

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

На правах рукописи

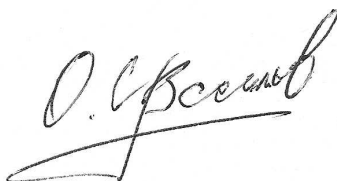
Васильев Олег Станиславович

**Плавление, огрубление поверхности и электронные свойства  
нанокластеров металлов различной размерности**

Специальность 01.04.07 —  
«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Автор:



Научный руководитель:  
к.ф.-м.н., доцент  
Тронин В.Н.

Москва – 2014

# Содержание

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Введение</b>  | <b>4</b>  |
| 1.1      | Актуальность проблемы и цель работы . . . . .                        | 4         |
| 1.2      | Научная новизна работы . . . . .                                     | 6         |
| 1.3      | Научная и практическая значимость работы . . . . .                   | 7         |
| 1.4      | Положения, выносимые на защиту . . . . .                             | 8         |
| 1.5      | Достоверность научных положений, результатов и выводов . . . . .     | 9         |
| 1.6      | Апробация работы . . . . .   | 9         |
| 1.7      | Список основных опубликованных по теме диссертации работ . . . . .   | 9         |
| 1.8      | Структура и объем диссертации . . . . .                              | 10        |
| 1.9      | Содержание диссертации . . . . .                                     | 11        |
| <b>2</b> | <b>Анализ литературы</b>   | <b>13</b> |
| 2.1      | Плавление нанокластеров металлов . . . . .                           | 13        |
| 2.1.1    | Анализ экспериментальных работ . . . . .                             | 13        |
| 2.1.2    | Анализ теоретических работ . . . . .                                 | 16        |
| 2.2      | Изменение параметра решетки нанокластеров . . . . .                  | 23        |
| 2.3      | Огрубление поверхности нанокластеров металлов . . . . .              | 25        |
| 2.4      | Электронная структура нанокластеров с шероховатой границей . . . . . | 26        |
| 2.5      | Устойчивость и длина одномерных цепочек . . . . .                    | 28        |
| 2.6      | Выводы из анализа литературы . . . . .                               | 30        |
| <b>3</b> | <b>Плавление и огрубление поверхности нанокластеров металлов</b>     | <b>32</b> |
| 3.1      | Введение . . . . .   | 32        |
| 3.2      | Огрубление поверхности нанокластеров . . . . .                       | 33        |
| 3.3      | Плавление нанокластеров . . . . .                                    | 42        |
| 3.3.1    | Плавление сферических нанокластеров . . . . .                        | 42        |
| 3.3.2    | Сравнение с экспериментом . . . . .                                  | 50        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 3.3.3    | Учет взаимодействия с подложкой . . . . .   | 62         |
| 3.4      | Изменение параметра решетки . . . . .   | 67         |
| 3.5      | Анализ влияния других механизмов взаимодействия с подложкой на температуру плавления и параметр решетки . . . . . | 69         |
| <b>4</b> | <b>Электронная структура нанокластеров с огрубленной границей поверхности</b>                                     | <b>72</b>  |
| 4.1      | Случай фрактальной границы . . . . .  | 74         |
| 4.2      | Случай нерегулярной границы . . . . .   | 75         |
| <b>5</b> | <b>Одномерные цепочки металлов</b>  | <b>83</b>  |
| 5.1      | Длина одномерных цепочек металлов . . . . .   | 84         |
| 5.2      | Устойчивость одномерных цепочек металлов . . . . .  | 98         |
| <b>6</b> | <b>Заключение</b>   | <b>101</b> |
|          | <b>Литература</b>   | <b>102</b> |
|          | <b>Благодарности</b>  | <b>120</b> |

# Глава 1

## Введение

### 1.1 Актуальность проблемы и цель работы

Исследование свойств нанокластеров металлов, вызывает в настоящее время повышенный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и в силу многочисленных приложений. Это обусловлено необходимостью создания фундаментальных физических основ для дальнейшего развития нанотехнологии и широким использованием наночастиц и наноструктур в практических приложениях. Интерес связан, в частности, с наблюдаемыми изменениями фазового состояния, формы, структуры и других макроскопических характеристик наночастиц в зависимости от их размера.

Экспериментально показано, что температура плавления и параметр решетки в нанокластерах металлов понижается по сравнению с температурой плавления и параметром решетки макроскопических объектов [1, 2]. Наиболее существенное изменение температуры плавления и параметра решетки как объемных нанокластеров, так и пленок наблюдается при размерах  $d < 5$  нм [1, 2]. При  $d \sim 2$  нм отклонение температуры плавления нанокластеров от объемной может достигать величины  $\Delta T_m \sim 500$  К [1]. Таким образом, нанокластеры металлов размером  $d < 2$  нм теряют кристаллическую структуру при температурах, близких к комнатной, что необходимо учитывать при разработке материалов на основе нанокластеров металлов. В то же время, экспериментально обнаружено [3, 4] огрубление поверхности наночастиц металлов Au, Pt, что характеризуется появлением устойчивой нерегулярной, шероховатой структуры поверхности на атомарном масштабе. Нерегулярная поверхность нанокластеров, площадь которой значительно превышает площадь поверхности гладких кластеров такого же размера, может влиять на их общие физико-химические свойства. Кроме того, возрастание разупорядочения в

приповерхностной области кластера может быть причиной локализации электронов на поверхности нанокластера, а, следовательно, и усиления каталитической активности, а также влиять на их фазовое состояние. С фундаментальной точки зрения большой интерес представляет явление электронной локализации, обусловленное рассеянием электронов на случайном потенциале шероховатой поверхности кластеров [5]. Исследование данного явления может позволить установить связь между локализацией электронов в шероховатых нанокластерах и их возможным переходом в немаetalлическое состояние, а так же понять причины высокой каталитической активности нанокластеров металлов.

На сегодняшний день не существует модели, позволяющей с единой точки зрения описать изменение температуры плавления, параметра решетки, а также экспериментально наблюдаемое огрубление поверхности нанокластеров металлов. Кроме того, большинство существующих моделей не учитывают экспериментально подтвержденного влияния твердого тела [6], на которое осажден нанокластер, а так же экспериментально наблюдаемого [4, 7] огрубления поверхности нанокластеров металлов на их свойства.

В связи с активным развитием нанoeлектроники, цепочки металлов толщиной в один атом — одномерные нанокластеры — также представляют большой интерес в настоящее время. Одним из вопросов, возникающих при исследовании одномерных систем является вопрос стабильности и механических свойств образующихся одномерных цепочек. Образование подобных цепочек сильно зависит от материала атомов, из которых состоит цепочка. Известно, что стабильные золотые цепочки могут достигать 2.6 нм в длину [8], тогда как длина стабильных цепочек из атомов серебра не превышает нескольких ангстрем [9]. Цепочки металлов, наблюдаемые в экспериментах представляют собой реализацию одномерных систем, которые могут обладать различными особенностями, как например, проявлять как не-ферми-жидкостное поведение [10], так и испытывать переход Пайерлса [11], в связи с чем некоторыми авторами ставится вопрос о правомерности использования различных подходов (одноэлектронный — переход Пайерлса, многоэлектронный — модель Томонага-Латтинжера) для описания свойств одномерных цепочек металлов конечной длины. Понимание механизмов образования цепочек может помочь улучшить контроль за процессом их получения, что, в свою очередь, может привести к созданию цепочек различных материалов с уникальными свойствами (магнетизм, сверхпроводимость) или созданию цепочек больших размеров.

**Целью данной работы** явилось нахождение закономерностей, описывающих свойства нанокластеров металлов различных размерностей. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи.

- Разработана физическая модель, позволяющая в рамках единого механизма описать понижение температуры плавления, параметра решетки и огрубление поверхности как свободных, так и осажденных на поверхность твердого тела наночастиц металлов.
- Разработана модель, позволяющая описать влияние подложки на изменение температуры плавления.
- Построена физическая модель перехода поверхности нанокластеров в огрубленное состояние.
- Разработана модель, позволяющая описать влияние шероховатой поверхности нанокластеров на их электронные свойства.
- Разработана физическая модель, объясняющая стабильность и распределение по длинам одномерных нанокластеров (цепочек атомов металлов).

## 1.2 Научная новизна работы

В процессе выполнения работы впервые были получены следующие результаты:

- 1 Разработана физическая модель, позволяющая в рамках единого вакансионного механизма описать изменение температуры плавления, параметра решетки и огрубление поверхности как свободных, так и осажденных на поверхность твердого тела нанокластеров.
- 2 Впервые установлено, что использование критерия плавления Борна для нанокластеров металлов позволяет определить зависимость температуры плавления нанокластеров от их размера. Полученная теоретическая зависимость температуры плавления нанокластеров от их размера описывает экспериментальные данные.
- 3 Показано, что наблюдаемое в экспериментах уменьшение параметра решетки нанокластеров с уменьшением их размеров в рамках разработанной модели может быть объяснено как следствие увеличения концентрации вакансий. Получена зависимость изменения параметра решетки нанокластеров от их размера, которая согласуется с существующими экспериментальными данными.
- 4 Выявлено, что определяющую роль при изменении температуры плавления, температуры огрубления поверхности и параметра решетки двумерных и трехмерных

нанокластеров, осажденных на поверхность подложки, играет взаимодействие посредством сил Ван-дер-Ваальса между наночастицей и твердым телом, на которое она осаждена.

- 5 Впервые показано, что для нанокластеров металлов взаимодействие между вакансиями приводит к развитию неустойчивости вакансионной подсистемы и образованию вакансионных кластеров на поверхности наночастицы, что может рассматриваться как огрубление поверхности. Это можно представить как фазовый переход в вакансионной подсистеме, происходящий при обращении в ноль эффективного, учитывающего взаимодействие между вакансиями, коэффициента диффузии вакансий по поверхности нанокластера.
- 6 Показано, что для нанокластеров металлов огрубление поверхности приводит к увеличению флуктуации электронной плотности вблизи поверхности нанокластера и изменению плотности состояний электронов проводимости. Это позволяет описать экспериментально наблюдаемые вольт-амперные характеристики для нанокластеров золота, обладающих шероховатой поверхностью.
- 7 Впервые предложена физическая модель, позволяющая объяснить стабильность одномерных наночапечек металлов вследствие делокализации электронных состояний атомов и возникновения эффективного дальнедействующего межатомного притяжения. Показано, что в зависимости от потенциала взаимодействия атомов одномерного кластера между собой, возможно образование одномерных кластеров различных длин. Полученное распределение одномерных кластеров по размерам соответствует экспериментальным данным.
- 8 В рамках разработанной модели вычислены характерные длины устойчивых одномерных цепочек металлов и силы, необходимые для их разрыва, что находится в согласии с экспериментальными данными.

### **1.3 Научная и практическая значимость работы**

Результаты диссертационной работы представляют практический интерес, так как могут быть использованы для прогнозирования изменения свойств наноматериалов различных размерностей с изменением размера наночастиц, что способствует созданию

новых наноматериалов, квантовых точек и дальнейшему развитию нанотехнологии.

Предложенная в работе физическая модель позволяет в рамках вакансионного механизма описать понижение температуры плавления, параметра решетки с уменьшением размера нанокластера, а также описать экспериментально наблюдаемое огрубление поверхности как свободных, так и осажденных на поверхность твердого тела нанокластеров различных металлов. Увеличение времени жизни электронов вблизи огрубленной поверхности может приводить к высокой каталитической активности таких кластеров, что представляет практический интерес при разработке новых типов катализаторов. Проведенное описание электронных свойств одномерных моноатомных цепочек металлов позволило объяснить аномальную стабильность и характерные длины цепочек атомов различных металлов, что позволяет использовать результаты данной работы для дальнейшего развития нанoeлектроники, в частности, создания одномерных проводников минимальной толщины в один атом. Результаты диссертационной работы представляют практический интерес, так как могут быть использованы на предприятиях и организациях (НИЦ «Курчатовский институт», РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина и др.) для прогнозирования изменения свойств наноматериалов различных размерностей с изменением размера наночастиц, что способствует созданию новых наноматериалов, квантовых точек и дальнейшему развитию нанотехнологии.

## 1.4 Положения, выносимые на защиту

- 1 Разработанная вакансионная модель описания изменения температуры плавления, параметра решетки и огрубления поверхности как свободных, так и находящихся на поверхности твердого тела нанокластеров металлов.
- 2 Физическая модель локализации электронов в приповерхностных атомных слоях шероховатых нанокластеров, описывающая наблюдаемые экспериментально вольт-амперные характеристики нанокластеров.
- 3 Разработанная модель описания электронных свойств и стабильности одномерных моноатомных цепочек металлов.



- 4 Разработанная вакансионная модель описания изменения температуры плавления, параметра решетки и огрубления поверхности как свободных, так и находящихся на поверхности твердого тела нанокластеров металлов.
- 5 Физическая модель локализации электронов в приповерхностных атомных слоях шероховатых нанокластеров, описывающая наблюдаемые экспериментально вольт-амперные характеристики нанокластеров.
- 6 Разработанная модель описания электронных свойств и стабильности одномерных моноатомных цепочек металлов.

## **1.5 Достоверность научных положений, результатов и выводов**

Достоверность научных результатов обоснована применением современных методов статистической физики и согласием полученных результатов с известными экспериментальными данными и результатами численного моделирования других авторов.

## **1.6 Апробация работы**

Результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях и семинарах: «Научная сессия МИФИ» (2007г., 2008г.); «Научная сессия НИЯУ МИФИ» (2009, 2010, 2011, 2012 гг.); «Курчатовская молодежная научная школа» (Москва, 2009, 2010, 2011 гг.); «Международный форум по нанотехнологиям» (Москва, 2010 г.).

## **1.7 Список основных опубликованных по теме диссертации работ**

- 1 Борман В.Д., Борисюк П.В., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Тронин И.В., Троян В.И., Васильев О. С. О плавлении нанокластеров золота, сформированных импульсным лазерным осаждением на различных подложках. — Письма в ЖЭТФ, 2010, т.92, с. 189–193.

- 2 Борман В.Д., Борисюк П.В., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Тронин И.В., Троян В.И., Скородумова Н.В., Йоханссон Б., Васильев О.С. Наблюдение локализации электронов в шероховатых нанокластерах золота на поверхности графита. — Письма в ЖЭТФ, 2007, т. 86 (2007), с. 450—455.
- 3 Borman V.D., Tronin I.V., Tronin V.N., Troyan V.I., Borisyyuk P.V., Pushkin M.A., Vasiliev O.S., Melting Point and Lattice Parameter Shift in Supported Metal Nanoclusters. — Int. J. Mod. Phys. B, 2009, V. 23, P. 3903—3911.
- 4 Borman V.D., Tronin I.V., Tronin V.N., Troyan V.I., Vasiliev O.S. Correlation Effects in Kinetics of One-Dimensional Atomic Systems. — Journal of Nanomaterials, 2013, V. 2013, P. 682832.
- 5 Borisyyuk P.V., Pushkin M.A., Tronin I.V., Troyan V.I., Vasiliev O.S. Vacancy mechanism of melting and surface roughening of metal nanoparticles. — Int. J. Mod. Phys. B, 2012, V. 26, P. 1250167.
- 6 Борисюк П.В., Васильев О.С., Тронин И.В., Троян В.И., Пушкин М.А. Вакансионный механизм плавления и огрубления наночастиц металлов. — Ядерная физика и инжиниринг, 2013, т. 4, с. 367 — 377.
- 7 Васильев О.С. Параметр решетки и электронная структура 1D цепочек и нанокластеров металлов на поверхностях твердых тел. — В сб.: научные труды конференции «Научная сессия МИФИ — 2009», 2009, т.3, с. 29.
- 8 Borman V.D., Borisyyuk P.V., Pushkin M.A., Tronin I.V., Tronin V.N., Troyan V.I., Vasiliev O.S. Influence of the electrons on the stability of one-dimensional chains of metals. — arXiv:1107.2811

## 1.8 Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка использованной литературы, включающего 214 источников. Общий объем работы составляет 120 страниц, содержащих 36 рисунков и 3 таблицы.

## 1.9 Содержание диссертации

Во **введении** (первая глава) обоснована актуальность теоретического исследования эффекта понижения температуры плавления, параметра решетки, а так же огрубления поверхности нанокластеров металлов как свободных, так и осажденных на поверхность твердых тел, а также, электронных свойств нанокластеров металлов различной размерности; сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны новина и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**Вторая глава** содержит обзор и анализ литературы, посвященной экспериментальному и теоретическому исследованию эффекта понижения температуры плавления, параметра решетки, а так же огрублению поверхности нанокластеров металлов, как свободных, так и осажденных на поверхность твердых тел. Также рассмотрены экспериментальные и теоретические исследования электронных свойств нанокластеров различной размерности.

**В третьей главе** предложен теоретический подход, в рамках вакансионного механизма позволяющий описать как плавление нанокластеров металлов, осажденных на различные подложки, так и изменение параметра решетки с уменьшением размеров нанокластеров, а также описывающий возможность огрубления поверхности нанокластеров в условиях термодинамического равновесия. Показано, что наблюдаемое в экспериментах изменение температуры плавления и уменьшение параметра решетки является следствием увеличения концентрации вакансий в нанокластере с уменьшением его размера. Показано, что при изменении температуры плавления и параметра решетки двумерных и трехмерных нанокластеров, осажденных на поверхность подложки большую роль играет взаимодействие между наночастицей и твердым телом, на которое она осаждена, посредством сил Ван-дер-Ваальса. Показано, что в условиях термодинамического равновесия взаимодействие между вакансиями приводит к развитию неустойчивости вакансионной подсистемы наночастицы при достижении критической концентрации вакансий, отвечающей за образование вакансионных кластеров на поверхности наночастицы, что может рассматриваться как огрубление поверхности. Критерием перехода в огрубленное состояние является обращение в ноль эффективного коэффициента диффузии вакансий по поверхности нанокластера, учитывающего взаимодействие между вакансиями. Показано, что температура перехода в огрубленное состояние уменьшается с уменьшением размера нанокластера. Полученные результаты согласуются с существующими экспериментальными данными.

**Четвертая глава** посвящена теоретическому исследованию влияния огрубленной поверхности нанокластеров металлов на их электронные свойства. Показано, что описание огрубленной поверхности нанокластеров с помощью фрактального подхода приводит к нефизической расходимости в энергетическом спектре электронов, что связано с наличием минимального характерного масштаба и отсутствием скейлинга на всех масштабах у реальных физических объектов (которыми являются нанокластеры). Показано, что описание огрубленной поверхности нанокластеров металлов как нерегулярной позволяет описать изменение их электронных свойств. Показано, что наличие огрубленной поверхности у наночастиц металлов может приводить к увеличению флуктуации электронной плотности вблизи поверхности нанокластера, изменению плотности состояний электронов проводимости и, следовательно, эффективному сдвигу уровня Ферми. Получена зависимость величины сдвига энергии Ферми от высоты кластера и величин, характеризующих огрубленную поверхность. Разработанная теоретическая модель позволяет описать экспериментально наблюдаемые вольт-амперные характеристики нанокластеров, имеющих огрубленную поверхность.

**В пятой главе** рассмотрена задача стабильности одномерных нанокластеров. Показано, что учет электронной подсистемы позволяет объяснить большое время жизни одномерных нанокластеров. Показано, что, в зависимости от потенциала взаимодействия атомов одномерного кластера между собой, возможно образование одномерных кластеров различных длин. Найдено распределение одномерных кластеров по размерам. Полученные результаты согласуются с существующими экспериментальными данными. В рамках разработанной модели вычислены характерные длины устойчивых одномерных цепочек металлов и силы, необходимые для их разрыва. Полученные результаты находятся в согласии с экспериментальными данными.

## Глава 2

# Анализ литературы

В зависимости от условий осаждения [12, 13], на поверхности подложки могут образовываться как пленки веществ (то есть, двумерные объекты, латеральные размеры  $l$  которых много больше высоты  $h$ ,  $l \gg h$ ), так и трехмерные нанокластеры, для которых  $l \sim h$ . При осаждении на ступенчатые поверхности, могут также образовываться одномерные цепочки атомов осаждаемого вещества [14]. Одномерные структуры также можно получить путем вытягивания атомов металла с помощью иглы туннельного микроскопа из пленки [8], что позволяет исключить влияние атомов подложки на свойства одномерных цепочек. Данная глава посвящена анализу результатов экспериментального и теоретического исследования температуры плавления, параметра решетки, огрубления поверхности нанокластеров и пленок металлов, а также стабильности и длины одномерных нанокластеров.

## 2.1 Плавление нанокластеров металлов

### 2.1.1 Анализ экспериментальных работ

Экспериментально понижение температуры плавления малых частиц по сравнению с объемным телом было впервые обнаружено электронографически в работе [15]. Использованный в работе [15] метод был основан на изменении дифракционной картины при достижении температуры плавления, обусловленное разупорядочением структуры кластеров. В работе [15] сообщалось о снижении температуры плавления для пленок Pb, Sn и Bi толщиной около 5 нм на 41, 30 и 23 К соответственно по сравнению с температурой плавления объемных образцов.

Этот метод получил дальнейшее развитие в работах [16, 17], где электронографический метод был использован для обнаружения перехода плавления тонких пленок Ag и Cu в вакууме  $1 \cdot 10^{-9}$  мм. рт. ст. В электронографическом методе регистрации плавления малых частиц температура плавления соответствует некоторому разбросу значений их размеров, поэтому по результатам данных работ [16, 17] можно говорить лишь о подтвержденной тенденции к уменьшению температуры плавления малых частиц с уменьшением их размеров. Однако, несмотря на это, экспериментальные результаты работ различных авторов хорошо коррелируют между собой для целого ряда металлов [18–21]. Чтобы преодолеть неопределенность в измерениях температуры плавления, вносимую распределением частиц по размерам в образце, автором работы [19] была предложена идея, что резкое ослабление интенсивности структурных линий вблизи точки плавления целиком обусловлено последовательным плавлением сначала самых маленьких, а затем более крупных частиц в заданном распределении их по размерам. Зная это распределение, можно найти температуру плавления частиц определенного размера по наблюдаемому ослаблению интенсивности линий [19]. Эта методика была применена [19] при электронографическом изучении частиц Sn диаметром 80–800 Å. Дальнейший прогресс в экспериментальном изучении температуры плавления малых частиц был достигнут благодаря применению различных методов электронной микроскопии, которые позволили наблюдать плавление отдельных наночастиц и установить связь температуры плавления с их размером. Так, в работах [18, 22] плавление регистрировалось в светлопольном режиме по превращению формы частиц Pb и Bi из ограниченной в сферическую. Авторами работ [23, 24] для определения точки плавления частиц использовался метод темнопольной электронной микроскопии, в котором изображение малого объекта наблюдения формируется электронами, отраженными от выбранного семейства кристаллографических плоскостей последнего. При плавлении изображение малой частицы исчезает, поскольку она выходит из отражающего брегговского положения. Были экспериментально получены зависимости температур плавления от размеров частиц Hg, In, Sn [23], In, Sn, Pb, Bi [24]. В работах [25, 26] плавление островков (In, Pb) в конденсированных пленках регистрировалось по дифракционной картине, а размер и форма наночастиц определялись электронно-микроскопическим методом. Метод, использованный в работах [25, 26] в дальнейшем был усовершенствован в работе [20], где была применена методика сканирующей электронографии. Эта методика впоследствии использовалась авторами работы [27, 28], в которых также было подтверждено уменьшение температуры плавления с уменьшением размера частиц In, Sn. Дальнейшие исследования, выполненные с помощью дифракции

высокоэнергетических электронов для частиц Au и Ag диаметром вплоть до 20 Å были проделаны в работах [1, 6]. Результаты этих работ подтвердили уменьшение температуры плавления малых частиц при уменьшении их размера.

В последнее время интенсивно развиваются также другие методы, например, сканирующей нанокалориметрии [29–31], измерения емкости [32], рентгеновской микроспектроскопии [33], которые позволили исследовать тепловые характеристики (в том числе температуру плавления) нанокластеров, состоящих из  $10^2 \div 10^3$  атомов. Активно растет число работ, посвященных компьютерному моделированию плавления наночастиц металлов [34–41]. Более полный обзор экспериментальных методик по исследованию температуры плавления нанокластеров можно найти в работах [42, 43]. Таким образом, анализ экспериментальных работ позволяет сделать вывод, что температура плавления нанокластеров металлов понижается с уменьшением размеров нанокластеров, причем нанокластеры металлов при размерах  $d < 2$  нм могут терять кристаллическую структуру при температурах, близких к комнатной, что необходимо учитывать при разработке материалов на основе нанокластеров металлов.

Одним из интересных аспектов плавления наночастиц является зависимость от материала подложки, на которую они осаждены. Несмотря на то, что в ранних работах по исследованию температуры плавления наночастиц металлов [19, 25, 44] было отмечено, что температуры плавления частиц одинакового размера, находящиеся на различных подложках практически совпадают, более поздние работы [6, 45–49] показали, что твердое тело, на которое осаждены кластеры, играет заметную роль, в частности, использование различных материалов (W, C) в качестве подложки приводит к значительному изменению температуры плавления (в 1.3 раза для кластеров Au размером  $\approx 30$  Å на поверхностях C и W). По мнению авторов работы [6], это может быть связано с тем, что энергия взаимодействия золота с материалом подложки (C и W) сильно различается. Этот вывод получил в дальнейшем подтверждение в работе [47], где методами молекулярной динамики для наночастиц Fe, Ch, Mo, W, находящихся на поверхности подложки, показано, что изменение температуры плавления сильно зависит от энергии взаимодействия между наночастицей и подложкой.

Таким образом экспериментальные исследования нанокластеров металлов к настоящему времени однозначно показали, что температура плавления нанокластеров понижается с уменьшением их характерного размера. При этом установлено, что температура плавления нанокластеров кластеров зависит также и от материала под-

ложки, т.е. от характера и природы сил взаимодействия вещества кластеров с подложкой.

## 2.1.2 Анализ теоретических работ

Существующие теоретические описания размерного эффекта основаны на различных подходах. При объяснении зависимости понижения температуры плавления твердых частиц от их размера в простейшем случае исходят обычно из рассмотрения термодинамического равновесия между твердым ядром и окружающей его жидкой оболочкой [50, 51]. Свободная энергия кристаллической частицы, находящейся в бесконечно протяженной переохлажденной жидкости, как функция размера частицы имеет следующий вид [52]:

$$W = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G + 4\pi r^2 \sigma, \quad (2.1)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение на границе кристалл - расплав,  $\Delta G$  — разность свободных энергий твердой  $G_s$  и жидкой  $G_l$  фаз на единицу объема

$$\Delta G = G_l - G_s \simeq \frac{\Delta H \rho_s \Delta T}{T_m^b} \quad (2.2)$$

где  $\Delta H$  — теплота плавления на единицу массы,  $T_m^b$  — температура плавления массивного образца,  $\rho_s$  — плотность кристаллической частицы,  $\Delta T = T_m^b - T$  — переохлаждение,  $T$  — температура. Величину  $r = r^*$ , при которой свободная энергия принимает максимальное значение  $W^*(r^*)$ , называют критическим радиусом [52]. Рассмотрим теперь жидкую частицу радиуса  $R$ , содержащую в своем объеме кристаллическое ядро радиуса  $r$ . В этом случае устойчивым будет состояние полностью жидкой или полностью кристаллической частицы. Состояние твердого ядра с жидкой оболочкой неустойчиво: при толщине жидкого слоя  $\delta > R - r^*$  частица стремится полностью расплавиться, при  $\delta < R - r^*$  — кристаллизоваться. Если считать, что на поверхности кристалла выполняется следующее соотношение между поверхностными натяжениями твердой  $\sigma_s$  и жидкой  $\sigma_l$  фаз на границе с паром:

$$\sigma_s - \sigma_l = \sigma \quad (2.3)$$

то условию плавления частицы соответствует случай  $R = r = r^*$ . Плавление будет приводить к уменьшению свободной энергии частицы, то есть такой процесс обусловлен термодинамически. Поскольку  $r^* = 2\sigma/\Delta G$ , получим формулу Томсона, связывающую понижение температуры плавления  $\Delta T$  а радиусом капельки  $R$  [28]:

$$\Delta T = \frac{2\sigma T_m^b}{\Delta H \rho_s R} \quad (2.4)$$



В то же время, экспериментально наблюдается большее понижение температуры плавления нанокластеров металлов, чем следует из формулы (2.4) [1]. В связи с этим в литературе можно найти ряд моделей, ставящих своей целью описать экспериментально наблюдаемое понижение температуры плавления с уменьшением размера наночастицы.

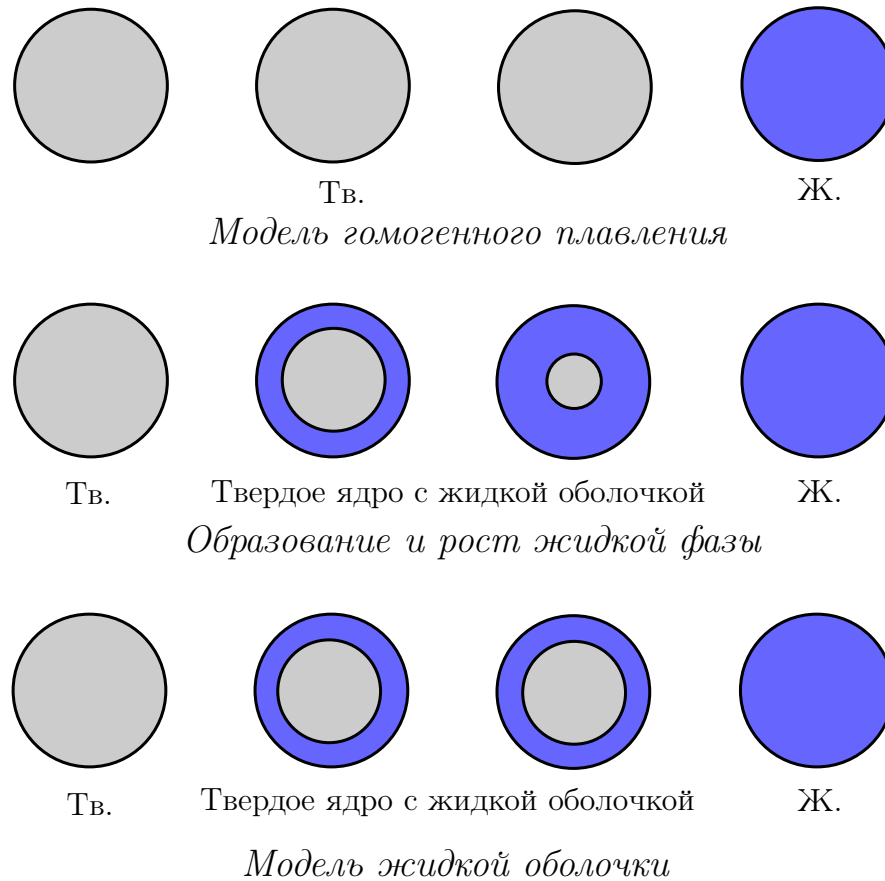


Рисунок 2.1 – Иллюстрация термодинамических моделей плавления наночастиц

### Модель гомогенного плавления

В гипотезе гомогенного плавления полностью твердые и жидкие частицы одинаковой массы находятся в равновесии с насыщенным паром [1, 53]. В этой модели поверхностное плавление не предусматривается. Свободную энергию твердой и жидкой частицы радиуса  $R$  и  $R_l$  соответственно, можно записать следующим образом [1, 53]:

$$\begin{aligned} F_s(R) &= F_s(\infty) + 2\sigma_{sv}V_s/R \\ F_l(R_l) &= F_l(\infty) + 2\sigma_{lv}V_l/R_l \end{aligned} \quad (2.5)$$

где  $V_s$  и  $V_l$  — объемы твердой и жидкой частицы соответственно,  $F_s(\infty)$   $F_l(\infty)$  — свободная энергия объемного твердого и жидкого вещества. Равновесное состояние соответствует условию  $G_s(R) = G_l(R_l)$ . В таком случае, зависимость температуры плавления

малых частиц от их размера выглядит следующим образом:

$$T_m(R) = T_m^b \left( 1 - \frac{2}{\rho_s R \Delta H} [\sigma_{sv} - \sigma_{lv} (\rho_s / \rho_l)^{2/3}] \right). \quad (2.6)$$

Это уравнение близко к уравнению (2.4) с учетом вклада поверхностных энергий обеих границ. В то же время, в данной модели не учитывается экспериментально обнаруженное поверхностное плавление [54–57] так же как и экспериментально подтвержденная зависимость температуры плавления от материала подложки, на которую осажден нанокластер [6].

### Модель жидкой оболочки

В модели жидкой оболочки учитывается экспериментально наблюдаемое поверхностное плавление малых частиц [56, 57]. Поверхностное плавление частиц рассматривается [19, 25, 50, 51] как образование у частицы жидкого слоя перед плавлением частицы. Температура плавления частицы в таком случае берется как равновесная температура твердой частицы с жидкой оболочкой. Используя подход, подобный методу модели гомогенного плавления, можно получить следующую зависимость температуры плавления с учетом толщины жидкого слоя  $\delta$  [50, 51]:

$$T_m(R) = T_m^b \left( 1 - \frac{2}{\rho_s R H} \left[ \frac{\sigma_{sl}}{1 - \delta/R} + \sigma_{lv} (1 - \rho_s / \rho_l) \right] \right). \quad (2.7)$$

Параметр  $\delta$  является подгоночным параметром и выбирается таким образом, чтобы наиболее точно описывать экспериментальную зависимость  $T_m(R)$ .

