

05  
**О вычислении размерных зависимостей параметров фазового перехода кристалл–жидкость**

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
 367030 Махачкала, Россия  
 e-mail: mahmag4@mail.ru

(Поступило в Редакцию 18 апреля 2013 г. В окончательной редакции 20 сентября 2013 г.)

Предложен сравнительно простой метод расчета размерных зависимостей скрытой теплоты, скачков объема и межфазной поверхностной энергии при фазовом переходе кристалл–жидкость, исходя из эксперимента (реального или численного) размерных зависимостей температуры плавления и температуры начала кристаллизации. Метод апробирован на основе данных численного моделирования для наночастиц меди, золота, алюминия и никеля и на основе экспериментальных данных для олова.

**Введение**

Как известно [1,2], при уменьшении размера наночастицы (нанокристалла или нанокაпли) со свободной поверхностью параметры фазового перехода кристалл–жидкость (ФПК–Ж) в ней изменяются. При уменьшении числа атомов ( $N$ ) в наночастице уменьшаются как температура плавления ( $T_m$ ), так и температура начала кристаллизации ( $T_N < T_m$ ), уменьшается скачок удельной (на атом) энтропии ( $\Delta s$ ) и величина  $\Delta h = T_m \Delta s$  — удельная скрытая теплота ФПК–Ж. Причем нормированная зависимость  $\Delta s^* = \Delta s(N)/\Delta s(\infty)$  уменьшается при уменьшении  $N$  намного заметнее, чем уменьшаются функции  $T_m^* = T_m(N)/T_m(\infty)$  и  $T_N^* = T_N(N)/T_N(\infty)$ . Поэтому функция  $\Delta h^* = \Delta h(N)/\Delta h(\infty)$  уменьшается заметнее, чем зависимость  $\Delta s^*(N)$ , а при некотором значении числа атомов ( $N_0$ ) обе эти функции становятся равными нулю:  $\Delta s^*(N_0) = \Delta h^*(N_0) = 0$ .

Как было показано в [2], в наночастице такого размера исчезает скачок удельного объема ФПК–Ж:  $\Delta v(N_0) = 0$ , достигается равенство удельных (на единицу площади) поверхностных энергий  $\Delta \sigma = \sigma(s) - \sigma(l) = 0$  и исчезает гистерезис ФПК–Ж  $T_N(N_0) = T_m(N_0) > 0$  К.

Таким образом, при  $N \leq N_0$  различие фаз исчезает и ФПК–Ж здесь уже невозможен, ибо для такого кластера термодинамическое понятие фазы уже не применимо. Например, для наночастицы меди, имеющей в твердой фазе гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру, было получено методом экстраполяции на ноль функций  $\Delta s^*(N)$  и  $\Delta h^*(N)$ :  $N_0 = 54$  [2], по пересечению функций  $T_N(N)$  и  $T_m(N)$ :  $N_0 = 49-309$  [2],  $N_0 = 125-130$  [3],  $N_0 = 65-80$  [4].

Но если в работах [3,4] использовались численные методы молекулярной динамики и Монте-Карло, то в работе [2] эти оценки были получены на основе аналитической модели нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьруемой формой поверхности (RP-модель) [5]. Это позволило изучить изменение данных зависимостей не только при изоморфном (при одинаковой форме поверхности) уменьшении  $N$ ,

но и при изомерном (при постоянном  $N$ ) изменении формы нанокристалла. Как было показано в [2], чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб), тем больше величина  $N_0$ , и тем заметнее убывают при  $N \rightarrow N_0$  как функции  $T_m(N)^*$  и  $T_N(N)^*$ , так и скачки свойств при ФПК–Ж:  $\Delta s^*$ ,  $\Delta h^*$ ,  $\Delta v^*$  и  $\Delta \sigma^*$ .

Но экспериментально наиболее легко и сравнительно точно измеряются размерные зависимости  $T_m(N)$  и  $T_N(N)$ . Измерить размерные зависимости для функций  $\Delta h$ ,  $\Delta v$  и  $\Delta \sigma$  намного труднее и для многих тугоплавких металлов они до сих пор не известны. Вместе с тем изучение процессов зародышеобразования при ФПК–Ж нуждается в этих зависимостях. В связи с этим в настоящей работе предложен сравнительно простой метод расчета размерных зависимостей для  $\Delta h$ ,  $\Delta v$  и  $\Delta \sigma$ , исходя из полученных в работе [2] формул, и известных из эксперимента (реального или численного) зависимостей  $T_m$  и  $T_N$  от размера наночастицы.

