΔH_∞ , к Дж/моль [186]	T_∞ , К [185]	v_∞ , см ³ [196]	σ_∞ , мДж/м ² [55]	$d\sigma_\infty/dT$, мДж/(м ² · К) [55]	δ , см [55], [161]
Sn	14,01	7,08	505	16,716	712,5	-0,5	$0,28 \cdot 10^{-7}$
Pb	7,94	4,77	600	18,818	530	-0,45	$0,29 \cdot 10^{-7}$

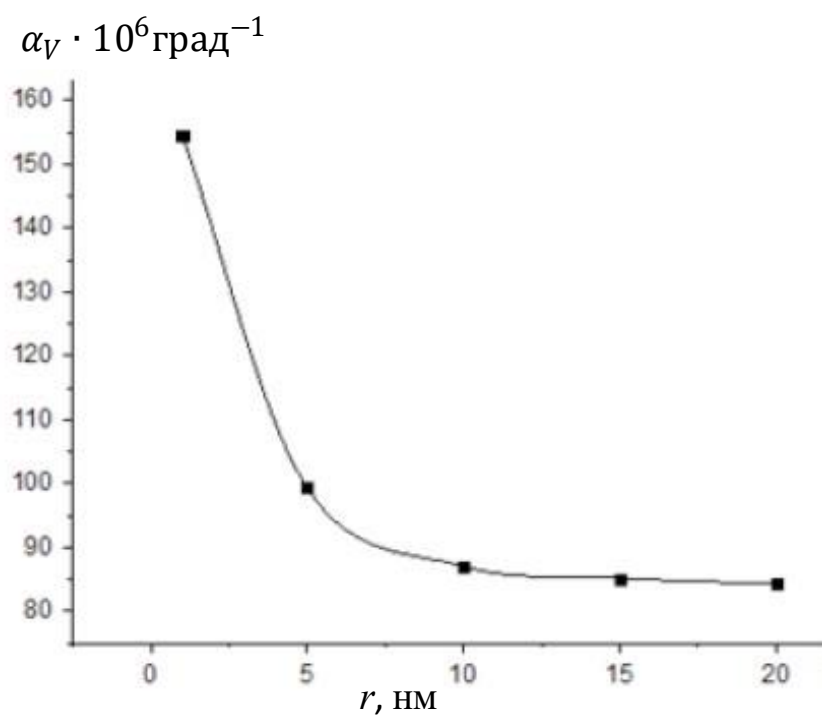


Рисунок 5.2 – Размерная зависимость коэффициента объемного расширения наночастицы олова в твердом состоянии (расчет по (5.24))

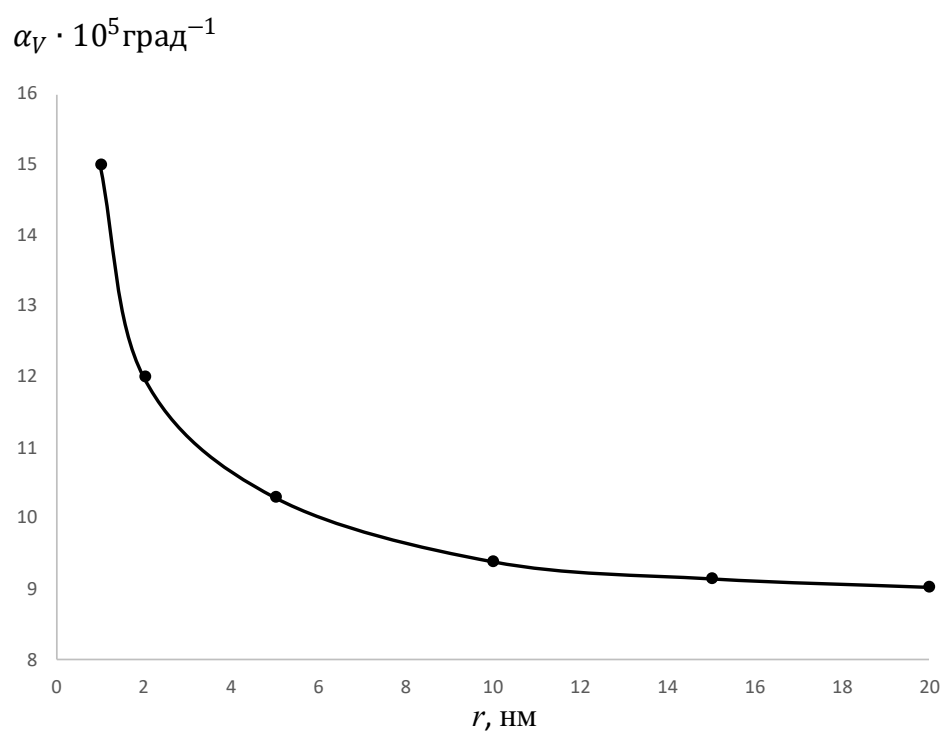


Рисунок 5.3 – Размерная зависимость коэффициента объемного расширения наночастицы свинца в твердом состоянии (расчет по (5.24))

Как следует из рис. 5.2 и 5.3, наблюдается повышение коэффициента теплового расширения наночастиц при уменьшении их размера.

Также было проведено сравнение результатов наших расчетов для наночастицы свинца с результатами, полученными в [203]. В этой работе расчеты были проведены с учетом формы и размера наночастиц и основывались на собственном уравнении состояния [204], а также теоретической модели авторов [205]. Проведенный анализ показал (рис.5.4), что для частиц с размерами 5 нм и 20 нм наблюдается достаточно хорошее совпадение результатов с нашими расчетами. В этом случае максимальная погрешность достигала 1,38%. При этом авторы [203] проводили расчеты для размеров наночастиц от 5 нм до 60 нм. Наша формула (5.24) позволяет проводить расчеты и для более малых размеров. Так, нами были проведены расчеты для наночастиц, имеющих размеры $r=1, 2, 5, 10, 15$ и 20 нм (рис. 5.4).