Данная модель использовалась рядом авторов, например [1, 18, 24, 25, 58, 59] при обработке результатов по плавлению островковых пленок.

Однако, экспериментальная проверка соотношения (2.7) затруднена, поскольку оно содержит два экспериментально трудноопределяемых подгоночных параметра:  $\delta$  и  $\sigma_{sl}$ . Кроме того, данная модель так же не учитывает экспериментально подтвержденного влияния твердого тела, на которое осажден нанокластер [6].

### Модель образования и роста жидкой фазы

В работах [60, 61] плавление наночастиц рассматривалось как процесс образования и роста жидкой фазы. Образование и рост жидкой фазы начинается с внешних слоев, окружающих твердую фазу и распространяется к центру частицы. Если жидкий слой формируется на поверхности частицы, то изменение свободной энергии системы может

быть записано следующим образом (пренебрегая различием объемов, приходящихся на один атом в жидкой и твердой фазе) [60, 61]:

$$\Delta F = \frac{\rho H(T_m^b - T)}{T_m^b} \cdot \frac{4\pi}{3} (R^3 - (R - \delta)^3) + \sigma_{sl} 4\pi (R - \delta)^2 + (\sigma_{lv} - \sigma_{sv}) 4\pi R^2 \quad (2.8)$$

Эта функция имеет стационарное значение по  $\delta$  при

$$\frac{\rho H(T_m^b - T)}{T_m^b} = \frac{2\sigma_{sl}}{R - \delta} \quad (2.9)$$

Уравнение (2.9) представляет собой условие при котором твердое ядро имеет тот же химический потенциал, что и окружающая его жидкая оболочка, определяя неустойчивое химическое равновесие между ними. Это уравнение также похоже на уравнение (2.7) при пренебрежении разницей в объемах на 1 атом в жидкой и твердой фазе. Полагая, что толщина жидкого слоя мала по сравнению с радиусом частицы  $R$ , можно получить верхнюю оценку температуры плавления [60, 61]:

$$T_m(R) = T_m^b \left( 1 - \frac{2\sigma_{sl}}{\rho R H} \right). \quad (2.10)$$

Стоит заметить, что образование поверхностного жидкого слоя зависит от смачиваемости твердого ядра его расплавом. Только если условие смачиваемости выполняется, возможно образование жидкого расплавленного слоя на поверхности твердого ядра частицы, что является определяющим фактором уменьшения температуры плавления. Эта модель была далее расширена в работах [20, 62], где было сделано предположение, что на плавление малых частиц существенное влияние оказывают флуктуации и отклонение формы кластеров от равновесной. При таком рассмотрении температура плавления малых частиц определяется соотношением [20, 62]:

$$T_m(R) = T_m^b \left[ 1 - \frac{2}{\lambda} \left( \frac{\alpha \sigma_{sl} V_s}{R - b\sigma^*} - \frac{\sigma_l (V_s - V_l)}{R} \right) \right]. \quad (2.11)$$

Коэффициенты  $\alpha > 1$  и  $b > 1$  учитывают анизотропию поверхностной энергии микрокристаллов и неравновесность их огранки (для равновесной ограненной частицы  $\alpha = b = 1$ ),  $\sigma^*$  — поправка, обусловленная термофлуктуационным механизмом преодоления энергетического барьера при плавлении. Подобное описание использовалось авторами [27] для Sn, Pb, а также [20] для Sn, Pb, In, Bi. Эта модель также использовалась в работе [49], в которой была сделана попытка описания плавления частиц Au на различных подложках (ВОПГ и SiO<sub>2</sub>) за счет учета изменения эффективного поверхностного натяжения при соприкосновении нанокластера с подложкой.

Таким образом, термодинамические модели плавления использовались в большом количестве работ для описания экспериментальных результатов по изменению температуры плавления наночастиц, расположенных на поверхностях твердых тел. В то же время, феноменологический характер термодинамических моделей плавления наночастиц, а так же отсутствие учета влияния подложки на свойства нанокластеров не позволяют использовать данные модели в предсказательных целях.

В последнее время появляются другие подходы для описания плавления наночастиц металлов, основанные на увеличении количества вакансий в нанокластерах с уменьшением их размеров, что приводит к изменению температуры плавления, и основанные на критерии плавления Линдемана.

### Критерий плавления Линдемана

Известно, что для объемных тел выполняется критерий плавления Линдемана [63]. Согласно представлениям Линдемана, кристалл плавится когда среднеквадратичное смещение атомов в кристалле становится больше доли межатомных расстояний. Как показали исследования [64], критерий Линдемана для малых частиц так же определяет температуру плавления. На основе критерия Линдемана были разработаны модели для описания изменения температуры плавления частиц, помещенных в матрицу другого вещества [65–67]. Основной идеей, использованной в работах [65, 66] являлось то, что плавление наночастицы связано с отношением квадрата среднего отклонения атомов на поверхности частицы к квадрату среднего отклонения атомов в твердом теле ( $\lambda$ ). В соответствии с [66], температура плавления наночастицы радиуса  $R$  ( $T_m(R)$ ) имеет следующий вид:

$$T_m(R)/T_m^b = \exp(-\lambda - 1)/(R/3h - 1), \quad (2.12)$$

где  $h$  порядка толщины монослоя,  $3h$  — критический радиус, при котором почти все атомы наночастицы являются поверхностными. Как можно видеть, температура плавления зависит от величины  $\lambda$ . Для свободно стоящих наночастиц  $\lambda > 1$  и можно ожидать понижения температуры плавления. Однако, если тепловые колебания атомов наночастицы подавляются матрицей окружающего вещества, то может оказаться так, что  $\lambda < 1$  и наблюдается повышение температуры плавления. В работах [65, 67, 68] данная модель была расширена и получена простая формула для вычисления параметра  $\lambda$  для нанокластеров, внедренных в матрицу другого вещества [65], а так же пленок [68] и свободных наночастиц [67]. Модель, предложенная в работах [65, 69] позволяет делать вывод, что

среднеквадратичное отклонение атомов на поверхности наночастицы, внедренной в матрицу вещества с более высокой температурой плавления ниже, чем среднеквадратичное отклонение атомов, находящееся в объеме наночастицы. Таким образом, в соответствии с [65, 69] можно ожидать, что плавление, в случае наночастиц, находящихся в матрице другого вещества будет начинаться с внутренних областей наночастицы. В то же время, данный подход не объясняет экспериментальных результатов [54, 57] по плавлению нанокластеров, внедренных в матрицу другого вещества с более высокой температурой плавления, где показано, что плавление в таком случае начинается с поверхности нанокластеров [54, 57]. Кроме того, в работах, посвященных нанокластерам [67, 69] осажденным на подложку авторы намеренно пренебрегают влиянием подложки на свойства нанокластера, полагая его несущественным. Однако, экспериментально было показано [6, 46], что подложка оказывает значительное влияние на изменение температуры плавления нанокластеров, в связи с чем, данные работы не могут претендовать на полноту описания изменения свойств нанокластеров, осажденных на поверхность подложки.

### **Вакансионная модель плавления**

Также для описания плавления малых частиц используется вакансионная модель плавления, предложенная Френкелем [70]. В работе [71] понижению температуры плавления наночастиц сопоставлялось изменение некоего эффективного давления без каких-либо указаний на механизм этого изменения, соответствующее уменьшению энергии образования вакансий. В работе [71] сделан вывод, что переход от макроскопических образцов к наночастицам сопровождается увеличением концентрации вакансий, то есть имеет место вакансионный размерный эффект. Для получения количественной оценки вакансий в наночастицах в работе [72] была учтена аналогия процессов испарения [70] и образования вакансий. Поскольку частица радиуса  $R$  еще до испарения обладает поверхностной энергией  $4\pi R^2\sigma$ , то энергия образования вакансии для нее, как и энергия испарения в первом приближении уменьшена на  $\Delta E_v = \frac{3\sigma\Omega}{R}$  ( $\Omega$  — атомарный объем) [72]. Сравнивая получающуюся зависимость энергии образования вакансии от размера с данными, полученными из анализа экспериментальных зависимостей температуры плавления авторы [72, 73] делают вывод об уменьшении энергии образования вакансии с уменьшением размера наночастиц, что и является причиной уменьшения температуры плавления. Таким образом, подход, примененный в работах [71–73] основывается на экспериментальных данных и не описывает причину изменения энергии образования вакансий в нанокласте-

рах, а, следовательно, и причину понижения температуры плавления с уменьшением размеров нанокластеров.

Другой подход использовался в работах [74, 75]. Согласно использованной в работе [74, 75] схеме для нахождения энергии связи в малых частицах, а следовательно, и энергии образования вакансий в них, предполагается, что частица имеет форму куба и состоит из одинакового по трем измерениям числа кубических ячеек, каждая из которых соответствует одному атому. Для простоты, в расчетах учитывается только взаимодействие между ближайшими атомами. Вычисления проводились для простой кубической решетки. В этих условиях для частицы с длиной ребра куба  $2R$  и при длине атома  $d$  (в принятой модели он считается кубическим) для энергии образования вакансий было получено выражение:

$$E_v = E_v^0 \left( 1 - 3 \frac{d}{2R} \right), \quad (2.13)$$

где  $E_v^0$  — энергия образования вакансии в объемном теле. Полагая [74, 75], что температура плавления пропорциональна энергии связи атомов в твердом теле, была получена зависимость температуры плавления от размера наночастицы [74, 75]. Данный подход, помимо большого количества упрощений (кубическая форма нанокластера и атома), также не позволяет описать экспериментально обнаруженное [6, 46] влияние твердого тела на изменение температуры плавления.

Таким образом, анализ литературы показал, что существующие теории плавления наночастиц в большинстве своем основываются на феноменологическом описании изменения свойств наночастиц с уменьшением их размеров и содержат в себе ряд трудно определяемых параметров, что делает их использование в предсказательных целях затруднительным. По этой причине, эти теории не содержат в себе ответа на фундаментальный вопрос о возможности применения методов статистической механики для описания макроскопических свойств объектов с конечным числом частиц. Кроме того, большинство теорий не учитывают влияния подложки на свойства наночастиц. Проблема исследования фазовых переходов плавления в нанокластерах усугубляется возможным предварительным огрублением поверхности, которое может предшествовать поверхностному плавлению. Хотя поверхностное плавление и сопровождается потерей двумерной кристаллической структуры [76], но экспериментально отличить проплавленный слой от шероховатого на сегодняшний день затруднительно [3]. Таким образом, вопрос о роли поверхностного плавления нанокластеров, как и о переходе огрубления [77] в нанокла-

стерах и их взаимосвязи до настоящего времени являются не решенными. Следовательно, возникает необходимость выявления физических причин уменьшения температуры плавления наночастиц с уменьшением их размера, а так же исследования влияния на свойства наночастиц материала на который они осажжены.

## 2.2 Изменение параметра решетки нанокластеров

Еще одним эффектом, возникающим при уменьшении размеров кластеров, является изменение параметра решетки [78–83]. При этом, в ряде случаев знак изменения параметра различен для частиц одних и тех же веществ и зависит от условия их получения. Так, например, имеются экспериментальные данные по уменьшению [79, 84], увеличению [80, 83] и отсутствию изменений [81, 85] параметра решетки в пределах ошибок для золотых кластеров, по сравнению с объемными образцами. Такая неоднозначность в экспериментальных результатах в значительной мере затрудняет ответ на вопрос, в какой мере изменение параметра обусловлено малостью размера, а в какой — другими факторами, например, примесями, и каков механизм размерного изменения параметра решетки. Дальнейшее исследование изменения параметра решетки в нанокластерах металлов было выполнено в работе [2]. В данной работе проводилось измерение параметра решетки при уменьшении размеров кластеров Cu, Ag, Au, радиусом до 40 Å. Измерения проводились на конденсированных в условиях высокого вакуума ( $10^{-8} - 10^{-6}$  мм.рт.ст.) островковых пленках Cu, Ag и Au, полученных методом термического осаждения. Для островковых пленок Au, Cu и Ag, препарированных в вакууме  $(1 - 3)10^{-8}$  мм.рт.ст. наблюдалось уменьшение параметра решетки с уменьшением размеров частиц, что согласуется с полученными ранее данными в работе [86]. Авторы работы [2] утверждают, что полученная в [86] практическая независимость от размера частиц Cu с тенденцией к увеличению с уменьшением размера является следствием влияния примесей. Роль примесей убедительно доказана на примере островковых пленок Cr и V [87], где путем изменения вакуумных условий менялась не только величина изменения параметра решетки в широких пределах, но и знак эффекта. Таким образом, анализ экспериментальных работ позволил сделать вывод, что параметр решетки малых частиц вплоть до  $R \gtrsim 50$  Å остается неизменным. Для частиц металлов с размерами  $R < 50$  Å в условиях высокого вакуума в отсутствие примесей экспериментально доказано понижение параметра решетки.

Попытка теоретического описания эффекта уменьшения параметра решетки была дана в работе [71]. Из анализа зависимости температуры плавления малых металлических

частиц было сделано предположение [71], что переход к малым частицам эквивалентен приложению некоего гипотетического отрицательного давления, величина которого определялась с помощью уравнения Клайперона-Клаузиуса из экспериментальных данных. Это отрицательное давление, по мнению авторов [71], должно приводить к увеличению концентрации вакансий с уменьшением размера наночастиц, по сравнению со значением для массивных образцов, и к соответствующему уменьшению параметра решетки. Исходя из этого, в работе [71] был предложен возможный механизм уменьшения параметра решетки в малых металлических частицах, основанный на учете увеличения концентрации вакансий в них, который был впоследствии использован [2, 43] для объяснения понижения параметра решетки частиц Au, Ag, Cu, что позволило получить удовлетворительное описание экспериментальных данных. Данная полуфеноменологическая модель, однако не позволяет понять причины увеличения концентрации вакансий в нанокластерах металлов с уменьшением их размеров, что не позволяет использовать данную модель в предсказательных целях для определения изменений параметра решетки нанокластеров металлов. В работе [86] зависимость параметра решетки в малых частицах от размера объяснялась изменением внутрикристаллического давления, обусловленного объемными силами взаимодействия элементов зарядовой решетки кристалла. При этом, знак и величина изменения параметра решетки определяется соотношением сил, действующих между элементами основной и ионно-электронной решеток. Этот подход [86] был использован для объяснения изменения параметра решетки в малых частицах металлов Cu, Ag, Au, Ni, Pt, полученных химическими методами. Однако, данная модель не учитывает экспериментально обнаруженную [82] зависимость параметра решетки нанокластеров металлов от материала подложки, на которую он осажден.

Также, предпринимались попытки расчета распределения напряжений в частице в предположении, что частица представляет собой фрагмент безграничной решетки, неравномерно деформированной под действием сил поверхностного натяжения [88–90]. В дальнейшем в работах была [91, 92] предложена континуальная модель, призванная описать изменение параметра решетки, а так же влияние размера и формы наночастицы. В данной модели [91, 92] переход от объемного тела к наночастице происходил через следующие этапы: выделение наночастицы из объемного тела без изменения кристаллической структуры, упругое сжатие частицы под действием поверхностных сил, и, собственно, равновесное формирование наночастицы. Влияние формы частицы учитывалось введением в расчеты фактора формы. Минимизируя сумму поверхностной энергии и энергии упругих деформаций в [91, 92] получено следующее выражение для расчета изменения



параметра решетки:

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{1}{1 + 2\alpha^{1/2}GR/\sigma} \quad (2.14)$$

где  $\alpha$  — фактор формы,  $\mu_0$  — модуль сдвига объемного тела,  $\sigma$  — поверхностная энергия наночастицы.

В работе [93] был предложен другой подход. Авторы [93] показали, что причиной размерно-зависящей деформации малых частиц может являться зависимость поверхностной энергии от объемных характеристик кристалла — в случае проводящих тел — от объемной концентрации и эффективной массы носителей тока. Причем, сжатие происходит, когда из-за влияния поверхности возрастает число электронных состояний в низкоэнергетической части спектра — появляются поверхностные зоны, а уменьшение их числа приводит к растяжению кристалла. Характер энергетического спектра кристалла может быть изменен изменением граничных условий на поверхности, например, адсорбцией. Как следствие этого, может измениться знак деформации.

В то же время имеются данные [82], что использование различных материалов в качестве подложек так же влияет и на величину изменения параметра решетки. Таким образом, в виду отсутствия исследований данного эффекта, возникает необходимость в создании теоретического описания изменения параметра решетки в наночастицах металлов с учетом влияния материала подложки.

## 2.3 Огрубление поверхности нанокластеров металлов

Недавние эксперименты [3,7,94–99] показали возможное огрубление поверхности наночастиц металлов Au, Pt, что характеризовалось появлением нерегулярной, шероховатой структуры поверхности на атомарном масштабе. Было экспериментально показано [4,46], что наночастицы Au размерами 1.5 ÷ 3.0 нм, сформированные методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) в условиях сильного отклонения от термодинамического равновесия на подложке ВОПГ имеют устойчивую шероховатую поверхность. В работе [100] было представлено объяснение нерегулярной поверхности наночастиц золота, образованных в сильно неравновесных условиях при импульсном лазерном осаждении. Показано [100], что периметр кластеров с размерами  $d < 5$  нм имеет фрактальную структуру. Предложенный [100] физический механизм образования кластеров с шероховатой границей при осаждении методом ИЛО, позволил вычислить фрактальную размерность кластеров. Показано [100], что кластеры, осажденные методом импульсного лазерного

осаждения в условиях сильного отклонения от термодинамического равновесия на различные поверхности NaCl(100) и ВОПГ (0001) имеют различную фрактальную размерность, причем фрактальная размерность уменьшается с увеличением размера кластера от  $D_f = 1.2 - 1.4$  при  $D \simeq 1.5$  нм до значения  $D_f \simeq 1$  при  $D \simeq 5$  нм.

Теоретическое описание перехода огрубления поверхности объемных кристаллов традиционно описывается как термодинамически равновесный переход типа Костерлица-Таулеса в рамках моделей типа «твердое на твердом» [101–103], описывающих поверхность раздела как набор высот поверхности раздела  $h_{ij}$  в каждой ячейке  $[ij]$  двумерной решетки. Критерием перехода в огрубленное состояние в данной модели является обращение в бесконечность корреляционной функции высота-высота [77, 102]:

$$\lim_{r_{ij,kl} \rightarrow \infty} \langle (h_{ij} - h_{kl})^2 \rangle = \begin{cases} \infty & \text{в шероховатой фазе } (T > T_r) \\ \text{конечен} & \text{в гладкой фазе } (T < T_r) \end{cases} \quad (2.15)$$

где  $r_{ij,kl} \rightarrow \infty$  означает расстояние между точками решетки  $(i, j)$  и  $(k, l)$ ,  $T_r$  — температура перехода в огрубленное состояние. В связи с конечностью размеров наночастиц, данная модель, очевидно, не может быть применена для описания перехода в огрубленное состояние поверхности наночастиц.

Другой подход был применен в работах [104, 105], в которых для описания огрубления плоской поверхности кремния Si(100) при взаимодействии с кислородом была предложена модель, в рамках которой возникновение шероховатого рельефа поверхности является следствием конденсации вакансий на поверхности. Однако авторами [104, 105] так же не рассматривался случай конечных размеров исследуемых объектов.

Таким образом, на данный момент не существует теоретического описания огрубления поверхности наночастиц в условиях термодинамического равновесия. Кроме того, возникает вопрос о влиянии огрубленной поверхности на фазовое состояние наночастиц. Следовательно, необходимо исследование физических причин возможного огрубления поверхности наночастиц.

## 2.4 Электронная структура нанокластеров с шероховатой границей

Известно, что в нанокластерах металлов электронные свойства изменяются с уменьшением их размера [100, 106]. Так, с уменьшением размера нанокластеров увеличивается влияние поверхностных состояний на электронные свойства кластера [107]. При этом

возрастание разупорядочения в приповерхностной области кластера, сопровождающееся увеличением концентрации вакансий [108–110], может быть причиной изменения электронных свойств кластера с уменьшением его размера.

Как показано в работе [111], туннельные вольт–амперные характеристики (ВАХ) гладких кластеров Ag, полученных термическим осаждением, в которых, как можно ожидать, приповерхностная область обогащена вакансиями [112], не имеют особенностей вблизи уровня Ферми. Если бы такие особенности наблюдались, то это могло бы свидетельствовать о явлении локализации электронов [113]. В то же время, при импульсном лазерном осаждении (ИЛО) атомов Au на поверхность высокоориентированного пиролитического графита ВОПГ(0001) формируются нанокластеры золота с латеральным размером  $d \ll 3$  нм и шероховатой поверхностью [100]. В [100] наблюдалось различие наклонов прямых участков ВАХ, измеренных в разных точках одного кластера, то есть пространственно локальный характер зависимости туннельного тока от напряжения. В работе [114] были обнаружены максимумы в дифференциальных туннельных ВАХ нанокластеров Au с шероховатой поверхностью, полученных методом ИЛО, и уменьшение их дифференциальной туннельной проводимости  $dI/dV$  при напряжении  $V = 0$  при объеме кластера  $v < v_c \approx 0.5$  нм<sup>3</sup>. Аналогичные наблюдаемым [114] в дифференциальных ВАХ нанокластеров Au максимумы вблизи энергии Ферми наблюдались методом сканирующей туннельной спектроскопии на ступеньках и протяженных дефектах поверхности ВОПГ [115]. Проведенные расчеты [116] указывают на существование локализованных электронных состояний на уровне Ферми в таких системах. Таким образом, наблюдаемые [114] особенности электронных характеристик в нанокластерах Au могут быть следствием локализации электронов вследствие рассеяния на случайных неоднородностях шероховатой поверхности нанокластера. Авторами [5] была сделана попытка описать изменение электронной структуры нанокластеров с шероховатой границей. Для вычисления плотности состояний в такой системе необходимо решить уравнение Шредингера на волновую функцию электрона с граничными условиями на шероховатой поверхности. В связи с трудностью вычисления волновой функции в случае нерегулярной поверхности это уравнение было приведено к виду, отвечающему граничным условиям на гладкой поверхности, что привело к появлению в гамильтониане случайного потенциала [112]. Перейдя к уравнению на плотность вероятности обнаружения электрона с фазой де-Бройлевской волны в приближении дельта-коррелированного потенциала было получено [5] уравнение на изменение потока в пространстве электронных фаз, откуда была получена плотность состояний и дифференциальная туннельная проводимость нанокластеров [5]. Таким об-

разом, в [5] показано, что наблюдаемые особенности в дифференциальных туннельных ВАХ могут быть объяснены наличием локализованных электронных состояний в окрестности уровня Ферми. В то же время, для более полного понимания физических причин локализации электронов на шероховатой границе нанокластеров в связи с их ожидаемой высокой каталитической активностью [117] необходимо дальнейшее теоретическое исследование подобных эффектов для нанокластеров.

## 2.5 Устойчивость и длина одномерных цепочек

Правильное понимание свойств наноразмерных контактов имеет решающее значение для многих областей современной нанотехнологии. Уникальные свойства моноатомных цепочек металлов привлекают в настоящее время значительное внимание как экспериментально [8,9,118–127], так и теоретически [128–130]. Недавно были проведены эксперименты [131–133], в которых искусственно создавались одномерные (1D)-цепочки золота на поверхности NiAl (110) при низких температурах  $T = 12^\circ \text{K}$ . На поверхности подложки NiAl (110) имеются бороздки, образованные рядами атомов Ni, в которых поперечное движение атомов золота подавлено, и они могут двигаться лишь вдоль бороздок, образуя таким образом одномерные цепочки. Одномерные структуры можно так же получить на вицинальных поверхностях различных тел [14, 134–139], например, Au/Si(335) [140], Au/Si(557) [141]. Свойства одномерных цепочек были исследованы также в экспериментах [118,121,122], где одномерные цепочки формировались путем вытягивания атомов золота с помощью иглы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) [8,126,142] (см. рисунок 2.2), либо образовывались путем травления тонкой пленки золота. Цепочки в этих экспериментах состояли из нескольких атомов и оставались стабильными в течение всего времени наблюдения ( $\geq 100$  сек).

Цепочки металлов, наблюдаемые в описанных экспериментах представляют собой реализацию одномерных систем, которые могут обладать различными особенностями, как например, проявлять как не-ферми-жидкостное поведение [10], так и испытывать структурные переходы, которые могут быть интерпретированы как переход Пайерлса [11], в связи с чем некоторыми авторами [143] ставится вопрос о правомерности использования различных подходов (одноэлектронный — переход Пайерлса, многоэлектронный — модель Томонага-Латтинжера) для описания свойств одномерных цепочек металлов конечной длины.

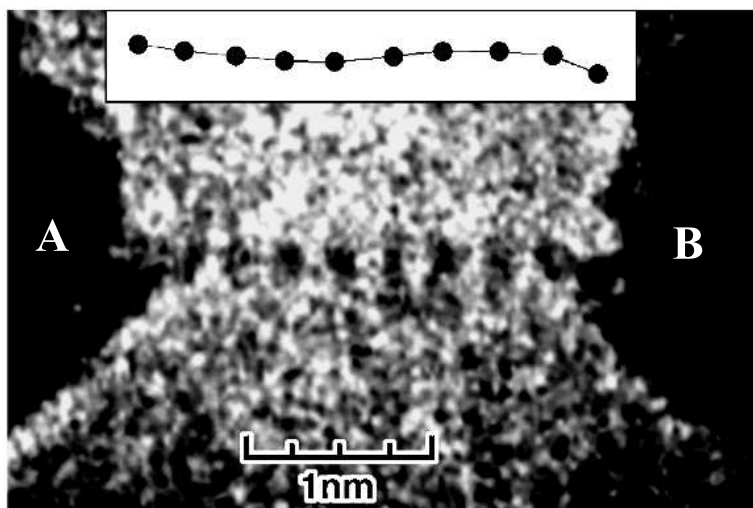


Рисунок 2.2 – Изображение стабильной одномерной золотой атомной нити длиной 2.6 нм [120]. Темные регионы по бокам изображения являются двумя иглами СТМ (А и В) [120]

Одним из вопросов, возникающих при исследовании одномерных систем является вопрос стабильности образующихся одномерных кластеров. Образование подобных цепочек сильно зависит от материала атомов, из которых состоит цепочка. Было показано, что золотые цепочки, наблюдаемые в экспериментах при формировании путем вытягивания атомов золота с помощью иглы СТМ по могут достигать 2.6 нм в длину [120, 124, 125], тогда как цепочки из атомов серебра в длину не превышают нескольких ангстрем [9]. Так, в работах [9, 124] в серии экспериментов с помощью метода механически контролируемого обрыва цепи, были получены гистограммы длин одномерных цепочек Ag, Au, отображающие число обрыва цепочек от их длины (см. рисунок ??), что является функцией распределения цепочек по размерам. Таким образом из рисунка ??, можно сделать вывод, что Au, в отличие от Ag, может образовывать одномерные цепочки с количеством атомов  $N > 2$ . Для объяснения аномальной стабильности одномерных цепочек часто используется предположение о наличии атомов примеси, включенных в цепочку и не регистрируемых экспериментально методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (например, атомов H, C, S, Si [144]), влияющие на структуру, электронные свойства и, следовательно, стабильность одномерных структур. Данная гипотеза использовалась в большом количестве расчетных работ [145–152]. С другой стороны, проведенные в последнее время исследования [119, 153] показали, что присутствие примесных атомов в одномерной цепочке сильно влияет на свойства одномерных цепочек, меняя сопротивление одномерной цепочки и функции распределения цепочек по размерам, по-видимому, что позволяет идентифицировать примесные атомы в цепочке по изменению

проводимости [119, 153] и не решает вопрос причины различной стабильности одномерных цепочек различных металлов в условиях высокого вакуума [118, 121, 122]. Кроме того, было экспериментально обнаружено, что дополнительным фактором, влияющим на стабильность одномерных наночастиц является внешняя сила, приложенная к концам наночастиц. В частности, выяснилось, что одномерные наночастицы, не находящиеся под воздействием растягивающей силы (при формировании наночастицы с помощью вытягивания атомов металла иглой СТМ [126]) обладают меньшей стабильностью, вследствие чего меняют структуру на зигзагообразную, переставая быть одномерными цепочками, либо претерпевают разрыв [8, 126, 154]. Существующие описания данного эффекта основаны на компьютерном моделировании методом молекулярной динамики [155, 156]. Теоретическое описание подобных эффектов на данный момент отсутствует.

Таким образом, в связи с отсутствием теоретического описания данного эффекта в настоящее время, необходимо проведение исследования свойств одномерных наночастиц. Понимание механизмов образования цепочек может помочь улучшить контроль за процессом их получения, что, в свою очередь, может привести к созданию цепочек различных материалов с уникальными свойствами (магнетизм, сверхпроводимость) или созданию цепочек больших размеров.

## 2.6 Выводы из анализа литературы

- Температура плавления и параметр решетки нанокластеров металлов понижается с изменением размеров нанокластеров. Величина изменения зависит от материала подложки, на которую осажден нанокластер.
- Адекватное описание изменения температуры плавления и параметра решетки нанокластеров металлов, осажденных на поверхность твердых тел в настоящее время отсутствует. Существующие теоретические описания в основном представляют собой феноменологические модели без понимания физических причин эффекта и не учитывают влияние подложки на свойства нанокластеров.
- Возможно экспериментальное получение нанокластеров металлов, обладающих шероховатой поверхностью. Теоретическое описание огрубления поверхности наночастиц в условиях термодинамического равновесия и влияния шероховатой поверхности на фазовое состояние наночастиц на данный момент отсутствует.

- Проведенные эксперименты показали наличие максимумов дифференциальных ВАХ нанокластеров металлов, обладающих шероховатой поверхностью, что может свидетельствовать о локализации электронов на случайных неоднородностях поверхности нанокластера. Для выяснения причин локализации электронов на шероховатой поверхности необходимо проведение дополнительных исследований.
- Возможно образование стабильных одномерных цепочек металлов большой длины, причем функция распределения по длинам и стабильность наночапочек зависит от материала одномерной цепочки и приложенной внешней силы. Существующие попытки описания данного эффекта не позволяют описать экспериментальные данные и исходят из неверных физических предположений.

## Глава 3

# Плавление и огрубление поверхности нанокластеров металлов

### 3.1 Введение

Проведенный анализ экспериментальных данных показал, что проявлением общих закономерностей физики наночастиц является уменьшение температуры плавления и параметра решетки наночастиц, как осажденных на поверхность твердого тела, так и сферических наночастиц, находящихся в растворе или смоделированных в ходе компьютерных расчетов. Кроме того, известно, что нанокластеры могут обладать поверхностной шероховатостью. В рамках единой вакансионной модели оказалось возможным описать как огрубление поверхности (раздел 3.2), так и плавление (раздел 3.3.1) наночастиц. Найден критерий перехода в огрубленное состояние. Показано, что температура огрубления поверхности наночастиц, как и температура плавления уменьшается с уменьшением размера нанокластеров. Показано, что наблюдаемое в экспериментах уменьшение параметра решетки нанокластеров с уменьшением их размеров является следствием увеличения концентрации вакансий (раздел 3.4). Показано, что на изменение температуры плавления, температуры огрубления поверхности и параметра решетки двумерных и трехмерных нанокластеров, осажденных на поверхность подложки, определяющую роль играет взаимодействие между наночастицей и твердым телом, на которое она осаждена, посредством сил Ван-дер-Ваальса (раздел 3.3.3).



## 3.2 Огрубление поверхности нанокластеров

Исследуемые в экспериментах системы представляют собой наночастицы с характерными размерами  $R \sim 1 - 20$  нм, осажденные на поверхность подложки. При этом число атомов в таких наночастицах  $N \gg 1$ , поэтому будем считать что описание свойств наночастиц возможно в рамках статистической физики. Форма наночастиц в общем случае зависит от величины взаимодействия наночастиц с подложкой. Наблюдаемые в экспериментах нанокластеры обладают квазисферической поверхностью [1, 6, 25], поэтому при описании плавления и огрубления поверхности наночастиц будем считать, что наночастицы имеют форму шарового сегмента. Рассмотрим сначала случай свободной сферической частицы радиуса  $R$ , находящейся в равновесии с насыщенным паром. Это условие выполняется, поскольку давление насыщенных паров над плоской поверхностью рассматриваемых металлов  $P_v^\infty = 7 \cdot 10^{-6}$  торр (Au),  $P_v^\infty = 10^{-8}$  торр (Al),  $P_v^\infty < 10^{-10}$  торр (In),  $P_v^\infty = 10^{-8}$  торр (Pb) [157] при температуре плавления объемного образца  $T_m^b$  меньше или равно давлению  $P_{exp} = 2 \cdot 10^{-6}$  торр (Au) [1],  $P_{exp} = 2 \cdot 10^{-8}$  торр (Al) [31],  $P_{exp} = 5 \cdot 10^{-6}$  торр (In, Pb) [25] в ходе экспериментов по измерению температуры плавления наночастиц  $P_v^\infty \lesssim P_{exp}$ . Заметим, что рассуждения [158] об отсутствии насыщенного пара над поверхностью частицы в связи с очень низким его давлением (приводились [158] оценки  $\sim 10^{-43}$  Торр при комнатной температуре для олова) неприменимы в данном случае, давление насыщенных паров в данном случае необходимо брать при температуре плавления, которая для наночастиц понижена по сравнению с объемными телами. Равновесие будет описываться следующими элементарными процессами: рождением пары «вакансия в приповерхностном слое толщиной  $\Delta R \sim a \ll R$  ( $a$  — параметр решетки) — частица в газе» из узла кристаллической решетки и аннигиляцией вакансии и частицы в газе. Учтем, что в твердом теле возможно образование как дефектов по Френкелю, так и дефектов по Шоттки, однако, в первом случае энергия образования дефекта (пары вакансия – междоузельный атом) составляет  $\sim 3 - 10$  эВ [159, 160], и, следовательно, количество таких дефектов пренебрежимо мало при температурах, рассматриваемых нами ( $T \sim 500 - 2000$  К). В случае образования дефекта по Шоттки (вакансия и атом на поверхности), учтем, что атом на поверхности имеет значительно меньшую энергию связи, чем в кристаллической решетке [52], в результате чего активно десорбируется. Тем не менее, наличие адатомов и междоузельных атомов косвенно будет учтено ниже.

