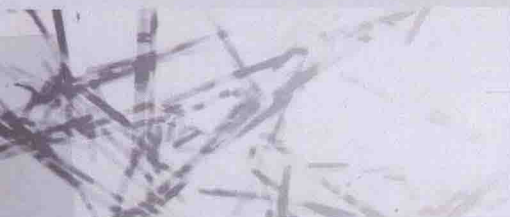


NAMIKONG JI NAMI JIEGOU DE CHICUN YILAIXING

纳米孔及纳米结构 的尺寸依赖性

李 慧 著

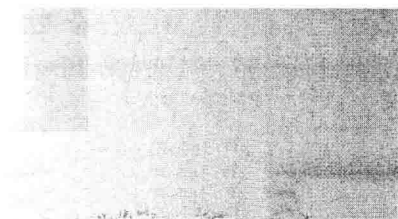


东北师范大学出版社
NORTHEAST NORMAL UNIVERSITY PRESS

NAMIKONG JI NAMI JIEGOU DE CHICUN YILAIXING

纳米孔及纳米结构 的尺寸依赖性

李 慧 著



东北师范大学出版社
长 春

图书在版编目 (CIP) 数据

纳米孔及纳米结构的尺寸依赖性/李慧著. —长春:
东北师范大学出版社, 2011.12
ISBN 978 - 7 - 5602 - 7645 - 8

I. ①纳… II. ①李… III. ①纳米技术—研究
IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 266412 号

☐责任编辑: 李 燕 ☐封面设计: 张福铎
☐责任校对: 孔垂杨 ☐责任印制: 张允豪

东北师范大学出版社出版发行
长春净月经济开发区金宝街 118 号 (邮政编码: 130117)
电话: 0431—85687213
传真: 0431—85691969

网址: <http://www.nenup.com>

电子函件: sdcbbs@mail.jl.cn

东北师范大学出版社激光照排中心制版
长春新华印刷有限公司印装

长春市吉林大路 535 号 (130031)

2011 年 12 月第 1 版 2011 年 12 月第 1 次印刷
幅面尺寸: 148 mm×210 mm 印张: 3 字数: 140 千

定价: 14.00 元

提 要

T

提
要

系统总结了根据 Lindemann 熔化准则和 Mott 方程推导出的尺寸依赖的熔化温度模型, 该模型简单且无自由参数, 既能解释具有自由表面的纳米晶体的过冷现象, 又能解释镶嵌于基体的纳米晶体的过热现象。应用该模型并结合尺寸依赖的熔化熵模型, 预测了具有较小表面体积比的纳米晶体结合能的尺寸效应。纳米孔洞与纳米粒子的表面曲率相反, 分析具有负曲率表面 (即纳米孔洞) 的晶体熔化热力学行为, 建立了预测镶嵌纳米孔洞的无自由外表面晶体的最大过热度模型。引入结合键数参数, 建立尺寸与结构依赖的结合能模型, 该模型无尺寸范围限制。根据该模型预测一维 ZnO 纳米线、单臂纳米管结构稳定的临界尺寸。基于 Wulff 球的几何特征, 给出 Wulff 球结构的结合键数尺寸依赖模型, 并根据尺寸依赖结合能模型预测不同尺寸和不同结构的团簇结合能。以上的预测结果均与实验、计算机模拟以及其他理论结果具有良好的一致性。

关键词:

纳米晶体熔化, 尺寸效应, 纳米孔, 结合能, 原子簇, Wulff 球



目 录

第一章 绪 论	1
1.1 纳米材料的概念及其尺寸效应	1
1.2 纳米材料熔化热力学理论	3
1.2.1 纳米晶体的熔化尺寸效应	5
1.2.2 纳米孔洞的熔化尺寸效应	9
1.3 纳米晶体结合能.....	10
1.4 原子簇的形态与结构.....	11
1.5 本文研究内容.....	14
第二章 纳米晶体的熔化模型及其应用	15
2.1 纳米晶体的熔化与过热.....	15
2.1.1 引 言.....	15
2.1.2 模 型.....	16
2.1.3 结果与讨论.....	18
2.1.4 小 结.....	20
2.2 纳米晶体熔化焓和结合能的尺寸效应.....	20
2.2.1 引 言.....	20
2.2.2 模 型.....	21
2.2.3 结果与讨论.....	22
2.2.4 小 结.....	26
第三章 孔洞尺寸对晶体熔化温度的影响	27
3.1 引 言.....	27
3.2 模 型.....	29
3.3 结果和讨论.....	34
3.4 小 结.....	36

M

目
录



第四章 一维 ZnO 纳米线和单臂纳米管的稳定性	37
4.1 引 言	37
4.2 模 型	38
4.3 结果与讨论	45
4.4 小 结	47
第五章 基于 Wulff 球结构计算原子簇尺寸依赖的结合能 ...	48
5.1 引 言	48
5.2 模 型	49
5.3 结果与讨论	54
5.4 小 结	57
第六章 尺寸依赖的扩散系数及激活能模型	58
6.1 引 言	58
6.2 扩散模型	59
6.3 小 结	65
第七章 主要结论	67
参考文献	69
致 谢	90

第一章 绪 论

1.1 纳米材料的概念及其尺寸效应

随着人类对客观世界认识的不断深入,在宏观和微观之间又出现了所谓介观,包括从微米、亚微米、纳米到团簇尺寸的范围。1981年, Gleiter 首次提出“纳米晶体材料(Nanocrystalline Materials)”的设计思想^[1]。所谓纳米材料指的是颗粒尺寸为1—100 纳米的纳米粒子所组成的粉体、块体、薄膜、多层膜和纤维,是处于原子簇和宏观物体交界的过渡区域。纳米材料一方面由于其独特的结构特征(含有大量的内界面)为深入研究固体内界面结构与性能提供了良好条件,另一方面由于其表现出一系列优异的物理化学及力学性能,从而为提高材料的综合性能,发展新一代高性能材料创造了条件,因此成为目前材料科学以及凝聚态物理领域的一个研究热点。

2000 年伊始, Gleiter 对纳米材料(即广义的纳米晶体材料)再次进行了定义和分类^[2]。纳米材料指材料微结构的特征尺寸处于纳米量级的材料,微结构既包括组成材料的结构单元,也包括材料自身尺度的微观化(即低维材料)。按此定义,纳米材料可分为以下三类:(1)低维纳米材料,包括纳米粒子、纳米线、纳米管、纳米缆、纳米膜和纳米有机大分子等;(2)表层纳米材料,利用各种表面处理技术在纳米尺寸范围内通过改变固体表面的化学组成或原子结构而获得;(3)大块纳米材料,由尺度为纳米量级的结构单元构成。

颗粒尺寸是纳米材料重要的结构参量之一,因为纳米材料最重要的结构特征是其具有较高的界面密度,而平均晶粒尺寸可直接反映其界面含量。纳米材料由于其尺寸在纳米范围而具有与大块材料不同的



声、光、电、磁、热力学等物理、化学和力学性能^[3]。例如,从光学性能而言,光吸收显著增加并产生吸收峰的等离子共振频移。大块金属具有不同颜色的光泽,这表明它们对可见光范围各种颜色(波长)的反射和吸收能力不同。当尺寸减小到纳米级时,各种金属纳米微粒几乎都呈黑色,这是由于其对可见光的低反射率、强吸收率而造成的。就热力学性能而言,Takagi 首先发现金属薄膜熔点降低的现象^[4]。后来采用多种制备技术获得种类不同的金属微粒、镶嵌粒子或薄膜晶体,均发现类似现象,并且随粒子尺寸减小而降低。另外还有磁有序态向磁无序态转变,超导相向正常相的转变以及声子谱发生改变等各种性能的变化。

