

07,10,13

## Зависимость температуры плавления Au, Pt и Fe от размера и формы нанокристалла при различных давлениях

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал ФБГУН объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 октября 2023 г.

В окончательной редакции 25 октября 2023 г.

Принята к публикации 27 декабря 2023 г.

Предложен метод для расчета зависимости температуры плавления от размера (числа атомов  $N$ ) и формы поверхности нанокристалла при различных давлениях ( $P$ ). Данный метод основан на парном потенциале межатомного взаимодействия Ми–Леннарда-Джонса и учитывает зависимость как уравнения состояния, так и других решеточных свойств от размера и формы нанокристалла. Впервые получены зависимости температуры плавления ( $T_m$ ) от давления  $P$ , размера  $N$  и параметра формы  $f$  нанокристалла. Расчеты были выполнены для золота, платины и железа. Показано, что при любых давлениях функция  $T_m(P, N, f)$  уменьшается как при изоморфно-изобарном ( $f, P = \text{const}$ ) уменьшении числа атомов  $N$ , так и при изомерно-изобарном ( $N, P = \text{const}$ ) отклонении формы нанокристалла от энергетически оптимальной формы. Показано, что величина барической производной температуры плавления  $T'_m(P)$  для нанокристалла при низких давлениях больше, а при высоких давлениях меньше, чем величина  $T'_m(P)$  для макрокристалла. При этом зависимость функции  $T'_m(P)$  от размера нанокристалла незначительная, т.е. при постоянных  $N$ – $f$ -аргументах функции  $T_m(P, \infty)$  и  $T_m(P, N, f)$  практически параллельны. Указано, как этот метод можно применить для экспериментальной оценки давления, под которым находится нанокристалл в тугоплавкой матрице.

**Ключевые слова:** нанокристалл, температура плавления, уравнение состояния, золото, платина, железо.

DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57247.241

### 1. Введение

В последние годы было экспериментально показано, что размерные эффекты оказывают существенное влияние на барические зависимости различных свойств нанокристаллов [1–5]. Между тем теоретически размерные изменения барических зависимостей изучены очень мало. Например, до сих пор никто не изучал (ни аналитически, ни компьютерным моделированием) изменение барической зависимости температуры плавления при уменьшении размера нанокристалла. Это связано с тем, что в формулы для расчета свойств нанокристалла из  $N$  атомов входит удельная (на единицу площади) поверхностная энергия ( $\sigma$ ), которая зависит от удельного (на атом) объема ( $v = V/N$ ), температуры ( $T$ ), размера (или числа атомов  $N$ ) и формы поверхности нанокристалла. Однако зависимость функции  $\sigma$  от удельного объема  $v(T)$  оказалось очень трудно определить как аналитически, так и с помощью компьютерного моделирования [6–10]. Вместе с тем без зависимости  $\sigma(T, v, N)$  получить уравнение состояния нанокристалла  $P(T, v, N)$  невозможно. Именно поэтому теоретически изучить изменение барических зависимостей свойств при уменьшении размера нанокристалла вдоль различных изотерм пока не удалось.

В связи с этим, в настоящей работе аналитическим методом (т.е. без компьютерного моделирования) на основе парного потенциала межатомного взаимодействия были рассчитаны уравнение состояния  $P(T, v, N)$  и барические зависимости решеточных свойств для нанокристаллов золота, платины и железа. На основе этих зависимостей впервые было изучено изменение барической зависимости температуры плавления золота, платины и железа при переходе от макро- к нанокристаллу с определенной формой поверхности.

### 2. Метод расчета свойств макро- и нанокристалла

Уравнение состояния, термоупругие и поверхностные свойства макрокристалла золота были нами рассчитаны в работе [11] методом, который основан на парном 4-х параметрическом потенциале межатомного взаимодействия Ми–Леннарда-Джонса, который имеет следующий вид:

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

где  $D$  и  $r_0$  — глубина и координата минимума потенциала,  $b > a > 1$  — численные параметры.

В работе [12] на основе метода из [11] и делокализационного критерия фазового перехода кристалл–жидкость, было получено выражение для расчета барической зависимости температуры плавления ( $T_m$ ) для однокомпонентного макрокристалла, которое имеет вид

$$T_m(P) = T_m(P, T_m(0)) \times \exp\left[-\frac{b}{3}\alpha_p(P, T_m(0)) [T_m(P, T_m(0)) - T_m(0)]\right], \quad (2)$$

где  $T_m(0)$  — температура плавления макрокристалла при  $P = 0$ ,  $\alpha_p(P, T_m(0))$  — коэффициент теплового объемного расширения при давлении  $P$ , рассчитанный вдоль изотермы  $T_m(0)$  [11,12],

$$T_m(P, T_m(0)) = T_m(0) \left[ \frac{c_o(P, T_m(0))\Theta_o(P, T_m(0))}{c_o(0, T_m(0))\Theta_o(0, T_m(0))} \right]^2 \times \frac{f_y(y_w(P, T_m(0)))}{f_y(y_w(0, T_m(0)))}. \quad (3)$$

Здесь  $c_o = (6k_p v / \pi)^{1/3}$  — расстояние между центрами ближайших атомов в безвакансионной решетке (на это указывает индекс „o“),  $k_p$  — коэффициент упаковки структуры,  $\Theta_o$  — температура Дебая для безвакансионной решетки [11]:

$$\Theta_o(k_n^o, c_o) = A_w(k_n^o, c_o)\xi \left[ -1 + \left( 1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n^o, c_o)\xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (4)$$

где  $k_n^o$  — первое координационное число в безвакансионной решетке,  $k_B$  — постоянная Больцмана, функция  $A_w(k_n^o, c_o)$  возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“ атомов в системе

$$A_w(k_n^o, c_o) = K_R \frac{5k_n^o a b (b+1)}{144(b-a)} \left( \frac{r_o}{c_o} \right)^{b+2}, \quad (5)$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_o^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n^o (N = \infty)}.$$

Здесь  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m$  — масса атома.

Функция  $f_y(y_w)$  появляется в (3) из-за учета квантовых эффектов и имеет вид

$$f_y(y_w) = \frac{2}{y_w} \frac{[1 - \exp(-y_w)]}{[1 + \exp(-y_w)]}, \quad y_w = \frac{3\Theta_o}{4T}. \quad (6)$$

Исходя из потенциала (1), в рамках приближения „взаимодействия только ближайших соседей“ для уравнения состояния и изотермического модуля упругости ( $B_T$ ) безвакансионного кристалла были получены следующие выражения [11]:

$$P = \left[ \frac{k_n^o}{6} DU'(R) + \frac{9}{4} k_B \Theta_o \gamma_o E_w(y_w) \right] \frac{1}{v}, \quad (7)$$

$$B_T = -v \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = P + \left[ \frac{k_n^o}{18} DU''(R) + \frac{9}{4} k_B \Theta_o \gamma_o (\gamma_o - q_o) E_w(y_w) - 3k_B \gamma_o^2 T F_E(y_w) \right] \frac{1}{v}. \quad (8)$$

Здесь  $R = r_o/c_o = (v_0/v)^{1/3}$  — относительная линейная плотность системы,

$$E_w(y_w) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y_w) - 1]},$$

$$F_E(y_w) = \frac{y_w^2 \exp(y_w)}{[\exp(y_w) - 1]^2},$$

$$v_0 = \frac{\pi r_o^3}{6k_p}, \quad U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}, \quad (9)$$

$$U'(R) = R \left[ \frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b-a},$$

$$U''(R) = R \left[ \frac{\partial U'(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b-a}.$$

Входящие в (7) и (8) выражения для первого ( $\gamma_o$ ) и второго ( $q_o$ ) параметров Грюнайзена для безвакансионного кристалла можно найти из (4). Они имеют вид

$$\gamma_o = - \left( \frac{\partial \ln \Theta_o}{\partial \ln v} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \quad (10)$$

$$q_o = \left( \frac{\partial \ln \gamma_o}{\partial \ln v} \right)_T = \gamma_o \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}.$$

Здесь введена функция  $X_w = A_w \xi / \Theta_o$ , которая определяет роль квантовых эффектов при расчете параметров Грюнайзена.

Так как согласно (4) температура Дебая не меняется с температурой при изохорическом нагреве системы, то изохорную теплоемкость и изобарный коэффициент теплового объемного расширения для безвакансионного кристалла можно определить в виде [11]:

$$C_v = 3Nk_B F_E \left( \frac{3\Theta_o}{4T} \right),$$

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P = \gamma_o \frac{C_v}{v B_T} = \frac{\gamma_o C_v}{N B_T [\pi r_o^3 / (6k_p)]} \left( \frac{v_0}{v} \right). \quad (11)$$

Выражения (4)–(11) позволили в [11] определить уравнение состояния и барическую зависимость решеточных свойств макрокристалла золота, а также позволили в [12] рассчитать с помощью формул (2) и (3) барическую зависимость температуры плавления макрокристаллов Au, Pt и Nb. В данной работе изменение барической зависимости температуры плавления золота при переходе от макро- к нанокристаллу было изучено на основе метода из [12], который был обобщен на нанокристалл из  $N$  атомов. Данное обобщение было

сделано на основе RP-модели, суть которой в следующем [13,14]. Ограничение системы поверхностью приводит к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, то вместо первого координационного числа  $k_n^o(\infty)$  необходимо использовать  $k_n^o(N, f)$  — среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера, так и от формы наносистемы. При этом коэффициент упаковки структуры системы ( $k_p$ ) полагаем неизменным:  $k_p = \text{const}$ . Положим, что нанокристалл со свободной поверхностью Гиббса имеет вид прямоугольного параллелепипеда (Rectangular Parallelepiped) с квадратным основанием, ограниченный гранями типа (100). Величина  $f = N_{ps}/N_{po}$  — это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре  $N_{ps}$  к числу атомов на ребре основания  $N_{po}$ . Для стержневидной формы  $f > 1$ , для куба  $f = 1$ , для нанокристалла пластинчатой формы  $f < 1$ . Число атомов в нанокристалле, равно:  $N = fN_{po}^3/\alpha$ , изменяется в пределах:  $2^3/\alpha \leq N \leq \infty$ , где  $\alpha = \pi/(6k_p)$  — параметр структуры. В рамках RP-модели зависимость нормированного среднего значения первого координационного числа от размера ( $N$ ) и формы ( $f$ ) нанокристалла имеет вид [13,14]:

$$k_n^{o*} = \frac{k_n^o(N, f)}{k_n^o(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (12)$$

где  $k_n^o(\infty) = k_n^o(N = \infty)$  — первое координационное число для макрокристалла,

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

Функция формы  $Z_s(f)$  достигает минимума, равного единице при  $f = 1$ , т.е. для формы куба. Для пластинчатых ( $f < 1$ ) или стержневидных ( $f > 1$ ) форм значение  $Z_s(f)$  больше единицы. Поэтому функция  $k_n^o(f)^*$  при любом  $N$  имеет максимум при  $f = 1$ , т.е. для наиболее энергетически оптимальной — кубической формы прямоугольного параллелепипеда. Данная модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (Rectangular Parallelepiped), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы  $f$ , была названа RP-моделью.

