

УДК 536.421+536.712+539.23

## ОБ ИСЧЕЗНОВЕНИИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА КРИСТАЛЛ–ЖИДКОСТЬ ПРИ УМЕНЬШЕНИИ ЧИСЛА АТОМОВ В СИСТЕМЕ

© 2019 г. М. Н. Магомедов\*

*Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, Махачкала, 367030 Россия*

*\*E-mail: mahmag4@mail.ru*

Поступила в редакцию 21.12.2018 г.

После доработки 14.01.2019 г.

Принята к публикации 22.01.2019 г.

На основе предложенных ранее трехфазной модели простого вещества и RP(vac)-модели нанокристалла получено выражение для свободной энергии Гельмгольца нанокристалла, в котором имеются как вакансии в решетке, так и делокализованные (диффундирующие) атомы. Предложена модель поверхности Гиббса, на которой часть ячеек вакантна, а часть атомов находится в делокализованном состоянии. Учтено, что часть делокализованных атомов делокализована по “объемному” способу, а часть – по “поверхностному” способу. Расчеты уравнения состояния были проведены для аргона, атомы которого взаимодействуют посредством парного потенциала Ми–Леннарда–Джонса. Расчеты для макросистемы показали, что при средних температурах уравнение состояния имеет две S-петли на изотермах, соответствующие фазовым переходам кристалл–жидкость и жидкость–газ. При высоких температурах S-петля фазового перехода жидкость–газ стягивается в критическую точку. При низких температурах две S-петли фазовых переходов кристалл–жидкость и жидкость–газ сливаются в одну большую S-петлю, соответствующую фазовому переходу кристалл–газ. При уменьшении числа атомов ( $N$ ) в наносистеме S-петли фазовых переходов на изотерме уменьшаются, а при определенном значении числа атомов ( $N_0$ ) S-петля фазового перехода кристалл–жидкость исчезает. Показано, что величина  $N_0$  увеличивается как с ростом температуры на изотерме, так и при отклонении формы наносистемы от наиболее энергетически оптимальной (для RP(vac)-модели – это куб). В кластере из  $N < N_0$  атомов фазового перехода кристалл–жидкость уже нет. Такой кластер при изотермическом увеличении удельного объема плавно переходит в жидкую фазу.

**Ключевые слова:** плавление, нанокристалла, размер, форма, вакансии, самодиффузия, аргон.

DOI: 10.1134/S0207352819090075

### ВВЕДЕНИЕ

Как было показано экспериментально [1] и путем численного моделирования [2], при уменьшении размера наночастицы (нанокристалла или наноклапты) со свободной поверхностью параметры фазового перехода кристалл–жидкость (ФП К–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 удельная скрытая теплота ФП К–Ж ( $\Delta h = T_m \Delta s$ ). Причем если экстраполировать эти размерные зависимости на малые значения  $N$ , то при некотором значении числа атомов ( $N_0$ ) обе эти функции становятся равными нулю:  $\Delta s(N_0) = 0$  и  $\Delta h(N_0) = 0$ , а зависимости  $T_m(N)$  и  $T_N(N)$  пересекаются:  $T_m(N_0) = T_N(N_0) > 0$  К. Как было показано в работе [3], в наночастице, состоящей из  $N_0$  атомов исчезает скачок удельного объема ФП К–Ж:  $\Delta v(N_0) = 0$ ,

и достигается равенство удельных (на единицу площади) поверхностных энергий твердой и жидкой фаз:  $\Delta \sigma = \sigma(s) - \sigma(l) = 0$ . Таким образом, при  $N \leq N_0$  различие фаз исчезает и ФП К–Ж здесь уже невозможен, так как для такого кластера термодинамическое понятие фазы уже не применимо. Для металлов была получена оценка:  $N_0 = 300$  [2]; 50–300 [3].

Но данное утверждение об исчезновении ФП К–Ж при  $N \leq N_0$  было сделано нами в [3] на основании экстраполяции размерных зависимостей, которая неоднозначна и не объясняет физических причин исчезновения ФП К–Ж. В связи с этим до сих пор в ряде работ на основании определенных критериев теоретически изучают ФП К–Ж в наночастицах аргона из 13-ти и даже меньшего числа атомов.

Поэтому целью данной работы является изучение исчезновения ФП К–Ж при уменьшении числа атомов на основании статистической моде-

ли простого однокомпонентного вещества, ограниченного определенной поверхностью.

Создание аналитической модели поверхности – это очень сложная и до сих пор не решенная задача. Сложность заключается в том, что на поверхности имеется большой градиент плотности, в результате чего атомы на поверхности находятся в динамическом равновесии с обеими фазами, которые и образуют поверхность. Более того, если считать вещество в поверхностном слое как иную фазу (отличную от “объемной”), то возникают вопросы, касающиеся как толщины поверхностного слоя, так и изменения термодинамических свойств вещества в этом слое при переходе от одной фазы в другую.

Чтобы обойти эти проблемы, Дж. В. Гиббс вместо реальной межфазной границы ввел разделяющую поверхность (dividing surface) [4–6], к которой относятся поверхностные характеристики. Если реальная поверхность представляет собой переходную зону и имеет некоторую толщину, то разделяющая поверхность – это чисто геометрическая поверхность, которая толщины не имеет. Такую виртуальную поверхность называют поверхностью Гиббса, при этом все рассчитанные для такой модели поверхностные характеристики относятся к гладкой геометрической поверхности, не имеющей толщины. Мы будем полагать, что наша модель ограничена поверхностью Гиббса, а для изучения образования S-петли на изотерме уравнения состояния, которая описывает ФП К–Ж, используем трехфазную модель простого однокомпонентного вещества, формализм которой представлен в работах [7–9].

### ТРЕХФАЗНАЯ МОДЕЛЬ ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА

Предположим, что рассматриваемая система образует решеточную структуру из  $N + N_v$  сферических ячеек одинакового объема, из которых  $N_v$  ячеек вакантны, а  $N$  ячеек заняты тождественными сферически симметричными атомами, масса каждого из которых равна  $m$ . Из  $N$  атомов только часть атомов ( $N - N_d$ ) локализована в ячейках, а другая часть ( $N_d$ ) – делокализована, т.е. они могут перемещаться по всему объему. Причем со временем локализованный атом, возбудившись, может стать делокализованным, и наоборот.

