

形状和原子数对纳米晶表面能的影响

郑瑞伦¹⁾ 陶 冶²⁾

1) 西南大学物理学院, 重庆 400715)

2) 涪陵师范学院物理系, 重庆 708003)

(2005 年 7 月 8 日收到, 2005 年 12 月 13 日收到修改稿)

确定了德拜温度与原子相互作用势的相互关系以及直角形纳米晶原子的平均配位数与形状和原子数的关系. 应用统计物理理论得到直角形纳米晶的表面能随温度、原子数和形状的变化规律. 以 Ar 纳米晶为例, 讨论了形状和原子数对纳米晶表面能的影响.

关键词: 纳米晶, 表面能, 形状和线度

PACC: 6150C

1. 引 言

目前, 对于块状晶体的界面能、表面能, 已有一些文献进行了研究报道, 但对纳米微粒的表面能报道甚少^[1,2]. 纳米系统由于理论和实际应用的重要性, 已有不少文献对它的结构、形态等性质进行了研究^[3,4]. 1989 年, 文献 5 对不同粒径的 Au 超微粒的熔化温度进行了测量并采用热力学方法计算出了表面能, 而对 Ag 超微粒的表面能未作讨论. 1997 年, 作者考虑了超微粒的线度效应和原子振动的非简谐效应, 以 Ag 超微粒为例从微观角度讨论了超微粒的表面能随温度和粒径的变化规律^[6]. 上述研究把纳米颗粒视为球形, 实际上纳米晶具有其他形状. 形状和线度对表面能的影响如何? 这是一个有待研究的问题. 为此, 本文将应用热力学统计物理和固体物理理论, 对这一问题进行定量探讨.

2. 德拜温度与原子相互作用势的关系

设原子相互作用势为 L-J 势

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

式中, D 为阱深, r_0 为 $\varphi(r) = 0$ 时两原子间距离. (1) 式等号右端第一项为斥力项, 第二项为引力项. 对于固相, 因为起主要作用的是斥力势, 可假定中心原子是在中心原子与两边的原子成对相互作用斥力项形成的势阱中运动,

$$\varphi(r) = \frac{D^* a}{2(b-a)} \left[\left(\frac{r_0}{l-r} \right)^b - 4 \left(\frac{r_0}{l} \right)^b + \left(\frac{r_0}{l+r} \right)^b \right]. \quad (2)$$

这里, l 为最近邻两原子间距离, $\epsilon(\theta/T)$ 为热振动能,

$$D^* = D - \epsilon(\theta/T).$$

在原子链模型和德拜近似下,

$$\epsilon \left(\frac{\theta}{T} \right) = \frac{1}{4} k_B \theta \left[1 + \frac{T}{\theta} \eta \right] \left[1 + 4 \frac{T}{\theta} D_1 \left(\frac{\theta}{T} \right) \right].$$

这里, $D_1(x)$ 为一维德拜函数, θ 为德拜温度,

$$\eta = - \left(\frac{\partial \theta}{\partial T} \right)_p.$$

在微振动下, n 维晶体的原子振动基频 ν 与原子相互作用势 $\varphi(r)$ 之间满足下列关系^[7]:

$$\nu^2 = \frac{1}{2\pi^2 mn} \sum_i K_i \left[\frac{1}{r_i} \varphi'(r_i) + \frac{1}{2} \varphi''(r_i) \right],$$

式中, m 为原子质量, r_i 为第 i 个原子的格点坐标, K_i 为第 i 配位数. 如果只考虑近邻相互作用, 并认为原子是在平衡位置微振动, 则 ν^2 与原子最近邻坐标数 (即最近邻配位数) K_n 的关系为

$$\nu^2 = \frac{K_n}{8\pi^2 mn} \varphi''(0), \quad (3)$$

式中 $\varphi''(0)$ 表示 $\varphi(r)$ 在 $\delta = r - r_0 = 0$ 处的二阶导数. n 维晶体的德拜温度与频率的关系为

$$\theta^2 = \left(\frac{n+2}{n} \right) \left(\frac{2\pi\hbar\nu}{k_B} \right)^2, \quad (4)$$

式中, k_B 为玻尔兹曼常数, $\hbar = h/2\pi$ 为普朗克常数. 对 (2) 式求二阶导数并代入 (3) 式, 将所得结果代入 (4) 式, 可得到如下方程:

$$\theta^2 + 8A'\epsilon\left(\frac{\theta}{T}\right)/k_B - 8A'\frac{D}{k_B} = 0. \quad (5)$$

