

PACS numbers: 61.46.Hk, 63.20.Ry, 63.22.-m, 64.70.dm, 64.70.Nd, 65.80.-g, 82.60.Qr

## **Статистический подход к термодинамическому описанию нанокристаллов**

**А. И. Карасевский**

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульвар Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Развит теоретический метод построения статистических функций распределения атомных смещений в нанокристаллах, содержащих произвольное число атомов. Метод основывается на определении собственных значений и собственных векторов динамической матрицы нанокристалла, которыми и определяются параметры статистических функций. Показано, что параметры статистических функций немонотонно изменяются при уменьшении размера нанокристалла. Рост величины параметров в мезоскопической области размеров нанокристалла сменяется уменьшением их величины в случае малых кластеров, содержащих десятки атомов. Предполагается, что именно с этим эффектом связан рост температуры плавления малых кластеров.

Розвинуто теоретичну методу побудови статистичних функцій розподілу атомових зміщень у нанокристалах, що складаються з довільної кількості атомів. Метод ґрунтується на знаходженні власних значень і власних векторів динамічної матриці нанокристаллу, які й визначають параметри статистичних функцій. Показано, що параметри статистичних функцій немонотонно змінюються зі зменшенням розміру нанокристаллу. Зростання величини параметрів у мезоскопічній області розмірів нанокристаллу змінюється на зменшення їх величини у випадку малих кластерів, що складаються з десятків атомів. Припускається, що саме з цим ефектом пов'язане зростання температури топлення малих кластерів.

We propose a method for construction of statistical distribution functions of atomic displacements in nanocrystals with an arbitrary number of atoms. The method is based on the determination of the parameters of the statistical distribution functions of atomic displacements, which are determined by the eigenvalues and eigenvectors of the nanocrystal dynamical matrix. As revealed, the parameters change nonmonotonically with decrease of nanocrystal size, causing nonmonotonic size-dependence of the melting temperature of small nanoclusters.

**Ключевые слова:** нанокристаллы, атомные смещения, статистические функции распределения, точка плавления.

(Получено 19 октября 2010 г.)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Принято считать, что процесс формирования массивного кристалла и достижение его объёмных свойств, происходит непрерывным образом при увеличении числа атомов  $N$ , входящих в кристаллический кластер. Однако некоторые термодинамические характеристики нанокластеров, например, температура плавления кластера  $T_m$  изменяется при изменении размеров кластера  $l$  немонотонным образом [1, 2]. Так, если в случае свободных нанокристаллов мезоскопических размеров ( $N \geq 700$ ) температура плавления возрастает при увеличении  $l$ , и экспериментальные значения  $T_m$  хорошо аппроксимируются зависимостью (см., например, [3–6])

$$T_m = T_m^{\text{bulk}} (1 - a / l), \quad (1)$$

где  $a$  — числовой коэффициент, то в случае малых кластеров, состоящих из десятков атомов, их температура плавления может значительно превышать объёмное значение. Так, температура плавления малых кластеров олова, содержащих от 10 до 30 атомов, на  $\cong 50$  К превышает  $T_m^{\text{bulk}}$  [7, 8]. В ряде случаев наблюдается осциллирующая зависимость  $T_m$  от числа атомов, входящих в кластер, например при исследовании плавления кластеров  $Na_N^+$  [2]. Причём, как и в [7, 8], максимум  $T_m$  наблюдался для малых кластеров ( $N \cong 50$ ).