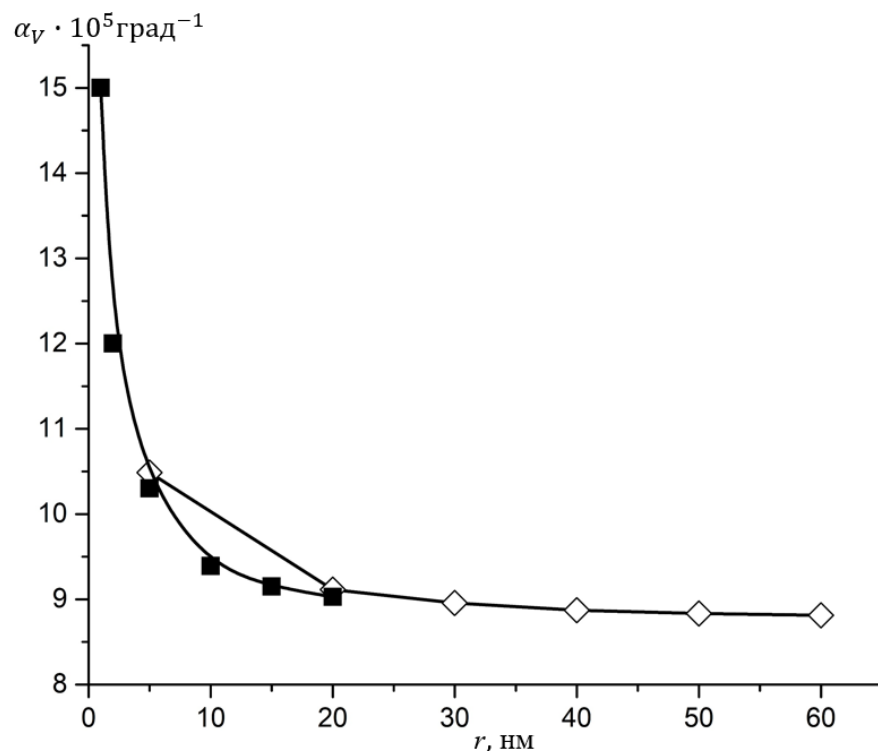


Рисунок 5.4 – Размерная зависимость коэффициента объемного расширения наночастицы сферической формы свинца в твердом состоянии
(■ – расчеты по (5.24), □ – [203])

Результаты проведенных нами расчетов продемонстрировали вполне обоснованную возможность применения теории фазового равновесия дисперсных систем с учетом поверхностных явлений для получения размерной зависимости изобарного коэффициента термического расширения наночастиц, имеющих сферическую форму. Полученная зависимость $\alpha_V(r)$ установила повышение коэффициента теплового расширения с уменьшением размера наночастиц, что хорошо согласуется с аналогичными литературными данными.

5.4. Выводы к главе V

1. В рамках теории фазового равновесия дисперсных систем, учитывающей поверхностные эффекты, выведены соотношения, описывающие зависимость коэффициента термического расширения наночастиц от их размера при постоянном давлении в массивной фазе.
2. По полученным соотношениям для зависимости $\alpha_V(r)$ были проделаны численные расчеты для металлических наночастиц Pb и Sn, имеющих сферическую форму. Проведенные расчеты продемонстрировали хорошее совпадение рассчитанных значений изобарического коэффициента объемного расширения с имеющимися литературными данными.
3. Результаты численных расчетов, проведенные с использованием полученного уравнения для зависимости $\alpha_V(r)$, продемонстрировали повышение коэффициента объемного расширения с уменьшением радиуса поверхности натяжения наночастицы.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. С применением аппарата термодинамики двухфазных систем с искривленными межфазными границами получено уравнение для размерной зависимости ПН сферических наночастиц, находящихся на границе с массивной фазой при условии постоянства давления в ней и с учетом влияния температуры на фазовое равновесие, из которого следует два основных типа данной зависимости (монотонная и немонотонная с максимумом). Такой характер поведения зависимости $\sigma(r)$ наблюдался в изобарических условиях, что не является характерным при выполнении условия постоянства температуры в массивной фазе.
2. Был обнаружен эффект смещения максимума ПН в диапазон меньших радиусов кривизны поверхности натяжения. При этом величина поверхностного натяжения демонстрирует устойчивую тенденцию к снижению, что объясняется фактом учета размерных зависимостей молярных объемов и скачков энтропии в процессе плавления.
3. С использованием аппарата термодинамики дисперсных систем и метода разделяющих поверхностей было выведено выражение для нахождения зависимости температуры плавления наночастиц сферической формы, находящихся на границе с жидкой макроскопической фазой. Из полученного уравнения как частные случаи получаются новые соотношения для зависимости температуры плавления от размера дисперсной частицы, в том числе известное уравнение Гиббса-Томсона.
4. Для трехфазной однокомпонентной системы (твердая наночастица–жидкий расплав–насыщенный пар, α - β - γ -равновесие) получено новое соотношение, связывающее температуру плавления с размером частицы. Было показано, что температура тройной точки снижается при уменьшении радиуса поверхности натяжения или с увеличением кривизны поверхности, разделяющей твердую и жидкую фазы.
5. В рамках термодинамической теории дисперсных систем с применением метода разделяющих поверхностей, были выведены новые уравнения, описывающие

зависимости скачков энтропии и теплоты плавления наночастиц сферической формы для двух случаев: при постоянстве давления в макроскопической фазе и постоянстве радиуса поверхности натяжения, т.е. при заданной степени дисперсности однокомпонентной системы. Проведенные расчеты по полученным соотношениям показали монотонное уменьшение данных калорических характеристик с уменьшением радиуса поверхности натяжения монодисперсных частиц.

6. Учитывая поверхностные явления и соответствующие выводы из теории фазового равновесия дисперсных систем, было получено соотношение, описывающее зависимость коэффициента термического расширения наночастиц от их размера в условиях постоянного давления в массивной фазе.

7. С использованием полученных новых соотношений были выполнены расчеты теплофизических свойств (поверхностного натяжения, температуры, энтропии и теплоты плавления, а также коэффициента теплового расширения) однокомпонентных сферических наночастиц 14-ти металлов, которые продемонстрировали хорошее согласие с экспериментом.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ПН – поверхностное натяжение

ПЭ – поверхностная энергия

СПЭ – свободная поверхностная энергия

МН – межфазное натяжение

МФП – метод функционала плотности

МД – метод молекулярной динамики

МК – метод Монте-Карло

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – 440 с.
2. Bakker, G. Kapillarität und Oberflächenspannung: Wien-Harms Handbuch der Experimentalphysik / G. Bakker. – Leipzig. – 1928. – V. 6. – 458 s.
3. Гиббс, Дж.В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж.В. Гиббс. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
4. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
5. Русанов, А.И. Применение термодинамики искривленных поверхностей к описанию адсорбционных равновесий / А.И. Русанов // В сб.: Адсорбция и пористость. Труды IV всесоюзной конференции по теоретическим вопросам адсорбции. М.: Наука, 1976. – С. 173-181.
6. Rusanov, A.I. Thermodynamics of solid surfaces / A.I. Rusanov // Surface Science Reports. – 1996. – V. 23. – P. 173-247.
7. Русанов, А.И. Термодинамические основы механохимии / А.И. Русанов. – СПб.: Наука, 2006. – 221 с.
8. Tolman, R.C. The effect of droplet size on surface tension / R.C. Tolman // Journal of Chemical Physics. – 1949. – V. 17. – P. 333-337.
9. Vogelsberger, W.J. Zur Krümmungshängigkeit der Oberflächenspannung kleiner Tropfen / W.J. Vogelsberger, G. Marx // Z. Phys. Chem. – 1976. – Vol. 257. – P. 580 - 586.
10. Rasmussen, D.H. Energetics of homogeneous nucleation – Approach to a physical spinodal / D.H. Rasmussen // Journal of Crystal Growth. – 1982. – V. 56. – № 1. – P. 44- 55.
11. Рехвиашвили, С.Ш. О температуре плавления наночастиц и наноструктурных веществ / С.Ш. Рехвиашвили, Е.В. Кишტიкова // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32. – Вып. 10. – С. 50-55.
12. Ермаков, Г.В. Зависимость поверхностного натяжения от радиуса кривизны

поверхности раздела фаз в приближении постоянства толщины переходного слоя / Г.В. Ермаков, Н.М. Семенова // Сборник научных трудов Института теплофизики УНЦ АН СССР «Фазовые превращения и неравновесные процессы». – Екатеринбург, 1980. – С. 81-85.

