

TEPLOTA TÁNÍ NANOČÁSTIC

JINDŘICH LEITNER

Ústav inženýrství pevných látek, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
jindrich.leitner@vscht.cz

Došlo 4.3.10, přijato 29.4.10.

Klíčová slova: nanočástice, teplota tání, kohezní energie, tepelné vibrace atomů, rovnováha solid-liquid

Obsah

1. Úvod
2. Experimentální stanovení teploty tání volných nanočástic
3. Závislost teploty tání volných nanočástic na velikosti částice – teoretické modely
 - 3.1. Kohezní energie
 - 3.2. Lindemannova teorie tání
 - 3.3. Termodynamické (rovnovážné) modely
 - 3.4. Tvarový faktor
4. Porovnání modelů
5. Závěr

1. Úvod

Ačkoliv na první pohled se globální invaze řeckého prefixu *nano* do téměř všech přírodovědných a technických disciplin odehrála v poslední dekádě minulého století (tisíciletí), jsou nanoobjekty, tedy objekty, jejichž alespoň jeden rozměr je v rozmezí 1–100 nm (cit.¹), předmětem zájmu badatelů již více než 100 let. Jelikož zkoumat takto malé objekty je nesmírně technicky náročné, byly dříve publikovány práce o tom, jak by se tyto objekty měly chovat, než práce, které vlastnosti nanoobjektů experimentálně dokládají. Během uplynulých padesáti let bylo mnohokrát potvrzeno, že nanoobjekty (nanomateriály) vykazují více či méně odlišné chování od makroobjektů (objemových materiálů). Hlavními důvody těchto odlišností jsou (a) vzrůstající podíl atomů na povrchu objektu (velikost povrchu) vzhledem k celkovému počtu atomů (objemu objektu) s klesajícím rozměrem objektu a (b) vzrůstající vliv kvantových efektů na elektrické, magnetické a optické vlastnosti.

V této práci se zaměříme na jednu ze základních fyzikálně-chemických charakteristik pevných látek, a to na teplotu tání. Problematika tání nanočástic byla v poslední

době podrobně prezentována v několika přehledech^{2–4}, které se liší jak rozsahem a hloubkou zpracování, tak úhlem pohledu. Tato práce si klade za cíl uvést různé teoretické modely, které chování nanoobjektů při tání popisují a dále porovnat jejich predikční možnosti. Z důvodu přiměřeného rozsahu tohoto příspěvku se omezíme pouze na nanočástice (nanokrystaly, nanoklastry), i když řada zde uvedených tezí je přiměřeně platná i pro nanovlákna, nanovrstvy a nanostrukturované materiály (objemové materiály tvořené zrnky s rozměry 1–100 nm). Omezíme se rovněž v otázce chemického složení nanočástic a soustředíme se zejména na kovové prvky, jejichž chování je experimentálně dokladováno nejhojněji.

V následující části práce jsou stručně uvedeny základní experimentální techniky užívané při stanovení teploty tání nanočástic. Ve třetí části jsou představeny různé teoretické přístupy (kohezní energie a její vztah k teplotě tání, Lindemannova teorie tání a (s)-(l) fázové rovnováhy), sloužící k výpočtům (predikcím) závislosti teploty tání volných kulových nanočástic na jejich rozměrech. Jednotlivé modely jsou vzájemně porovnány a výsledky teoretických výpočtů (predikcí) jsou pro nanočástice indiana porovnány s údaji experimentálními. Dále je v práci naznačen přístup k rozšíření uvedených modelových představ na částice jiných tvarů (pravidelné polyedry, disk), vlákna a tenké vrstvy (filmy).

Z důvodu omezeného rozsahu není zařazen kompletní přehled publikovaných experimentálních prací věnovaných této problematice. Současně v části třetí jsou pro teoretické modely uváděny vždy jen základní vztahy bez podrobnějšího odvození. Zdrojem dalších informací k této problematice mohou být již zmíněné přehledné práce^{2–4}, které odkazují celkem na 574 referencí, nebo jednotlivé části dalších, velmi obsáhlých přehledů, např.^{5–7} a referenční tam uvedené.

2. Experimentální stanovení teploty tání volných nanočástic

Experimentální sledování teploty tání volných nanočástic je nesmírně obtížné a dosti problematická může být i korektní interpretace změřených dat. Náročná je již příprava vzorku pro měření (souboru nanočástic) a jeho identifikace (tvar a velikost částic, distribuce velikosti, v případě slitin složení a jeho homogenita). Rovněž důležitá je v maximální možné míře zamezit interakcím s prostředím (např. oxidace kovových materiálů). Vlastní měření je komplikované skutečností, že různé velké a tvarově odlišné částice tají při jiných teplotách, což při použití některých metod vede ke stanovení „intervalu“ tání namísto jedné hodnoty T^F , jak je tomu při tání objemových vzorků.

První experimentální práci na toto téma publikovala v roce 1954 M. Takagiová⁸, která metodou elektronové difrakce (ED) prokázala snížení teploty tání nanočástic Bi, Sn a Pb o velikosti 1–100 nm. Od té doby byly publikovány stovky prací věnovaných problematice tání nanočástic (volných i v maticích), nanovláken a nanovrstev, přičemž vedle kovových prvků byly studovány další anorganické materiály (oxidy, polovodičové sloučeniny typu $A^{IV}B^{IV}$ aj.) i molekulární krystaly organických sloučenin (např. benzen, naftalen nebo léčiva griseofulvin a nifedipin). V současné době se pro stanovení teploty tání používá řada metod, jež využívají změn různých fyzikálních vlastností, ke kterým při tání dochází. Stručná charakteristika vybraných metod je předmětem další části této práce.

Metody v současné době obvykle užívané pro stanovení teploty tání nanoobjektů lze rozdělit do tří skupin:

- 1) kalorimetrické (termické) metody (metoda DSC a nano-DSC),
- 2) metody elektronové mikroskopie (elektronová difrakce (ED), zobrazení v tmavém poli (DF), zobrazení ve světlém poli (BF)),
- 3) vysokoteplotní *in-situ* RTG difrakce.

Přímou metodou pro stanovení teploty tání jsou metody termické analýzy (DTA/DSC) standardně užívané k tomuto účelu u objemových materiálů. Výhodou kalorimetrických metod (DSC) je možnost přímého stanovení entalpie tání. V případě nanočástic byly pro stanovení T^F použity jak komerční kalorimetry, tak speciálně vyvinuté přístroje. Příkladem je kalorimetr nano-DSC (označovaný také jako thin-film DSC) vyvinutý na Univerzitě v Illinois ve skupině profesora Allena^{9–11}. Kalorimetr je vhodný pro malé vzorky a využívá velice vysoké rychlosti ohřevu (15 až 200 K ms^{-1}). Metodou nano-DSC byla stanovena teplota tání nanočástic Sn (cit.¹²), In (cit.¹³) nebo Bi (cit.¹⁴). Klasická metoda DSC byla použita např. pro Al (cit.¹⁵), Zn (cit.¹⁶) nebo slitinu Ag-Sn (cit.¹⁷).

Dnes nejužívanější metodou pro studium tání volných i v matici vázaných nanočástic je *in-situ* transmisní elektronová mikroskopie (TEM), která při měření poskytuje jak obrazová, tak difrakční data z přesně vymezených oblastí vzorku^{18,19}. Při použití elektronové difrakce je vzorek na podložce kontinuálně ohříván a teplota tání je spojena s výraznou změnou či úplným zánikem difrakčních obrazců, které odpovídají uspořádané struktuře pevné fáze. Jelikož v případě běžných vzorků s relativně širokou distribucí velikosti částic je výsledkem interval teplot tání, je vhodné pro stanovení závislosti $T^F(r)$ užít buď monodisperzní vzorky, nebo použít techniku „selected-area electron diffraction“, při které je experimentální informace získána z přesně vymezené velmi malé oblasti vzorku (v principu lze takto analyzovat tání každé jednotlivé částice). Metodou ED-TEM byla stanovena teplota tání např. Bi, In, Pb a Sn (cit.²⁰) nebo Au (cit.^{21,22}).

V zobrazovacím režimu TEM lze obecně využít tři různé módy: „bright-field“ (BF), „dark-field“ (DF) a „high-resolution“ (HR). Zatímco v režimu BF je tání identifikováno vymizením hran a krystalových ploch v obrazu původně pevné částice, v režimu DF slouží

k určení teploty tání analýza kontrastu zobrazených částic. Při analýze obrazu lze sledovat tání jednotlivých různě velkých částic a tak získat věrohodnou závislost $T^F(r)$. V praxi je častěji využívána metoda DF-TEM, kterou byla stanovena teplota tání nanočástic Bi, In, Pb a Sn (cit.²³), slitiny Pb-Bi (cit.²⁴) nebo Ga-Pb (cit.²⁵).

