

Л.А. БУЛАВІН, О.М. АЛЕКСЄЄВ, Ю.Ф. ЗАБАШТА, М.М. ЛАЗАРЕНКО
 Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
 фізичний факультет, кафедра молекулярної фізики
 (Просп. Глушкова, 6, Київ 03022)

УДК 539.2

РІВНОВАГА ФАЗ, ТЕРМОДИНАМІЧНА ГРАНИЦЯ ТА ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕННЯ НАНОКРИСТАЛІВ

Показано, що умова рівноваги фаз строго задовольняється тільки в термодинамічній границі. Вводиться поняття температури плавлення в термодинамічній границі. Отримано формули, що визначають умову та температуру плавлення скінчених систем, включаючи нанокристали. Дієвість цих формул підтверджено порівнянням з експериментальними даними по вивченню плавлення органічних матеріалів в пористих твердих тілах.

Ключові слова: температура плавлення, нанокристали, термодинамічна границя.

1. Вступ

У сучасній фізиці чільне місце належить дослідженням наносистем. Ці дослідження часто заставляють переосмислювати давно знайомі і, здавалося б, назавжди усталені поняття. Так сталося, наприклад, з терміном “температура плавлення” для нанокристалів, де спостерігається різнобій думок з цього приводу (див., наприклад, [1–3] та ін.). На жаль, дискутувати з приводу того чи іншого з приведених тверджень щодо температури плавлення нанокристалів неможливо, бо, як правило, аргументів на користь цих тверджень в літературі не наводиться.

У даній статті ми намагатимемось дати визначення згаданого терміну. Для досягнення цієї мети ми вважали за доцільне прослідкувати, як взагалі формувалось поняття “температура плавлення” в термодинаміці.

2. Умова рівноваги фаз за Гіббсом

Одним із фундаментальних розділів термодинаміки є розроблений Дж.В. Гіббсом [4] розділ, в якому

вивчається рівновага фаз. Йдеться про деяку гетерофазну систему, яка складається із q фаз та s незалежних компонентів. Встановлено, що в такій системі, коли вона знаходиться в рівновазі, значення тиску p та температури T мусять бути однаковими для усіх фаз, а хімічні потенціали повинні задовольняти рівняння

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_2^1 = \dots = \mu_q^1 \\ \mu_1^2 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_q^2 \\ &\dots \\ \mu_1^s &= \mu_2^s = \dots = \mu_q^s, \end{aligned} \quad (1)$$

де нижній індекс визначає фазу, а верхній – компоненту.

Кількість фаз в системі має задовольняти співвідношення

$$q \leq s + 2. \quad (2)$$

У випадку, коли число фаз дорівнює двом, умова (1) набуває вигляду

$$\mu_1(p, T) = \mu_2(p, T). \quad (3)$$

Вирази (1) і (3) називають умовами рівноваги фаз.

© Л.А. БУЛАВІН, О.М. АЛЕКСЄЄВ, Ю.Ф. ЗАБАШТА,
 М.М. ЛАЗАРЕНКО, 2018

3. Гіббсова модель гетерофазної системи

Гетерофазна система, про яку йшлося, звичайно, є спрощеною моделлю реальної ситуації. В [4] відзначено, що ця модель має відповідати таким вимогам: 1) фази системи існують одночасно, дотикаючись одна до одної ([4], стор. 67), 2) поверхня розділу між фазами є плоскою ([4], стор. 100), 3) внеском поверхонь розділу в термодинамічні характеристики системи можна знехтувати ([4], стор. 68).

Теорія Дж.В. Гіббса цитується, коментується та використовується в багатьох публікаціях (див., наприклад, [5, 6] та ін.). Однак при цьому поза увагою коментаторів залишається певна неясність щодо моделі, на якій ґрунтується згадана теорія, а саме: практично не обговорюється, наскільки адекватними реальності є вимоги, яким мусить відповідати згадана модель.

Як уже згадувалось, згідно з першою вимогою кожна область, зайнята якоюсь фазою, мусить контактувати з усіма областями, зайнятими іншими фазами. Важко уявити реальну конфігурацію поверхонь розділу, яка могла б забезпечити такі контакти, за винятком, звичайно, випадку, коли йдеться тільки про співіснування двох фаз.

Мало того, вимагається, щоб поверхні розділу були плоскими. Така вимога може бути реалізована знову тільки у випадку співіснування двох фаз.

І нарешті, невизначеним залишається, як досягти розташування поверхонь розділу в просторі, яке б дозволило знехтувати їх внеском у термодинамічні характеристики.

Внаслідок згаданих неясностей створюється враження, що співвідношення (1)–(3) відповідають зовсім іншій моделі системи, а не тій, яку мав на увазі Дж.В. Гіббе. Яка ж модель адекватна співвідношенням (1)–(3)?