13. Роулинсон, Дж. Молекулярная теория капиллярности / Дж. Роулинсон, Б. Уидон. – М.: Мир, 1986. – 376 с.

14. Оно, С. Молекулярная теория поверхностного натяжения в жидкостях / С. Оно, С. Кондо. – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 284 с.

15. Русанов, А.И. Термодинамика поверхностных явлений / А.И Русанов. – Л.: Издательство Ленинградского университета, 1960. – 179 с.

16. Samsonov, V.M. Investigation of the Microdrop Surface Tension and the Linear Tension of the Wetting Perimeter on the Basis of Similarity Concepts and the thermodynamic Perturbation Theory / V.M. Samsonov, L.M. Shcherbakov, A.R. Novoselov, A.V. Lebedev // Colloids and Surface. – 1999. – V. 160. – № 2. – P. 117 - 121.

17. Самсонов, В.М. Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц / В.М. Самсонов, С.Д. Муравьев, А.Н. Базулев // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – № 11. – С. 1971-1976.

18. Самсонов, В.М. Условия применимости термодинамического описания высокодисперсных и микрогетерогенных систем / В.М. Самсонов // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 11. – С. 2047-2051.

19. Жуховицкий, Д.И. Термодинамика малых кластеров / Д.И. Жуховицкий // Журнал физической химии. – 1993. – Т. 67. – № 10. – С. 1962-1965.

20. Жуховицкий, Д.И. Энергетические характеристики поверхности малых кластеров / Д.И. Жуховицкий // Журнал физической химии. – 2001. – Т. 75. – № 7. – С. 1-18.

21. Жуховицкий, Д.И. Поверхностное натяжение границы раздела пар-жидкость с конечной кривизной / Д.И. Жуховицкий // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65. – № 4. – С. 480-494.

22. Мамонова, М.В. Физика поверхности / М.В. Мамонова, В.В. Прудников,

И.А. Прудникова. – М.: Физматлит, 2011. – 400 с.

23. Hohenberg, P. Inhomogeneous Electron Gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical Review*. – 1964. – V. 136. – № 3B. – P. B864-B871.
24. Mermin, N.D. Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas / N.D. Mermin // *Physical Review*. – 1965. – V. 137. – P. A1441-A1443.
25. Kohn, W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Physical Review*. – 1964. – V. 140. – № 4A. – P. A1133-A1138.
26. Evans R. Density Functionals in the Theory of Nonuniform Fluids / R. Evans // In: *Fundamentals of inhomogeneous fluids*. – Ed. by D. Henderson, 1992. – P. 85-175.
27. Oxtoby, D.W. Nonclassical nucleation theory for the gas-liquid transition / D.W. Oxtoby, R. Evans // *Journal of Chemical Physics*. – 1988. – V. 89. – № 12. – P. 7521.
28. Zeng, X.C. Gas-liquid nucleation in Lennard-Jones fluids / X.C. Zeng, D.W. Oxtoby // *Journal of Chemical Physics*. – 1991. – V. 94. – № 6. – P. 4472.
29. Talanquer, V. Dynamical density functional theory of gas-liquid nucleation / V. Talanquer, D.W. Oxtoby // *Journal of Chemical Physics*. – 1994. – V. 100. – № 7. – P. 5190-5200.
30. Быков, Т.В. Поверхностное натяжение, длина Толмена и эффективная константа жесткости поверхностного слоя капли с большим радиусом кривизны / Т.В. Быков, А.К. Щекин // *Неорганические материалы*. – 1999. – Т. 35. – № 6. – С. 759-763.
31. Быков, Т.В. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности / Т.В. Быков, А.К. Щекин // *Коллоидный журнал*. – 1999. – Т. 61. – № 2. – С. 164-171.
32. Bykov, T.V. A patching model for surface tension and the Tolman length / T.V. Bykov, X.Ch. Zeng // *Journal of Chemical Physics*. – 1999. – V. 111. – № 8. – P. 3705 - 3713.
33. Bykov, T.V. A patching model for surface tension of spherical droplet and the Tolman length. II / T.V. Bykov, X.Ch. Zeng // *Journal of Chemical Physics*. – 1999. – V. 111. – № 23. – P. 10602-10610.

34. Tarazona, P. Phase equilibria of fluid inrerfaces and confined fluids. Non-local versus local density functionals / P. Tarazona // *Molecular Physics*. – 1987. – V. 60. – № 3. – P. 573-595.
35. Самсонов, В.М. Квазитермодинамический подход к проблеме стабильности смачивающих слоев неполярных жидкостей / В.М. Самсонов, В.В. Зубков // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2007. – № 5. – С. 103-108.
36. Зубков, В.В. Применение метода функционала плотности к исследованию структурных характеристик адсорбционных слоев на поверхности твердого тела / В.В. Зубков, В.М. Самсонов, М.В. Самсонов // В кн.: *Труды Всероссийского семинара «Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции»*. – Плес, 2007. – С. 12-16.
37. Зубков, В.В. Исследование структурной организации в смачивающих слоях на основе метода функционала плотности / В.В. Зубков, В.М. Самсонов // В кн.: *Материалы Международной междисциплинарной научной конференции «Курдюмовские чтения: Синергетика в естественных науках»*. – Тверь: ТвГУ, 2007. – С. 165-169.
38. Ролдугин, В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы / В.И. Ролдугин // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69. – № 10. – С. 899-923.
39. Schmelzer, J. The Curvature Dependence of Surface Tension of Small Droplets / J. Schmelzer // *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1986. – V. 82. – P. 1421-1428.
40. Rusanov, A.I. The molecular dynamics simulation of a small drop / A.I. Rusanov, E.N. Brodskaya // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1977. – V. 62. – № 3. – P. 542-555.
41. Thompson, S.M. A molecular dynamics study of liquid drops / S.M. Thompson, K.E. Gubbins // *Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 81. – № 1. – P. 530-542.
42. Nijmeijer, M.J.P. Molecular dynamics of the surface tension of a drop / M.J.P. Nijmeijer, C. Bruin, A.B. van Woerkom, A.F. Bakker // *Journal of Chemical Physics*. – 1992. – V. 96. – № 1. – P. 565-576.