Пусть атомы взаимодействуют посредством потенциала Ми-Леннард-Джонса [6, 7]:

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

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

Если в решетке содержится  $N_v$  вакансий, однородно распределенных по объему, то первое координационное число (т.е. число ближайших соседних атомов) равно:

$$k_n = \frac{k_n^0 N}{N + N_v} = k_n^0 (1 - \phi_v), \quad (2)$$

где  $k_n^0$  – число ближайших к данному атому ячеек (как занятых, так и вакантных), т.е. это первое координационное число при  $N_v = 0$ ,  $\phi_v$  – вероятность образования вакансии в решетке простого вещества [7, 10]:

$$\phi_v = \frac{N_v}{N + N_v} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{[E_v/(k_B T)]^{1/2}}^{\infty} \exp(-t^2) dt, \quad (3)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $E_v$  – энергия создания вакантного узла в решетке.

Объем системы равен сумме объемов, приходящихся на одну (занятую либо вакантную) ячейку ( $v_a$ ), форму которой считаем сферической:

$$V = \frac{\pi}{6k_p} (N + N_v) c^3 = \frac{v_a N}{k_p (1 - \phi_v)}, \quad (4)$$

$$v_a = \frac{\pi}{6} c^3 = \frac{V}{N} k_p (1 - \phi_v),$$

$$c_0 = \left( \frac{6k_p V}{\pi N} \right)^{1/3} = \left[ \frac{6v_a(\phi_v = 0)}{\pi} \right]^{1/3}, \quad (5)$$

где  $c = c_0(1 - \phi_v)^{1/3}$  – расстояние между центрами ближайших ячеек,  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры из  $(N + N_v)$  сферических ячеек,  $c_0$  – расстояние между центрами ближайших ячеек в исходной (не срелаксировавшей в активированное вакансиями состояние) безвакансионной (при  $N_v = 0$ ) системе.

Учитывая, что центр делокализованного атома может перемещаться по всему объему системы, а центр локализованного атома только в пределах ячейки, в которой он локализован, для удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца макроскопической системы (где  $N \rightarrow \infty$  и  $V \rightarrow \infty$  при  $N/V = \text{const}$ ) было получено выражение [7–9]:

$$f_H = f_i + f_s + f_w + f_d + f_k. \quad (6)$$

Здесь  $f_i$  – это удельная свободная энергия трансляционного движения делокализованных атомов:

$$f_i = -x_d k_B T \left[ \left( \frac{T}{A_d} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right], \quad (7)$$

где введены обозначения

$$A_d = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \right) \left( \frac{N}{eV_0} \right)^{2/3} \quad \text{и} \quad V_0 = N \left( \frac{\pi}{6k_p} \right) r_0^3. \quad (8)$$

Здесь  $\hbar$  – постоянная Планка,  $e = 2.718$  – основание натурального логарифма,  $x_d$  – доля делокализованных атомов, т.е. это вероятность атома иметь кинетическую энергию выше, чем  $E_d$  – энергии делокализации атома [7, 11]:

$$x_d = \frac{N_d}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_d/(k_B T)}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt. \quad (9)$$

Второе слагаемое в выражении (6) – удельная свободная энергия статического взаимодействия всех атомов между собой, которая при использовании приближения “взаимодействия только ближайших соседей” имеет вид:

$$f_s = \left( \frac{k_n^o}{2} \right) (1 - \phi_v) D U_o(R), \quad (10)$$

где  $R = r_o/c$  – относительная линейная плотность системы,

$$U_o(R) = \frac{1}{(b-a)} (aR^b - bR^a),$$

$$R = \frac{r_o}{c} = \left[ \frac{V_0}{V(1-\phi_v)} \right]^{1/3}.$$

Третье слагаемое в (6) – удельная свободная энергия колебательного движения локализованных атомов по модели кристалла Эйнштейна ( $\Theta_E$  – температура Эйнштейна):

$$f_w = 3(1-x_d)k_B T \times \left\{ 0.5 \frac{\Theta_E}{T} + \ln \left[ 1 - \exp \left( -\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}. \quad (11)$$

Функция  $f_d$  – удельная свободная энергия динамического взаимодействия делокализованных атомов из-за их смещения от центров ячеек при миграции по объему. В приближении “взаимодействия только ближайших соседей” для этой функции в работах [7, 8, 12] было получено выражение:

$$f_d = \frac{x_d k_n^o (1 - \phi_v) a b D}{2(b-a)} \times \left\{ R^b \left[ \frac{l_3(b, \xi_p)}{b} \right] - R^a \left[ \frac{l_3(a, \xi_p)}{a} \right] \right\}, \quad (12)$$

где введены обозначения:

$$l_3(k, t) = \frac{(1+t)^{k-2} - (1-t)^{k-2}}{2(k-2)t(1-t^2)^{k-2}} - 1, \quad (13)$$

$$\xi_p = \frac{0.5}{3^{1/2} k_p^{1/3}} < 0.5.$$

Последнее слагаемое в (6)  $f_k$  – это удельная свободная энергия “перестановочного движения” атомов, которая возникает из-за применения формулы Стирлинга, и которое исчезает в

“термодинамическом пределе”, т.е. при  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  и  $v = V/N = \text{const}$  [7]:

$$f_k = -\frac{k_B T}{N} \ln \left[ \frac{(N_d/e)^{N_d}}{N_d!} \right] \cong \frac{k_B T}{2N} \ln(2\pi N_d). \quad (14)$$

Входящие в (2)–(12) функции  $E_v$ ,  $E_d$  и  $\Theta_E$  были определены для макросистемы простого вещества в работах [7–11, 13]. Энергия создания вакансии в структуре имеет вид [7, 10]:

$$E_v = \frac{E_L}{1 + x_d [(C_D E_L / k_B T) - 1]}, \quad (15)$$

где введены обозначения

$$E_L = \frac{m}{k_n^o} \left( \frac{c_o k_B \Theta_{Eo}}{2\hbar} \right)^2 f_y \left( \frac{\Theta_{Eo}}{T} \right), \quad C_D = \frac{4k_n^o}{3k_p^{2/3}}, \quad (16)$$

$$f_y(y_w) = \frac{2 [1 - \exp(-y_w)]}{y_w [1 + \exp(-y_w)]}.$$

Индекс “о” у функций  $c_o$  и  $\Theta_{Eo}$  означает, что функции рассчитаны для исходной (не срелаксировавшей в активированное вакансиями состояние) безвакансионной виртуальной решетки (т.е. при  $\phi_v = 0$ ).