**Метод расчета для зависимостей от числа атомов в наночастице**

Как было показано в [1–3], для функций  $T_m(N^{-1/3})$  и  $T_N(N^{-1/3})$  с хорошей точностью можно (по крайней мере, при  $N \gg N_0$ ) использовать линейные зависимости вида:

$$T_m = A_m - B_m N^{-1/3}, \quad T_N = A_N - B_N N^{-1/3}. \quad (1)$$

Используя данные, полученные в [3,4,6], были определены значения коэффициентов в линейных зависимостях (1) для наночастиц меди, золота, алюминия и никеля, которые представлены в табл. 1. Отметим, что все эти вещества в твердой фазе имеют ГЦК-структуру.

Исходя из полученных коэффициентов, можно вычислить следующие параметры:  $T_N(N = \infty)$  — температура начала кристаллизации для массивного кристалла,  $N_0$  — число атомов в кластере, при котором пересекаются

**Таблица 1.** Коэффициенты в линейной зависимости (1) для  $T_m$  (первая строка) и  $T_N$ ,  $R_{\text{cor}}$  — коэффициент достоверности линейной аппроксимации (1) для данных из [3,4], значения  $N_0$  из (2) и из оценок в [3,4,6], отношение первых коэффициентов в (1) и экспериментальная оценка отношения температуры начала кристаллизации к температуре плавления для массивного кристалла,  $T_0$  — рассчитанная из (3) минимальная температура, где исчезает ФПК–Ж

Вещество $T_m$ , К [8]	A, К	B, К	$R_{\text{cor}}$	B/A	$N_0$ из (2)	$N_0$	$A_N/A_m$	$T_N(\infty)/T_m(\infty)$	$T_0$ , К
Cu 1356	1354.31122	2966.27744	0.9871	2.19025	71	65–80 [4]	0.7055	0.826 [7, стр. 364]	637
	955.51536	1315.63145	0.9031	1.37688				0.796 [8, стр. 131]	
Au 1336	1320.75 [3]	3018.75		2.28563	125	125–130 [3]	0.5836	0.666 [8, стр. 189]	717
	770.75 [3]	268.75		0.34869					
Al 933	1595.75455	3327.07697	0.9927	2.08496	56	53 [4]	0.7435	0.828 [7, стр. 364]	725
	1186.45653	1760.0917	0.9843	1.48349				0.667 [8, стр. 189]	
Ni 1726	1113.55753	2306.66506	0.9767	2.07144	65	113 [4]	0.7707	0.860 [7, стр. 364]	540
	858.22569	1278.67191	0.9112	1.48990					
Cu 1356	1631.75 [6]	3843.75		2.3556	160	150–140 [6]	0.7388	0.815 [7, стр. 364]	925
	1205.5 [6]	1527.5		1.2671				0.728 [8, стр. 124]	

зависимости (1) для температур плавления и кристаллизации, отношение температуры начала кристаллизации к температуре плавления массивного кристалла,  $T_0$  — минимальная температура, где исчезает ФПК–Ж:

$$T_N(\infty) = \lim_{N^{-1/3} \rightarrow 0} T_N(N^{-1/3}) = A_N,$$

$$N_0 = \text{INT} \left[ \left( \frac{B_m - B_N}{A_m - A_N} \right)^3 \right], \quad (2)$$

$$\frac{T_N(\infty)}{T_m(\infty)} = \frac{A_N}{A_m}, \quad T_0 = T_m(N_0^{-1/3}) = T_N(N_0^{-1/3}), \quad (3)$$

где функция  $\text{INT}[X]$  округляет  $X$  до целого значения, ибо  $N$  — величина целочисленная.

Из табл. 1 видно, что рассчитанные таким образом значения  $N_0$  и  $T_N(\infty)/T_m(\infty)$  хорошо согласуются с оценками, известными из работ [3–8], что указывает на корректность предложенного здесь метода расчета.