性能的变化是由结构变化引起的,当纳米颗粒的尺寸与光波波长、电子的德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏,非晶态纳米微粒的表面层附近原子密度减小,电子被局限在一个体积十分微小的纳米空间,电子输运受到限制,电子平均自由程很短,电子的局域性和相干性增强^[2]。尺寸下降使纳米粒子中的原子数大大减少,宏观条件下的准连续能带消失了,而表现为分立的能级,量子尺寸效应十分显著^[2]。这些使得纳米体系的光、电、磁、热等物理性能与常规材料不同。纳米晶体的表面/体积比很大,庞大的比表面使键态严重失配,出现许多活性中心,表面台阶和粗糙度增加,表面出现非化学平衡、非整数配位的化学价等,为深入研究内界面结构与性能提供了良好的条件,而且明显加快固固转变或催化反应,起到提高催化反应效率、优化反应路径、提高反应速度和定向等方面的效果。此外,纳米块体材料由于本身晶粒尺寸小而导致的位错在晶粒内的消失以及晶界的存在使材料的强度、硬度明显增加。纳米尺度的合成也为人们设计新型材料提供了可能。例如,在传统相图中不固溶的两种元素或化合物,在纳米尺度可以形成固溶体。利用纳米微粒的特性,人们可以合成原子排列状态完全不同的两种或多种物质的复合材料。人们还可以把过去难以实现的有序相和无序相、晶态相和金属玻璃、铁磁相和反铁磁相、铁电相和顺电相复合在一起,制备出具有特殊性能的新材料。



由于表面（界面）原子数增多，界面中存在空洞等缺陷，原子配位不足以及高的表面（界面）能，失配键较多，这就使得界面上的键长与颗粒内的键长有所不同，而且这些表面原子具有较高的活性，极不稳定^[5]。因此虽然纳米结构材料具有广阔的应用前景，但纳米结构材料本身庞大比例的表面和内界面的存在造成能量升高，这就为颗粒长大提供了驱动力，它们通常处于亚稳态，从而也就降低了其热稳定性。而该问题又是纳米器件稳定工作的前提，它关系到纳米材料优越性能能够存在的最高温度。能在较宽的温度范围获得较好热稳定性的纳米结构材料是材料研究工作者亟待解决的关键问题之一。由于以原子势函数为基础的理论研究还存在定量的问题，可选择的另一种方法是以热力学为基础，研究纳米尺度的材料中能量转换规律的问题，即纳米热力学。它不仅对于热力学本身研究小系统问题具有重要意义，对于纳米器件的应用以及作为凝聚态物理研究的支持和补充，也都具有重要意义。

1.2 纳米材料熔化热力学理论

在所有凝聚态物质所表现的现象中，以物态的变化最为显著，而在物态变化中尤以物质的熔化和凝固最为引人注目，对这些现象的研究奠定了十九世纪经典热力学的基础^[6]。人们对相变理论的探索已进行了许多年^[7]。纳米材料由于其尺寸处于宏观与微观之间，也是量子力学计算能力的上限和热力学分析的下限，因此近年来对其相变的研究不仅对纳米材料工程领域的应用，而且对纳米材料的热稳定性问题具有重要的指导意义，同时在加深对热力学理论的理解以及分析热力学理论与量子力学和统计力学之间的内在联系方面也具有重要的理论意义。

事实上，物质的熔化温度是材料最基本的性能。所有材料的性能如力学性能、物理性能以及化学性能，都是工作温度/熔化温度（ T_w/T_m ）之比的函数。在观察普通大块材料的室温性能时，人们往



往忽略了上述函数。这是因为上述函数在该条件下是一个常数。但当工作温度不在室温时,上述函数就成为重要的材料参数。实际上该函数在分子材料领域的作用是最显著的。因为当温度增加几十度后,原本属于塑料的性能就变成了橡胶的性能,即塑料实际上变成了橡胶。同样的考虑也适用于纳米材料的情况,即纳米材料的熔化温度随尺寸减小而显著降低,这等同于提高了工作温度^[8]。这也是纳米材料具有通常大块材料的高温性能的重要原因之一。例如最近中国学者发现纳米材料具有高的压延性就是一个典型的例子^[9]。