43. Haye, M.J. Molecular dynamics study of the curvature correction to the surface tension / M.J. Haye, C. Bruin // *Journal of Chemical Physics*. – 1994. – V. 100. – № 1. – P. 556-559.
44. Chen, Li-Jen. Area dependence of the surface tension of Lennard-Jones fluid from molecular dynamics simulations / Li-Jen Chen // *Journal of Chemical Physics*. – 1995. – V. 103. – №23. – P. 10214-10216.
45. Oh, K.J. Formation free energy of clusters in vapor-liquid nucleation: A Monte Carlo simulation study / K.J. Oh, X.C. Zeng // *Journal of Chemical Physics*. – 1999. – V. 110. – № 9. – P. 4471-4476.
46. Senger, B. A molecular theory of the homogeneous nucleation rate. II Application to argon vapor / B. Senger, P. Schaaf, D.S. Corti, R. Bowles, D. Pointu, J.C. Voegel, H. Reiss // *Journal of Chemical Physics*. – 1999. – V. 110. – № 13. – P. 6438-6450.
47. Lyubartsev, P. Free energy calculations for Lennard-Jones systems and water using the expanded ensemble method A Monte Carlo and molecular dynamics simulation study / P. Lyubartsev, A. Laaksonen, P.N. Vorontsov-Velyaminov // *Molecular Physics*. – 1994. – V. 82. – № 3. – P. 455-471.
48. Schweigert, I.V. Structure and properties of silica nanoclusters at high temperatures / I.V. Schweigert // *Physical Review B*. – 2002. – V. 65. – P. 235410.
49. Самсонов, В.М. Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц / В.М. Самсонов, С.Д. Муравьев, А.Н. Базулев // *Журнал физической химии*. – 2000. – Т. 74. – № 11. – С. 1971-1976.
50. Самсонов, В.М. Молекулярно-динамическое исследование структурных и термодинамических характеристик нанок капель простой жидкости / В.М. Самсонов, В.А. Хашин, В.В. Дронников // *Коллоидный журнал*. – 2008. – Т. 70. – № 6. – С. 816 - 823.
51. Дранова, Ж.И. Исследование зависимости свободной поверхностной энергии от размера микрокристалла и температуры / Ж.И. Дранова, А.М. Дьяченко, И.М. Михайловский // *Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах*. – М.: Наука, 1972. – С.59-62.
52. Шебзухова, М.А. Размерная зависимость температурного коэффициента

поверхностного натяжения твердой наночастицы на границе с паром / М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Физика твердого тела. – 2013. – Т.55. – Вып.11. – С. 2262-2270.

53. Витоль, Э.Н. Определение зависимости поверхностного натяжения металлов от кривизны поверхности раздела фаз / Э.Н. Витоль // Коллоидный журнал. – 1992. – Т. 54. – № 3. – С. 21 - 22.

54. Уингрейв, Дж. А. Экспериментальное определение зависимости поверхностного натяжения от кривизны по результатам изучения течения жидкости / Дж. А. Уингрейв, Р.С. Шехтер, В.Х. Уэйд // Современная теория капиллярности. – Л.: Химия, 1980. – С. 245-273.

55. Гладких, Н.Т. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках / Н.Т. Гладких, С.В. Дукарев, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.Н. Сухов, С.И. Богатыренко; под ред. проф. Н.Т. Гладких. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.

56. Fenelonov, V.P. On the Dependence of Surface Tension of Liquids on the Liquid – Vapor Interface / V.P. Fenelonov, G.G. Kodenov, V.G. Kostrovsky // Journal of Physical Chemistry. B. – 2001. – V. 105. – P. 1050-1055.

57. Анисимов, М.П. Экспериментальное определение поверхностной энергии критических зародышей / М.П. Анисимов, С.Д. Шандаков, И.Н. Шайморданов, А.Г. Насибулин // Тезисы докладов Института оптики атмосфер СОРАН – Томск, 1999. – С. 115.

58. Сдобняков, Н.Ю. Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. – Тверь: ТвГУ, 2019. – 168 с.

59. Антонов, А.С. Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и туннельная микроскопия / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов и др. // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 473-486.

60. Liu, Y. In situ transmission electron microscopy investigation of melting/evaporation kinetics in anisotropic gold nanoparticles / Y. Liu, H. Yuan, H. Wang, Z. Wang //

Materials (Basel). – 2021. – V. 14. – I. 23. – Art. № 7332. – P.9

61. Zhang, X. Detection methods of nanoparticles synthesized by gas-phase method: a review / X. Zhang, X. Zhao, H. Li et al. // *Frontiers in Chemistry*. – 2022. – V. 10. – Art.№ 845363. – P.11

62. Родунер, Э. Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. – М.: Техносфера, 2010. – 367 с.

63. Реза Вакили-Неджаад, Г. Нанотермодинамика / В кн.: Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения. – М.: ЮНЕСКО: EOLSS: Магистр-Пресс, 2010. –С.78-105.

64. Pawlow, P.Z. Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers (Zusatz) / P.Z. Pawlow // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1909. – Bd. 65. – S.1-35.

65. Pawlow, P.Z. The dependency of the melting point on the surface energy of a solid body (Supplement) / P. Pawlow // *Z. Phys. Chem*. – 1909. – V. 65. – P. 545-548.

66. Sar, D.K. Thermodynamic model for the size-dependent melting of prism-shaped nanoparticles / D.K. Sar, P. Nayak, K.K. Nanda // *Physics Letters A*. – 2008. –V. 372. – P.4627 - 4629.

67. 22. Tartaglino, U. Melting and nonmelting of solid surfaces and nanosystems / U. Tartaglino, T. Zykova-Timan, F. Ercolessi, E. Tosatti // *Physics Reports*. – 2005. - V.411. – P.291-321.

68. Takagi, M.J. Electron diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films / M.J. Takagi / *J. Phys. Soc. Japan*. – 1954. – V. 9. – P. 359 - 363.

69. Mei, Q.S. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals / Q.S. Mei, K. Lu // *Progr. Mater. Sei*. – 2007. – V. 52. – P. 1175-1262.

70. Sun, C.Q. Size dependence of nanostructures: impact of bond order deficiency/ C.Q. Sun // *Progr. Solid State Chem*. – 2007. – Vol. 35. – P.1-159.

71. Fischer, F.D. On the role of surface energy and surface stress in phase-transforming nanoparticles / F.D. Fischer, T. Waitz, D. Vollath, N.K. Simha // *Progr. Mater. Sci*. – 2008. – V.53. – P. 481-527.