Используя полученные зависимости, можно рассчитать размерную зависимость скрытой теплоты ФПК–Ж. Как было показано в [2], для нормированной размерной зависимости  $\Delta h(N)$  можно использовать выражение

$$\Delta h^* = \frac{\Delta h(N)}{\Delta h(\infty)} = T_m^* \left\{ 1 - \left( \frac{3}{2} \right) \frac{k_b}{\Delta s(\infty)} \times \left[ \frac{1}{T_m^*} - \frac{1}{T_N^*} - \ln \left( \frac{T_m^*}{T_N^*} \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

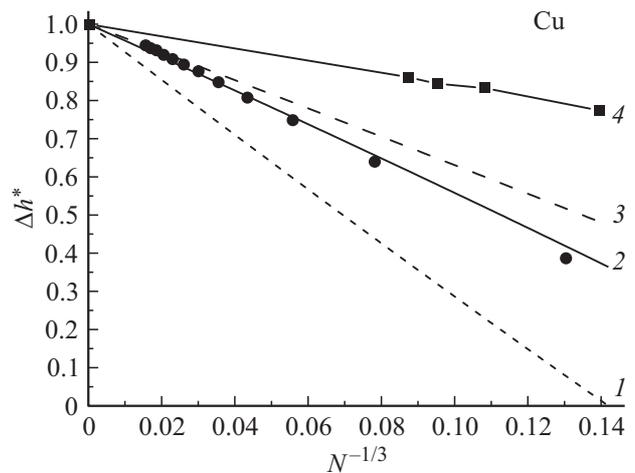
где  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $\Delta h(\infty)$  и  $\Delta s(\infty) = \Delta h(\infty)/T_m(\infty)$  — скрытая теплота ФПК–Ж и скачок энтропии при ФПК–Ж в макрокристалле, для которой получено  $\Delta s(\infty)/k_b = 1.155$  — для Cu [1], 1.128 — для Au [9], 1.39 — для Al [9], 1.219 — для Ni [9].

Для нормированных зависимостей температур плавления и начала кристаллизации можно в соответствии с (1) принять следующие выражения:

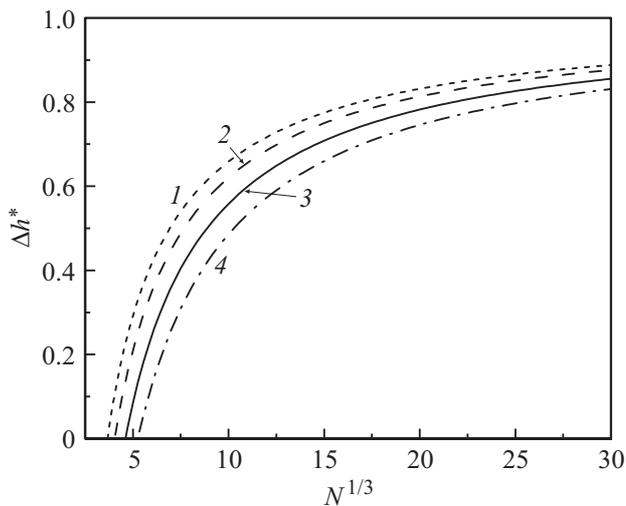
$$T_m^* = \frac{T_m(N)}{T_m(\infty)} = 1 - \frac{B_m}{A_m} N^{-1/3},$$

$$T_N^* = \frac{T_N(N)}{T_N(\infty)} = 1 - \frac{B_N}{A_N} N^{-1/3}. \quad (5)$$

Используя полученные результаты, была рассчитана зависимость функции  $\Delta h^*$  от аргумента  $N^{-1/3}$  для наночастиц меди, показанная на рис. 1. Как видно из



**Рис. 1.** Зависимость нормированной скрытой теплоты ФПК–Ж от  $N^{-1/3}$  для наночастиц меди. Точки — результаты, полученные в [1] методом молекулярной динамики: 1 — зависимость, рассчитанная из данных работы [3], 2 — расчет по зависимостям работы [4], 3 — расчетная зависимость из работы [2], квадраты и линия 4 — результаты из работы [10].



**Рис. 2.** Зависимость нормированной скрытой теплоты ФПК–Ж от  $N^{1/3}$  для наночастиц алюминия (1), золота (2), меди (3) и никеля (4). Данные функции становятся равными нулю в кластере и  $N_0$  атомов, где ФПК–Ж уже невозможен. Значения  $N_0$  представлены в табл. 1.

рис. 1, зависимость, полученная из данных работы [4], лучше согласуется с расчетами из [1], чем зависимость, полученная в [2], и чем зависимость, рассчитанная из данных работы [3]. Отметим, что это расхождение может быть обусловлено тем, что в [3] изучалась кристаллизация наночастицы меди в нанокристалл с икосаэдрической структурой, ибо методом молекулярной динамики не удалось кристаллизовать наночастицу меди сразу в ГЦК-структуру. Относительно зависимости из [2] отметим, что там зависимость  $T_N(N)$  для наночастицы бралась в упрощенном виде из-за отсутствия данных для более точного определения этой зависимости.