Уравнение, описывающее изменение концентрации атомов в паре над поверхностью частицы ( $n_g$ ):

$$\dot{n}_g = Q - \alpha n_v n_g, \quad (3.1)$$

здесь  $Q$  — количество атомов, покидающих поверхность частицы, в единицу времени за счет теплового распада узла,  $\alpha$  — скорость аннигиляции вакансий и атомов из насыщенного пара. Уравнение для концентрации вакансий в приповерхностном слое ( $n_v(R)$ ) в приближении среднего поля с учетом диффузии и взаимодействия вакансий:

$$\dot{n}_v = Q - \alpha n_v n_g + D \nabla \left( \nabla n_v + n_v \frac{\nabla U}{T} \right), \quad (3.2)$$

Здесь первые два слагаемых, описывающих рождение и аннигиляцию вакансий, идентичны (3.1), третье слагаемое отвечает диффузии вакансий по поверхности частицы и взаимодействию вакансий.  $D$  — коэффициент диффузии вакансий по поверхности частицы,  $U$  — потенциальная энергия взаимодействия вакансий,  $T$  — температура. Взаимодействие вакансий друг с другом в приближении среднего поля представляется в виде:

$$U(\vec{r}) = \int V(\vec{r} - \vec{r}') n_v(\vec{r}') d\vec{r}', \quad (3.3)$$

Так как нас интересуют только вакансии в приповерхностном слое толщиной  $\Delta R$  для частицы сферической формы, интегрирование по  $d\vec{r}'$  здесь и далее ведется при постоянном  $|\vec{r}'| = R$ . Взаимодействие (3.3) между вакансиями носит характер притяжения на расстояниях больше характерного размера вакансии [161] (что отвечает экспериментально наблюдаемой [162] возможности образования дивакансии с энергией связи  $E_d$ ) и твердой сердцевины на расстояниях меньше характерного размера  $r_0$  ( $r_0$  порядка межатомного расстояния  $a$ ; это отвечает невозможности поместить две вакансии в один узел кристаллической решетки):

$$V(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq r_0 \\ -E_d, & r_0 < r \leq b \\ 0, & r > b \end{cases}, \quad (3.4)$$

где  $b \sim 10a$  [161]. Рассматривая взаимодействие вакансий на больших расстояниях, для простоты, будем считать потенциал парного взаимодействия вакансий локальным:

$$V(\vec{r} - \vec{r}') = -\beta \delta(\vec{r} - \vec{r}'), \quad (3.5)$$

где  $\beta$  — параметр взаимодействия ( $\beta > 0$ ). Таким образом, с учетом всего вышесказанного, получим систему уравнений, описывающих изменение концентрации насыщенного

пара  $n_g$  над поверхностью частицы и концентрации вакансий  $n_v$  в приповерхностном слое частицы:

$$\begin{cases} \dot{n}_g = Q - \alpha n_v n_g; \\ \dot{n}_v = Q - \alpha n_v n_g + D \nabla (\nabla n_v - n_v \frac{\beta \nabla n_v}{T}). \end{cases} \quad (3.6)$$

Видно (3.6), что при увеличении концентрации вакансий, третье слагаемое в уравнении для  $n_v$ , отвечающее эффективной диффузии вакансий по поверхности частицы, может стать отрицательным за счет взаимодействия вакансий. Это приведет к возникновению неустойчивости, отвечающей объединению вакансий в вакансионные кластеры, что можно рассматривать как появление поверхностной шероховатости частицы. Согласно [104], в такой системе возможно развитие неустойчивости при достижении критической концентрации вакансий, что может отвечать огрублению поверхности кластера. Проанализируем устойчивость решений системы (3.6). Решения системы будем искать в виде:

$$n_v = n_{v0} + \delta n_v, \quad (3.7)$$

где  $n_{v0}$  — равновесная концентрация вакансий в приповерхностном слое толщиной  $\Delta R$  частицы,  $\delta n_v$  — отклонение от устойчивого решения. Так как рассматриваемая нами частица обладает сферической формой, будем искать  $\delta n_v$  в виде:

$$\delta n_v = \sum_{lm} C_{lm} Y_{lm}(\theta, \phi) e^{\lambda t}, \quad (3.8)$$

где  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  — сферическая функция,  $1/\lambda$  — характерное время развития неустойчивости,  $C_{lm}$  — амплитуда отклонений от однородного решения. Равновесная концентрация вакансий в приповерхностном слое толщиной  $\Delta R$  не зависит от  $\vec{r}$ , и, так как при образовании вакансии в общем случае может не происходить перехода атома из узла кристаллической решетки в насыщенный газ, но могут образовываться атомы на поверхности (дефекты Шоттки), и междоузельные атомы (дефекты Френеля), в рамках нашего предположения (3.1), однородное решение системы (3.6) будет иметь вид:  $n_{g0} \sim n_{v0}$ , где  $n_{g0}$  — равновесная концентрация атомов в насыщенном паре над поверхностью частицы. Найдем равновесную концентрацию вакансий  $n_{v0}$ .

Равновесную концентрацию вакансий  $n_{v0}$  можно найти из условия минимума свободной энергии вакансионной подсистемы с учетом взаимодействия вакансий друг с другом.

$$\frac{\partial F[n_{v0}]}{\partial n_{v0}} = 0, \quad (3.9)$$

где  $F$  — функционал свободной энергии. Для системы взаимодействующих частиц свободную энергию можно записать в виде:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' n_{v0}(\vec{r}) n_{v0}(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}'). \quad (3.10)$$

Здесь  $F_0$  — свободная энергия в приближении невзаимодействующих частиц, имеющая вид [163]:

$$F_0 = \frac{1}{2} \int \left[ E_v n_{v0} + T n_{v0} \ln \frac{n_{v0}}{n_0} \right] d\vec{r} + \int \sigma_{sv} dS, \quad (3.11)$$

где  $E_v$  — энергия образования вакансии,  $n_{v0}$  — равновесная концентрация вакансий,  $\sigma_{sv}$  — поверхностное натяжение на границе кристалл-насыщенный пар. Слагаемое  $\int \sigma_{sv} dS$  отвечает за изменение свободной энергии вакансий за счет наличия поверхности частицы. В случае сферической поверхности, за счет ухода атомов с поверхности в пар, эффективная площадь поверхности уменьшается на величину  $n_{v0}/n_0$ . Принимая во внимание, что  $dS = 8\pi R dR$  и  $dV = 4\pi R^2 dR$ , для свободной энергии в приближении невзаимодействующих частиц получим:

$$F_0 = \frac{1}{2} \int \left[ E_v n_{v0} + T n_{v0} \ln \frac{n_{v0}}{n_0} \right] d\vec{r} + \int \sigma_{sv} \left( 1 - \frac{n_{v0}}{n_0} \right) \frac{2}{R} dV. \quad (3.12)$$

В таком случае, с учетом (3.10) и (3.12), из (3.9), получим:

$$E_v - \frac{2\sigma_{sv}}{n_0 R} + T \ln \frac{n_{v0}}{n_0} + \int d\vec{r}' V(\vec{r} - \vec{r}') n_{v0}(\vec{r}') = 0. \quad (3.13)$$

Учитывая (3.5), для равновесной концентрации вакансий в приповерхностном слое сферической частицы из (3.13) и (3.9) получим самосогласованное уравнение для нахождения концентрации вакансий  $n_{v0}$ :

$$n_{v0} = n_0 \exp \left( -\frac{1}{T} \left( E_v - \frac{2\sigma_{sv}}{n_0 R} \right) + \frac{\beta n_{v0}}{T} \right). \quad (3.14)$$

Таким образом, наличие сферической поверхности приводит к уменьшению энергии образования вакансий  $E_v$  на величину  $\frac{2\sigma_{sv}}{Rn_0}$  (см. (3.14)) за счет ухода атомов с поверхности в насыщенный пар, что приводит к увеличению количества вакансий с уменьшением радиуса  $R$  наночастицы. Это согласуется с результатами компьютерного моделирования влияния изменения размеров сферических нанокластеров на энергию образования вакансий [164].

Так как при описании огрубления поверхности нас интересует образование вакансий в приповерхностном слое, то  $E_v = E_v^s$ , где  $E_v^s$  — энергия образования вакансий в приповерхностном слое частицы. В (3.14) множителем  $\exp \left( \frac{\beta}{T} n_{v0} \right)$  учтено дополнительное образование вакансий за счет взаимодействия вакансий друг с другом [165]. Видно (3.14), что

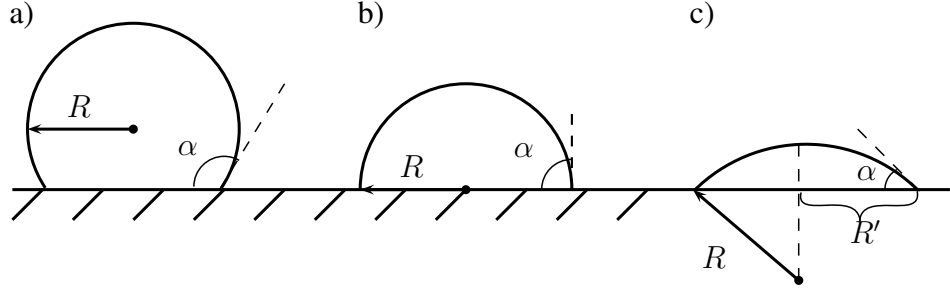


Рисунок 3.1 – Наночастица на поверхности подложки при различных углах смачивания

при малых концентрациях вакансий этот член мал и не дает заметного вклада в концентрацию вакансий. Однако, при уменьшении радиуса сферической частицы  $R$  (как и при увеличении температуры), концентрация вакансий растет, причем взаимодействие вакансий вызывает дополнительное увеличение количества вакансий в приповерхностном слое сферической частицы.

В случае, если наночастица приведена в контакт с подложкой, она деформируется за счет взаимодействия между наночастицей и подложкой (см. рисунок 3.1).

Предположим, что наночастица, осажденная на поверхность подложки имеет форму шарового сегмента с радиусом основания  $R \sin \gamma$ , где  $\gamma$  — краевой угол смачивания. В таком случае, стоящее в (3.14) поверхностное натяжение  $\sigma_{lv}$  необходимо заменить на эффективное поверхностное натяжение  $\sigma_{\text{eff}}$ , учитывающее краевой угол смачивания [166]:

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_{lv} \cdot \left( \frac{1 - \cos \gamma}{2} \right)^{2/3} (2 + \cos \gamma)^{1/3}, \quad (3.15)$$

Проведенный таким образом учет взаимодействия наночастиц с подложкой позволит описать свойства как свободных или не смачивающих ( $\gamma = 0$ ), так и находящихся на подложке ( $\gamma \neq 0$ ) наночастиц. Следует отметить, что характерный размер частиц, наблюдаемый в экспериментах, при  $\gamma \geq 90^\circ$  составляет  $2R$ , тогда как при  $\gamma < 90^\circ$ , характерный размер частиц уменьшается  $2R' = 2R \sin \gamma$  (см. рис 3.1 c).

С учетом (3.15), подставляя (3.7), (3.8) в (3.6) получим для  $\lambda$ :

$$\lambda = -\alpha n_{v0} - \frac{\tilde{D}l(l+1)}{R^2}; \quad (3.16)$$

$$\tilde{D} = D \left( 1 - \frac{\beta}{T} n_{v0}(r, T) \right),$$

где  $l$  — собственные значения оператора Лапласа. Величина  $\tilde{D}$  — имеет смысл эффективного коэффициента диффузии вакансий в приповерхностном слое наночастицы, учитывающего взаимодействие вакансий друг с другом. Из (3.16) следует, что неустойчивость

( $\lambda > 0$ ) имеет место в вакансионной системе когда  $-\alpha n_{v0} > \frac{\tilde{D}l(l+1)}{r^2}$ , и, следовательно, эффективный коэффициент диффузии вакансий по поверхности частицы  $\tilde{D} < 0$ . Покажем, что обращение в ноль эффективного коэффициента диффузии вакансий по поверхности частицы отвечает переходу огрубления с температурой перехода  $T_r$ :

$$\tilde{D}(R, T) \Big|_{T=T_r} = 0. \quad (3.17)$$

Используя метод функционала плотности [165, 167], можно получить уравнение для амплитуды неустойчивой моды  $\xi = \delta n_v$ , которое описывает развитие вакансионной неустойчивости и является уравнением для параметра порядка вакансионной подсистемы [165, 167]:

$$\dot{\xi} = -\tilde{D} \frac{l(l-1)}{R^2} \xi + \frac{\partial \tilde{D}}{\partial n_v} \frac{l(l-1)}{R^2} \xi^2 + \frac{2}{n_0} \frac{\partial \tilde{D}}{\partial n_v} \frac{l(l-1)}{R^2} \xi^3 \quad (3.18)$$

Связав высоту шероховатости в конкретной точке поверхности с плотностью сконденсировавшихся вакансий в приповерхностном слое толщиной [104]  $\Delta R$ :  $h = \xi \Delta R / n_0$ , уравнение (3.18), описывающее динамику возникновения и развития шероховатой поверхности можно переписать в виде:

$$\dot{h} = -D \frac{l(l-1)}{R^2} \frac{\partial F}{\partial h} \quad (3.19)$$

$$F = \frac{1}{2} (1 - \beta n_v / T) h^2 + \frac{1}{3} \frac{\beta}{T} \frac{n_0}{\Delta R} h^3 + \frac{1}{2} \frac{\beta}{n_0 T} \frac{n_0^2}{\Delta R^2} h^4$$

где  $F$  имеет смысл свободной энергии шероховатой поверхности. Используя (3.19) можно найти условие фазового перехода — конденсации вакансий. Для этого необходимо проанализировать решения уравнений:

$$F(h) = 0 \quad (3.20)$$

$$\partial F / \partial h = 0 \quad (3.21)$$

При достаточно малых величинах  $n_v$ , когда  $(1 - \beta n_v / T) > 0$  уравнение (3.20) имеет один корень  $h = 0$ , соответствующий единственному устойчивому состоянию подсистемы вакансий — состоянию гладкой поверхности. При повышении концентрации вакансий, когда величина  $(1 - \beta n_v / T) < 0$  возникает еще один минимум функции  $F$  при  $h_{min} = \frac{1}{2} \Delta R \left( -1 + \sqrt{1 - 2 \frac{T \Delta R^2}{\beta n_0} \left( 1 - \frac{\beta n_v}{T} \right)} \right)$ , соответствующий энергетически выгодному образованию поверхности с шероховатым рельефом (см. рисунок 3.2). В соответствии с [104, 105], в линейном по  $\xi$  приближении, для корреляционной функции высот шероховатостей получим:  $\langle h^2 \rangle = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial h^2} \right)^{-1} \sim \frac{1}{1 - \beta n_v / T} \sim 1 / \tilde{D} \Big|_{T \rightarrow T_r} \rightarrow \infty$  (см. (3.17)). Таким

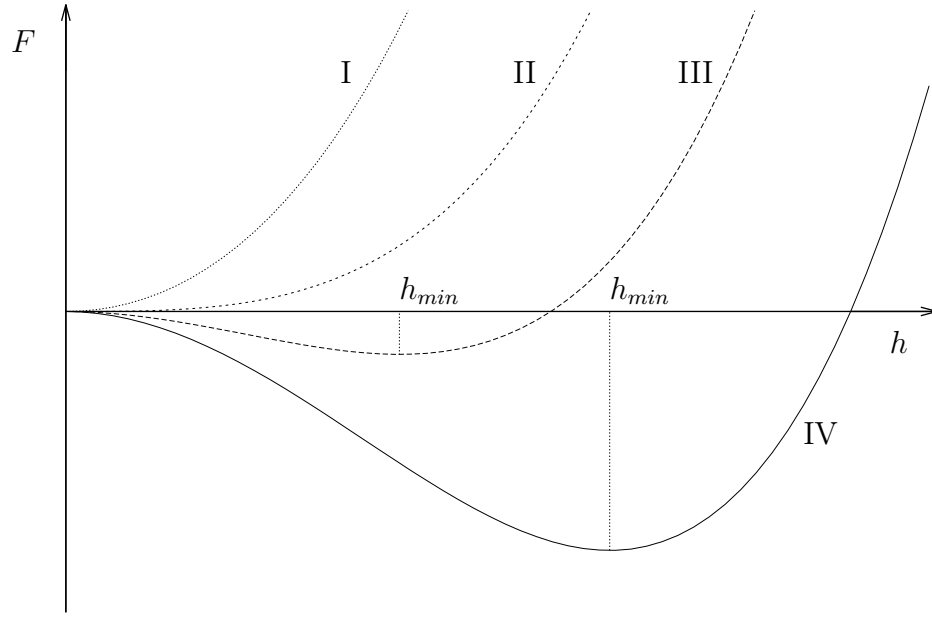


Рисунок 3.2 – Анализ поведения свободной энергии шероховатой поверхности  $F(h)$ . Кривая I соответствует  $(1 - \frac{\beta n_v}{T}) > 0$ ; II:  $(1 - \frac{\beta n_v}{T}) = 0$ ; III, IV соответствуют различным  $n_v$  при  $(1 - \frac{\beta n_v}{T}) < 0$ ,  $h_{min}$  – соответствует минимуму  $F(h)$  для различных  $n_v$ .

образом, обращение в ноль эффективного коэффициента диффузии вакансий в приповерхностном слое частицы  $\tilde{D}$  соответствует критерию огрубления поверхности объемных тел (2.15) [77, 102].

Проанализируем  $\tilde{D}$  (3.16). При низких температурах (или больших радиусах частицы), когда концентрация вакансий мала, эффективный коэффициент диффузии положителен  $\tilde{D} > 0$ . При повышении температуры (или уменьшении размера частицы), количество вакансий растет, достигая критического значения  $n_{v0}^c(T_r, R)$ , при котором эффективный коэффициент диффузии обращается в ноль  $\tilde{D}(n_{v0}^c(T_r, R)) = 0$ . При дальнейшем увеличении концентрации вакансий эффективный коэффициент диффузии становится отрицательным  $\tilde{D}(n_{v0} > n_{v0}^c) < 0$ , что физически будет означать объединение вакансионных кластеры на поверхности частицы и, следовательно, появление поверхностной шероховатости частицы за счет взаимодействия вакансий. Таким образом, из (3.17) можно определить зависимость температуры огрубления  $T_r$  поверхности наночастицы от ее радиуса  $R$ .

Следует также отметить, что условие перехода в огрубленное состояние (3.17) соответствует критическому значению концентрации вакансий  $n_{v0}^c(R, T)$ , выше которого решений уравнения (3.14) не существует. Проанализируем (3.14). Изобразим на графике левую  $f_1 = n_{v0}$  и правую  $f_2 = n_0 \exp(A(R, T) + \frac{\beta}{T} n_{v0})$  часть уравнения (3.14), где

$A(R, T) = \frac{2\sigma_{lv}\nu}{RN_a T} - \frac{E_v}{T}$  в зависимости от концентрации вакансий  $n_{v0}$  при различных  $A(R, T)$  (см. рисунок 3.3). Очевидно, что решениями (3.14) будет являться пересечение графиков  $f_1$  и  $f_2$ . Видно (рисунок 3.3), что, в зависимости от значения величины  $A(R, T)$ , уравнение (3.14) может иметь 2 решения (кривая I), 1 решение (кривая II), соответствующее  $n_{v0} = n_v^c(R, T_r)$ , и не иметь решений (кривая III). Таким образом, условие существования

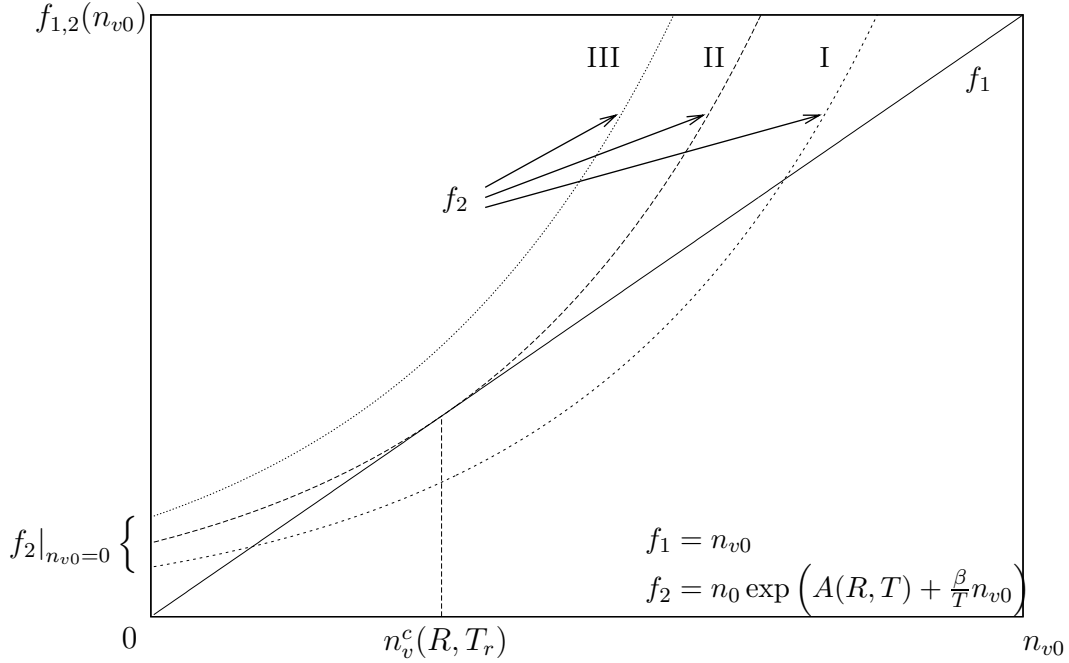


Рисунок 3.3 – Анализ уравнения (3.14). Кривые I, II, III соответствуют различным значениям  $A(R, T) = \frac{2\sigma_{lv}\nu}{RN_a T} - \frac{E_v}{T}$

решений (3.14) будет иметь вид:

$$\begin{cases} f_1'(n_{v0}) = f_2'(n_{v0}) \\ f_1(n_{v0}) \geq f_2(n_{v0}) \end{cases} \quad (3.22)$$

Для критической концентрации вакансий  $n_v^c$ , соответствующей кривой II на рисунке 3.3 с учетом значений  $f_1$  и  $f_2$ , получим:

$$\begin{cases} f_1'(n_v^c) = f_2'(n_v^c) \\ f_1(n_v^c) = f_2(n_v^c) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} 1 = \frac{\beta}{T_0} n_v^c(R, T_r); \\ n_v^c(R, T_r) = n_0 \exp\left(\frac{2\sigma_{lv}\nu}{RN_a T_r} - \frac{E_v}{T_r} + \frac{\beta}{T_r} n_v^c(R, T_r)\right), \end{cases} \quad (3.23)$$

Видно, что первое уравнение (3.23) соответствует условию  $\tilde{D}(T_r, R) = 0$ . Таким образом, при достижении критической концентрации вакансий  $n_v^c(T_r, R)$ , в системе наблюдается переход огрубления, соответствующий обращению в ноль эффективного коэффициента диффузии (3.17). При дальнейшем увеличении температуры  $T > T_r$  при определенном радиусе частицы  $R$ , решений самосогласованного уравнения (3.14) не существует, что



может говорить о том, что сделанные предположения (3.3),(3.5) не позволяют использовать уравнение (3.14) при  $T > T_r$ , так как вакансии при этом следует рассматривать уже как плотный газ. Дальнейшее повышение концентрации вакансий  $n_v > n_v^c$  может приводить к неустойчивости решетки, и, следовательно, плавлению.

Таким образом, принимая во внимание все вышесказанное, зная температуру перехода в огрубленное состояние для конкретной поверхности объемного тела, можно получить величину  $\beta$ . Запишем условие перехода огрубления для поверхности объемного тела ( $R \rightarrow \infty$ ):

$$0 = 1 - \frac{\beta n_{v0}}{T_r^b} = 1 - \frac{\beta}{T_r^b} n_0 \exp\left(-\frac{E_v^s}{T_r^b} + \frac{\beta n_{v0}}{T_r^b}\right), \quad (3.24)$$

Однако, как можно заметить из (3.24),  $\beta n_{v0} = T_r^b$ , и, следовательно, для  $\beta$  получим:

$$\beta = \frac{T_r^b}{n_0 \exp\left(-\frac{E_v^s}{T_r^b} + 1\right)} \quad (3.25)$$

Следует заметить, что использование приближения локального потенциала взаимодействия вакансий (3.5) справедливо, когда расстояние между вакансиями много больше характерного размера вакансии. Для более точного описания процессов образования огрубленной поверхности следует рассматривать потенциал взаимодействия вакансий (3.4), а так же учитывать корреляционную функцию взаимодействующих вакансий при записи свободной энергии (3.46):

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \int_0^1 d\lambda \int d\vec{r} d\vec{r}' n_{v0}(\vec{r}) n_{v0}(\vec{r}') V(\vec{r} - \vec{r}') g_2^{(\lambda)}(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (3.26)$$

где  $g_2^{(\lambda)}(\vec{r}, \vec{r}') \equiv G_{vv}$  — парная корреляционная функция вакансий, взаимодействующих друг с другом по закону  $\lambda V(\vec{r} - \vec{r}')$ . Однако, в нашем случае, в виду отсутствия экспериментов с количественным описанием перехода огрубления, для нахождения лишь критерия перехода (гладкая  $\rightarrow$  огрубленная поверхность), возможно использовать приближение (3.5).

На рисунке 3.4 изображена зависимость температуры огрубления поверхности  $T_r(R)$  от радиуса нанокластера. Видно, что на больших радиусах температура огрубления стремится к температуре огрубления поверхности объемного золота. С уменьшением радиуса нанокластера  $R$  температура огрубления поверхности падает, что согласуется с экспериментальными данными.

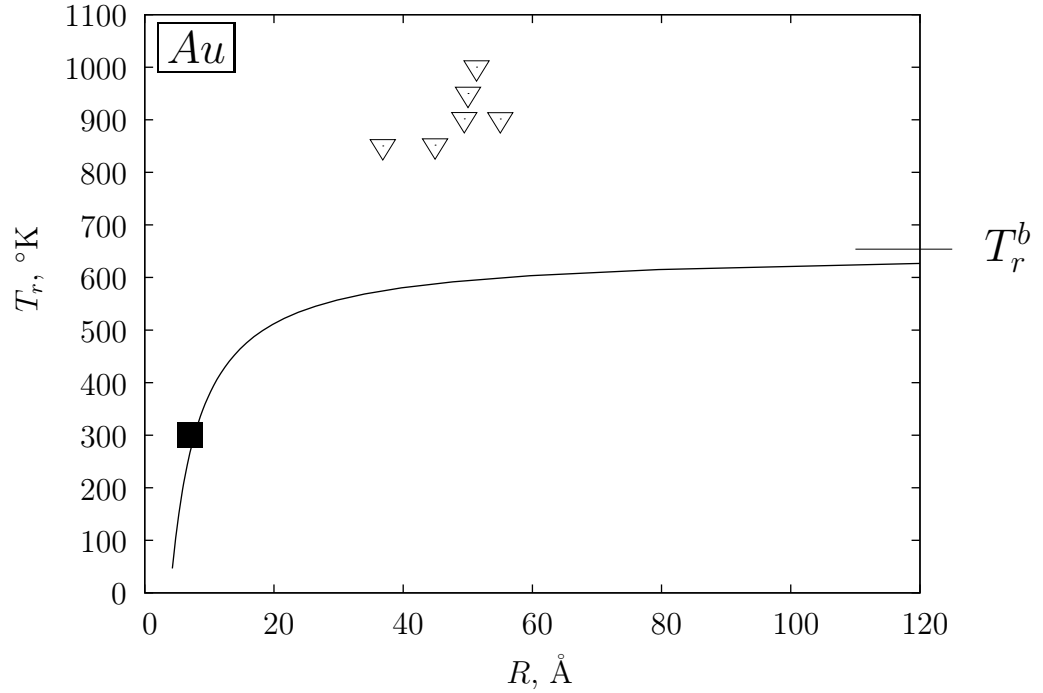


Рисунок 3.4 – Зависимость температуры огрубления поверхности  $T_r$  от радиуса  $R$  наночастиц золота.  $\nabla$  [3],  $\blacksquare$  [4] — данные об экспериментальном наблюдении нанокластеров, обладающих поверхностной шероховатостью,  $T_r^b$  — температура огрубления поверхности (110) для объемного Au

Более подробное сравнение развитой модели с экспериментальными данными будет проведено ниже (раздел 3.3.2).

## 3.3 Плавление нанокластеров

### 3.3.1 Плавление сферических нанокластеров

Дальнейшее повышение температуры  $T > T_r$ , при определенном радиусе  $R$  частицы вызывает дальнейший рост концентрации вакансий как на поверхности, так и в объеме [70], который в конечном итоге приводит к плавлению вещества [168]. В самом деле, как показывают оценки, критическая концентрация вакансий в приповерхностном слое, соответствующая условию огрубления (3.17) при  $T = T_r$ , составляет  $n_v^c \sim 10^{-5} \cdot n_0$ , тогда как при плавлении вещества ( $T = T_m > T_r$ ) концентрация вакансий в объеме составляет порядка нескольких процентов от концентрации атомов  $n_0$  [70]. В таком случае, описание фазового состояния вещества при  $T > T_r$  проведем следующим образом: из (3.10) получим концентрацию невзаимодействующих вакансий, а взаимодействие между вакансиями учтем, считая вакансии газом Ван-дер-Ваальса. Так как для описания пол-

ного плавления наночастицы нас будет интересовать концентрация вакансий не только в приповерхностном слое, но и в объеме наночастицы, концентрацию вакансий получим, принимая во внимание следующие рассуждения.

Известно, что энергия образования вакансии в приповерхностном слое ниже, чем в объеме, что приводит к неравномерному распределению концентрации вакансий при удалении от поверхности [168]. В работе [168] показано, что энергия образования вакансии  $E_v$  в зависимости от расстояния до поверхности  $x$  выглядит следующим образом:

$$E_v = E_v^b - (E_v^b - E_v^s) \exp\left(-\frac{x}{2a}\right), \quad (3.27)$$

где  $E_v^b$  — энергия образования вакансии в объеме. Кроме того, с уменьшением размера сферической частицы возрастает давление насыщенных паров [169], а, следовательно, возрастает и концентрация атомов в насыщенном паре, что является следствием повышенного испарения атомов из приповерхностного слоя частицы. Это, в свою очередь, означает образование приповерхностного слоя, обогащенного вакансиями. Как было показано в работе [163], характерная толщина слоя, в котором, вследствие увеличения коэффициента диффузии вакансий по сравнению с объемом, можно полагать, что средняя концентрация вакансий не зависит от расстояния до поверхности, составляет  $\sim 10 - 30 \text{ \AA}$  [163]. В таком случае, для сферических частиц размером  $R \lesssim 30 \text{ \AA}$  можно полагать концентрацию вакансий постоянной по всему объему кластера и равной (3.14) с учетом (3.27) при  $x = R$ :

$$\begin{aligned} n_{v0} &= n_0 \exp\left(\frac{1}{T} \left(\frac{2\sigma_{lv}\nu}{RN_a} - E_v\right)\right); \\ E_v &= E_v^b - (E_v^b - E_v^s) \exp\left(-\frac{R}{2a}\right). \end{aligned} \quad (3.28)$$

Из (3.28) для частиц больших размеров ( $R \rightarrow \infty$ ) получаем среднюю концентрацию вакансий  $n_{v0}^\infty \rightarrow n_0 \exp(E_v^b/T)$ , что соответствует [70]. В среднем диапазоне размеров  $R \gtrsim 30 \text{ \AA}$  с уменьшением  $R$  с одной стороны, энергия образования вакансии в объеме наночастицы быстро падает до значения энергии образования вакансии на поверхности  $E_v^s$ , с другой стороны, с увеличением размера частицы  $R$  вклад в среднюю концентрацию вакансий, вызванный за счет избыточного ухода атомов с поверхности в насыщенный пар становится все меньше. Оба этих процесса так же описываются уравнением (3.28). Таким образом, выражение (3.28) можно использовать для описания концентрации вакансий в объеме наночастицы на всех размерах  $R$ .

Известно, что изменение концентрации вакансий приводит к изменению упругих модулей вещества [168]. Обращение в ноль модуля сдвига  $\tilde{\mu}$ , что отвечает за неспособность

вещества сопротивляться разрушению решетки, согласно критерию Борна [170–173], соответствует плавлению вещества. Таким образом, связав величину модуля сдвига  $\tilde{\mu}$  с изменением концентрации вакансий  $n_{v0}(T, R)$ , по обращению в ноль модуля сдвига можно найти зависимость температуры плавления  $T_m$  от радиуса частицы  $R$ :  $\tilde{\mu}(T = T_m, R) = 0$ .