72. Hanszen, K.J. Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kügelchen / K.J. Hanszen // Zeitschrift für Physik – 1960. – V.157 – P. 523-553.
73. Coombes C.J. The melting of small particles of lead and indium tin / C.J. Coombes // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1972. – V.2 – P. 441-449.
74. Wronski C.R. The size dependence of the melting point of small particles of tin / C.R. Wronski // British Journal of Applied Physics – 2002. – V.18 – P. 1731-1737.
75. Samsonov, V.M. Thermodynamic model of crystallization and melting of small particles / V.M. Samsonov, O.A. Malkov // Central European Journal of Physics. – 2004.– V.2 – P. 90-103.
76. Самсонов, В.М. Зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера / В.М. Самсонов, В.В. Дронников, О.А. Мальков // Журнал физической химии. – 2004. – Т.78. – С. 1203-1207.
77. Скрипов, В.П. Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие / В.П. Скрипов, М.З. Файзулин. – М.: Физматлит, 2003. – 160 с.
78. Соколов Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: дисс. ... канд. физ.-м. наук / Денис Николаевич Соколов. – Тверь: ТвГУ, 2016. – 239 с.
79. Buffat, Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J.P. Borel // Phys. Rev. A. – 1976. – V. 13. – P. 2287-2298.
80. Nanda, K.K. Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model / K.K. Nanda // Pramana - J. Phys. – 2009. – V.72. – P. 617-628.
81. Skripov, V.P. Size effect on melting of small particles / V.P. Skripov, V.P. Koverda, V.N. Skokov // Phys. Status Solidi A. – 1981. – V. 66. – P. 109-118.
82. Couchman, P.R. Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals / P.R. Couchman, W.A. Jesser // Nature (London). – 1977. – V.269.– P.481 -483.
83. Hendy, S.C. A thermodynamic model for the melting of supported metal nanoparticles/ S.C. Hendy // Nanotechnol. – 2007. – V. 18. – P.175703.

84. Nanda, K.K. Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems / K.K. Nanda, S.N. Sahu, S.N. Behera // *Physical Review A*. – 2002. – V. 66. – P. 013208
85. Shi, F.G. Size dependent thermal vibration and melting in nanocrystals / F.G. Shi // *Journal of materials research*. – 1994. – V.9 – P.1307-1313.
86. Cho, S.-A. Role of lattice structure on the Lindemann fusion theory of metals/ S.-A. Cho//*J. Phys. F: Met. Phys.* – 1982. -V. 12. – P. 1069-1083.
87. Ивлев, И.И. Температура плавления малых частиц в модели с параметром Линдемана / И.И. Ивлев // *Физика твердого тела*. – 1991. – Т. 33 – № 5. – С.1610 - 1612.
88. Hoshino, K. A simple model for the melting of fine particles / K. Hoshino, S. Shimamura // *Phil. Mag. A*. – 1979 – V.40. – P. 137-141.
89. Jiang, Q. Superheating of nanocrystals embedded in matrix / Q. Jiang, Z. Zhang, J.C. Li // *Chem. Phys. Lett.* – 2000. – V.322. – P. 549-552.
90. Yu, X. The effects of the size of nanocrystalline materials on their thermodynamic and mechanical properties / X. Yu, Z. Zhan // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – V.9.– P. 516-1-516-6.
91. Vanithakumari, S.C. A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles / S.C. Vanithakumari, K.K. Nanda // *Physics Letter A*. – 2008. V.372. – P.6930-6934.
92. Valkealahti, S. Structural transitions and melting of copper cluster / S. Valkealahti, M. Manninen // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. – 1993. – V.26.– P.255-257.
93. Бандин, А.Е. Влияние размера и формы наночастиц металлов на их температуру плавления в различных матрицах конденсированного состояния: дисс.... канд. физ.-м. наук / Антон Евгеньевич Бандин. – Барнаул: АлтГТУ, 2013. – 114 с.
94. Френкель, Я.И. Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1972. – 424 с.
95. Takagi, M. Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films / M. Takagi // *Journal of Physical of Society of Japan*. – 1954. – V.9. – P.359-369

96. Gladkich, N.T. Nachweis großer Schmelzpunktserniedrigungen bei dünnen Metallschichten / N.T. Gladkich, R. Niedermayer, K. Spiegel // *Physica status solidi B*. – 1996. – V.15. – №1. – P.181-192.
97. Бойко, В.Т. О плавлении конденсированных пленок тонких конденсированных слоев индия при росте / В.Т. Бойко, А.Т. Пугачев, В.М. Брацыхин // *Физика металлов и металловедение*. – 1968. – Т.10. – Вып.12. – С.3567-3570
98. Барна А. Жидкоподобное поведение тонких конденсированных слоев индия при росте / А. Барна, П. Барна, Е. Пежа. – В кн: *Рост кристаллов*. – М.: Наука, 1968. – Т.8. – С.124-130.
99. Гладких, Н.Т. Определение поверхностной энергии твердых тел по температуре плавления дисперсных частиц и тонких пленок // Н.Т. Гладких, В.И. Ларин, В.И. Хоткевич // *Физика металлов и металловедение*. – 1971. – Т.31. – Вып.4. – С.786-789.
100. Коверда, В.П. Плавление маленьких частиц олова / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, В.П. Скрипов // *Кристаллография*. – 1980. – Т.25. – Вып.5. – С.1024 - 1029.
101. Plyasova, L.M. Disperse electrolytic platinum and palladium deposits of submicron thickness on polycrystalline supports: An X-Ray diffractometry and microscopy study / L.M. Plyasova, I.Yu. Molina, S.V. Cherepanova et al. // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2002. – V.38. – P.1116-1131.
102. Garden, J.L. Thermodynamics of small systems by nanocalorimetry: from physical to biological nanoobjects / J.L. Garden, H. Guillou, A.F. Lopeandia et al. // *Thermochimica Acta*. – 2009. – V.492. – P.16-28.
103. Макаров, Г.Н. Экспериментальные методы определения температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц / Г.Н. Макаров // *Успехи физических наук*. – 2010. – Т.180. – С.185-207.
104. Tartaglino, U. Melting and nonmelting of solid surfaces and nanosystems / U. Tartaglino, T. Zykova-Timan, F. Ercolessi, E. Tosatti // *Physics Reports*. – 2005. – V.411. – P.291-321.

