

В.М.Юров

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: exciton@list.ru)

Температура плавления наночастиц чистых металлов

В работе для 48 металлов периодической системы рассчитаны температуры плавления наночастиц. Для наночастиц золота размером 1 нм получено экспериментальное значение температуры плавления 305÷310 К, что практически совпадает с полученным нами значением. Это говорит в пользу предложенной в настоящей работе методики расчета температуры плавления наночастиц. Из полученных результатов следует, что большинство наночастиц металлов размером 1 нм нестабильны при комнатной температуре. Стабильными оказываются наночастицы бериллия, подгрупп меди, хрома, марганца и железа. Большинство наночастиц металлов размером 10 нм стабильны при обычных условиях, за исключением калия, рубидия, цезия и галлия.

Ключевые слова: температура плавления, наночастицы, металл, поверхностное натяжение, размерный эффект, стабильность частиц, конструкционные материалы.

Введение

Особенностью наночастиц является размерная зависимость их физических свойств: электрических, магнитных, тепловых, оптических и др. Это позволяет получать новые материалы с широким спектром физических свойств, изменяя технологически размеры и структуру наночастиц и наноструктурных материалов.

Возможное понижение температуры плавления малых частиц с уменьшением их размера была высказана Дж.Томсоном еще в конце XIX в. и затем теоретически рассмотрена П.Павловым [1]. В дальнейшем появилось большое число теоретических и экспериментальных работ, обзор которых приведен в [2–8].

Макроскопическое вещество имеет четко определенную температуру плавления при данном давлении, что проявляется в изменении формы образца, которое можно легко наблюдать экспериментально. В отличие от этого кластеры и наночастицы не имеют четко фиксированной температуры плавления. С уменьшением размера частиц определение температуры плавления становится принципиально сложной проблемой [8].

В то же время температура плавления наночастиц является одним из наиболее важных физических параметров, представляющих большой практический интерес, поскольку температурой плавления определяется порог разрушения наноструктурных элементов, систем и тонких пленок.

В настоящей работе предложен новый подход как экспериментального определения, так и теоретической оценки температуры плавления наночастиц чистых металлов.

Нанотермодинамика и классическая термодинамика

Наночастицы занимают промежуточное положение между фазами и атомами, которые рассматриваются в термодинамике с противоположных позиций. Для фаз, представляющих собой макроскопические образования, учитывается только внутренняя энергия, а для атомов — только внешняя (внутренняя энергия считается постоянной и ее можно отбросить). Для наночастиц обе энергии играют важную роль, и потому возникает принципиальное отличие нанотермодинамики от классической термодинамики.

Об истории возникновения нанотермодинамики рассказано Т.Хиллом [9] и А.И.Русановым [10]. Ранее наночастицы назывались коллоидными частицами и были предметом изучения коллоидной химии, которая давно имеет классификацию малых объектов. Первая монография по нанотермодинамике принадлежит Т.Хиллу [11]. Анализ ее основных положений проведен, например, в работе [12].

Т.Хилл рассмотрел ансамбль из N_A одинаковых наносистем и предположил, что энергия взаимодействия между системами в таком ансамбле пренебрежимо мала по сравнению с внутренней энергией отдельной наносистемы. Число наносистем в ансамбле N_A предполагается макроскопическим, поэтому Т.Хилл [11] применяет к ансамблю уравнение макроскопической термодинамики

$$dE_t = TdS_t - pdV_t + \mu dN_t + WdN_A, \quad (1)$$

где индекс «*t*» означает, что речь идет о суммарных характеристиках всего ансамбля.

Специфика ансамбля наночастиц заключается в том, что имеется дополнительный параметр N_A , от которого зависит степень гетерогенности. У каждой наносистемы имеется средняя энергия E , средний объем V и среднее число молекул (атомов) N . Поскольку все наносистемы в ансамбле предполагаются одинаковыми, то имеют место соотношения

$$E_t = N_A E, \quad V_t = N_A V, \quad N_t = N_A N, \quad S_t = N_A S, \quad (2)$$

которые определяют полный набор термодинамических характеристик у отдельной наносистемы.