Объем и площадь поверхности для RP-модели равны [13,14]:

$$V = N_{po}^3 f c_o^3 = N \alpha c_o^3,$$

$$\Sigma = 6c_o^2 (N \alpha^2)^{2/3} Z_s(f),$$

откуда видно, что объем нанокристалла  $V$  не зависит от формы системы, т.е. от величины  $f$ .

Функции из (4)–(11) определяются параметрами межатомного потенциала (1) и следующими аргументами:  $T, v, k_n^o, k_p$ . Поэтому используя зависимость  $k_n^o(N, f)$  из (12) при  $k_p = \text{const}$  можно обобщить формулы

из (4)–(11) на случай нанокристалла из  $N$  атомов, который имеет вид прямоугольного параллелепипеда, форма которого определяется параметром формы  $f$ . Как было показано в [13–18], данный метод позволил изучить зависимость различных свойств нанокристалла как от размера, так и от его формы при различных  $P$ – $T$ -условиях.

В рамках RP-модели барическую зависимость температуры плавления из (2) можно обобщить на случай нанокристалла из  $N$  атомов в виде

$$T_m(P, N) = T_m(P, T_m(0), N) \exp \left[ -\frac{b}{3} \alpha_p(P, T_m(0), N) \times [T_m(P, T_m(0), N) - T_m(0, T_m(0), N)] \right], \quad (13)$$

Здесь введены функции, которые обобщают (3) на случай нанокристалла

$$T_m(P, T_m(0), N) = T_m(0, T_m(0), N) \times \left[ \frac{c_o(P, T_m(0), N) \Theta_o(P, T_m(0), N)}{c_o(0, T_m(0), N) \Theta_o(0, T_m(0), N)} \right]^2 \times \frac{f_y(y_w(P, T_m(0), N))}{f_y(y_w(0, T_m(0), N))}. \quad (14)$$

$$T_m(0, T_m(0), N) = T_m(0) \times \left[ \frac{c_o(0, T_m(0), N) \Theta_o(0, T_m(0), N)}{c_o(0, T_m(0), \infty) \Theta_o(0, T_m(0), \infty)} \right]^2 \times \frac{f_y(y_w(0, T_m(0), N))}{f_y(y_w(0, T_m(0), \infty))}. \quad (15)$$

В „термодинамическом пределе“ (т.е. когда  $N \rightarrow \infty$  и  $V \rightarrow \infty$  при  $v = V/N = \text{const}$ ) из (12) получим  $k_n^{o*}(N \rightarrow \infty) = 1$ , из (15) получим  $T_m(0, T_m(0), N \rightarrow \infty) = T_m(0)$ , а (14) переходит в функцию (3).

Почти для всех металлов энергия парной межатомной связи много больше энергии „нулевых колебаний“ атомов, т.е. выполняется условие

$$\frac{8D}{k_B A_w (k_n^o, c_o) \xi^2} \gg 1.$$

Тогда формулу (4) можно упростить к виду

$$\Theta_o(k_n^o, c_o) \cong \left[ \frac{8DA_w(k_n^o, c_o)}{k_B} \right]^{1/2} = \left[ \frac{5\hbar^2 D k_n^o a b (b+1)}{18k_B^2 m r_o^2 (b-a)} \left( \frac{r_o}{c_o} \right)^{b+2} \right]^{1/2}. \quad (16)$$

Используя (16) легко получить соотношение

$$[c_o(P, T, N)\Theta_o(P, T, N)]^2 \cong \frac{5\hbar^2 Dk_n^o(N)ab(b+1)}{18k_B^2 m(b-a)} \times \left(\frac{r_o}{c_o(P, T, N)}\right)^b. \quad (17)$$

При высоких температурах (т.е. при  $T \gg \Theta_o$ ) функция  $f_y(y_w)$  близка к единице:  $f_y(y_w \ll 1) \cong 1$ . Поэтому отношение этих функций в (14) и (15) можно принять равным единице. Тогда (14) и (15) можно упростить к виду

$$T_m(P, T_m(0), N) \cong T_m(0)k_n^{o*}(N) \left[\frac{c_o(0, T_m(0), \infty)}{c_o(P, T_m(0), N)}\right]^b, \quad (18)$$

$$T_m(0, T_m(0), N) \cong T_m(0)k_n^{o*}(N) \left[\frac{c_o(0, T_m(0), \infty)}{c_o(0, T_m(0), N)}\right]^b. \quad (19)$$

Из (13), (18) и (19) видно, что изменение барической зависимости температуры плавления при уменьшении размера нанокристалла определяется тремя функциями

$$k_n^o(N, f), \quad c_o(P, T, N, f), \quad \alpha_p(P, T, N, f).$$

### 3. Результаты расчета для золота

Золото (Au, масса атома  $m(\text{Au}) = 196.967$  а.м.у.) это мало окисляемый, инертный и пластичный металл. Оно имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру (т.е.  $k_n^o(\infty) = 12$ ,  $k_p = 0.7405$ ,  $\alpha = \pi/(6k_p) = 0.70709$ ), и не испытывает полиморфных фазовых переходов вплоть до 220 ГПа [19]. Именно поэтому уравнение состояния и барические зависимости свойств макрокристалла ГЦК-Au хорошо изучены и его используют в качестве эталона давления [20]. Его также часто используют для изучения размерных зависимостей различных свойств [6,21].

Для ГЦК-Au параметры парного межатомного потенциала (1) были нами определены самосогласованным методом в [22], и они имеют следующие значения:

$$r_o = 2.87 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_B = 7446.04 \text{ К},$$

$$b = 15.75, \quad a = 2.79. \quad (20)$$

Макрокристалл ГЦК-Au имеет температуру плавления равную:  $T_m(P = 0, N = \infty) = 1337 \text{ К}$  [23]. Для макрокристалла уравнение состояния и барические зависимости решеточных свойств ГЦК-Au с параметрами межатомного потенциала (20) были нами рассчитаны методом из (2)–(11) в [11,12]. Полученные в [11,12] барические зависимости для макрокристалла ГЦК-Au показали хорошее согласие с экспериментальными и теоретическими результатами других авторов. Поэтому в данной работе мы использовали параметры потенциала из (20).

В настоящей работе мы изучили изменение барических зависимостей при переходе от макрокристалла к нанокристаллу из  $N = 306$  атомов. Значение  $N = 306$  атомов выбрано по следующим причинам. С одной стороны, мы хотели максимально заметнее показать различие в барических зависимостях для макро- и нано-размера. Однако, с другой стороны, как было показано экспериментально в [24–28], а также путем компьютерного моделирования в [29,30], и аналитическим методом в [31–34], при уменьшении размера наночастицы (нанокристалла или наноклапты) со свободной поверхностью параметры фазового перехода кристалл–жидкость (ФП К–Ж) в ней изменяются. Причем при некотором значении числа атомов ( $N_0$ ) исчезают удельная (на атом) скрытая теплота ФП К–Ж:  $\Delta h(N_0) = 0$ , и скачок удельного объема ФП К–Ж:  $\Delta v(N_0) = 0$ . Таким образом, при  $N \leq N_0$  различие фаз исчезает и ФП К–Ж здесь уже невозможен, так как для такого кластера термодинамическое понятие твердой или жидкой фазы уже не применимо. При  $P = 0$  теоретическим путем были получены следующие оценки: для металлов  $N_0 = 300$  [29], и 50–300 [32]; для кремния:  $N_0 = 23–400$  [33]. Для ГЦК-аргона аналитическим методом в [34] было показано, что S-петля ФП К–Ж на изотерме уравнения состояния исчезает при следующих размерах кластера:  $N_0(T = 150 \text{ К}) = 485$  (т.е.  $N_{po} = 7$ ) и  $N_0(T = 60 \text{ К}) = 38$  (т.е.  $N_{po} = 3$ ).