Получим, следуя работе [170], зависимость модуля сдвига  $\tilde{\mu}$  в веществе от концентрации вакансий  $n_v$ . Гамильтониан изотропного упругого вещества, содержащего вакансии может быть представлен в виде:

$$H = H_u + H_{pd} + H_{int}, \quad (3.29)$$

где  $H_u$ ,  $H_v$ ,  $H_{int}$  — гамильтониан упругих деформаций, вакансий и гамильтониан взаимодействия между ними, соответственно. При этом [168]:

$$H_u = \int \left[ \frac{K u_{ll}^2}{2} + \mu \left( u_{ik} - \frac{1}{3} \sigma_{ik} u_{ll} \right)^2 \right] d\vec{r}. \quad (3.30)$$

Здесь  $K$ ,  $\mu$  — модули упругости бездефектного кристалла,  $u_{ik}$  — тензор деформаций.

Статистическая сумма  $Z$  системы есть интеграл от плотности вероятности конфигурации конденсированного вещества  $W \sim e^{H/T}$  по всем реализациям конфигураций вакансий и полей.

$$Z = \int D\{n(r)\} D u_{ik} e^{-H/T}. \quad (3.31)$$

Здесь  $D\{n(r)\}$  и  $D u_{ik}$  — меры интегрирования в пространствах конфигураций вакансий и полей  $u_{ik}$ , соответственно. Вводя эффективный гамильтониан  $H_{eff}$ :

$$H_{eff}[u_{ik}] = -T \ln \int D\{r\} \exp \left( -\frac{H_v + H_{int}}{T} \right), \quad (3.32)$$

статсумму (3.31) можно представить в виде:

$$Z = \int D u_{ik} e^{-H_u/T} e^{-H_{eff}/T}. \quad (3.33)$$

Разлагая  $H_{eff}[u_{ik}]$  в ряд по малым  $u_{ik}$  с точностью до квадратичных членов, получим, что наличие вакансий приводит к изменению модуля сдвига конденсированного вещества:

$$\tilde{\mu}(\vec{r}, \vec{r}') = \mu \delta(\vec{r} - \vec{r}') + \left. \frac{\delta^2 H_{eff}}{2 \delta u_{ik}(\vec{r}) \delta u_{ik}(\vec{r}')} \right|_{u_{ik}=0}. \quad (3.34)$$

или, переходя в фурье-представление:

$$\tilde{\mu}(\vec{p}) = \mu + \frac{\delta^2 H_{eff}[u_{ik}(\vec{p})]}{2 \delta u_{ik}(\vec{p}) \delta u_{ik}(-\vec{p})}, \quad (3.35)$$

здесь  $\tilde{\mu}$  — эффективный модуль сдвига конденсированного вещества с дефектами,  $\mu$  — модуль сдвига бездефектного вещества. Эффективный гамильтониан  $H_{eff}$  упругой среды (3.32) при наличии вакансий можно записать в виде:

$$H_{eff} = -T \ln \int \exp \left[ -\frac{H_{int}[n_v, u_{ik}] + F[n_v, u_{ik}]}{T} \right] D\{n\}, \quad (3.36)$$

где  $F[n_v, u_{ik}]$  — свободная энергия системы вакансий в упругой деформированной среде,  $D\{n\}$  — означает интеграл по всем конфигурациям концентрации вакансий  $n_v(\vec{r})$ ,  $H_{int}$  — гамильтониан взаимодействия между вакансиями, который выражается через тензор напряжений  $\sigma_{ik}$ , создаваемых одной вакансией следующим образом:

$$H_{int} = \int u_{ik}(\vec{r}) \sigma_{ik}(\vec{r} - \vec{r}') n_v(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}', \quad (3.37)$$

Используя метод перевала, в функциональный интеграл (3.36) основной вклад дают конфигурации  $n_v$ , для которых:

$$\frac{\partial H_{int}}{\partial n_v} + \frac{\partial F}{\partial n_v} = 0. \quad (3.38)$$

Для системы вакансий  $\frac{\partial H_{int}}{\partial n_v}$  имеет смысл внешнего поля  $V_{ext}$ :

$$V_{ext} = \frac{\partial H_{int}}{\partial n_v}; \quad H_{int} = \int V_{ext}(\vec{r}) n_v(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (3.39)$$

Считая отклонения  $\partial n_v$  от равновесной концентрации вакансий  $n_{v0}$ , связанные с деформацией среды  $u_{ik}$ , малыми, из (3.9), (3.39) и (3.36) получим:

$$H_{eff}[u_{ik}] = \int V_{ext}(\vec{r}) n_v d\vec{r} + F[n_v] + \frac{1}{2} \int V_{ext}(\vec{r}) \beta'(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}', \quad (3.40)$$

где функция  $\beta'$  есть функция линейного отклика системы вакансий на внешнее поле:

$$\delta n(\vec{r}) = \int \beta'(\vec{r}, \vec{r}') V_{ext}(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (3.41)$$

Для вычисления третьего слагаемого в (3.40) учтем, что величина  $\sigma_{ik}$  может быть вычислена в модели, рассматривающей вакансию как центр дилатации [174]:

$$\sigma_{ik} = \left[ \left( K - \frac{2}{3}\mu \right) \delta_{ik} \delta(\vec{r}) - 2\mu \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \frac{1}{r} \right] \Delta V, \quad (3.42)$$

где  $\Delta V$  — дилатационный объем вакансии. С учетом (3.37), (3.39), используя (3.42) для квадратичного по  $u_{ik}$  слагаемого в  $H_{эфф}$  получаем:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int V_{ext} \beta' V_{ext} d\vec{r} d\vec{r}' &= 2\mu^2 \Delta V^2 \int u_{ik}(\vec{r}) T_{lmik}(\vec{r}, \vec{r}') u_{lm}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'; \\ T_{lmik} &= \int a_{ik}(\vec{r} - \vec{\xi}) \beta'(\vec{\xi} - \vec{\xi}') a_{lm}(\vec{r}' - \vec{\xi}') d\vec{\xi} d\vec{\xi}'; \\ a_{ik}(\vec{r}) &= \frac{\delta_{ik} r^2 - 3r_i r_k}{r^5}, \end{aligned}$$

или, в Фурье представлении:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int V_{ext} \beta' V_{ext} d\vec{r} d\vec{r}' &= 2\mu^2 \Delta V^2 \int u_{ik}(\vec{p}) T_{iklm}(\vec{p}) u_{lm}(-\vec{p}) d\vec{p} / (2\pi)^3; \\ T_{iklm}(\vec{p}) &= \int e^{i\vec{r}\vec{p}} T_{iklm}(\vec{r}) d\vec{r}; \\ a_{ik}(\vec{p}) &= \frac{\pi^2}{3} (\delta_{ik} - 3e_i e_k), \quad \vec{e} = \vec{p}/p. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Усредняя тензор  $T_{iklm}(\vec{p})$  по направлениям вектора  $\vec{p}$  и комбинируя (3.43) и (3.35), после несложных вычислений получим выражение для эффективного модуля сдвига  $\mu(\vec{p} = 0)$  в упругой среде с вакансиями:

$$\tilde{\mu}(\vec{p} = 0) = \mu + \frac{4}{15} (\mu \Delta V)^2 \beta'(\vec{p} = 0). \quad (3.44)$$

Для получения функции отклика  $\beta'(\vec{p} = 0)$  воспользуемся соотношением [175]:

$$\frac{\partial P}{\partial n} = -n \beta'^{-1}(\vec{p} = 0), \quad (3.45)$$

здесь  $P = -\partial F / \partial \Omega$ , где  $\Omega$  — объем системы. Для вычисления величины  $P$  в системе взаимодействующих вакансий воспользуемся приближением Ван-дер-Ваальса [166]. Свободная энергия для вакансионной подсистемы после разложения по вириальным коэффициентам будет иметь вид [166]:

$$F = F_{id} + \frac{N^2 T B(T)}{\Omega}; \quad B(T) = \frac{1}{2} \int \left( 1 - \exp\left(-\frac{V_{12}}{T}\right) \right) d\Omega, \quad (3.46)$$

где  $N$  — число вакансий в кластере,  $V_{12}$  — потенциал взаимодействия вакансий,  $F_{id}$  — свободная энергия системы невзаимодействующих вакансий. Считая потенциал взаимодействия вакансий потенциалом типа «прямоугольная яма» с глубиной  $E_d$  (энергия образования дивакансии) (3.4) для вириального коэффициента  $B(T)$  получим:

$$B(T) = b + 7b(1 - \exp(E_d/T)), \quad (3.47)$$

где  $b = \frac{2}{3} \pi r_0^3$ , где  $r_0$  — характерный радиус вакансии,  $b \sim 1/n_0$ . Тогда из (3.46) и (3.47) для  $P$  получим:

$$P(n_v) = \frac{n_v T}{1 - n_v/n_0} - 7 T \frac{n_v^2}{n_0} \left( 1 - \exp\left(\frac{E_d}{T}\right) \right). \quad (3.48)$$

Таким образом, подставляя (3.48) в (3.45), для функции отклика  $\beta'(\vec{p} = 0)$  получим:

$$\beta'(\vec{p} = 0) = -\frac{n_v(1 - n_v/n_0)^2}{T - 7 T \frac{n_v}{n_0} (1 - \frac{n_v}{n_0})^2 (1 - \exp(\frac{E_d}{T}))}. \quad (3.49)$$

Окончательно, модуль сдвига (3.44) в упругой среде с вакансиями имеет вид [170]:

$$\frac{\tilde{\mu}}{\mu} = 1 - \frac{4\pi^4 \mu (\Delta V)^2}{15T} \frac{n_v(1 - \bar{n}_v)^2}{1 - 7\bar{n}_v(1 - \bar{n}_v)^2 (1 - \exp(\frac{E_d}{T}))}, \quad (3.50)$$

здесь  $\bar{n}_v = n_{v0}/n_0$ .

Найдем в (3.50) зависимость дилатационного объема от размера частицы, учитывая таким образом конечный латеральный размер кластера. Тензор напряжений  $\sigma_{ik}^{\text{тд}}$  в упругой среде с точечными дефектами может быть вычислен в модели, рассматривающей дефект как центр дилатации [174]:

$$\begin{aligned}\sigma_{ik}^{\text{тд}} &= \left\{ \left( K - \frac{2}{3}\mu \right) \delta_{ik} \delta(\vec{r}) - 2\mu \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_k} \frac{1}{r} \right\} \Delta V = \\ &= \left\{ \left( K - \frac{2}{3}\mu \right) \delta_{ik} \delta(\vec{r}) + 2\mu \frac{\delta_{ik}}{r^3} - 6\mu \frac{x_i x_k}{r^5} \right\} \Delta V,\end{aligned}\quad (3.51)$$

здесь  $K$  — модуль объемной деформации.

С другой стороны, рассмотрим сферический кластер с точечным дефектом как полый шар с внешним радиусом  $R_1$  и внутренним радиусом  $R_2$ , на который снаружи действует давление  $p_1$ , давление внутри полости  $p_2 = 0$ . В этом случае деформация полого шара будет иметь вид [176]:

$$u_i = \left( a + \frac{b}{r^3} \right) x_i, \quad (3.52)$$

где  $a = \frac{1}{3K} \left[ \frac{p_2 R_2^3}{R_1^3 - R_2^3} \right]$  и  $b = \frac{p_2}{4\mu} \frac{R_2^3 R_1^3}{R_1^3 - R_2^3}$  найдены из граничных условий [176]. Тензор напряжений  $\sigma_{ik}$  в таком случае будет иметь вид:

$$\sigma_{ik} = \left\{ \left( \frac{1}{3} \left( K - \frac{2}{3}\mu \right) \delta(\vec{r}) + 3Ka \right) \delta_{ik} + 2\mu \frac{\delta_{ik}}{r^3} - 6\mu \frac{x_i x_k}{r^5} \right\} b. \quad (3.53)$$

Откуда из сравнения (3.51) и (3.53) получим, что:

$$\Delta V = b = \frac{p_2}{4\mu} \frac{R_2^3 R_1^3}{R_1^3 - R_2^3}. \quad (3.54)$$

Из граничных условий ( $R_1 \rightarrow \infty$ ,  $\Delta V \rightarrow \Delta V_0$ ) для сплошной среды с полостью радиуса  $R_2$  находим:

$$\Delta V_0 = \frac{p_2}{4\mu} R_2^3, \quad (3.55)$$

откуда окончательно получаем:

$$\Delta V = \Delta V_0 \frac{R_1^3}{R_1^3 - R_2^3}. \quad (3.56)$$

Как можно видеть, изменение дилатационного объема  $\Delta V$  заметно лишь на малых размерах кластера, когда  $R_1 \simeq R_2$ . Полагая характерный размера вакансии  $R_2 \sim 1 - 2\text{\AA}$  [161], так как мы рассматриваем частицы с  $R \gg a$ , то в данной задаче можно считать  $\Delta V(R) = \text{const}$ .

Определяя температуру плавления кластера по равенству нулю модуля сдвига (критерий Борна)  $\tilde{\mu}(T = T_m) = 0$  [170, 171], из (3.50) может быть получена зависимость температуры плавления от радиуса частицы  $T_m(R)$ . Заметим также, что, так

как энергия образования вакансии в приповерхностном слое толщиной  $\Delta R$  частицы  $E_v^s$  значительно отличается энергии образования вакансии в объеме  $E_v^b$ , учет в (3.28) энергии образования вакансии в приповерхностном слое наночастицы  $E_v = E_v^s$  позволяет получить зависимость температуры плавления приповерхностного слоя  $T_m^s$ . Таким образом, данная модель учитывает также возможность экспериментально наблюдаемого поверхностного плавления.

Проанализируем получающуюся зависимость температуры плавления нанокластера от его размера  $T_m(R)$ . Запишем условие плавления (критерий Борна) [163](см. (3.50)):

$$\frac{\tilde{\mu}}{\mu} = 1 - \frac{\gamma}{T_m} \frac{\bar{n}_v(1 - \bar{n}_v)^2}{1 - 7\bar{n}_v(1 - \bar{n}_v)^2 \left(1 - \exp\left(\frac{E_d}{T_m}\right)\right)} = 0; \quad (3.57)$$

здесь введено  $\gamma = \frac{4}{15}\pi^4\mu(\Delta V)^2$ . Учитывая, что  $\bar{n}_v \ll 1$ , получим:

$$\frac{\tilde{\mu}}{\mu} = 1 - \frac{\gamma}{T_m} \frac{1}{\frac{1}{\bar{n}_v} - 7 \left(1 - \exp\left(\frac{E_d}{T_m}\right)\right)} = 0. \quad (3.58)$$

Учитывая условие  $T_m|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow T_m^b$ , где  $T_m^b$  — температура плавления объемного образца, из (3.58) получим уравнение для  $\gamma$ :

$$1 - \frac{\gamma}{T_m^b} \frac{1}{\exp\left(\frac{E_v}{T_m^b}\right) - 7 \left(1 - \exp\left(\frac{E_d}{T_m^b}\right)\right)} = 0; \quad (3.59)$$

Откуда:

$$\gamma = T_m^b \left[ \exp\left(\frac{E_v}{T_m^b}\right) - 7 \left(1 - \exp\left(\frac{E_d}{T_m^b}\right)\right) \right]; \quad (3.60)$$

Таким образом,

$$\frac{\tilde{\mu}}{\mu} = 1 - \frac{T_m^b}{T_m} \frac{\exp\left(\frac{E_v}{T_m^b}\right) - 7 \left(1 - \exp\left(\frac{E_d}{T_m^b}\right)\right)}{\exp\left(\frac{E_v}{T_m} - \frac{A}{RT}\right) - \frac{E_d}{T_m} - 7 \left(1 - \exp\left(\frac{E_d}{T_m}\right)\right)}; \quad (3.61)$$

Характерные зависимости модуля упругости от радиуса наночастицы  $\frac{\tilde{\mu}}{\mu}(R)$  при различных температурах  $T_m = T_1 < T_2 < T_3$  представлены на рисунке 3.5. Видно, что при разных температурах  $T_m$  модуль упругости обращается в ноль при различных  $R$ , причем, как можно видеть из (3.61), при температуре  $T_m \rightarrow T_m^b$  условием обращения в ноль модуля сдвига является  $R \rightarrow \infty$ , что соответствует температуре плавления объемного тела.



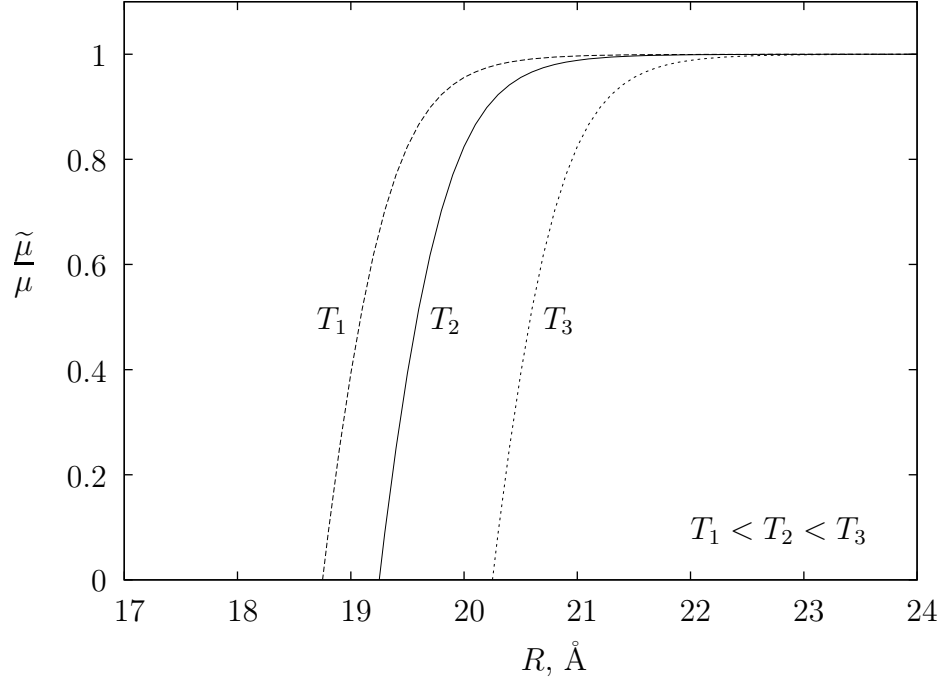


Рисунок 3.5 – Характерные зависимости модуля сдвига  $\tilde{\mu}/\mu$ , где  $\mu$  – модуль сдвига бездефектного вещества, от радиуса кластера  $R$  при различных температурах  $T_m = T_1 < T_2 < T_3$

Из (3.61) получим зависимость  $R(T_m)$ , обратную искомой:

$$R = \frac{A}{E_v - T_m \ln \left[ \frac{T_m^b}{T_m} \left\{ \exp \left( \frac{E_v}{T_m} \right) - 7 \left( 1 - \exp \left( \frac{E_d}{T_m} \right) \right) \right\} + \frac{E_d}{T_m} - 7 \left( 1 - \exp \left( \frac{E_d}{T_m} \right) \right) \right]}. \quad (3.62)$$

Рассматривая малые отклонения от температуры плавления объемного тела  $T_m^b$ , разложим функцию, стоящую в знаменателе вблизи  $T_m = T_m^b$  до второго члена. Таким образом, для  $R(T_m)$  получим:

$$R = \frac{A}{(T_m - T_m^b) \left[ -7 \exp \left( \frac{E_d - E_v}{T_m^b} \right) + 7 \exp \left( -\frac{E_v}{T_m^b} \right) + 1 - \frac{E_v}{T_m^b} \right]}. \quad (3.63)$$

Из (3.63) легко получить зависимость  $T_m(R \rightarrow \infty)$ :

$$T_m(R \rightarrow \infty) = T_m^b - \frac{\frac{2\sigma_{lv}\nu}{N_a}}{\left[ +7 \exp \left( \frac{E_d - E_v}{T_m^b} \right) - 7 \exp \left( -\frac{E_v}{T_m^b} \right) - 1 + \frac{E_v}{T_m^b} \right]} \frac{1}{R}. \quad (3.64)$$

Таким образом, видно, что на больших радиусах кластера  $R \rightarrow \infty$ , изменение температуры плавления  $\Delta T_m|_{R \rightarrow \infty} = T_m^b - T_m|_{R \rightarrow \infty} \sim 1/R$ . Сравнивая выражение (3.64) с формулой Томпсона для плавления малых частиц [28], полученное из равенства химических потенциалов твердой и жидкой фазы с учетом кривизны поверхности раздела фаз и в предположении о равенстве давления в жидкой фазе для плоской и искривленной

границы раздела:

$$T_m^t = T_m^b - \frac{2T_m^b \sigma_{sl}}{\rho_s \Delta H} \frac{1}{R}, \quad (3.65)$$

где  $\sigma_{sl}$  — поверхностное натяжение на границе кристалл-расплав,  $\rho_s$  — концентрация атомов конденсированной фазы,  $\Delta H$  — скрытая теплота плавления, приходящаяся на 1 частицу, для  $\Delta H$  получим:

$$\Delta H = \frac{\sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} \left[ E_v^b - T_m^b + 7T_m^b \exp\left(\frac{E_d - E_v^b}{T_m^b}\right) - 7T_m^b \exp\left(-\frac{E_v}{T_m^b}\right) \right]. \quad (3.66)$$

В таблице 3.1 приведено сравнение табличных значений скрытой теплоты плавления  $\Delta H_t$  для ряда металлов со значением  $\Delta H$ , вычисленным по формуле (3.66).

Как можно видеть из таблицы 3.1, теоретические значения скрытой теплоты плавления  $\Delta H$ , получающиеся в результате вычисления по формуле (3.66), практически для всех рассмотренных металлов находятся в качественном согласии с табличными значениями  $\Delta H_t$ .

### 3.3.2 Сравнение с экспериментом

На рисунках 3.6 – 3.11 представлены зависимости температуры плавления объема  $T_m$  и поверхности  $T_m^s$  от радиуса частицы, определенные из равенства нулю модуля сдвига (3.50),  $\tilde{\mu} = 0$  и, для сравнения, приведены зависимости температуры плавления  $T_m^t$ , рассчитанные с помощью (3.64). Из рисунков 3.6 – 3.11 видно, что с уменьшением размера частицы  $R \lesssim 10$  нм, отклонение температуры плавления нанокластеров от  $T_m^t \sim 1/R$  становится более заметным в соответствии с экспериментальными данными. Также на графиках приведены зависимости температуры огрубления  $T_r$  от радиуса частицы, рассчитанные по обращению в ноль эффективного коэффициента диффузии вакансий (3.17). В (3.17) параметр  $\beta$  определялся по известной из экспериментов температуре огрубления поверхности (110)  $T_r^b(110)$  для объемных материалов ( $R \rightarrow \infty$ ) с учетом соответствующей поверхности (110) энергии образования вакансий  $E_v^s(110)$ . Поверхность (110) была взята по причине наличия большого количества экспериментальных данных по исследованию огрубления поверхности. Кроме того, плотноупакованные поверхности (100) и (111) различных металлов либо не претерпевают перехода огрубления, либо переход наблюдается при температурах, близких к температуре плавления, когда становится трудно отличить переход огрубления от предплавильного состояния, также характеризующегося повышением концентрации вакансий на поверхности [102]. Нетрудно показать, что предложенная вакансионная модель плавления и огрубления поверхности позволяет объяснить отсут-

ствие перехода огрубления на плотноупакованных поверхностях металлов. Параметр взаимодействия вакансий (3.25), очевидно, не должен зависеть от того, на какой поверхности образуется вакансия, следовательно:

$$\beta = const \Rightarrow \beta(T_r^b(1), E_v^s(1)) = \beta(T_r^b(2), E_v^s(2)), \quad (3.67)$$

где  $T_r^b(1)$ ,  $E_v^s(1)$  и  $T_r^b(2)$ ,  $E_v^s(2)$  соответствуют температуре перехода в огрубленное состояние и энергии образования вакансии для поверхности (1) и (2), индексы (1) и (2) соответствуют любым различным поверхностям материала. В таком случае, легко получить, что для поверхностей Au(111) и Au(100), для которых энергии образования вакансий равны  $E_v^s(\text{Au}(111)) = 0.54$  эВ [177] и  $E_v^s(\text{Au}(100)) = 0.35$  эВ [177], температуры перехода в огрубленное состояние составляют  $T_r^b(\text{Au}(111)) \sim 1700$  К и  $T_r^b(\text{Au}(100)) \sim 1200$  К, что очень близко или даже превышает температуру плавления золота (см. Таблицу 3.1). Аналогичные результаты можно получить для других металлов, так температура огрубления  $T_r^b(\text{Al}(111)) \sim 1600$  К и  $T_r^b(\text{Al}(100)) \sim 1100$  К,  $T_r^b(\text{Pt}(111)) \sim 2700$  К и  $T_r^b(\text{Pt}(100)) \sim 2000$  К (для вычисления температур перехода в огрубленное состояние (3.67) в качестве одной из поверхностей брались данные по температуре перехода и энергии образования вакансий поверхности (110), см. таблицу 3.1). Как можно видеть, для рассмотренных металлов температура перехода поверхностей (111) в огрубленное состояние либо превышает температуру плавления, либо очень близка к ней. Таким образом, можно сказать, что плотноупакованные поверхности объемных металлов не испытывают перехода огрубления, так как переходят в жидкое состояние при более низкой температуре, что соответствует экспериментально наблюдаемым данным [102].

При вычисления не учитывалась возможная огранка нанокластеров, так как это качественно не повлияет на результаты вычислений (это привело бы к необходимости учитывать различные энергии образования вакансий на гранях нанокластера, и, как следствие, возможное различие температур огрубления граней).

Параметры, использованные при расчетах зависимостей на рисунках 3.6–3.11, приведены в Таблице 3.1.

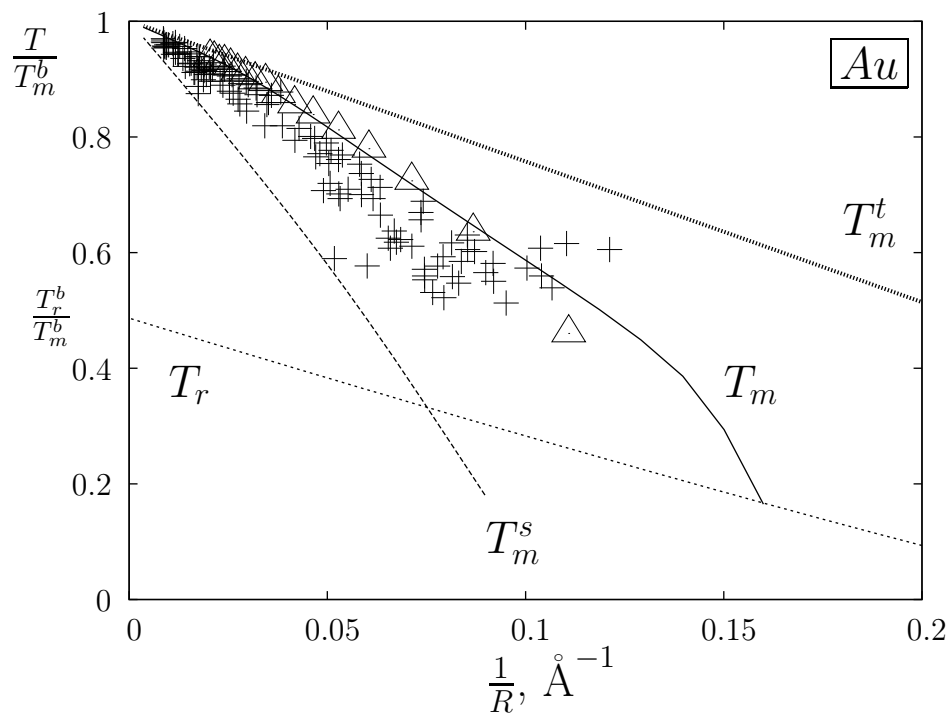
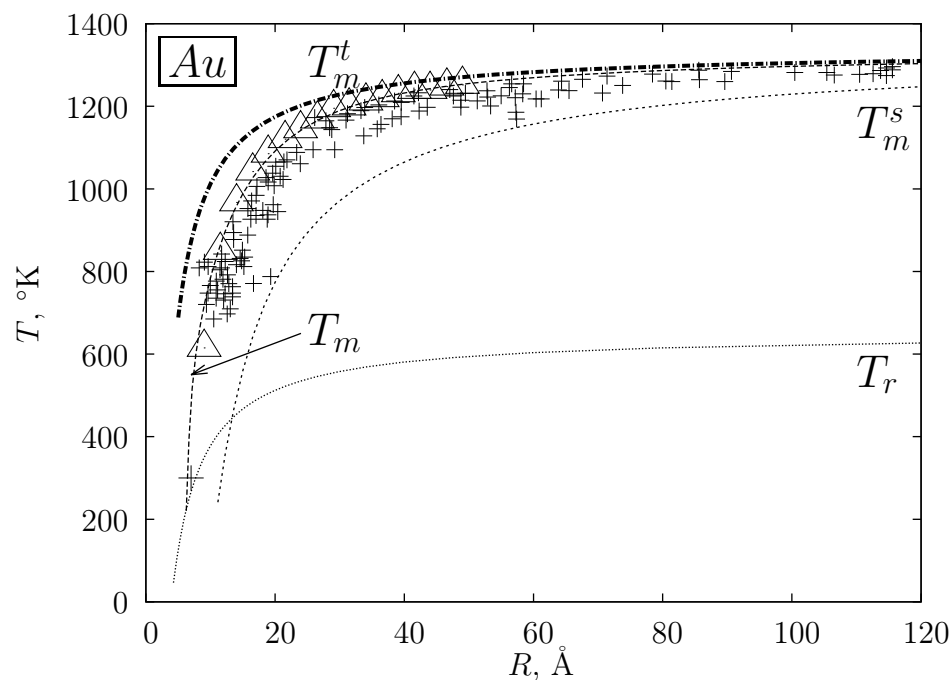


Рисунок 3.6 – Зависимость температуры огрубления  $T_r$ , температуры плавления объема  $T_m$  и поверхности  $T_m^s$  от радиуса  $R$  наночастиц золота. + [1] — экспериментальные данные по плавлению частиц Au на подложке С,  $\Delta$  — данные расчетов по плавлению сферических наночастиц Au [178].  $T_m^t \sim 1/R$  — температура плавления малых частиц, вычисленная по (3.65).  $T_m^b$ ,  $T_r^b$  — температуры плавления и огрубления поверхности (110) для объемного Au

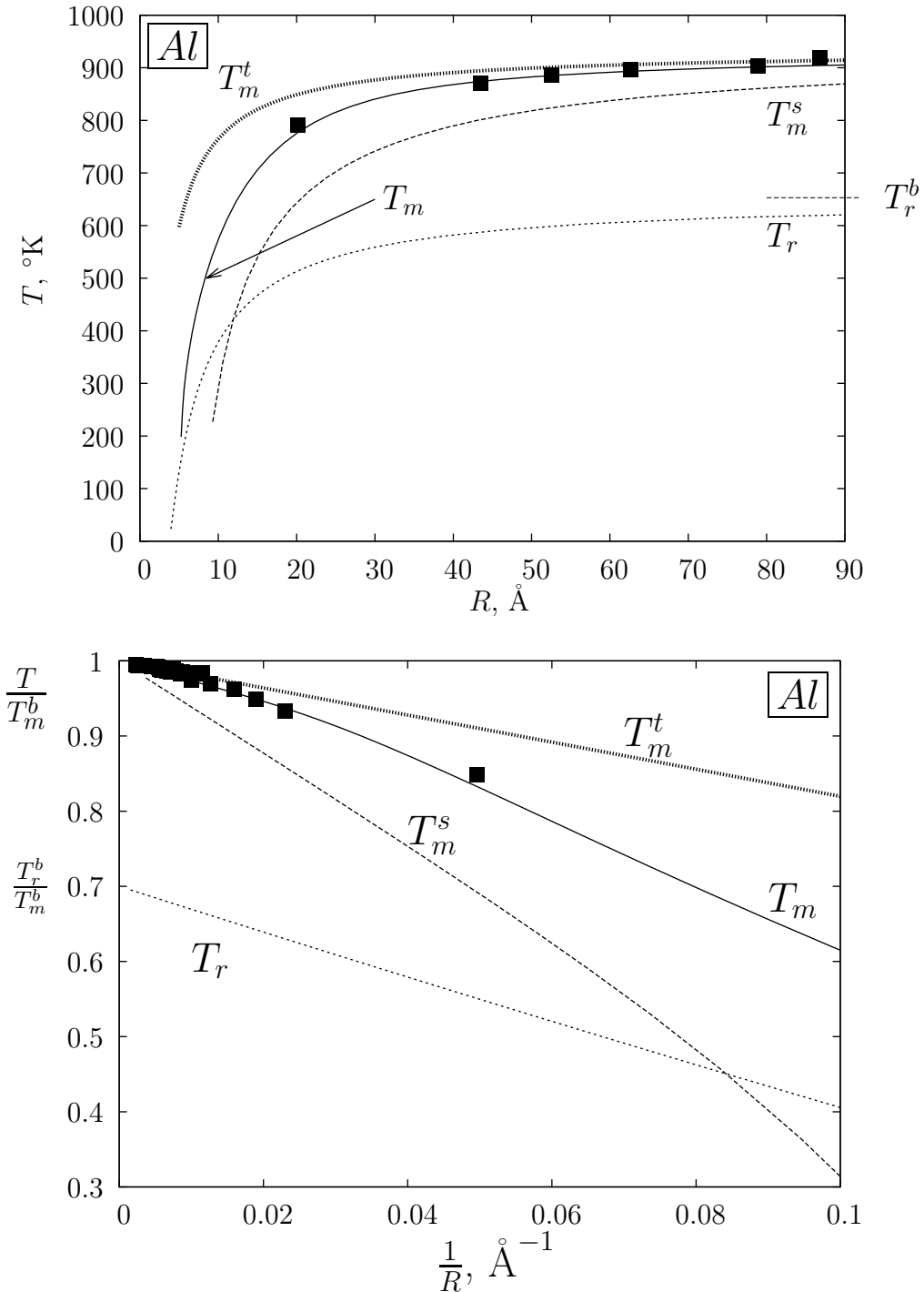


Рисунок 3.7 – Зависимость температуры огрубления  $T_r$ , температуры плавления объема  $T_m$  и поверхности  $T_m^s$  от радиуса  $R$  (а) и обратного радиуса  $1/R$  (б) наночастиц алюминия. ■ — экспериментальные данные по плавлению наночастиц Al на подложке  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [31, 179].  $T_m^t \sim 1/R$  — температура плавления малых частиц, вычисленная по (3.65).  $T_m^b$ ,  $T_r^b$  — температуры плавления и огрубления поверхности (110) для объемного Al