Při použití *in-situ* RTG difrakční analýzy je teplota tání detegována vymizením difrakčních píků původně krystalické částice. Tato metoda poskytuje i další informace, které není možné získat metodami DSC a TEM, např. průměrné výchylky atomů z rovnovážných poloh, které se mění v závislosti na velikosti částice (viz část 3.2). Při analýze polydisperzních vzorků získáme interval teplot tání, což je nevýhodou této metody. Metodou vysokoteplotní (*in-situ*) RTG difrakce byly stanoveny teploty tání Bi, Cd, In, Sn a Pb v Al matici²⁶ nebo volných nanočástic Ag (cit.²⁷).

Z novějších metod zde zmíníme metodu kapacitní²⁸, která je vhodná pro stanovení teploty tání kovových nanočástic zakotvených v dielektrické matici (např. Ga v matici SiO_x).

3. Teoretické modely

V následující části práce jsou představeny různé teoretické přístupy (modely), na základě kterých lze odvodit relace mezi teplotou tání a rozměry volných kulových nanočástic. Jednotlivé modely jsou vzájemně porovnány a výsledky teoretických výpočtů (predikcí) jsou pro případ nanočástic indii porovnány s údaji experimentálními. Všechny zde uvedené modely vycházejí z přístupu „top-down“, tedy z aplikací vztahů platných pro makroobjekty, ve kterých jsou příslušné veličiny vyjádřeny v závislosti na velikosti částic. I když jsou jednotlivé přístupy zdánlivě dosti odlišné, ve skutečnosti vycházejí ze stejného principu: povrchové atomy v pevné látce jsou vázány menším počtem kratších a pevnějších vazeb, což v případě malých částic s velkým podílem povrchových atomů vede ke snížení průměrné hodnoty kohezni energie částice, zvýšení průměrné amplitudy tepelných vibrací atomů a k zvýšení „průměrného“ tlaku uvnitř částice. Všechny tyto tři změny mají společný důsledek – snížení teploty tání volných nanočástic.

3.1. Kohezni energie

Kohezni energie je základní energetickou veličinou charakterizující stabilitu pevných látek. Je definována jako rozdíl celkové energie dané pevné látky a energie stejného počtu volných nekonečně od sebe vzdálených atomů²⁹. Dále uvedené modely vycházejí z empiricky zjištěné skutečnosti, že poměr kohezni energie $E_{c,r}$ nanočástic o poloměru r a kohezni energie $E_{c,\infty}$ objemového materiálu je roven analogickému poměru dalších fyzikálních veličin, kterými jsou např. teplota tání, Debyeova teplota, teploty feroelektrických a feromagnetických přechodů, energie vzniku vakancí nebo aktivační energie difuze.

Model LD (Liquid Drop) užíli pro vyjádření teploty tání v závislosti na rozměrech a tvaru nanočástic Nanda a spol.^{30–35}. Kohezní energie kulové částice o poloměru r tvořená N atomy je vyjádřena jako rozdíl objemové kohezní energie stejného počtu atomů a povrchové energie

$$E_{c,r} = NE_{c,\infty/\text{atom}} - 4\pi r^2 \gamma_{(\text{sg})} = NE_{c,\infty/\text{atom}} - 4\pi r_{\text{at}}^2 N^{2/3} \gamma_{(\text{sg})} \quad (1)$$

Je-li poloměr jednoho atomu r_{at} , pak platí $N = (r/r_{\text{at}})^3$, $r = r_{\text{at}} N^{1/3}$ a

$$\begin{aligned} E_{c,r/\text{atom}} &= \frac{E_{c,r}}{N} = E_{c,\infty/\text{atom}} - 4\pi r_{\text{at}}^2 \gamma_{(\text{sg})} \frac{r_{\text{at}}}{r} = \\ &= E_{c,\infty/\text{atom}} - E_{\text{surf}/\text{atom}} \frac{r_{\text{at}}}{r} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\frac{E_{c,r/\text{atom}}}{E_{c,\infty/\text{atom}}} = \frac{E_{c,r}}{E_{c,\infty}} = 1 - \frac{E_{\text{surf}/\text{atom}}}{E_{c,\infty/\text{atom}}} \frac{r_{\text{at}}}{r} \quad (3)$$

Pro kovové prvky ve struktuře fcc a bcc byla z dostupných experimentálních dat odvozena empirická korelace³⁵ $E_{\text{surf}/\text{atom}} = 5,75 E_{c,\infty/\text{atom}}$, na základě které lze vyjádřit poměr teplot tání T_r^F/T_∞^F v jednoduchém tvaru

$$\frac{T_r^F}{T_\infty^F} = \frac{E_{c,r}}{E_{c,\infty}} = 1 - 5,75 \frac{r_{\text{at}}}{r} \quad (4)$$

Další model, SAD (Surface Area Difference), umožňující predikci závislosti kohezní energie a teploty tání nanočástic na jejich rozměru navrhli Qi a spol.^{36–38}. V rámci tohoto modelu je kohezní energie kulové částice o poloměru r tvořené N atomy formálně vyjádřena jako rozdíl povrchové energie souboru N individuálních atomů a povrchové energie částice. Jelikož $N = (r/r_{\text{at}})^3$, platí vztahy (5) až (7).

$$E_{c,r} = \Delta A \gamma_{(\text{sg})} = \left(N \frac{4}{3} \pi r_{\text{at}}^2 - \frac{4}{3} \pi r^2 \right) \gamma_{(\text{sg})} = \frac{4}{3} \pi (N r_{\text{at}}^2 - r^2) \gamma_{(\text{sg})} \quad (5)$$

$$E_{c,r/\text{atom}} = \frac{4}{3} \pi \left(r_{\text{at}}^2 - \frac{r^2}{N} \right) \gamma_{(\text{sg})} = \frac{4}{3} \pi r_{\text{at}}^2 \left(1 - \frac{r_{\text{at}}}{r} \right) \gamma_{(\text{sg})} \quad (6)$$

$$\frac{E_{c,r/\text{atom}}}{E_{c,\infty/\text{atom}}} = \frac{E_{c,r}}{E_{c,\infty}} = 1 - \frac{r_{\text{at}}}{r} \quad (7)$$

Původní³⁶ vztah (7) byl později³⁷ modifikován. Poměr poloměrů atomu a částice r_{at}/r byl vyjádřen jako podíl počtu povrchových atomů a celkového počtu atomů částici tvořící N_σ/N a ten pak dále vyjádřen jako podíl mezirovinové vzdálenosti d_{hkl} dvou krystalografických rovin s Millerovými indexy (hkl) a poloměru částice r

$$\frac{E_{c,r}}{E_{c,\infty}} = 1 - \frac{N_\sigma}{2N} = 1 - \frac{3d_{hkl}}{2r} \quad (8)$$

Tento vztah tak umožňuje predikci závislosti $E_{c,r}(r)$ pro různé krystalografické roviny (hkl). Pro závislost $T_r^F(r)$ platí

$$\frac{T_r^F}{T_\infty^F} = \frac{E_{c,r}}{E_{c,\infty}} = 1 - \frac{3d_{hkl}}{2r} \quad (9)$$

Model BE (Bond Energy) byl navržen Qi a spol.^{39–45}. Vychází z předpokladu, že kohezní energii $E_{c,r}$ nanočástice o poloměru r lze vyjádřit jako lineární kombinaci (vážený průměr) kohezních energií atomů uvnitř částice $E_{c,\text{core}/\text{atom}}$ a atomů na povrchu částice $E_{c,\text{surf}/\text{atom}}$. Platí rovnice (10) a (11).

$$E_{c,r} = N E_{c,r/\text{atom}} = (N - N_\sigma) E_{c,\text{core}/\text{atom}} + N_\sigma E_{c,\text{surf}/\text{atom}} \quad (10)$$

$$E_{c,r/\text{atom}} = \left(1 - \frac{N_\sigma}{N} \right) E_{c,\text{core}/\text{atom}} + \frac{N_\sigma}{N} E_{c,\text{surf}/\text{atom}} \quad (11)$$

Model dále předpokládá, že kohezní energie atomů uvnitř částice je přímo rovna kohezní energii objemového materiálu $E_{c,\text{core}/\text{atom}} = E_{c,\infty/\text{atom}}$ a kohezní energie atomů na povrchu částice je násobkem hodnoty $E_{c,\infty/\text{atom}}$; $E_{c,\text{surf}/\text{atom}} = \lambda E_{c,\infty/\text{atom}}$. V jednodušší variantě modelu je parametr λ roven $1/4$ (cit.^{39–41}), $1/2$ (cit.^{42,43}) nebo je závislý na poloměru částice r (cit.⁴⁵). Poměr počtu atomů na povrchu částice N_σ ku celkovému počtu atomů N byl v jednodušší variantě modelu vyhodnocen jako

$$\frac{N_\sigma}{N} = \frac{A_{\text{part}}/A'_{\text{at}}}{V_{\text{part}}/V_{\text{at}}} = \frac{4\pi r^2/\pi r_{\text{at}}^2}{(4/3)\pi r^3/(4/3)\pi r_{\text{at}}^3} = \frac{4r_{\text{at}}}{r} \quad (12)$$

