

УДК 538.9

Погосов В.В.¹, Сніжної Г.В.¹, Ситник К.В.²

¹ проф. НУ «Запорізька політехніка»

² магістрка гр.РТЗ-419М, НУ «Запорізька політехніка»

ПРО РОЗМІРНУ ЗАЛЕЖНІСТЬ ПОВЕРХНЕВОЇ ЕНЕРГІЇ НАНОКЛАСТЕРА

Сучасні результати по плавлення малих металевих кластерів [1,2] підтверджують аналітичні результати Павлова [3], про те що температура плавлення зменшується зі зменшенням розмірів кластера, а також той факт що при діаметрах $D = 2R > 2$ нм розмірна залежність температура плавлення стає непомітною.

Майже півтора століття тому Гіббс передбачив зменшення енергії поверхні $\sigma(R)$ крапельки зі зменшенням R . Внаслідок того, що провести прямі вимірювання залежності $\sigma(R)$ до сих пір не представляється можливим, багато уваги в літературі приділено обчисленню цієї величини.

Одним з основних результатів є формула Толмена для рідкої крапельки, яка узгоджується з термодинамічними висновками Гіббса:

$$\sigma(R) = \sigma(\infty) \frac{1}{1 + \xi}, \quad \xi = \frac{2\delta}{R}, \quad (1)$$

де $\sigma(\infty)$ поверхнева енергія плоскої поверхні ($R \rightarrow \infty$), а характеристична «довжина Толмена» $\delta \approx 1$ ангстрем і залежить від роду матеріалу.

Зі зменшенням R безрозмірна величина ξ зростає, а σ зменшується. При виведенні формули передбачалася точечність атомів крапельки і ідеальна сферичність поверхні кластера. В цьому випадку представлення повної енергії кластера у вигляді розкладання за ступенями R^{-1}

$$E = \varepsilon(\infty) \frac{4}{3} \pi R^3 + \sigma(R) 4\pi R^2 \quad (2)$$

є правильним. Величина $\varepsilon(\infty)$ у формулі (2) це енергія на 1 атом в 3D-матеріалі.

Насправді кластер можливо приблизно уявити у вигляді сфери (рис. 1) тільки для кількості атомів $N = 13, 55, 147, 309, \dots$, яким відповідають номери

$m = 1, 2, 3, 4 \dots$ координаційних сфер атомів. Тільки у цих випадках кластер є опуклим багатогранником з щільноупакованих куль-атомів.

Знову ж правильним виходом з ситуації, що склалася є представлення повної енергії кластера у вигляді розкладання за ступенями $N^{-1/3} \propto R^{-1}$:

$$E = A_1 N + A_2 N^{-2/3} + A_3 N^{-1/3}. \quad (3)$$

Тоді, порівнюючи (2) і (3) маємо не рівності, а наступні пропорційності: $A_1 \propto \varepsilon(\infty)$, $A_2 \propto \sigma(\infty)$, $A_3 \propto \delta\sigma(\infty)$. Величина E може бути обчислена цілком в будь-якої моделі, а потім представлена у вигляді (3).

У крапельної моделі (Liquid Drop Model), яка добре зарекомендувала себе в ядерній фізиці і фізиці кластерів, має місце нерівність $A_3 > 0$, яка суперечить формулі (1). Це протиріччя знімається перенормировкою площі поверхні, в яку «вписаний» кластер або урахуванням радіусу електронної хмари $R' = R + \Delta > R$. Величина R' фактично визначає електричну ємність кластера і була обчислена в [4] методом функціонала густини з урахуванням квантування спектра електронів для металевих кластерів з $N < 250$.

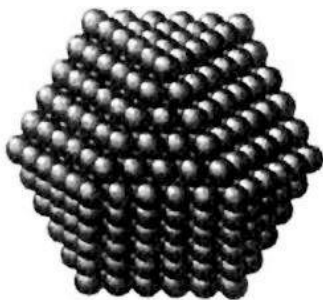


Рисунок 1 – Зображення нанокластера зі щільною упаковкою атомів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Vollath, D. Surface energy of nanoparticles - influence of particle size and structure / D. Vollath, F. Fischer, D. Holec // Beilstein J. Nanotechnol. – 2018. – Vol. 9. – P. 2265–2276.
2. Holec, D. Surface energy of Au nanoparticles depending on their size and shape / D. Holec, P. Dumitraschkewitz, D. Vollath, F. Fischer // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10. – No. 3(484). – P. 1–15.

3. Pawlow, P.Z. Über die abhängigkeit des schmelzpunktes von der oberflächenenergie eines festen korpers / P.Z. Pawlow // Phys. Chem. – 1909. – Vol. 65U. – P. 1–35.

4. Pogosov, V. Energetics of charged metal clusters containing vacancies / V. Pogosov, V. Reva // Journal of chemical physics. – 2018. – Vol. 148. – No. 4. – P. 1–20.