解方程 (5) 求得近似解

$$\alpha(T) = A'\xi_0 \left\{ 1 + \left[1 + \frac{8D}{k_B A' \xi_0^2} \left(1 - \frac{k_B T}{4D} S_n(T) \right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (6)$$

这里，

$$\begin{aligned} \xi_0 &= \frac{4n^2}{K_n(n+1)}, \\ S_n(T) &= -\xi_0 \left(\frac{d\theta}{dT} \right)_v + \frac{8n}{K_n} \left[1 - \frac{T}{\theta} \left(\frac{d\theta}{dT} \right)_v \right] D_n \left(\frac{\theta}{T} \right), \\ A' &= K_R \left(\frac{n+2}{n} \right) \frac{K_n}{16} \frac{aK(b+1)}{(b-a)} \left(\frac{r_0}{l} \right)^{b+2}, \\ K_R &= \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \end{aligned}$$

其中 $D_n\left(\frac{\theta}{T}\right)$ 是 n 维德拜函数。对三维情况，则有

$$\alpha(T) = A'\xi_0 \left\{ 1 + \left[1 + \frac{8D}{k_B A' \xi_0^2} (1 - S_3(T)) \right]^{1/2} \right\}. \quad (7)$$

式中，

$$\begin{aligned} \xi_0 &= \frac{9}{K_3(N=\infty)}, \\ S_3(T) &= -\xi_0 \left(\frac{d\theta}{dT} \right)_v + \frac{24}{K_3} \left[1 - \frac{T}{\theta} \left(\frac{d\theta}{dT} \right)_v \right] D_3 \left(\frac{\theta}{T} \right), \\ A' &= \frac{5}{3} K_R \frac{K_3}{16} \frac{aK(b+1)}{(b-a)} \left(\frac{r_0}{l} \right)^{b+2}. \end{aligned}$$

这里 $K_3(N=\infty)$ 为块状晶体原子配位数，而 K_3 为纳米晶原子配位数。由 (7) 式看出，如果知道相互作用势的参量和具体结构，就可以求出德拜温度随温度的变化规律。

3. 直角形纳米晶的平均配位数及晶体体积和表面面积

设晶体是由同种原子构成，采用刚球模型，将原子视为钢球，原子数可变。为了求得 n 维晶体平均配位数 K_n ，我们先导出任一物理量的平均值 B_n 的公式。

先讨论一维情况，如图 1 所示的 N 个原子中，有 $N-2$ 个原子的近邻原子数为 2，有 2 个原子的近邻数为 1，设近邻原子数为 2 的原子的某物理量取值为 B ，而处于端点的原子的该量的取值为 B' ，则对于整个晶体，1 个原子该量的平均值为

$$B_1 = B - \frac{2}{N}(B - B'). \quad (8)$$

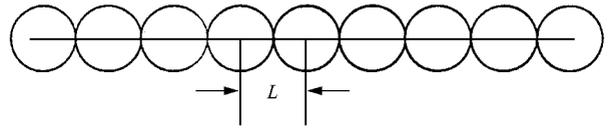


图 1 一维纳米晶示意图

现讨论二维直角格子。在图 2 所示的 N 个原子中，有 N_b 个处于底边， N_s 个处于侧边， $f = N_s/N_b$ 称为形状参量。将总原子数写为 $N = fN_b^2/\alpha_2$ ， α_2 称为微结构参量。易看出 α_2 与致密度 $K_y = \pi(l/2)^2/l^2 = \pi/4$ 的关系为 $\alpha_2 = \pi/4K_y$ 。设近邻原子数为 4 的 1 个原子的某物理量取值为 B ，而近邻原子数为 2 的 1 个原子的该量取值为 B' ，则对于整个晶体，1 个原子该量的平均值为

$$B_2 = B - \left(\frac{\alpha_2}{f} \right)^{1/2} \left[\frac{(f+1)}{2N^{1/2}} \right] \alpha(B - B'). \quad (9)$$