4. Умова рівноваги фаз на термодинамічній границі

Відповідь на поставлене питання впливає вже із самого визначення хімічного потенціалу. Як відомо (див., наприклад, [7] та ін.), це визначення передбачає перехід до термодинамічної границі (йдеться про однофазну систему, що контактує із термостатом):

$$\mu = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\Phi}{N} (V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty), \quad (4)$$

де V – об'єм системи, N – число частинок в ній.

Нехай досліджувана система складається з двох фаз. Термодинамічні потенціали фаз позначимо через Φ_1 та Φ_2 , об'єми, зайняті фазами, – через V_1 та V_2 , числа частинок в них – через N_1 та N_2 . Згідно з визначенням (4) запишемо для хімічних потенціалів згаданих фаз вирази

$$\mu_1 = \lim_{N_1 \rightarrow \infty} \frac{\Phi_1}{N_1} (V_1 \rightarrow \infty, N_1 \rightarrow \infty), \quad (5)$$

$$\mu_2 = \lim_{N_2 \rightarrow \infty} \frac{\Phi_2}{N_2} (V_2 \rightarrow \infty, N_2 \rightarrow \infty). \quad (6)$$

Підставляючи формули (5) і (6) в рівність (3), маємо

$$\begin{aligned} \lim_{N_1 \rightarrow \infty} \frac{\Phi_1}{N_1} &= \\ &= \lim_{N_1 \rightarrow \infty} \frac{\Phi_2}{N_2} (V_1 \rightarrow \infty, N_1 \rightarrow \infty, V_2 \rightarrow \infty, N_2 \rightarrow \infty). \end{aligned} \quad (7)$$

Згідно з формулою (7), прирівнюючи хімічні потенціали обох фаз, необхідно спрямувати до нескінченності об'єми фаз та числа частинок в них незалежно для кожної фази.

Ця обставина знімає всі неясності моделі, про які йшлося. Дійсно, позначимо через S_1 , наприклад, площу поверхні, що обмежує об'єм V_1 . Зрозуміло, що

$$\lim_{V_1 \rightarrow \infty} \frac{S_1}{V_1} = 0 (V_1 \rightarrow \infty). \quad (8)$$

Аналогічні співвідношення можна записати для кожної із фаз, які входять до складу системи, а це означає можливість знехтувати внеском поверхонь у термодинамічні характеристики системи.

На термодинамічній границі кожна фаза займає нескінченний об'єм. Тому втрачає сенс говорити про розташування поверхонь розділу в реальному просторі, а тим більше, про те, що такі поверхні мають бути плоскими в цьому просторі.

5. Гіббсова модель на термодинамічній границі

Можна говорити, що припущення, закладені в основу гіббсової моделі, не справджуючись в реальному просторі, виконуються на термодинамічній границі.

Оскільки в цьому випадку об'єм кожної з фаз, які входять до складу системи, нескінченний, то

всі ці фази, контактуючи з термостатом на нескінченності, одночасно на нескінченності контактують одна з одною.

Крім того, якщо ввести в розгляд розмір системи $R \sim V^{1/3}$ то очевидно, що на термодинамічній границі виконується співвідношення $R \rightarrow \infty$, тобто, поверхня стає плоскою.

І нарешті, саме на термодинамічній границі виявляється справедливим припущення про нехтування внеском поверхонь у термодинамічні характеристики, про що свідчить співвідношення (8).

Таким чином, на термодинамічній границі згідно з гіббсовою моделлю система складається з нескінченних підсистем – фаз, що знаходяться в рівновазі одна з одною, забезпечуючи рівновагу всієї системи.

Наприклад, якщо кількість фаз дорівнює двом, то така двофазна модель являє собою два напівнескінченні простори, заповнені відповідними фазами і розділені нескінченною площиною.

6. Температура плавлення на термодинамічній границі

Що в термодинаміці розуміють під терміном “температура плавлення” або, більш загально, “температура фазового переходу першого роду”? Відповіддю на це питання може, наприклад, служити наступна цитата із монографії Я.І. Френкеля [5]:

“В обычной термодинамической теории фазовых превращений рассматривается не ход этих превращений во времени, но лишь равновесие между исходной и новой фазами в предположении, что последняя достигла полного развития и что поверхность раздела между обеими фазами является плоской. При этом под температурой перехода при заданном давлении подразумевается не та температура, при которой переход фактически начинается, а та при которой он останавливается, т.е. при которой обе фазы могут оставаться в равновесии друг с другом неограниченно долгое время”.

Із наведеного визначення випливають такі висновки:

1) оскільки визначення передбачає повну рівновагу між фазами, то при заданому тисковій температурі переходу є розв’язком рівняння (3);

2) згадане визначення використовує двофазну гіббсову модель на термодинамічній границі, тому згадану температуру логічно називати температу-

рою фазового переходу на термодинамічній границі; позначатимемо її далі через T_∞ .