Применяя к уравнению (1) принцип макроскопической однородности, по теореме Эйлера об однородных функциях Т.Хилл [11] получает:

$$E_t = TS_t - pV_t + \mu N_t + WN_A. \quad (3)$$

В силу соотношений (2) у отдельной наносистемы

$$E = TS - pV + \mu N + W. \quad (4)$$

Подставляя (2) в (1) и используя (4), Т.Хилл получает [11]:

$$dE = TdS - pdV + \mu dN. \quad (5)$$

Тем самым Т.Хилл доказывает, что основное термодинамическое тождество для любой наносистемы имеет тот же вид, что и в макроскопической термодинамике.

Появление величины W в правой части уравнения (4) приводит к увеличению общего числа термодинамических параметров. Наряду с «дифференциальным» химическим потенциалом μ , определенным по уравнению (5), вводится «интегральный» химический потенциал χ как удельная свободная энергия Гиббса:

$$F + pV = \chi N. \quad (6)$$

Здесь $F = E - TS$ — свободная энергия Гельмгольца. Из (4) и (6) следует

$$(\chi - \mu)N = W. \quad (7)$$

В классической термодинамике правая часть уравнения (7) равна нулю.

Однако при рассмотрении поверхностных явлений [13, 14] в уравнении (4) $W \neq 0$, а имеет вид $W = f\sigma S$, где f — коэффициент, зависящий от формы поверхности; σ — поверхностное натяжение конденсированной фазы; S — площадь ее поверхности. Это означает, что поверхностный слой конденсированной фазы представляет собой нанопленку и ее термодинамические характеристики должны определяться на основе уравнений нанотермодинамики.

Температура наночастицы

Температура наночастицы определяется энергией случайного движения составляющих ее атомов или молекул относительно ее центра масс. Если вращательными и поступательными степенями свободы пренебречь, то внутренняя температура наночастицы определяется соотношением

$$\frac{3N_A}{2} kT_A = \left\langle \sum_{i=1}^{N_A} \frac{m_i (v_c - v_i)^2}{2} \right\rangle, \quad (8)$$

где m_i и v_i — масса и скорость составляющих наночастицу атомов (молекул); v_c — скорость центра масс; N_A — число атомов в наночастице и k — постоянная Больцмана.

Соотношение (8) представляет собой кинетическое определение температуры наночастицы. Ее можно определить и как термодинамическую величину

$$T_A = \frac{dE_t}{dS_t}, \quad (9)$$

где энергия E_t и энтропия S_t определены соотношением (2).

Температуры наночастицы, определяемые соотношениями (8) и (9), — это разные величины, и их различие приводит к принципиальным последствиям [15].

При термодинамическом рассмотрении наночастицы учитывается не только энергия теплового движения, но и потенциальная энергия взаимодействия, в том числе и энергия конфигурационного возбуждения, поэтому это определение более строго и корректно.

Температура плавления наночастицы

Физическая природа уменьшения температуры плавления частицы с уменьшением ее размера заключается в следующем: с уменьшением размера частицы возрастает доля поверхностных атомов, энергия связи которых меньше, чем для атомов в объеме, так что необходима меньшая энергия теплового движения для осуществления фазового перехода твердое тело – жидкость.

Однако найти количественную связь между температурой плавления наночастицы и ее размером оказалось непросто. Томсон впервые получил формулу, которая описывала зависимость температуры плавления частицы, находящейся в равновесии со своим расплавом, в зависимости от ее радиуса [16]:

$$T_m(r) = T_0 [1 - (\nu/L)(2\sigma/r)], \quad (10)$$

где $T_m(r)$ — температура плавления частицы радиуса r ; T_m — температура плавления макрочастицы; ν — удельный объем; L — удельная теплота плавления макрочастицы.

