



新材料研究系列丛书

NANOMETER MATERIALS THERMODYNAMICS: THE
EFFECT OF RELATED PARAMETERS ON THE PROPERTIES
OF NANOCRYSTALS AND ITS APPLICATIONS

纳米材料热力学：相关参数 对纳米晶体性质的影响及应用研究

姜小宝 著



江苏大学出版社
JIANGSU UNIVERSITY PRESS

NANOMETER MATERIALS THERMODYNAMICS: THE
EFFECT OF RELATED PARAMETERS ON THE PROPERTIES
OF NANOCRYSTALS AND ITS APPLICATIONS

纳米材料热力学：相关参数 对纳米晶体性质的影响及应用研究

姜小宝 著



江苏大学出版社
JIANGSU UNIVERSITY PRESS

镇 江

图书在版编目(CIP)数据

纳米材料热力学：相关参数对纳米晶体性质的影响及应用研究 / 姜小宝著. — 镇江：江苏大学出版社，2018.12

ISBN 978-7-5684-0996-4

I. ①纳… II. ①姜… III. ①纳米材料—热力学
IV. ①TB383.13

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 273280 号

纳米材料热力学:相关参数对纳米晶体性质的影响及应用研究

Nami Cailiao Relixue:Xiangguan Canshu Dui Nami Jingti
Xingzhi De Yingxiang Ji Yingyong Yanjiu

著 者/姜小宝

责任编辑/张小琴

出版发行/江苏大学出版社

地 址/江苏省镇江市梦溪园巷 30 号(邮编: 212003)

电 话/0511-84446464(传真)

网 址/<http://press.ujs.edu.cn>

排 版/镇江市江东印刷有限责任公司

印 刷/句容市排印厂

开 本/890 mm×1 240 mm 1/32

印 张/4

字 数/113 千字

版 次/2018 年 12 月第 1 版 2018 年 12 月第 1 次印刷

书 号/ISBN 978-7-5684-0996-4

定 价/25.00 元

如有印装质量问题请与本社营销部联系(电话:0511-84440882)

前 言

近些年来,纳米尺度材料在现代技术应用和科学研究领域吸引了科学家们大量的兴趣。当材料尺寸减小到纳米尺度范围时,其光学、磁学、电学、催化及热力学性质都异于大块尺寸。纳米晶体的这些迷人的物理、化学性质主要是由其高的表面体积比,以及由此引起的表面原子或分子产生配位缺陷导致的。用理论方法描述纳米晶体性质变化和相应的相变过程是一项非常有意义的工作,不仅可以加深我们对纳米晶体相变本质的理解,而且可以引导实验操作制备,拓展它们在不同领域中的应用。

随着纳米科学和纳米技术的不断发展,相应的纳米材料热力学理论也得到了拓展。众多国内外学者根据不同的物理假设提出不同的热力学模型以描述纳米晶体的物理、化学及热力学性质,如熔化温度、能隙值、表面能、结合能、相变压力等随尺寸减小的变化趋势。然而,这些热力学理论都是以理想模型为基础建立的,即自由的纳米球体、圆柱纳米线及平面纳米薄膜。而在实际的制备和应用中,纳米晶体所处的环境和本身的结构往往偏离理想模型,比如不同的形状、成分、表面配位、压力等因素,都会对纳米晶体的性质产生重要影响。因此,有必要针对纳米晶体不同情况对相应的理论模型给予修正,以达到对纳米晶体性质的准确预测。

基于以上考虑,本书讨论了尺寸、形状、成分、维度、表面配位、压力等效应对纳米晶体性质变化的影响。本书共有9章:第1章为绪论,介绍纳米材料热力学的相关背景和研究意义;第2章讨论尺寸、形状、维度和成分对双金属纳米晶体的有序—无序转变温度和熔化温度的影响;第3章建立模型描述纳米微孔束缚的液晶材料的熔化与凝固转变过程,讨论界面条件对熔化和凝固转变温度的