Для энергии делокализации атома было получено выражение [7, 9, 11]:

$$E_d = \left( \frac{3}{8\pi^2} \right) m \left( \frac{c_o k_B \Theta_{Eo}}{\hbar k_p^{1/3}} \right)^2 f_y(y_{wo}) = E_{d1} f_y(y_{wo}) = C_{ld} E_L, \quad (17)$$

где введены обозначения

$$C_{ld} = \frac{3k_n^o}{2\pi^2 k_p^{2/3}} = \left( \frac{9}{8\pi^2} \right) C_D, \quad (18)$$

$$E_{d1} = E_d(f_y(y_{wo}) = 1) = \frac{3m}{8k_p^{2/3}} \left( \frac{3c_o k_B \Theta_{Eo}}{4\pi\hbar} \right)^2.$$

Здесь  $\Theta$  – температуры Дебая, которая связана с температурой Эйнштейна соотношением:  $\Theta = (4/3)\Theta_E$  [12, 14]. Для функции  $\Theta$  было получено выражение [7, 13]:

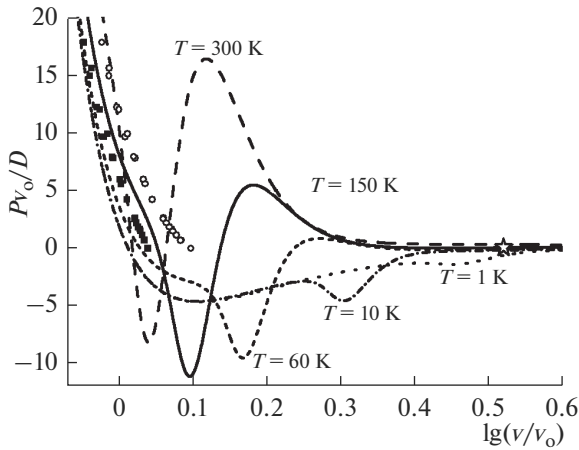
$$\Theta = A_w \xi \left[ -1 + \left( 1 + \frac{8D}{k_B A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (19)$$

где введены следующие обозначения:

$$\xi = \frac{9}{k_n^o}, \quad A_w = K_R \frac{5k_n^o a b (b+1)}{144(b-a)} \left( \frac{r_o}{c} \right)^{b+2}, \quad (20)$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_o^2 m}.$$

Было показано, что данные определения функций  $E_v$ ,  $E_d$  и  $\Theta_E$  позволяют получить резуль-



**Рис. 1.** Изотермы уравнения состояния аргона. Символами показаны экспериментальные бинады ФП К–Ж из работ [15, 17–19]: для кристалла сплошными кубиками, для жидкой фазы полыми кружками. Положение экспериментальной критической точки для ФП жидкость–газ из [20] показано звездочкой.

таты, хорошо согласующиеся с экспериментальными оценками. Кроме этого, использование входящих в (6) функций  $E_v$ ,  $E_d$  и  $\Theta_E$  в виде (15)–(20) приводит к выполнимости как третьего начала термодинамики в “сильной” формулировке Планка, так и к согласованности термического и калорического уравнений состояния для макросистемы. Было показано, что данный формализм полностью учитывает “коллективную энтропию” (communal entropy) [7, 12, 15, 16]. “Коллективная энтропия” определяет собой ту поправку, которую необходимо было включать в “твердоподобные” или в “газоподобные” теории жидкого состояния из-за некорректного учета в них как разницы в областях доступности у локализованных и делокализованных атомов, так и для корректного учета числа возможных перестановок в системе. В соответствии с (14) “параметр коллективной энтропии” равен [7]:  $\sigma_{\text{com}} = \exp[x_d(v, T)]$ . Отсюда при  $x_d = 1$  (т.е. для газа при высоких  $T$ ) получаем:  $\sigma_{\text{com}} = e$ , а при  $x_d = 0$  (т.е. для кристалла при низких  $T$ ) имеем:  $\sigma_{\text{com}} = 1$ .

#### РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ МАКРОСИСТЕМЫ

Для расчетов был взят аргон ( $m(\text{Ar}) = 39.95$  а. е. м.), имеющий в твердой фазе гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру:  $k_n^0 = 12$ ,  $k_p = 0.7405$ . Тогда структурные параметры решеточной модели будут равны:

$$C_D = 4k_n^0 / (3k_p^{2/3}) = 19.548 \text{ из (16),}$$

$$C_{ld} = 3k_n^0 / (2\pi^2 k_p^{2/3}) = 2.2282 \text{ из (18),}$$

$$\xi = 9/k_n^0 = 0.75 \text{ из (20).}$$

Параметры межатомного потенциала Ми-Леннард-Джонса (1) для Ar были определены самосогласованным образом в [7] из экспериментальных данных для твердой фазы:

$$r_0 = 3.7555 \times 10^{-10} \text{ м,}$$

$$D/k_B = 173.6 \text{ К, } a = 6, b = 17.$$

Тогда входящие в формализм термодинамические константы модели будут равны:

$$v_0 = (\pi/6k_p)r_0^3 = 37.4522 \times 10^{-30} \text{ м}^3,$$

$$V_0 = v_0 N_A = 22.5542 \text{ см}^3/\text{моль,}$$

$$\Theta_E(1) = 65.106 \text{ К,}$$

$$\Theta(1) = (4/3)\Theta_E(1) = 86.807 \text{ К, } \gamma(1) = 3.011.$$

Здесь  $N_A$  – число Авогадро,  $\gamma = (\partial \ln \Theta / \partial \ln v)_T$  – первый параметр Грюнайзена. Значение 1 у функций  $A_w$ ,  $\Theta_E$  и  $\gamma$  указывает на то, что они определены при аргументе равном:  $R = r_0/c = 1$ .

Расчет термического уравнения состояния проводился численным дифференцированием изотермической зависимости функции  $f_H/D$  по аргументу  $v/v_0 = (c_0/r_0)^3$ :

$$\frac{P v_0}{D} = - \left[ \frac{\partial (f_H/D)}{\partial (v/v_0)} \right]_T.$$

Здесь  $v = V/N = (\pi/6k_p)c_0^3$  – удельный (на атом) объем системы при расстоянии между центрами ближайших атомов равном  $c_0$ .

Расчет зависимости функции  $P v_0/D$  от аргумента  $v/v_0$  показал, что при средних температурах изотермы имеют две S-петли, соответствующие по физическому смыслу ФП К–Ж и Ж–Г, как это показано на рис. 1 и 2. Однако рассчитанные параметры ФП К–Ж заметно отличаются от экспериментальных параметров плавления аргона из работ [15, 17–19]. На рис. 1 бинады ФП К–Ж показаны кубиками для кристалла, и кружками для жидкой фазы.