Как было показано ранее [9], зависимость (1) температуры плавления от размеров кристалла, в случае мезоскопических нанокристаллов, обусловлена размерным квантованием энергии колебательных мод нанокристалла и, связанным с этим эффектом, давлением фононного газа, которое возрастает в нанокристалле при уменьшении его размера [10]. Давление фононного газа  $P_{\text{ph}}$  направлено наружу кристалла, т.е. имеет отрицательный знак ( $P_{\text{ph}} < 0$ ), и, в случае частиц с искривлённой поверхностью, частично компенсируется капиллярным давлением  $P_{\sigma} > 0$ , сжимающим кристалл. Представление об отрицательном фононном давлении в наносистемах и понижение температуры плавления в нанокристаллах хорошо согласуются с термодинамическим уравнением Клапейрона–Клаузиуса [11]

$$dT = \frac{T \Delta V}{L} dP, \quad (2)$$

которое связывает изменение температуры фазового превращения (плавления) с изменением эффективного давления в веществе

$dP = P_{\text{ph}} + P_{\sigma}$ . Так как изменение объёма при плавлении  $\Delta V > 0$  и теплота плавления  $L$  положительна, то, согласно (2), понижение температуры плавления нановещества ( $dT < 0$ ) должно быть следствием понижения избыточного давления ( $dP < 0$ ) в наночастице. Представление об избыточном давлении в нанокристалле позволяет объяснить ряд экспериментальных результатов, связанных с термодинамикой наносистем. Так осцилляция температуры плавления нанокристаллов [2] может быть обусловлена осцилляцией величины поверхностной энергии кластеров при изменении их размеров (см. например, [12]), что приведёт к немонотонному изменению  $P_{\sigma}$ , а, следовательно, и  $dP$ .

Многочисленные исследования термодинамических свойств нанокристаллов методами компьютерного моделирования (см. например, [13–15]) позволяют определить энергетические параметры наночастиц, а также, частично визуализировать структурные изменения, которые происходят в нанокристаллах при изменении их размеров, либо условий, в которых они находятся (температура, давление и т.п.). Так, например, в работе [14] методами молекулярной динамики (МД) детально исследовалась структура и предплавленные энергетические характеристики двух типов нанокластеров икосаэдрической формы, содержащих 147 и 139 атомов  $Na$ . Первый тип кластеров соответствовал икосаэдру, второй — икосаэдру, в восьми вершинах которого отсутствуют атомы. При высокой температуре вакантные узлы могут мигрировать по поверхности или переходить в объём кластера. В результате было установлено, что нелинейное возрастание теплоёмкости, теплового расширения и прочих термодинамических эффектов предплавления, связано, исключительно, с эффектами ангармонизма (в эффекты предплавления кластера  $Na_{139}^+$  небольшой вклад вносят вакансии) и поверхностного плавления не наблюдается. Это утверждение совпадает с результатами МД-моделирования плавления нанокристаллов меди [13]. Отмеченные выше, а также другие [1] результаты МД исследования плавления нанокристаллов, указывают на то, что при построении статистической теории нанокристаллов (по крайней мере, на начальном этапе) эффектов, связанных с поверхностным плавлением можно не учитывать.

## 2. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ АТОМНЫХ СМЕЩЕНИЙ

Как и в случае статистической теории массивных кристаллов [16], при статистическом описании нанокластеров мы будем исходить из соотношения Гиббса–Боголюбова

$$F \leq F_C = F_0 + \langle U - U_0 \rangle + \Delta F_3, \quad (3)$$

где  $F_0$  — свободная энергия нанокристалла, атомы которого совер-

шают коллективные гармонические колебания,  $U_0$  — средняя потенциальная энергия гармонического нанокристалла,  $U$  — потенциальная энергия взаимодействия атомов нанокристалла,  $\Delta F_3$  учитывает вклад в свободную энергию от кубического ангармонизма атомных колебаний, явное выражение которого приведено в [16]. Как известно [17], коллективные колебания  $N$  гармонически связанных атомов описываются набором из  $N$  независимых гармонических осцилляторов, каждый из которых характеризуется нормальной  $i$ -й модой колебаний с частотой  $\omega_i(\mathbf{k})$  и соответствующим волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Для такой системы осцилляторов

$$F_0 = k_B T \sum_{\mathbf{k}, j} \ln \left[ 2 \operatorname{sh} \left( \frac{\hbar \omega_j(\mathbf{k})}{2k_B T} \right) \right], \quad (4)$$

$$\langle U_0 \rangle = \frac{1}{4} \sum_{\mathbf{k}, j} \hbar \omega_j(\mathbf{k}) \operatorname{cth} \left( \frac{\hbar \omega_j(\mathbf{k})}{2k_B T} \right). \quad (5)$$