在讨论纳米材料熔化温度之前,不能不首先回顾大块材料的熔化热力学理论。实际上,纳米晶体熔化的热力学理论也是从大块晶体的熔化理论出发的。讨论晶体熔化理论是从 Lindemann 开始的^[10]。在 1910 年,他首先应用爱因斯坦的量子力学理论,指出晶体中原子振动的均方根位移达到原子最近邻距离的某一临界比时,晶体的熔化必然发生。该理论本质上是一个动力学理论。随后出现了 Born 提出的力学不稳定熔化判据^[11],其基本概念是晶体具有抵抗剪切应力的弹性阻力,而液体则没有,所以切变模量的消失导致晶体熔化。该理论的一个明显缺陷是晶体在接近熔化温度时其切变抗力并不等于零。此外,还有其他一些熔化理论,如位错熔化理论^[6]、缺陷的熔化判据^[12]和原子的自由运动熔化准则等等^[13],都在一定程度上解释了部分实验现象。在近代,熔化理论最重要的发展是意识到在晶体熔化之前,表面熔化已经发生。而在熔化温度,仅仅是发生液体在晶体表面的长大^[6]。

在众多的熔化理论中,尽管 Lindemann 熔化准则^[10]是经验性的理论,但从其提出至今近一个世纪,已证明仍然是得到最普遍接受的,并广泛地应用于研究晶体、非晶体以及有机物等各种物质的熔化过程。实验表明,纳米晶体的熔化过程同大块晶体一样遵循 Lindemann 熔化准则^[14-16]。当晶体尺寸小至纳米尺寸范围时,表面原子所占的比例显著增加且表面声子软化,这将导致原子均方位移的增大,从而导致熔化温度的降低。它很容易解释一些实验结果,如具有自由表面的小尺寸金属晶体、惰性气体和分子晶体都在低于其大块晶体熔



化温度时熔化,并且随着尺寸的减小,熔化温度降低^[4,17-27];对于具有高度方向性的共价半导体的纳米晶体,熔化温度的降低幅度更大^[28-29]。

1.2.1 纳米晶体的熔化尺寸效应

Takagi 于 1954 年首先发现了金属粒子熔点降低的现象^[4]。在近代,实验上又观察到镶嵌在高熔点基体中的纳米晶体的熔点既可高于又可低于相应大块晶体的熔化温度^[14-16,30-35]。研究表明,纳米晶体熔点的降低或升高与其尺寸、维数及界面状态密切相关^[17,20,22,28,30,36-49]。为了详尽地阐明此类现象,研究者们建立了多种热力学模型。其中最早描述低维材料熔点具有尺寸效应的表达式,是 Pawlow^[50] 于 1909 年首先提出并经 Hanszen^[51] 修正的,即

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

其中 $T_m(D)$ 是尺寸依赖的熔化温度, D 是纳米晶体的等效直径, $T_m(\infty)$ 表示大块的熔化温度, V_s 是晶体的摩尔体积, γ 是单位面积界面能, ρ 是密度,而下标 s、l 和 v 分别指代固、液和气相, $H_m(T)$ 是温度依赖的摩尔熔化焓^[30,43,46]。对于绝大多数立方金属,下面的关系式是近似成立的^[44],

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

利用公式 (1.2) 并结合 $\rho_s \approx \rho_l$, 即 $(\rho_s/\rho_l)^{2/3} \approx 1$, 公式 (1.1) 可表示为