Формула Томсона содержит внутреннее противоречие, так как, согласно этой формуле, малая частица должна расплавиться при температуре меньшей, чем температура расплава, в равновесии с которым она находится.

В последующих работах различных авторов при выводе зависимости $T_m(r)$ были сделаны более реалистичные предположения [14].

Приведем некоторые из них, следуя [16]:

$$T_m(r) = T_0 \left[1 - 2 / (\rho_S L r) (\sigma_S - \sigma_\ell (\rho_S / \rho_\ell)^{2/3}) \right],$$

$$T_m(r) = T_0 \left[1 - 3 / (\rho_S L r) (\sigma_S - \sigma_\ell (\rho_S / \rho_\ell)^{2/3}) \right],$$

$$T_m(r) = T_0 \left[1 - 2 / (\rho_S L r) (\sigma_{S\ell} / (r - \delta) - \sigma_\ell / r (1 - \rho_S / \rho_\ell)) \right], \quad (11)$$

где σ_S и σ_ℓ — поверхностные натяжения твердой и жидкой фаз; $\sigma_{S\ell}$ — поверхностное натяжение на границе раздела твердой и жидкой фаз; ρ_S и ρ_ℓ — плотности твердой и жидкой частиц; δ — толщина слоя расплава на твердой частице.

Здесь также существует трудность, так как в формулу (11) входит поверхностное натяжение твердой фазы, определить которое в рамках традиционных методов невозможно.

В рамках термодинамического подхода, развитого нами в ряде работ, для зависимости температуры плавления наночастиц от их размера мы получили следующее выражение [17]:

$$T_m(r) = T_0 \left(1 - \frac{d}{r} \right), \quad (12)$$

где T_0 — температура плавления массивного образца; $d = 2\sigma\nu/RT$; σ — поверхностное натяжение; ν — молярный объем; R — универсальная газовая постоянная.

При $r < d$ формула (1) теряет физический смысл ($A(r) \rightarrow \infty$), поэтому доопределим функцию $A(r)$ в этой области так, чтобы в точке $r = 0$ функция $A(r)$ обращалась в ноль. Это условие выполняется, когда функцию (1) перепишем в виде

$$T_m(r) = T_0 \left(1 - \frac{d}{d+r} \right). \quad (13)$$

Формула (13) с большой точностью описывает экспериментальные кривые для наночастиц (рис.).

То, что формулы (12) и (13) действительно описывают размерные эффекты в плавлении наночастиц, показано нами в работе [18], где определено поверхностное натяжение 55 металлов из периодической таблицы Менделеева.

В этой же работе приведены значения параметра d для 55 металлов, которыми мы воспользуемся в настоящей работе.