Расчеты показали, что при высоких температурах S-петля ФП Ж–Г стягивается в критическую точку (на рис. 2 она показана кружком), имеющую следующие параметры:

$$T_{\text{cr}} = 249 \text{ К, } V_{\text{cr}} = 71.98 \text{ см}^3/\text{моль,}$$

$$P_{\text{cr}} = 0.016215 \text{ ГПа, } Z_{\text{cr}} = [P v / (k_B T)]_{\text{cr}} = 0.564,$$

$$\lg(v_{\text{cr}}/v_0) = 0.504, \quad v_{\text{cr}}/v_0 = 3.1915,$$

$$P_{\text{cr}} v_0 / D = 0.2534,$$

$$\phi_{v\text{ cr}} = 0.750138, \quad k_{n\text{ cr}} = 2.99835, \quad x_{d\text{ cr}} = 0.998754.$$

Эти значения существенно отличаются от экспериментальных параметров критической точки аргона, которые равны (звездочка на рис. 1 и 2) [20]:

$$\begin{aligned} T_{\text{cr}} &= 150.9 \text{ К}, \quad V_{\text{cr}} = 74.6 \text{ см}^3/\text{моль}, \\ P_{\text{cr}} &= 0.004777 \text{ ГПа}, \quad Z_{\text{cr}} = 0.290, \\ \lg(v_{\text{cr}}/v_0) &= 0.520, \quad v_{\text{cr}}/v_0 = 3.3076, \\ P_{\text{cr}}v_0/D &= 0.0762. \end{aligned}$$

Хотя имеются и другие данные из справочника [21]:

$$\begin{aligned} T_{\text{cr}} &= 150.8 \text{ К}, \quad V_{\text{cr}} = 74.9 \text{ см}^3/\text{моль}, \\ P_{\text{cr}} &= 0.004747 \text{ ГПа}, \quad Z_{\text{cr}} = 0.291, \\ \lg(v_{\text{cr}}/v_0) &= 0.521, \quad v_{\text{cr}}/v_0 = 3.321, \\ P_{\text{cr}}v_0/D &= 0.0762. \end{aligned}$$

Экспериментальное значение первого координационного числа в критической точке аргона равно:  $k_{n\text{ cr}} = 4.8\text{--}5.6$  [22],  $3.6 \pm 0.1 = 3.5\text{--}3.7$  [23],  $3.7 \pm 0.5 = 3.2\text{--}4.2$  [24]. Отсюда, согласно (3), вероятность образования вакантного узла в ГЦК-виртуальной решетке аргона в критической точке должна быть равной:  $\phi_v = 1 - (k_n/k_n^0) = 1 - (k_n/12)$ , т.е.:  $\phi_{v\text{ cr}} = 0.6 - 0.533$  [22],  $0.7 \pm 0.0083$  [23],  $0.6917 \pm 0.0417$  [24]. Это достаточно близко к полученным нами величинам  $\phi_{v\text{ cr}}$  и  $k_{n\text{ cr}}$ .

При низких температурах две S-петли ФП К–Ж и Ж–Г сливаются в одну большую S-петлю, соответствующую ФП кристалл–газ. На рис. 1 видно, что на изотермах  $T = 10$  и 1 К S-петли ФП Ж–Г уже нет.

Таким образом, модель позволяет с единых позиций получить качественную картину для всех трех фаз простого вещества. При этом в модели не содержится никаких “внешних критериев” для запуска ФП К–Ж и никаких подгоночных постоянных. Но количественные результаты еще далеки от экспериментальных данных. Вместе с тем стоит напомнить, что уравнение Ван-дер-Ваальса тоже плохо описывает линию ФП Ж–Г даже для инертных газов. Экспериментальная кривая ФП Ж–Г в приведенных координатах лежит между результатами приведенных уравнений Ван-дер-Ваальса и Бергло [25]. Однако этот факт не препятствует широкому использованию уравнения Ван-дер-Ваальса для изучения качественных вопросов ФП Ж–Г. Поэтому представленный здесь формализм трехфазной модели можно использовать для изучения качественных вопросов ФП К–Ж. В данном случае на основе этой модели будет изучен вопрос изменения S-петли ФП К–Ж при уменьшении размера наносистемы.

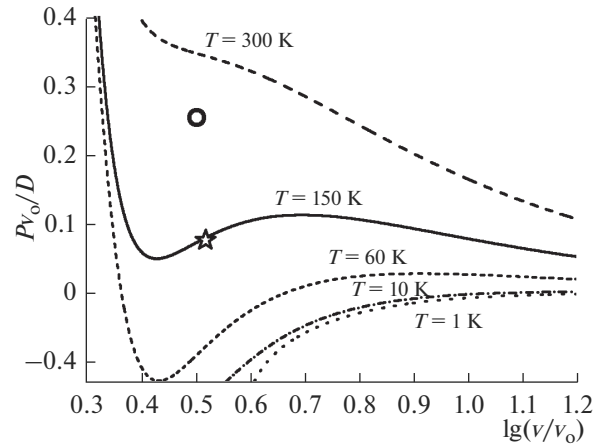


Рис. 2. Изотермы уравнения состояния аргона в области критической точки ФП Ж–Г. Положение экспериментальной критической точки из [20] показано звездочкой, а расчетное значение – кружком.

### МОДЕЛЬ НАНОКРИСТАЛЛА С ВАКАНСИЯМИ

Обобщим формализм из (2)–(20) на случай нанокристалла из  $N + N_v = N/(1 - \phi_v)$  одинаковых ячеек, из которых  $N_v$  вакантных ячеек однородно распределено по объему нанокристалла. Как и в работах [7, 26–28] положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями типа (100) с геометрической поверхностью Гиббса. Ячейки образуют кристаллическую структуру с коэффициентом упаковки  $k_p$ . Величина  $f = N_{ps}/N_{po} = N_{ps}^o/N_{po}^o$  – представляет собой параметр формы, который определяется отношением числа  $N_{ps}^o$  атомов (или  $N_{ps} = N_{ps}^o/(1 - \phi_v)^{1/3}$  ячеек) на боковом ребре к числу  $N_{po}^o$  атомов (или  $N_{po} = N_{po}^o/(1 - \phi_v)^{1/3}$  ячеек) на ребре квадратного основания. Для стержневидной формы  $f > 1$ , для куба  $f = 1$ , для пластинчатой формы  $f < 1$ .

Число ячеек и атомов в нанокристалле определенной формы (т.е. при данном  $f$ ) равно:

$$\begin{aligned} N + N_v &= f \frac{N_{po}^3}{\alpha} = f \frac{(N_{po}^o)^3}{\alpha(1 - \phi_v)}, \\ N &= f \frac{(N_{po}^o)^3}{\alpha}, \end{aligned} \quad (21)$$

где  $\alpha = \pi/(6k_p)$  – параметр структуры.