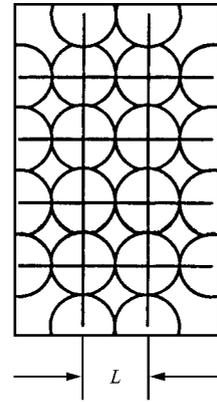


图 2 二维纳米晶示意图

对由 N 个原子组成的方形直角点阵，设有 N_b 个处于底边， N_s 个处于侧棱， $f = N_s/N_b$ 称为形状因子。几种形状纳米晶的形状因子如图 3 所示。将总原子数写为 $N = fN_b^3/\alpha_3$ ，称 α_3 为微结构参量，同样可验证 α_3 与三维致密度 K_y 之间满足 $\alpha_3 = \pi/6K_y$ 。设近邻数为 6 的 1 个原子某物理量的值为 B ，而近邻数为 4 的该量的值为 B' ，则对于整个晶体而言，1 个原子该量的平均值为

$$B_3 = B - \left(\frac{\alpha_3}{f} \right)^{2/3} \left[\frac{(2f+1)}{3N^{1/3}} \right] \alpha(B - B'). \quad (10)$$

比较 (8)–(10) 式，容易看出，对 n 维直角晶体，1 个原子该物理量的平均值为

$$B_n = B - \left(\frac{\alpha_n}{f} \right)^{(n-1)/n} \left[\frac{(n-1)f+1}{nN^{1/n}} \right] \alpha(B - B'). \quad (11)$$

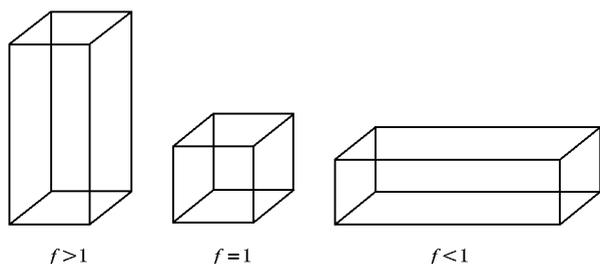


图 3 三种形状纳米晶的形状因子

设 n 维晶体 1 个原子平均配位数为 K_n 、体内 1 个原子配位数 K_n ，而表面 1 个原子配位数为 $K_n/2$ 。由 (11) 式，应有

$$K_n = K_n - \left(\frac{d_n}{f}\right)^{(n-1)n} \left[\frac{(n-1)f+1}{nN^{1/n}}\right] 2\left(K_n - \frac{K_n}{2}\right). \quad (12)$$

由 (12) 式可以看出，平均配位数是原子数 N 和形状参量 f 的函数。对三维晶体，有

$$K_3^*(N, f) = \frac{K_3}{K_3(N = \infty)} = 1 - \left(\frac{\alpha_3}{f}\right)^{2/3} \frac{(2f+1)}{3N^{1/3}}.$$

若令 $Z_s(f) = (2f+1)3f^{2/3}$ 称为形状函数，则

$$K_3^*(N, f) = 1 - Z_s(f) \frac{\alpha_3^2}{N^{1/3}}. \quad (13)$$

三维直角晶体的体积 V 、表面面积 A 及线度 d (即离得最远的两原子间距离) 分别为

$$\begin{aligned} V &= N_b^3 f c^3 = d_3 N l^3, \\ A &= 2N_b^2 (1+2f) c^2 \alpha_s \\ &= 6l^2 \alpha_s (N \alpha_3)^{2/3} Z_s(f), \\ d &= N_b (2+f^2)^{1/2} c \\ &= 3^{1/2} l \alpha_d (N d_3^{1/3}) Z_d(f), \end{aligned} \quad (14)$$

式中 α_s 和 α_d 分别是考虑到纳米晶的面和棱边上原子致密度的系数， c 是近邻原子中心间的距离，

$$Z_d(f) = f^{-1/3} [(2+f^2)3]^{1/2}.$$

令 $d^* = d/l$ ，可将 (12) (13) 式写为

$$K_3^*(d, f) = 1 - 3^{1/2} L_d \alpha_3 / d^*. \quad (15)$$

这里

$$L_d(f) = Z_s(f) Z_d(f) = \frac{(2f+1)}{3f} \left(\frac{2+f^2}{3}\right)^{1/2}.$$

由 (14) 和 (15) 式可以看出，直角形纳米晶的体积 V 、表面积 A 和平均配位数均是形状因子和线度的函数。

4. 纳米晶的表面能

由热力学公式

$dF(T, V, N, A) = -SdT - pdV + \mu dN + \sigma dA$ ，
得到表面能

$$\alpha(N, V, T) = \left(\frac{dF}{dA}\right)_{N, V, T}. \quad (16)$$

由于直角形纳米晶表面能与平均配位数 K_3^* 有关，而 K_3^* 又与形状因子 f 有关，可将 (16) 式写为

$$\alpha(N, V, T) = \left(\frac{dF}{dK_3^*}\right)_{N, V, T} \left[\left(\frac{dK_3^*}{df}\right)_{\alpha_3, N} / \left(\frac{dA}{df}\right)_{\alpha, N} \right]. \quad (17)$$