Ve vztahu (12) představuje symbol A'_{at} plochu průmětu atomu do plochy povrchu částice, nikoliv plochu povrchu atomu. Použijeme-li hodnotu $\lambda = 1/2$ (cit.^{42,43}), získáme úpravou rovnice (11) vztah

$$\begin{aligned} E_{c,r/\text{atom}} &= \left(1 - \frac{N_\sigma}{N} \right) E_{c,\infty/\text{atom}} + \frac{1}{2} \frac{N_\sigma}{N} E_{c,\infty/\text{atom}} = \\ &= E_{c,\infty/\text{atom}} \left(1 - \frac{2r_{\text{at}}}{r} \right) \end{aligned} \quad (13)$$

a odtud

$$\frac{T_r^F}{T_\infty^F} = \frac{E_{c,r}}{E_{c,\infty}} = 1 - \frac{2r_{\text{at}}}{r} \quad (14)$$

Model BE byl postupně zpřesňován^{44,45}. Při výpočtu celkového počtu atomů byly uvažovány koeficienty zapl-

nění prostoru atomy f , které jsou různé pro různé krystalové struktury: $f_{\text{fcc}} = 0,74$, $f_{\text{bcc}} = 0,68$ atd. Při určení počtu atomů v povrchové vrstvě N_σ byl uvažován čtvercový průmět atomu do plochy povrchu o velikosti $2r_{\text{at}} \times 2r_{\text{at}}$, $N_\sigma = 4\pi r^2/r_{\text{at}}^2$ (cit.⁴⁴) resp. povrchové hustoty atomů ρ_{hkl} (tj. počet atomů na jednotku plochy), které jsou různé pro různé struktury a krystalografické roviny (hkl), $N_\sigma = 4\pi r^2\rho_{\text{hkl}}$ (cit.⁴⁵). Pro strukturu fcc je $\rho_{100} = 1/(4r_{\text{at}}^2)$ a $\rho_{111} = \sqrt{3}/(6r_{\text{at}}^2)$. V případě nanočástic kulovitého tvaru je uvažována průměrná hodnota $\rho_{\text{surf}} = 1/2(\rho_{100} + \rho_{111})$.

V rámci modelu BOLS (Bond Order Length Strength) navrženého Sunem a spol.^{46–48} je kohezní energie částice o poloměru r tvořené N atomy vyjádřena jako suma vazebných energií všech atomů: $E_{\text{c,r}} = NE_{\text{c,\infty/atom}} = Nz_i E_{\text{b,i}}$. Předpokládá se, že koordinační číslo z_i i vazebná energie $E_{\text{b,i}}$ v povrchové vrstvě částice (1–3 vrstvy atomů) se liší od hodnot uvnitř částice (z , E_{b}) a platí

$$E_{\text{b,i}} = c_i^{-m} E_{\text{b}} \quad (15)$$

$$c_i^{-m} = \frac{2}{1 + \exp[(12 - z_i)/(8z_i)]}$$

Parametr m je závislý na povaze vazby mezi atomy a nabývá hodnot $\sim 1-5$ (cit.⁴⁸). Koordinační číslo z závisí na struktuře pevné látky. Pro kovy ve struktuře fcc je $z = 12$ a předpokládá se redukce koordinačního čísla ve třech povrchových vrstvách atomů: $z_1 = 4(1 - 3r_{\text{at}}/2r)$, $z_2 = 6$ a $z_3 = 8$. Kohezní energie částice je tak dána vztahem (16).

$$E_{\text{c,r}} = NzE_{\text{b}} + \sum_{i=1,2,3} N_i(z_i E_{\text{b,i}} - zE_{\text{b}}) = E_{\text{c,\infty}} + \sum_{i=1,2,3} N_i(z_i E_{\text{b,i}} - zE_{\text{b}}) \quad (16)$$

kde N_i je počet atomů v i -té povrchové vrstvě. Pro relativní snížení teploty tání částice pak platí

$$\frac{T_r^{\text{F}} - T_\infty^{\text{F}}}{T_\infty^{\text{F}}} = \frac{E_{\text{c,r}} - E_{\text{c,\infty}}}{E_{\text{c,\infty}}} = \sum_{i=1,2,3} \frac{N_i}{N} \left(\frac{z_i}{z} c_i^{-m} - 1 \right) \quad (17)$$

V literatuře byly popsány některé další modely využívané pro predikci teploty tání nanočástic v závislosti na jejich velikosti korelace s kohezní nebo vazebnou energií. Modifikace spočívají v alternativním výpočtu koordinačního čísla povrchových atomů zavedením konceptů „mean coordination number“ (cit.⁴⁹) nebo „effective coordination number“ (cit.⁵⁰).

3.2. Lindemannova teorie tání

Právě před sto lety vyslovil Lindemann hypotézu^{51,52}, dle které k tání pevné látky dochází při takové teplotě, kdy amplituda tepelných vibrací atomů přesáhne určitou kritickou hodnotu. Později bylo toto Lindemannovo kritérium

tání přeformulováno a teplota tání odpovídá situaci, kdy odmocnina střední kvadratické výchylky atomů $\langle u^2 \rangle^{1/2}$ dosáhne určitého podílu f ze vzdálenosti mezi nejbližšími sousedními atomy a ve struktuře^{53,54}. Na základě Debyeova modelu lze střední kvadratickou výchylku $\langle u^2 \rangle$ při teplotě $T \gg \theta_{\text{D}}$ vyjádřit vztahem^{53,54}

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9h^2 T}{4\pi^2 M k_B \theta_{\text{D}}^2} \quad (18)$$

Při teplotě tání T^{F} je $\langle u^2 \rangle = (fa)^2$, a tedy

$$f^2 = \frac{\langle u^2 \rangle}{a^2} = \frac{9h^2 T^{\text{F}}}{4\pi^2 M k_B \theta_{\text{D}}^2} \left(\frac{1}{a^2} \right), \quad (19)$$

$$T^{\text{F}} = f^2 \frac{4\pi^2 M k_B \theta_{\text{D}}^2}{9h^2}$$

Toto empirické pravidlo bylo později použito pro vyjádření teploty tání nanoobjektů (zejména nanočástic) v závislosti na jejich rozměrech^{55–59} (předpokládá se, že poměr $f^2 = \langle u^2 \rangle/a^2$ nezávisí na velikosti částice). Pro odvození příslušných vztahů byly uplatněny různé přístupy. Couchman^{55,56} vyjádřil poměr teplot tání T_r^{F} , nanočástice o poloměru r a teploty tání objemového materiálu T_∞^{F} přímo z rovnice (19). Platí

$$\frac{T_r^{\text{F}}}{T_\infty^{\text{F}}} = \left(\frac{\theta_{\text{D},r}}{\theta_{\text{D},\infty}} \right)^2 \quad (20)$$

Poměr Debyeových teplot pro částici a objemový materiál ($\theta_{\text{D},r}/\theta_{\text{D},\infty}$) pak aproximativně vyjádřil jako funkci velikosti atomu a poměru plochy a objemu částice A/V , který je pro kouli roven $3/r$.

Jiný přístup aplikoval Shi⁵⁹, který předpokládá, že střední kvadratická výchylka vibrujících povrchových atomů $\langle u^2 \rangle_{\text{surf}}$ je větší než atomů uvnitř částice $\langle u^2 \rangle_{\text{core}}$, a tak průměrná hodnota $\langle u^2 \rangle_r$ pro atomy v částici o poloměru r se může v případě velmi malých částic (nanočástic) lišit od hodnoty $\langle u^2 \rangle_\infty$ pro objemový materiál. Pro závislost $\langle u^2 \rangle_r$ navrhl vztah

$$\frac{\langle u^2 \rangle_r}{\langle u^2 \rangle_\infty} = \exp \left[\frac{\beta - 1}{(r/6r_{\text{at}}) - 1} \right], \quad \beta = \frac{\langle u^2 \rangle_{\text{surf}}}{\langle u^2 \rangle_{\text{core}}} \neq f(r) \quad (21)$$

Pro poměr $T_r^{\text{F}}/T_\infty^{\text{F}}$ pak platí

$$\frac{T_r^{\text{F}}}{T_\infty^{\text{F}}} = \frac{\langle u^2 \rangle_\infty}{\langle u^2 \rangle_r} = \exp \left[- \frac{\beta - 1}{(r/6r_{\text{at}}) - 1} \right] \quad (22)$$

Parametr β v rovnicích (21) a (22) vyjádřili Jiang a Shi⁶⁰ pomocí molární entropie tání $\Delta S_{m,\infty}^F$ objemového materiálu⁶⁰ a pro závislost T_r^F na velikosti částice tak získali vztah

$$\frac{T_r^F}{T_\infty^F} = \exp \left[-\frac{2\Delta S_{m,\infty}^F}{3R} \frac{1}{(r/6r_{at})-1} \right] \quad (23)$$

Vztah (23), dále označován jako model MSD (Mean Square Displacement), byl aplikován pro vyjádření závislosti teploty tání na velikosti částic různého složení (kovy, polovodiče, organické sloučeniny)^{3,61–65}.