Ограничение системы поверхностью приводит к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение “взаимодействия только ближайших соседей”, то вместо первого координационного числа ( $k_n$ ) необходимо брать  $\langle k_n \rangle$  – среднее (по всей наносистеме) значение первого

координационного числа, которое будет зависеть как от размера, так и от формы наносистемы. При этом структуру системы полагаем неизменной:  $k_p = \text{const}$ . Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (Rectangular Parallelepiped), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы  $f$ , назовем RP-моделью с вакансиями, или RP(vac)-моделью.

В рамках RP(vac)-модели зависимость среднего по наносистеме значения первого координационного числа от аргументов  $\alpha$ ,  $N$ ,  $\phi_v$  и  $f$  имеет вид [7, 26–28]:

$$k_n(N, \phi_v) = k_n^o(\infty)(1 - \phi_v) \times \left[ 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} (1 - \phi_v) \right)^{1/3} \right], \quad (22)$$

где  $k_n^o(\infty)$  – первое координационное число (т.е. число ближайших к данному атому занятых или вакантных ячеек) для макрокристалла,

$$Z_s(f) = \frac{1 + 2f}{3f^{2/3}}. \quad (23)$$

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 функции формы больше единицы:  $Z_s(f \neq 1) > 1$ . Поэтому функция  $k_n(f)^* = k_n(f)/k_n(\infty)$  при любом значении  $N + N_v$  имеет максимум при  $f = 1$ , т.е. для наиболее энергетически устойчивой – кубической формы прямоугольного параллелепипеда.

Кубическая форма может реализовываться только при определенном числе ячеек, из которого можно построить куб:  $(N + N_v)_{\text{cub}} = \text{INT}[(N_{po}^o)^3 / \{\alpha(1 - \phi_v)\}]$ , где  $N_{po}^o = 2, 3, 4, \dots$ , функция  $\text{INT}[x]$  округляет величину  $x$  до целого значения, ибо число атомов это величина целочисленная. При “некубичном” значении числа ячеек:  $N + N_v \neq (N + N_v)_{\text{cub}}$  параллелепипед может иметь либо пластинчатую, либо стержневидную форму, причем выполняется:  $k_n((N + N_v)_{\text{cub}} \pm 1)^* < k_n(N + N_v)^*$ .

Изоморфная (т.е. рассчитанная при  $f = \text{const}$ ) зависимость  $k_n(N + N_v)$  монотонно уменьшается при  $N + N_v \rightarrow N_{\min} = \text{INT}[8/\{\alpha(1 - \phi_v)\}]$ , но общая зависимость  $k_n(N + N_v)$  имеет осциллирующий вид с максимумами в точках  $k_n(N + N_v)_{\text{cub}}$ , соответствующих нанокристаллам с кубической формой, и с минимумами при таких значениях  $N + N_v \neq (N + N_v)_{\text{cub}}$ , из которых можно построить только стержень. А так как многие свойства нанокристалла определяются именно значением  $k_n(N)$ , то зависимость этих свойств от  $N$  также будет иметь осциллирующий вид.

Таким образом, использование функции (22) в формализме (2)–(20) при  $k_p = \text{const}$  позволяет получить зависимость свободной энергии Гельмгольца как от размера (числа атомов  $N$ ), так и от формы нанокристалла при данных значениях температуры и удельного объема ( $v = V/N$ ), для нанокристалла со свободной геометрической поверхностью Гиббса.

## ДЕЛОКАЛИЗАЦИЯ АТОМОВ НА СВОБОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ГИББСА

Здесь возникает вопрос о делокализации атомов на свободной поверхности Гиббса. С одной стороны атомы на поверхности можно считать делокализованными, так как они могут переходить в окружающее пространство и возвращаться (ибо наложено условие постоянства числа атомов в системе), находясь в динамическом равновесии с ним. Но, с другой стороны, так как поверхность не имеет толщины, то поверхностные атомы находятся в таких же термодинамических условиях, что и атомы внутри кристалла, и поэтому они должны делокализовываться по тому же способу, как и атомы в объеме нанокристалла.

Для изучения этого вопроса рассчитаем изотерму  $T = 150$  К уравнения состояния аргона при уменьшении числа атомов в наносистеме. Расчеты показали, что S-петли ФП К–Ж и Ж–Г уменьшаются, но не исчезают даже при минимально возможном для RP(vac)-модели значении:  $N_{po}^o = 2$ , т.е. при  $N = \text{INT}[(N_{po}^o)^3 / \alpha] = 11$ . Из этого результата следует вывод, что атомы на поверхности Гиббса делокализуются по иному способу, чем атомы в объеме нанокристалла. Здесь для ГЦК структуры имеем:  $\alpha = \pi/(6k_p) = 0.707$ .

В RP(vac)-модели локализованный атом колеблется в ячейке, образованной ближайшими соседями. При этом для описания колебаний локализованных атомов используется модель Эйнштейна, т.е. колебательное движение локализованного атома рассматривается как колебания трех независимых гармонических осциллятора с одинаковой частотой. Но для атома, колеблющегося на поверхности Гиббса некоторые направления являются свободными для ухода из ячейки. Поэтому движения в этих направлениях следует моделировать не как движения гармонического осциллятора, а как движение делокализованного атома.

В рамках RP(vac)-модели число ячеек (как занятых, так и свободных), лежащих на поверхности равно [7, 29]:

$$N_s = 4N_{ss} + 2N_{so} + 8N_{fo} + 4N_{fs} + 8. \quad (24)$$

Здесь  $N_{ss} = N_{fo}N_{fs}$  и  $N_{so} = N_{fo}^2$  – число ячеек на поверхности боковой грани и грани основания

(без учета ячеек на ребрах и вершинах);  $N_{fs} = N_{ps} - 2$  и  $N_{fo} = N_{po} - 2$  – число ячеек на боковом ребре и на ребре основания (без учета ячеек в вершинах) параллелепипеда. Тогда для RP(vac)-модели получим:

$$N_s = 2 \left[ (2f + 1) N_{po}^2 - 2(f + 2) N_{po} + 4 \right].$$

При этом число занятых ячеек (т.е. атомов) на поверхности Гиббса будет равно:

$$N_s^o = N_s(1 - \phi_v).$$

Из них локализованными по “объемному способу”, который описывается формулой (9), будет следующее число атомов:

$$N_{sl}^o = N_s^o(1 - x_{dv}) = N_s(1 - \phi_v)(1 - x_{dv}),$$

где  $x_{dv}$  – доля делокализованных атомов в объеме, которая рассчитывается по формулам (9) и (17), а функция  $\phi_v$  рассчитывается по формулам (3), (15) и (16) при использовании значения  $x_{dv}$ , определенного для объема.