На рис. 1 представлены также и результаты из работы [10], полученные методом Монте-Карло по величине скачка потенциальной части внутренней энергии вблизи точки ФПК–Ж. Как видно из рис. 1, полученные в [10] результаты сильно расходятся с результатами работ [1,3].

На рис. 2 представлена зависимость величины  $\Delta h^*$  от относительного линейного размера ( $N^{1/3}$ ) для наночастиц меди, золота, алюминия и никеля, рассчитанная с использованием данных, полученных методом Монте-Карло для Cu, Au и Al в работе [4] и методом молекулярной динамики для Ni в [6]. Легко видеть, что наиболее заметные изменения  $\Delta h^*$  происходят при  $N < 800$ .

Отметим, что здесь мы ограничиваемся рассмотрением наночастиц таких размеров, для которых применимо понятие формы, и для которых также справедливо термодинамическое описание состояния фазы.

Согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса, удельная теплота плавления и скачок удельного объема при

плавлении ( $\Delta v$ ) связаны соотношением [2]

$$\Delta v = \left( \frac{dT_m}{dP} \right) \frac{\Delta h}{T_m} = \left[ \frac{d \ln(T_m)}{dP} \right] \Delta h$$

или

$$\Delta v^* = \left[ \frac{d \ln(T_m)}{dP} \right]^* \Delta h^*, \quad (6)$$

где  $P$  — давление, функция со звездочкой, как и ранее, означает величину данной функции, нормированную на ее значение для макрокристалла  $X^* = X(N, f)/X(N = \infty)$ .

Как было показано в [2], в рамках PR-модели можно получить

$$\left[ \frac{d \ln(T_m)}{dP} \right]^* = 1 + \left\{ \frac{d \ln[k_n(s)^*]}{dP} \right\} / \left\{ \frac{d \ln[T_m(\infty)]}{dP} \right\}, \quad (7)$$

где  $k_n(s)^*$  — нормированное среднее значение первого координационного числа для твердой фазы при ФПК–Ж:

$$k_n(N, f)^* = \frac{k_n(N, f)}{k_n(N = \infty)} = 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}.$$

Здесь  $k_n(N, f)$  — среднее (по всему нанокристаллу) значение первого координационного числа,  $\alpha = \pi/(6k_p)$  — параметр структуры,  $k_p$  — коэффициент упаковки структуры,  $f = N_{ps}/N_{po}$  — это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре  $N_{ps}$  к числу атомов на ребре квадратного основания  $N_{po}$  параллелепипеда,  $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$  — функция формы, которая достигает минимума, равного единице при  $f = 1$ , т.е. для наиболее энергетически устойчивой (для PR-модели) кубической формы параллелепипеда. Для пластинчатых ( $f < 1$ ) или стержневидных ( $f > 1$ ) форм поверхности имеем  $Z_s(f \neq 1) > 1$ .

Если кристаллическая структура и форма поверхности нанокристалла на линии ФПК–Ж не меняются с давлением ( $k_p$  и  $f$  — постоянные), то второе слагаемое в (7) исчезает, и выражение (6) упрощается к виду  $\Delta v^* = \Delta h^*$ . Это позволяет использовать для размерной зависимости скачка удельного объема при ФПК–Ж размерную зависимость из (4).

Так как в кластере из  $N_0$  атомов достигается равенство удельных (на единицу площади) поверхностных энергий:  $\sigma(s) = \sigma(l) > 0$ , то межфазная поверхностная энергия должна обращаться в нуль:  $\sigma_{sl} = \sigma(s) - \sigma(l) = 0$ . Поэтому для размерной зависимости межфазной энергии можно использовать выражение:  $\sigma_{sl}^* = (\Delta h^*)^t$ , где  $t$  — подгоночная постоянная.

Отметим, что, как показано в [2], чем больше форма нанокристаллов отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб), тем больше величина  $N_0$ , и тем заметнее убывают при  $N \rightarrow N_0$  функции  $\Delta h^*$ ,  $\Delta v^*$  и  $\sigma_{sl}^*$ .

### Метод расчета для зависимостей от радиуса наночастицы

В экспериментах часто определяют зависимость функций  $T_m$  и  $T_N$  от  $r$  — радиуса наночастицы. Очевидно, что при уменьшении размера наночастицы заметно возрастают как поверхностное давление, так и коэффициент теплового расширения, что может исказить линейность зависимостей (1) для функций  $T_m(r^{-1})$  и  $T_N(r^{-1})$ . Поэтому можно (по крайней мере, при  $r \gg r_0$ ) использовать зависимости вида

$$T_m = A_m - B'_m r^{-1} - C_m r^{-2}, \quad T_N = A_N - B'_N r^{-1} - C_N r^{-2}. \quad (8)$$

Эти функции пересекаются в точке  $r_0$ , в которой должно выполняться равенство  $\Delta h = 0$ .