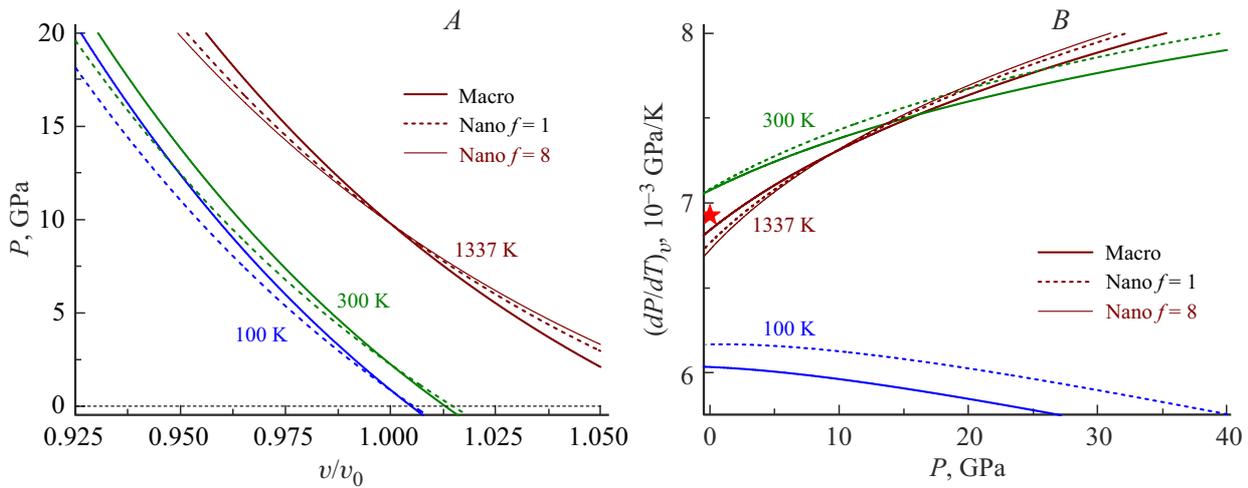
Кроме этого, значение  $N = 306$  было взято нами для изучения влияния формы нанокристалла как на уравнение состояния, так и на барические зависимости решеточных свойств. Основные расчеты были сделаны для нанокристалла из  $N = fN_{po}^3/\alpha = 306$  атомов с энергетически оптимальной формой прямоугольного параллелепипеда, т.е. с формой куба:  $f = 1$ ,  $N_{po} = 6$ ,  $k_n^* = 0.882152$ ,  $k_n = 10.5858$ . Однако часть расчетов была сделана для нанокристалла из  $N = fN_{po}^3/\alpha = 306$  атомов, но в форме стержня, т.е. при  $f = 8$ ,  $N_{po} = 3$ ,  $N_{ps} = N_{po}f = 24$ ,  $k_n^* = 0.833048$ ,  $k_n = 9.99658$ . Это позволило нам изучить изменение свойств при изотермом-изобарном изменении формы нанокристалла.

#### 3.1. Уравнение состояния

Изменение функции  $c_o(P, T, N, f)$  определяется изменением уравнения состояния  $P(v, T, N, f)$ . На рис. 1, A показано поведение уравнения состояния ГЦК-Au, т.е. представлены изотермические зависимости давления ( $P$ , в ГПа) от нормированного объема ( $v/v_0 = (c_o/r_o)^3 = R^{-3}$ ) вдоль трех изотерм (снизу-вверх): 100, 300, 1337 К. На рис. 1, B показана барическая зависимость для изохорной производной  $(\partial P/\partial T)_v$  (в  $10^{-3}$  ГПа/К), которая была рассчитана по формуле [35]:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \alpha_p B_T.$$

Сплошными толстыми кривыми показаны результаты для макрокристалла, т.е. для  $N = \infty$ . Пунктирными



**Рис. 1.** Изотермы уравнения состояния (A) и барическая зависимость для изохорной производной  $(\partial P/\partial T)_v$  (B). Сплошные п/ж кривые — расчеты для макрокристалла. Пунктирные линии — результаты для кубического нанокристалла. Тонкой сплошной линией для 1337 К показан результат для стержневидного нанокристалла. Звездочкой на рис. 1, B показан результат из [36] для макро-Au при  $P = 0$  и  $T = 300$  К.

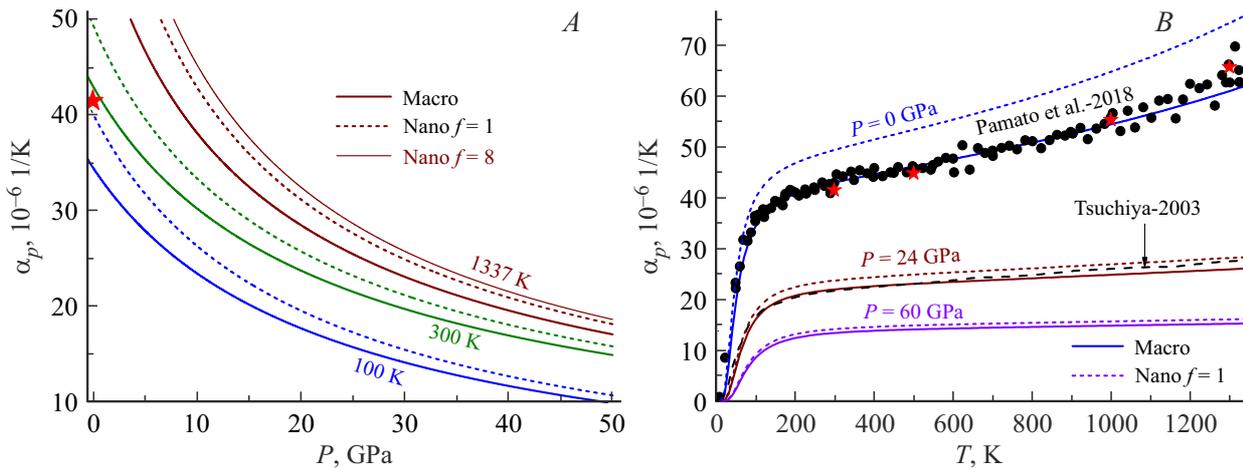
линиями показаны результаты для нанокристалла кубической формы из  $N = 306$  атомов при  $f = 1$ . Тонкой сплошной линией для 1337 К показан результат для стержневидного нанокристалла из  $N = 306$  атомов при  $f = 8$ . Звездочкой на рис. 1, B показан результат расчета величины  $\alpha_p B_T$  для макрокристалла ГЦК-Au при  $P = 0$  и  $T = 300$  К из [36].

Из рис. 1, A видно, что при переходе от макро- к нанокристаллу рост давления при уменьшении удельного объема уменьшается. Это указывает на уменьшение модуля упругости:  $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$ , при уменьшении размера нанокристалла. Уменьшение функции  $B_T$  с уменьшением размера нанокристалла было получено как теоретически, так и экспериментально в работах других авторов [5, 37–41]. Расчеты показали, что при изомерно-изотермической ( $N, T = \text{const}$ ) отклонении формы нанокристалла от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб) наклон функции  $P(v/v_0)$  уменьшается. Это означает, что при изомерно-изотермо-изохорической деформации кубического нанокристалла его модуль упругости уменьшается.

Из рис. 1, A видно, что при определенном значении относительного объема  $(v/v_0)_0$  изотермические зависимости  $P(v/v_0)$  для нанокристалла и макрокристалла пересекаются. Таким образом, в точке с координатами:  $(v/v_0)_0, P_0$ , поверхностное давление становится равным нулю:  $P_{Sf}(T, N)_0 = P(T, \infty)_0 - P(T, N)_0 = 0$ . При  $P > P_0$  поверхностное давление сжимает нанокристалл ( $P_{Sf} > 0$ ), а при  $P < P_0$  поверхностное давление нанокристалл растягивает:  $P_{Sf} < 0$ . Величина  $(v/v_0)_0$  уменьшается (т.е.  $P_0$  увеличивается) как при изоморфно-изомерном ( $f, N = \text{const}$ ) росте температуры, так и при изоморфно-изотермическом ( $f, T = \text{const}$ ) уменьшении  $N$ .

Отметим, что помимо наших работ [13, 14, 22], отрицательное значение поверхностного давления в нанокристалле было получено и в работах других авторов, которые использовали аналитический метод расчета: для ГЦК-Au в [15], для ОЦК-Nb в [16], для ОЦК-W в [17], для ОЦК сплава замещения Mo-W в [18]. В работе [42] методом molecular dynamics simulations было изучено поверхностное давление для нанокристалла ГЦК-Ag сферической формы. В [42] также было указано на переход поверхностного давления нанокристалла в отрицательную область. Растяжение нанокристалла Sr было также получено в [43]. В работе [37] было экспериментально показано, что при уменьшении размера нанокристалла алмаза при  $P = 0$  его плотность уменьшается. В работе [44] было экспериментально показано, что при уменьшении размера нанокристалла ГЦК-рутения (fcc-Ru) при  $P = 0$  среднее межатомное расстояние в нем возрастает. Эти результаты также указывают на растяжение нанокристалла поверхностным давлением.

Как видно из рис. 1, B при низких температурах  $T < 100$  К функция  $(\partial P/\partial T)_v$  возрастает как при изоморфно-изобарном уменьшении числа атомов  $N$ , так и при изомерно-изобарном отклонении формы нанокристалла от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб). Однако при  $T > 300$  К функция  $(\partial P/\partial T)_v$  слабо зависит от размера и формы нанокристалла. В [11] было показано, что существует определенная температура  $T_B$ , в области которой выполняется приближение Берча (Birch approximation), которое предполагает, что при высоких температурах произведение  $\alpha_p B_T$  не зависит от давления. В [11] для макрокристалла ГЦК-Au было получено:  $T_B(N = \infty) = 137 \pm 15$  К. В настоящей работе для нанокристалла ГЦК-Au кубической формы из  $N = 306$  атомов получено:  $T_B(N = 306) = 131 \pm 15$  К.



**Рис. 2.** Барическая (A) и температурная (B) зависимости коэффициента теплового расширения для ГЦК-Au. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, пунктирные линии — расчеты для нанокристалла кубической формы. Тонкой сплошной линией для 1337 K показан результат для стержневидного нанокристалла.