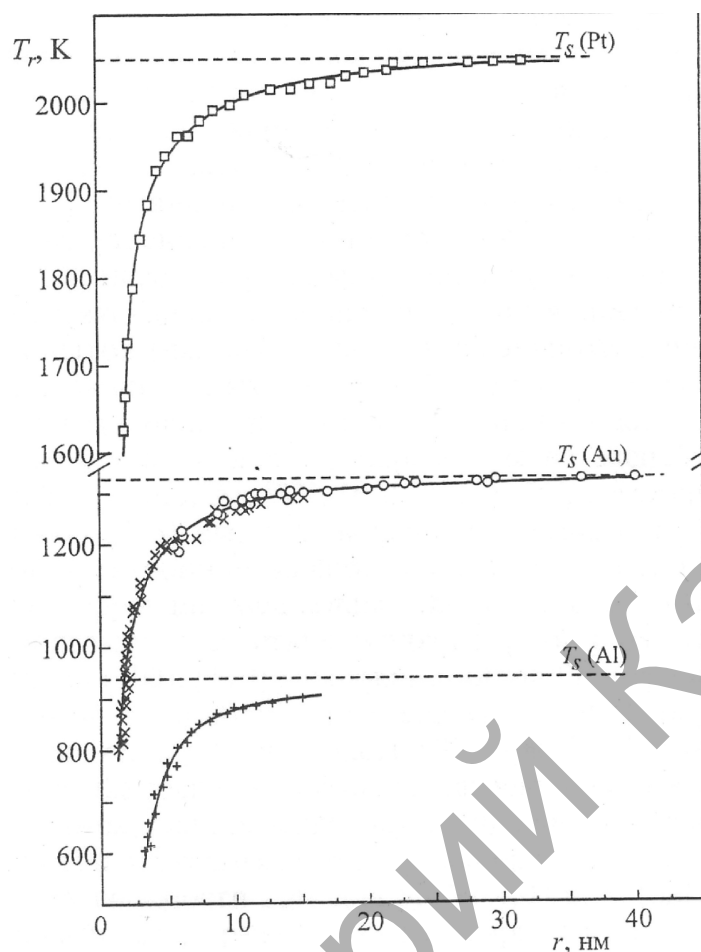


Рисунок. Зависимость температуры плавления от радиуса наночастиц платины, золота и алюминия [6]

Щелочные металлы

В периодической системе щелочные металлы следуют сразу за инертными газами и имеют электронную конфигурацию ns^1 . Очевидно, что валентные электроны легко могут быть удалены, потому что энергетически выгодно отдать электрон и приобрести конфигурацию инертного газа. Поэтому для щелочных металлов характерны восстановительные свойства, низкие потенциалы ионизации и электроотрицательности. В таблице 1 приведены значения температур плавления наночастиц щелочных металлов различного радиуса.

Т а б л и ц а 1

Температура плавления наночастиц щелочных металлов

Металл	T_0, K	d, nm	T_m, K $r = 1 nm$	T_m, K $r = 10 nm$	T_m, K $r = 50 nm$	$\Delta T = (T_0 - T_m), K$ $r = 1 nm$
Li	452	1,4	188,3	396,5	440,1	267,3
Na	371	2,1	119,7	306,6	356,1	251,3
K	337	3,7	71,7	246,1	314,1	265,3
Rb	312	4,2	60,0	219,7	287,7	252,0
Cs	302	5,2	48,7	198,7	273,6	253,3

Из таблицы 1 видно, что для наночастиц щелочных металлов радиусом 1 нм температура плавления понижается примерно на одинаковую величину — $\Delta T \approx (250-260)$ К. Радиус наночастицы, содержащей N атомов, определяется как $R_N = R_0 \cdot N^{1/3}$, где R_0 — радиус атома щелочного металла. В ряду $Li \rightarrow Cs$ R_0 изменяется от 0,152 нм до 0,265 нм. Полагая $R_N = d$, мы получим, что в наночастице радиусом d содержится примерно одинаковое количество атомов щелочного металла — $N \approx 10^3$ — тысяча

атомов щелочного металла. Кластеры с числом атомов в диапазоне $50 \leq N \leq 10^7$ и наночастицы представляют собой одни и те же агрегаты, поэтому различий между ними не проводят [8].

Из таблицы 1 также следует, что наночастицы щелочных металлов размером 1–5 нм плавятся при отрицательных по Цельсию температурах, поэтому получение таких частиц в обычных условиях весьма проблематично. Однако возможно образование стабильных наночастиц щелочного металла размером 1–5 нм в галоидных соединениях щелочных металлов при облучении большими дозами радиации [19].

Щелочноземельные металлы

Внешняя электронная оболочка атомов щелочноземельных металлов содержит $2s$ -электрона, ей предшествует оболочка из $2s$ - и $6p$ -электронов. Щелочноземельные металлы проявляют в соединениях степень окисления +2. Химически щелочноземельные металлы активны, активность их возрастает от Ca к Ra. В таблице 2 приведены значения температур плавления наночастиц щелочноземельных металлов различного радиуса.