3.3. Termodynamické (rovnovážné) modely

Termodynamické modely lze odvodit z podmínek rovnováhy mezi pevnou částicí a taveninou v jednosložkovém systému. Tyto podmínky byly v obecném tvaru formulovány již Gibbem⁶⁶ a pro případ částic velmi malých rozměrů později upřesněny dalšími autory např.^{67–69}. Při odvození rovnovážné podmínky uvažujeme uzavřený systém při stálé teplotě a objemu, ve kterém je částice pevné látky (koule o poloměru $r_{(s)}$) spojitě obklopená taveninou. Tlak kapalně fáze je $p_{(l)}$, tlak v částici je $p_{(s)} = p_{(l)} + 2f_{(sl)}/r_{(s)}$. Symbolem $f_{(sl)}$ je označeno povrchové/mezifázové napětí (surface stress), které má význam reverzibilně vykonané práce při vzniku jednotkové plochy povrchu částice její elastickou deformací (deformuje se již existující povrch). Povrchové napětí je v obecném případě tenzorovou veličinou, pouze pro izotropní prostředí, které zde předpokládáme, je skalárem. V rovnováze při teplotě T pak pro chemický potenciál v pevné $\mu_{(s)}$ a kapalně $\mu_{(l)}$ fázi platí⁶⁹

$$\mu_{(s)}(T, p_{(s)}) - \mu_{(l)}(T, p_{(l)}) = \frac{2(f_{(sl)} - \gamma_{(sl)})V_{m(s)}}{r_{(s)}} \quad (24)$$

resp.

$$\mu_{(s)}(T, p_{(l)}) - \mu_{(l)}(T, p_{(l)}) = -\frac{2\gamma_{(sl)}V_{m(s)}}{r_{(s)}} \quad (25)$$

V rovnicích (24) a (25) je symbolem $V_{m(s)}$ označen molární objem pevné nanočástice ($V_{m(s)} = M/\rho_{(s)}$) a symbolem $\gamma_{(sl)}$ povrchová/mezifázová energie (surface energy), která má význam reverzibilně vykonané práce při vzniku jednotkové plochy nového povrchu bez jeho elastické deformace (relaxace).

Aplikace uvedených rovnovážných podmínek není zcela triviální, neboť během tání nanočástic se zmenšuje jejich velikost ($r_{(s)}$), v důsledku čehož roste jejich vnitřní tlak, a tedy i hodnota chemického potenciálu. Jednotlivé, dále zmíněné, rovnovážné modely se liší v představách o průběhu (mechanismu) tání nanočástic. Některé modely předpokládají okamžité tání v celém objemu částice, jiné povrchové tání s postupným rozšiřováním roztavené povrchové vrstvy ke středu částice. Liší se tak v prostorovém uspořádání koexistujících fází i definicích teploty tání nanočástic.

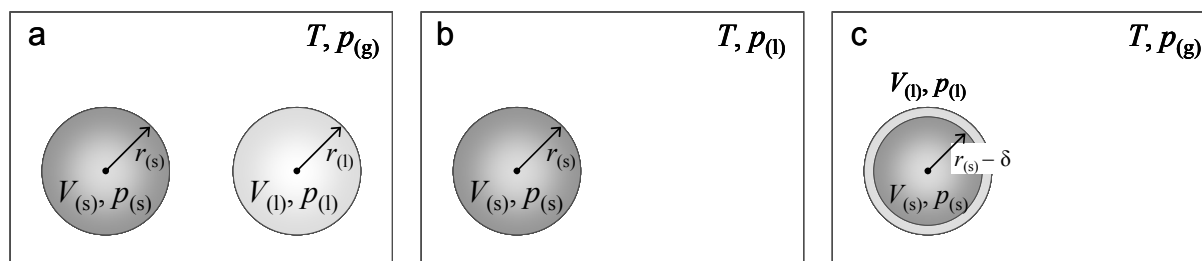
Zcela první model, který kvalitativně vysvětloval snížení teploty tání nanočástic tvaru koule s klesajícím průměrem navrhl již v roce 1909 Pawlow⁷⁰. Tento model^{70–72}, dále označován jako HM (Homogeneous Melting), definuje teplotu tání nanočástice jako teplotu trojného bodu, ve kterém koexistují pevná nanočástice o poloměru $r_{(s)}$ při tlaku $p_{(s)}$, kapalná nanočástice stejné hmotnosti o poloměru $r_{(l)}$ při tlaku $p_{(l)}$ a plynná fáze při tlaku $p_{(g)}$, která obě částice spojitě obklopuje (obr. 1a).

Tlaky $p_{(l)}$ a $p_{(s)}$ uvnitř částic lze vyjádřit pomocí Youngovy-Laplaceovy rovnice jako $p_{(l)} = p_{(g)} + 2f_{(lg)}/r_{(l)}$ a $p_{(s)} = p_{(g)} + 2f_{(sg)}/r_{(s)}$. Pro teplotu tání T_r^F nanočástice o poloměru $r_{(s)}$ vztaženou k hodnotě teploty tání objemového materiálu T_∞^F pak platí

$$\frac{T_r^F}{T_\infty^F} = 1 - \frac{2M}{\Delta H_m^F \rho_{(s)} r_{(s)}} \left[\gamma_{(sg)} - \gamma_{(lg)} \left(\frac{\rho_{(s)}}{\rho_{(l)}} \right)^{2/3} \right] \quad (26)$$

Poznamenejme, že v původní práci⁷⁰ byl uveden jiný vztah, ze kterého lze rovnicí (26) dále odvodit. Pawlowův model neuvazuje přímý kontakt pevné a kapalně fáze, a tak ve vztahu (26) nevystupuje mezifázová energie $\gamma_{(sl)}$.

Model, který předpokládá tající částici o poloměru $r_{(s)}$ spojitě obklopenou taveninou (obr. 1b) navrhl Rie⁷³ (dále



Obr. 1. Geometrické uspořádání (s) a (l) fáze pro různé termodynamické modely. (a) – model HM, (b) – model CLM, (c) – model LSM

označovaný jako CLM (Continuous Liquid Melting)). Z příslušné rovnovážné podmínky lze pro teplotu tání nanočástice odvodit vztah

$$\frac{T_r^F}{T_\infty^F} = 1 - \frac{2M}{\Delta H_m^F \rho_{(s)} r_{(s)}} \gamma_{(sl)} \quad (27)$$

Vztah (27) bývá v literatuře označován jako Gibbsova-Thomsonova rovnice a je často využíván při stanovení hodnot $\gamma_{(sl)}$ z experimentálně zjištěného podchlazení při homogenní nukleaci. Pokud pro danou látku platí $\rho_{(s)} \approx \rho_{(l)}$ a $\gamma_{(sl)} \approx \gamma_{(sg)} - \gamma_{(lg)}$, pak se Pawlowův model (26) redukuje na vztah (27).

Odlíšný mechanismus tání nanočástic je založen na experimentálně prokázaném povrchovém tání při nižších teplotách než je rovnovážná teplota tání pro objemový materiál². K povrchovému tání dochází, je-li splněna podmínka $\gamma_{(sg)} > \gamma_{(sl)} + \gamma_{(lg)}$. Ta indikuje možnost snížení povrchové energie tvorbou povrchové vrstvy taveniny, která je však při dané teplotě nestabilní vzhledem k pevné fázi, a tak tloušťka této vrstvy je obvykle velmi malá. Tento přístup pro vyjádření závislosti $T_r^F(r)$ nanočástic zvolili Reiss a Wilson⁶⁷. Jimi navržený model, dále označovaný jako LSM (Liquid Skin Melting), předpokládá^{67,71,74,75}, že k tání dochází nejprve na povrchu částice, kde se velmi rychle vytvoří tenká vrstva konstantní tloušťky δ (adjustabilní parametr modelu). Teplota tání pak odpovídá rovnovážné teplotě, při které koexistuje jednak pevná nanočástice o poloměru $(r_{(s)} - \delta)$ při tlaku $p_{(s)}$, spojitě obklopená taveninou při tlaku $p_{(l)}$, jednak tavenina (povrchová vrstva částice s původním poloměrem $r_{(s)}$) při tlaku $p_{(l)}$ spojitě obklopená plynnou fází při tlaku $p_{(g)}$. Platí: $p_{(l)} = p_{(g)} + 2f_{(lg)}/r_{(s)}$ a $p_{(s)} = p_{(l)} + 2f_{(sl)}/(r_{(s)} - \delta)$. Pro teplotu tání nanočástice o původním poloměru $r_{(s)}$ vztáženou k hodnotě teploty tání objemového materiálu pak platí

$$\frac{T_r^F}{T_\infty^F} = 1 - \frac{2M}{\Delta H_m^F \rho_{(s)} r_{(s)}} \left[\frac{\gamma_{(sl)}}{1 - \delta/r_{(s)}} + \gamma_{(lg)} \left(1 - \frac{\rho_{(s)}}{\rho_{(l)}} \right) \right] \quad (28)$$

Poslední termodynamický model, který zde zmíníme, navrhli Couchman a Jesser⁷⁶. Dle tohoto modelu, dále označovaného jako LNG (Liquid Nucleation and Growth), je prvním krokem tání nanočástice nukleace taveniny na povrchu částice. Dále následuje postupné tání částice směrem k jejímu středu. Při odvození závislosti $T_r^F(r)$ je nejprve vyjádřen rozdíl Helmholtzovy energie ΔF nanočástice s povrchovou vrstvou taveniny o tloušťce δ a původní pevné nanočástice. Derivací funkce $\Delta F(T, r, \delta)$ podle δ při pevné T a r za předpokladu $\rho_{(s)} \approx \rho_{(l)}$ získáme vztah

$$\frac{T_r^F}{T_\infty^F} = 1 - \frac{2M}{\Delta H_m^F \rho_{(s)} r_{(s)}} \left[\frac{\gamma_{(sl)}}{1 - \delta/r_{(s)}} \right] \quad (29)$$

který je pro výše uvedenou podmínku $\rho_{(s)} \approx \rho_{(l)}$ shodný s rovnicí (28). V limitě pro $\delta \rightarrow 0$ pak získáme odhad pro

nejvyšší hodnotu T_r^F (vztah (29) se zredukuje na (27)).