На поверхности боковой грани и грани основания из колебаний локализованного атома нужно исключить один гармонический осциллятор из трех, так как в этом, перпендикулярном грани, направлении делокализация будет происходить уже по-иному, отличному от “объемного”, способу. Для атома на боковом ребре и на ребре основания по аналогичным причинам нужно исключить два гармонических осциллятора, ибо гармонические колебания в ячейке совершает только тот осциллятор, который колеблется вдоль ребра. По этим же причинам следует считать, что атом в вершине делокализуется по отличному от “объемного” способу. Поэтому среди локализованных на поверхности Гиббса атомов некоторую часть ( $N_{ds}$ ) следует считать делокализующимися по отличному от “объемного” способу. В рамках RP(vac)-модели для  $N_{ds}$  можно получить:

$$\begin{aligned} N_{ds} &= [(4N_{ss} + 2N_{so})(1/3) + (8N_{fo} + 4N_{fs}) \times \\ &\times (2/3) + 8](1 - \phi_v)(1 - x_{dv}) = (2/3)(2f + 1) \times \\ &\times N_{po}^2(1 - \phi_v)(1 - x_{dv}) = (2/3)(2f + 1)(N_{po}^o)^2 \times \\ &\times (1 - \phi_v)^{1/3}(1 - x_{dv}). \end{aligned} \quad (25)$$

Пусть  $x_{ds}$  – это вероятность делокализации атома на поверхности Гиббса способом, отличным от того, каким атом делокализуется в объеме. Тогда для доли общего числа делокализованных атомов в наносистеме получим:

$$\begin{aligned} x_d &= \frac{(N - N_{ds})x_{dv} + N_{ds}x_{ds}}{N} = \\ &= (1 - \eta_{ds})x_{dv} + \eta_{ds}x_{ds}, \end{aligned} \quad (26)$$

где доля атомов, делокализованных на поверхности Гиббса по отличному от “объемного” способу, равна:

$$\begin{aligned} \eta_{ds} &= \frac{N_{ds}}{N} = \frac{2(2f + 2)}{3N} (N_{po}^o)^2 (1 - \phi_v)^{1/3} \times \\ &\times (1 - x_{dv}) = \frac{2(2f + 2)}{3fN_{po}^o} (1 - \phi_v)^{1/3} (1 - x_{dv}) = \\ &= 2 \frac{Z_s(f)}{(\alpha N)^{1/3}} (1 - \phi_v)^{1/3} (1 - x_{dv}). \end{aligned} \quad (27)$$

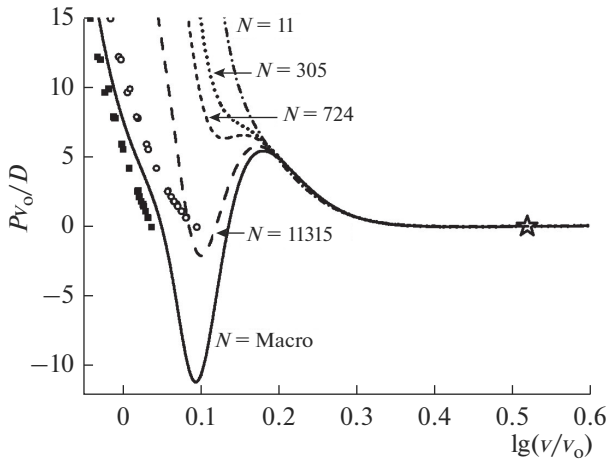
Из (27) видно, что для идеального ( $x_{dv} = 0$  и  $\phi_v = 0$ ) нанокристалла функция  $\eta_{ds}(N)$  плавно убывает от  $\eta_{ds} = 1$  при  $N = 11$  и  $Z_s(f = 1) = 1$  (или  $N_{po}^o = 2$  и  $f = 1$ ) до нуля при  $N \rightarrow \infty$ .

Пусть делокализация атома со свободной поверхности Гиббса связана с переходом атома в газовую фазу и возвратом атома обратно. Тогда для величины энергии делокализации атома в формуле (9) можно принять:  $E_{ds} = m\langle v \rangle^2/2$ , где  $\langle v \rangle$  – некоторая, характерная для газовой среды, скорость атома. Если брать  $\langle v \rangle$  как наиболее вероятную скорость ( $\langle \langle v \rangle \rangle = (2k_B T/m)^{1/2}$ ), или как среднеквадратичную скорость атомов в газе ( $\langle \langle v \rangle \rangle = (3k_B T/m)^{1/2}$ ) [6, 12], то можно получить:  $E_{ds}/(k_B T) = 1$  (если  $\langle v \rangle$  наиболее вероятная скорость атомов) – 1.5 (если  $\langle v \rangle$  среднеквадратичная скорость атомов). Поэтому в соответствии с (9), величина  $x_{ds}$  будет равна постоянной величине:  $x_{ds} = 0.392$  (если  $\langle v \rangle$  среднеквадратичная скорость атомов),  $x_{ds} = 0.572$  (если  $\langle v \rangle$  наиболее вероятная скорость атомов). В соответствии с этим, для простоты можно принять:  $x_{ds} = 0.5$ . Это допущение означает, что атом на поверхности Гиббса с равной вероятностью можно считать, как локализованным, так и делокализованным. Отметим, что для нанокристалла лежащего на подложке величина  $N_{ds}$  будет меньше, чем значение из (25), которое получено для свободного (безопорного (free-standing)) нанокристалла.