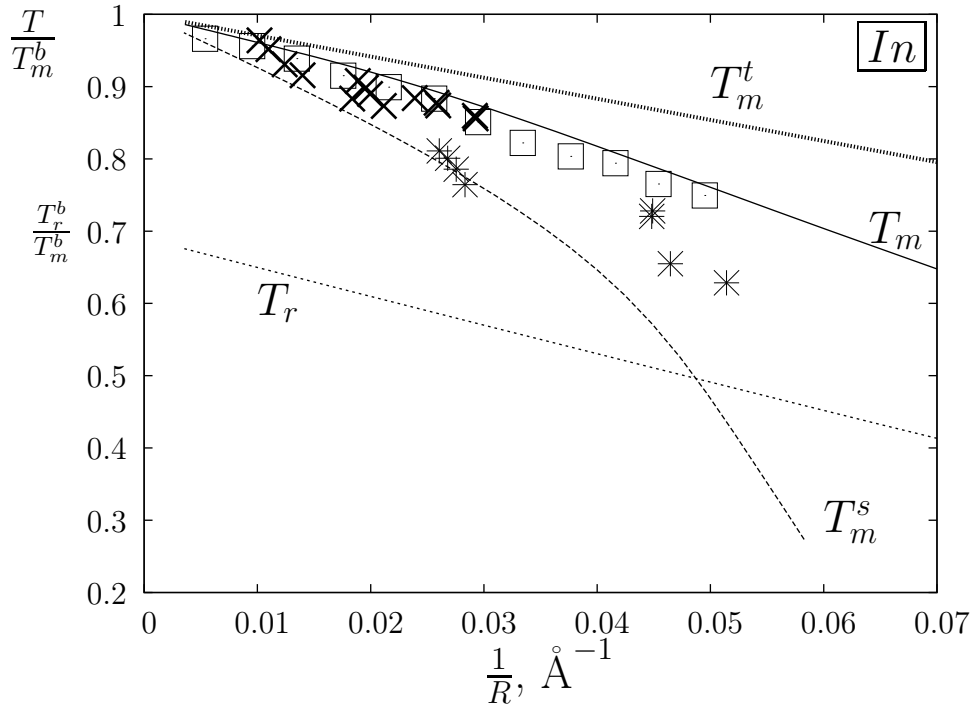
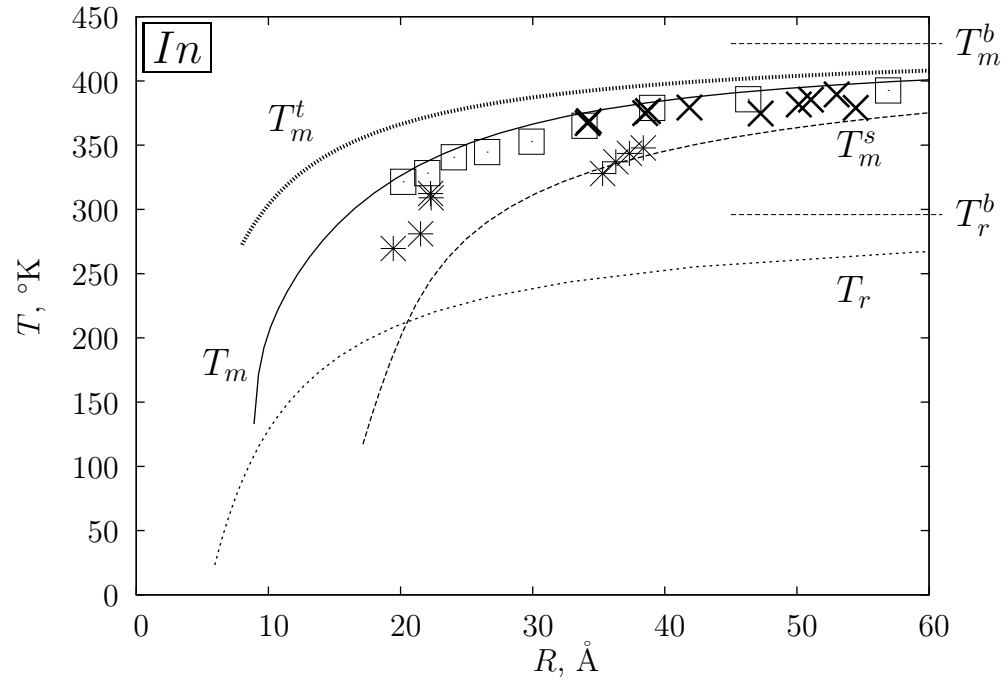


Рисунок 3.8 – Зависимость температуры огрубления  $T_r$ , температуры плавления объема  $T_m$  и поверхности  $T_m^s$  от радиуса  $R$  (а) и обратного радиуса  $1/R$  (б) наночастиц индия. Экспериментальные данные по плавлению частиц In на подложке C:  $\times$  [24],  $*$  [25]; In на подложке  $\text{SiN}_x$   $\square$  [29].  $T_m^t \sim 1/R$  — температура плавления малых частиц, вычисленная по (3.65).  $T_m^b, T_r^b$  — температуры плавления и огрубления поверхности (110) для объемного In

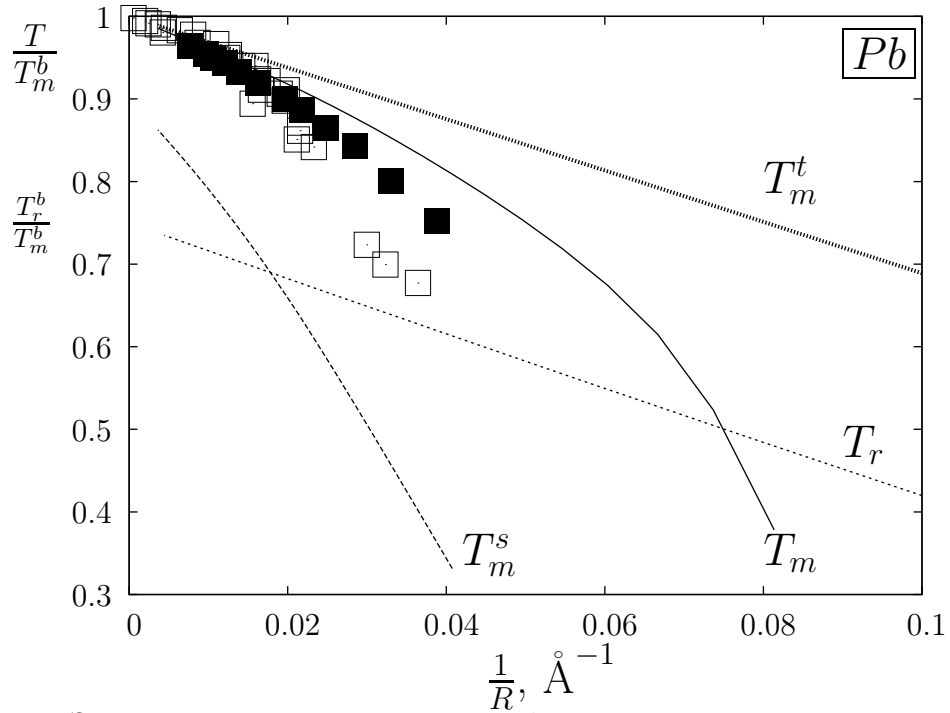
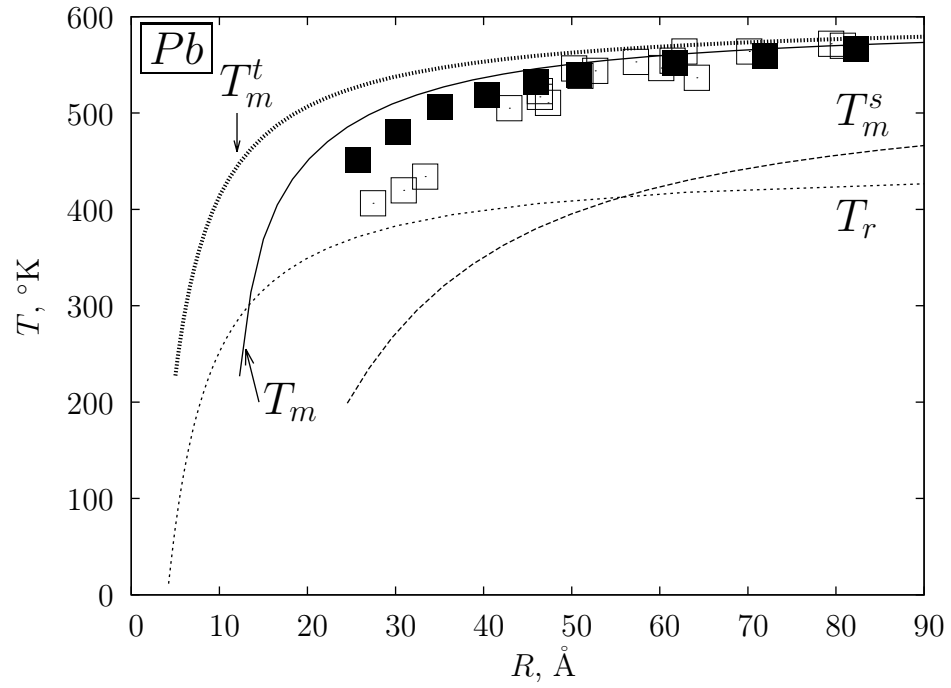


Рисунок 3.9 – Зависимость температуры огрубления  $T_r$ , температуры плавления объема  $T_m$  и поверхности  $T_m^s$  от радиуса  $R$  (а) и обратного радиуса  $1/R$  (б) наночастиц свинца. □ [25], ■ [20] — экспериментальные данные по плавлению частиц Рb на подложке С.  $T_m^t \sim 1/R$  — температура плавления малых частиц, вычисленная по (3.65).  $T_m^b, T_r^b$  — температуры плавления и огрубления поверхности (110) для объемного Рb

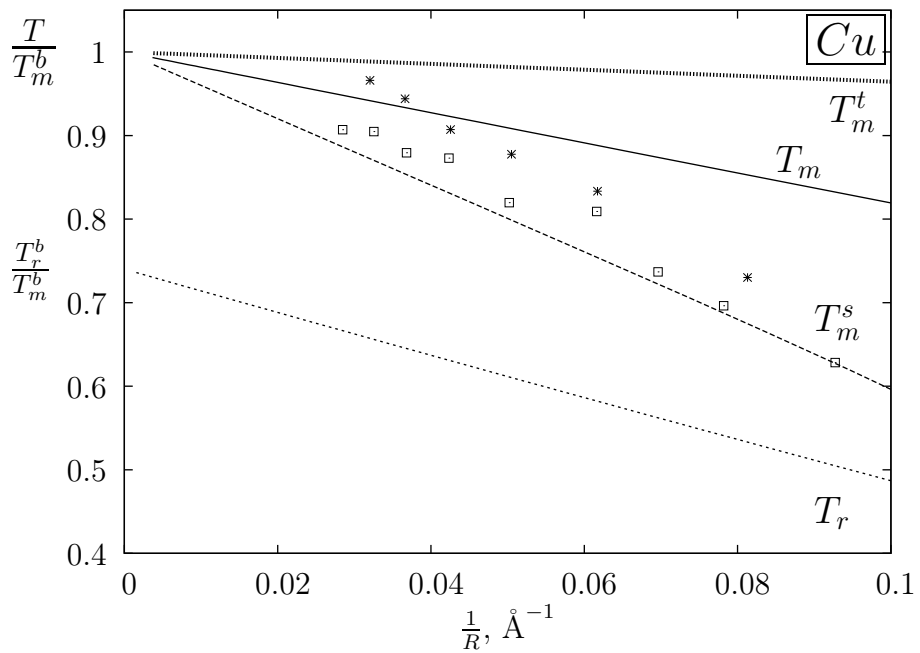
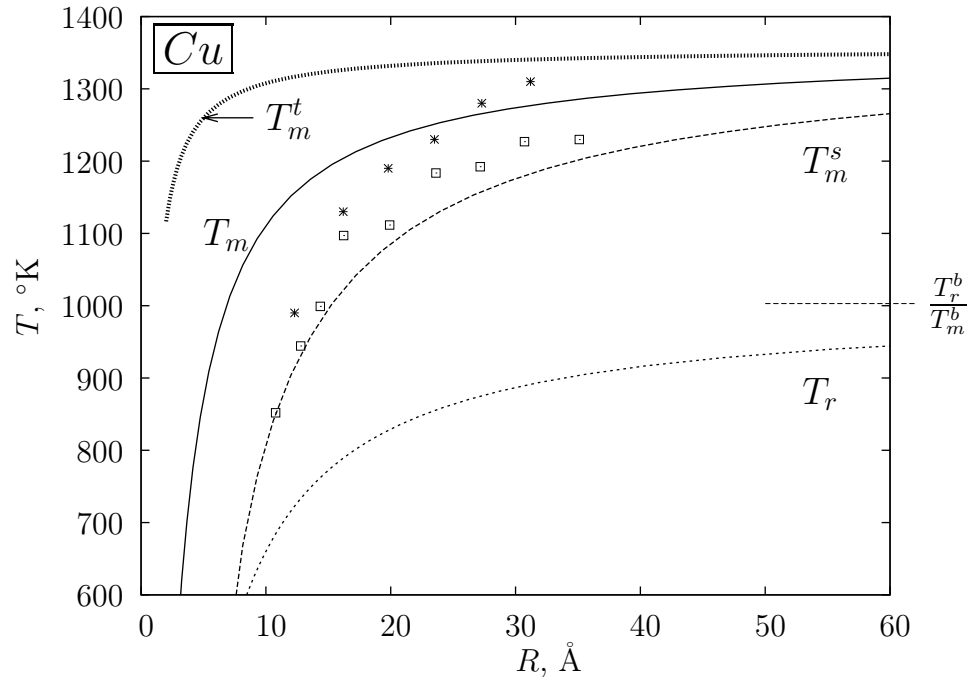


Рисунок 3.10 – Зависимость температуры огрубления  $T_r$ , температуры плавления объема  $T_m$  и поверхности  $T_m^s$  от радиуса  $R$  (а) и обратного радиуса  $1/R$  (б) сферических наночастиц меди. \* — компьютерное моделирование плавления свободных кластеров Cu [180], □ — [40].  $T_m^t \sim 1/R$  — температура плавления малых частиц, вычисленная по (3.65).  $T_m^b, T_r^b$  — температуры плавления и огрубления поверхности (110) для объемного Cu

Cu



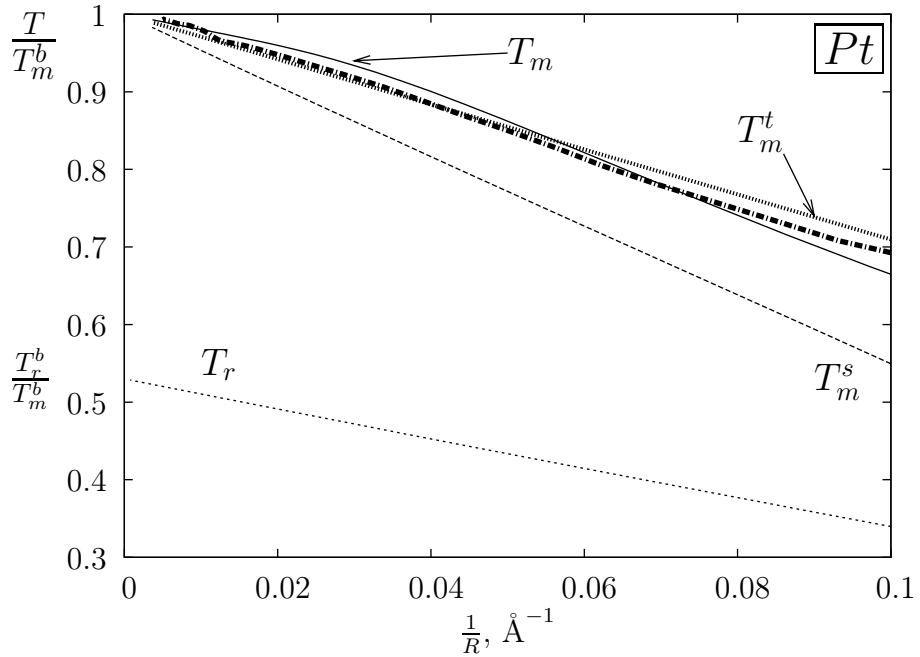
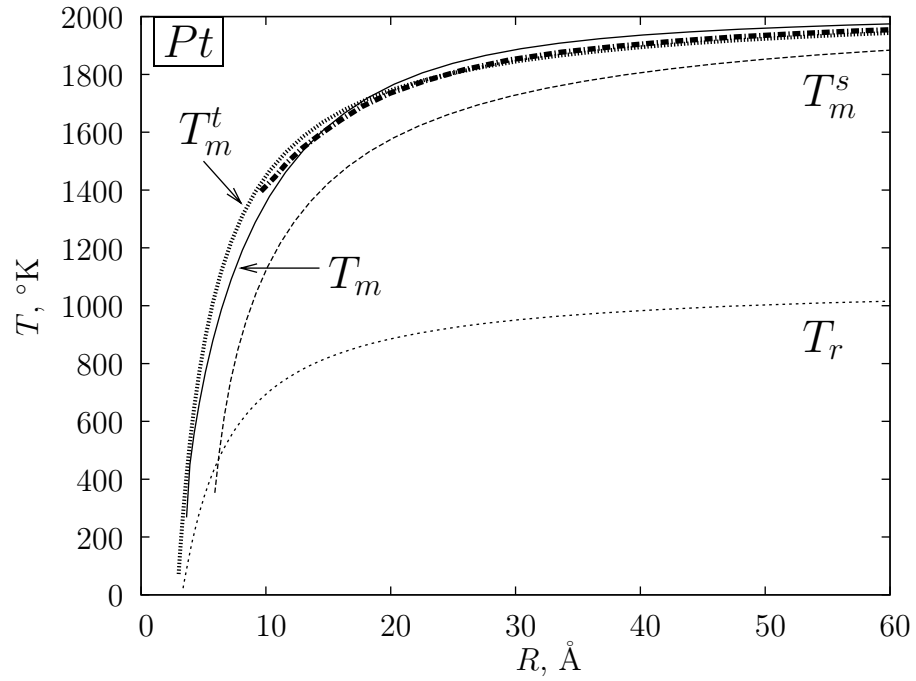


Рисунок 3.11 – Зависимость температуры огрубления  $T_r$ , температуры плавления объема  $T_m$  и поверхности  $T_m^s$  от радиуса  $R$  (а) и обратного радиуса  $1/R$  (б) наночастиц платины. Жирной штриховой линией показаны данные теоретических расчетов по плавлению частиц Pt [60].  $T_m^t \sim 1/R$  — температура плавления малых частиц, вычисленная по (3.65)

Как можно видеть из рисунков 3.6 – 3.11, для свободных частиц Au [178], для частиц Au на подложке С [1](рисунок 3.6), Al на подложке  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [31, 179] (рисунок 3.7), In на подложках С [24, 25] и  $\text{SiN}_x$  [29](рисунок 3.8) наблюдается удовлетворительное согласие

теоретической температуры плавления, рассчитанной по равенству нулю модуля сдвига (3.50) с экспериментальными данными. Представленная модель также позволила качественно описать изменение температуры плавления частиц Pb на подложке C [20,25](рисунок 3.9). Также, из рисунков 3.6 – 3.11 можно видеть, что расчет по формуле Томпсона дает значение температуры плавления при малых радиусах  $R$  наночастиц Au, Al, In, Pb значительно выше, наблюдаемого в экспериментах. Для частиц Cu (рисунок 3.10) расчет температуры плавления по формуле Томпсона (3.65) дал результат, повторяющий расчет по обращению в ноль модуля сдвига (3.50). В случае частиц Pt вычисления температуры плавления в зависимости от радиуса частицы  $R$  по формулам (3.65) и (3.50) дали схожие результаты (см. рисунок 3.11). По причине отсутствия экспериментальных данных по плавлению частиц Cu и Pt, было проведено сравнение с результатами компьютерного моделирования [40,180](Cu) и теоретических расчетов в рамках термодинамической модели [60](Pt). Как можно видеть (рисунок 3.10), вакансионная модель плавления, изложенная в данной работе, позволила качественно описать понижение температуры плавления частиц Cu и Pt.

На рисунках 3.6 – 3.11 так же представлены зависимости температуры плавления приповерхностных слоев  $T_m^s(R)$  от радиуса наночастицы. Видно, что температура плавления приповерхностных слоев  $T_m^s(R)$  ниже, чем температура плавления объема наночастицы  $T_m(R)$ , что связано с разностью энергий образования вакансий в объеме и на поверхности наночастицы  $E_s < E_v$ . Таким образом, из рисунков 3.6 – 3.11 следует, что для всех исследованных наночастиц можно ожидать появление жидкого расплавленного слоя на поверхности наночастицы, что и наблюдается экспериментально [55–57].

Полученные зависимости температуры огрубления поверхности  $T_r(R)$  (см. рисунки 3.6 – 3.11) позволяют сделать вывод о понижении температуры перехода в огрубленное состояние для наночастиц металлов. Причем, для всех исследованных металлов зависимость температуры перехода в огрубленное состояние поверхности  $T_r(R) \sim 1/R$  в диапазоне размеров  $R > 10 \text{ \AA}$ . Кроме того, из анализа рисунков 3.6 – 3.11 можно видеть, что кривые плавления и огрубления поверхности  $T_m^s$  и  $T_r$  пересекаются при некотором значении радиуса частиц  $R^*$ , из чего можно сделать вывод, что ниже определенного значения  $R^*$  огрубления поверхности наночастиц не происходит вследствие того, что плавление приповерхностных слоев, вызванный обращением в нуль модуля сдвига  $\mu$  происходит при более низкой температуре.

В связи с отсутствием данных об угле смачивания в каждом конкретном эксперименте по плавлению наночастиц, при учете влияния подложек угол смачивания  $\gamma$  между

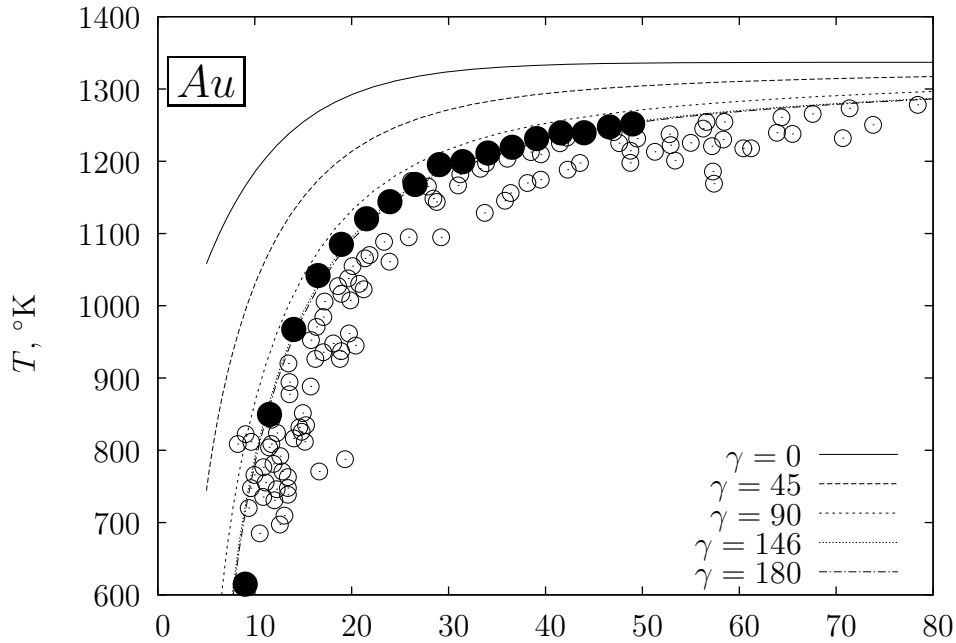


Рисунок 3.12 – Зависимость температуры плавления наночастиц золота от размера при различных углах смачивания  $\gamma$  подложки. «○» [1] — экспериментальные данные по плавлению частиц Au на подложке С, ● — данные расчетов по плавлению сферических наночастиц Au [178]

подложкой и частицей выбирался таким образом, чтобы обеспечить наибольшее совпадение с экспериментом. Для всех металлов на рисунках 3.6 – 3.11 было выбрано  $\gamma \rightarrow 180^\circ$ . Зависимость температуры плавления от радиуса  $R$  частиц золота при различных углах смачивания  $\gamma$  показана на рисунке 3.12.

Видно (рисунок 3.12), что, в рамках данной модели, температура плавления частиц, находящихся на подложке ( $\gamma = 0^\circ$ ) выше, чем температура плавления свободных частиц ( $\gamma = 180^\circ$ ). Изменение температуры плавления полностью смачивающих «частиц» – пленок (так как  $\gamma \rightarrow 0^\circ$  равносильно  $R \rightarrow \infty$ ) в зависимости от размера обеспечивается изменением энергии образования вакансии в объеме малых частиц за счет наличия поверхности (3.28). Также из рисунка 3.12 видно, что при больших углах смачивания  $\gamma > 90^\circ$  зависимость температуры плавления от угла смачивания практически исчезает и температура плавления частиц золота с углом смачивания  $\gamma = 146^\circ$ , соответствующим углу смачивания малых капелек золота на подложке С [181], совпадает с зависимостью температуры плавления свободных частиц  $\gamma = 180^\circ$ .

Однако, как можно видеть из рисунков 3.6 – 3.9, теоретические зависимости, учитывающие взаимодействие нанокластера с подложкой посредством только лишь изменения угла смачивания не позволяют количественно описать изменение температуры плавления на-

нокластеров на подложке, так как температура плавления нанокластеров оказывается ниже, чем предсказывает модель. Это особенно явно видно на рисунке 3.12, где приведено сравнение с расчетами для сферических частиц [178]. Видно (рисунок 3.12), что теоретическая зависимость, рассчитанная для сферических кластеров без учета подложки ( $\alpha = 180^\circ$ ) (3.65) количественно совпадает с расчетами для сферических частиц золота, выполненных в работе [178], тогда как экспериментальные точки, отвечающие плавлению частиц золота на подложке С [1] лежат ниже теоретической зависимости (3.65). Это может быть следствием недостаточного образования вакансий в объеме нанокластера, что приводит к менее резкому изменению модуля упругости (раздел 3.5) и, следовательно, более высокой температуре плавления по сравнению с экспериментальными данными. К тому же, используемые в экспериментах методики осаждения нанокластеров (термическое осаждение [1, 20, 24, 25, 29, 31, 179] или импульсное лазерное осаждение [4, 5, 100]) не позволяют добиться осаждения на поверхности подложки наночастиц с углом смачивания  $\gamma > 90^\circ$  [182]. Таким образом, наночастицы, исследуемые в экспериментах по плавлению [1, 20, 24, 25, 29, 31, 179] имеют угол смачивания  $\gamma \leq 90^\circ$ , и, следовательно, проделанный учет влияния подложки в данном случае позволяет дать лишь качественное описание изменения плавления наночастиц, исследуемых в экспериментах [1, 20, 24, 25, 29, 31, 179]. Для получения количественного согласия с экспериментальными данными необходимо более детально рассмотреть взаимодействие нанокластеров с подложкой. Более полный анализ влияния подложки на свойства наночастиц описан в параграфе 3.3.3.

Таблица 3.1 – Данные, использованные при вычислениях

|   | Au         | Al         | Cu         | Pt         | Pb         | In           | Ag         |
|---|------------|------------|------------|------------|------------|--------------|------------|
| $T_m^b$ , К [183]                         | 1336       | 933        | 1356       | 2042       | 600        | 429          | 1233       |
| $T_r^b/T_m^b$ [101] (110)                 | 0.49       | 0.7        | 0.7        | 0.53       | 0.75       | 0.69         | н/д        |
| $a$ Å, [184]                              | 4.08       | 4.04       | 3.61       | 3.9        | 4.95       | a=3.2, c=4.9 | 4.09       |
| $\mu$ , эВ/Å <sup>3</sup> [184]           | 0.18       | 0.15       | 0.26       | 0.38       | 0.03       | *            | *          |
| $E_v$ , эВ                                | 0.9 [185]  | 0.65 [186] | 1.3 [185]  | 1.5 [185]  | 0.57 [186] | 0.48 [187]   | 1.11 [108] |
| $E_v^s(110)$ , эВ                         | 0.15 [177] | 0.14 [177] | 0.29 [177] | 0.26 [177] | 0.1 [188]  | 0.1 [189]    | 0.16 [108] |
| $E_d$ , эВ                                | 0.3 [159]  | 0.2 [159]  | 0.25 [159] | н/д (0.3)  | н/д (0.3)  | н/д (0.2)    | 0.1 [2]    |
| $\sigma_{lv}$ , эрг/см <sup>2</sup> [183] | 1134       | 914        | 1351       | 1740       | 440        | 556          | -          |
| $\sigma_{sl}$ , эрг/см <sup>2</sup>       | 150 [190]  | 93 [191]   | 263 [192]  | 334 [60]   | 40 [20]    | 31 [20]      | -          |
| $\Delta H_t$ , кДж/моль [183]             | 12.8       | 10.7       | 13         | 21.7       | 4.8        | 3.3          | -          |
| $\Delta H$ , кДж/моль                     | 10.2       | 5.7        | 12         | 25.4       | 4.1        | 2.5          | -          |
| $\sigma_f$ , 10 <sup>-6</sup> Ом · см     | 2          | -          | 1.55       | -          | 95         | 8,2          | 1,5        |

Пояснения к таблице 3.1:  $T_m^b$  — температура плавления объемного тела,  $T_r^b$  — температура огрубления объемного тела (для всех металлов приведена для поверхности (110)),  $a$  — параметр решетки,  $K$  — модуль сдвига объемного тела,  $E_v$  — энергия образования вакансии в объеме,  $E_v^s$  — энергия образования вакансии на поверхности (110),  $E_d$  — энергия связи вакансии-вакансия,  $\sigma_{lv}$  — коэффициент поверхностного натяжения на границе жидкость-пар,  $\sigma_{sl}$  — коэффициент поверхностного натяжения на границе кристалл-расплав, \* — рассчитано с помощью (3.50) с учетом, что  $T_m|_{R \rightarrow \infty} \rightarrow T_m^b$ ; н/д — нет данных. При расчетах температуры плавления частиц Pt, Pb, In параметр  $E_d$  считался свободным (указан в скобках); «-» — не использовалось в расчетах.

### 3.3.3 Учет взаимодействия с подложкой

Анализ экспериментальных работ показал (см. главу 2), что использование различных материалов в качестве подложки приводит к значительному изменению температуры плавления нанокластеров металлов, в связи с чем возникает вопрос о влиянии подложки на изменение температуры плавления нанокластеров металлов. В разделе 3.2 для учета взаимодействия между нанокластером и твердым телом, на которое он осажден, было использовано изменение эффективного поверхностного натяжения за счет взаимодействия с подложкой. Было показано (см. раздел 3.3.2), что это не позволяет количественно описать изменение температуры плавления нанокластеров металлов, осажденных на поверхность твердого тела. В данном разделе показано, что взаимодействие кластера с подложкой посредством сил Ван-дер-Ваальса [193] может приводить к увеличению вероятности образования вакансий в кластере, и, следовательно, понижению температуры плавления. Показано (раздел 3.5), что вклад в изменение энергии образования вакансий кластера размером  $\sim 30 \text{ \AA}$  за счет взаимодействия с подложкой посредством сил Ван-дер-Ваальса значительно превышает вклад в изменение этой энергии из-за эффектов, связанных с несовпадением решеток нанокластера и подложки, возникновением контактной разности потенциалов на границе кластер-подложка, а также адсорбции атомов на поверхность кластера.