Як уже згадувалось, для гіббсової моделі, яка є гетерофазною, система знаходиться в рівновазі лише за умови рівноваги між підсистемами, що входять в склад системи і знаходяться в різних фазових станах. На термодинамічній границі контакт між цими підсистемами відбувається на нескінченності. Водночас на нескінченності існує контакт між кожною підсистемою та термостатом.

У таких умовах зайвим є говорити про рівновагу між окремими підсистемами, бо якщо кожна з підсистем знаходиться в рівновазі з термостатом, то це автоматично забезпечує рівновагу між підсистемами.

Ця обставина дозволяє, замість гетерофазної гіббсової моделі, ввести у вжиток однофазну модель, обмежившись розглядом поведінки якоїсь одної із згаданих підсистем, назвавши її системою і забувши про існування інших підсистем. Тепер вирази (1)–(3) втрачають сенс як умови рівноваги фаз: такі фази не існують одночасно в однофазній моделі. Тепер, наприклад, при $T < T_\infty$ існує якась одна – вихідна, при $T > T_\infty$ – інша фаза, а при $T = T_\infty$ система знаходиться в стані невизначеної рівноваги щодо кожної із згаданих обох фаз. Зміст же виразів (1)–(3) як умов фазового переходу зберігається.

Як уже згадувалось, умова (3) на термодинамічній границі набуває вигляду формули (7). Остання відповідає двофазній моделі. У випадку ж однофазної моделі цю формулу слід переписати у формі

$$\lim \frac{\Phi_1}{N} = \lim \frac{\Phi_2}{N} (V \rightarrow \infty, N \rightarrow \infty). \quad (9)$$

7. Температура плавлення скінченної системи

Тепер, коли за умову плавлення на термодинамічній границі, тобто, для нескінченної системи, прийнято вираз (9), логічно вважати, що для скінченної системи така умова повинна мати вигляд

$$\frac{\Phi_1}{N} = \frac{\Phi_2}{N}. \quad (10)$$

Введемо позначення $\Delta\mu = \mu_2 - \mu_1$, $\varphi_1 = \Phi_1/N$, $\varphi_2 = \Phi_2/N$, $\Delta\varphi = \varphi_2 - \varphi_1$, $\eta = S/V$ (S -площа поверхні системи).

Будемо вважати фіксованим значення тиску, залишаючи тільки температуру як незалежну змінну. Відображаючи це твердження виразом

$$\Delta\mu = \Delta\mu(T) \quad (11)$$

умову плавлення на термодинамічній границі (9) (або, що те саме, (3)) переписуємо у вигляді

$$\Delta\mu(T_\infty) = 0. \quad (12)$$

Як це впливає із співвідношення (8), спрямуванню до термодинамічної границі відповідає вираз $\eta \rightarrow 0$. Згідно з цим фактом величину $\Delta\varphi$ слід розглядати як функцію двох змінних T і η , тобто,

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi(T, \eta). \quad (13)$$

Зважаючи на рівності (9)–(10), на термодинамічній границі маємо

$$\Delta\varphi(T_\infty, 0) = \Delta\mu(T_\infty) = 0. \quad (14)$$

Вважатимемо виконаною нерівність

$$|T - T_\infty| \ll T_\infty. \quad (15)$$

Розкладемо функцію $\Delta\varphi(T, \eta)$ в ряд по степенях $T - T_\infty$ і η обмежившись членами розкладу першої степені,

$$\Delta\varphi(T, \eta) = \Delta\varphi(T_\infty, 0) + a(T - T_\infty) + b\eta, \quad (16)$$

де прийнято позначення

$$a = \frac{\partial\Delta\varphi}{\partial T}(T_\infty, 0), \quad (17)$$

$$b = \frac{\partial\Delta\varphi}{\partial\eta}(T_\infty, 0). \quad (18)$$

Зважаючи на рівність (14), переписуємо формулу (16) у вигляді

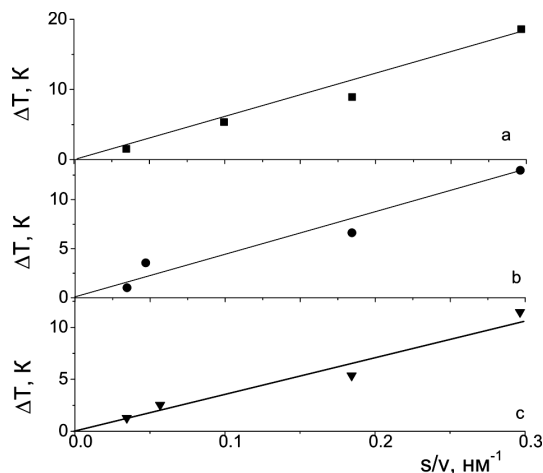
$$\Delta\varphi(T, \eta) = a(T - T_\infty) + b\eta. \quad (19)$$