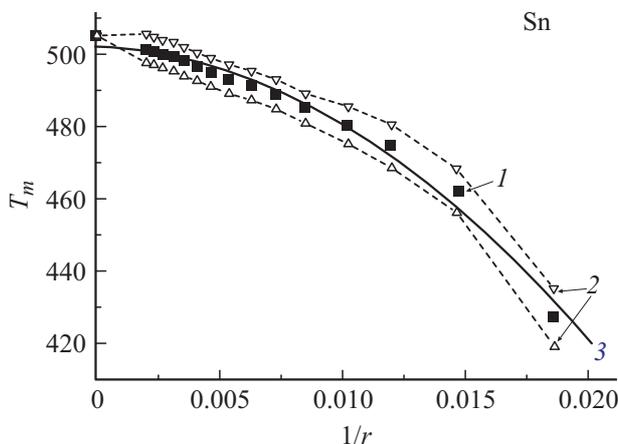
Если известны значения  $A_m, B'_m, C_m, r_0, A_N/A_m = T_N(\infty)/T_m(\infty)$  и  $C_N$ , то из (8) можно найти величину  $B'_N$

$$\frac{B'_N}{B'_m} = \left[ 1 - r_0 \frac{A_m}{B'_m} \left( 1 - \frac{A_N}{A_m} \right) + \frac{(C_m - C_N)}{r_0 B'_m} \right]. \quad (9)$$

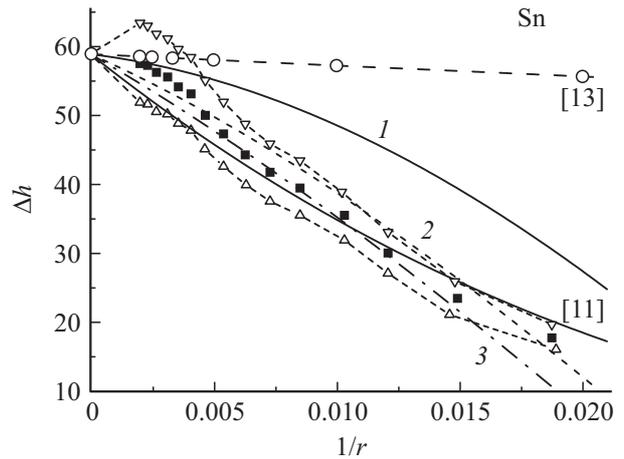
На рис. 3 показана зависимость  $T_m(r^{-1})$  для нанокристаллов олова ( $T_m(r = \infty) = 505.15$  К), экспериментально полученная в работе [11]. Там же показана аппроксимация (с коэффициентом достоверности  $R_{cor} = 0.98651$ ) экспериментальных данных квадратичным полиномом вида

$$T_m = 502.13036 - 284.91639/r - 189350.88354/r^2, \quad (10)$$

где температура дана в К, а радиус нанокристалла в  $\text{\AA} = 10^{-10}$  м.



**Рис. 3.** Зависимость температуры плавления (в К) от  $r^{-1}$  (в  $\text{\AA}^{-1}$ ) для нанокристаллов олова. Символы указывают экспериментальные данные (■ — 1) и область погрешности их измерения ( $\Delta$  и штриховая линия — 2) в работе [11], 3 — аппроксимация экспериментальных данных (с коэффициентом достоверности  $R_{cor} = 0.98651$ ) квадратичным полиномом (10).



**Рис. 4.** Зависимость скрытой теплоты ФПК–Ж (в  $\text{J/g}$ ) от  $r^{-1}$  (в  $\text{\AA}^{-1}$ ) для нанокристаллов олова. Символы указывают экспериментальные данные (■) и область погрешности их измерения ( $\Delta$  и штриховая линия) из работы [11]. Сплошная толстая линия — аппроксимация экспериментальных данных зависимостью (15), предложенной в [11] при  $\Delta h(r = \infty) = 58.9$   $\text{J/g}$ . Кривые 1–3 — расчет с использованием значений № 1, 2, 3 из табл. 2 при  $\Delta s(\infty)/k_b = 1.67$ . Верхняя штриховая линия с кружками — теоретические результаты из работы [13].