### 3.2. Коэффициент теплового расширения

Коэффициент теплового расширения — это параметр, который при  $P = 0$  измеряется с очень высокой точностью [45]. Однако барическую зависимость функции  $\alpha_p$  измерить очень трудно. На рис. 2 показаны барическая (A) и температурная (B) зависимости коэффициента теплового расширения ( $\alpha_p$ , в  $10^{-6} 1/K$ ) для ГЦК-Au. Барические зависимости были рассчитаны вдоль трех изотерм (снизу-вверх): 100, 300, 1337 K. Температурные зависимости рассчитаны вдоль трех изобар (сверху-вниз): 0, 24, 60 GPa. Сплошными толстыми кривыми показаны результаты для макрокристалла, пунктирными линиями показаны результаты для нанокристалла кубической формы из  $N = 306$  атомов. Тонкой сплошной линией для 1337 K показан результат для стержневидного нанокристалла из  $N = 306$  атомов. Звездочками на рис. 2 показаны результаты расчетов при  $P = 0$  из [36]. На рис. 2, B сплошными кружками показаны экспериментальные данные для макрокристалла ГЦК-Au из работы [45]. Штриховой линией, которая сливается с нашей сплошной линией, показана теоретическая изобарная ( $P = 24$  GPa) зависимость  $\alpha_p(T)$  для макрокристалла ГЦК-Au из [46].

Из рис. 2 видно, что величина  $\alpha_p$  возрастает при переходе от макро- к нанокристаллу при любых  $P-T$  условиях, причем размерное увеличение функции  $\alpha_p$  тем больше, чем больше форма нанокристалла отклонена от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб). Однако разница  $\alpha_p(N) - \alpha_p(\infty)$  уменьшается при изоморфно-изомерно-изотермическом росте давления. Это связано с тем, что при высоком давлении разница между амплитудами колебаний для атома на поверхности и для атома в объеме нанокристалла уменьшается. Поэтому с ростом давления уменьшается роль поверхностных атомов в размерном увеличении функции  $\alpha_p(T)$ .

Отметим, что увеличение функции  $\alpha_p$  при переходе от макро- к нанокристаллу при  $P = 0$  было получено во многих работах (см., например, [39,47]). Что касается размерного изменения барической зависимости функции  $\alpha_p$ , то существующие экспериментальные либо теоретические методы пока не позволили получить таких оценок даже при  $T = 300$  K. Однако зависимость функций  $\alpha_p$  и  $\alpha'_p(P)$  от размера нанокристалла при различных  $P-T$  условиях была изучена в рамках RP-модели аналитическим методом для Si в [13], для ГЦК-сплава замещения Au-Fe в [14], для ОЦК-Nb в [16], для ОЦК-W в [17], для ОЦК-сплава замещения Mo-W в [18].

### 3.3. Температура плавления

При использовании параметров потенциала (20), с помощью формул (5)–(11), для входящих в формулы (14) и (15) параметров на изотерме  $T_m(0) = 1337$  K при  $P = 0$  было получено

$$\begin{aligned}
 c_o(0, T_m(0), \infty) &= 2.93432 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \\
 \Theta_o(0, T_m(0), \infty) &= 168.280 \text{ К}, \\
 c_o(0, T_m(0), 306, 1) &= 2.94560 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \\
 \Theta_o(0, T_m(0), 306, 1) &= 152.793 \text{ К}, \\
 c_o(0, T_m(0), 306, 8) &= 2.95162 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \\
 \Theta_o(0, T_m(0), 306, 8) &= 145.823 \text{ К}.
 \end{aligned}$$

Используя эти значения и формулы (2)–(15), были рассчитаны барические зависимости температуры плавления как для макро-, так и для нанокристалла из 306 атомов с кубической, и со стержневидной формой поверхности. На рис. 3 показаны барические зависимости для температуры плавления  $T_m(P)$  (левый гра-

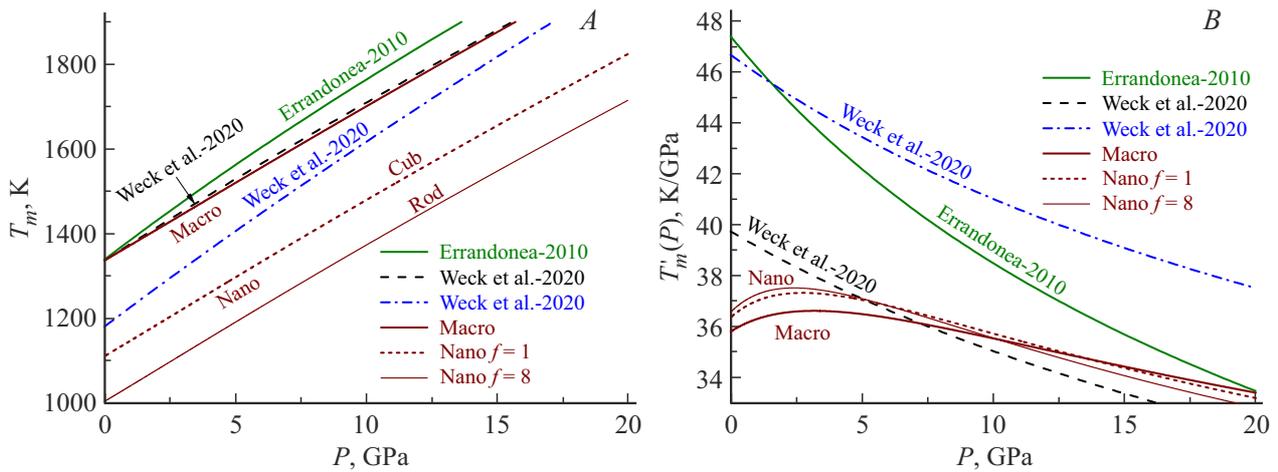


Рис. 3. Барическая зависимость температуры плавления (А) и ее производной по давлению  $T'_m(P)$  (В) для ГЦК-Ау.

фик А), и для производной температуры плавления по давлению:  $T'_m(P) = dT_m/dP$  (правый график В). Функция  $T'_m(P)$  была рассчитана нами путем численного дифференцирования изотермической зависимости из (13) по давлению. На рис. 3 сплошной и штриховой линиями показаны экспериментальные зависимости для макрокристалла ГЦК-Ау из работ [48] и [23] соответственно. Эти экспериментальные данные были аппроксимированы трехпараметрическим уравнением Симона–Глатцеля (the Simon–Glatzel equation) следующего вида:

$$T_m(P) = T_{m0} \left[ 1 + \frac{P}{P_0} \right]^{c_s}, \quad (21)$$

$$T'_m(P) = \frac{dT_m(P)}{dP} = T_{m0} \frac{c_s}{P_0} \left[ 1 + \frac{P}{P_0} \right]^{c_s-1}. \quad (22)$$

В работе [48] для ГЦК-Ау для области давлений до 6 GPa было получено  $T_{m0} = 1339$  K,  $P_0 = 16.1$  GPa,  $c_s = 0.57$  — сплошная линия на рис. 3.

В работе [23] для ГЦК-Ау для области до 106 GPa было получено  $T_{m0} = 1337$  K,  $P_0 = 22.265 \pm 1.83$  GPa,  $c_s = 0.662 \pm 0.03$  — штриховая линия на рис. 3.

Также в работе [23] зависимость  $T_m(P, \infty)$  для ГЦК-Ау была рассчитана методом molecular dynamics simulations. Для области давлений до 107 GPa было получено

$$T_{m0} = 1181 \text{ K}, \quad P_0 = 17.94 \text{ GPa}, \quad c_s = 0.709.$$

Эта расчетная зависимость показана на рис. 3 штрихпунктирной линией.

Наш расчет для макрокристалла показан сплошной толстой линией, которая практически сливается с экспериментальной зависимостью  $T_m(P)$  из [23]. Пунктирной линией показаны наши расчеты для нанокристалла кубической формы из 306 атомов. Тонкой сплошной линией показаны наши расчеты для нанокристалла стержневидной формы из 306 атомов.

Как видно из рис. 3,А зависимость  $T_m(P)$  для нанокристалла лежит ниже чем для макрокристалла. Причем разница  $T_m(P, \infty) - T_m(P, N)$  тем больше, чем больше форма нанокристалла отклонена от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб). Это согласуется с экспериментальными и теоретическими результатами, полученными для ГЦК-Ау при  $P = 0$  в работах [15,21,29,32,41,49–53]. Из рис. 3,В также следует, что при изобарическом нагревании массива изомерных (т.е. с одинаковым числом атомов  $N$ ) нанокристаллов в первую очередь расплавятся нанокристаллы, чья форма наиболее отклонена от энергетически оптимальной формы. Нанокристаллы с энергетически оптимальной формой имеют максимальную при данном числе атомов температуру плавления. На это впервые было указано в работе [54]. При этом может происходить релаксация формы, т.е. нанокристалл с „неоптимальной“ формой расплавившись может сразу же закристаллизоваться в более „жаростойкую“ энергетически оптимальную форму.

Как видно из рис. 3,В барические зависимости функций  $T'_m(P)$  для макро- и нанокристалла кубической формы пересекаются в точке:  $P_x = 13.63$  GPa,  $T'_m(P)_x = 34.75$  K/GPa. Это означает, что при низких давлениях величина  $T'_m(P)$  возрастает, а при  $P > P_x$  величина  $T'_m(P)$  уменьшается при изоморфно-изобарном уменьшении размера нанокристалла. Однако, как видно из рис. 3,В зависимость функции  $T'_m(P)$  от размера и формы незначительная. Это указывает на то, что при постоянных  $N-f$ -аргументах барические зависимости  $T_m(P, \infty)$  и  $T_m(P, N, f)$  практически параллельны.

Отметим, что зависимости температуры плавления от размера и формы при различных давлениях были также изучены аналитическим методом из (5)–(11) для Si в [13,33], для ГЦК-Ау в [15], для ОЦК-Nb в [16], и для ОЦК-Мо в [49]. Однако в этих работах была использована упрощенная формула для расчетов зависимости  $T_m(P, N)$ , о чем нами было подробно написано в [12].

Поэтому согласие с экспериментальными данными для макрокристалла в этих работах было хуже, чем полученное нами на рис. 3.

