

УДК 532.6:541.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАЛЫХ ЧАСТИЦ*

А.Г. Бембель, Е.Г. Зубов, В.В. Зубков

Кафедра теоретической физики

Разработан вариант термодинамического рассмотрения размерной зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц, учитывающий метастабильный характер равновесия между кристаллическим ядром и оболочкой расплава. Проведены расчеты температур плавления наночастиц металлов. Результаты расчётов согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Микрогетерогенные системы широко распространены в природе и применяются в традиционных и современных технологиях. Это и определяет место и значимость таких систем в качестве объекта теоретических и экспериментальных исследований в молекулярной физике, физической и коллоидной химии, а также в биофизике, причем наиболее фундаментальные явления физики конденсированных сред представляют собой результат коллективных взаимодействий.

Вопрос о размерной зависимости температур плавления и кристаллизации малых частиц имеет давнюю историю. Ему посвящено большое количество теоретических и экспериментальных исследований [1; 2]. Вместе с тем теория плавления малых частиц еще далека от завершения, а экспериментальные результаты часто противоречивы и ненадежны.

В настоящей работе была предпринята попытка термодинамического моделирования процесса плавления и кристаллизации микрочастиц. Мы попытались более последовательно и корректно, чем это делалось ранее в [3], проанализировать две термодинамические модели процессов кристаллизации и плавления микрочастиц:

- 1) модель нелетучего расплава, которая, адекватно соответствует полимерным микрочастицам;
- 2) модель летучей жидкости.

Независимо от выбора одной из указанных выше моделей, последовательный термодинамический анализ плавления и кристаллизации малой частицы, находящейся в паре или вакууме, можно провести, исследуя изменение энергии Гиббса микрочастицы при фазовом переходе.

Нелетучий расплав. Геометрическая модель исследуемой системы представлена на рис. 1. Выберем в качестве характеристической функции энергию Гиббса $G = G^{(V)} + G^{(S)}$, где $G^{(V)}$ - объёмный вклад, $G^{(S)}$ - поверхностный вклад. Учитывая эти вклады, для энергии Гиббса окончательно имеем:

* Работа выполнена под руководством В.М. Самсонова

$$G(r) = \frac{4}{3} \mu_s \pi r^3 \frac{1}{v_s} + \mu_l N + \gamma_l 4\pi R^2 - \mu_l \frac{4}{3} \pi r^2 \frac{1}{v_s} + \gamma_{sl} 4\pi r^2, \quad (1)$$

где μ_s – химический потенциал кристалла вещества, μ_l – химический потенциал расплава, r – радиус кристаллического ядра, R – радиус самой микрочастицы, v_s – удельный объём твердой фазы вещества, γ_l – поверхностное натяжение жидкости, γ_{sl} – межфазное натяжение границы раздела кристалл – собственный расплав.

Второе и третье слагаемые в выражении (1) не зависят от размера кристаллического ядра и представляют свободную энергию Гиббса G_1 полностью расплавленной частицы радиуса R . Для нахождения условий равновесия рассмотрим $\frac{\partial G}{\partial r}$. При дополнительных условиях: $T, P = const$, $N_l + N_s = N = const$ условие равновесия примет следующий вид:

$$\mu_s - \mu_l + 2\gamma_{sl} \frac{v_s}{r} = 0, \quad (2)$$

Учитывая, что $\frac{\partial \mu}{\partial T} = -s$ (удельная энтропия), и переходя в бесконечно близкое равновесное состояние, при $P = const$ имеем:

$$s_l dT = s_s dT - d\left(2\gamma_{sl} \frac{v_s}{r}\right) = 0,$$

или $\frac{L}{T} dT = -d\left(2\gamma_{sl} \frac{v_s}{r}\right)$, где $L = (s_l - s_s)T$ – удельная теплота перехода (в расчёте на одну молекулу или ион).

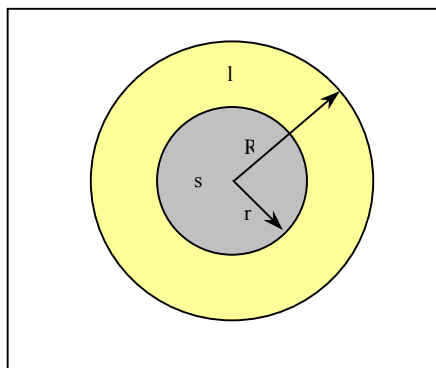


Рис. 1. Модель микрочастицы радиуса R с кристаллическим ядром радиуса r (1 – жидкая оболочка, s – кристаллическое ядро)

Пренебрегая в первом приближении температурной зависимостью L и интегрируя в пределах от 0 до $r = R$, находим для зависимости температуры T равновесия между кристаллическим ядром и расплавом:

$$\ln \frac{T}{T_\infty} = -2\gamma_{sl} \frac{v_s}{r} \frac{1}{L}, \quad (3)$$

где T_∞ – макроскопическая температура фазового равновесия. Таким образом,

мы получили аналог формулы Томсона, описывающей равновесие между малой каплей и собственным паром [4].