Усреднение в (3) выполняется на статистических функциях  $f_N(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N)$ , определяющих вероятность смещений атомов кластера из их положений равновесия, где  $\mathbf{q}_j$  — смещение  $j$ -го атома. В случае массивных кристаллов определение  $f_N$  связано с разложением атомных смещений кристалла по плоским волнам (см., например, [16, 17]), т.е. с наличием трансляционной симметрии в кристалле. Однако, именно, конечность размера и отсутствие трансляционной симметрии в нанокристалле и определяет размерно-зависимые эффекты, присущие нанокристаллам. В предыдущей работе [9], посвящённой статистическому описанию нанокристаллических систем, вид параметров статистической функции  $f_N$  определялся в приближении упругих плоских волн (в первом порядке теории возмущений по обратному размеру кристалла), что приемлемо только для частиц мезоскопического размера. Но даже в случае мезоскопических частиц, оставалось неясным влияние размерной перестройки коротковолновой части колебательного спектра на термодинамические свойства нанокристалла. В данной работе предложен новый метод определения  $f_N$  и вычисления свободной энергии нанокристаллов, который не основывается на требовании трансляционной инвариантности системы, и применим к описанию нанокластеров, содержащих произвольное число атомов  $N$ .

Рассмотрим кластер, состоящий из  $N$  пространственно упорядоченных атомов массы  $M$ , потенциальная энергия взаимодействия которых определяется выражением

$$U = U_0 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, j' \\ \alpha, \beta}} U_{\alpha, \beta}(j, j') q_{j, \alpha} q_{j', \beta} + \dots, \quad (6)$$

где  $U_{\alpha\beta}(j, j') = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial q_{j\alpha} \partial q_{j'\beta}} \right)_{00}$ ,  $q_{j\alpha}$  —  $\alpha$ -я проекция ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ) смещения  $j$ -го атома ( $j, j' = 1, 2, \dots, N$ ). Классическое уравнение движения атомов в гармоническом приближении имеет вид:

$$M\ddot{q}_{j\alpha} = - \sum_{\substack{j' \neq j, \\ \beta}} U_{\alpha\beta}(j, j') (q_{j'\beta} - q_{j\beta}), \quad (7)$$

где учтено условие  $\sum_{j'} U_{\alpha\beta}(j, j') = 0$ .

Вследствие коллективного характера гармонических колебаний атомов кластера, смещение атома на  $j$ -м узле можно представить в виде суперпозиции нормальных мод колебаний:

$$q_{j\alpha} = \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}} e^{-i\omega_{\mathbf{k}} t} e_{j\alpha}(\mathbf{k}), \quad (8)$$

после чего (7) записывается в виде динамической матрицы:

$$\frac{1}{M} \sum_{\substack{j' \neq j \\ \beta}} U_{\alpha\beta}(j, j') (e_{j'\beta}(\mathbf{k}) - e_{j\beta}(\mathbf{k})) = \omega_{\mathbf{k}}^2 e_{j\alpha}(\mathbf{k}) \quad (9)$$

где  $e_{j\alpha}(\mathbf{k})$  — составляющие собственного вектора, а  $\omega_{\mathbf{k}}$  — собственные значения динамической матрицы (9). Вследствие эрмитовости динамической матрицы (9), собственные векторы  $e_i(\mathbf{k})$  ортогональны и могут быть нормированы на единицу:

$$\sum_{j, \alpha} e_{j, \alpha}(\mathbf{k}) e_{j, \alpha}(\mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}, \quad (10)$$

$$\sum_{\mathbf{k}} e_{j, \alpha}(\mathbf{k}) e_{j', \beta}(\mathbf{k}) = \delta_{j, j'} \delta_{\alpha, \beta}. \quad (11)$$