На сегодняшний день экспериментальное и теоретическое определение зависимости  $T_m(N)$  даже при  $P = 0$  очень сложная задача [52,53]. Поэтому в литературе имеется много различных зависимостей  $T_m(P = 0, N)$ , которые лежат в широком интервале [15,52,53]. Например, согласно оценкам из [52, Fig. 2], для сферической наночастицы Au радиусом 1.1 nm (т.е. из  $N = 309$  атомов) „температура поверхностного плавления“ лежит в интервале:

$$T_m(P = 0, N = 309)_{\text{surf}} = 200\text{--}600^\circ\text{C} = 473\text{--}873\text{ K},$$

а „температура плавления ядра“ наночастицы на 200–250 K больше. Таким образом весь нанокристалл Au из 309 атомов расплавится после 1073–1123 K. В наших расчетах для гомогенного нанокристалла с геометрической поверхностью Гиббса было получено (рис. 3, B):

для кубической формы:

$$T_m(P = 0, N = 306, f = 1) = 1111.34\text{ K},$$

для стержневидной формы:

$$T_m(P = 0, N = 306, f = 8) = 1004.58\text{ K}.$$

После того как метод расчета зависимости  $T_m(P, N, f)$  бы апробирован на золоте мы решили применить его и для других металлов. Аналогично тому как это было сделано для золота были проведены расчеты зависимости  $T_m(P, N, f)$  для платины и двух полиморфных модификаций железа.

#### 4. Результаты расчета температуры плавления для платины

Платина (Pt,  $m(\text{Pt}) = 195.084\text{ a.m.u.}$ ) имеет ГЦК-структуру (т.е.  $k_n^o(\infty) = 12$ ,  $k_p = 0.7405$ ,  $\alpha = \pi/(6k_p) = 0.70709$ ) и не испытывает полиморфных фазовых переходов вплоть до 200 GPa [55–58]. Поэтому платину также, как и золото используют в качестве эталона давления [20]. Однако экспериментальные данные для зависимости  $T_m(P, \infty)$  из [55–58] очень противоречивы, что обусловлено тугоплавкостью этого металла. При  $P = 0$  температура плавления макрокристалла платины равна  $T_m(0, \infty) = 2041.7\text{ K}$  [57].

Параметры парного межатомного потенциала (1) для ГЦК-Pt были нами определены самосогласованным методом в [22] на основе расчетов уравнения состояния, коэффициента теплового расширения, модуля упругости и других свойств макрокристалла ГЦК-Pt. Они имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} r_o &= 2.766 \cdot 10^{-10}\text{ m}, \quad D/k_B = 11400.7\text{ K}, \\ b &= 11.65, \quad a = 3.05. \end{aligned} \quad (23)$$

Для макрокристалла ГЦК-Pt барическая зависимость температуры плавления была нами рассчитана методом из (2)–(11) с параметрами межатомного потенциала из (23) в [12]. Полученная в [12] зависимость  $T_m(P, \infty)$  для макрокристалла ГЦК-Pt показала хорошее согласие с экспериментальными результатами. Поэтому в данной работе мы использовали параметры потенциала из (23) для изучения свойств нанокристалла ГЦК-Pt состоящего из  $N = f N_{po}^3/\alpha = 306$  атомов с энергетически оптимальной формой прямоугольного параллелепипеда, т.е. с формой куба:  $f = 1$ ,  $N_{po} = 6$ ,  $k_n^* = 0.882152$ ,  $k_n = 10.5858$ .

При использовании параметров потенциала (23) с помощью формул (5)–(11) на изотерме  $T_m(0, \infty) = 2041.7\text{ K}$  при  $P = 0$  для входящих в формулы (14) и (15) параметров было получено

$$c_o(0, T_m(0), \infty) = 2.82146 \cdot 10^{-10}\text{ m},$$

$$\Theta_o(0, T_m(0), \infty) = 221.477\text{ K},$$

$$c_o(0, T_m(0), 306, 1) = 2.83042 \cdot 10^{-10}\text{ m},$$

$$\Theta_o(0, T_m(0), 306, 1) = 203.58\text{ K}.$$

Используя эти значения и формулы (2)–(15), были рассчитаны барические зависимости температуры плавления как для макро-, так и для нанокристалла из 306 атомов с кубической формой поверхности. На рис. 4 показаны барические зависимости для температуры плавления  $T_m(P)$  (левый график), и для производной температуры плавления по давлению:  $T_m'(P) = dT_m/dP$  (правый график).

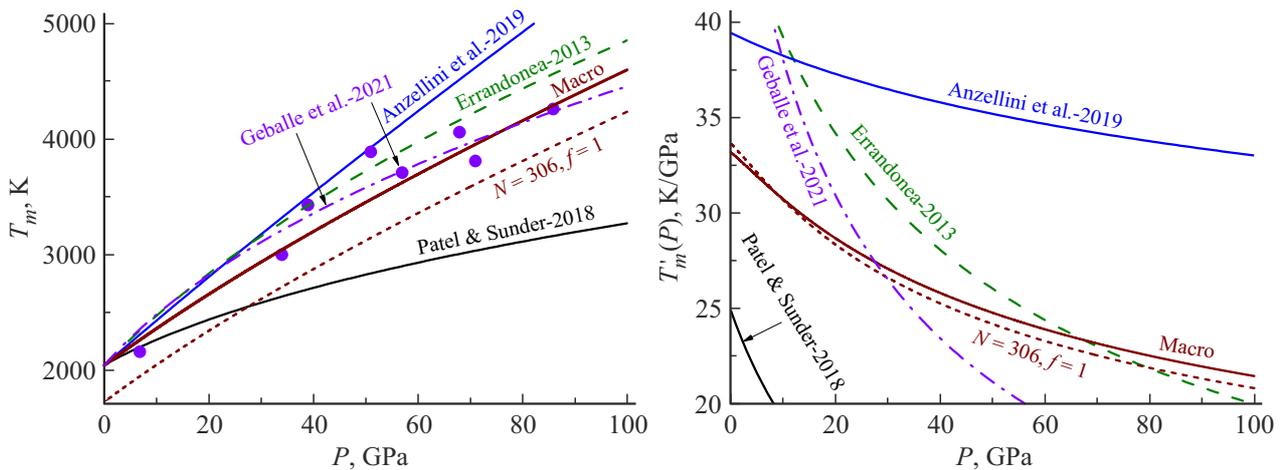
На рис. 4 различными линиями показаны экспериментальные зависимости, полученные в [55–58] для макрокристалла fcc-Pt, и аппроксимированные трехпараметрическим уравнением Симона–Глатцеля (the Simon–Glatzel equation) (21) с параметрами:  $T_{m0} = 2042\text{ K}$ ,  $P_0 = 21.5\text{ GPa}$ ,  $c_s = 0.5$  — штриховая линия [55],  $T_{m0} = 2041\text{ K}$ ,  $P_0 = 15.1\text{ GPa}$ ,  $c_s = 1/2.6 = 0.3846$  — штрихпунктирная линия [58],  $T_{m0} = 2046\text{ K}$ ,  $P_0 = 23\text{ GPa}$ ,  $c_s = 0.28$  — нижняя сплошная линия [56],

Верхней сплошной линией на рис. 4 показаны расчетные зависимости (21) и (22), полученные в работе [57] с помощью the ab initio Z-method calculations, которые были аппроксимированы зависимостью (21) с параметрами:  $T_{m0} = 2041.7\text{ K}$ ,  $P_0 = 44\text{ GPa}$ ,  $c_s = 0.85$  — верхняя сплошная линия [57].

Сплошными кружками показаны экспериментальные данные  $T_m(P)$  из [58].

Наши расчеты для макрокристалла показаны центральной сплошной толстой линией. Пунктирной линией показаны наши расчеты для нанокристалла кубической формы из 306 атомов.

Как видно из рис. 4 зависимость  $T_m(P)$  для нанокристалла лежит ниже чем для макрокристалла. Уменьшение температуры плавления при уменьшении нанокри-



**Рис. 4.** Барическая зависимость температуры плавления (слева) и ее производной по давлению  $T'_m(P)$  (справа) для ГЦК-Pt. Наши расчеты для макро-Pt показаны центральной сплошной линией, а для нано-Pt — пунктирной линией.

сталла ГЦК-Pt при  $P = 0$  было получено также и методом classical molecular dynamics computer simulations для сферического нанокристалла из  $1953 < N < 13500$  в [59], и из  $1435 < N < 18140$  в [60].

Расчеты показали, что нанокристаллы с энергетически оптимальной формой имеют максимальную при данном числе атомов температуру плавления. Барические зависимости функций  $T'_m(P)$  для макро- и нанокристалла кубической формы не имеют максимума как в случае золота. Зависимости  $T'_m(P)$  для макро- и нанокристалла пересекаются в точке:  $P_x = 8.87$  GPa,  $T'_m(P)_x = 31.00$  K/GPa. Это означает, что при низких давлениях величина  $T'_m(P)$  возрастает, а при  $P > P_x$  величина  $T'_m(P)$  уменьшается при изоморфно-изобарном уменьшении размера нанокристалла. Однако, как и в случае с золотом, зависимость функции  $T'_m(P)$  от размера и формы для ГЦК-Pt незначительная. Это указывает на то, что при постоянных  $N$ - $f$ -аргументах барические зависимости  $T_m(P, \infty)$  и  $T_m(P, N, f)$  практически параллельны.

## 5. Результаты расчета температуры плавления для железа

Зависимость  $T_m(P, \infty)$  для железа изучается давно [61–64], но до сих пор эта зависимость вызывает много споров [65–67]. Железо ( $\text{Fe}$ ,  $m(\text{Fe}) = 55.847$  а.е.м.) имеет несколько кристаллических модификаций, вследствие чего на зависимости  $T_m(P, \infty)$  железа имеется две тройные точки. При низких давлениях стабильна парамагнитная фаза  $\delta$ -Fe с объемно центрированной кубической (ОЦК) структурой:  $k_n^o(\infty) = 8$ ,  $k_p = 0.6802$ ,  $\alpha = \pi/(6k_p) = 0.769774$ . При  $P = 0$  температура плавления макрокристалла ОЦК-Fe равна  $T_m(0, \infty) = 1811$  K [61,62]. При повышении давления на зависимости  $T_m(P, \infty)$  железа наблюдается тройная

точка  $\delta$ - $\gamma$ -liquid с координатами [61,62]:

$$P_{\delta-\gamma\text{-liquid}} = 5.2 \text{ GPa}, \quad T_{\delta-\gamma\text{-liquid}} = 1991 \text{ K}. \quad (24)$$

В этой точке сосуществуют ОЦК- $\delta$ -Fe, ГЦК- $\gamma$ -Fe и жидкая фаза железа.