Отметим, что в работе [11] была предложена зависимость вида

$$T_m = 505.15 - 782 \left[ \frac{48}{15.8(r - 18)} - \frac{1}{r} \right]. \quad (11)$$

В дальнейшем в работе [12] была сделана попытка улучшить зависимость (11) и было предложено две зависимости следующего вида:

$$T_m = 505.15 - 376 \left[ \frac{79.8}{15.8(r - 23)} - \frac{1}{r} \right], \quad (12)$$

$$T_m = 505.15 - 376 \left[ \frac{80}{15.8(r - 27)} - \frac{1}{r} \right]. \quad (13)$$

Но зависимости (11)–(13) имеют существенный недостаток: они содержат точку расходимости, которую физически трудно объяснить и что делает зависимости (11)–(13) неудобными для приложений. Поэтому мы используем (10).

В нормированном (на  $A_m = 502.13036$  К) виде зависимость (10) имеет вид

$$T_m^* = 1 - 0.5674/r - 377.0952/r^2. \quad (14)$$

На рис. 4 показана зависимость  $\Delta h(r^{-1})$  для нанокристаллов олова ( $\Delta h(r = \infty) = 58.9$   $\text{J/g} = 6992.019$   $\text{J/mol}$ ), экспериментально полученная в работе [11]. Там же показана аппроксимация этих данных зависимостью, предложенной в [11]:

$$\Delta h^* \approx \left( 1 - \frac{16}{r} \right)^3. \quad (15)$$

**Таблица 2.** Температура начала кристаллизации, известная из [8], и рассчитанные по формуле (16) значения коэффициента  $B'_N$  из зависимости (8) для  $T_N(r^{-1})$  при  $r_0 = 48 \text{ \AA}$  и при допущении  $C_N = 0$

№	$T_N(\infty)$ , К	$1 - T_N(\infty)/T_m(\infty)$	$B'_N$ , К · Å	$B'_N/A_N$
1	390 [8, стр. 124]	0.228	-1265.6	-3.245
2	321 [8, стр. 124]	0.364	-4543.85	-14.155
3	399 [8, стр. 189]	0.406	-5555.87	-18.520

При  $r \gg 16 \text{ \AA}$  зависимость (15) можно преобразовать в линейную форму  $\Delta h^* \approx 1 - 48/r$ , откуда для  $r_0$  — радиуса наночастицы олова, где скрытая теплота ФПК–Ж становится равной нулю, можно принять  $r_0 = 48 \text{ \AA}$ .

Ввиду отсутствия информации для определения величины  $C_N$ , допустим, что зависимость  $T_N(r^{-1})$  имеет линейный вид, т.е. допустим, что  $C_N = 0$ . Тогда из (9), (10) можно получить для расчета коэффициента  $B'_N$  (в единицах [К · Å]) выражение вида

$$B'_N = 284.91639 \left[ 14.8455 - 84.5964 \left( 1 - \frac{A_N}{A_m} \right) \right]. \quad (16)$$

Известная из литературы величина  $T_N(\infty) = A_N$  изменяется в широком интервале: для капель диаметром  $(1-100) \cdot 10^4 \text{ \AA}$  было получено [8]  $T_N(\infty) = 321-390 \text{ К}$ . Для капель диаметром  $10-1000 \text{ \AA}$  минимальное значение равно [8]  $T_N(\infty) = 300 \text{ К}$ . Подставляя эти значения в (16), были получены отрицательные значения коэффициента  $B'_N$  (табл. 2), что указывает на возрастание используемой здесь линейной зависимости  $T_N(r^{-1})$ . Возрастание функция  $T_N^*$  при уменьшении размера наночастицы можно объяснить возрастанием поверхностного давления Лапласа. Реальная зависимость  $T_N(r^{-1})$  должна быть гораздо сложнее, чем использованная здесь (в качестве первого приближения) линейная функция.

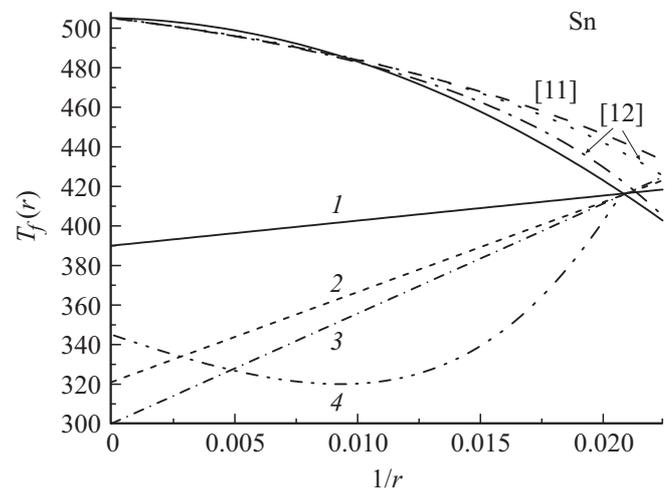
Используя полученные для зависимостей (8) коэффициенты и подставляя функции (8) в формулу (4), были рассчитаны размерные зависимости скрытой теплоты ФПК–Ж при  $\Delta s(\infty)/k_b = 1.67$ . На рис. 4 кривые 1–3 показывают расчетные зависимости, полученные с использованием значений № 1–3 из табл. 2. Легко видеть, что кривая 3 лежит ближе к экспериментальным точкам, чем предложенная в работе [11] зависимость (15). Полученные в работе [13] для олова теоретические результаты сильно расходятся с экспериментальными данными из [11].