С учётом (9)–(11) изменение потенциальной энергии атомов кластера при их гармонических смещениях из положения равновесия (6) можно записать в нормальном виде [17, 18]:

$$\Delta U = \frac{M}{2} \sum_{\mathbf{k}} |C_{\mathbf{k}}|^2 \omega_{\mathbf{k}}^2. \quad (12)$$

Ортонормированность собственных векторов (10), (11) позволяет выразить  $C_{\mathbf{k}}$  через собственные векторы динамической матрицы и смещения атомов на узлах решётки

$$C_{\mathbf{k}} = \sum_{j, \alpha} q_{j, \alpha} e^{i\omega_{\mathbf{k}} t} e_{j, \alpha}(\mathbf{k}), \quad (13)$$

после чего (12) можно представить в виде:

$$\Delta U = \beta_1 \sum_{j,\alpha} n_{j,\alpha} q_{j,\alpha}^2 + \beta_1 \sum_{\substack{j \neq j', \\ \alpha = \beta}} n_{\alpha}^{(1)} q_{j,\alpha} q_{j',\alpha} + \beta_1 \sum_{\substack{j, \\ \alpha \neq \beta}} n_{\alpha \neq \beta}^{(2)} q_{j,\alpha} q_{j,\beta} + \beta_1 \sum_{\substack{j \neq j', \\ \alpha \neq \beta}} n_{\alpha \neq \beta}^{(3)} q_{j,\alpha} q_{j',\beta}, \quad (14)$$

где

$$n_{j,\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\omega}_{\mathbf{k}}^2 e_{j,\alpha}(\mathbf{k}) e_{j,\alpha}(\mathbf{k}), \quad n_{\alpha}^{(1)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\omega}_{\mathbf{k}}^2 e_{j,\alpha}(\mathbf{k}) e_{j',\alpha}(\mathbf{k}),$$

$$n_{\alpha \neq \beta}^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\omega}_{\mathbf{k}}^2 e_{j,\alpha}(\mathbf{k}) e_{j,\beta}(\mathbf{k}), \quad n_{\alpha \neq \beta}^{(3)} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\omega}_{\mathbf{k}}^2 e_{j,\alpha}(\mathbf{k}) e_{j',\beta}(\mathbf{k}). \quad (15)$$

В (14)  $\beta_1$  — параметр квазиупругой связи, действующей между ближайшими атомами кристалла  $j$  и  $j'$  ( $j \neq j'$ ). В дальнейшем в (14) не будет учитываться вклад в  $\Delta U$ , обусловленный корреляцией смещений на соседних узлах решётки, т.е. второе, третье и четвёртое слагаемые в (14). Можно установить связь между  $\beta_1$  и потенциалом взаимодействия между атомами кластера [18]:

$$-\beta_1 \frac{R_{\alpha} R_{\beta}}{R^2} = U_{\alpha\beta}(j, j'), \quad (16)$$

где  $R_{\alpha}$  — проекция радиус-вектора  $R$ , соединяющего узлы  $j$  и  $j'$ , на координатные оси. В (15) введена также приведённая собственная частота колебаний

$$\tilde{\omega}_{\mathbf{k}}^2 = \frac{M \omega_{\mathbf{k}}^2}{\beta_1}. \quad (17)$$

С учётом (16) и (17) систему уравнений, определяющих динамическую матрицу нанокристалла (9), можно записать в виде:

$$\tilde{\omega}_{\mathbf{k}}^2 e_{j,\alpha} + \sum_{\substack{j' \neq j, \\ \beta = x, y, z}} \frac{R_{\alpha} R_{\beta}}{R^2} (e_{j',\beta} - e_{j,\beta}) = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, N). \quad (18)$$