При дальнейшем росте давления наблюдается тройная точка  $\gamma$ - $\varepsilon$ -liquid с координатами [65,66]:

$$P_{\gamma-\varepsilon\text{-liquid}} = 98.5 \text{ GPa}, \quad T_{\gamma-\varepsilon\text{-liquid}} = 3712 \text{ K}. \quad (25)$$

В этой точке сосуществуют ГЦК- $\gamma$ -Fe, жидкая фаза и фаза  $\varepsilon$ -Fe с гексагональной структурой. Отметим, что в литературе представлены и другие значения координат для этих тройных точек (см. обзор в [65–67]), однако мы при расчете зависимости  $T_m(P, N)$  железа использовали данные из (24) и (25).

Параметры парного межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса (1) для ОЦК-Fe были нами определены самосогласованным методом в [22] на основе расчетов уравнения состояния, коэффициента теплового расширения, модуля упругости и других свойств макрокристалла ОЦК-Fe. Параметры потенциала (1) для ГЦК-Fe были нами определены в [68] на основе изучения фазового перехода ОЦК–ГЦК в железе. Эти параметры были апробированы нами при изучении сплава замещения Au–Fe в [14,69,70], а также при изучении параметров образования вакансий и самодиффузии в ОЦК- и ГЦК-фазах железа в [71]. Значения параметров потенциала (1) для ОЦК- и ГЦК-фаз железа из [22,70], а также значение молярного объема  $V_0 = [\pi N_A / (6k_p)] r_0^3$  представлены в таблице.

Здесь  $N_A$  — число Авогадро. В правых столбцах таблицы приведены рассчитанные при  $P = 0$  и  $T_m(0, \infty) = 1811$  K значения молярного объема ( $V = [\pi N_A / (6k_p)] c_0^3$ ), температуры Дебая, первого параметра Грюнайзена, коэффициента теплового расширения и модуля упругости. В правых столбцах для каждой

Параметры межатомного потенциала Ми–Леннард-Джонса (1) для ОЦК- и ГЦК-структур железа из [22,70] и величина  $V_0 = [\pi N_A / (6k_p)] r_o^3$ . (В правых столбцах представлены рассчитанные при  $P = 0$  и  $T_m(0, \infty) = 1811$  К значения молярного объема ( $V = [\pi N_A / (6k_p)] c_s^3$ ), температуры Дебая, первого параметра Грюнайзена, коэффициента теплового расширения и модуля упругости. Для каждой структуры в первой строке представлены расчеты для макрокристалла, а во второй строке — для нанокристалла кубической формы из  $N = 281$  (для ОЦК) и 306 (для ГЦК) атомов)

Фаза	$r_o, 10^{-10}$ м	$D/k_B, K$	$b$	$a$	$V_0, \text{cm}^3/\text{mol}$	$V, \text{cm}^3/\text{mol}$	$\Theta, K$	$\gamma$	$\alpha_p, 10^{-6} K^{-1}$	$B_T, \text{GPa}$
BCC-Fe	2.4775	12561.53	8.37	3.09	7.0494	7.5968	372.61	1.7211	47.91	117.71
						7.6977	340.17	1.7217	58.06	95.93
FCC-Fe	2.5404	8374.353	8.37	3.09	6.9812	7.5233	363.42	1.7213	47.92	118.86
						7.6139	334.45	1.7218	57.10	98.64

структуры в первой строке представлены расчеты для макрокристалла, а во второй строке — для нанокристалла кубической формы из  $N = f N_{po}^3 / \alpha$  атомов при  $f = 1$  и  $N_{po} = 6$ . Таким образом для нанокристаллов с ОЦК- и ГЦК-структурой получено

$$N(\text{bcc}) = 281, k_n^* = 0.871704, k_n = 6.97364,$$

$$N(\text{fcc}) = 306, k_n^* = 0.882152, k_n = 10.5858.$$

На рис. 5 представлены экспериментальная и теоретические барические зависимости температуры плавления  $T_m(P)$  (графики A и C) и ее производной по давлению  $T_m'(P) = dT_m/dP$  (B и D) для ОЦК- и ГЦК-Fe в области давлений 0–20 ГПа (A и B) и 0–100 ГПа (C и D). Тройные точки  $\delta$ - $\gamma$ -liquid и  $\gamma$ - $\epsilon$ -liquid с координатами из (24) и (25) показаны сплошными точками. Экспериментальная зависимость из [65] была аппроксимирована четырех параметрическим уравнением Симона–Глатцела (the Simon–Glatzel equation) следующего вида:

$$T_m(P) = T_m^* \left[ 1 + \frac{P - P^*}{P_0} \right]^{c_s}, \quad (26)$$

$$T_m'(P) = T_m^* \frac{c_s}{P_0} \left[ 1 + \frac{P - P^*}{P_0} \right]^{c_s - 1}. \quad (27)$$

Для ГЦК-Fe в статье [65] были получены следующие параметры:  $T_m^* = 1991$  К,  $P^* = 5.2$  ГПа,  $P_0 = 27.39$  ГПа,  $c_s = 1/2.38 = 0.42$  — штриховая линия на рис. 5.

Недавно в работах [72,73] были предложены аналитические методы для расчета зависимости  $T_m(P, \infty)$  для макрокристалла железа. В этих работах был использован the statistical moment method (SMM), а в качестве парного межатомного потенциала в [72,73] была использована трехпараметрическая функция Морзе (Morse). В [72] зависимость  $T_m(P, \infty)$  была рассчитана методом SMM с использованием критерия Линдемманна (Lindemann) для макрокристалла гексагональной фазы  $\epsilon$ -Fe. Аппроксимируя рассчитанные результаты трехпараметрическим уравнением Симона–Глатцела (the Simon–Glatzel equation) (21), в [72] были получены следующие параметры:  $T_{m0} = 1822.88$  К,  $P_0 = 32.51$  ГПа,  $c_s = 0.4644$  — штрихпунктирная нижняя линия на рис. 5.

В [73] зависимость  $T_m(P, \infty)$  для макрокристалла железа также была рассчитана аналитическим методом SMM, но с использованием принципа эквивалентности работы и тепла (the work-heat equivalence principle), т.е. SMM-WHEP. В [73] зависимость  $T_m(P, \infty)$  была рассчитана для макрокристалла как ОЦК-Fe, так и для гексагональной фазы  $\epsilon$ -Fe. Аппроксимируя рассчитанные результаты трехпараметрическим уравнением Симона–Глатцела (the Simon–Glatzel equation) (21), в [73] были получены следующие параметры: для ОЦК-Fe:  $T_{m0} = 1811$  К,  $P_0 = 16.86$  ГПа,  $c_s = 1/2.38 = 0.42$  — сплошная верхняя линия на рис. 5, для  $\epsilon$ -Fe:  $T_{m0} = 1811$  К,  $P_0 = 16.88$  ГПа,  $c_s = 1/2.44 = 0.41$  — штрихпунктирная верхняя линия на рис. 5.

При использовании параметров потенциала (1) из таблицы, с помощью формул (5)–(11) для ОЦК-Fe на изотерме  $T_m(0, \infty) = 1811$  К при  $P = 0$  для входящих в формулы (14) и (15) параметров нами было получено

$$c_o(0, T_m(0), \infty) = 2.54003 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$\Theta_o(0, T_m(0), \infty) = 372.609 \text{ К},$$

$$c_o(0, T_m(0), 281, 1) = 2.55123 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$\Theta_o(0, T_m(0), 281, 1) = 340.166 \text{ К}.$$

Для ГЦК-Fe на изотерме  $T_m(5.2 \text{ ГПа}, \infty) = 1991$  К при  $P = 5.2$  ГПа для входящих в формулы (14) и (15) параметров было получено