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

事实上,公式 (1.3) 与经典的 Gibbs-Thomson 公式在某种程度上表现出了一致性^[43,52],

$$T_m(D)/T_m(\infty) = 1 - 2(1/D_1 + 1/D_2)V_s\gamma_{sl}/H_m(T) \quad (1.4)$$

其中 D_1 和 D_2 为晶体界面的两个主曲率半径。对于一个球形颗粒来说, $1/D_1 = 1/D_2 = 1/D$, 因此,公式 (1.4) 与公式 (1.3) 一致。

最近的研究发现,当纳米粒子镶嵌在高熔点的基体里且基体与该纳米粒子的界面呈共格或半共格关系时,镶嵌纳米粒子的熔点会提高^[14-15,31,33-34,53-59]。Couchman 和 Jesser 于 1977 年从纯热力学角度

考虑, 建立了一个定量的方程来模拟这个现象, 相应的熔点变化的表达式为^[38]

$$T_m(D)/T_m(\infty) = 1 - [6V_s(\gamma_{sm} - \gamma_{lm})/D - \Delta E]/H_m(T) \quad (1.5)$$

其中 $V_s = (V_s + V_l)/2$, V_l 表示液体的摩尔体积, γ_{sm} 和 γ_{lm} 分别表示纳米粒子与基体的界面能及其相应液体与基体的界面能, ΔE 表示固液颗粒之间的能态密度差。如果忽略 ΔE 这一项, 则镶嵌粒子的熔点可能升高也可能降低, 它取决于公式中 $\gamma_{sm} - \gamma_{lm}$ 项的大小, 而影响该项大小的主要因素则是镶嵌粒子与基体的界面匹配状况。如果是共格或半共格, 则 $\gamma_{sm} - \gamma_{lm} < 0$, 最终导致过热的产生。值得注意的是, 如果基体是气体, 利用公式 (1.2) 并结合 $\Delta E = 0$, 则公式 (1.5) 又可以还原成公式 (1.3) 的形式。

各种压力效应也曾被用来解释过热现象, 例如: 由于尺寸减小引起的毛细管效应; 由于基体和纳米晶体的热膨胀系数不同而产生的压力效应和熔化时由于体积变化而引起的压力效应^[55]等等。然而, 这些模型和实验结果不符, 因为它们只能预测不超过 6 K 的过热^[55]。造成这种现象的原因是这些模型只考虑了简单的机械效应, 而忽略了界面间占主导的复杂的化学作用。

公式 (1.3) 和 (1.5) 在预测 $D \geq 10$ nm 的纳米晶体熔点变化时, 无论是过冷还是过热, 都能取得与实验一致的结果, 但对于更小的纳米晶体则遇到了困难。实际上, 公式 (1.3) 和 (1.5) 只是反映了粒子中表面原子分数对熔点 $T_m(D)$ 贡献的一个线性关系式, 即反映了纳米粒子随着表面/体积比的增大, 表面原子对整个纳米粒子性能的贡献。从数学上理解, 它是个一级近似, 从物理本质来看, 它没有考虑表面原子的弛豫及重组等过程, 也包括纳米晶体的表面熔化^[43]。

所谓表面熔化, 是指晶体在大块熔化温度以下, 其几个原子层厚度的表面便开始熔化的一种物理现象, 如果考虑它对熔点变化的影响, 则 $T_m(D)$ 的公式可以被改进为^[38,42,60]

$$T_m(D)/T_m(\infty) = 1 - 4V_s [\gamma_{sl}/(1 - \delta/D) - \gamma_{lv}/(1 - \rho_s/\rho_l)] / [DH_m(T)] \quad (1.6)$$



$$\frac{T_m(D)}{T_m(\infty)} = 1 - \frac{4V_s\gamma_{sl}[1 - \exp(-\delta/\xi)]}{DH_m(T)(1 - \delta/D)} - \frac{V_s[(\gamma_{sv} - \gamma_{lv}) - \gamma_{sl}(1 - \delta/D)^2]\exp(-\delta/\xi)}{\xi H_m(T)(1 - \delta/D)^2} \quad (1.7)$$