### РАСЧЕТ ИЗОТЕРМ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ДЛЯ НАНОСИСТЕМЫ

Используя формализм RP(vac)-модели из (21)–(23) и полученные для поверхности Гиббса выражения (25)–(27), трехфазная модель простого вещества была обобщена на случай наносистемы. При подстановке в “формализм” (2)–(20) формул (23) и (26) было получено аналитическое выражение для зависимости  $f_H(T, v; N, f)$ . Нормированное уравнение состояния было получено путем численного дифференцирования изотермической зависимости функции  $f_H/D$  по нормированному объему





**Рис. 3.** Изменение изотермы  $T = 150$  К уравнения состояния аргона при изоморфном (при  $f = 1$ ) уменьшении числа атомов в наносистеме. Экспериментальные бинадали ФП К–Ж для макросистемы из [15, 17–19] показаны символами: для кристалла сплошными кубиками, для жидкой фазы полыми кружками. Положение экспериментальной критической точки ФП Ж–Г для макросистемы из [20] показано звездочкой.

$$\frac{P v_0}{D} = - \left[ \frac{\partial(f_H/D)}{\partial(v/v_0)} \right]_T.$$

Расчет изотермо-изоморфных (т.е. при постоянных значениях  $T$  и  $f$ ) зависимостей уравнения состояния для ГЦК-Аг показал, что при уменьшении числа атомов S-петли ФП К–Ж и Ж–Г на изотерме уменьшаются. На рис. 3 показаны изотермо-изоморфные ( $T = 150$  К,  $f = 1$ ) зависимости нормированного давления от нормированного объема при следующих значениях числа атомов в системе:  $N_{po}^o = 10^8$ , т.е.  $N = 1.4 \times 10^{24} = \text{Macro}$  – сплошная линия;  $N_{po}^o = 20$ , т.е.  $N = \text{INT}[(N_{po}^o)^3 / 0.707] = 11315$  – пунктирная линия;  $N_{po}^o = 8$ , т.е.  $N = 724$  – линия с коротким пунктиром;  $N_{po}^o = 6$ , т.е.  $N = 305$  – точечная линия;  $N_{po}^o = 2$ , т.е.  $N = 11$  – штрих-пунктирная линия.

Как видно из рис. 3 для изотермы  $T = 150$  К, при определенном значении числа атомов ( $N_0$ ) S-петля ФП К–Ж исчезает. Расчеты показали, что S-петля ФП К–Ж для кубического ( $f = 1$ ) нанокристалла исчезает при  $N_{po}^o = 7$ , т.е.  $N_0 = 485$  для изотермы  $T = 150$  К, и при  $N_{po}^o = 3$ , т.е.  $N_0 = 38$  для изотермы  $T = 60$  К.

Величина  $N_0$  увеличивается как с ростом температуры на изотерме, так и при отклонении формы наносистемы от наиболее энергетически оптимальной формы (для RP(vac)-модели – это куб). В кластере из  $N < N_0$  атомов ФП К–Ж уже

нет. Такой кластер при изотермическом увеличении удельного объема  $v = V/N$  плавно переходит в жидкую фазу. Заметим, что для изомерно-изоморфного нанокристалла (т.е. с такими же значениями  $N$  и  $f$ ) находящегося на подложке величина  $N_0$  будет меньше, чем значение  $N_0$  для свободного (безопорного (free-standing)) нанокристалла при тех же  $T$ - $v$ -условиях. Это обусловлено тем, что для нанокристалла на подложке величина  $x_d$  будет меньше, чем для нанокристалла со свободной поверхностью.

Отметим, что при уменьшении числа атомов S-петля для ФП Ж–Г также уменьшается. Параметры критической точки для ФП Ж–Г с уменьшением числа атомов изменяются: критическая температура и давление уменьшаются, а критический удельный объем возрастает. Это согласуется как с экспериментальными, так и с теоретическими результатами по смещению параметров критической точки различных веществ в нанопорах [30, 31]. Но применять модель наносистемы в виде прямоугольного параллелепипеда со свободной поверхностью Гиббса для изучения количественных сдвигов ФП Ж–Г с уменьшением  $N$  не вполне корректно. Поэтому эти оценки для ФП Ж–Г можно рассматривать только как качественные.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе предложенных ранее трехфазной модели простого вещества и RP(vac)-модели нанокристалла получено выражение для свободной энергии Гельмгольца для нанокристалла, в котором имеются как вакансии в решетке, так и делокализованные (диффундирующие) атомы.

Предложена модель поверхности Гиббса, на которой часть ячеек вакантна, а часть атомов находится в делокализованном состоянии, причем, из делокализованных атомов часть делокализована по “объемному” способу, а часть – по “поверхностному” способу.

Расчеты уравнения состояния, проведенные для макросистемы аргона показали, что при средних температурах на изотермах уравнения состояния есть две S-петли, соответствующие ФП К–Ж и Ж–Г. При высоких температурах S-петля ФП Ж–Г стягивается в критическую точку. При низких температурах две S-петли ФП К–Ж и Ж–Г сливаются в одну большую S-петлю, соответствующую ФП кристалл–газ.

Показано, что при уменьшении числа атомов  $N$  в наносистеме S-петли ФП К–Ж и ФП Ж–Г на изотерме уравнения состояния уменьшаются, а при определенном значении числа атомов ( $N_0$ ) S-петля ФП К–Ж исчезает. Величина  $N_0$  увеличивается как с ростом температуры на изотерме, так и при отклонении формы наносистемы от



наиболее энергетически оптимальной формы (для RP(vac)-модели – это куб). В кластере из  $N < N_0$  атомов ФП К–Ж уже нет. Такой кластер при изотермическом увеличении удельного объема плавно переходит в жидкую фазу. Этот вывод согласуется с результатами работы [32], где на основе электронно-статистической модели было показано, что межфазная энергия кристаллических граней на границе с собственным расплавом для  $4d$ - и  $5d$ -металлов нелинейно уменьшается при уменьшении размера нанокристалла, а при определенном размере исчезает.

Таким образом, показано, что теоретически предсказанное в работах [3, 33] исчезновение ФП К–Ж обусловлено ростом доли делокализованных атомов при уменьшении размера наносистемы.

В заключение отметим, что при уменьшении числа атомов в системе возрастают флуктуации различных термодинамических параметров. Исходя из этого факта и полученного здесь результата (что при  $N \rightarrow N_0$  уменьшается энергетический барьер между жидкой и твердой фазами), можно указать на ряд эффектов, которые могут реализоваться в наносистемах. Например,

1) начиная с определенного размера  $N_F > N_0$  может наблюдаться осцилляция ФП К–Ж;

2) как следствие данной осцилляции ФП К–Ж также может наблюдаться осцилляция формы (габитуса) нанокристалла;

3) может наблюдаться осцилляция кристаллической структуры нанокристалла, включая появление таких структур, которые в макрокристалле не наблюдаются;

4) если дать наносистеме электрический заряд или поместить ее во внешнее электрическое поле, то как показано в [34], указанные осцилляции ФП К–Ж могут генерировать электромагнитные волны.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013\_мк) и Программы Президиума РАН (программа № 1.13).