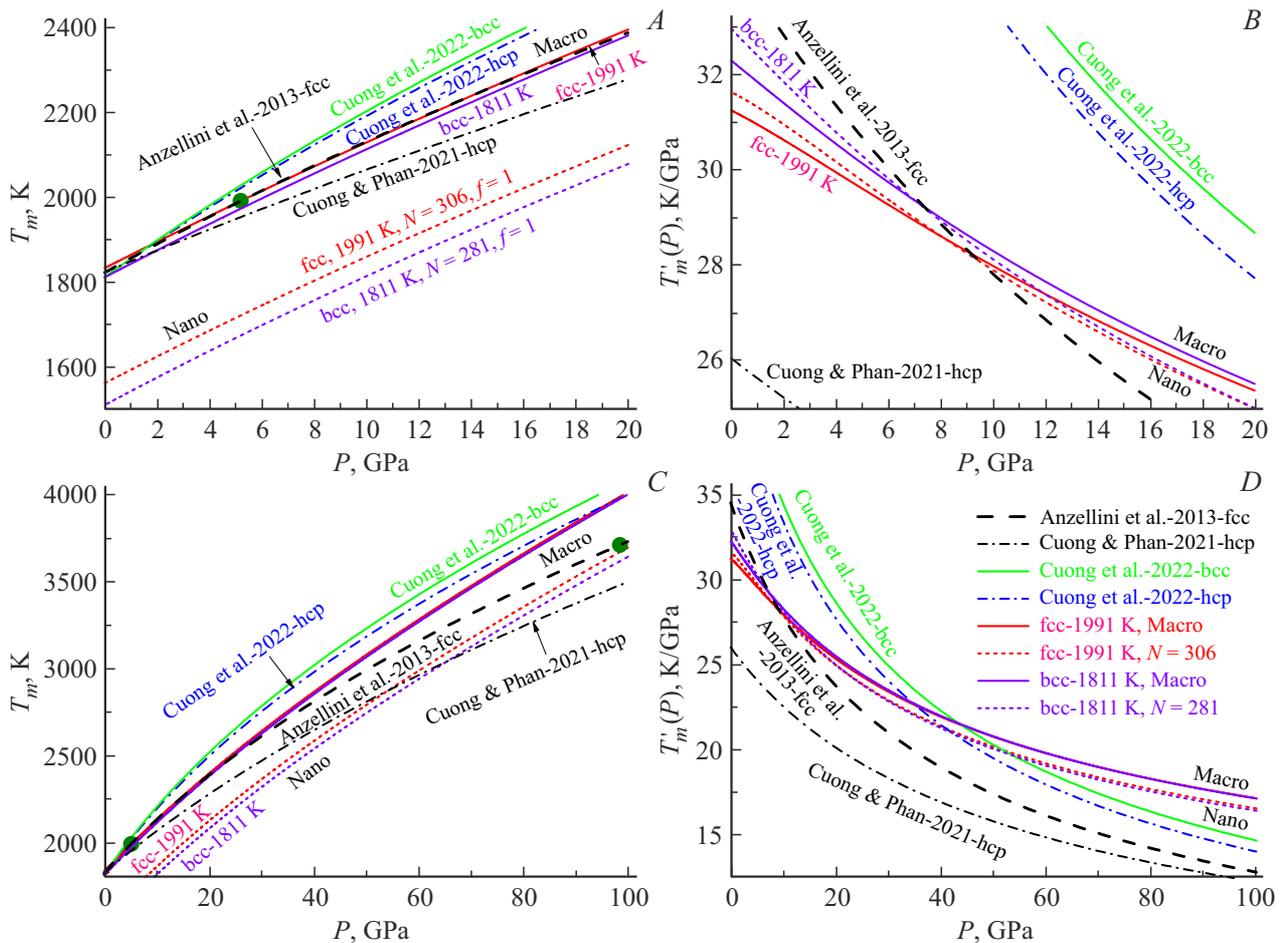
$$c_o(0, T_m(5.2 \text{ ГПа}), \infty) = 2.57718 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$\Theta_o(0, T_m(5.2 \text{ ГПа}), \infty) = 383.767 \text{ К},$$

$$c_o(0, T_m(5.2 \text{ ГПа}), 306, 1) = 2.58242 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$\Theta_o(0, T_m(5.2 \text{ ГПа}), 306, 1) = 356.783 \text{ К}.$$

Наши расчеты для макрокристалла показаны центральными сплошными линиями. Пунктирными линиями показаны наши расчеты для нанокристалла кубической формы. В данном масштабе наши зависимости  $T_m(P, \infty)$  практически сливаются как между собой, так и с экспериментальной зависимостью из [65].



**Рис. 5.** Барические зависимости температуры плавления (*A* и *C*) и ее производной по давлению  $T'_m(P)$  (*B* и *D*) для ОЦК и ГЦК-Fe в области давлений 0–20 GPa (*A* и *B*) и 0–100 GPa (*C* и *D*). Тройные точки  $\delta$ – $\gamma$ -liquid и  $\gamma$ – $\epsilon$ -liquid с координатами из (24) и (25) показаны сплошными точками. Наши расчеты для макро-Fe показаны центральными сплошными линиями, а для нано-Fe — пунктирными линиями.

Как видно из рис. 5 зависимость  $T_m(P, N)$  для нанокристалла лежит ниже чем для макрокристалла, и барические зависимости функций  $T'_m(P)$  для макро- и нанокристалла кубической формы не имеют максимума как в случае золота. Однако, как и в случае с золотом и платиной, зависимость функции  $T'_m(P)$  от размера и формы для ОЦК- и ГЦК-Fe незначительная. Это указывает на то, что при постоянных  $N$ – $f$ -аргументах барические зависимости  $T_m(P, \infty)$  и  $T_m(P, N, f)$  практически параллельны.

## 6. Заключение

В рамках RP-модели предложен метод расчета барической зависимости температуры плавления для нанокристалла состоящего из  $N$  атомов, и который имеет вид прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности. Показано, что данный метод учитывает зависимость уравнения состояния, и других решеточных свойств от размера и формы нанокристалла.

Расчеты зависимости температуры плавления от давления  $P$ , размера  $N$  и формы  $f$  нанокристалла были проведены для ГЦК-Au, ГЦК-Pt, ОЦК и ГЦК-Fe. Показано, что при любых давлениях температура плавления  $T_m(P, N, f)$  уменьшается как при изоморфно-изобарном уменьшении числа атомов  $N$ , так и при изоморфно-изобарном отклонении формы нанокристалла от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб).

Показано, что величина барической производной температуры плавления  $T'_m(P)$  для нанокристалла при низких давлениях больше, а при высоких давлениях меньше, чем величина  $T'_m(P)$  для макрокристалла. При этом зависимость функции  $T'_m(P)$  от размера нанокристалла незначительная, т.е. при постоянных  $N$ – $f$ -аргументах барические зависимости  $T_m(P, \infty)$  и  $T_m(P, N, f)$  практически параллельны.

Известно [74,75], что нанокристалл внедренный в матрицу из более тугоплавкого вещества может быть перегрет выше температуры плавления массивного вещества, из которого состоит нанокристалл, т.е. наблю-

дается:  $T_m(P, N)^* = T_m(P, N, f)/T_m(P, \infty) > 1$ . Измеряя величину  $T_m(P, N)^*$  и число атомов во внедренном нанокристалле, с помощью нашего метода расчета можно оценить величину давления, под которым находится нанокристалл в матрице.

## Благодарности

Автор выражает благодарность С.П. Крамынину, К.Н. Магомедову, З.М. Сурхаевой, и Н.Ш. Газановой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] N.R.C. Corsini, W.R. Little, A. Karatutlu, Y. Zhang, O. Ersoy, P.D. Haynes, C. Molteni, N.D.M. Hine, I. Hernandez, J. Gonzalez, F. Rodriguez, V.V. Brazhkin, A. Sapelkin. *Nano Lett.* **15**, 11, 7334 (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02627>.
- [2] F. Bai, K. Bian, X. Huang, Z. Wang, H. Fan. *Chem. Rev.* **119**, 12, 7673 (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00023>.
- [3] Y. Chen, Z. Lai, X. Zhang, Z. Fan, Q. He, C. Tan, H. Zhang. *Nature Rev. Chem.* **4**, 5, 243 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41570-020-0173-4>.
- [4] T. Xiao, Y. Nagaoka, X. Wang, T. Jiang, D. Lamontagne, Q. Zhang, C. Cao, X. Diao, J. Qiu, Y. Lu, Z. Wang, Y.C. Cao. *Science* **377**, 6608, 870 (2022). <https://doi.org/10.1126/science.abq7684>.
- [5] I.M. Padilla Espinosa, T.D.B. Jacobs, A. Martini. *Nanoscale Res. Lett.* **17**, 1, 96 (2022). <https://doi.org/10.1186/s11671-022-03734-z>.
- [6] D. Vollath, F.D. Fischer, D. Holec. *Beilstein J. Nanotechnology* **9**, 1, 2265 (2018). <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.211>.
- [7] X. Zhang, W. Li, H. Kou, J. Shao, Y. Deng, X. Zhang, J. Ma, Y. Li, X. Zhang. *J. Appl. Phys.* **125**, 18, 185105 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5090301>.
- [8] A. Forslund, A. Ruban. *Phys. Rev. B* **105**, 4, 045403 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.045403>.
- [9] A.S. Kholobina, A. Forslund, A.V. Ruban, B. Johansson, N.V. Skorodumova. *Phys. Rev. B* **107**, 3, 035407 (2023). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.107.035407>.
- [10] S. Zhu, K. Xie, Q. Lin, R. Cao. *Adv. Colloid Interface Sci.* **315**, 102905 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102905>.
- [11] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **64**, 7, 765 (2022). <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.07.52559.319>. [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **64**, 7, 765 (2022).] <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.07.54579.319>.
- [12] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **65**, 5, 734 (2023). <https://doi.org/10.21883/FTT.2023.05.55489.46>. [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **65**, 5, 708 (2023).] <https://doi.org/10.21883/PSS.2023.05.56040.46>.
- [13] М.Н. Магомедов. *Кристаллография* **62**, 3, 487 (2017). [M.N. Magomedov. *Crystallography Rep.* **62**, 3, 480 (2017)]. <https://doi.org/10.1134/S1063774517030142>.
- [14] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **62**, 12, 2034 (2020). <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.12.50206.172>. [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **62**, 12, 2280 (2020).] <https://doi.org/10.1134/S1063783420120197>.
- [15] E.N. Ahmedov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1348**, 012002, 1 (2019). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1348/1/012002>.
- [16] С.П. Крамынин. *Физика металлов и металловедение* **123**, 2, 119 (2022). <https://doi.org/10.31857/S0015323022020061>. [S.P. Kramynin. *Phys. Met. Metallography* **123**, 2, 107 (2022).] <https://doi.org/10.1134/S0031918X22020065>.
- [17] S.P. Kramynin. *J. Phys. Chem. Solids* **152**, 109964 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109964>.
- [18] S.P. Kramynin. *Solid State Sci.* **124**, 106814 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106814>.
- [19] R. Briggs, F. Coppari, M.G. Gorman, R.F. Smith, S.J. Tracy, A.L. Coleman, A. Fernandez-Panella, M. Millot, J.H. Eggert, D.E. Fratanduono. *Phys. Rev. Lett.* **123**, 4, 045701 (2019). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.045701>.
- [20] D.E. Fratanduono, M. Millot, D.G. Braun, S.J. Ali, A. Fernandez-Pañella, C.T. Seagle, J.-P. Davis, J.L. Brown, Y. Akahama, R.G. Kraus, M.C. Marshall, R.F. Smith, E.F. O'Bannon III, J.M. Mcnaney, J.H. Eggert. *Science* **372**, 6546, 1063 (2021). <https://doi.org/10.1126/science.abh0364>.
- [21] T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi, R.P. Andres. *Phys. Rev. B* **42**, 13, 8548 (1990). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.8548>.
- [22] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **63**, 9, 1415 (2021). <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51279.080>. [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **63**, 10, 1465 (2021).] <https://doi.org/10.1134/S1063783421090250>.
- [23] G. Weck, V. Recoules, J.A. Queyroux, F. Datchi, J. Bouchet, S. Ninet, G. Garbarino, M. Mezouar, P. Loubeyre. *Phys. Rev. B* **101**, 1, 014106 (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.014106>.
- [24] P. Cheyssac, R. Kofman, R. Garrigos. *Phys. Scripta* **38**, 2, 164 (1988). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/38/2/009>.
- [25] R. Garrigos, P. Cheyssac, R. Kofman. *Mol. Clusters* **12**, 1-4, 497 (1989). <https://doi.org/10.1007/BF01427006>.
- [26] S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1, 99 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.99>.
- [27] G. Kellermann, A.F. Craievich. *Phys. Rev. B* **78**, 5, 054106 (2008). <https://doi.org/10.1103/physrevb.78.054106>.
- [28] T.S. Zhu, M. Li. *Mater. Res. Bull.* **63**, 253 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.010>.
- [29] F. Ercolessi, W. Andreoni, E. Tosatti. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 7, 911 (1991). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.66.911>.
- [30] F. Delogu. *Phys. Rev. B* **72**, 1, 205418 (2005). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.205418>.
- [31] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **81**, 9, 57 (2011). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **56**, 9, 1277 (2011)]. <https://doi.org/10.1134/S106378421109012X>.
- [32] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **84**, 5, 46 (2014). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **59**, 5, 675 (2014)]. <https://doi.org/10.1134/S1063784214050211>.
- [33] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **86**, 5, 92 (2016). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **61**, 5, 730 (2016)]. <https://doi.org/10.1134/S1063784216050157>.