$$T_m(D)/T_m(\infty) = 1 - 4V_s\gamma_{sl}[DH_m(T)/(1 - \delta/D)] \quad (1.8)$$

其中公式 (1.6)–(1.8) 中的 δ 表示表面熔化的液层的厚度, ξ 表示固液界面的相关长度。我们注意到, 当 $\delta \ll D$, $\delta \gg \xi^{[42]}$, $\rho_s \approx \rho_l$, 并结合公式 (1.2), 则公式 (1.6)–(1.8) 预测 $T_m(D)$ 的本质与公式 (1.3) 是一样的。这个结果表明, 当 D 比较大的时候, 表面熔化现象虽然存在, 但它并不能改变纳米晶体的熔化行为。然而, 在 $D < 10$ nm 或者表面/体积比 $hA/V > 10\%$ (h 是原子直径, A 是表面积, V 表示体积) 时, δ 的大小是可以与 D 相比拟的, 此时公式 (1.6)–(1.8) 预测的结果与相应公式 (1.3) 预测的结果相差很大, 这是因为后者仅给出了 $T_m(D)$ 和 $1/D$ 的一种线性关系。

此外, Semenchenko 考虑到熔化可以视为固态粒子镶嵌在自身液体之中, 由此建立了一种指数形式的表达式来预测熔点的尺寸依赖性^[36], 如下所示

$$T_m(D)/T_m(\infty) = \exp[-4V_s\gamma_{sl}/H_m(T)D] \quad (1.9)$$

其实, 公式 (1.9) 在纳米晶体整个尺寸范围内给出的 $T_m(D)$ 的值皆与公式 (1.6)–(1.8) 预测的相同, 只是表达形式不同而已。由于 x 较小时, 数学关系 $\exp(-x) \approx 1 - x$ 是成立的, 所以, 随着 D 的不断增加, 公式 (1.9) 与 (1.3) 也表现出了一致性。因此, 以上诸式不仅具有相同的宏观极限, 即 $D \rightarrow \infty$ 时, $T_m(D) \rightarrow T_m(\infty)$, 而且在 $D > 10$ nm 时, 对 $T_m(D)$ 的预测完全一致。由于公式 (1.6)–(1.8) 中的参数需要通过实验结果的拟合才能获得^[38, 42, 60], 相比起来, 应用公式 (1.9) 来预测 $T_m(D)$ 则显得较为方便。当然公式 (1.9) 也有其自身的缺陷, 如它既不能预测纳米晶体的过热, 也不能反映 $T_m(D)$ 的维数依赖性。因为低维纳米晶体维数不同会造成不同的表面/体积比, 这将导致各自的 $T_m(D)$ 也将



不同^[46-49,57-59]。然而,与随后的公式(2.1)比较将发现,在维数问题上,实际上公式(1.9)表达的是一维的情况。由于一维(纳米线)介于零维(粒子)和二维(薄膜)之间,因此同样具有很好的近似性。

在以上所有表达式中,为了计算 $T_m(D)$ 的大小,必须首先确定固液界面能项 γ_{sl} 这个重要的热力学量。但是 γ_{sl} 通常很难直接测量,所以 γ_{sl} 是一个未知参数^[52,61]。最近,我们根据 Gibbs-Thomson 公式推导出 γ_{sl} 的解析表达式^[61]

$$\gamma_{sl} = 2hS_{vib}(\infty)H_m(T)/(3V_sR) \quad (1.10)$$

其中 $S_{vib}(\infty)$ 是大块摩尔熔化熵 $S_m(\infty)$ 中的振动部分, R 是理想气体常数。事实证明,如果忽略晶体的各向异性的话,公式(1.10)在定量地计算有关金属、离子晶体和有机晶体的 γ_{sl} 的值时是非常有效的^[61-63]。如将公式(1.10)代入公式(1.3),则得到下面的表达式

$$T_m(D)/T_m(\infty) = 1 - 8hS_{vib}(\infty)/(3RD) \quad (1.11)$$

虽然公式(1.11)似乎忽略了可以促使表面能降低的表面处理,例如表面粗糙化和表面熔化,但是 $S_{vib}(\infty)$ 本身已经包括了表面弛豫现象。因为 $S_{vib}(\infty)$ 表示熔点时固体和液体的振动熵的差,而各种表面弛豫已经出现在了固体上。然而,当表面/体积比大于 20% 时,公式(1.3)和(1.11)就失效了。