105. Самсонов, В.М. Термодинамическая модель плавления тонких металлических пленок / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, М.В. Самсонов, Н.В. Новожилов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. - №8. – С.76-80.
106. Jiang, Q. Melting thermodynamics of nanocrystals embedded in matrix / Q. Jiang, Z. Zhang, J.C. Li // *Acta Materialia*. – 2000. – V.48. – P.4791-4795.
107. Lu, K. Melting and superheating of low-dimensional materials / K. Lu, Z.H. Jin // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2001. – V.5. – P.39-44.
108. Борман, В.Д. О плавлении нанокристаллов золота, сформированных импульсным лазерным осаждением на различных подложках / В.Д. Борман, П.В. Борисюк, О.С. Васильев, М.А. Пушкин, И.В. Тронин, В.И. Троян // *Письма в ЖЭТФ*. – 2010. – Т.92. - №3. – С.189-193.
109. Shibuta, Y. Effect of wettability on phase transition in substrate-supported bcc-metal nanoparticles: A molecular dynamics study / Y. Shibuta, T. Suzuki // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – V.486. – P.137-143.
110. Mott, N.F. The resistance of liquid metals / N.F. Mott. – 1934. – V.146. – P.465 - 472.
111. Regel, A.R. Entropy of melting of semiconductors / A.R. Regel, V.M. Glazov // *Semiconductors*. – 1995. – V.29. – P.405-417.
112. Jiang, Q. Nanotube size-dependent melting of single crystals in carbon nanotubes / Q. Jiang, N. Aya, F.G. Shi // *Appl. Phys. A*. – 1997. – V.64. – P.627–629.
113. Jiang, Q. Entropy for solid-liquid transition in nanocrystals / Q. Jiang, F.G. Shi // *Materials Letters*. – 1998. – V.37. – P.79-82.
114. Jiang, Q. Melting enthalpy depression of nanocrystals / Q. Jiang, C.C. Yang, J.C. Li // *Materials Letters*. – 2002. – V.56. – P.1019 – 1021.
115. Lai, S.L. Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements / S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen // *Phys. Rev. Lett*. – 1996. – V.77. – P.99 – 102.

116. Eckert, J. Melting behavior of nanocrystalline aluminum powders / J. Eckert, J.C. Holzer, C.C. Ahn, Z. Fu, W.L. Johnson // *Nanostructured Materials*. – 1993. – V.2. – №4. – P.407-413.
117. Hasegawa, M. A theory of melting in metallic small particles // M. Hasegawa, K. Hoshito, M. Watabe // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1980. – V.10. – №4. – P.619-637.
118. Shandiz, M.A. Melting entropy and enthalpy of metallic nanoparticles / M.A. Shandiz, A. Safaei // *Mater. Lett.* – 2008. – V. 62. – P.3954–3956.
119. Сумм, Б.Д. Основы коллоидной химии / Б.Д. Сумм. – М.: Академия, 2007. – 240 с.
120. Андриевский, Р.А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы / Р.А. Андриевский. – М.: Бином, 2012. – 252 с.
121. Singh, M. Effect of Shape and Size on Curie Temperature, Debye Frequency, Melting Entropy and Enthalpy of Nanosolids / M. Singh, B.M. Taele, G. Patel // *Oriental Journal of Chemistry*. – 2018. – V. 34. – № 5. – P. 2282-2291.
122. Singh, M. Effects of size and shape on the specific heat, melting entropy and enthalpy of nanomaterials / M. Singh, S. Lara, S. Tlali // *Journal of Taibah University for Science*. – 2017. – V.11. – №.6. – P.922-929.
123. Xiong, S. Universal relation for size dependent thermodynamic properties of metallic nanoparticles / S. Xiong, W. Qi, Y. Cheng, B. Huang, M. Wang, Y. Li // *Phys. Chemistry Chem. Physics*. – 2011. V.13. – P.10652-10660.
124. Сдобняков, Н.Ю. Изучение размерных зависимостей энтропий плавления и кристаллизации наночастиц меди / Н.Ю. Сдобняков, А.Д. Веселов, П.М. Ершов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2016. – Вып.8. – С.345-353.
125. Sdobnyakov, N.Yu. Size dependence of the entropies of melting and crystallization of metal nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, A.D. Veselov P.M. Ershov et al. // *Computational Materials Science*. – 2018. – V.153. – P.153-158.
126. Bachels, T. Melting of isolated tin nanoparticles / T. Bachels, H.J. Guntherodt, R. Schafer // *Physical Review Letter*. – 2000. – V.85. – №6. – P.1250-1253.

127. Zhang, M. Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements / M. Zhang, M.Y. Efremov, F. Schiettekatte et. al. // *Physical Review B*. – 2000. – V.62. – №15. – P.10548-10557.
128. Zou, C. Size-dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis / C. Zou, Y. Gao, Y. Bin, Q. Zhai // *Transactions of Nonferrous metals Society of China*. – 2010. – V.20. – №2. – P.248-253.
129. Юров, В.М. Поверхностное натяжение твердых тел / В.М. Юров // *Вестник КарГУ. Серия Физика*. – 2007. - №1(45). – С.23-29.
130. Jurov, V.M. Superficial tension of pure metals / V.M. Jurov // *Eurasian Physical Technical Physics*. – 2011. – V.8. - №1(15). – P.10-14.
131. Сдобняков, Н.Ю. О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2011. – №5. – С.109-112.
132. Сдобняков, Н.Ю. Моделирование структурных превращений в однокомпонентных и многокомпонентных металлических наносистемах: дисс.... докт. физ.-м. наук / Николай Юрьевич Сдобняков. – Тверь: ТвГУ, 2023. – 402 с.
133. Самсонов, В.М. Комплексный подход к атомистическому моделированию размерных зависимостей температуры и теплоты плавления наночастиц кобальта: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, И.В. Талызин и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2019. – №12. – С.31-35.
134. Delogu, F. Structural and energetic properties of unsupported Cu nanoparticles from room temperature to the melting point: molecular dynamics simulations / F. Delogu // *Physical Review B*. – 2005. – V.72. – P.205418-26.
135. Цю, Я. Теоретическое изучение влияния размерного фактора на энтропию плавления наночастиц олова, серебра, меди и индия // Я. Цю, В. Лью, В. Чжан, Ч. Чжай // *Физика металлов и металловедение*. – 2019. – Т.120. – №5. – С.451-456.
136. Kumar, R. Effect of Size and Shape on the Vibrational and Thermodynamic Properties of Nanomaterials // R. Kumar, G. Sharma, M. Kumar // *Journal of*

Thermodynamics. – 2013. – V.2013. – 5 p.

137. Нагаев, Э.Л. Малые металлические частицы / Э.Л. Нагаев // Успехи физических наук. – 1992. – Т.162. – №9. – С.49-124.

138. Магомедов, М.Н. О зависимости коэффициента теплового расширения от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. Вып.6. – С.239-246.

139. Sun, H.L. Size-and temperature-dependent Yong's modulus and size-dependent thermal expansion coefficient of nanowires / H.L. Sun, L.Y. Chen, S. Sun, T.-Y. Zhang // Science China Technological Science. – 2018. – V.61. - №5. – P.687-698.

140. Kumar, R. Size Dependence of Thermoelastic Properties of Nanomaterials / R. Kumar, M. Kumar // International Journal of Nanoscience. – 2010. – V.9. – №5. – P.537-542.

141. Singh, M. Impact of size and temperature on thermal expansion of nanomaterials / M. Singh, Mh. Singh // PRAMANA – Journal of Physics. – 2015. – V.84. – №4. – P.609 - 619.