Při bližší analýze rovnic (26)–(29) zjistíme, že ve všech případech je změna (snížení) teploty tání volných nanočástic výsledkem dvou protichůdných faktorů. Zatímco povrchová energie (resp. kombinace povrchové (sg) a (lg) a mezifázové (sl) energie) pokles teplot tání volných nanočástic zvyšuje, objemová energie (vyjádřená entalpií tání) pokles teplot tání snižuje. Dále poznamenejme, že při odvození rovnic (26)–(29) je ve všech případech předpokládána nezávislost hodnot ΔH^F , $\rho_{(s)}$, $\rho_{(l)}$ a $\gamma_{(ij)}$ na teplotě a na rozměru částice. Pro hustotu je nezávislost na rozměru částice ekvivalentní s nezávislostí na tlaku, který je v nanočásticích velice vysoký ($r = 10$ nm, $p_{(s)} \approx 0,2$ až 1,4 GPa). Další práce věnované této problematice, např. (cit.^{77–82}) představují přístupy, které se od výše popsaných modelů podstatně neliší.

3.4. Tvarový faktor

Všechny výše uvedené modely byly původně navrženy pro částice ve tvaru koule, které mají nejmenší plochu povrchu na jednotku objemu. Reálné tvary nanočástic však mohou být jiné. Obvykle se jedná o pravidelné polyedry resp. zkosené polyedry se 4–20 stěnami nebo o částice diskového (válcovitého tvaru). Odlíšná stabilita různých tvarů souvisí s odlišnou povrchovou energií krystalografických rovin a obecně závisí i na velikosti částic. Na základě termodynamického přístupu Barnard a spol. určili rovnovážné (odpovídající minimální hodnotě Gibbsovy energie) tvary částic C, Si a Ge (cit.⁸³), Au (cit.⁸⁴), TiO₂ (cit.⁸⁵) a ZrO₂ (cit.⁸⁶). Bylo ukázáno, že termodynamicky stabilní tvar nanočástic je podmíněn jak jejich velikostí, tak případnou povrchovou adsorpcí plynů (O₂, H₂O) z okolní atmosféry.

Pro popis chování jiných než kulatých částic jsou užívány různé přístupy. První vychází ze vztahů odvozených pro kulaté částice a zavádí korekci, tzv. tvarový faktor α . Ten je definován jako poměr plochy povrchu dané částice a plochy povrchu koule o stejném objemu^{40,43,44,87,88}. Např. pro částici ve tvaru krychle o hraně a ($a^3 = (4/3)\pi r^3$) je α_{cube} roven

$$\alpha_{\text{cube}} = \frac{6a^2}{4\pi r^2} = \frac{6 \left(\sqrt[3]{\frac{4}{3}\pi \cdot r} \right)^2}{4\pi r^2} = \sqrt[3]{\frac{6}{\pi}} = 1,2407 \quad (30)$$

Pro pravidelný tetraedr je $\alpha_{\text{tet}} = 1,49$, oktaedr $\alpha_{\text{okt}} = 1,18$, dodekaedr $\alpha_{\text{dod}} = 1,10$ a ikosaedr $\alpha_{\text{iko}} = 1,06$. Hodnota α_{disc} částice ve tvaru disku (válece) o průměru d a tloušťce l závisí na poměru d/l . Minimální hodnota $\alpha_{\text{disc}} = 1,15$ odpovídá poměru $d/l = 1$.

Jiný postup respektuje konkrétní geometrii částice již v rámci odvození modelových rovnic^{30,33,41}. Např. pro kulovou částici je poměr N_σ/N roven $4r_{\text{at}}/r$ (cit.⁴¹). Analogickým postupem (viz rovnice (12)), lze pro částici ve

tvary disku (vále) o průměru d a tloušťce l odvodit vztah⁴¹

$$\frac{N_{\sigma}}{N} = \frac{A_{\text{part}}/A'_{\text{at}}}{V_{\text{part}}/V_{\text{at}}} = \frac{[(1/2)\pi d^2 + \pi dl]/\pi r_{\text{at}}^2}{(1/4)\pi d^2 l/(4/3)\pi r_{\text{at}}^3} = \quad (31)$$

$$= \frac{8r_{\text{at}}}{3} \left(\frac{2}{d} + \frac{1}{l} \right)$$

Budeme-li uvažovat vlákno jako limitní případ válce s průměrem d a délkou $l \rightarrow \infty$ resp. vrstvu jako limitní případ válce s tloušťkou l a průměrem $d \rightarrow \infty$, získáme z rovnice (31) vztahy

$$\left(\frac{N_{\sigma}}{N} \right)_{\text{wire}} = \frac{16r_{\text{at}}}{3d}, \quad \left(\frac{N_{\sigma}}{N} \right)_{\text{film}} = \frac{8r_{\text{at}}}{3l}, \quad (32)$$

V rámci modelu navrženého Shi a Jiangem^{58,59} lze dimenzi nanoobjektu zohlednit v rovnici (22) a v dalších vztazích z ní odvozených^{3,61,62}. Podíl $r/6r_{\text{at}}$ je nahrazen obecným vztahem r/r_0 , kde $r_0 = (3-d)h$. Parametr d vyjadřuje dimenzionalitu objektu, tj. počet rozměrů objektu řádově větších než 100 nm, a platí $d = 0, 1$ resp. 2 pro nanočástice, nanovlákná resp. nanovrstvy. Parametr h charakterizuje velikost „stavebních kamenů“ nanoobjektu. V případě prvků platí $h = 2r_{\text{at}}$, v případě molekulárních krystalů je $h = (V_m/N_{\text{Av}})^{1/3}$. Proměnná r má v případě kulatých nanočástic a nanovláken význam jejich poloměru, v případě nanovrstev představuje polovinu jejich tloušťky.

4. Porovnání modelů

Základní charakteristiky všech výše popsaných modelů jsou shrnuty v tabulce I. Z tohoto přehledu je zřejmé, že dle uvedených charakteristik lze modely zařadit vždy do dvou odlišných skupin:

- lineární resp. nelineární závislost $T_r^F(r)$,
- pouze r_{at} resp. termodynamické veličiny jako pevné

modelové parametry,

- přítomnost resp. nepřítomnost adjustabilních parametrů.

Z hlediska náročnosti použití jsou nejjednodušší modely s jediným parametrem – r_{at} . Tyto modely však příliš generalizují chování nanoobjektů, protože v případě stejně velkých nanočástic kovů se stejným resp. blízkým atomovým poloměrem (např. Au a Sn, viz tab. II) predikují stejný relativní pokles teploty tání, což neodpovídá experimentálním výsledkům.

Pro všechny uvedené modely, které vedou k lineárnímu poklesu teploty tání s $1/r$, lze užít obecný vztah ve tvaru

$$\frac{T_r^F}{T_{\infty}^F} = 1 - \frac{C}{r} \quad (33)$$

a modely se liší pouze hodnotou konstanty C . Vypočtené hodnoty různých modelových konstant C jsou pro vybrané kovové prvky uvedeny v tab. II včetně dat potřebných pro jejich výpočet^{29,89–92}.

Porovnání modelových výpočtů (predikcí) s údaji experimentálními je z několika důvodů problematické: (a) v naprosté většině experimentálních prací nejsou numerické hodnoty a data pro porovnání je nezbytné odečítat z grafů, (b) použité vzorky jsou polydisperzní s různým rozdělením velikosti částic, což u některých analytických metod vede k stanovení poměrně širokého intervalu teplot tání, (c) částice mají různý tvar, (d) vzniklé taveniny různých kovů nesterjně smáčí podložku a (e) v literatuře uváděné hodnoty povrchových a mezifázových energií nezbytné pro výpočet se v některých případech výrazně liší.

Pro porovnání bylo vybráno indium – nízkotající kov s řadou aplikací zejména v elektronice. V tab. III jsou uvedeny vybrané experimentální práce, jejichž výsledky jsou na obr. 2 porovnány s modelovými výpočty.