В соответствии со статистической механикой [11], при высоких температурах распределение вероятностей для координат атомных смещений нанокристалла определяется выражением

$$f_N(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}} = \prod_{j=1,2,\dots,N} \exp \left[ -\frac{\beta_1}{k_B T} \sum_{\alpha=x,y,z} n_{j,\alpha} q_{j,\alpha}^2 \right]. \quad (19)$$

Для получения явного выражения функционала Гиббса–Боголюбова (3) необходимо задаться явным видом функции, аппроксими-

рующей взаимодействие между атомами кристалла. Как и в работах [9, 16], в качестве такой аппроксимации использовался потенциал Морзе:

$$u(r) = A \left[ e^{-2\alpha(r-R_0)} - 2e^{-\alpha(r-R_0)} \right]. \quad (20)$$

Трёхпараметрический потенциал Морзе является хорошей аппроксимацией межатомного взаимодействия в случае задач термодинамического описания кристаллического и квазикристаллического состояния, когда движение атомов ограничено достаточно узкой областью вокруг узла решётки (даже вблизи  $T_m$  относительное среднеквадратичное смещение атомов не превышает 10%). Три свободных параметра потенциала ( $A$ ,  $\alpha$ ,  $R_0$ ), значения которых определяются из экспериментальных данных [16], обеспечивают достаточно хорошую аппроксимацию потенциального рельефа вблизи узлов решётки.

После усреднения потенциальной энергии (20) функционал свободной энергии (3) можно записать в виде:

$$f(\tau, c, b) = \frac{F_C}{A} = \sum_{j=1,2,\dots,N} \left\{ \left( \frac{\tau}{3} + 3\tau \ln \frac{c\Lambda}{\tau} \right) + \sum_{\tilde{j}=1}^z \left[ e^{-2b_{j,\tilde{j}} + \frac{2\tau}{n_{j,\alpha}c^2}} - 2e^{-b_{j,\tilde{j}} + \frac{\tau}{2n_{j,\alpha}c^2}} \right] \right\} - \frac{a_3\tau^2}{zc^6} \sum_{j=1,2,\dots,N} \sum_{\tilde{j}=1}^z \left[ e^{-2b_{j,\tilde{j}} + \frac{2\tau}{n_{j,\alpha}c^2}} - \frac{1}{4} e^{-b_{j,\tilde{j}} + \frac{\tau}{2n_{j,\alpha}c^2}} \right]^2. \quad (21)$$

Как и в [16] при статистическом описании массивных кристаллов, в (21) удобно ввести безразмерные параметры: температуру  $\tau = k_B T / A$ , расширение решётки  $b_{j,\tilde{j}} = \alpha (R_{j,\tilde{j}} - R_0)$ , где  $R_{j,\tilde{j}}$  — расстояние между атомом  $j$  и ближайшим к нему атомом  $\tilde{j}$ ,  $c = (\beta_1 k_B / A\alpha^2)^{1/2}$  — параметр квазиупругой связи,  $\Lambda = \hbar\alpha / \sqrt{MA}$  — параметр Бора;  $a_3$  — числовой коэффициент в слагаемом, учитывающем вклад кубического ангармонизма;  $z$  — координационное число рассматриваемой кристаллической структуры. В функционале свободной энергии (21) параметры  $b_{j,\tilde{j}}$  и  $c$  являются вариационными параметрами, значения которых определяются из условия

$$\left. \frac{\partial f}{\partial b_{j,\tilde{j}}} \right|_{\tau,c} = 0, \quad (22)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{\tau,b_{j,\tilde{j}}} = 0. \quad (23)$$

При этом, как следует из (21), единственной величиной, содержащей размер наночастицы, есть параметр  $n_{j,\alpha}$  (15), которым опреде-

ляется обратная ширина гауссовского распределения атомных смещений вокруг узлов решётки нанокристалла (19). Обратим внимание на то, что величина  $n_{j,\alpha}$  определяется формулой (15), содержащей только собственные значения  $\tilde{\omega}_k^2$  и собственные вектора  $e_j$  динамической матрицы нанокристалла (18). Таким образом,  $n_{j,\alpha}$  определяется исключительно кристаллической структурой, числом атомов, входящих в нанокластер и формой наночастицы.