- [34] М.Н. Магомедов. Поверхность. Рентген, синхротр., и нейтрон. исслед. **9**, 103 (2019). <https://doi.org/10.1134/S0207352819090075>. [M.N. Magomedov. J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron Neutron Techn. **13**, 5, 880 (2019). <https://doi.org/10.1134/S1027451019050070>].
- [35] Л. Жирифалько, Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975). 383 с. [L.A. Girifalco. Statistical Physics of Materials. J. Wiley and Sons Ltd., N.Y. (1973). 346 p.].
- [36] П.И. Дорогокупец, Т.С. Соколова, Б.С. Данилов, К.Д. Литасов. Геодинамика и тектонофизика **3**, 2, 129 (2012). [P.I. Dorogokupets, T.S. Sokolova, B.S. Danilov, K.D. Litasov. Geodynamics & Tectonophysics **3**, 2, 129 (2012)]. <https://doi.org/10.5800/GT-2012-3-2-0067>.
- [37] M. Mohr, A. Caron, N. Herbeck-Engel, R. Bennewitz, P. Gluche, K. Brühne, H.-J. Fecht. J. Appl. Phys. **116**, 12, 124308 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4896729>.
- [38] A. Rida, E. Rouhaud, A. Makke, M. Micoulaut, B. Mantis. Phil. Mag. **97**, 27, 2387 (2017). <https://doi.org/10.1080/14786435.2017.1334136>.
- [39] M. Goyal, B.R.K. Gupta. Mod. Phys. Lett. B **33**, 26, 1950310 (2019). <https://doi.org/10.1142/s021798491950310x>.
- [40] J. Li, B. Lu, H. Zhou, C. Tian, Y. Xian, G. Hu, R. Xia. Phys. Lett. A **383**, 16, 1922 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2018.10.053>.
- [41] C.Q. Sun. Prog. Mater. Sci. **54**, 2, 179 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.08.001>.
- [42] И.Ф. Головнев, Е.И. Головнева. Физическая мезомеханика **22**, 2, 86 (2019). <https://doi.org/10.24411/1683-805X-2019-12008>. [I.F. Golovnev, E.I. Golovneva. Phys. Mesomech. **23**, 3, 189 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1029959920030017>].
- [43] X. Wei, D.J. Shu. Phys. Rev. B **106**, 19, 195419 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.195419>.
- [44] M. Zhao, Y. Xia. Nature Rev. Mater. **5**, 6, 440 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0183-3>.
- [45] M.G. Pamato, I.G. Wood, D.P. Dobson, S.A. Hunt, L. Vočadlo. J. Appl. Crystallography **51**, 2, 470 (2018). <https://doi.org/10.1107/S1600576718002248>.
- [46] T. Tsuchiya. J. Geophys. Res. **108**, B10, 2462 (2003). <https://doi.org/10.1029/2003JB002446>.
- [47] M. Zhu, J. Liu, Q. Huang, J. Dong, X. Yang. J. Phys. D **55**, 48, 485303 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac9485>.
- [48] D. Errandonea. J. Appl. Phys. **108**, 3, 033517 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3468149>.
- [49] E.N. Ahmedov. Physica B: Condens. Matter **571**, 252 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.07.027>.
- [50] J. Chen, X. Fan, J. Liu, C. Gu, Y. Shi, D.J. Singh, W. Zheng. J. Phys. Chem. C **124**, 13, 7414 (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10769>.
- [51] D. Shekhawat, M. Vauth, J. Pezoldt. Inorganics **10**, 4, 56 (2022). <https://doi.org/10.3390/inorganics10040056>.
- [52] D.M. Foster, T. Pavlousis, J. Kioseoglou, R.E. Palmer. Nature Commun. **10**, 1, 2583 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10713-z>.
- [53] C. Zeni, K. Rossi, T. Pavlousis, J. Kioseoglou, S. de Gironcoli, R.E. Palmer, F. Baletto. Nature Commun. **12**, 1, 6056 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26199-7>.
- [54] М.Н. Магомедов. ФТТ **46**, 5, 924 (2004). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **46**, 5, 954 (2004)]. <https://doi.org/10.1134/1.1744976>.
- [55] D. Errandonea. Phys. Rev. B **87**, 5, 054108 (2013). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.054108>.
- [56] N.N. Patel, M. Sunder. High pressure melting curve of platinum up to 35 GPa. AIP Conf. Proc. AIP Publishing LLC **1942**, 1, 030007 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5028588>.
- [57] S. Anzellini, V. Monteseuro, E. Bandiello, A. Dewaele, L. Burakovsky, D. Errandonea. Sci. Rep. **9**, 13034, 1 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49676-y>.
- [58] Z.M. Geballe, N. Holtgrewe, A. Karandikar, E. Greenberg, V.B. Prakapenka, A.F. Goncharov. Phys. Rev. Mater. **5**, 3, 033803 (2021). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.033803>.
- [59] V.M. Samsonov, A.A. Romanov, A.Y. Kartoshkin, I.V. Talyzin, V.V. Puytov. Appl. Phys. A **128**, 9, 826 (2022). <https://doi.org/10.1007/s00339-022-05922-1>.
- [60] E. Toulkeridou, J. Kioseoglou, P. Grammatikopoulos. Nanoscale Adv. **4**, 22, 4819 (2022). <https://doi.org/10.1039/d2na00418f>.
- [61] H.M. Strong, R.E. Tuft, R.E. Hanneman. Metallurgical Transact. **4**, 2657 (1973). <https://doi.org/10.1007/BF02644272>.
- [62] L.J. Swartzendruber. Bull. Alloy Phase Diagrams **3**, 2, 161 (1982). <https://doi.org/10.1007/BF02892374>.
- [63] Q. Williams, R. Jeanloz, J. Bass, B. Svendsen, T.J. Ahrens. Science **236**, 4798, 181 (1987). <https://doi.org/10.1126/science.236.4798.181>.
- [64] R. Boehler. Nature **363**, 6429, 534 (1993). <https://doi.org/10.1038/363534a0>.
- [65] S. Anzellini, A. Dewaele, M. Mezouar, P. Loubeyre, G. Morard. Science **340**, 6131, 464 (2013). <https://doi.org/10.1126/science.1233514>.
- [66] P.I. Dorogokupets, A.M. Dymshits, K.D. Litasov, T.S. Sokolova. Sci. Rep. **7**, 1, 1 (2017). <https://doi.org/10.1038/srep41863>.
- [67] I.C. Ezenwa, Y. Fei. Geophys. Res. Lett. **50**, 6, e2022GL102006 (2023). <https://doi.org/10.1029/2022GL102006>.
- [68] М.Н. Магомедов. ФТТ **63**, 2, 191 (2021). <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.02.50462.209>. [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **63**, 2, 215 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1063783421020165>].
- [69] M.N. Magomedov. J. Phys. Chem. Solids **151**, 109905 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109905>.
- [70] М.Н. Магомедов. ФТТ **63**, 11, 1821 (2021). <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.11.51583.145>. [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **64**, 13, 2121 (2022). <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.13.52307.145>].
- [71] М.Н. Магомедов. ЖТФ **93**, 2, 221 (2023). <https://doi.org/10.21883/JTF.2023.02.54496.190-22>. [M.N. Magomedov. Tech. Phys. **68**, 2, 209 (2023). <https://doi.org/10.21883/TP.2023.02.55474.190-22>].
- [72] T.D. Cuong, A.D. Phan. Vacuum **185**, 110001 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.110001>.
- [73] T.D. Cuong, N.Q. Hoc, N.D. Trung, N.T. Thao, A.D. Phan. Phys. Rev. B **106**, 9, 094103 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.106.094103>.
- [74] W.H. Qi, M.P. Wang. Mater. Lett. **59**, 18, 2262 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.06.079>.
- [75] M.A. Jabbareh. Solid State Commun. **355**, 114923 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2022.114923>.

Редактор Т.Н. Василевская