影响;第4章建模描述透明半导体 In_2O_3 纳米晶体由体心立方(bcc)向斜方六面体(rh)相变的过程,并着重分析表面能和表面应力对相变温度和相变压力的影响;第5章发展统一规则来评估固态相变的相变压力随尺寸减小的变化趋势,分析表面能、表面应力和原子单位体积对相变压力变化的影响;第6章讨论纳米晶体的尺寸和表面配位因素对表面能的影响,并将该模型分别应用于描述金属、半导体及合金体系;第7章通过建模,讨论尺寸和形状因素对 Fe_3O_4 纳米晶体 Verwey 转变温度的影响;第8章探讨尺寸、维度和压力效应对 ZnO 和 CdSe 纳米晶体能隙值的影响;第9章为结论与展望。

本书在编写过程中参阅了大量的文献,在此向相关作者一并表示感谢。

目 录

第1章 绪论 001

- 1.1 引言 001
- 1.2 纳米材料的尺寸效应 002
- 1.3 纳米材料的有序—无序转变 005
- 1.4 纳米晶体材料熔化的尺寸效应 008
- 1.5 固态相变的尺寸效应 013
 - 1.5.1 纳米固态相变热力学的研究现状 015
 - 1.5.2 热力学模型的建立基础 017
 - 1.5.3 纳米晶体表面应力对固态相变的影响 017

第2章 形状、尺寸和维度依赖的相变温度 019

- 2.1 磁性二元合金的有序—无序转变温度 019
 - 2.1.1 磁性二元合金有序—无序转变背景简介 019
 - 2.1.2 二元合金有序—无序转变温度的尺寸与形状函数模型 020
 - 2.1.3 二元合金有序—无序转变模型和实验结果的对比与分析 022
 - 2.1.4 本章小结 025
- 2.2 Au-Pt 双金属纳米颗粒的熔化温度 025
 - 2.2.1 Au-Pt 二元金属纳米晶体的熔化背景简介 025
 - 2.2.2 二元合金熔化温度的尺寸与形状函数模型的建立 026

- 2.2.3 Au-Pt 二元合金熔化温度理论模型和实验结果的对比与分析 027
- 2.2.4 本章小结 030

第3章 液晶的熔化转变 031

- 3.1 液晶熔化的背景简介 031
- 3.2 液晶熔化的尺寸与界面效应函数理论模型的建立 032
- 3.3 理论模型与纳米微孔束缚的 PAA 和 5CB 液晶实验结果的对比与分析 035
- 3.4 本章小结 038

第4章 In_2O_3 纳米晶体相变热力学研究 039

- 4.1 In_2O_3 纳米晶体相变背景简介 039
- 4.2 In_2O_3 纳米晶体相变的温度与压力函数模型的建立 041
- 4.3 相变理论模型和实验结果的对比与分析 045
- 4.4 本章小结 049

第5章 确定影响纳米晶体相变压力变化趋势的因素 050

- 5.1 纳米晶体相变压力背景简介 050
- 5.2 确定纳米晶体相变压力变化趋势的理论方法 051
- 5.3 理论方法和实验结果的对比与分析 053
- 5.4 本章小结 057

第6章 尺寸和表面配位因素对纳米晶体表面能的影响 058

- 6.1 纳米晶体表面能背景简介 058
- 6.2 纳米晶体表面能的尺寸与表面配位函数模型的建立 059
- 6.3 纳米晶体表面能模型和金属、半导体、合金实验结果的对比与分析 061
- 6.4 本章小结 067

第 7 章 尺寸和形状因素对 Fe_3O_4 纳米晶体 Verwey 转变温度的影响 068

- 7.1 Fe_3O_4 纳米晶体的 Verwey 转变背景简介 068
- 7.2 Fe_3O_4 纳米晶体 Verwey 转变温度的尺寸与形状函数模型的建立 069
- 7.3 Fe_3O_4 纳米晶体 Verwey 转变温度理论模型与实验结果的对比与分析 071
- 7.4 本章小结 073

第 8 章 尺寸、维度和压力对 CdSe 和 ZnO 纳米晶体能带的调制效应 074

- 8.1 纳米晶体能带简介 074
- 8.2 纳米晶体能带的尺寸、维度和压力函数模型的建立 075
- 8.3 纳米晶体能带函数理论模型和 CdSe , ZnO 的实验结果的对比与分析 076
- 8.4 本章小结 079