Z obr. 2 je zřejmé, že experimentální hodnoty Skripova²⁰ a částečně i Coombese⁹³ poměrně dobře vystihují modely HM a MSD. Data Zhanga¹³ a Allena²³ leží mezi

Tabulka I

Základní charakteristiky vybraných modelů pro vyjádření závislosti teploty tání kulatých nanočástic na jejich velikosti (poloměru r)

Model	Rovnice	Závislost na $1/r$	Pevné parametry	Volné parametry
LD	(4)	lineární	r_{at}	–
SAD	(7)	lineární	r_{at}	–
BE	(14)	lineární	r_{at}	–
BOLS	(17)	nelineární	r_{at}	m
MSD	(23)	nelineární	$r_{\text{at}}, \Delta S^F$	–
HM	(26)	lineární	$\Delta H^F, \gamma_{(\text{sg})}, \gamma_{(\text{lg})}, \rho_{(\text{s})}, \rho_{(\text{l})}$	–
CLM	(27)	lineární	$\Delta H^F, \gamma_{(\text{sl})}, \rho_{(\text{s})}$	–
LSM	(28)	nelineární	$\Delta H^F, \gamma_{(\text{sl})}, \gamma_{(\text{lg})}, \rho_{(\text{s})}, \rho_{(\text{l})}$	$\delta = \text{konst.}$
LNG	(29)	nelineární	$\Delta H^F, \gamma_{(\text{sl})}, \rho_{(\text{s})}$	$\delta = f(t)$

Tabulka II
Modelové konstanty C dle rovnice (33) a data pro jejich výpočet

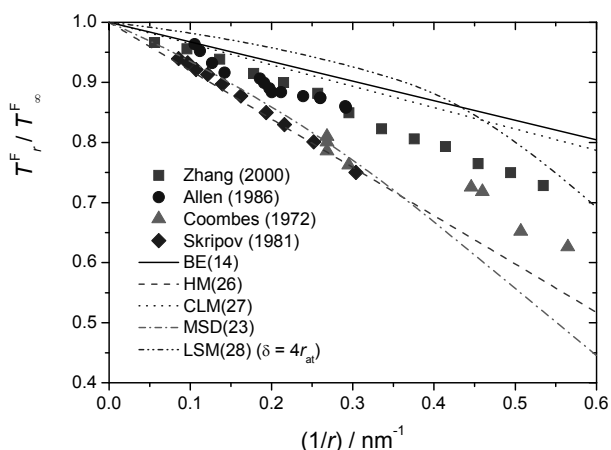
Prvek	Ag(fcc)	Au(bcc)	Bi(rho)	In(tet)	Pb(fcc)	Sn(bct)	Lit.
A , g mol ⁻¹	107,87	196,97	208,98	114,82	207,2	118,69	89
r_{at} , nm	0,145	0,144	0,154	0,163	0,175	0,141	29
T^F , K	1234,9	1337,3	544,6	429,8	600,6	505,1	89
ΔH^F , J mol ⁻¹	11296,8	12552,0	11296,8	3283,0	4773,9	7029,1	89
ΔS^F , J K ⁻¹ mol ⁻¹	9,148	9,386	20,743	7,638	7,949	13,916	89
$g_{(sl)}$, J m ⁻²	0,131	0,128	0,099	0,037	0,047	0,077	90
$g_{(sg)}$, J m ⁻² a	1,086	1,333	0,446	0,658	0,540	0,661	91
$g_{(lg)}$, J m ⁻² a	0,926	1,150	0,382	0,560	0,457	0,555	92
$\rho_{(s)}$, g cm ⁻³	10,50	19,28	9,80	7,29	11,34	5,76	29
$\rho_{(l)}$, g cm ⁻³	9,35	17,36	10,07	7,02	10,68	7,00	90
C_{LD} , nm	0,831	0,828	b	b	1,006	b	
C_{SAD} , nm	0,145	0,144	0,154	0,163	0,175	0,141	
C_{BE} , nm	0,289	0,288	0,307	0,325	0,350	0,281	
C_{HM} , nm	0,155	0,162	0,267	0,805	0,492	1,018	
C_{CLM} , nm	0,238	0,208	0,374	0,355	0,360	0,451	

^a Při teplotě tání, ^b vztah (4) platí pouze pro kovy ve struktuře fcc a bcc

Tabulka III
Vybrané experimentální práce věnované stanovení teploty tání nanočástic india

Lit.	Příprava	Rozměry částic [nm]	Metoda stanovení T^F	Poznámka
13	VN, podložka Si ₃ N ₄	1,8–17,9	nano-DSC	Zhang (2000)
23	VN, podložka C	3,4–9,5	DF-TEM	Allen (1986)
20	VN, podložka C	3,2–11,7	ED-TEM	Skripov (1981)
93	VN, podložka C	1,7–3,8	ED-TEM	Coombes (1972)

^a VN – vakuové napařování



Obr. 2. Teplota tání nanočástic india o poloměru r v závislosti na reciprokém poloměru částice

predikovanými závislostmi modelů HM a MSD, které tak lze považovat za horní limit snížení teploty tání india a modelů BE a CLM, které lze považovat za limit dolní. Obdobně vyznívají i výsledky porovnání experimentálních dat a modelových predikcí pro některé z výše uvedených modelů i pro další kovové prvky (Au, Ag, Bi, Sn, Pb) prezentované např. v pracích^{40,42,48,62}.

5. Závěr

Předložená práce podává přehled o současném stavu a hlavních směrech výzkumu problematiky tepelné stability a tání pevných nanočástic (nanoobjektů). Dle počtu publikací v odborné literatuře se jedná o velmi atraktivní, aktuální a celosvětově sledované mezioborové téma, přičemž nepřehlédnutelná je enormní akcelerace počtu prací publikovaných v uplynulé dekádě čínskými a indickými

autory. Z důvodu přiměřeného rozsahu příspěvku zde nemohly být zmíněny další (více či méně odlišné) modely, které byly pro popis závislosti teploty tání na rozměrech nanočástic publikovány, ani všechny modifikace a vylepšení modelů zde představených.

Některé v práci uvedené modelové vztahy mají obecnější platnost, např. rovnice odvozené pro rovnováhu (s)-(l) lze přiměřeně využít i při popisu rovnováhy (s)-(g) a rovněž rovnováh různých strukturních modifikací (polymorfních forem) dané látky. Jak bylo uvedeno v části 3.1, lze vztahů pro závislost poměru $E_{c,r}/E_{c,\infty}$ resp. T_r^F/T_∞^F na r (resp. $1/r$) užít i pro vyjádření analogických závislostí dalších na velikosti závislých fyzikálně-chemických veličin³⁵. Na základě MSD modelu pro T_r^F/T_∞^F (rovnice (23)) odvodili Jiang a spol. závislosti na rozměrech nanoobjektů pro entalpii tání⁹⁴, kohezní energii⁹⁵, mezifázovou (sl) a povrchovou (sg) a (lg) energii⁹⁶ a odkazy tam uvedené), Debyeovu a Einsteinovu teplotu⁹⁷, kritické teploty ferromagnetických a ferroelektrických přeměn⁹⁸ a koeficient objemové roztažnosti⁹⁷. Jelikož závislosti teplot výše uvedených přeměn na velikosti a tvaru nanočástic je možné přibližně vyjádřit jedním obecným vztahem $T_r/T_\infty = (1 - C/r)^p$ ($p = 1$ nebo $1/2$), byl tento vztah Giusbiersem a Buchaillotem povýšen na univerzální zákonitost⁹⁹.

Tato práce vznikla za finanční podpory Ministerstva školství mládeže a tělovýchovy České republiky (projekt č. MSM6046137302).

Seznam symbolů a zkratek

a	vzdálenost nejbližších sousedních atomů ve struktuře
a	hrana krychle
A	plocha
A_{part}	plocha povrchu částice
A'_{at}	plochu průmětu atomu do plochy povrchu částice
c_i	parametr definovaný v rovnici (15)
C	modelová konstanta v rovnici (33)
d	průměr částice diskového tvaru
d	dimenzionalita nanoobjektu
d_{hkl}	mezirovinná vzdálenost krystalografických rovin s Millerovými indexy (hkl)
E_b	vazebná energie
$E_{b,i}$	vazebná energie atomů v i -té povrchové ($i = 1$) resp. podpovrchové ($i = 2, 3$) vrstvě
E_c	kohezní energie
$E_{c,r}$	kohezní energie částice o poloměru r
$E_{c,r/\text{atom}}$	kohezní energie částice o poloměru r (hodnota vztažená na jeden atom)
$E_{c,\infty}$	kohezní energie objemového materiálu
$E_{c,\infty/\text{atom}}$	kohezní energie objemového materiálu (hodnota vztažená na jeden atom)
$E_{c,\text{core}/\text{atom}}$	kohezní energie atomů uvnitř částice (hodnota vztažená na jeden atom)
$E_{c,\text{surf}/\text{atom}}$	kohezní energie atomů v povrchové vrstvě částice (hodnota vztažená na jeden atom)