#### Взаимодействие между кластером и подложкой посредством сил Ван-дер-Ваальса

Силы Ван-дер-Ваальса по своему происхождению имеют электромагнитный характер и возникают за счет взаимной поляризации нейтральных атомов, принадлежащих взаимодействующим объектам. Наличие этих сил может привести к изменению химического потенциала кластера. В том случае, если изменение химического потенциала положительно, его можно интерпретировать как дополнительный термодинамический потенциал, приходящийся на один атом кластера, возникающий за счет взаимодействия с твердым телом. Это приводит к уменьшению энергии связи атомов в решетке и, следовательно, к увеличению вероятности образования вакансий в кластере. Помимо сил Ван-дер-Ваальса, образование вакансий в кластере происходит за счет наличия поверхности кластера, приводящей к зависимости энергии образования вакансии от расстояния до поверхности и ее формы (3.27) [167]. Имея в виду, что для исследованных в экспериментах [1, 15, 20, 24, 25, 29, 31, 73, 179] нанокластеров, осажденных на поверхность твердого

тела, выполняется условие  $\gamma \leq 90^\circ$ , что равнозначно  $l/h > 1$  ( $l = 0.7 - 10.0$  нм — латеральный размер кластера,  $h = 0.3 - 5$  нм — высота кластера), будем в дальнейшем считать поверхность кластера плоской и будем пренебрегать влиянием граничных эффектов, связанных с влиянием торцов и формы поверхности кластера. Равновесную концентрацию вакансий в кластере можно найти из условия минимума свободной энергии вакансионной подсистемы кластера с учетом взаимодействия с массивным твердым телом, на поверхности которого находится кластер.

$$\left. \frac{\delta F}{\delta n} \right|_{n=\bar{n}} = 0, \quad (3.68)$$

где  $\bar{n}$  — среднее число вакансий в единице объема кластера. Взаимодействие между вакансиями носит характер притяжения на расстояниях больше характерного размера вакансии (возможность образования дивакансии) и твердой сердцевины на расстояниях меньше характерного размера (это отвечает невозможности поместить две вакансии в один узел кристаллической решетки). Учитывая также, что равновесная концентрация вакансий много меньше концентрации атомов в кластере, представим вакансионную подсистему кластера как газ Ван-дер-Ваальса [163]. В этом случае свободная энергия для вакансионной подсистемы после разложения по вириальным коэффициентам имеет вид [166]:

$$F = F_{id} + \frac{N^2 T B(T)}{V}; \quad B(T) = \frac{1}{2} \int \left( 1 - \exp \left( -\frac{U_{12}}{T} \right) \right) dV, \quad (3.69)$$

где  $N$  — число вакансий в кластере,  $V$  — объем кластера,  $U_{12}$  — потенциал взаимодействия вакансий,  $F_{id}$  — свободная энергия системы невзаимодействующих вакансий. Считая потенциал взаимодействия вакансий потенциалом типа «прямоугольная яма» с глубиной  $E_d$  (энергия образования дивакансии), для вириального коэффициента  $B(T)$  получим:

$$B(T) = b + 7b(1 - \exp(-E_d/T)), \quad (3.70)$$

где  $b = \frac{2\pi r_0^3}{3}$ ,  $r_0$  — характерный размер вакансии. Свободная энергия  $F_{id}$  системы невзаимодействующих вакансий имеет вид [167]:

$$\begin{aligned} F_{id} &= \int E_v \bar{n} dV + T \int [\bar{n} \ln \bar{n}/n_0 - \bar{n}] dV; \\ E_v &= E_v^B - \delta\mu; \\ E_v^B &= \frac{1}{h} \int_0^h \left( E_B - (E_B - E_S) \exp \left( -\frac{x}{2a} \right) \right) dx, \end{aligned} \quad (3.71)$$

$E_B$ ,  $E_S$  — энергии образования вакансии в объеме и на поверхности кластера соответственно,  $h$  — высота кластера,  $n_0$  — число атомов в единице объема кластера,  $a$  — постоянная решетки кластера,  $\delta\mu$  — добавочный химический потенциал кластера, возникающий

за счет взаимодействия кластера с твердым телом [193]. В выражении (3.71) учтено, что энергия образования вакансии зависит от расстояния до поверхностей кластера, а величина  $E_v^B$  представляет собой усредненную по высоте кластера энергию образования вакансии. Подставляя (3.71) в (3.69) для свободной энергии получим:

$$F = \int E_v \bar{n} dV + T \int [\bar{n} \ln \bar{n}/n_0 - \bar{n}] dV - nT \ln(1 - nb) - 7n^2 bT (1 - \exp(E_d/T)). \quad (3.72)$$

Из (3.72) и (3.68), получим уравнение, определяющее равновесную концентрацию вакансий  $\bar{n}$  в кластере:

$$E_v^B - \delta\mu + T \ln \frac{\bar{n}}{n_0} - T \ln(1 - \bar{n}b) + \bar{n}T \frac{b}{1 - \bar{n}b} - 14\bar{n}bT \left(1 - \exp\left(\frac{E_d}{T}\right)\right) = 0. \quad (3.73)$$

Величину  $\delta\mu$  можно вычислить, если известны комплексные диэлектрические проницаемости массивного твердого тела и материала кластера [193]. Имея в виду, что влияние поверхности кластера было учтено в выражении для энергии образования вакансии (3.71), вычислим величину  $\delta\mu$  для пленки толщины  $h$  на поверхности твердого тела. Результат имеет вид [193]:

$$\delta\mu = \frac{a^3}{z} \frac{\hbar\bar{\omega}}{8\pi^2 h^3}; \quad \bar{\omega} = \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_f(i\xi) - 1)(\varepsilon_f(i\xi) - \varepsilon_s(i\xi))}{(\varepsilon_f(i\xi) + 1)(\varepsilon_f(i\xi) + \varepsilon_s(i\xi))} d\xi, \quad (3.74)$$

где  $i\xi = \omega$  — мнимая частота электромагнитного поля,  $\varepsilon_s, \varepsilon_f$  — диэлектрические проницаемости массивного твердого тела и материала кластера соответственно. Считая, что для диэлектрических проницаемостей  $\varepsilon_f, \varepsilon_s$  кластера и твердого тела, справедливо выражение  $\varepsilon_j(i\xi) = 1 + 4\pi \frac{\sigma_j}{\xi}$ ,  $j = s, f$  [167, 168], для  $\delta\mu$  получим:

$$\delta\mu = \frac{a^3}{z} \frac{\hbar(\sigma_f - \sigma_s)}{4\pi h^3} \cdot \frac{\sigma_f}{\sigma_s} \cdot \ln\left(\frac{\sigma_f + \sigma_s}{\sigma_f}\right), \quad (3.75)$$

где  $\sigma_f, \sigma_s$  — проводимость кластера и твердого тела соответственно,  $z$  — число ближайших соседей в кластере. Проводимость кластера  $\sigma_f$  можно вычислить, учитывая вклады в проводимость собственного удельного сопротивления материала кластера  $\rho_0$  и добавочного сопротивления  $\rho_{vac}$ , возникающего за счет дополнительного рассеяния электронов проводимости на вакансиях. Добавочное сопротивление  $\rho_{vac}$  зависит от концентрации вакансий, которая в свою очередь определяется добавочным химическим потенциалом, возникающим в присутствии твердого тела, на котором находится кластер. Таким образом, проводимость кластера имеет вид:

$$\sigma_f = (\rho_0 + \rho_{vac})^{-1}; \quad \rho_{vac} = \rho_{vac}^{(0)} \cdot \bar{n}/n_0, \quad (3.76)$$



где  $\rho_{vac}^{(0)}$  не зависит от  $\bar{n}$  и имеет смысл добавочного сопротивления, возникающего от одной вакансии. Соотношения (3.73), (3.75), (3.76) позволяют вычислить равновесную концентрацию вакансий в кластере с учетом взаимодействия кластера с массивным твердым телом. На рис. 3.13 представлена теоретическая зависимость относительной концентрации вакансий кластера Au на поверхности С от его высоты при температуре  $T = 300$  К, вычисленная с использованием соотношений (3.73), (3.75), (3.76).

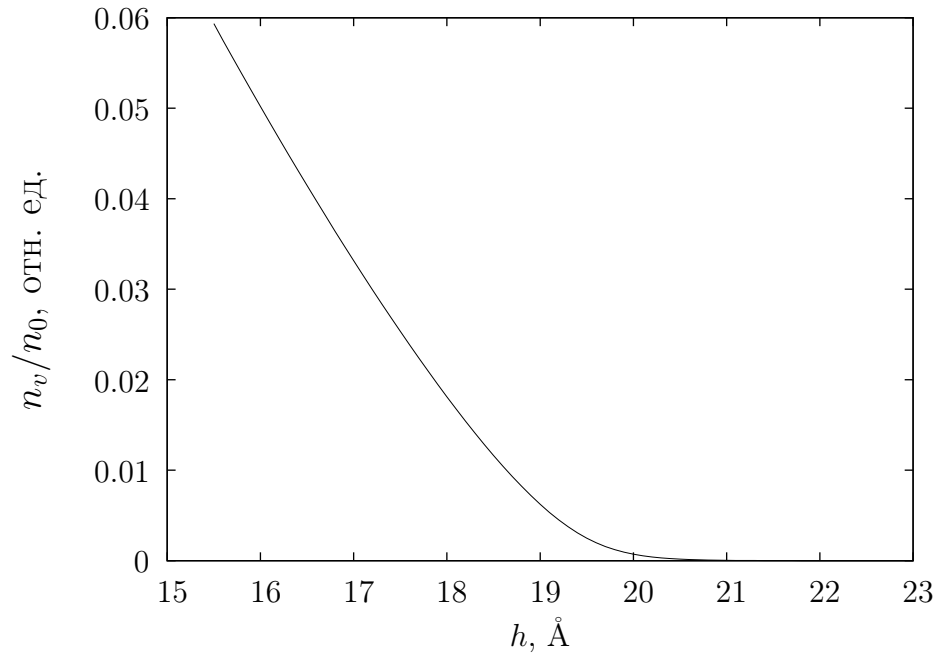


Рисунок 3.13 – Зависимость относительного равновесного числа вакансий  $n_v/n_0$  в единице объема кластера Au на поверхности С от его высоты при температуре  $T = 300$  К

Видно, что концентрация вакансий для золотого кластера на поверхности С резко возрастает при высотах менее  $22 \text{ \AA}$ , что может приводить к изменению упругих модулей кластера и, как следствие, изменению его постоянной решетки, а также плавлению [163].

Для вычисления температуры плавления воспользуемся (3.50). Определяя температуру плавления кластера по равенству нулю модуля сдвига (критерий Борна) [163], из (3.50) может быть получена зависимость температуры плавления от высоты кластера. На рисунках 3.14, 3.15 представлены зависимости температуры плавления свободных нанокластеров Au и нанокластеров Au на двух различных подложках (С и W) (рисунок 3.14), и Ag на подложке W (рисунок 3.15), вычисленные из соотношений (3.73), (3.75), (3.76), (3.50); также приведены зависимости, рассчитанные без учета взаимодействия кластера с подложкой посредством сил Ван-дер-Ваальса, на которое осажден кластер, от высоты

кластера. Как можно видеть, учет взаимодействия нанокластера с подложкой посредством сил Ван-дер-Ваальса позволяет количественно описать изменение температуры плавления нанокластеров на различных подложках.

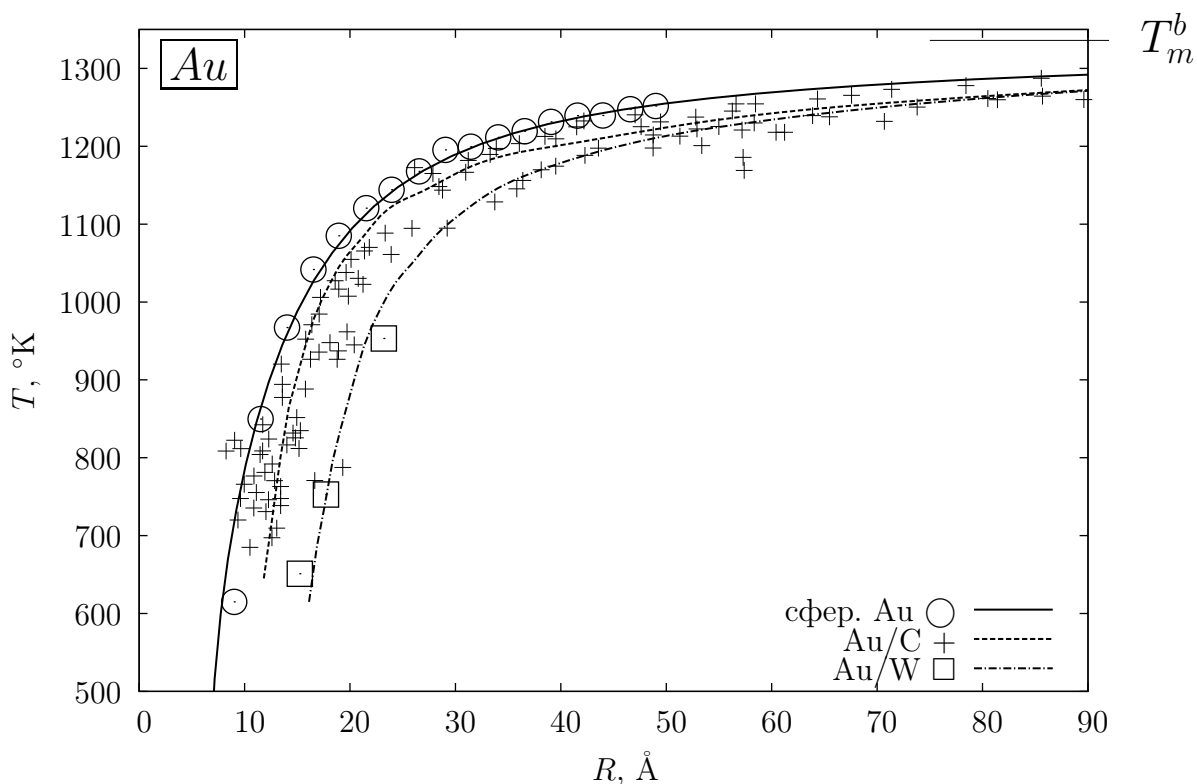


Рисунок 3.14 – Зависимости температуры плавления  $T_m$  от радиуса  $R$  наночастиц золота, рассчитанные для случая сферических наночастиц, не находящихся на подложке (сплошная линия), наночастиц Au на подложке C (пунктирная линия), наночастиц Au на подложке W (штрихпунктирная линия). Экспериментальные данные: «+» – Au/C [1], «□» – Au/W [6]. «○» [178] – данные расчетов по плавлению сферических наночастиц Au,  $T_m^b$  – температура плавления объемного золота

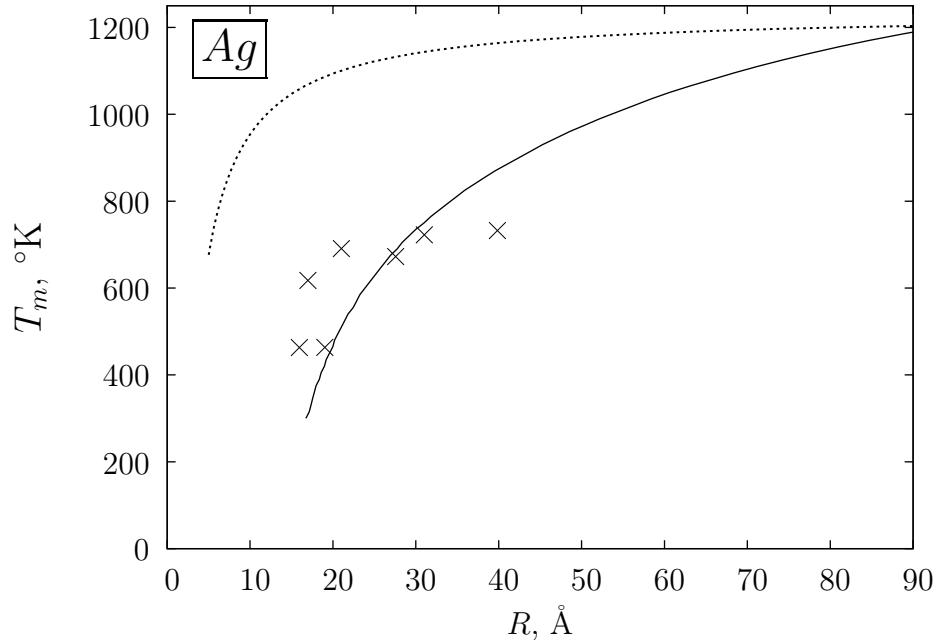


Рисунок 3.15 – Зависимость температуры плавления кластера Ag на поверхности W от высоты. Сплошная линия соответствует теоретической зависимости температуры плавления, вычисленной с учетом взаимодействия кластера с подложкой посредством сил Ван-дер-Ваальса. Пунктирная линия — без учета взаимодействия кластера с подложкой посредством сил Ван-дер-Ваальса. Точки — экспериментальные данные [6]

Из рис. 3.14,3.15 видно, что твердое тело играет определяющую роль в сдвиге температуры плавления кластера. Использование различных материалов поверхности, на которой находится кластер, приводит к значительному сдвигу температуры плавления нанокластеров, что соответствует экспериментальным данным [6, 46].

### 3.4 Изменение параметра решетки

Построенная модель так же позволяет описать экспериментальные данные (см. главу 2) по изменению параметра решетки нанокластеров с уменьшением их размеров. Избыточное по сравнению с массивным образцом образование вакансий приводит также к изменению постоянной решетки кластера, которое связано с концентрацией вакансий соотношением [194]:

$$\frac{\Delta a}{a_0} = \frac{1}{3} \frac{V_x}{V_0} \bar{n} \quad (3.77)$$

где  $a_0$  — параметр решетки в отсутствии вакансий,  $\Delta a$  — изменение параметра решетки в присутствии вакансий,  $V_x$  — изменение объема, вызванное одной вакансией,  $V_0$  — атомный объем бездефектного кристалла. Выражая  $V_0$  через  $n_0$ , для параметра решетки

в присутствии вакансий получим:

$$\frac{a}{a_0} = 1 - \frac{1}{3} \frac{n_v}{n_0} \quad (3.78)$$

Из (3.78) видно, что за счет дополнительного образования вакансий в кластере постоянная решетки кластера уменьшается. Соотношения (3.73), (3.75), (3.76), (3.78) позволяют вычислить зависимость параметра решетки кластера от его высоты. На рис.3.16 представлены зависимости параметра решетки кластеров Cu, Au, Ag, осажденных на подложку С, от высоты при комнатной температуре. Параметры, использованные при расчетах зависимостей на рис. 3.14– 3.16, приведены в таблице 3.2.

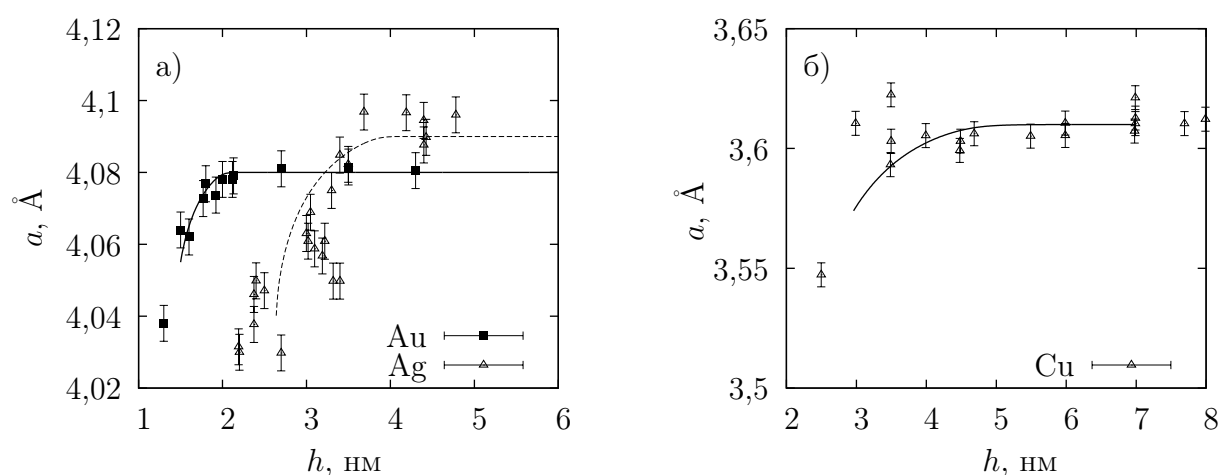


Рисунок 3.16 – Зависимость постоянной решетки от высоты кластера для кластеров Au (сплошная линия), Ag (пунктирная линия) (а) и Cu (б), осажденных на С. Сплошные кривые – теоретические зависимости, рассчитанные по формулам (3.73), (3.75), (3.76), (3.78). Точки – экспериментальные данные [2] ( $T = 300$  К)

|   | С                 | W                   |
|---|-------------------|---------------------|
| Удельная проводимость, $\Omega \cdot \text{см}$ | $4 \cdot 10^{-4}$ | $4,9 \cdot 10^{-6}$ |

Таблица 3.2 – Параметры, использованные при расчетах

Из рис.3.16 видно, что дополнительное образование вакансий в кластере за счет взаимодействия с твердым телом, на котором находится кластер, приводит к уменьшению постоянной решетки, что согласуется с экспериментальными данными.

### 3.5 Анализ влияния других механизмов взаимодействия с подложкой на температуру плавления и параметр решетки

Оценим теперь дополнительную энергию, получаемую кластером за счет механизмов взаимодействия с подложкой: контактной разности потенциалов, несовпадения решеток на границе, взаимодействия посредством сил Ван-дер-Ваальса, а также за счет адсорбции и химических реакций на поверхности кластера. Оценки проведем для кластера высотой 30 Å. Используя соотношения (3.75), (3.76) найдем добавочную энергию, приобретаемую кластером за счет взаимодействия с подложкой посредством сил Ван-дер-Ваальса:

$$\delta\mu_{cluster}^{VdV}\Big|_{h=30\text{\AA}} \approx 0.2 \text{ эВ.}$$

Сдвиг химического потенциала кластера за счет наличия контакта кластер-подложка имеет вид [195]:  $\delta\mu = A \exp(-\kappa x)$ ,  $A = \frac{\kappa_2(\mu_2 - \mu_1)}{(\kappa_1 + \kappa_2)}$ ,  $\kappa_{1,2}^2 = 4\pi e^2 \frac{n_{1,2}^{(0)}}{kT}$ , где  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  — химические потенциалы ВОПГ и золота соответственно,  $n_{1,2}^{(0)}$  — объемное значение плотности электронов ВОПГ и золота соответственно,  $\kappa = \frac{1}{L_{scr}}$  представляет собой обратный радиус экранирования Дебая. Оценим добавочную энергию кластера, сообщаемую ему за счет контактной разности потенциалов, учитывая, что влияние подложки в таком случае будет значительным лишь для первого монослоя:  $\delta\mu_c \approx \frac{1}{V} \int \delta\mu dV \approx \frac{\delta\mu \pi r^2 1/\kappa}{\pi r^2 h} \approx \frac{\delta\mu}{h\kappa}$ , где  $V$ ,  $h$  — объем и высота кластера соответственно. Таким образом, значение добавочной энергии за счет контактной разности потенциалов для всего кластера составит

$$\delta\mu_{cluster}^{\phi}\Big|_{h=30\text{\AA}} \approx -0.05 \text{ эВ.}$$

Дополнительную энергию кластера из расчета на один атом, приобретаемую за счет несовпадения решеток на границе оценим, учитывая, что характерная температура перехода в несоизмерную фазу составляет  $\approx 500$  К [196]. Таким образом, добавочная энергия за счет этого механизма составит  $\delta\mu_{cluster}^{lattice} \approx 0.05$  эВ. Оценим максимальную добавочную энергию кластера из расчета на один атом, приобретаемую кластером за счет химсорбции как  $\delta\mu_{cluster}^{ad} = \overline{N}_1 E_{free}$ , где  $\overline{N}_1$  — число адсорбированных на поверхности частиц,  $E_{free}$  — энергия связи при химсорбции ( $E_{free} \approx 1 \div 1.5$  эВ). Доля заполненной поверхности кластера при  $P = 10^{-9}$  мм.рт.ст. составляет 0.001, таким образом, дополнительная энергия, приходящаяся на один атом в кластере, приобретаемая им за счет химической адсорбции составляет  $< 0.01$  эВ. Следует отметить, что с увеличением давления эта величина возрастает и при давлении  $P = 10^{-5}$  мм.рт.ст. может составлять  $\approx 0.7$  эВ, что может служить причиной наблюдаемого в некоторых экспериментах [2, 93],

выполненных в условиях низкого вакуума, увеличения постоянной решетки. Как видно, в условиях высокого вакуума  $\delta\mu_{cluster}^{VdV}|_{l=30\text{\AA}} \gg \delta\mu_{cluster}^{lattice}, \delta\mu_{cluster}^{ad}, \delta\mu_{cluster}^{\phi}$ . Поэтому в этих условиях изменение температуры плавления и постоянной решетки кластеров по мере уменьшения их размеров определяется в рамках рассмотренного механизма взаимодействием между подложкой и кластером посредством сил Ван-дер-Ваальса.

Таким образом, в данной главе представлена физическая модель, позволяющая в рамках вакансионного механизма описать явление плавления и огрубления поверхности трехмерных нанокластеров металлов, как свободных так и осажденных на поверхность твердого тела, а так же двумерных нанокластеров (пленок) на поверхности твердого тела. В рамках предложенной модели показано, что с уменьшением размера нанокластера происходит рост концентрации вакансий вследствие избыточного испарения атомов с искривленной поверхности нанокластера и взаимодействия нанокластера с твердым телом, на которое он осажден. Показано, что в условиях термодинамического равновесия взаимодействие между вакансиями приводит к развитию неустойчивости вакансионной подсистемы наночастицы при достижении критической концентрации вакансий, отвечающей за образование вакансионных кластеров на поверхности наночастицы, что может рассматриваться как огрубление поверхности. Критерием перехода в огрубленное состояние является обращение в ноль эффективного коэффициента диффузии вакансий по поверхности нанокластера, учитывающего взаимодействие между вакансиями. Показано, что температура перехода в огрубленное состояние уменьшается с уменьшением размера нанокластера. Полученные результаты соответствуют экспериментальным данным. Показано, что увеличение концентрации вакансий сверх критической, необходимой для перехода огрубления, приводит к плавлению наночастицы. Используя критерий плавления Борна, была найдена зависимость температуры плавления нанокластеров от их размера. Показано, что температура плавления наночастиц уменьшается с уменьшением их размера. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными для всех металлов. Показано, что наблюдаемое в экспериментах уменьшение параметра решетки нанокластеров с уменьшением их размеров можно связать с увеличением концентрации вакансий. Получена зависимость изменения параметра решетки нанокластеров от их размеров. Полученные результаты согласуются с существующими экспериментальными данными. Показано, что определяющую роль при изменении температуры плавления, температуры огрубления поверхности и параметра решетки двумерных и трехмерных нанокластеров, осажденных на поверхность подложки, играет взаимодействие посредством

сил Ван-дер-Ваальса между наночастицей и твердым телом, на которое она осаждена. Также следует отметить, что сделанное предположение о применимости методов статистической физики для описания изменения свойств нанокластеров металлов, имеющих размеры  $R \sim 1 - 20$  нм позволило описать экспериментально наблюдаемое изменение свойств нанокластеров металлов.

## Глава 4

# Электронная структура нанокластеров с огрубленной границей поверхности

Анализ литературы (глава 2) показал, что нанокластеры могут иметь как гладкую границу, так и огрубленную, причем в последнем случае периметр кластеров имеет фрактальную структуру [100]. Как было показано в разделе 3.2, температура перехода в состояние с огрубленной, нерегулярной границей поверхности уменьшается с уменьшением размера нанокластера, в связи с чем возникает вопрос об изменении электронных свойств нанокластеров металлов, обладающих огрубленной границей поверхности. Было экспериментально показано [5], что наличие огрубленной поверхности приводит к немонотонному поведению дифференциальных вольт-амперных характеристик нанокластеров вблизи энергии Ферми и изменению туннельной проводимости. Это может свидетельствовать о возникновении эффекта локализации на случайном потенциале, вызванном наличием огрубленной поверхности, в связи с чем кластеры с огрубленной границей могут проявлять каталитические и окислительные свойства в большей степени нежели кластеры с гладкой границей [197, 198].

В данной главе исследовано влияние огрубленной границы поверхности на электронные свойства нанокластеров металлов.

В работе [100] показано, что кластеры, осажденные импульсно-лазерным методом, имеют шероховатую границу с характерным размером шероховатости порядка нескольких постоянных решетки. Длина волны де Бройля электрона в золоте составляет  $5.2 \text{ \AA}$ , что по порядку величины сравнимо с характерным размером шероховатости ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ), а следовательно, электрон в кластере нельзя рассматривать в квазиклассическом при-



ближении. Таким образом, для рассмотрения этой задачи необходимо решать уравнение Шредингера. Имея в виду, что для исследуемых в экспериментах нанокластеров выполняется условие  $l \gg H$ , где  $l$  — латеральный размер,  $H$  — высота кластера, рассмотрим свободный электрон с волновой функцией  $\Psi_{inc}(x, z) = \exp(ikz)$ , падающий на огрубленную границу бесконечной пленки, толщиной  $H$  (см. Рис. 4.1).

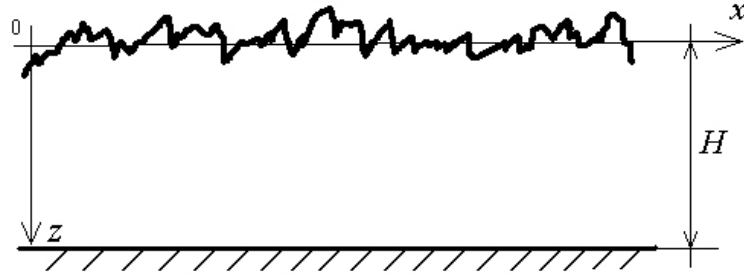


Рисунок 4.1 – Огрубленная граница бесконечной пленки, толщиной  $H$

В приближении Френеля волновая функция рассеянного на случайной поверхности  $h(x)$  электрона будет иметь вид [199]:

$$\Psi_{scat}(x, z) = \exp \left[ i(k_z z - \frac{\pi}{4}) \right] \left( \frac{k_z}{2\pi z} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dx' \exp \left\{ \frac{ik_z}{2z} [2h(x')z + (x - x')^2] \right\}, \quad (4.1)$$

где  $k_z$  — волновой вектор электрона, движущегося вдоль оси  $z$ ,  $h(x)$  — функция случайной границы пленки. Для простоты предположим, что  $h(x)$  — гауссов процесс, для которого справедливо:

$$\langle \exp \{ iJ(h(x)) \} \rangle = \exp (i\langle J \rangle) \exp \left\{ -\frac{[\langle J^2 \rangle - \langle J \rangle^2]}{2} \right\}, \quad (4.2)$$

где  $J$  — любой линейный функционал от  $h(x)$ .

Описание огрубленной границы можно проводить с помощью нерегулярной поверхности (под которой будем предполагать поверхность со случайными отклонениями от гладкой) или с помощью фрактального подхода [199]. Отличительной особенностью последнего является тот факт, что фрактальная поверхность предполагает самоподобие на всех масштабах. Однако физические объекты, какими и являются нанокластеры, в связи с наличием минимального характерного масштаба не обладают математической фрактальностью. Далее будет показано, что использование фрактального описания огрубленной поверхности приводит к нефизическим результатам.

Отличие этих двух описаний определяется свойствами функции границы пленки  $h(x)$ . Рассмотрим каждый из подходов отдельно.