有趣的是,尽管 $H_m(T)$ 出现在上述公式中,却在公式(1.11)中被消去了。因此, $H_m(T)$ 对 $T_m(D)$ 的影响并不直接。

总之,上述已有的纳米晶体熔化温度的尺寸依赖性模型,预测了晶体熔化温度与粒子尺寸的倒数具有线性关系甚至指数关系。虽然这些理论能较满意地解释当晶体直径大于 10 nm 时晶体熔化温度的尺寸效应,但是,当晶体尺寸小于 10 nm 时, $T_m(D)$ 会有明显的降低,因为内部原子的能态也将发生变化,但还没有一种模型能够很好地解释这个尺寸范围的晶体熔化温度的尺寸依赖性,而且上述模型中还带有一些实验上较难以测定的参数。



最近,利用 Lindemann 熔化准则^[10]和 Mott 关于熔化温度与振动熵的关系^[64-65],我们建立了 $T_m(D)$ 的一个新模型。该模型能够预测金属、半导体及有机晶体的熔点变化,包括降低和升高,而不含任何可调参数,预测的结果与相关的实验结果相吻合^[46-49,57-59,66]。

虽然关于纳米晶体熔化温度的尺寸依赖性已经进行了广泛的研究,但是与之形成鲜明对比的是,对于纳米晶体其他热力学量的必要研究还远远不够^[6,12,67-69]。而这样的研究应该可以加深我们对于纳米晶体热稳定性本质的理解。此外,关于纳米晶体其他物理性能的尺寸效应的研究还很缺乏,因此我们的模型能否应用于这些领域以及如何将我们的模型扩展到这些领域也是急需解决的问题。

1.2.2 纳米孔洞的熔化尺寸效应

由于晶体表面(界面)具有高的能量,熔化通常都发生在表面或界面,使得晶体的熔化温度低于其块体值,不易过热^[6,67,70]。然而当表面熔化被抑制时,例如利用激光辐射从晶体内部开始加热^[71],或者是计算机模拟中的具有周期性边界条件的晶体,均会有明显的过热现象^[72-73]。然而,事实上大多数的材料都包含一定量的内部缺陷,例如杂质、晶界、孔洞等等^[74-79]。这些缺陷都具有低的原子密度和高的不稳定性,因此在熔化过程中,这些缺陷就为液相形核提供了条件。在微孔材料中,孔洞的体积分数通常都能超过 50%^[80],因而孔洞对于材料的熔化及其他的物理化学性能的影响是一个很重要的问题。然而由于表面(界面)等杂质的影响在实验上难以避免,关于孔洞对晶体熔化的机理研究基本都集中在计算机模拟上^[74,81-84],且发现晶体的熔化温度与孔洞尺寸有关:随着孔洞尺寸增大,熔化温度迅速降低;当孔洞尺寸足够大时,熔化温度趋于相应的大块值。尽管这种异常的熔化行为在模拟中很普遍,但是对于其熔化机理及理论基础仍不清楚。特别是当孔洞的尺寸在纳米级,这种尺寸效应更加明显。因此,模拟研究的关于依赖孔洞尺寸的晶体熔化结果还只是一个比较肤浅的结论,其详细的微观机制理解和深度的热力学考虑对于支持这