### 3. НАНОКЛАСТЕРЫ С ПРОСТОЙ КУБИЧЕСКОЙ РЕШЁТКОЙ

Рассмотрим вначале нанокристаллы с простой кубической решёткой, которые имеют форму куба и содержат, соответственно, 27, 64 и 125 атомов в частице. Ограничиваясь учётом взаимодействия между атомами первой координационной сферы, систему уравнений (18) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_k^2 e_{j,x} + \sum_{j' \neq j} \frac{R(j, j')_x R(j, j')_x}{R(j, j')^2} (e_{j',x} - e_{j,x}) + \sum_{j' \neq j} \frac{R(j, j')_x R(j, j')_y}{R(j, j')^2} (e_{j',y} - e_{j,y}) + \\ \sum_{j' \neq j} \frac{R(j, j')_x R(j, j')_z}{R(j, j')^2} (e_{j',z} - e_{j,z}) = 0, \end{aligned} \quad (24a)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_k^2 e_{j,y} + \sum_{j' \neq j} \frac{R(j, j')_y R(j, j')_x}{R(j, j')^2} (e_{j',x} - e_{j,x}) + \sum_{j' \neq j} \frac{R(j, j')_y R(j, j')_y}{R(j, j')^2} (e_{j',y} - e_{j,y}) \\ + \sum_{j' \neq j} \frac{R(j, j')_y R(j, j')_z}{R(j, j')^2} (e_{j',z} - e_{j,z}) = 0, \end{aligned} \quad (24б)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\omega}_k^2 e_{j,z} + \sum_{j' \neq j} \frac{R(j, j')_z R(j, j')_x}{R(j, j')^2} (e_{j',x} - e_{j,x}) + \sum_{j' \neq j} \frac{R(j, j')_z R(j, j')_y}{R(j, j')^2} (e_{j',y} - e_{j,y}) + \\ \sum_{j' \neq j} \frac{R(j, j')_z R(j, j')_z}{R(j, j')^2} (e_{j',z} - e_{j,z}) = 0, \end{aligned} \quad (24в)$$

где  $(j = 1, 2, \dots, N)$ . В (24)  $R(j, j')_\beta = R(j)_\beta - R(j')_\beta$  — разность проекций ( $\beta = x, y, z$ ) радиус-векторов выделенного ( $j$ -го) атома и атомов его первой координационной сферы,  $R(j, j')$  — расстояние между атомами  $j$  и  $j'$ . Задавая координаты атомов кластера и вычисляя коэффициенты в уравнениях (24), можно записать систему  $3N$  динамических уравнений и соответствующую ей динамическую матрицу, от-

ТАБЛИЦА 1.

Тип атомов	$N = 27$			$N = 64$			$N = 125$			$N = \infty$
	$n_x$	$n_y$	$n_z$	$n_x$	$n_y$	$n_z$	$n_x$	$n_y$	$n_z$	$n_x = n_y = n_z$
Атомы в вершинах	2/3	2/3	2/3	11/15	11/15	11/15	4/5	4/5	4/5	—
Атомы в центрах рёбер	2/3	6/5 (1,2)	2/3	11/15	4/3	11/15	4/5	20/13	4/5	1
Атомы в центрах граней	2/3	6/5	6/5	11/15	4/5	4/5	4/5	20/13	20/13	—
Атом в центре куба	6/5	6/5	6/5	4/3 (1,333)	4/3	4/3	20/13	20/13	20/13	1

куда определить полный набор собственных значений и собственных векторов матрицы (24), а из (15) — значения  $n_{j,\alpha}$  для каждого из узлов решётки. В таблице 1 приведены вычисленные значения  $n_{j,\alpha}$  для нанокластеров с простой кубической решёткой, содержащих 27, 64 и 125 атомов и имеющих форму куба. Ради сокращения записи в табл. 1 приведены значения  $n_{j,\alpha}$  в вершинах куба, серединах рёбер, центрах граней и центрах куба. Выбрана грань куба нормальная к оси  $OX$ .