第 9 章 总结与展望 081

参考文献 084

第 1 章 绪论

1.1 引言

宏观尺度(天体)和微观尺度(粒子)是现代科学发展的两个主流的研究方向。在微观尺度领域,纳米材料及纳米技术的研究逐渐成为现代科学研究的热点,更是与生物技术和信息技术并称为 21 世纪可以改变人类生存与发展方式的三大基础学科。在纳米尺度的微观领域,随着材料科学家们的不断探索,各种开拓性的研究工作相继展开,一个颠覆了传统概念,与大块世界截然不同的崭新的微观世界逐渐呈现在我们面前。纳米材料及纳米技术的持续发展将给人类的生活方式带来一场前所未有的革命。正如著名理论物理学家、Nobel 奖获得者 Richard P. Feynmann 教授在 1959 年预言的那样,“毫无疑问,当我们得以能够对细微尺度的事物加以操纵的话,将大大扩充我们可能获得的物性的范围。”

“Nano”一词起源于希腊语系,是侏儒的意思。它经常用作秒、米等单位的前缀,代表的是亿分之一的概念。纳米科学与纳米技术是一个涉及物理、化学、生物、工程、医疗等多领域的交叉学科。其作为现今国际上研究的热点,在不同的领域都带来了革命性的影响。纳米技术概念的提出,始源于 Richard P. Feynman 教授于 1959 年的一份题为 *There's plenty of room at the bottom* 的报告,他首次研究了在单个原子和分子尺度上改善材料性能的可行性,使得将大英百科全书写在一个针尖上成为可能。在这份报告中,他还预言了纳米尺度可以大大增强人们对物质的检测和控制能力。而

“纳米技术”一词的真正使用,是在 1974 年开始的。日本东京大学的年轻科学家 Norio Taniguchi 第一次用“纳米技术”一词描述在纳米尺寸上精确加工材料的能力。随着现代工业的发展,尤其是电子工业的发展,在芯片的制造领域对电子器件的尺寸及其制造工具的精确度提出了更高的要求。随着在技术领域中不断的应用,这一词汇在现代工业的各领域逐渐传播开来。

虽然纳米材料具有潜在的更加广阔的应用前景,但是对纳米材料的实用化进程还受制于其制备技术的发展与完善,以及人们对材料微观结构及性能的进一步深入的认识和理解。到现在为止,国际上对纳米材料的研究有很多,但是这些研究主要集中在纳米材料的制备技术,纳米材料不同于大块的特殊的化学、物理性能等领域,而对于纳米材料相变热力学等方面的研究工作还处于刚开始阶段,亟待进一步深入的探讨。美国科学院院士、热力学先驱 Terrell L. Hill 教授在 1964 年出版了 *Thermodynamics of Small systems* 一书,并且在 2001 年在 *Nano Lett* 杂志首卷指出:“然而,近年来随着在实验和理论上对纳米科学兴趣的激增,我想知道纳米热力学是否能够适用于平衡或亚平衡的纳米系统。”热力学在研究材料的亚稳性特征问题方面是一个非常实用的工具和手段,而随着尺寸的减小,纳米材料的结构特征与大块完整有序的固体结构有很大的偏离。因此,我们只能以现有的晶体相变热力学理论作为基础来研究纳米材料的热力学,针对其特点将相变热力学理论拓展到纳米尺度领域。

1.2 纳米材料的尺寸效应

介观是处于宏观和微观之间的一个过渡尺度范围,包括微米、亚微米、纳米直到团簇尺寸的范围。而纳米材料研究的范围是指尺寸为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的粒子组成的粉末、薄膜、多层膜、大块、纤维等结构。由于其具有独特的结构特征(含有大量内界面),并表现出一系列的优异的物理、化学及力学性能,深入研究纳米材料不仅为