一结果是非常必要的。

最近,关于依赖孔洞尺寸的液相形核和熔化问题,学者 Bai 和 Li 通过分子动力学方法得到新的进展^[85]。他们发现熔化过程有四个阶段,每个阶段都是由不同的机制所控制,主要由以下几个变量和性能决定:固-液、液-气和液-固界面能;表面的曲率;在固-液转变过程中由于体积变化引起的弹性能变。Bai 和 Li 建立了一个具有周期性边界的体系,移去中心部分原子得到一个近球形的孔洞,形成一个负曲率的固-气界面,当对体系逐步升温,可观察到自孔洞表面的液相形核和生长过程,至整个体系完全熔化。在低温时,固-气界面稳定存在,因而固相体系是稳定的。温度逐渐升高到一定值,孔洞表面开始熔化,在孔洞表面周围形成一稳定的液相层。当温度进一步升高,液层厚度逐渐增加,致部分固体熔化,孔洞空间逐渐被填满。当温度继续升高,可观察到整个体系完全熔化。在微孔材料中,通常孔洞的尺寸及形状都是不均匀分布的,例如孔洞可开放、封闭,也可相互连接^[85],这将有助于我们理解孔材料的熔化和凝固现象^[86-87]。根据 Bai 和 Li 等人的计算机模拟结果,随着孔洞尺寸的减小,基体的熔化温度相应升高,且大于块体的熔化温度,即产生过热。因此,纳米孔洞周围晶体的熔化完全不同于自由纳米粒子^[15]。其原因可能是自由纳米粒子的表面曲率是正值,使得纳米粒子的熔点总是低于热力学熔化温度。然而,晶体熔化温度孔洞尺寸效应的理论研究及其机制还十分缺乏,因此对于此问题的研究是很有必要的。

1.3 纳米晶体结合能

与其他尺寸依赖的材料性能类似,结合能亦是尺寸的函数,这是因为结合能直接与体系的原子数和原子的配位数相关^[88-91]。表面原子存在键缺失,使得表面原子配位数低于内部原子,而纳米晶体由于具有大的表面原子分数,因而高能态的原子分数增加,从而导致体系





能量升高。纳米晶体的结合能的尺寸效应也是一个非常重要的参数^[92,93]，它对应着纳米晶体的固气转变，更能直接地反映纳米晶体的热稳定性的本质^[94-100]，这一参数也直接决定了晶体的热力学性能，如表面能、熔化温度、居里温度、德拜温度、扩散激活能与空位形成能^[101,102]。到目前为止，第一个关于 Mo 和 W 的结合能的实验数据通过测量纳米晶体的氧化焓而得到^[100]，结果表明随着尺寸的减小，结合能增加（或它的绝对值降低）。这个结果是很正常的，因为纳米晶体相对于大块晶体具有更低的热稳定性能。平均配位数作为一个关键的几何参数，依赖于纳米晶体的尺寸及形状，决定材料的性能^[94-99]。在很多文献中，关于原子配位数，特别是表面原子配位数对于纳米材料性能的影响都有所阐述。我们已知，只要粒子尺寸减小，必然会导致平均配位数的降低。而直接依赖配位数的一个最重要的固体材料的参数就是结合能，有关文献给出了纳米晶体的平均配位数与其结合能的关系：纳米粒子的结合能与大块晶体结合能的比值等于纳米粒子平均配位数与其相应大块配位数的比^[94-99]。其中，纳米粒子平均配位数由晶体格子类型和表面原子排列状态决定。尽管基于平均配位数的结合能模型可用于预测纳米粒子的熔化温度，且预测的结果可与其他理论模型及实验和分子动力学模拟结果一致，然而此理论模型未考虑结构弛豫。

1.4 原子簇的形态与结构

原子簇（Clusters）由于体系含有较少的原子数而具有与块体不同的结构^[103-110]，并具有尺寸效应。由于表面原子的分数较大，表面能成为决定团簇结构的关键因素。相对大尺寸的团簇结构一般具有晶体对称，例如面心（FCC）和体心立方（BCC）；而小尺寸的原子簇可观察到非晶体结构，如二十面体（IH）^[111-113]和 Marks 切角十面体