f	koeficient zaplnění prostoru atomy
f_{bcc}	koeficient zaplnění prostoru atomy v kubické prostorově centrované struktuře (0,68)
f_{fcc}	koeficient zaplnění prostoru atomy v kubické plošně centrované struktuře (0,74)
f	Lindemannův poměr; $f^2 = \langle u^2 \rangle / a^2$
$f_{(\alpha\beta)}$	povrchové (mezifázové) napětí (stress) na rozhraní mezi fázemi α a β
F	Helmholzova energie
h	Planckova konstanta
$\Delta H_{\text{m},\infty}^F$	molární entalpie tání objemového materiálu
k_B	Boltzmannova konstanta
l	tloušťka částice diskového tvaru
m	parametr užitý v rovnici (15)
M	molární (atomární) hmotnost
N	celkový počet atomů v částici
N_{Av}	Avogadrova konstanta
N_i	počet atomů v i -té povrchové ($i = 1$) resp. podpovrchové ($i = 2, 3$) vrstvě
N_σ	počet atomů v povrchové vrstvě částice
p	tlak
$p_{(s)}$	tlak uvnitř pevné částice
$p_{(l)}$	tlak uvnitř kapalně (roztavené) částice
$p_{(g)}$	tlak v plynné atmosféře obklopující částici
r	poloměr částice
r_{at}	poloměr atomu
r_0	charakteristický rozměr nanoobjektu
$\Delta S_{\text{m},\infty}^F$	molární entropie tání objemového materiálu
T	teplota
T_r^F	teplota tání částice o poloměru r
T_∞^F	teplota tání objemového materiálu
$\langle u^2 \rangle$	střední kvadratická výchylka vibrujících atomů
$\langle u^2 \rangle_r$	střední kvadratická výchylka vibrujících atomů v částici o poloměru r (průměrná)
$\langle u^2 \rangle_\infty$	střední kvadratická výchylka vibrujících atomů v objemovém materiálu
$\langle u^2 \rangle_{\text{core}}$	střední kvadratická výchylka vibrujících atomů uvnitř částice
$\langle u^2 \rangle_{\text{surf}}$	střední kvadratická výchylka vibrujících atomů v povrchové vrstvě částice
V	objem
V_{at}	objem jednoho atomu
V_{m}	molární objem
$V_{\text{m}(s)}$	molární objem v pevném stavu
$V_{\text{m}(l)}$	molární objem v kapalném (roztaveném) stavu
V_{part}	objem částice
z	koordinační číslo
z_i	koordinační číslo atomů v i -té povrchové ($i = 1$) resp. podpovrchové ($i = 2, 3$) vrstvě
α	tvarový faktor
α_{cube}	tvarový faktor pro částici ve tvaru krychle ($\alpha_{\text{cube}} = 1,24$)
α_{disc}	tvarový faktor pro částici ve tvaru disku nebo (válce)
α_{dod}	tvarový faktor pro částici ve tvaru pravidelného dvanáctistěnu ($\alpha_{\text{dod}} = 1,10$)
α_{iiko}	tvarový faktor pro částici ve tvaru pravidelného

	dvacetistěnu ($\alpha_{\text{iko}} = 1,106$)
α_{okt}	tvárový faktor pro částici ve tvaru pravidelného osmistěnu ($\alpha_{\text{okt}} = 1,18$)
α_{tet}	tvárový faktor pro částici ve tvaru pravidelného čtyřstěnu ($\alpha_{\text{tet}} = 1,49$)
β	parametr definovaný vztahem $\beta = \langle u^2 \rangle_{\text{surf}} / \langle u^2 \rangle_{\text{core}}$
$\gamma_{(\alpha\beta)}$	povrchová (mezifázová) energie na rozhraní mezi fázemi α a β
δ	tloušťka vrstvy taveniny na povrchu pevné části-ce
θ_{D}	Debyeova charakteristická teplota
λ	parametr definovaný vztahem $\lambda = E_{\text{c,surf/atom}} / E_{\text{c,\infty/atom}}$
μ	chemický potenciál
$\mu_{(\text{s})}$	chemický potenciál látky v pevném stavu
$\mu_{(\text{l})}$	chemický potenciál látky v kapalném (roztaveném) stavu
ρ	hustota
$\rho_{(\text{s})}$	hustota v pevném stavu
$\rho_{(\text{l})}$	hustota v kapalném (roztaveném) stavu
ρ_{hkl}	povrchová hustota atomů krystalografické roviny s Millerovými indexy (hkl)
ρ_{surf}	povrchová hustota atomů na povrchu kulaté částice
bcc	kubická prostorově centrovaná struktura
bct	tetragonální prostorově centrovaná struktura
BE	Bond Energy (název modelu pro vyjádření závislosti $T^{\text{F}}_r(r)$)
BF	zobrazení TEM ve světlém poli
BOLS	Bond Order Length Strength – název modelu pro vyjádření závislosti $T^{\text{F}}_r(r)$
CLM	Continuous Liquid Melting – název modelu pro vyjádření závislosti $T^{\text{F}}_r(r)$
DF	zobrazení TEM v tmavém poli
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
DTA	diferenční termická analýza
ED	elektronová difrakce
fcc	kubická plošně centrovaná struktura
HM	Homogeneous Melting – název modelu pro vyjádření závislosti $T^{\text{F}}_r(r)$
LD	Liquid Drop – název modelu pro vyjádření závislosti $T^{\text{F}}_r(r)$
LNG	Liquid Nucleation Growth – název modelu pro vyjádření závislosti $T^{\text{F}}_r(r)$
LSM	Liquid Skin Melting – název modelu pro vyjádření závislosti $T^{\text{F}}_r(r)$
MSD	Mean Square Displacement – název modelu pro vyjádření závislosti $T^{\text{F}}_r(r)$
rho	rhomboedrická struktura
SAD	Surface Area Difference – název modelu pro vyjádření závislosti $T^{\text{F}}_r(r)$
VN	vakuové napařování
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
tet	tetragonální struktura

LITERATURA

1. ASTM International: E2456-06 *Standard Terminology Relating to Nanotechnology* (2006).
2. Mei Q. S., Lu K.: *Prog. Mater. Sci.* 52, 1175 (2007).
3. Jiang Q., Yang C. C.: *Current Nanosci.* 4, 179 (2008).
4. Nanda K. K.: *Pramana J. Phys.* 72, 617 (2009).
5. Baletto F., Ferrando R.: *Rev. Modern Phys.* 77, 371 (2005).
6. Burda C., Chen X., Narayana R., El-Sayed M. A.: *Chem. Rev.* 105, 1025 (2005).
7. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R. L.: *Chem. Rev.* 108, 846 (2008).
8. Takagi M.: *J. Phys. Soc. Jpn.* 9, 359 (1954).
9. Lai S. L., Ramanath G., Allen L. H., Infante P., Ma Z.: *Appl. Phys. Lett.* 67, 1229 (1995).
10. Olson E. A., Efremov M. Yu., Zhang M., Zhang Z., Allen L. H.: *J. Microelectromech. Syst.* 12, 355 (2003).
11. Efremov M. Yu., Olson E. A., Zhang M., Schiettekatte F., Zhang Z., Allen L. H.: *Rev. Sci. Instr.* 75, 179 (2004).
12. Lai S. L., Guo J. Y., Petrova V., Ramanath G., Allen L. H.: *Phys. Rev. Lett.* 77, 99 (1996).
13. Zhang M., Efremov M. Yu., Schiettekatte F., Olson E. A., Kwan A. T., Lai S. L., Wisleder T., Greene J. E., Allen L. H.: *Phys. Rev. B* 62, 10548 (2000).
14. Olson E. A., Efremov M. Yu., Zhang M., Zhang Z., Allen L. H.: *J. Appl. Phys.* 97, 034304 (2005).
15. Sun J., Simon S. L.: *Thermochim. Acta* 463, 32 (2007).
16. Gunawan L., Johari G. P.: *J. Phys. Chem. C* 112, 20159 (2008).
17. Jiang H., Moon K., Hua F., Wong C. P.: *Chem. Mater.* 19, 4482 (2007).
18. Wang Z. L.: *J. Phys. Chem. B* 104, 1153 (2000).
19. Wang Z. L.: *Advanced Mater.* 15, 1497 (2003).
20. Skripov V. P., Koverda V. P., Skokov V. N.: *Phys. Stat. Sol. (a)* 66, 109 (1981).
21. Buffat P. A.: *Thin Solid Films* 32, 283 (1976).
22. Buffat P. A., Borel J. P.: *Phys. Rev. A* 13, 2287 (1976).
23. Allen G. L., Bayles R. A., Gile W. W., Jesser W. A.: *Thin Solid Films* 144, 297 (1986).
24. Jesser W. A., Shneck R. Z., Gile W. W.: *Phys. Rev. B* 69, 144121 (2004).
25. Allione M., Kofman R., Celestini F., Lereah Y.: *Eur. Phys. J. D* 52, 207 (2009).
26. Sheng H. W., Lu K., Ma E.: *Acta Mater.* 46, 5195 (1998).
27. Shyjumon I., Gopinadhan M., Ivanova O., Quaas M., Wulff H., Helm C. A., Hippler R.: *Eur. Phys. J. D* 37, 409 (2006).
28. Parravicini G. B., Stella A., Togini P., Merli P. G., Migliori A., Cheyssac P., Kofman R.: *Appl. Phys. Lett.* 82, 1461 (2003).
29. Kittel C.: *Úvod do fyziky pevných látek*. Academia, Praha 1985.