进一步理解固体内部界面结构与性能提供了良好的契机,而且为提高材料的综合性能、发展新一代高性能材料创造了良好的条件。因此纳米材料迅速成为当前材料科学和凝聚态物理领域的研究热点。1981年,Gleiter教授首次提出“纳米晶体材料”(Nanocrystalline Materials)的设计理念。他把纳米晶体材料定义为材料的结构单元至少在一维方向上处于纳米量级的单相或多相材料。但是,当材料处于纳米尺度(或者界面尺寸至少有一维处于纳米尺度)的时候,其相应的材料性能及其表现出的性质不能够应用当前的经典物理学理论解释,而且,其所涉及的空间领域也超过了现有的实验技术所能够企及的范围。这就要求我们不得不对材料在宏观块体及微观分子、原子及亚原子两个极限状态下的物理、化学及电子性能有更深入的理解和掌握。2000年初,Gleiter再次对纳米材料(即广义的纳米晶体材料)进行了定义和分类。纳米材料既包括组成材料的结构单元,又包括材料自身尺度微观化(低维材料)的微结构的特征尺寸处于纳米量级的材料。根据这个定义,纳米材料大致可以分为三类:①低维纳米材料,其中包括纳米粒子、纳米线、纳米缆、纳米管、纳米薄膜、纳米有机大分子等;②表层纳米材料,即利用各种表面处理技术在纳米尺寸范围通过改变固体表面的化学成分或原子结构获得;③大块纳米材料,即以纳米量级的结构单元构成的块体材料。按照大块纳米材料的结构单元,其可以分为层状、柱状和球状三种类型。按照成分,它又可以分为:①晶粒与界面成分相同(单相纳米材料);②晶粒成分不同(为多相纳米材料);③晶粒和晶界成分不同(即某成分在界面处发生偏聚的纳米材料);④晶粒分布在不同化学和成分的基体中(例如析出纳米弥散相)。

颗粒的尺寸是衡量纳米材料结构特性的重要结构参量之一,由于较高的界面密度是纳米材料的重要结构特征,材料的平均晶粒尺寸则可以直接反映界面密度含量。随着尺寸的减小,纳米材料具有与块体材料截然不同的光、电、磁、声、热力学等物理、化学及力学性能。例如,在光学性质上,光吸收增加并产生吸收峰等离

子共振频移。对于块体金属材料,不同的金属表现出了不同的光泽,这意味着它们对可见光范围的各种颜色(波长)的反射和吸收能力不同。而其纳米材料的金属微粒几乎全部呈现出黑色,这是由于随着尺寸的减小,纳米颗粒对可见光的反射率降低而吸收率增强造成的。而在热力学性质上,1954年 Takagi 首先发现随着尺寸的减小,金属薄膜的熔点逐渐降低的现象。后来利用各种制备技术所得到的不同种类的金属纳米粒子、镶嵌粒子、金属薄膜及纳米线都发生了类似的熔点随尺寸的降低而逐渐减小的现象。此外,纳米材料的能隙、介电常数、导体向绝缘体的转变、磁的有序态向无序态转变、超导相向正常相转变,以及声子谱等都发现了与大块状态迥异的尺寸效应。

性能的变化必然是由结构的变化导致的,当纳米材料的尺寸减小到与光波波长,超导态的相干长度或电子的德布罗意波波长或透射深度等物理特征尺寸相当或更小的时候,晶体的周期性边界条件被破坏,纳米晶粒表面的原子密度减小而导致电子被限制在体积非常小的纳米空间里,电子的传输能力下降,平均自由程减小,从而电子的局域性和相干性得到增强。由于尺寸的减小使得纳米粒子空间内的原子数大大减少,宏观状态下的准连续能带消失而表现出分立能级,量子的尺寸效应就变得显著,这直接导致纳米尺寸体系下的光学、热学、磁学和电学性能表现出与常规材料不同的特性。此外,高的比表面积也使得纳米粒子表面的键态产生严重的失配状态,如增加的表面台阶和粗糙度,从而产生许多活性中心,这就明显地提高了固-固、固-液相转变和催化的效率,优化了化学反应路径,提高化学反应速度和定向等方面的效果。这就有助于我们更加深刻地理解和掌握内界面的结构与性能。此外,对于纳米尺寸的颗粒,其内部的位错消失,并且出现大量晶界,这又使纳米材料的强度和硬度显著提高,为合成和设计新型材料提供了可能的途径和方法。例如,在块体状态下在相图中完全不溶的两种或多种元素及化合物,在纳米尺度下则可以很容易地形成固溶体。利用纳米材料的这些特性,不但可以合成原子排序状