На рис. 5 представлены квадратичная зависимость для температуры плавления (10) и три линейные зависимости для температуры кристаллизации, полученные при использовании коэффициентов из табл. 2. Эти три прямые линии пересекаются с зависимостью (10) при  $r = 48 \text{ \AA}$ , где  $T_0 = 416 \text{ К}$ . Так же на рис. 5 показаны: зависимость (11), предложенная в работе [11], и зависимости (12) и (13), полученные для олова в работе [12].

Как видно из рис. 5, квадратичная зависимость (10) лежит ближе к зависимостям из работы [12].

На рис. 5 кривой 4 схематично показано реальное поведение размерной зависимости температуры начала кристаллизации:  $T_N(r^{-1})$ , которое должно быть, если не использовать предположения о линейности функции  $T_N(r^{-1})$ , т.е. если не принимать для  $T_N(r^{-1})$  в (8) допущения  $C_N = 0$ .

Относительно  $r_0$ , полученного для олова радиуса наночастицы, где величина скрытой теплоты ФПК–Ж исчезает, можно сказать следующее. В работе [11] этой точки достигнуто не было. Подгонка экспериментальных данных под кубичную зависимость дало значение (см. (15))  $r_0 \approx 16 \text{ \AA}$ . Учитывая, что при  $r \gg 16 \text{ \AA}$  зависимость (15) преобразуется в линейную, мы здесь использовали  $r_0 = 48 \text{ \AA}$ . Отметим, что в [12] путем подгонки экспериментальных данных по зависимости  $T_m(r)$  было получено  $r_0 = 23 \text{ \AA}$  для (12) и  $r_0 = 27 \text{ \AA}$  для (13). То есть эта величина меняется в зависимости от того, какую функцию используют для ее расчета. Экстраполяция экспериментальных размерных зависимостей (измеренных при  $r \gg r_0$ ) на малые размеры с целью оценки  $r_0$  может приводить к неправильным выводам. Например, во многих работах для аппроксимации экспериментальных данных по температуре плавления используют зависимость  $T_m = A_m - B'_m r^{-1}$ . Отсюда делается вывод, что при радиусе  $r < r_x = B'_m/A_m$  наночастица всегда жидкая, ибо из использованной зависимости следует  $T_m(r_x) = 0 \text{ К}$ . На самом деле  $r_x$  это всего лишь



**Рис. 5.** Зависимость температур ФПК–Ж (в К) от  $r^{-1}$  (в  $\text{\AA}^{-1}$ ) для наночастиц олова. Спадающие с ростом  $r^{-1}$  линии — это температуры плавления: сплошная линия — аппроксимация (10), штриховая линия — зависимость (11) из [11], пунктирная линия и штрихпунктир — зависимости (12) и (13) из [12]. Возрастающие с ростом  $r^{-1}$  линии — это зависимости для температуры начала кристаллизации, полученные в линейном приближении ( $C_N = 0$ ): 1–3 — расчет с использованием значений № 1, 2, 3 из табл. 2 при  $\Delta s(\infty)/k_b = 1.67$ . Кривая 4 — схематичное изображение реального поведения функции  $T_N(r^{-1})$ , если не использовать допущения  $C_N = 0$ .

подгоночный параметр в линейной зависимости и не имеет того физического смысла, который ему пытаются приписать. Как было показано в [2], ФПК–Ж исчезает в точке  $r_0$ , где пересекаются зависимости  $T_m(r)$  и  $T_N(r)$ , и скрытая теплота ФПК–Ж становится равной нулю. Здесь при расчете  $r_0$  мы использовали линейные или квадратичные аппроксимации размерных зависимостей. Тем самым мы внесли в вычисление  $r_0$  определенную погрешность. Поэтому здесь численное значение  $r_0$  играет роль подгоночного параметра, используемого (при  $r \gg r_0$ ) для расчета одних размерных зависимостей через другие. Для более точного вычисления  $r_0$  необходимо брать более реальную аппроксимацию функции  $T_N(r)$ .