Позначимо через T_0 температуру плавлення скінченної системи. Підставляючи це значення у формулу (19), маємо

$$\Delta\varphi(T_0, \eta) = a(T_0 - T_\infty) + b\eta. \quad (20)$$

У нових позначеннях умова плавлення (10) скінченної системи має вигляд

$$\Delta\varphi(T_0, \eta) = 0, \quad (21)$$



Залежність різниці температур $\Delta T = T_\infty - T_0$ від S/V для *a* – транс-декаліну, *b* – хлорбензолу, *c* – гептану

що дозволяє переписати формулу (20) у вигляді

$$T_0 = T_\infty - \frac{b S}{a V}. \quad (22)$$

Формула (22) визначає температуру плавлення скінченних кристалічних систем, включаючи нанокристали.

8. Порівняння з експериментом

У роботі [8], були отримані величини різниці температур між температурою плавлення зразка в об'ємі та температурою плавлення зразка в порах пористого сілікагелю від геометричних характеристик пор для транс-декаліну, хлорбензолу, гептану.

На основі цих даних побудовано залежності $\Delta T = T_\infty - T_0$ від параметра S/V (див. рисунок). Як видно з цього рисунку, в межах точності експерименту лінійна залежність (22) для згаданих об'єктів справджується.

9. Висновки

При написанні даної статті малося на меті розв'язати вузьку суто конкретну задачу – розібратись із поняттям “температура плавлення” для нанокристалів. Передбачалось, що цю задачу вдасться розв'язати, розглядаючи її як частинний випадок загальної теорії плавлення. Здавалося, що застосовуване впродовж десятиліть загальне поняття “температура плавлення” і на даний час залишається непохитною абсолютною істиною. Однак ви-

явилося, що це загальне поняття само по собі потребує корекції.

Справа в тому, що температура плавлення, за визначенням, є температурою, при якій кристал і розплав знаходяться в рівновазі. Це означає, що в системі, температура плавлення якої розглядається, кристал мусить контактувати з розплавом. Ця вимога для реальних систем, наприклад, для нанокристала в твердому оточенні, як правило, не виконується.

Проблема вирішується введенням температури плавлення на термодинамічній границі. В цьому випадку кристал має нескінченні розміри, позбуваючись необхідності контактувати з розплавом.

Спрямуванню до термодинамічної границі відповідає послідовність кристалічних систем скінченного розміру, який збільшується в міру наближення до термодинамічної границі. Кожна з цих систем має свою температуру плавлення. Відповідно існує послідовність температур плавлення, що має своєю границею температуру плавлення на термодинамічній границі.

Кожна із згаданих систем скінченного розміру, включаючи нанокристали, характеризується параметром, який є відношенням площі поверхні системи до її об'єму. На термодинамічній границі значення цього параметра дорівнює нулеві. Температура плавлення системи скінченного розміру є лінійною функцією даного параметра. При отриманні цієї залежності був використаний термодинамічний підхід. Тому вона мусить мати універсальний характер і справджуватись для різних кристалічних систем, зокрема для речовини, яка заповнює пористі тверді тіла.

1. C. Alba-Simionesco, B.Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan, M. Sliwiska-Bartkowiak. Effects of confinement on freezing and melting. *J. Phys.: Condensed Matter* **18**, R15 (2006).
2. Q.S. Mei, K. Lu. Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals. *Progress in Materials Science* **52**, 1175 (2007).
3. J.W. Webbera, J.C. Doreb. Neutron diffraction cryoporometry – A measurement technique for studying mesoporous materials and the phases of contained liquids and their crystalline forms. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **586**, 356 (2008).
4. Дж.В. Гиббс. *Термодинамика. Статистическая физика* (Наука, 1982).
5. Я.И. Френкель. *Кинетическая теория жидкостей* (Наука, 1980).
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика* (Наука, 1988).
7. Д.Н. Зубарев. *Неравновесная статистическая термодинамика* (Наука, 1990).
8. С.L. Jackson, G.B. McKenna. The melting behavior of organic materials confined in porous solids. *J. Chem. Phys.* **93**, 9002 (1990).

Одержано 03.04.18

L.A. Bulavin, O.M. Alekseev,
Yu.F. Zabashta, M.M. Lazarenko

PHASE EQUILIBRIUM, THERMODYNAMIC LIMIT, AND MELTING TEMPERATURE IN NANOCRYSTALS

S u m m a r y

The phase equilibrium condition is shown to be strictly satisfied only in the thermodynamic limit. The notion of melting temperature in the thermodynamic limit is introduced. Formulas are obtained that determine the melting conditions and the melting temperature for finite systems including nanocrystals. The validity of those formulas is confirmed, by comparing them with experimental data for organic materials in porous solids.