Т а б л и ц а 2

Температура плавления наночастиц щелочноземельных металлов

Металл	T_0 , К	d , нм	T_m , К $r = 1$ нм	T_m , К $r = 10$ нм	T_m , К $r = 50$ нм	$\Delta T = (T_0 - T_m)$, К $r = 1$ нм
Be	1558	1,8	556,3	1320,4	1558	1001,7
Mg	923	3,1	225,1	704,6	869,1	697,9
Ca	1118	7,0	139,8	657,6	980,7	978,2
Sr	1030	8,3	110,8	562,8	883,6	919,2
Ba	983	8,9	99,3	520,1	834,5	883,7

В отличие от щелочных металлов наночастицы щелочноземельных металлов могут быть стабильны при размерах в 10 нм, а наночастицы бериллия — и при 1 нм. Температура плавления понижается на большую величину, чем в случае щелочных металлов — $\Delta T \approx (700-1000)$ К.

Число атомов в наночастице радиусом d в 5–7 раз больше, чем в случае щелочных металлов.

Подгруппа бора

Подгруппа бора — химические элементы 3-й группы периодической таблицы химических элементов. Все элементы данной подгруппы, за исключением бора, — металлы. В таблице 3 приведены значения температур плавления наночастиц металлов подгруппы бора различного радиуса.

Т а б л и ц а 3

Температура плавления наночастиц металлов подгруппы бора

Металл	T_0 , К	d , нм	T_m , К $r = 1$ нм	T_m , К $r = 10$ нм	T_m , К $r = 50$ нм	$\Delta T = (T_0 - T_m)$, К $r = 1$ нм
Al	933	2,2	291,6	764,8	933	641,4
Ga	302,8	0,9	159,3	277,6	297,3	143,3
In	429	1,6	165,0	369,8	415,7	264,0
Tl	576	2,4	169,4	464,5	549,6	406,5

Из таблицы 3 следует, что при комнатной температуре стабильны наночастицы алюминия и таллия размером 10 нм. Наночастицы галлия нестабильны, вплоть до размеров в 100 нм. Понижение температуры плавления для наночастиц подгруппы бора изменяется в пределах от 140 до 640 К.

Подгруппа углерода

В подгруппу углерода входят углерод, кремний, германий, олово и свинец. Это p -элементы IV группы периодической системы Д.И. Менделеева. Их атомы на внешнем уровне содержат по четыре электрона ns^2np^2 , чем объясняется сходство их химических свойств. В таблице 4 приведены значения температур плавления наночастиц металлов подгруппы углерода различного радиуса.

Температура плавления наночастиц металлов подгруппы углерода

Металл	T_0 , К	d , нм	T_m , К $r = 1$ нм	T_m , К $r = 10$ нм	T_m , К $r = 50$ нм	$\Delta T = (T_0 - T_m)$, К $r = 1$ нм
Si	1686	4,9	285,8	1131,5	1535,9	1400,2
Ge	1231	4,0	246,2	879,3	1140,0	984,8
Sn	505	2,0	168,3	420,8	485,6	336,7
Pb	600	2,6	166,7	600,0	600,0	433,3

Здесь различия в подгруппе значительны. Кремний и германий — полупроводники и имеют близкие значения ΔT . То же самое наблюдается и для типичных металлов — олова и свинца.

Наночастицы размером 10 нм в обоих случаях стабильны при обычных условиях. Температура плавления наночастиц свинца размером 10 нм уже совпадает с температурой массивного вещества. Можно ожидать, что это свойство наночастиц свинца найдет практические приложения.

Халькогены

В группу входят кислород O, сера S, селен Se, теллур Te, полоний Po и искусственно полученный унунгексий Uuh. Мы остановимся на металлах — селене и теллуре (табл. 5).

Температура плавления наночастиц металлов халькогенов

Металл	T_0 , К	d , нм	T_m , К $r = 1$ нм	T_m , К $r = 10$ нм	T_m , К $r = 50$ нм	$\Delta T = (T_0 - T_m)$, К $r = 1$ нм
Se	493	1,9	170,0	414,3	475,0	323,0
Te	725	3,5	161,1	537,0	676,7	563,9

В случае халькогенов также наночастицы размером 10 нм в обоих случаях стабильны при обычных условиях.