142. Kumar, R. Analysis of nanomaterials under high pressure / R. Kumar, M. Kumar // High Temperatures-High Pressures. – 2010. – V.39. – P.251-265.

143. Zhu, Y.F. Modeling of the melting point, Debye temperature, Thermal expansion coefficient and specific heat of nanostructured materials / Y.F. Zhu, J.S. Lian, Q. Jiang // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V.113. - №39. – P.16896-16900.

144. Singh, M. Modeling of thermal expansion coefficient and specific heat of nanomaterials / M. Singh // National University of Lesotho International Science, Technology and Innovation Conference and Expo (NULSTICE 2018), 23-36 January 2018, Maseru, Lesotho: proceedings. – Lesotho: National University of Lesotho. – 2018.– P.81-84.

145. Omar, M.S. Models for mean bonding length, melting point and lattice thermal expansion of nanoparticle materials / M.S. Omar // materials Research Bulletin. – 2012. – V.47. – №11. – P.609-619.

146. Мясниченко, В.С. Размерные зависимости коэффициента линейного расширения и модуля упругости моно- и биметаллических наночастиц /

В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев, П.М. Ершов, Е.М. Давыденкова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып.12. – С. 260-273.

147. Шебзухов, З.А. Межфазное натяжение на границах с положительной кривизной в однокомпонентных системах / З.А. Шебзухов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. - №11. – С.102-106.

148. Шебзухов, З.А. Межфазное натяжение на границах с отрицательной кривизной в однокомпонентных системах / З.А. Шебзухов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. - №12. – С.94-98.

149. Шебзухов, З.А. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия металлических наночастиц / З.А. Шебзухов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Известия КБГУ. – 2010. – №1. – С.17-58.

150. Байдов, В.В. К вопросу о связи скорости звука с поверхностным натяжением металлов / В.В. Байдов, Л.Л. Кунин // В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Нальчик: Изд-во КБГУ, 1965. – С. 89-93.

151. Быков, Т.В. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности / Т.В. Быков, А.К. Щекин // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 61. – № 2. – С. 164-171.

152. Быков, Т.В. Поверхностное натяжение, длина Толмена и эффективная константа жесткости поверхностного слоя капли с большим радиусом кривизны / Т.В. Быков, А.К. Щекин // Неорганические материалы. – 1999. – Т. 35. – № 6. – С. 759-763.

153. Tsekov, R. Capillary Pressure of Van der Waals Liquid Nanodrops / R. Tsekov, B.V. Toshev // Colloid Journal. – 2012. – V. 74. – № 2. – P. 266-268.

154. Blokhuis, E.M. Derivation of microscopic expressions for the rigidity constants of a simple liquid-vapor interface / E.M. Blokhuis, D. Bedeaux // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 1992. – V. 184. – № 1/2. – P. 42.

155. Dolgikh, A.V. Tolman's nonlinearity of capillary waves / A.V. Dolgikh,

- D.L. Dorofeev, B.A. Zon // *Physical Review E*. – 2003. – V. 67. – P. 056311.
156. Hai, Ming Lu Size-Dependent Surface Tension and Tolman's Length of Droplets / Ming Lu Hai, Jiang Qing // *Lanmuir*. – 2005. – № 21. – P. 779-781.
157. Onischuk, A.A. Evaluation of surface tension and Tolman length as a function of droplet radius from experimental nucleation rate and supersaturation ratio: Metal vapor homogeneous nucleation / A.A. Onischuk, P.A. Purtov, A.M. Baklanov, V.V. Karasev, S.V. Vosel // *Journal of Chemical Physics*. – 2006. – V. 124. – P. 014506.
158. Рехвиашвили, С.Ш. К расчету постоянной Толмена / С.Ш. Рехвиашвили, Е.В. Кишტიкова, Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков // *Письма в ЖТФ*. – 2007. – Т. 33. – Вып. 2. – С. 1-7.
159. Anisimov, M.A. Divergence of Tolman's Length for a Droplet near the Critical Point / M.A. Anisimov // *Physical Review Letters*. – № 98. – 2007. – P. 035702.
160. Zhu, Ru-Zeng Thermodynamic theory of the Tolman's length / Ru-Zeng Zhu, Xiao-Song Wang // *Chinese Physics B*. – V. 19. – 2010. – P. 076801.
161. Vogelsberger, W.J. Zur Krümmunghangigkeit der Olerflachenspannung kleiner Tropfehen / W.J. Vogelsberger, G. Marx // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1976. – 2570. – P. 580-586.
162. Vogelsberger, W.J. Some General Consideration on a Curvature Dependent Surface Tension in the Capillarity of Liquids / W. Vogelsberger, J. Sonnerferld, G. Rudakoff // *Z. Phys. Chem*. – 1985. – V. 226. - №2. – P.225-238.
163. Шебзухова, М.А. Параметр Толмена, автоадсорбция и поверхностное натяжение на плоских и искривленных поверхностях жидких металлов / М.А. Шебзухова, З.А. Шебзухов, А.А. Шебзухов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2010. – Т. 74. – № 5. – С. 729-736.
164. Русанов, А.И. Лекции по термодинамике поверхностей / А.А. Русанов. – Спб.: Лань, 2013. – 240 с.
165. Задумкин, С.Н. Приближенный расчет поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин // *Доклады академии наук СССР*. – 1957. – Т.112. - №3. С. 453-456.
166. Задумкин, С.Н. Современные теории поверхностной энергии чистых металлов / С.Н. Задумкин // *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из*

них твердых фазах. – Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство. – 1965. – С. 12-29.

167. Кузамишев, А.Г. Размерные зависимости теплофизических свойств наночастиц. Поверхностное натяжение / А.Г. Кузамишев, М.А. Шебзухова, К.Ч. Бжихатлов, А.А. Шебзухов // Теплофизика высоких температур. – 2022. – Т.60. – №3. – С.343-349.

168. Кузамишев, А.Г. Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц / А.Г. Кузамишев, М.А. Шебзухова, К.Ч. Бжихатлов, А.А. Шебзухов // Известия КБГУ. – 2019. – Т.IX. – №4. – С.50-56.

169. Гладких, Н.Т. Капиллярные свойства островковых пленок и малых частиц / Н.Т. Гладких, С.В. Дукарев, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.Н. Сухов – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2015. – 212 с.

170. Wautelet, M. On the shape dependence of the melting temperature of small particles / M. Wautelet // Physics Letters A. – 1998. – V.246. – P.341-342.

171. Jiang, Q. Melting thermodynamics of organic nanocrystals / Q. Jiang, H. Shi, M. Zhao // Journal of Chemical Physics. – 1999. – V.111. – №5. – P.2176-2180.