## 4.1 Случай фрактальной границы

Для выяснения вопроса о влиянии огрубленной поверхности на электронную структуру в кластере в случае фрактальной поверхности  $h(x)$  вычислим электронную плотность. Такая задача была решена в [199]. Электронная плотность, с учетом соотношения (4.2) в данном случае будет иметь вид (усреднение проводится по всем реализациям случайной функции  $h(x)$ ):

$$\begin{aligned} n_0 \langle \Psi_0(x, z) \Psi_0^*(x, z) \rangle &= n_0 \langle (\Psi_{inc}(x, z) + \Psi_{scat}(x, z)) (\Psi_{inc}^*(x, z) + \Psi_{scat}^*(x, z)) \rangle = \\ &= n_0 \left( 1 + \frac{k}{2\pi z} \int \exp(-k^2 \langle (h(x') - h(x''))^2 \rangle) \exp \left[ \frac{ik}{2z} ((x - x')^2 - (x - x'')^2) \right] dx' dx'' \right). \end{aligned} \quad (4.3)$$

В случае фрактальной поверхности [199]:

$$\langle (h(x') - h(x''))^2 \rangle = L^{2D-2} |x' - x''|^{2(D-2)}, \quad (4.4)$$

где  $L$  — характерный масштаб длины границы поверхности кластера,  $D$  — фрактальная размерность поверхности. Таким образом, с учетом (4.4), из (4.3) получим:

$$n_0 \langle \Psi(x, z) \Psi^*(x, z) \rangle = n_0. \quad (4.5)$$

Таким образом, электронная плотность, вычисленная с помощью (4.1) для фрактальной поверхности  $h(x)$ , не содержит зависимости от  $z$ , что говорит о том, что вблизи шероховатой поверхности кластера локализации электронов не происходит. Локализация электронов и изменение электронной структуры в кластере может происходить за счет флуктуаций электронной плотности, что может проявляться в отклонении спектра от спектра свободных электронов. С помощью (4.1) был вычислен энергетический спектр  $E(k)$ , вид которого показан на рис.4.2. Как видно из рис. 4.2, энергетический спектр отличается от спектра свободных электронов. Видно, что зависимость  $E(k)$  содержит особенность при  $k_0$ , при приближении к которой энергетический спектр обращается в бесконечность. Данная особенность не физическая, а является следствием описания границы кластера на языке фракталов. Однако учет следующих порядков по  $\lambda/H$  в любом конечном порядке, очевидно, не может устранить расходимость. Для этого необходимо точное решение уравнения Шредингера. В то же время, физически, следующие порядки соответствуют многократному рассеянию электронов на фрактальной границе и учету более малых масштабов шероховатости границы, что физически бессмысленно из-за  $\lambda_{d.B.} \simeq h$ . Таким образом, можно сделать вывод, что фрактальный подход приводит к физически

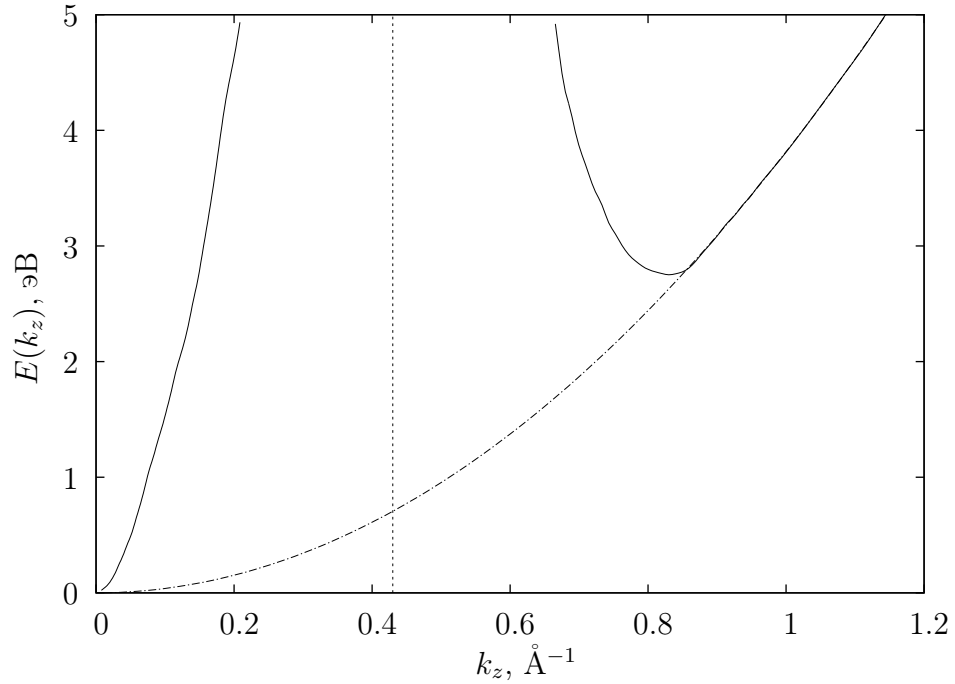


Рисунок 4.2 – График зависимости  $E(k_z)$  в случае фрактальной границы.

Штрихпунктирная линия — энергетический спектр для свободного электронного газа

неверным результатам в связи с наличием минимального характерного масштаба и, следовательно, отсутствием скейлинга на всех масштабах у реальных физических объектов (нанокластеров).

## 4.2 Случай нерегулярной границы

Рассмотрим огрубленную поверхность нанокластера как нерегулярную (со случайными отклонениями от гладкой). Для выяснения вопроса о влиянии огрубленной поверхности на электронную структуру в кластере вычислим из (4.1) величину  $\langle \Psi \Psi^* \rangle$  (усреднение проводится по всем реализациям случайной функции  $h(x)$ ):

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{scat}(x, z) \Psi_{scat}^*(x, z) \rangle &= \left( \frac{k_z}{2\pi z} \right) \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dx'' dx' \exp \left( \frac{ik_z}{2z} [2h(x')z + (x - x')^2] \right) \times \\ &\times \exp \left( -\frac{ik_z}{2z} [2h(x'')z + (x - x'')^2] \right) \end{aligned} \quad (4.6)$$

В случае нерегулярной поверхности величина  $\langle (h(x') - h(x''))^2 \rangle = 2\langle h^2 \rangle - 2\langle h(x')h(x'') \rangle$ . Таким образом, аналогично случаю фрактальной границы:  $n_0 \langle \Psi(x, z) \Psi^*(x, z) \rangle = n_0$ . Величина  $\langle \Psi \Psi^* \rangle$ , вычисленная с помощью (4.1) для произвольной случайной поверхности  $h(x)$ , также не содержит зависимости от  $z$ , что говорит о том, что локализации электронов за вблизи шероховатой поверхности кластера не происходит. Локализация электронов

и изменение электронной структуры в кластере может происходить за счет флуктуаций электронной плотности  $\langle \Psi \Psi^* \Psi \Psi^* \rangle$ . При этом

$$\begin{aligned} \langle \Psi_{scat} \Psi_{scat}^* \Psi_{scat} \Psi_{scat}^* \rangle = & \frac{1}{4} \frac{k^2 e^{-2k^2 \langle h^2 \rangle}}{z^2 \pi^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ \frac{ik}{2z} ((x-x_1)^2 - (x-x_2)^2 + \right. \\ & \left. + (x-x_3)^2 - (x-x_4)^2) \right] \exp \left[ -k^2 (F(x_1-x_2) + F(x_2-x_4) - F(x_1-x_2) - \right. \\ & \left. - F(x_3-x_4) - F(x_4-x_1) - F(x_2-x_3)) \right] dx_1 dx_2 dx_3 dx_4, \end{aligned} \quad (4.7)$$

где коррелятор  $F(x_1 - x_2) = \langle h(x_1)h(x_2) \rangle$ . Для вычислений принималось  $F(\xi) = A \exp\left(-\frac{\xi^2}{a^2}\right)$ , где  $a$  — параметр решетки,  $A$  — амплитуда коррелятора. С использованием (4.1) была вычислена величина, имеющая физический смысл корреляционной функции плотность - плотность  $G_{\langle \Psi \Psi^* \rangle} = \langle \Psi \Psi^* \Psi \Psi^* \rangle - \langle \Psi \Psi^* \rangle \langle \Psi^* \Psi \rangle$ . Оказалось, что величина  $G_{\langle \Psi \Psi^* \rangle}$  возрастает у поверхности кластера (см. рис.4.3). Это может свидетельствовать о том, что каталитические свойства кластеров с огрубленной поверхностью обусловлены флуктуацией электронной плотности вблизи границы кластера, вызванные нерегулярной поверхностью. Такое поведение  $G_{\langle \Psi \Psi^* \rangle}$  должно проявляться в отклонении спектра  $E(k)$

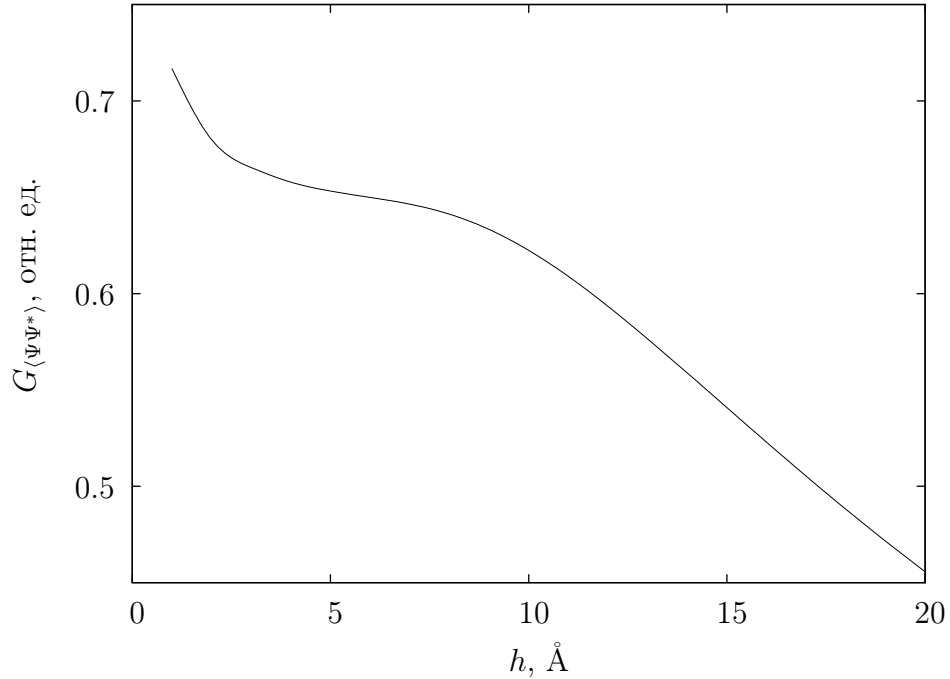


Рисунок 4.3 – Зависимость корреляционной функции плотность - плотность  $G_{\langle \Psi \Psi^* \rangle}$  от расстояния до поверхности кластера  $h$

от спектра свободных электронов. Предположим, что энергетический спектр электронов, движущихся в направлениях  $x$  и  $y$  (см. рис. 4.1) представляет собой спектр свободных электронов. Таким образом,

$$E(k) = E_{rough}^z + E_{free}^{x,y}, \quad E_{free}^{x,y} = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_{\perp}^2). \quad (4.8)$$

где  $E_{rough}^z$  — спектр электронов, движущихся в направлении оси  $z$ , быть найден для произвольной случайной поверхности  $h(x)$  может с помощью уравнения Шредингера:

$$E_{rough}^z = \frac{\hbar^2}{2m} \langle \Psi_0^* \Delta \Psi_0 \rangle, \quad (4.9)$$

где  $\Psi_0 = \Psi_{inc}(x, z) + \Psi_{scat}(x, z)$ . Таким образом,

$$E_{rough}^z(k_z) = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ k_z^2 + k_z^2 \cdot \frac{\exp(-2k_z^2 \langle h^2 \rangle)}{1 + \exp(-2k_z^2 \langle h^2 \rangle)} \times \right. \\ \left. \times \left[ \frac{3}{4} \left( \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \Big|_{x=0} \right)^2 + \left( \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \Big|_{x=0} \right) \right] \right\}. \quad (4.10)$$

Таким образом, энергетический спектр электронов в такой системе предоставляется возможным вычислить для любого коррелятора  $F$ . Величины  $\langle h^2 \rangle$  и  $\frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \Big|_{x=0}$  являются в данном случае параметрами, характеризующими поверхность кластера. Качественный вид  $E_{rough}^z$  показан на рис. 4.4. Как видно из рис. 4.4, энергетический спектр отличается

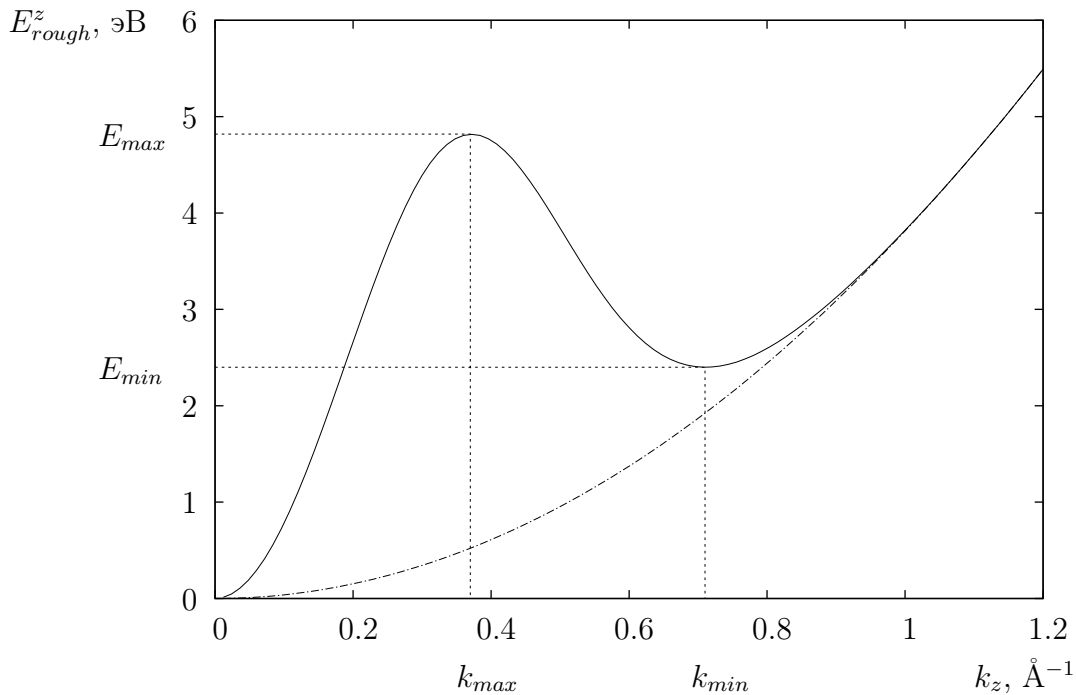


Рисунок 4.4 – График зависимости  $E_{rough}^z(k_z)$  в случае шероховатой границы.

Прерывистая линия — энергетический спектр для свободного электронного газа.

от спектра свободных электронов. Отличие обусловлено наличием шероховатой поверхности кластера и физически объясняется как «запутывание» электрона на случайных неоднородностях вблизи поверхности, что фактически представляет собой перерассеяние на случайных неоднородностях. Это может свидетельствовать о существовании дополнительных дискретных квазиуровней в области  $k_z = k_{min} \div k_{max}$ , отвечающих за появление

минимума в энергетическом спектре  $E_{rough}^z$ . При увеличении  $\langle h^2 \rangle$  и устремлении  $\left. \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x} \right|_{x=0}$  к нулю, что отвечает «сглаживанию» поверхности, данная зависимость, как легко видеть из (4.10), переходит в спектр свободных электронов.

Зная энергетический спектр электронов  $E(k)$ , а также принимая во внимание, что наличие конечной высоты пленки  $H$  приведет к квантованию уровней по оси  $z$  можно вычислить плотность состояний электронов проводимости  $g(E)$  при различных высотах  $H$  такой системы (рис. 4.5):

$$\begin{aligned} g(E) &= \sum_n \sum_{k_y} \sum_{k_x} \delta \left( E - \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m} - E_{rough}^z \left( \frac{\pi n}{H} \right) \right) = \\ &= \frac{Vm}{2\pi\hbar^2 H} \sum_n \Theta \left( E - E_{rough}^z \left( \frac{\pi n}{H} \right) \right). \end{aligned} \quad (4.11)$$

Как видно из рисунков, наличие шероховатой поверхности приводит к изменению плотности состояний. При малых высотах на плотность состояний в такой системе большое влияние оказывает квантование электронных состояний в поперечном направлении. Однако даже при большой высоте кластера влияние шероховатой поверхности хорошо видно (см. рис. 4.5 д)).

Рассмотрим более подробно изменения в плотности состояний. Будем считать, что влияние шероховатой поверхности постоянно для различных высот  $H$  пленки. В таком случае, за счет локализации электронов на квазиуровнях, образованных наличием шероховатой поверхности, часть электронов (рис. 4.6, заштрихованная область) уходит из зоны проводимости в область связанных состояний, что приводит к уменьшению энергии ферми. В то же время, за счет наличия квантования уровней другая часть электронов (рис. 4.6, серая область) уйдет за сферу ферми, эффективно приводя к увеличению энергии ферми. Таким образом, энергия ферми пленки конечной толщины  $H$  с шероховатой границей имеет вид:

$$\begin{aligned} E_{cluster}^{rough} \left( H, \langle h^2 \rangle, \left. \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \right|_{x=0} \right) &\simeq E_{Au}^{bulk} + \Delta E_{cluster}^{rough} \left( \langle h^2 \rangle, \left. \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \right|_{x=0} \right) + \\ &+ \Delta E_{cluster}(H), \\ \Delta E_{cluster}^{rough} \left( \langle h^2 \rangle, \left. \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \right|_{x=0} \right) &\simeq \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ 3\pi^2 \frac{1}{V} \left[ N^{bulk} - \right. \right. \\ &\left. \left. - \Delta N \left( \langle h^2 \rangle, \left. \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \right|_{x=0} \right) \right] \right\}^{2/3} - E_{Au}^{bulk}, \\ \Delta E_{cluster}(H) &= E_{cluster}(H) - E_{Au}^{bulk}, \end{aligned} \quad (4.12)$$

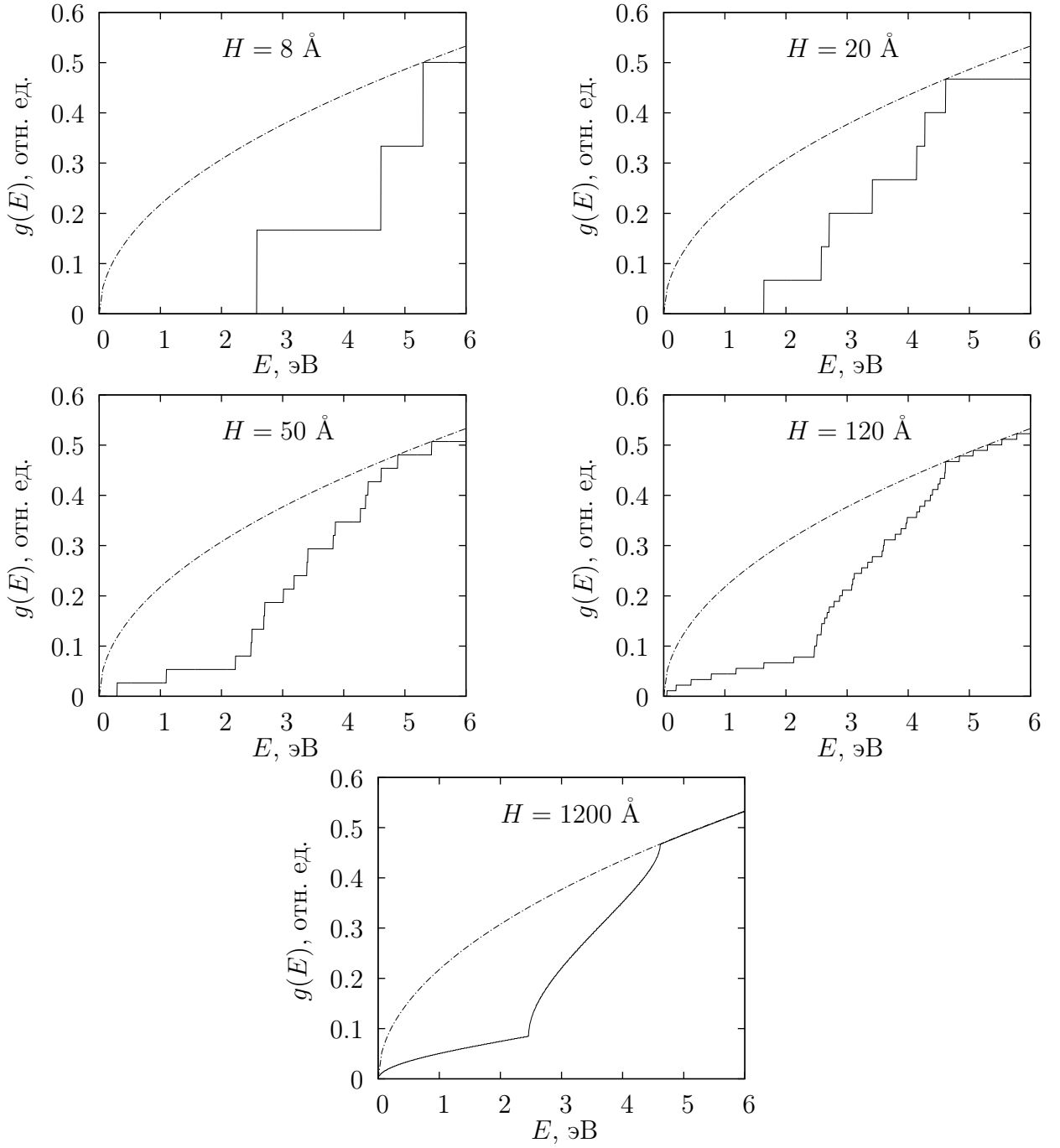


Рисунок 4.5 – Плотность состояний электронов проводимости при различных высотах пленки  $H$ . Прерывистая линия — плотность состояний в 3D модели свободных электронов

$$\int_0^{Ef_{Au}^{bulk} + \Delta Ef^{rough} + \Delta Ef_{cluster}} g^{rough}(E) dE = \int_0^{Ef_{cluster}} g_{cluster}^{rough}(E) dE,$$

где  $\Delta N \left( \langle h^2 \rangle, \left. \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \right|_{x=0} \right)$  — количество электронов, ушедших из зоны проводимости за счет наличия шероховатой поверхности (рис. 4.6, заштрихованная область),  $g_{cluster}^{rough}(E) = \frac{mV}{2\pi H \hbar^2} \sum_n \Theta \left( E - E_z^{rough} \left( \frac{n\pi}{H} \right) \right)$  — плотность состояний шероховатой пленки с

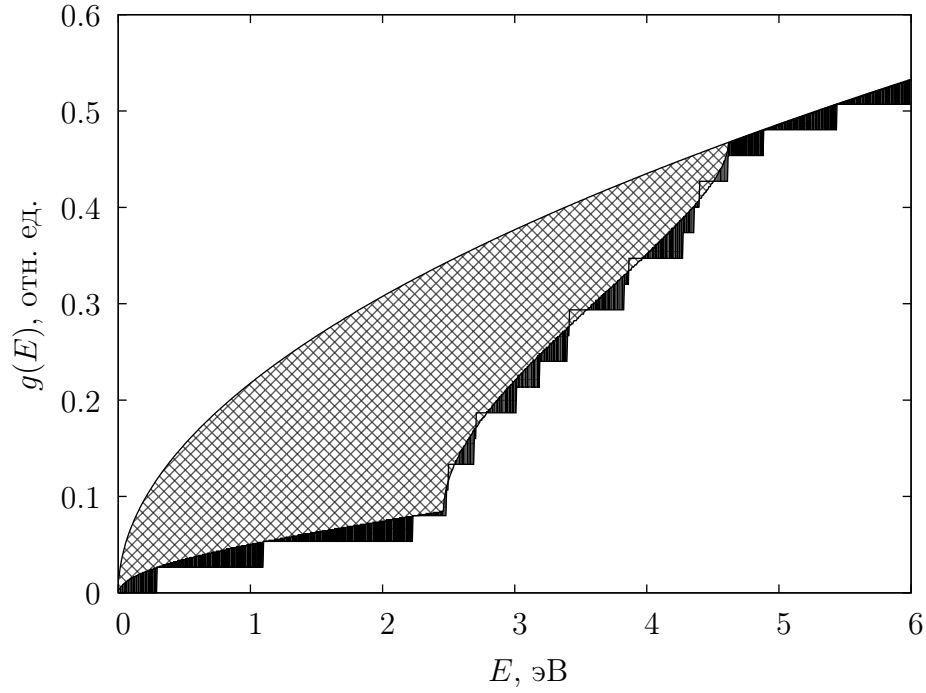


Рисунок 4.6 – Плотность состояний (см. пояснения в тексте)

учетом конечной толщины,  $g^{rough}(E) = \frac{mV}{2\pi H\hbar^2} \sum_{k_z} \Theta(E - E_z^{rough}(k_z))$  — плотность состояний шероховатой пленки без учета квантования в поперечном направлении.

Учитывая таким образом вклады от наличия шероховатости и размерного эффекта, является возможным определить энергию Ферми  $E_{f_{cluster}}^{rough}(H, \langle h^2 \rangle, \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \Big|_{x=0})$  и плотность состояний  $g_{cluster}(E)$  для кластера высотой  $H(l/H < 1)$  имеющего шероховатую поверхность. Как видно из рис.4.7, величина  $\Delta E_{f_{cluster}}^{rough}(H, \langle h^2 \rangle, \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \Big|_{x=0}) = E_{f_{Au}}^{bulk} - E_{f_{cluster}}^{rough}(H, \langle h^2 \rangle, \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \Big|_{x=0})$  меняется в достаточно широких пределах с изменением параметров огрубленной поверхности  $\langle h^2 \rangle$  и  $\frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \Big|_{x=0}$ . Так, например,  $\Delta E_{f_{cluster}}^{rough} \approx 0.2 \text{ эВ}$  при  $H = 9 \text{ \AA}$ ,  $\langle h^2 \rangle = 4 \text{ \AA}^2$ ,  $\frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \Big|_{x=0} = -2$ . Таким образом, влияние шероховатой поверхности и размерного эффекта в сумме приводят к уменьшению энергии Ферми нанокластера золота.

Плотность состояний  $g_{cluster}(E)$ , энергия Ферми кластера, а также плотность состояний иголки сканирующего туннельного микроскопа дают возможность вычисления туннельной проводимости кластера золота [200]:

$$I(V) = 4\pi e |T_0|^2 \int_{E_{f_{cluster}}^{rough}}^{E_{f_{cluster}}^{rough} + eV} g_{cluster}(E) g_{tip}(E + eV) dE, \quad (4.13)$$



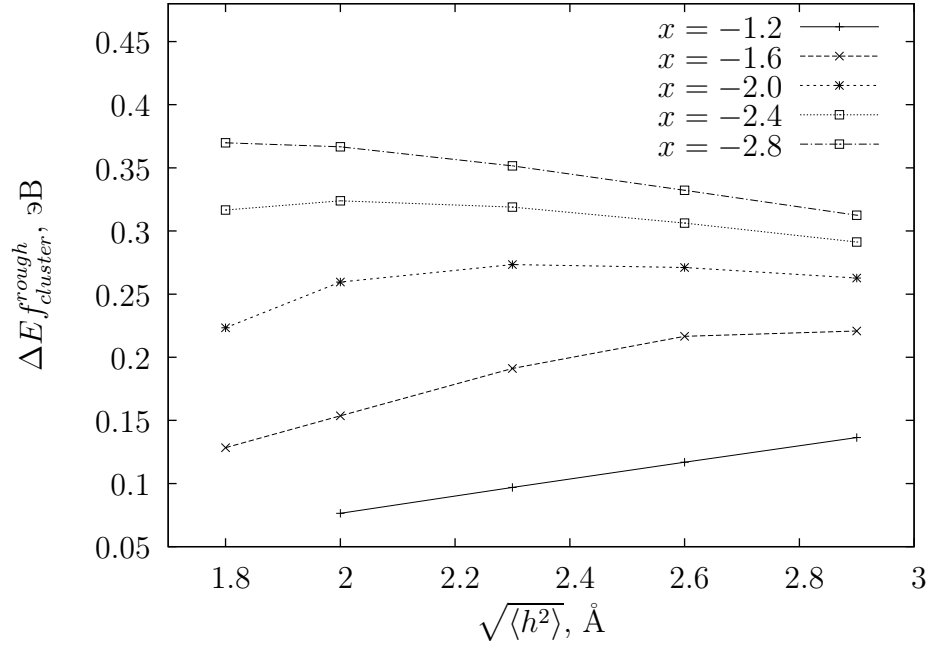


Рисунок 4.7 – График зависимости (расчет) сдвига энергии ферми  $\Delta E_{f_{cluster}}^{rough}$  от величины шероховатости  $\sqrt{\langle h^2 \rangle}$  при различных значениях  $x = \left. \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \right|_{x=0}$ . Расчетные точки соединены для наглядности

где  $g_{tip}(E)$  — плотность состояний иголки (для расчетов использовались данные работы [201]),  $T_0$  — амплитуда туннелирования. Полученные зависимости  $I(V)$  для различных нанокластеров золота показаны на рис.4.8.

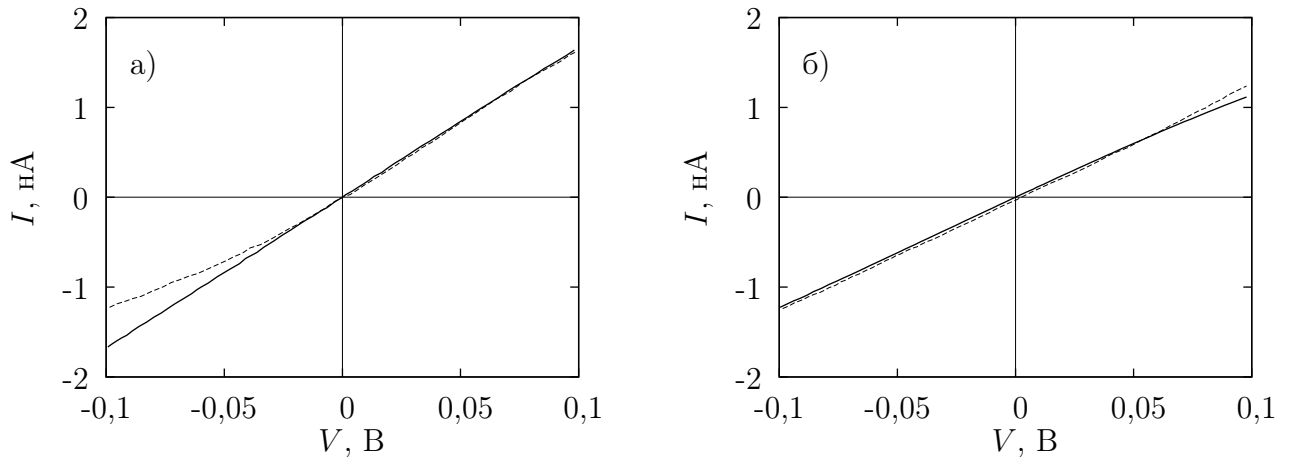


Рисунок 4.8 – ВАХ  $I(V)$  для нанокластеров золота. Сплошная линия — теоретическая зависимость, прерывистая — эксперимент [5] а)  $l = 3$  нм,  $H = 0.9$  нм,  $E_{f_{cluster}}^{rough} = 5.20$  эВ; б)  $l = 2 - 5$  нм,  $H = 0.5 - 0.9$  нм,  $E_{f_{cluster}}^{rough} = 5.25$  эВ. Для всех графиков  $\sqrt{\langle h^2 \rangle} = 0.2$  нм. Для расчетов были взяты результаты работ [202] (плотность состояний объемного Au) и [201] (плотность состояний объемного Pt)

Как видно из рис.4.8, предложенная модель качественно описывают экспериментальные данные. Однако, в связи с тем, что в (4.13) используется плотность состояний СТМ-иголки и золота, а экспериментальное измерение плотности состояний связано с определенными трудностями, получение количественных согласий с экспериментальными данными задача будущих исследований. Тем не менее, видно, что при получении зависимостей ВАХ нанокластеров золота  $I(V)$  были использованы лишь 3 параметра, характеризующие кластер (кроме собственно, материала нанокластера), а именно: высота кластера  $H$ , квадрат отклонения от средней величины шероховатости  $\langle h^2 \rangle$  и  $\left. \frac{\partial^2 F(x)}{\partial x^2} \right|_{x=0}$ . Таким образом, можно сделать предположение, что поведение ВАХ нанокластеров обладающие нерегулярной поверхностью может быть охарактеризовано всего лишь тремя параметрами.

Показано, что наличие огрубленной поверхности у наночастиц металлов приводит к увеличению флуктуации электронной плотности вблизи поверхности нанокластера, и изменению плотности состояний электронов проводимости. Получена зависимость величины сдвига энергии Ферми от высоты кластера и величин, характеризующих огрубленную поверхность. Разработанная теоретическая модель позволяет описать вольт-амперные характеристики нанокластеров, имеющих огрубленную поверхность.

## Глава 5

# Одномерные цепочки металлов

Проведенный анализ экспериментальных данных показал (см. главу 2), что, в зависимости от материала одномерной цепочки, экспериментально могут наблюдаться как только димеры [9], так и стабильные одномерные кластеры с количеством атомов  $N > 2$  [8, 124]. Причем, согласно экспериментальным данным, на стабильность и длину одномерных наночастиц значительное влияние оказывает внешняя сила, приложенная к концам наночастиц [8, 126, 154] (при формировании наночастицы с помощью вытягивания атомов металла иглой СТМ).

В данной главе представлена физическая модель, позволяющая в рамках одноэлектронного подхода объяснить стабильность и длину одномерных цепочек металлов, описывающая влияние электронной подсистемы на свойства одномерных цепочек металлов. Показано, что в зависимости от потенциала взаимодействия между атомами в одномерной системе возможно образование цепочек различной длины. В том случае, если характерная глубина потенциальной ямы межатомного взаимодействия не превышает определенной величины, в 1D-системе образуются цепочки с характерной длиной порядка нескольких ангстрем, в то время как увеличение глубины ямы приводит так же к возможности образования стабильных цепочек металлов большей длины. В данной главе будет показано, что влияние электрона на вероятность флуктуации плотности в одномерной системе приводит к увеличению радиуса корреляций и аналогу фазового перехода «газ-жидкость» в одномерной системе и позволяет объяснить стабильность и механические свойства одномерных цепочек металлов, наблюдающихся в экспериментах.