Подгруппа меди

В группу входят переходные металлы медь Cu, серебро Ag и золото Au. В таблице 6 приведены значения температур плавления наночастиц металлов подгруппы меди различного радиуса.

Температура плавления наночастиц металлов подгруппы меди

Металл	T_0 , К	d , нм	T_m , К $r = 1$ нм	T_m , К $r = 10$ нм	T_m , К $r = 50$ нм	$\Delta T = (T_0 - T_m)$, К $r = 1$ нм
Cu	1356	2,3	411,0	1102,4	1296,4	945,0
Ag	1234	3,1	301,0	942,0	1162,0	933,0
Au	1336	3,3	310,7	1004,5	1253,3	1025,3

Для металлов подгруппы меди стабильными при комнатной температуре оказываются наночастицы размером 1 нм! В широко известной и часто цитируемой работе [20] для наночастиц золота размером 1 нм получено экспериментальное значение температуры плавления 305÷310 К, что практически совпадает с полученным нами значением. Это говорит в пользу предложенной в настоящей работе методики расчета температуры плавления наночастиц.

Подгруппа цинка

Подгруппа цинка — химические элементы 2-й группы периодической таблицы химических элементов. В группу входят цинк Zn, кадмий Cd и ртуть Hg. В таблице 7 приведены значения температур плавления наночастиц металлов подгруппы цинка различного радиуса.

Т а б л и ц а 7

Температура плавления наночастиц металлов подгруппы цинка

Металл	T_0 , К	d , нм	T_m , К $r = 1$ нм	T_m , К $r = 10$ нм	T_m , К $r = 50$ нм	$\Delta T = (T_0 - T_m)$, К $r = 1$ нм
Zn	693	1,5	277,2	602,6	672,8	415,8
Cd	594	1,9	204,8	499,2	572,3	389,2
Hg	234	0,83	127,7	216,1	230,2	106,3

Наночастицы цинка и кадмия размером 10 нм, как и большинство рассмотренных выше наночастиц металлов, стабильны при комнатной температуре и выше. Ртуть всегда занимала особое положение среди металлов.

Подгруппа хрома

В группу входят хром Cr, молибден Mo и вольфрам W. По физическим и химическим свойствам молибден и вольфрам сходны, но отличаются от хрома.

Т а б л и ц а 8

Температура плавления наночастиц металлов подгруппы хрома

Металл	T_0 , К	d , нм	T_m , К $r = 1$ нм	T_m , К $r = 10$ нм	T_m , К $r = 50$ нм	$\Delta T = (T_0 - T_m)$, К $r = 1$ нм
Cr	2173	3,8	452,7	1574,6	2019,5	1720,3
Mo	2873	6,5	383,1	1741,2	2542,5	2490,0
W	3673	8,4	390,7	1996,2	3144,7	3282,3

Наночастицы подгруппы хрома размером 1 нм стабильны при комнатной температуре и выше. Изменения температуры плавления здесь очень значительны.

Подгруппа марганца

Подгруппа марганца — химические элементы 7-й группы периодической таблицы химических элементов. В группу входят переходные металлы марганец Mn, технеций Tc и рений Re.

Т а б л и ц а 9

Температура плавления наночастиц металлов подгруппы марганца

Металл	T_0 , К	d , нм	T_m , К $r = 1$ нм	T_m , К $r = 10$ нм	T_m , К $r = 50$ нм	$\Delta T = (T_0 - T_m)$, К $r = 1$ нм
Mn	1517	2,8	399,2	1185,2	1436,6	1116,0
Tc	2473	5,1	405,4	1637,7	2244,1	2067,6
Re	3423	7,1	422,6	2001,8	2997,4	3000,4

Здесь закономерности полностью совпадают с подгруппой хрома.