文献 8 给出在 (1) 式所示相互作用势作用下直角形纳米晶的自由能为

$$\begin{aligned} \frac{F}{Nk_B K_3(N = \infty)} &= \frac{K_3^*(N, f) D}{2} U(R) + 3 \frac{\theta}{K_3(N = \infty)} \\ &\times \left\{ 0.5 + \frac{T}{\theta} \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right\}. \end{aligned} \quad (18)$$

这里

$$\begin{aligned} U(R) &= \frac{(aR^b - bR^a)}{b - a}, \\ R &= \frac{r_0}{l}. \end{aligned}$$

由 (1) (5) (13) (14) (17) (18) 式得到

$$\begin{aligned} \alpha(N, V, T) &= - \frac{K_3(N = \infty)}{12l^3 \alpha_s} \\ &\times \left\{ DU(R) + 3k_B \frac{\theta}{K_3(N, f)} E\left(\frac{\theta}{T}\right) \right. \\ &\times \left. \left[\frac{\theta_0}{\theta_0 + A^1 \xi_0} \right] \vartheta\left(\frac{T}{\theta_0}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (19)$$

这里，

$$\begin{aligned} E\left(\frac{\theta}{T}\right) &= 0.5 + \frac{1}{e^{\theta/T} - 1}, \\ \vartheta\left(\frac{T}{\theta_0}\right) &= 1 - \frac{T}{\theta_0} \frac{d \ln S(T/\theta_0)}{d(T/\theta_0)}, \end{aligned}$$

其中 θ_0 是 $T = 0$ K 时的德拜温度。温度不太低 ($T > 0.3\theta_0$) 时， $E(\theta/T) \approx T/\theta_0$ ， $\beta(T/\theta_0) \approx 1$ (19) 式可简化为

$$\alpha(T, R, N) = - \frac{K_3(N = \infty)}{12l^2 \alpha_s} \left\{ DU(R) + \frac{3k_B T}{K_3^*(N, f)} \right\}. \quad (20)$$

由 (20) 式求得

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_v = - \frac{K_3(N = \infty) k_B}{4l^2 \alpha_s K_3^*(N, f)}, \quad (21)$$

5. 形状和线度对纳米晶表面能的影响

文献 7 给出 A_r 等晶体的原子相互作用势为

L-J势,

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (22)$$

考虑到它是面心立方结构,可由(22)式并结合具体的结构求出1个原子的平均作用势

$$\varphi(r) = \frac{\sum u(r_{ij})}{N}.$$

将它写为(1)式的形式,求出 a, b, D 和 r_0 的值,再由文献[9]给出的晶体的常数值,可求出最近邻原子间距离 l , 计算得到的 a, b, D, r_0, l 以及实验给出 θ_0 的值见表1.

表1 Ne和Ar纳米晶体的各参数值

	$\epsilon/10^{-23}\text{J}$	l/nm	r_0/nm	a	b	$\frac{D}{k_B}/\text{K}$	θ_0/K
Ne	50	0.313	0.3019	6	12	49.847	74.6
Ar	167	0.376	0.3707	6	12	170.068	93.3

面上致密度系数 $\alpha_s = 1$, 块状晶体内一个原子配位数 $K_3(N = \infty) = 12$, 一个 Ar 原子的质量 m 为 $1.3 \times 10^{-25} \text{ kg}$, 由(20)和(21)式将得到 Ar 的表面能 σ 和表面能的温度系数 $d\sigma/dT$ 随温度 T 、形状因子 f 和粒子数 N 的变化规律. 图4给出 Ar 纳米晶在温度为 10 K 情况下粒子的表面能随粒子总数 N 和形状因子 f 的变化. 从图4可以看出, 给定形状因子情

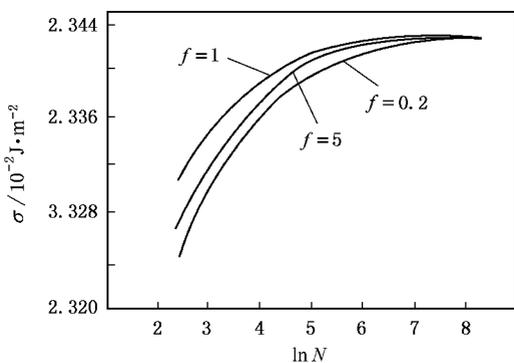


图4 $T = 10 \text{ K}$ 时 Ar 纳米晶表面能随粒子数和形状因子的变化

况下, 晶粒表面能随粒子数增加而增大; 当粒子数 N 较少(例如 $N < 1000$, 即 $\ln N < 6.9$) 时, 表面能随粒子数增加而较快地增大; 而粒子数较多时(如 $N > 1000$) 表面能变化十分缓慢, 几乎为常数. 由图4还可看出: 在相同温度和相同粒子数情况下, 在各种形状的纳米晶中, 立方体状(即 $f = 1$) 的纳米晶表面能要大于针状($f > 1$) 或扁平状($f < 1$) 的纳米晶表面能.