Автор выражает благодарность Э.Н. Ахмедову, С.П. Крамынину, Н.Ш. Газановой, З.М. Сурхатовой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lai S.L., Guo J.Y., Petrova V., Ramanath G., Allen L.H.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 1. P. 99. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.99>
2. *Ercolessi F., Andreoni W., Tosatti E.* Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. № 7. P. 911–914. doi. org/10.1103/physrevlett.66.911

3. *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. № 5. С. 46. <https://doi.org/10.1134/S1063784214050211>
4. *Гиббс Дж. В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с. [The collected works of J. Willard Gibbs Ph. D. LLD. In two volumes, N.-Y.: Longmans, Green and Co., 1931.]
5. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с. [*Landau L.D., Lifshitz E.M.* Statistical Physics. V. I. Oxford: Pergamon Press, 1980.]
6. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. В 2-х томах. М.: Изд-во Иностранной Литературы, 1962. 1148 с. [*Moelwyn-Hughes E.A.* Physical Chemistry. L.: Pergamon Press, 1961.]
7. *Магомедов М.Н.* Изучение межатомного взаимодействия вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
8. *Магомедов М.Н.* // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Естественные науки. 2013. № 2. С. 28.
9. *Магомедов М.Н.* // Физика металлов и металловедение. 2013. Т. 114. № 3. С. 227. <https://doi.org/10.1134/S0031918X13030113>
10. *Магомедов М.Н.* // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. № 10. С. 1153. <https://doi.org/10.1134/S1063782608100011>
11. *Магомедов М.Н.* // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 3. С. 289. <https://doi.org/10.1134/S1063782610030012>
12. *Гиршфельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во Иностранной Литературы, 1961. 931 с. [*Hirschfelder J.O., Curtiss Ch.F., Bird B.B.* Molecular Theory of Gases and Liquids. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1954.]
13. *Магомедов М.Н.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 9. С. 56. <https://doi.org/10.1134/S106378421309020X>
14. *Жирифалько Л.* Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. 383 с. [*Girifalco L.A.* Statistical Physics of Materials. N.Y.: J. Wiley and Sons Ltd., 1973.]
15. *Стишов С.М.* // Успехи физических наук. 1974. Т. 114. № 1. С. 3. <https://doi.org/10.1070/PU1975v017n05ABEH004361>
16. *Стишов С.М.* // Успехи физических наук. 1988. Т. 154. № 1. С. 93. <https://doi.org/10.1070/PU1988v031n01ABEH002535>
17. *Crawford R.K., Daniels W.B.* // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. № 6. P. 367.
18. *Crawford R.K., Daniels W.B.* // J. Chem. Physics. 1969. V. 50. № 8. P. 3171.
19. *Стишов С.М., Федосимов В.И., Макаренко И.Н.* Уравнение состояния и кристаллизация аргона. М.: Изд-во Ин-та Кристаллографии АН СССР, 1972. 56 с.
20. *March N.H., Tosi N.P.* Introduction to Liquid State Physics. London: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2002. 432 p.
21. *Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.* Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, 1982. 592 с. [*Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K.* The Properties of Gases and Liquids. 3-rd edition. N.Y.: McGraw-Hill Book Company, 1977.]

22. *Brostow W., Sicotte Y.* // *Physica A.* 1975. V. 80A. № 5. P. 513.
23. *Mikolaj G.J., Pings C.J.* // *J. Chem. Physics.* 1967. V. 46. № 4. P. 1401.
24. *Pings C.J.* / In “Physics of Simple Liquids”. Edited by H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson, G.S. Rushbrooke. Amsterdam: N.-Holland Publish. Comp. 1968.
25. *Собко А.А.* // Доклады РАН. 2008. Т. 412. № 5. С. 617. <https://doi.org/10.1134/S1028335808080028>
26. *Магомедов М.Н.* // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 5. С. 924. <https://doi.org/10.1134/1.1744976>
27. *Магомедов М.Н.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 3. С. 487. <https://doi.org/10.1134/S1063774517030142>
28. *Магомедов М.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 103. <https://doi.org/10.1134/S1027451018010299>
29. *Магомедов М.Н.* // Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. 2005. № 1. С. 94.
30. *Zarragoicoechea G.J., Kuz V.A.* // *Phys. Rev. E.* 2002. V. 65. № 2. P. 021110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.65.021110>
31. *Islam A.W., Patzek T.W., Sun A.Y.* // *J. Natural Gas Science and Engineering.* 2015. V. 25. P. 134. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.04.035>
32. *Арефьева Л.П., Шебзухова И.Г.* // Физика твердого тела. 2018. Т. 60 № 7. С. 1270. <https://doi.org/10.21883/ФТТ.2018.07.46108.010>
33. *Магомедов М.Н.* // Теплофизика высоких температур. 1992. Т. 30. № 3. С. 470. <http://www.mathnet.ru/links/844b83ecf4584f702-dae4c3eb73be48d/tvt3388.pdf>
34. *Григорьев А.И., Колбнева Н.Ю., Ширяева С.О.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 6. С. 914. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.06.44517.1901>

## On the Disappearance of the Crystal-Liquid Phase Transition at Decreasing Number of Atoms in the System

M. N. Magomedov

On the basis of proposed earlier the three-phase model of simple matter and the RP(vac)-model of a nanocrystal, the equation for the free Helmholtz energy of a nanocrystal, in which take into account both lattice vacancies and delocalized (diffusing) atoms was obtained. A model of the Gibbs surface is proposed, on which a part of the cells is vacant, and some of the atoms are in a delocalized state. It is taken into account that some of the delocalized atoms are delocalized according to the “bulk” manner and some by the “surface” way. The state equation was calculated for argon, the atoms of which interacted by the Mie–Lennard–Jones pairwise potential. Calculations for the macro-system showed that at middle temperatures the state equation has two S-loops on isotherms that correspond to phase transitions (PT) crystal–liquid (C–L) and liquid–gas (L–G). At high temperatures, the S-loop for PT L–G decreases to a critical point. At low temperatures, two S-loops of the PT C–L and L–G merge into one large S-loop corresponding to the PT crystal–gas. When the number of atoms ( $N$ ) in nano-system decrease the S-loops for PT C–L and L–G on the isotherm decreases, and for a certain value of the number of atoms ( $N_0$ ), the S-loop for PT C–L disappears. It is shown that the value of  $N_0$  increases both with increasing temperature on the isotherm and when the shape of the nano-system deviates from the most energetically optimal shape (for a RP(vac)-model, this is a cube). In a cluster of  $N < N_0$  atoms, the PT C–L are no longer present. Such a cluster at an isothermal increase in the specific volume smoothly passes into the liquid phase.

**Keywords:** melting, nanocrystal, size, shape, vacancies, self-diffusion, argon.