Подгруппа железа

Т а б л и ц а 10

Температура плавления наночастиц металлов подгруппы железа

Металл	T_0 , К	d , нм	T_m , К $r = 1$ нм	T_m , К $r = 10$ нм	T_m , К $r = 50$ нм	$\Delta T = (T_0 - T_m)$, К $r = 1$ нм
Fe	1808	3,1	441,0	1380,2	1702,5	1367,0
Co	1763	2,8	464,0	1377,3	1670,0	1299,0
Ni	1726	2,7	466,5	1359,1	1637,6	1260,0

И в этом случае имеют место закономерности, как и для металлов подгрупп марганца и хрома.

Лантаноиды

Лантаноиды — семейство из 14 химических элементов III группы 6-го периода периодической таблицы. Лантан часто рассматривается вместе с этими элементами для удобства сравнения, хотя к лантаноидам он не относится.

Т а б л и ц а 1 1

Температура плавления наночастиц лантаноидов

Металл	T_0 , К	d , нм	T_m , К $r = 1$ нм	T_m , К $r = 10$ нм	T_m , К $r = 50$ нм	$\Delta T = (T_0 - T_m)$, К $r = 1$ нм
Ce	1077	5,4	168,3	699,4	972,0	908,7
Pr	1208	6,0	172,6	755,0	1078,6	1035,4
Nd	1298	6,4	175,4	791,5	1150,7	1125,4
Sm	1325	6,3	181,5	812,9	1176,7	1143,5
Eu	1175	8,3	126,3	642,1	1007,7	1048,7
Gd	1585	7,6	184,3	900,6	1376,0	1400,7
Tb	1631	7,5	191,9	932,0	1418,3	1439,1
Dy	1680	7,6	195,3	954,5	1458,3	1484,7
Ho	1734	7,8	197,1	974,2	1500,0	1534,0
Er	1770	7,8	201,1	994,4	1531,4	1569,0
Tm	1818	7,4	216,4	1044,8	1583,6	1602,0
Yb	1097	6,5	146,3	664,8	970,8	950,7
Lu	1925	8,2	209,2	1057,7	1653,8	1715,8

Заключение

Из полученных результатов следует, что большинство наночастиц металлов размером 1 нм неустойчивы при комнатной температуре. Стабильными оказываются наночастицы бериллия, подгрупп меди, хрома, марганца и железа. Большинство наночастиц металлов размером 10 нм стабильны при обычных условиях, за исключением калия, рубидия, цезия и галлия.

Полученные в настоящей работе результаты будут полезны всем, кто занимается синтезом новых наноструктурных материалов.

Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований». Контракт № 58.

References

- 1 Pawlow P. Uber die Abhangigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflachentnergie eines festen Korpers // Z. Phys. Chem. — 1909. — B. 65. — № 1. — S. 1–65.
- 2 Petrov Ju.K. Physics of small particles. — Moscow: Nauka, 1982. — 360 p.
- 3 Skripov V.P., Kaverda V.P. Spontaneous crystallization of the overcooled liquids. — Moscow: Nauka, 1984. — 230 p.
- 4 Nepijuko S.A. Physical properties of small metal particles. — Kiev: Naukova dumka, 1985. — 240 p.
- 5 Gusev A.N., Rempel A.A. Nanocrystal materials. — Moscow: Phymathlit, 2001. — 224 p.
- 6 Gladkih N.T., Dukarev S.V. et al. The superficial phenomena and phase transformations in thin films. — Kharkov: KhNU, 2004. — 276 p.
- 7 Pavlov V.A. Use of thermodynamics of small systems in the theory of fusion of nanoparticles // Vestnik of the St.-Petersburg University. A series 4 (physics, chemistry). — 2007. — № 3. — P. 70–74.
- 8 Makarov G.N. Experimental methods of definition of temperature and warmth of fusion of clusters and nanoparticles // Successes of Physical Sciences. — 2010. — Vol. 180. — № 2. — P. 185–207.
- 9 Hill T.L. Perspective: nanothermodynamics // Nano Letters. — 2001. — Vol. 1. — № 3. — P. 111–112.
- 10 Rusanov A.I. Nanothermodynamics: the chemical approach // The Russian chemical magazine. — 2006. — Vol. 50. — № 2. — P. 145–151.
- 11 Hill T.L. Thermodynamics of small systems. — New York: Benjamin, 1963. — Part 1. — 171 p.
- 12 Pavlov V.A. Thermodynamics of small systems, modelling of liquid clusters and balance of phases in nanosystem: Dissertation ... candidate of physical and mathematical sciences. — St.-Petersburg, 2008. — 125 p.
- 13 Ono S., Kondo S. The molecular theory of a superficial tension. — Moscow: IL, 1963. — 292 p.
- 14 Rusanov A.I. Phase of balance and the superficial phenomena. — Leningrad: Chemistry, 1967. — 346 p.