30. Nanda K. K.: Eur. J. Phys. *19*, 471 (1998).
31. Nanda K. K., Sahu S. N., Behera S. N.: Phys. Rev. A *66*, 013208 (2002).
32. Vanithakurami S. C., Nanda K. K.: J. Phys. Chem. B *110*, 1033 (2006).
33. Nanda K. K.: Chem. Phys. Lett. *419*, 195 (2006).
34. Sar D. K., Nayak P., Nanda K. K.: Phys. Lett. A *372*, 4627 (2008).
35. Vanithakurami S. C., Nanda K. K.: Phys. Lett. A *372*, 6930 (2008).
36. Qi W. H., Wang M. P.: J. Mater. Sci. Lett. *21*, 1743 (2002).
37. Qi W. H., Wang M. P., Zhou M., Hu W. Y.: J. Phys. D: Appl. Phys. *38* 1429 (2005).
38. Qi W. H.: J. Mater. Sci. *41*, 5679 (2006).
39. Qi W. H., Wang M. P., Xu G. Y.: Chem. Phys. Lett. *372*, 632 (2003).
40. Qi W. H., Wang M. P.: Mater. Chem. Phys. *88*, 280 (2004).
41. Xie D., Wang M. P., Qi W. H.: J. Phys.: Condens. Matter *16*, L401 (2004).
42. Qi W. H.: Physica B *368*, 46 (2005).
43. Qi W. H., Wang M. P., Zhou M., Shen X. Q., Zhang X. F.: J. Phys. Chem. Solids *67*, 851 (2006).
44. Qi W. H.: Solid State Commun. *137*, 536 (2006).
45. Qi W. H., Huang B. Y., Wang M. P., Li Z., Yu Z. M.: Phys. Lett. A *370*, 494 (2007).
46. Sun C. Q., Wang Y., Tay B. K., Li S., Huang H., Zhang Y. B.: J. Phys. Chem. B *106*, 10701 (2002).
47. Sun C. Q., Tay B. K., Zeng X. T., Li S., Chen T. P., Zhou J., Bai H. L., Jiang E. Y.: J. Phys.: Condens. Matter *14*, 7781 (2002).
48. Sun C. Q.: Prog. Solid State Chem. *35*, 1 (2007).
49. Mirjalili M., Vahdati-Khaki J.: J. Phys. Chem. Solids *69*, 2116 (2008).
50. Attarian Shandiz M.: J. Phys.: Condens. Matter *20*, 325237 (2008).
51. Lindemann F. A.: Phys. Z. *11*, 609 (1910).
52. Ch S. A.: J. Phys. F: Met. Phys. *12*, 1069 (1982).
53. Lawson A. C.: Philosoph. Mag. B *81*, 255 (2001).
54. Grimvall G.: *Themophysical properties of materials*, str. 339. Elsevier Amsterdam 1999.
55. Couchman P. R., Ryan C. L.: Phil. Mag. A *37*, 369 (1978).
56. Couchman P. R.: Phil. Mag. A *40*, 637 (1979).
57. Hoshino K., Shimamura S.: Phil. Mag. A *40*, 137 (1979).
58. Solliard C.: Solid State Commun. *51*, 947 (1984).
59. Shi F. G.: J. Mater. Res. *9*, 1307 (1994).
60. Jiang Q., Shi F. G.: Mater. Lett. *37*, 79 (1998).
61. Jiang Q., Shi H. X., Zhao M.: J. Chem. Phys. *111*, 2176 (1999).
62. Zhang Z., Li J. C., Jiang Q.: J. Phys. D: Appl. Phys. *33*, 2653 (2000).
63. Zhang Z., Zhao M., Jiang Q.: Semicond. Sci. Technol. *16*, L33 (2001).
64. Jing Q., Zhang S., Zhao M.: Mater. Chem. Phys. *82*, 225 (2003).
65. Liu X., Yang P., Jiang Q.: Mater. Chem. Phys. *103*, 1 (2007).
66. Gibbs J. W.: *The Scientific Papers of J. Willard Gibbs, Vol. I Thermodynamics*. str. 55-353. OX BOW PRESS, Woodbridge 1993.
67. Reiss H., Wilson I. B.: J. Colloid Sci. *3*, 551 (1948).
68. Couchman P. R., Jesser W. A.: Surf. Sci. *34*, 212 (1973).
69. Cahn J. W.: Acta Metall. *28*, 1333 (1980).
70. Pawlow P.: Z. Phys. Chem. *65*, 1 (1909), *65*, 545 (1909).
71. Hanszen J. K.: Z. Phys. *157*, 523 (1960).
72. Buffat P. A., Borel J. P.: Phys. Rev. A *13*, 2287 (1976).
73. Rie E.: Z. Phys. Chem. *104*, 354 (1923).
74. Wronski C. R. M.: Brit. J. Appl. Phys. *18*, 1731 (1967).
75. Coombes C. J.: J. Phys. F: Metal Phys. *2*, 441 (1972).
76. Couchman P. R., Jesser W. A.: Nature *269*, 481 (1977).
77. Kofman R., Cheyssac P., Aouaj A., Lereah Y., Deutscher G., Ben-David T., Penisson J. M., Bourret A.: Surf. Sci. *303*, 231 (1994).
78. Vanfleet R. R., Mochel J. M.: Surf. Sci. *341*, 40 (1995).
79. Johari G. P.: Phil. Mag. A *77*, 1367 (1998).
80. Samsonov V. M., Malkov O. A.: Central Europ. J. Phys. *2*, 90 (2004).
81. Delogu F.: J. Phys. Chem. Solids *109*, 21938 (2005).
82. Delogu F.: J. Mater. Sci. *43*, 2611 (2008).
83. Barnard A. S., Zapol P.: J. Chem. Phys. *121*, 4276 (2004).
84. Barnard A. S., Lin X. M., Curtiss L. A.: J. Phys. Chem. B *109*, 24465 (2005).
85. Barnard A. S., Curtiss L. A.: Nano Lett. *5*, 1261 (2005).
86. Barnard A. S., Yeredla R. R., Xu H.: Nanotechnol. *17*, 3039 (2006).
87. Qi W. H., Wang M. P., Xu G. Y.: J. Mater. Sci. Lett. *22*, 1333 (2003).
88. Qi W. H., Wang M. P., Liu Q. H.: J. Mater. Sci. *40*, 2739 (2005).
89. Dinsdale A. T.: CALPHAD *1991*, 317.
90. Vinet B., Magnusson L., Fredriksson H., Desré P. J.: J. Colloid Interface Sci. *255*, 363 (2002).
91. Tyson W. R., Miller W. A.: Surf. Sci. *62*, 267 (1977).
92. Mills K. C., Su Y. S.: Int. Met. Rev. *51*, 329 (2006).
93. Coombes C. J.: J. Phys. F: Metal Phys. *2*, 441 (1972).
94. Jiang Q., Yang C. C., Li J. C.: Mater. Lett. *56*, 1091 (2002).
95. Jiang Q., Li J. C., Chi B. Q.: Chem. Phys. Lett. *366*, 551 (2002).
96. Jiang Q., Lu H. M.: Surf. Sci. Rep. *63*, 427 (2008).
97. Zhu Y. F., Lian J. S., Jiang Q.: J. Phys. Chem. C *113*, 16896 (2009).
98. Yang C. C., Jiang Q.: Acta Mater. *53*, 3305 (2005).
99. Guisbiers G., Buchaillot L.: Phys. Lett. A *374*, 305 (2009).

J. Leitner (*Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Melting Point of Nanoparticles**

Nanomaterials, which in the last two decades penetrated into almost all fields of human activity (new engineering materials, electronics, optoelectronics, communication and information technologies, catalysis, energy conversion and energetics, pharmaceuticals, biomaterials, medicine, ecology), have been the focus of scientific interest for more than hundred years. These materials usually show the physical properties that are quantitatively and

qualitatively different from their bulk counterparts. The melting temperature, which is considered a function of size and shape of particles, ranks among essential physico-chemical characteristics of solids. Some methods commonly used for determination of the melting point of nanoparticles are briefly described. Various theoretical concepts are introduced (cohesive energy and its relationship to melting temperature, the Lindemann melting theory, solid-liquid phase equilibria) on the basis of which relations between the melting temperature and spherical particle size can be derived. The results of predictions for nanoparticles are compared with experimental data.

 <p>Slovenská chemická spoločnosť Radlinského 9 812 37 Bratislava</p> <hr/> <p>www.schems.sk schs@ctf.stuba.sk</p>	 <p>63. ZJAZD CHEMIKOV</p> <p>5. – 9. september 2011</p> <hr/> <p>Vysoké Tatry</p>
---	---