172. Шебзухова, М.А. Размерные зависимости межфазного натяжения на границе твердое тело-жидкость и температуры плавления металлических наночастиц / М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – № 7. – С. 863-867.

173. Таова, Т.М. Уравнение равновесия фаз малых размеров и некоторые его приложения / Т.М. Таова, М.Х. Хоконов // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т.72. – №10. – С.1451-1455.

174. Qi, W. Modeling cohesive energy and melting temperature of nanocrystals / W. Qi, M. Wang, M. Zhou, X. Shen, X. Zhang // Journal of Physics and Chemistry Solids – 2006. – V.67. – P.851–855.

175. Lu, H.M. Size-, Shape-, and Dimensionality-Dependent Melting Temperatures / H.M. Lu, P.Y. Li, Z.H. Cao, X.K. Meng // Journal of Physical Chemistry. – 2009. – V.113. – P.7598-7602.

176. Safaei, A. Size-dependent thermal stability and the smallest nanocrystal / A. Safaei, M.A. Shandiz // *Physica E.* – 2009. – V.41. – P.359–364.
177. Guisbiers, G. Review on the analytical models describing melting at the nanoscale / G. Guisbiers // *Journal of Nanoscience Letters.* – 2012. – V.2. – P.1-10.
178. Скрипов, В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
179. Delogu, F. A thermodynamic description of the melting process in nanometer-sized particles / F. Delogu // *Journal of materials science.* – 2008. – V.43. – P.2611-2617.
180. Морохов, И.Д. Размерный вакансионный эффект / И.Д. Морохов, С.П. Чижик, Н.Т. Гладких и др. // *Доклады академии наук СССР.* – 1979. – Т.248. – №3. – С.863-867.
181. Русанов, А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А.И. Русанов. – СПб.: Химия, 1992. – 280 с.
182. Wronski, K.R.W. The size dependence of the melting point of small particles of tin// *Brit. J. Appl. Phys.* – 1967. - V.18. - №12. – P.1731-1737.
183. Щербаков, Л.М. Термодинамика микрогетерогенных систем / Л.М. Щербаков // *Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии.* – Киев: АН УССР, 1963. – С. 38-47.
184. Волкова, Е.М. К термодинамической оценке поверхностного натяжения твердых тел / Е.М. Волкова // В кн.: *Вопросы физики формообразования и фазовых превращений.* – Калинин: КГУ, 1979. – С. 40-45.
185. , В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов / В.И. Ниженко, Л.И. Флока. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
186. Глазов, В.М. Фазовые диаграммы простых веществ / В.М. Глазов, В.Б. Лазарев, В.В. Жаров. – М.: Наука, 1980. – 271 с.
187. Введенский, Б.А. Физический энциклопедический словарь. Том 3. Литосфера–Пи-мезоны / Б.А. Введенский. – М.: Советская энциклопедия, 1963. – 624 с.
188. Кузамишев, А.Г. Влияние размера на температуру плавления наночастиц / А.Г. Кузамишев, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // *Известия РАН. Серия*

физическая. – 2021. – Т.85. – №9. – С.1263-1266.

189. Sheng, H.W. Melting and freezing behavior of embedded nanoparticles in ball-milled Al-10Wt% / K. Lu, E. Ma // *Acta Mater.* – 1998. – V.46. – №14. – P.5195-5205

190. Коверда, В.П. Влияние флуктуации и неравновесной огранки на плавление металлических кристаллов / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, В.П. Скрипов // *Физика металлов и металловедение.* – 1981. – Т.51. – №6. – С.1238-1244.

191. Behrndt, K.H. Initially liquid islands or surface melting? / K.H. Behrndt // *Thin Solid Films.* – 1969. – V.3. – №5. – P.R30-R32.

192. Жданов, Г.С. Исследование кинетики роста тонких слоев непосредственно в электронном микроскопе / Г.С. Жданов // *Известия АН СССР. Серия физическая.* – 1972. – Т. 41. – № 3. – С. 1004-1009.

193. Chopra, K. L. Thin Film phenomena / K.L. Chopra. – N.Y.: Mc. Graw Hill, 1969. – 848 p.

194. Кузамишев, А.Г. Размерные зависимости теплофизических свойств наночастиц. Энтропия и теплота плавления / А.Г. Кузамишев, М.А. Шебзухова, К.Ч. Бжихатлов // *Теплофизика высоких температур.* – 2023. – Т.61. – №5. – С.700 - 705.

195. Скрипов, В.П. Поведение скачков объема и энтропии на линии плавления и на ее низкотемпературном продолжении / В.П. Скрипов, М.З. Файзулин // В сб.: *Фазовые превращения в метастабильных системах.* – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1983. – С.18 - 23.

196. Станкус, С.В. Плотность сплавов системы олово-свинец в твердом и жидком состоянии / С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин // *Теплофизика высоких температур.* – 2006. – Т.44. – №3. – С.393-400.

197. Русанов, А.И. О растворимости и давлении пара частиц полидисперсной системы / А.И. Русанов // *Коллоидный журнал.* – 1987. – Т.XLIX. – №5. – С.932 - 938.

198. Демченко, В.В. К теории поверхностного натяжения / В.В. Демченко // *Журнал физической химии.* – 1963. – Т.37. – №10. – С.2299 - 2300.

199. Белогуров, Б.В. Теория поверхностного натяжения / Б.В. Белогуров // В сб.: Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – Киев: Академия наук УССР, 1963. – С.19 - 29.
200. Рыков, В.И. Применение термодинамического метода для изучения поверхностных свойств жидкостей и их взаимосвязи с другими свойствами / В.И. Рыков, Г.С. Яковлева, Л.Ф. Слоновский, А.А. Шейнфельд // В сб.: Поверхностные явления в расплавах. –Киев: Наукова думка, 1968. – С.47 - 62.
201. Задумкин, С.Н. Температурная зависимость поверхностного натяжения металлов / С.Н. Задумкин, П.П. Пугачевич // Доклады АН СССР. – 1962. – Т.146. – №6. – С.1363-1366.
202. Кузамишев, А.Г. Влияние размера на термическое расширение наночастиц / А.Г. Кузамишев, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Известия КБГУ. – 2019. – Т.IX. –№4. – С.57-62.
203. Goyal, M. Shape, size and temperature dependency of thermal expansion, lattice parameter and bulk modulus in nanomaterials / M. Goyal, B.R.K. Gupta // PRAMANA. Journal of Physics. – 2018. – V.90. – №80. – P.1-8.
204. Goyal, M. Temperature Dependent Equation of State for Solids / M. Goyal, B.R.K. Gupta // Oriental J. Chem. – 2016. – V.32. – №4. – P.2193-2198.
205. Qi, W.H. Size and Shape Dependent Melting Temperature of Metallic Nanoparticles / W.H. Qi, M.P. Wang // Materials Chemistry and Physics. – 2004. – V.88.– №2-3. – P.280-284.