- 15 *Berry P.S., Smirnov B.M.* Phase transitions and the accompanying phenomena in simple systems of the connected atoms // *Successes of Physical Sciences.* — 2005. — Vol. 175. — P. 367–411.
- 16 *Almjasheva O.V., Hussarov V.V., Lebedev O.V.* The superficial phenomena. — St.-Petersburg: Publishing house SpbGETU «LETI», 2004 — 128 p.
- 17 *Jurov V.M., Ibraev N.H., Guchenko S.A.* Experimental definition of a superficial tension of nanoparticles and nanofilms // *News of High schools. Physics.* — 2011. — Vol. 54. — № 1/3. — P. 335–340.
- 18 *Jurov V.M.* Superficial tension and Tolmen's constant of metals // *Vestnik KarGU. Physics Ser.* — 2012. — № 1(65). — P. 23–29.
- 19 *Shvarts K.K., Ecmans Ju.A.* Dielectric materials: radiating processes and radiating firmness. — Riga: Zinatne, 1989. — 187 p.
- 20 *Buffat Ph., Borel J.-P.* Size effect on the melting temperature of gold particles // *Phys. Rev. A.* — 1976. — Vol. 13. — № 6. — P. 2287–2298.

В.М.Юров

Таза металдардағы нанобөлшектердің балқу температурасы

Мақалада периодтық жүйедегі 48 металл үшін нанобөлшектердің балқу температурасы өлшенген. Өлшемі 1 нм тең алтын нанобөлшегі үшін балқу температурасының эксперименттік шамасы — 305÷310 К, бұл шама біздің өлшеп алған шамаға сәйкес болды. Осыдан нанобөлшектердің балқу температурасын есептеуге ұсынатын әдісіміз дұрыс екені анықталды. Алынған нәтижелер бойынша, металдардың басым көпшілігі үшін өлшемдері 1 нм нанобөлшектер бөлме температурасында тұрақсыз екені шығады. Ал тұрақтылардың қатарына бериллий, мыс, хром, марганец және темір топтарының нанобөлшектері жатады. Өлшемдері 10 нм металл нанобөлшектерінің көбісі қалыпты жағдайларда тұрақты екен, бірақ олардың қатарына калий, рубидий, цезий және галлий нанобөлшектері жатпайды.

V.M.Jurov

Temperature of fusion of nanoparticles of pure metals

In work for 48 metals of periodic system temperatures of fusion of nanoparticles are calculated. For nanoparticles of gold in the size of 1 nanometers experimental value of temperature of fusion — 305÷310 K is received, that practically coincides with the value received by us. It speaks well for the design procedure of temperature of fusion of nanoparticles offered in the present work. From the received results follows, that the majority of nanoparticles of metals in the size of 1 nanometers are stable at a room temperature. Stable there are nanoparticles of beryllium, subgroups of copper, chrome, manganese and iron. The majority of nanoparticles of metals in the size of 10 nanometers are stable under usual conditions, behind an exception of potassium, rubidium, cesium and gallium.