态完全不同的两种或多种物质的复合材料,也可以把以前难以实现的有序—无序相、晶态相、金属玻璃、铁磁相与反铁磁相、铁电相与顺电相复合在一起组成具有特殊新性能的复合材料。

由于表面或者界面处的原子数比率增多,纳米材料的一个主要特征就是其大的表面体积比。纳米晶体的界面原子配位数减少,导致界面上出现大量断键,界面能增加,界面原子稳定性降低,从而表现出更高的活性。因此,与块体相比,纳米材料往往表现出更加优异的性能。这一特性虽然拓展了纳米材料在不同领域中的应用前景,但是这种高的表面体积比也提高了纳米粒子自身的能量,使它们经常处于亚稳状态,降低了热稳定性,这正为晶粒的生长创造了条件。对于纳米器件的应用,我们常常要求纳米材料能在更高的温度范围内保持其热稳定性和优良的性能。在较宽的温度范围内获得稳定优质的纳米结构材料是当前的科研工作者亟待解决的关键问题之一。目前的理论研究还主要集中在计算机模拟计算中,由于以原子的势函数为基础模型模块普遍存在定量的问题,而且对于力场及经验函数的开发和选择等还不够完美,因此用热力学来描述纳米尺度的材料的特性就成为更加实际和方便的途径方法。研究纳米热力学,即纳米尺度材料中能量转换规律的问题,不仅可以拓展热力学在描述小尺度系统问题的理论基础和应用,而且对凝聚态物理研究纳米结构材料也是很好的支持和补充。这些都对当今纳米材料科学的研究具有非常重要的意义。

1.3 纳米材料的有序—无序转变

对于拥有 3d 电子结构的磁性金属元素与具有 5d 电子结构的金属元素组成的双金属化合物合金,比如 FePt, FePd, CoPt 等,由于具有较大的磁各向异性 (MAE),经常被用来做超高密度磁记录设备。这主要是由其结构的变化而导致的,在温度的影响下,这些双金属化合物合金结构发生了有序—无序转变 (order - disorder transition)。一般情况,在低温的时候,这些化合物形成了 CuAu -

类型($L1_0$)的有序结构,这种结构具有硬磁性;而当温度逐渐升高的时候,这种化合物合金形成了立方面心无序固溶体结构,这种结构只有较低的 MAE。描述 MAE 的指标是通过测量合金化合物的单轴磁性各向异性常数 K_u 。受温度影响,由热浮动引起的磁化可以用热能 $k_B T$ 来表示,能垒为 $K_u V$ (其中, k_B 为波尔兹曼常量, T 为绝对温度, K_u 为磁化的各向异性常量, V 是磁域的体积)。在应用的时候,要求合金在磁化状态下所需的热稳定性满足 $(K_u V / k_B T) \geq 60$ 。但是在制备过程中,受限于操作的条件和环境,我们常常得到的是面心立方(FCC)的无序固溶体结构,这就要求我们通过退火技术来恢复双金属合金颗粒的有序结构。一份用第一原理计算 FePt 和 CoPt 合金结构的报告(Sakuma A, 1994)指出,原子有序是合金结构拥有潜在较大 K_u 值的决定性因素,而合金结构的磁性对在制备过程中形成的有序状态非常敏感。随着现代科技的发展,制备尺寸更小的,特别是在尺寸小于 10 nm 的超密度磁存储器件成为当务之急。但是在制备尺寸更小的纳米颗粒时,尤其是 5 nm 以下的合金纳米颗粒,存在的一个技术难点,即由热浮动所引起的磁序方向反转而导致的超顺磁行为很难维持比较长的时间。因此研究有序—无序转变的临界点,研究尺寸对转变温度的影响就非常有意义。在实验上制备这种具有 $L1_0$ 结构的磁性纳米颗粒主要是通过化学合成和薄膜沉淀技术。S. H. Sun 等人(1989)提供了一套更简单的方法,即通过形核来制备具有更高分散性自组装磁性簇,他们的研究工作因此而受到了广泛的关注。此外,溅射和气相沉积法也都获得了具有 $L1_0$ 纳米结构的薄膜和纳米颗粒。