图5给出立方体状($f = 1$) 的纳米晶的表面能随粒子数的对数和温度的变化. 由(24)式和图5可知, 温度较低时, 纳米晶的表面能较大.

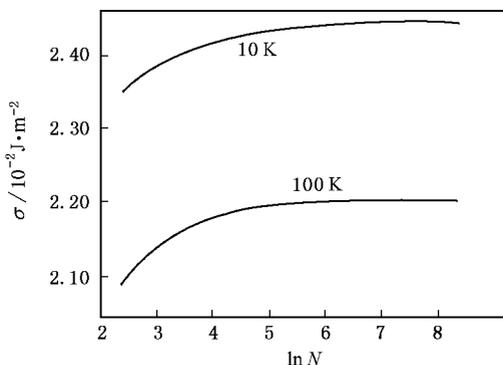


图5 $f = 1$ 情况下 Ar 纳米晶表面能随温度和粒子数的变化

6. 结 论

(1) 直角形纳米晶的平均配位数是原子和形状参数的函数, 其具体关系由(13)式表示. (2) 晶体的德拜温度与温度 T 有关, 也与原子相互作用势的具体形式有关, 具体关系由(7)式表示. (3) 形状因子和原子数对直角形纳米晶的表面能有重要影响: 给定形状因子时其表面能随粒子数增大而增大, 当粒子数较小($N < 1000$) 时变化较快, 而粒子数较大时, 变化十分缓慢. 给定粒子数时, 在各种形状的直角形纳米晶中, 以立方体状纳米晶的表面能最大. (4) 纳米晶的表面能随温度 T 升高而降低.

[1] Zhang J M, Xu K W, Ma F 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1993 (in Chinese) 张建民、徐可为、马 飞 2003 物理学报 **52** 1993]
 [2] Zhang J M, Xin H, Wei X M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 237 (in Chinese) 张建民、辛 红、魏秀梅 2005 物理学报 **54** 237]
 [3] Den Z J 1993 *Superpartical and Fractal* (Chongqing: Southwest China Normal University Press) p240 (in Chinese) 邓昭镜 1993 超微粒与分形 重庆: 西南师范大学出版社 第 240 页]

[4] Li J, Liu C Y, Liang Y P 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 1876 (in Chinese) 李 建、刘存业、梁一平 1994 物理学报 **43** 1876]
 [5] Gradecik H T, Gercigorov L K 1989 *Solid Phys.* **31** 13 (in Russian)
 [6] Zheng R L, Liang Y P 1997 *Chin. J. Mater. Res.* **11** 37 (in Chinese) 郑瑞伦、梁一平 1997 材料研究学报 **11** 37]
 [7] Magomedov M H 1987 *Phys. Chem. Mag.* **61** 1003 (in Russian)

[8] Magomedov M H 1988 *Phys. Chem. Mag.* **62** 58 (in Russian)

York : John Wiley & Sons Inc.) p125

[9] Kittel C 1956 *Introduction to Solid State Physics* (2nd ed) (New

The influence of shape and atomicity on the surface energy of nanocrystal

Zheng Rui-Lun¹⁾ Tao Ye²⁾

1 *School of Physics , Southwest University , Chongqing 400715 , China)*

2 *Department of Physics , Fuling Normal College , Chongqing 708003 , China)*

(Received 8 July 2005 ; revised manuscript received 13 December 2005)

Abstract

The relation of Debye temperature with the interaction potential of atoms , the relation of the mean coordination number with the shape and atomicity are deduced . Through applying the theory of statistical physics , the variation law of the surface energy of rectangular nanocrystals along with the temperature , atomicity and shape is obtained , and taking Ar nanocrystal as an example , the influence of shape and atomicity on the surface energy of the nanocrystal is discussed .

Keywords : nanocrystal , surface energy , shape and linearity

PACC : 6150C