В любом случае необходимо признать, что из представленных здесь и в работах [1–4,6,10] результатов следует, что для любого однокомпонентного вещества существует определенный размер наночастицы, где скрытая теплота ФПК–Ж становится равной нулю и где исчезает различие фаз. Легко понять, что в этой точке межфазная поверхностная энергия должна исчезать  $\sigma_{sl} = 0$ . К сожалению, не все предлагаемые в различных работах размерные зависимости для функции  $\sigma_{sl}^* = \sigma_{sl}(r)/\sigma_{sl}(\infty)$  удовлетворяют этому физически обоснованному требованию. Например, в работе [14] для однокомпонентных металлических наночастиц было получено

$$\sigma_{sl}^* = 1 - r_z^{-1} + (1/3)r_z^{-2}, \quad (17)$$

где  $r_z = r/\Delta z_{SL}$ ,  $\Delta z_{SL}$  — толщина межфазного слоя на границе твердое тело–жидкость.

Легко видеть, что квадратное уравнение  $\sigma_{sl}^* = 0$  не имеет действительных решений, т.е. функция  $\sigma_{sl}(r_z)$  не достигает нуля ни при каких значениях радиуса наночастицы. Функция (17), достигнув минимума в точке  $r_z = 2/3$ ,  $\sigma_{sl}^* = 1/4$ , далее неограниченно возрастает при  $r_z \rightarrow 0$ , что физически не корректно. Более логично будет использование вместо (17) зависимости  $\sigma_{sl}^* = 1 - r_z^{-1}$ . Отсюда видно, что как только радиус наночастицы уменьшится до величины межфазного слоя, межфазная поверхностная энергия становится равной нулю.

## Заключение

Предложен сравнительно простой метод расчета размерных зависимостей для  $\Delta h$ ,  $\Delta v$  и  $\Delta \sigma$ , исходя из полученных в [2] формул и известных из эксперимента (реального или численного) зависимостей  $T_m$  и  $T_N$  от размера наночастицы.

Используя результаты работ [1,3,4,6], где зависимости значений  $T_m$  и  $T_N$  от величины  $N$  были определены численным моделированием, получены размерные зависимости функций  $\Delta h^*$  и  $\Delta v^*$  для наночастиц меди, золота, алюминия и никеля.

Используя для олова результаты работы [11], где экспериментально изменены зависимости величин  $T_m$

и  $T_N$  от радиуса наночастицы, получены корректные самосогласованные размерные зависимости для функций  $T_m$ ,  $T_N$ ,  $\Delta h$  и  $\Delta v$ .

Для олова функция  $T_N^*$  в линейном приближении возрастает при уменьшении размера наночастицы, что можно объяснить ростом поверхностного давления Лапласа.

Автор благодарит Н.Ю. Сдобнякова и З.М. Сурхаева за помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке программы президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12-08-96500-р-юг-а).

## Список литературы

- [1] Delogu F. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 72. N 1. P. 205 418.
- [2] Магомедов М.Н. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 9. С. 57–62.
- [3] Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. // ЖЭТФ. 2009. Т. 135. Вып. 5. С. 899–916.
- [4] Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Самсонов В.М. // Тр. XIII Рос. конф. „Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов“. Т. 4. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2011. 203 с.
- [5] Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
- [6] Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. // Кристаллография. 2009. Т. 54. Вып. 3. С. 530–536.
- [7] Turnbull D., Cech R.E. // J. Appl. Phys. 1950. Vol. 21. N 8. С. 804–810.
- [8] Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. 232 с.
- [9] Резницкий Л.А. // ФТТ. 1995. Т. 37. Вып. 3. С. 721–724.
- [10] Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвузовский сб. науч. тр. / Под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. Вып. 3. 284 с.
- [11] Lai S.L., Guo J.Y., Petrova V., Ramanath G., Allen L.H. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 1. P. 99–102.
- [12] Koppes J.P., Muza A.R., Stach E.A., Handwerker C.H. // Phys. Rev. Lett. 2010. Vol. 104. N 18. P. 189 601.
- [13] Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. // Электронный журнал „Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы“. 2012. Вып. 4. Статья 7: <http://ptosnm.ru/catalog/s/79>
- [14] Шебзухова М.А., Шебзухов З.А., Шебзухов А.А. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 1. С. 173–181.