当前,研究有序—无序转变的理论工作还主要是通过计算机模拟计算。通过分子动力学和蒙特卡洛方法,从纳米尺度考虑几千甚至几百万个原子或分子的交互作用;通过有限元分析方法,从宏观角度考虑整个体系的变化趋势。而对于热力学模型,最近也有很多值得关注的工作相继展开。C. Q. Sun 和他的合作者(2006, 2007)通过建立键序—键长—键强的相关性(BOLS)来描述颗粒表层失配原子的缺失的结合能,成功描述了合金结构的热稳定性,并用表面能和表

面熵的概念揭示了有序—无序的转变过程,他们还结合模拟计算的结果与热力学模型描述了 CoPt 纳米线有序—无序相转变的机制。W. H. Qi 等人(2010)也发展出了他们的热力学模型(如图 1.1 所示),他们利用发展出的模型成功解释了由 Alloyeau 等人(2009)在实验上观察的 CoPt 纳米颗粒的有序—无序转变的尺寸及形状效应。根据他们的理论,有序—无序转变是从表面延伸到内核的相变过程,这意味着相变过程是由表面主导的。为了获得有序相,退火温度必须低于表面有序温度,这也为确定退火温度的上限确定了理论基础。

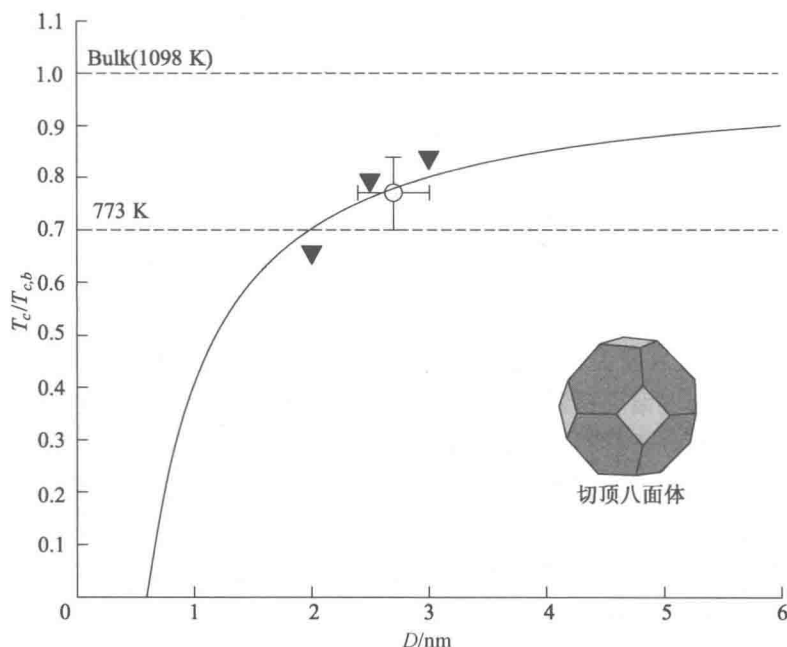


图 1.1 CoPt 切顶八面体(接近球形)纳米颗粒的有序—无序转变温度的尺寸函数

尽管以上提到的一些工作都很好地描述了有序—无序的转变过程,与计算机模拟的结果和实验结果都拟合得很好,但是还有很多关于有序—无序相变的细节问题并没有描述清楚,比如表面积比对有序—无序转变的影响等,这就要求我们发展新的热力学

模型来补充和深入我们对有序—无序转变过程及相关机制的理解。

1.4 纳米晶体材料熔化的尺寸效应

在凝聚态物质所表现出的所有现象中,物态的变化,尤其以物质的熔化和凝固最为重要,而 19 世纪以来兴起的热力学理论的根基正是建立在对熔化和凝固的深入研究基础之上的。由于纳米材料处于宏观尺度与微观尺度之间,也分别是量子力学计算与热力学分析的上限和下限,因此对纳米材料相变的研究,尤其是小尺寸材料的热稳定性问题,不仅直接关系到其在工程领域的广泛应用,而且对于深入理解热力学理论、分析热力学与量子力学及统计力学之间的联系也有重要意义。