Первое, на что следует обратить внимание при анализе полученных результатов — это немонотонная зависимость значений параметра  $n_{j,\alpha}$  при уменьшении размера нанокристалла, что наиболее отчётливо проявляется при анализе размерной зависимости  $n_{j,\alpha}$  для атомов, расположенных в центре куба. Учитывая, что температура плавления кристаллического вещества непосредственно связана с параметром  $n_{j,\alpha}$  [9]

$$T_m \cong \frac{1}{a_3 n^3}, \quad (25)$$

можно ожидать, что уменьшение  $n_{j,\alpha}$  в случае малых нанокластеров, приведёт к росту их температуры плавления. Конечно же, выражение (25) непосредственно не применимо к малым кластерам и для определения связи  $T_m$  с  $n_{j,\alpha}$  в случае малых кластеров требуется отдельное исследование.

#### 4. НАНОКЛАСТЕРЫ С ГЦК-РЕШЁТКОЙ

Конечно же, нанокластеры кубической формы с простой кубической решёткой являются простыми модельными объектами, которые рассматривались нами для проверки предложенного теоретического подхода и отладки методов расчёта статистических параметров нанокристаллов. Более реалистичны, с нашей точки

ТАБЛИЦА 2.

Тип атомов	$N = 13$	$N = 19$	$N = 43$	$N = 55$	$N = 63$	$N = \infty$
Атомы в центре кластера	2,2	2,22	2,44	2,5	2,56	2

зрения, сферические наночастицы с ГЦК-решёткой. В данном разделе приведены результаты вычисления статистических параметров нанокластеров, содержащих 13, 19, 43, 55, 63 атомов. По сути, это кластеры, формирующиеся из атомов первой, второй, третьей, четвертой и пятой координационных сфер ГЦК-кристалла. Результаты расчётов статистических параметров центрального атома нанокластеров приведены в табл. 2.

Подобно наночастицам кубической формы, уменьшение числа атомов в малых наночастицах сопровождается уменьшением величины статистических параметров наночастиц. Причина такого поведения малых нанокластеров, по-видимому, обусловлена размягчением мод колебаний наночастиц.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитый метод статистического описания нанокристаллов позволяет решить ряд проблем, которые стоят перед физикой наносистем. Во-первых, это установление физического механизма, определяющего размерную зависимость термодинамических свойств наночастиц. Предложенный ранее подход [9] существенным образом основывается на макроскопичности (мезоскопичности) наночастиц, когда нановещество внутри частицы рассматривается как сплошная упругая среда, которая заключена в конечном объёме. Конечность объёма приводит к размерному квантованию энергии колебательных мод нанокристалла, что сказывается на параметрах статистической функции распределения атомных смещений кристалла, а, следовательно, и на его средних энергетических характеристиках. Существенно, что статистическое рассмотрение полностью подтвердило результаты мезоскопического подхода [9], т.е. возрастание параметров статистического распределения  $n$  в (19) в мезоскопической области (величина  $n$  возрастает от 1 до  $20/13 \approx 1,54$  при образовании частицы из 125 атомов из массивного кристалла; см. табл. 1). Как было показано в [9], зависимость параметра  $n$  от размера нанокристалла  $l$  имеет вид ряда по  $R/l$ :

$$n(l) = n_0 \left( 1 + \alpha_1 \frac{R}{l} + \alpha_2 \frac{R^2}{l^2} + \dots \right), \quad (26)$$

где  $R$  — межатомное расстояние в кристалле. Из статистического

расчёта  $n(l_i)$  для нескольких значений  $l$  ( $R/l \ll 1$ ), определяется система уравнений для нахождения коэффициентов  $\alpha_i$  в уравнении (26), которое затем может быть использовано для описания свойств наночастиц в широком интервале их размеров.