Далее, введем определение температуры плавления $T_{нл}$ и температуры кристаллизации $T_{кр}$ микрочастицы. Будем называть температурой плавления температуру фазового равновесия T , отвечающую $r \rightarrow R$, а температурой кристаллизации $T_{кр}$ - температуру T , отвечающую $r \rightarrow 0$ (точнее - при радиусе r , равном радиусу критического зародыша или постороннего центра кристаллизации).

Из уравнения (3) для температуры плавления

$$T_{нл} = T_{\infty} \exp\left(-\frac{2\gamma_{sl}v_s}{RL_{sl}}\right), \quad (4)$$

где R – радиус полностью закристаллизованной частицы, v_s - удельный объём на одну частицу кристаллической фазы вещества, L_{sl} - удельная теплота перехода, γ_{sl} - поверхностное натяжение, T_{∞} - температура фазового перехода для массивных фаз вещества.

Очевидно, что наиболее адекватное определение температуры кристаллизации $T_{кр}$ микрочастицы отвечает радиусу r_0 наибольшего из ядер нуклеации. Тогда мы можем написать:

$$T_{кр} = T_{\infty} \exp\left(-\frac{2\gamma_{sl}v_s}{r_0L_{sl}}\right). \quad (5)$$

При температуре $T < T_{нл}$ функция $G(r)$ имеет максимум (рис.2) в интервале от 0 до R при значении

$$r_{кр} = v_s \frac{2\gamma_{sl}}{L_{sl}} \frac{1}{\ln \frac{T}{T_0}}, \quad (6)$$

отвечающем радиусу критического зародыша. При этом равновесная температура фазового перехода при кристаллизации будет изменяться от $T_{нл}$ до $T_{кр}$.

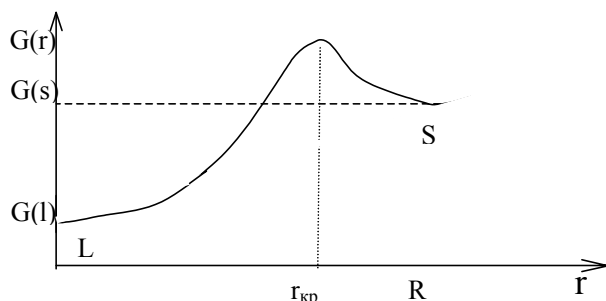


Рис. 2. Свободная энергия Гиббса как функция от r

Случай летучей микрочастицы. В этом случае для свободной энергии Гиббса имеем:

$$G(r) = (\mu_s - \mu_v) \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{1}{v_s} + (\mu_l - \mu_v) \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{1}{v_l} + \gamma_{sl} 4\pi r^2 + \gamma_{lv} 4\pi R^2. \quad (7)$$

Условия равновесия системы ядро - жидкая оболочка - пар запишутся в виде системы двух уравнений:

$$\begin{cases} \mu_s - \mu_v + v_s \frac{2\gamma_{sl}}{r} = 0 \\ \mu_l - \mu_v + v_l \frac{2\gamma_{lv}}{R} = 0 \end{cases}, \quad (8)$$

В допущении, что $v_s = v_l$, данная модель приводит к тем же выражениям для температуры плавления и температуры кристаллизации малой частицы.

Выводы

1. Рассмотрено влияние размеров кристалла на температуру фазового перехода. Установлено, что с уменьшением размера микрочастиц понижаются как температура плавления, так и температура кристаллизации.
2. Для малых частиц температура плавления отличается от температуры кристаллизации. Температура плавления всегда выше температуры кристаллизации.
3. Наша термодинамическая теория предсказывает образование тонкой жидкой пленки, предшествующей плавлению, на поверхности твердой частицы.
4. Показано, что в малых частицах расплава при любых температурах должны существовать ядра нуклеации (зародыши кристаллической фазы).
5. Получены формулы, описывающие изменение температур плавления и кристаллизации в зависимости от радиуса летучей и нелетучей частицы с учетом произвольной формы кристалла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-03-32214-а).

Литература

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Зарождение, рост и отжиг кристаллов. М.: Мир, 1979. Т. 2.
2. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982.
3. Скрипов В.П. Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. С. 98-107.
4. Щербаков Л.М. Введение в кинетику фазовых превращений. Калинин, 1981.