熔化是材料最基本的现象,材料的很多性能,比如力学性能、物理性能和化学性能都可以与它的熔化温度建立联系,也就是工作温度/熔化温度(T_w/T_m)的比值的函数。由于该函数在室温下是常数,因此在室温下观察材料性能时往往忽略了这个函数的作用。但是在温度偏离室温的时候,这个函数的影响就显得尤为重要,特别是对高分子材料,当温度增加几十摄氏度之后,塑性材料就转变为橡胶材料。这也适合用于描述纳米材料的情况,因为随着尺寸的减小,纳米材料的熔点是降低的,相当于提高了工作温度。这也是在高温条件下纳米材料通常具有优于大块材料的性能的原因之一,比如纳米材料的高压延展性。

首先回顾一下大块材料的熔化热力学理论,纳米晶体的熔化热力学理论也是从大块材料的熔化理论基础之上而发展起来的。1910 年,Lindemann 在总结了爱因斯坦量子力学理论的基础上指出,只有在晶体中的原子振动均方根位移达到原子最近邻距离的某一临界比值时才能导致熔化的发生。之后,Born(1939)提出了力学不稳定熔化判据。基本思想是在晶体发生熔化时,由于晶体具有抵抗剪切应力的弹性阻力,而液体不具有这一特性,从而切变

模量消失。但是该理论的缺陷也很明显,那就是在接近熔化温度的时候,晶体的切变抗力并不为零。除此之外,其他的熔化理论也相继出现,比如位错熔化理论、缺陷熔化的判据、原子自由运动熔化准则等,但这些理论也都仅仅揭示了部分熔化现象。值得注意的是,理论研究发现,晶体的熔化是从表面熔化开始的,而熔化可以看作是液体在晶体表面生长扩散的过程。

Lindemann 准则虽然只是一个经验性的结论,但是自提出至今已经被科学界广泛接受,并成功应用于对晶体、非晶体和有机体熔化过程的解释和预测。对于纳米晶体材料,Lindemann 准则同样适用,随着尺寸的减小,表面体积比急剧增加,从而导致表面声子软化,表面原子均方位移移动更加自由,减小了熔化的势垒而降低熔化温度。继 1954 年 Takagi 发现了金属粒子熔化温度得到抑制之后,实验上又发现了高熔点的基体可以提高内嵌纳米晶体粒子的熔点的现象。大量的实验研究发现,纳米晶体粒子的熔化是与尺寸效应、维度效应和界面效应息息相关的。为了解释诸多实验现象,并预测熔化的发展趋势,学者们在理论上建立了很多热力学模型。其中,最早的理论表达式是由 Pawlow 在 1909 年提出的,并由 Hanszen 修正,即

$$T_m(D)/T_m(\infty) = 1 - 4V_s[\gamma_{sv} - \gamma_{lv}(\rho_s/\rho_l)^{2/3}]/[H_m(T)D] \quad (1.1)$$

式中, $T_m(D)$ 为纳米晶体的熔化温度; D 为尺寸,也就是有效直径; $T_m(\infty)$ 是大块的熔化温度; V_s 为大块晶体的摩尔体积; γ 为单位面积的表面能或界面能; ρ 是晶体的密度,下角标 s, l, v 分别为固态相、液态相及气态相的情况; $H_m(T)$ 为摩尔熔化焓的温度效应。对于立方金属晶体,可以近似地认为

$$\gamma_{sv} - \gamma_{lv} \approx \gamma_{sl} \quad (1.2)$$

假设 $\rho_s \approx \rho_l$, 结合公式(1.1)和(1.2)有

$$T_m(D)/T_m(\infty) = 1 - 4V_s\gamma_{sl}/[DH_m(T)] \quad (1.3)$$

观察公式(1.3)我们发现,这与现今流行的经典 Gibbs-Thomson 熔化热力学公式(式 1.4)的结果是非常接近的。