Определение набора значений  $n_{j,\alpha}$  из динамической матрицы (18) позволяет записать явное выражение для функционала свободной энергии (21) и после минимизации (22) установить равновесное значение свободной энергии и структурных параметров нанокристалла.

Необходимо обратить внимание на то, что предложенный метод статистического описания свободных нанокристаллов может быть обобщён на случай нанокристаллов находящихся в среде, что достигается учётом изменения граничных условий в системе динамических уравнений (7), (9). Это позволит исследовать влияние среды на термодинамические характеристики нанокристаллов.

Несколько неожиданным результатом, полученным в работе, является немонотонная зависимость параметров статистической функции  $n_{j,\alpha}$ , величина которых после монотонного роста, сопровождающего уменьшение  $l$  в мезоскопической области, уменьшается для малых кластеров. По-видимому, причиной такого уменьшения  $n_{j,\alpha}$  является размерное размягчение мод колебаний.

## 5. ВЫВОДЫ

Предложен метод точного определения статистических функций атомов нанокристаллов и построения функционала свободной энергии наночастиц.

Величины параметров статистических функций распределения атомных смещений в нанокристалле немонотонным образом зависят от размера кристалла, переходя от монотонного роста с уменьшением размера кристалла в мезоскопической области к уменьшению их значений в случае малых кластеров, содержащих десятки атомов.

Рост температуры плавления при уменьшении числа атомов в кластерах малых размеров обусловлен уменьшением статистических параметров атомов кластера.

Эта работа выполнялась в рамках комплексной программы фундаментальных исследований «Наноразмерные системы, наноматериалы, нанотехнологии» Национальной академии наук Украины (грант 16/10-Н).

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. Baletto and R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.*, **77**: 371 (2005).
2. M. Schmidt and H. Haberland, *Compt. Rend. Physique*, **3**: 327 (2002).
3. Ph. Buffat and J.-P. Borel, *Phys. Rev. A*, **13**: 2287 (1976).
4. S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and G. L. Allen, *Phys. Rev.*

- Lett.*, **77**: 99 (1996).
5. M. Yu. Efremov et al., *Phys. Rev. Lett.*, **85**: 3560 (2000).
  6. K. F. Peers, J. B. Cohen, and Y. W. Chung, *Phys. Rev. B*, **57**: 13430 (1998).
  7. A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.*, **85**: 2530 (2000).
  8. H. Haberland, *Phys. World*, **1**: 27 (2000).
  9. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Eur. Phys. J. B*, **66**: 375 (2008).
  10. A. I. Karasevskii, *Solid State Comm.*, **151**, Iss. 5: 360 (2011).
  11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Москва: Наука: 1976).
  12. Р. С. Берри, Б. М. Смирнов, *УФН*, **175**: 367 (2005).
  13. F. Delogu, *Phys. Rev. B*, **72**: 205418 (2005).
  14. C. Hock, C. Bartels, S. Strabburg, M. Schmidt, H. Haberland, B. von Issendorff, and A. Aguado, *Phys. Rev. Lett.*, **102**: 043401 (2009).
  15. F. Gao, D. Chen, W. Hu, and W. J. Weber, *Phys. Rev. B*, **81**: 184101 (2010).
  16. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Phys. Rev. B*, **66**: 054302 (2002).
  17. А. М. Косевич, *Теория кристаллической решётки* (Харьков: Вища школа: 1988).
  18. А. И. Ансельм, *Введение в теорию полупроводников* (Москва: Наука: 1978).