## 5.1 Длина одномерных цепочек металлов

Рассмотрим влияние электронной подсистемы на свойства одномерных цепочек металлов. Предположим, что цепочки металлов, наблюдаемые в экспериментах [151, 203, 204], являются реализацией возможных состояний одномерной статистической системы. Рассмотрим бесконечную одномерную систему. Образование кластера в одномерной системе есть результат возникновения связанного электронного состояния  $\Psi(x)$  в поле флуктуации плотности. Рассмотрим электрон в поле флуктуаций плотности одномерной системы частиц. Пусть  $\bar{n}$  — средняя плотность частиц в рассматриваемой системе, а  $n = n(x) = \sum_i \delta(x - x_i)$  — микроскопическая плотность. Тогда  $\delta n = \bar{n} - n$  — флуктуация плотности. Гамильтониан электрона в поле флуктуаций плотности будет иметь вид:

$$H = H[\Psi, \delta n] + H[\delta n], \quad (5.1)$$

где первое слагаемое (5.1) — часть гамильтониана, отвечающая взаимодействию электрона с флуктуацией плотности, а второе слагаемое (5.1), отвечающее собственно флуктуации плотности, представляет собой изменение свободной энергии системы частиц:

$$H[\Psi, \delta n] = \int \left( -\Psi^* \frac{\hbar^2}{2m} (\Delta \Psi) + \Psi^* U \Psi \right) dx; \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} H[\delta n] = F(n + \delta n) - F(n) &= \int \frac{\delta F}{\delta n} \Big|_{\bar{n}} \delta n dx + \frac{1}{2} \int \frac{\delta^2 F}{\delta n(x) \delta n(x')} \delta n(x) \delta n(x') dx dx' = \\ &= -\frac{1}{2} \int \beta^{-1}(x, x') \delta n(x) \delta n(x') dx dx', \end{aligned} \quad (5.3)$$

где  $\beta$  — функция отклика системы,  $\beta^{-1} = \frac{\delta^2 F}{\delta n(x) \delta n(x')}$ ,  $F$  — свободная энергия системы. Потенциальная энергия электрона в поле флуктуаций плотности  $U = \int V(x - x') dx \delta n$ . Будем предполагать одночастичный потенциал  $V$  локальным:  $V(x - x') = V_0 \delta(x - x')$ , тогда  $U = V_0 \delta n(x)$ . Это приближение, принимаемое при изучении рассеяния медленных частиц, справедливо, когда де-Бройлевская длина волны электрона много больше размера рассеивателя. Это условие выполняется, поскольку длина волны электрона порядка размера кластера, а кластер содержит много атомов ( $N \gg 1$ ).

Для равновесного состояния:

$$\frac{\delta H}{\delta(\delta n)} = 0. \quad (5.4)$$

Подставляя (5.1) в (5.4), получим

$$\begin{aligned} \int V_0 \Psi^*(x) \Psi(x) dx - \int \beta^{-1}(x, x') \delta n'(x') dx dx' &= 0; \\ \delta n'(x') &= \int \beta(x, x') V_0 \Psi^*(x) \Psi(x) dx. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Таким образом, из (5.2), (5.3), с учетом (5.5) получаем:

$$H_{eff}[\Psi] = H[\Psi]|_{\delta n'} = \int \left( -\Psi^* \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi \right) dx + \frac{1}{2} V_0 \int \beta(x, x') (\Psi^*(x) \Psi(x)) \times \\ \times (\Psi^*(x') \Psi(x')) dx dx'. \quad (5.6)$$

Функция отклика  $\beta(x, x')$  связана с корреляционной функцией  $\nu(x, x')$  флуктуационно-диссипативной теоремой [175]:

$$n^2 \nu(x, x') = -\delta(x - x') n - T \beta(x, x'), \quad (5.7)$$

или, в  $k$  — представлении,

$$\beta(k) = -\frac{n}{T} [1 + n\nu(k)]. \quad (5.8)$$

Для упрощения воспользуемся локальным приближением (что соответствует длинноволновому приближению ( $k \rightarrow 0$ )) [163]:

$$\beta(k) = -\frac{n}{T} [1 + n\nu(k) + n\nu_{cor}(k) - n\nu_{cor}(k)] = -\frac{n}{T} [1 + n\nu_{cor}(k)] - \\ -\frac{n}{T} [n\nu(k) - n\nu_{cor}(k)] \approx -\frac{n}{T} [1 + n\nu_{cor}(0)] - \frac{n}{T} [n\nu(0) - n\nu_{cor}(0)] \delta(k) \frac{1}{a}, \quad (5.9)$$

здесь и далее индекс *cor* — соответствует величинам, вычисленным для системы частиц с взаимодействием типа «твердые шары», величины без индекса соответствуют вычисленным для системы частиц с полным взаимодействием. Функция отклика  $\beta_{k=0}$  связана с сжимаемостью соотношением [168]:

$$\left. \frac{\partial p}{\partial n} \right|_{cor} = n \beta_{k=0}^{-1} = -T [1 + n\nu_{cor}(0)]^{-1}. \quad (5.10)$$

В (5.10) перейдем от плотности  $n$  к степени заполнения  $\theta$ ,  $\theta = na$  — степень заполнения в одномерной системе:

$$\frac{1}{a} \left. \frac{\partial p}{\partial \theta} \right|_{cor} = -T [1 + n\nu_{cor}(0)]^{-1}. \quad (5.11)$$

Сжимаемость  $\left. \frac{\partial \theta}{\partial p} \right|_{cor}$ , где  $p$  — одномерное давление, для взаимодействия типа «твердые шары» может быть получена из уравнения состояния одномерного газа, которое может быть найдено из соотношений [205]:

$$\frac{1}{n} + T \frac{\partial}{\partial p} \ln(\varphi(p, T)) = 0 \\ \varphi(p, T) = \int_0^\infty dx \exp\left(-\frac{px + \Phi(x)}{T}\right), \quad (5.12)$$

где  $\Phi(x)$  — потенциал взаимодействия между атомами. Таким образом, уравнение состояния  $p(\theta, T)$  и восприимчивость  $\left. \frac{\partial \theta}{\partial p} \right|_{cor}$  одномерного газа частиц для взаимодействия типа

«твердые шары» будет иметь вид:

$$p = \frac{T}{a} \frac{\theta}{1-\theta}, \quad \left. \frac{\partial \theta}{\partial p} \right|_{cor} = \frac{(1-\theta)^2}{T} a, \quad (5.13)$$

где  $a$  — радиус частицы, из (5.8) и (5.11) и (5.13) для  $\beta(k)$  получаем:

$$\beta(k) = \frac{\theta}{aT} (1-\theta)^2 - \frac{\theta}{Ta^3} \left( T \frac{\partial \theta}{\partial p} - a(1-\theta)^2 \right) \delta(k). \quad (5.14)$$

Восприимчивость системы взаимодействующих частиц  $\frac{\partial \theta}{\partial p}$  найдем в приближении взаимодействия типа «прямоугольная яма»:

$$\Phi(x) = \begin{cases} \infty, & x \leq a \\ -\varepsilon, & a < x \leq a + R \\ 0, & x > a + R \end{cases}. \quad (5.15)$$

Здесь  $\varepsilon$  — глубина ямы,  $a$  — радиус частицы  $R$  — ширина ямы. В этом случае восприимчивость  $\frac{\partial \theta}{\partial p}$  может быть найдена из уравнения состояния для одномерного газа [206]:

$$p_{1D} \sigma \left( \frac{1}{\theta} - 1 \right) = T - p_{1D} R \left[ \frac{\exp(\beta p_{1D} R)}{1 - \exp(-\varepsilon/T)} - 1 \right]^{-1}, \quad (5.16)$$

где  $p_{1D} = \frac{pa}{T}$  — безразмерное одномерное давление. Таким образом, с учетом (5.14), из (5.6) для эффективного гамильтониана  $H_{eff}$  получим:

$$H_{eff}[\Psi] = \int \left( -\Psi^* \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi \right) dx - \frac{V_0^2 \lambda}{4\pi T} \int |\Psi|^4 dx - \frac{V_0^2 \alpha}{4\pi T} \left( \int |\Psi|^2 dx \right)^2, \quad (5.17)$$

здесь  $\lambda = \frac{\theta(1-\theta)^2}{a}$ ,  $\alpha = \frac{\theta}{a^3} \left[ T \frac{\partial \theta}{\partial p} - a(1-\theta)^2 \right]$ .

Зная эффективный гамильтониан электрона в поле флуктуации плотности (5.17), получим уравнение Шредингера:

$$\Delta \Psi = -\frac{m V_0^2 \lambda}{\hbar^2 T} \Psi^3 - \left( \frac{m V_0^2 \alpha}{\hbar^2 2\pi T} + E \frac{m}{\hbar^2} \right) \Psi. \quad (5.18)$$

Для такого уравнения есть термин «нелинейное уравнение Шредингера». Показано [207], что одним из решений подобного нелинейного уравнения будет является решение вида  $\Psi(x) = A/\text{ch}(Bx)$ , где  $A$  и  $B$  — константы,  $B$  имеет смысл обратного характерного размера солитона. Таким образом, в нашем случае решением будет являться:

$$\Psi(x) = \frac{V_0}{\hbar} \left[ \frac{\sqrt{2\pi m}}{8Ta} \theta(1-\theta)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\text{ch} \left( \frac{\sqrt{2\pi m} V_0^2 \theta}{4 \hbar^2 T a} (1-\theta)^2 x \right)}, \quad (5.19)$$

где амплитуда солитона  $A$ :

$$A = \frac{V_0}{\hbar} \left[ \frac{\sqrt{2\pi m}}{8Ta} \theta(1-\theta)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (5.20)$$

а обратный характерный размер солитона  $B$ :

$$B = \frac{\sqrt{2\pi}}{4} \frac{mV_0^2}{\hbar^2 T} \frac{\theta}{a} (1 - \theta)^2. \quad (5.21)$$

Следует отметить, что зависимость (5.21) связывает макроскопический параметр системы - степень заполнения  $\theta$  с длиной одномерного кластера. Зависимость (5.21) имеет максимальное значение при  $\theta = 1/3$ , что соответствует минимальной длине цепочки  $L_{min} = 1/B = \left(\sqrt{2\pi} \frac{mV_0^2}{\hbar^2 T} \frac{1}{27}\right)^{-1}$ . На рис. 5.1 представлена зависимость обратной характерной длины солитона. Как можно видеть, зависимость (5.21) позволяет оценить параметр взаимодействия  $V_0$ , положив  $L_{min}$  равное длине цепочки, состоящей из двух атомов — димеру.

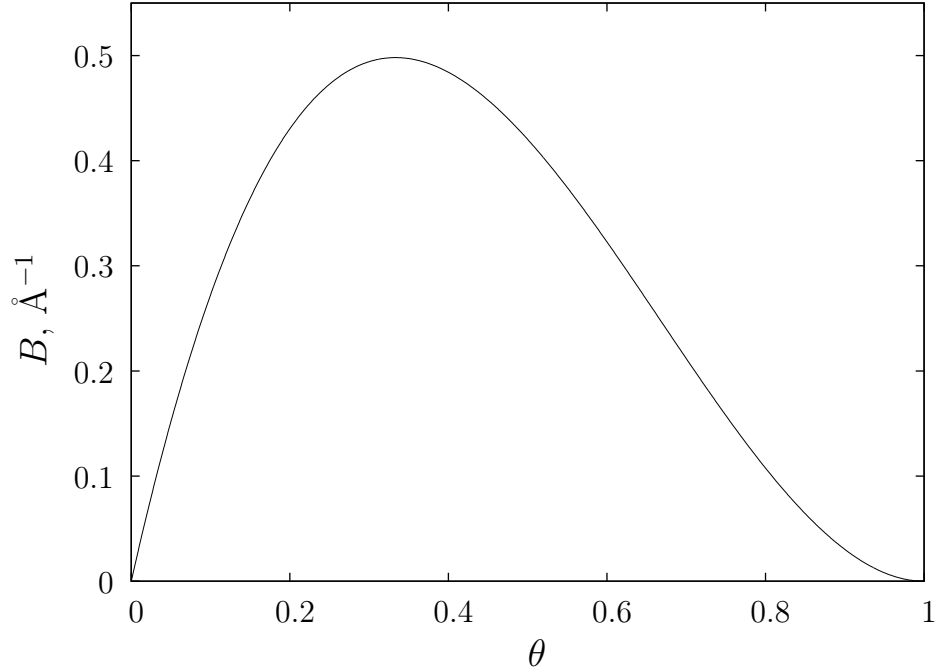


Рисунок 5.1 – Зависимость обратного характерного размера солитона  $B(\theta) = 1/L(\theta)$  от степени заполнения в одномерной системе

Зная волновую функцию электрона, можно найти энергию электрона в зависимости от степени заполнения  $\theta$  одномерной системы частиц. С учетом (5.19) получим, что энергия электрона будет иметь вид:

$$E = -\sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{V_0^2}{T a^3} \theta \left( T \frac{\partial \theta}{\partial p} - a(1 - \theta)^2 \right) - \frac{\pi}{16} \frac{mV_0^4}{\hbar^2 T^2 a^2} \theta^2 (1 - \theta)^4, \quad (5.22)$$

Величину  $\frac{\partial \theta}{\partial p}$  в приближении взаимодействия типа «прямоугольная яма» можно получить из (5.13). Оценив энергию межатомного взаимодействия по теплоте испарения, получим для золота и серебра, соответственно  $\varepsilon_{Au} = 0.27$  эВ и  $\varepsilon_{Ag} = 0.21$  эВ. В таком случае,

зависимость энергии электрона  $E$  от степени заполнения одномерной системы  $\theta$  при различных значениях глубины потенциальной ямы взаимодействия атомов представлена на рис. 5.2.

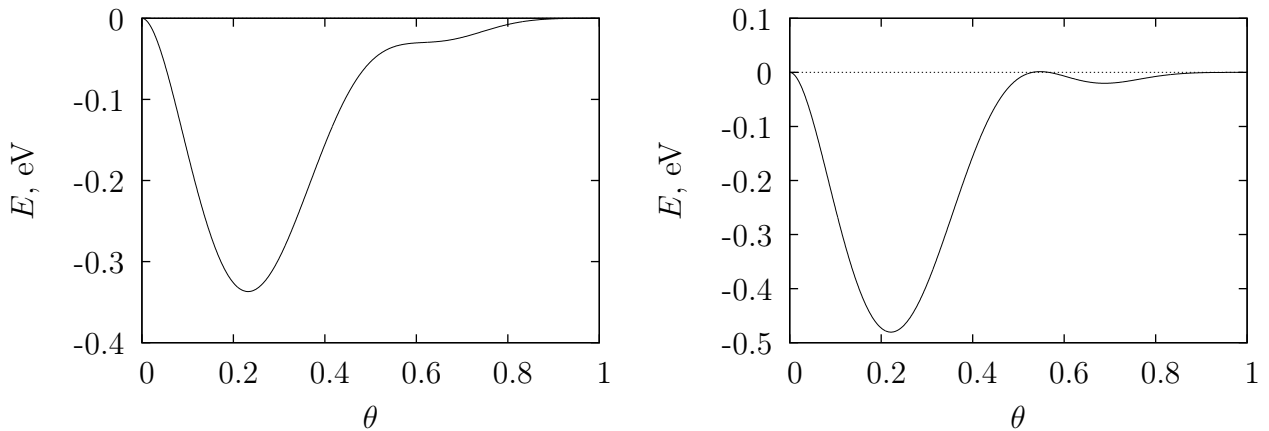


Рисунок 5.2 – Зависимость энергии электрона от степени заполнения одномерной системы  $\theta$  при различных значениях глубины потенциальной ямы взаимодействия атомов  $\varepsilon_{\text{Ag}} = 0.21$  эВ (а) и  $\varepsilon_{\text{Au}} = 0.27$  эВ (б) при комнатной температуре. Параметр  $V_0$  взаимодействия электрона с атомом выбран так, чтобы  $L_{\min} = 2a$  (см. (5.21))

Как можно видеть из рис. 5.2, при малой глубине потенциальной ямы взаимодействия атомов  $\varepsilon = 0.21$  эВ, зависимость энергии электрона от степени заполнения имеет один минимум при  $\theta \simeq 0.22$  (см. рис. 5.2(а)), что отвечает одному наиболее вероятному состоянию электрона при любом значении величины степени заполнения  $\theta$ . При увеличении же глубины потенциальной ямы  $\varepsilon = 0.27$  эВ, в зависимости энергии электрона от степени заполнения появляется второй минимум при  $\theta \simeq 0.68$  (см. рис. 5.2(а)), таким образом при увеличении энергии взаимодействия атомов имеется два наиболее вероятных состояний электрона, соответствующие различным  $\theta$ . Отметим, что рамках нашего предположения, в условиях реального эксперимента, при формировании 1D-цепочек путем вытягивания атомов металла с помощью иглы туннельного микроскопа происходит искусственное создание флуктуаций плотности (кластеров). Таким образом, параметр степени заполнения 1D-системы  $\theta$ , используемый выше, является модельным параметром, не регистрируемым экспериментально. В то же время, величина  $\theta$  связана с длиной  $L$  солитона, а, следовательно, и длиной 1D-цепочек – кластеров, формирующихся в ходе экспериментов [8, 126] (см. (5.21)). Зная связь характерной длины солитона  $1/B$  со степенью заполнения одномерной системы  $\theta$  (5.21), из (5.22) можно найти зависимость энергии электрона от характерной длины солитона  $E(1/B) = E(L)$  (см. рис. 5.3).



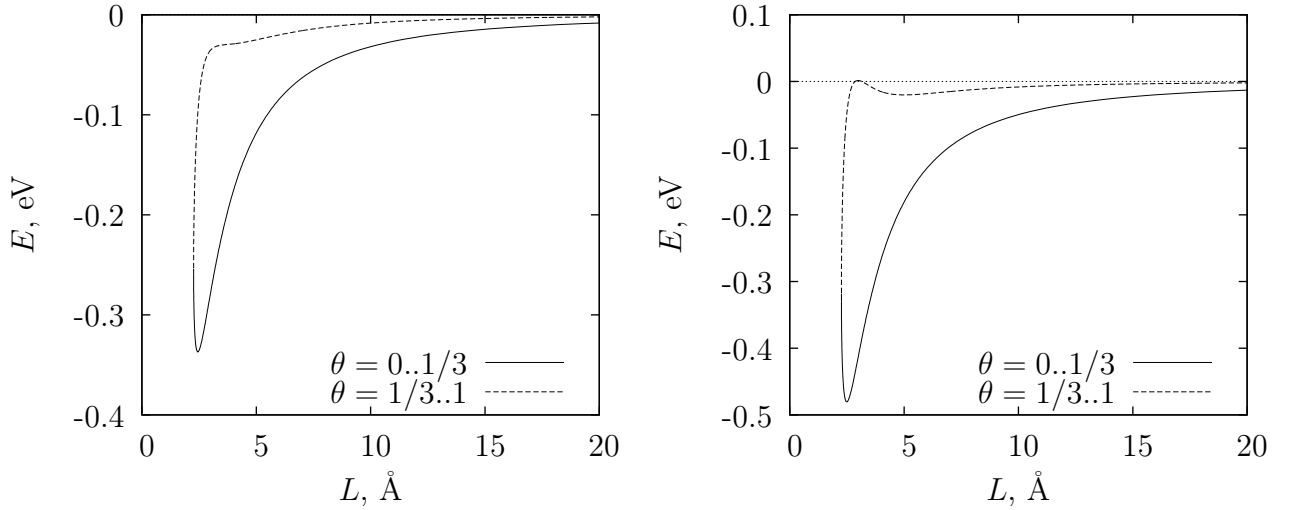


Рисунок 5.3 – Зависимость энергии электрона от характерной длины солитона  $L$  при различных значениях глубины потенциальной ямы взаимодействия атомов  $\varepsilon_{\text{Ag}} = 0.21$  эВ (а) и  $\varepsilon_{\text{Au}} = 0.27$  эВ (б) при комнатной температуре. Параметр  $V_0$  взаимодействия электрона с атомом выбран так, чтобы  $L_{\min} = 2a$  (см. (5.21))

Как можно видеть из рисунка 5.3(б), при глубине потенциальной ямы взаимодействия атомов  $\varepsilon_{\text{Au}} = 0.27$  эВ имеются два минимума энергии электрона при  $L \simeq 2.5, 6$  Å, соответствующие различным диапазонам  $\theta$ . Подобное поведение можно объяснить следующим образом. При  $\theta = 0 \div 1/3$  наиболее вероятным является образование цепочек длиной  $L \simeq 2.5$  Å. С увеличением же степени заполнения  $\theta > 1/3$  система переходит в новое состояние с образованием цепочек длиной  $L \simeq 6$  Å.

Получим вероятность образования цепочек длиной  $L$ . Величина  $\exp(-E(L)/T)$  — есть вклад в плотность вероятности образования цепочки с характерным размером  $L$  за счет взаимодействия электрона с флуктуацией плотности. Для того, чтобы получить вероятность образования цепочки длиной  $L$  необходимо дополнительно учесть вероятность образования флуктуации плотности в одномерной системе. Таким образом, плотность вероятности образования цепочки с характерным размером  $L$  будет иметь вид:

$$f = \exp\left(\frac{-E(L)}{T}\right) w_L, \quad (5.23)$$

где  $w_L$  — вероятность найти в одномерной системе невзаимодействующих частиц цепочку длиной  $L$ .  $w_L$  определим следующим образом. Известно [166], что вероятность того, что на длине  $L$  будет находиться всего  $N$  атомов дается формулой Пуассона:

$$w_N = \frac{\bar{n}^N \exp(-\bar{n})}{N!}, \quad (5.24)$$

где  $\bar{n} = \frac{N_0}{L_0}L = \frac{\theta}{2a}L$  — среднее значение числа частиц на длине  $L$ ,  $N_0$  — число частиц в системе,  $L_0$  — длина системы,  $N$  — число частиц в цепочке. Полагая, что в цепочке длиной  $L$  содержится  $N$  частиц при плотности частиц  $\theta' = 1$ , получим  $N = \frac{L}{2a}$ . Таким образом, вероятность флуктуационного образования цепочки из  $N$  частиц будет выглядеть следующим образом:

$$w_N = \frac{(\theta N)^N \exp(-\theta N)}{N!}. \quad (5.25)$$

Имея в виду вышеозначенную связь числа частиц с длиной цепочки, получим:

$$w_L = \frac{\left(\frac{\theta L}{2a}\right)^{\frac{L}{2a}} \exp\left(-\frac{\theta L}{2a}\right)}{\left(\frac{L}{2a}\right)!}. \quad (5.26)$$

Таким образом, плотность вероятности образования цепочки длиной  $L$  в одномерной системе будет выглядеть следующим образом:

$$f = \exp\left(\frac{-E(L)}{T}\right) \frac{\left(\frac{\theta(L)L}{2a}\right)^{\frac{L}{2a}} \exp\left(-\frac{\theta(L)L}{2a}\right)}{\left(\frac{L}{2a}\right)!}, \quad (5.27)$$

где зависимость  $\theta(L) = \theta(1/B)$  описывается выражением (5.21).

На рис. 5.4 представлены зависимости плотности вероятности образования цепочек длиной  $L$  при глубине потенциальной ямы взаимодействия атомов  $\varepsilon = 0.27$  эВ (рис. 5.4(а), (б)) и  $\varepsilon = 0.21$  эВ.

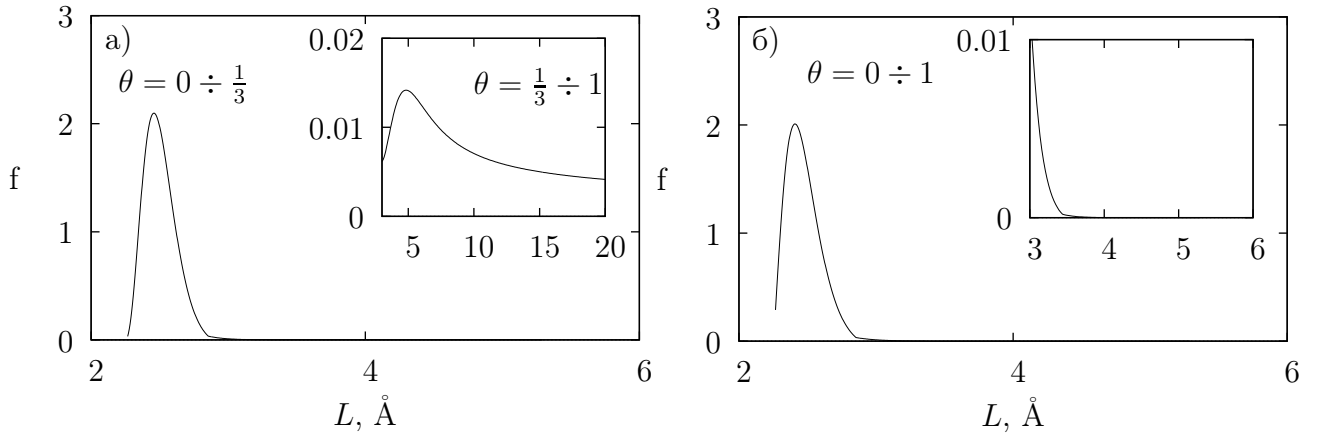


Рисунок 5.4 – Зависимость плотности функции распределения от длины цепочки  $L$  при значении глубины потенциальной ямы взаимодействия атомов  $\varepsilon_{Au} = 0.27$  эВ,  $\theta = 0 \div \frac{1}{3}$ (а),  $\theta = \frac{1}{3} \div 1$ (б), при  $\varepsilon_{Ag} = 0.21$  эВ,  $\theta = 0 \div 1$ (в)

Как можно видеть из рис. 5.4, при значении глубины потенциальной ямы взаимодействия атомов  $\varepsilon_{Ag} = 0.21$  эВ (соответствующей системе атомов серебра), при любой плотности  $\theta = 0 \div 1$  в одномерной системе энергетически выгодным и, следовательно,

наиболее вероятным является образование димеров — цепочек, состоящих из двух атомов, тогда как при увеличении глубины ямы до  $\varepsilon_{Au} = 0.27$  эВ (соответствующей системе атомов золота) появляется дополнительный пик плотности функции распределения, отвечающий образованию цепочек с  $N > 2$  на плотностях  $\theta = 1/3 \div 1$ . Это означает, что при образовании кластера в одномерной системе в зависимости от энергии взаимодействия между атомами материала кластера возможно образование как только димеров при одной плотности в системе, так и кластеров с двумя различными длинами при различных плотностях одномерной системы. Как можно видеть из рис. 5.4, в случае больших энергий взаимодействия между атомами материала кластера образование димера является энергетически намного более выгодным процессом, чем образование кластера с  $N > 2$ , что расходится с экспериментальными данными [9, 125, 208]. Данное расхождение, вероятно, связано с тем, что при рассмотрении локализации электрона на флуктуации плотности не учитывалось влияние электрона на вероятность образования флуктуации, связанное с локальной перестройкой плотности в одномерной системе частиц вблизи электрона.

Формально это явление можно описать с помощью локальной перестройки парного коррелятора среды вблизи электрона. Оценим влияние электрона на вероятность флуктуации плотности. Для этого в (5.3) учтем, что свободная энергия  $F = F_0 + F_{a-a} + F_{e-a}$ , где  $F_0$  — свободная энергия системы невзаимодействующих частиц,  $F_{a-a}$  — свободная энергия частиц с учетом взаимодействия,  $F_{e-a}$  — свободная энергия системы, возникающая за счет влияния электрона на вероятность образования флуктуации плотности,  $F_{e-a} = g \int \Psi \Psi^* U_{\text{деф}} dx$  [200], где  $g$  — константа электрон-фононного взаимодействия,  $U_{\text{деф}}$  — деформационный потенциал. Из (5.3) с учетом вышесказанного получим видоизмененное уравнение Дайсона [209] для функции отклика 1D системы с учетом влияния электрона на вероятность флуктуации плотности  $\beta'$ :

$$\beta'(k)^{-1} = \beta_0^{-1} - R(k) - \Pi(k) = \beta(k)^{-1} - \Pi(k), \quad (5.28)$$

где  $\beta_0^{-1} = \frac{\delta^2 F_0}{\delta n(x) \delta n(x')}$ ,  $R = \frac{\delta^2 F_{a-a}}{\delta n(x) \delta n(x')}$  — эффективное взаимодействие,  $\beta$  — функция отклика (5.14),  $\Pi = \frac{\delta^2 F_{e-a}}{\delta n(x) \delta n(x')}$  — поляризационный оператор, в случае одномерной системы,  $\Pi = \frac{mg^2}{\pi k} \ln \left[ \frac{(k^2/2 - kp_0)^2}{(k^2/2 + kp_0)^2} \right]$  [200], где  $p_0$  — импульс Ферми. Выражая энергию Ферми через электронную плотность и положив, что на каждый атом в системе приходится один электрон, получим  $p_0 = \frac{\pi\theta}{a}$ . Зная функцию отклика системы (5.28), а так же учитывая связь функции отклика с парной корреляционной функцией  $\nu$ :  $\beta' = -\frac{\theta}{\sigma T} \left( 1 + \frac{\theta\nu'(k)}{\sigma} \right)$ , можно найти парную функцию распределения одномерной системы с учетом влияния электрона на вероятность образования флуктуации плотности  $g'(k) = \nu'(k) + \delta(k)$ . На

рис. 5.5 представлены зависимости парной функции распределения от координаты для частиц с парным взаимодействием типа «прямоугольная яма» (5.15) с учетом влияния электрона на флуктуацию плотности  $g'(x)$  и без учета влияния электрона на флуктуацию плотности  $g(x)$ . Как можно видеть, влияние электронов эффективно увеличивает радиус корреляции, приводя к увеличению вероятности обнаружить атомы на больших расстояниях друг относительно друга.

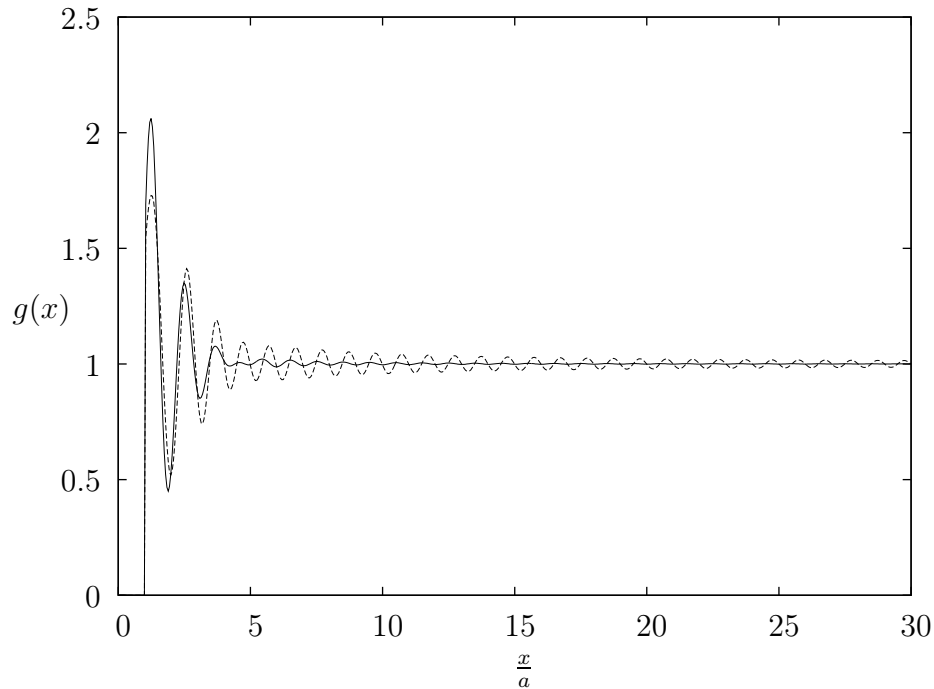


Рисунок 5.5 – Характерные графики зависимости парного распределения  $g(x)$  от координаты. Сплошная линия — без учета влияния электрона на вероятность образования флуктуации плотности, пунктирная линия — с учетом влияния электрона на вероятность образования флуктуации плотности

Оценим, как изменится зависимость  $p(\theta)$  с учетом влияния электрона на вероятность образования флуктуации плотности. Имея в виду, что электрон эффективно изменяет потенциал взаимодействия между атомами, качественно учтем влияние электрона на вероятность образования флуктуации плотности внося поправку в потенциал взаимодействия между атомами в одномерной системе (5.15) [210]. В первом приближении будем иметь:

$$\Phi(x) = \left\{ \begin{array}{ll} \infty, & x \leq a \\ -\varepsilon - V_0 |\Psi|_{x=0}^2, & a < x \leq a + R \\ 0, & x > a + R \end{array} \right\}, \quad (5.29)$$

где  $\Psi$  — волновая функция электрона, вычисленная по (5.19). На рис. 5.6–5.8, представлены зависимости  $p(\theta)$  полученные без учета влияния электрона на вероятность образо-

вания флуктуации 5.6 а также с учетом влияния электрона на вероятность образования флуктуации, полученные из (5.29), (5.19) и (5.16). Видно, что в случае потенциала взаимодействия между атомами типа «прямоугольная яма» без учета влияния электрона, зависимость  $p(\theta)$  монотонно возрастает с увеличением степени заполнения  $\theta$  при любой температуре  $T$  в системе (см. рис. 5.6). Производная  $\partial p/\partial\theta$  нигде не обращается в ноль, таким образом, одномерная система в этом случае всегда находится в «надкритической» области, и все  $p - \theta - T$  -пространство соответствует единой фазе. Однако, при изменении потенциала взаимодействия между атомами за счет наличия электронов (5.29), при определенных значениях параметра взаимодействия  $V_0$ , зависимость  $p(\theta)$  приобретает немонотонный характер (см. рис. 5.7) при низких температурах  $T/T_0 \sim 1$  ( $T_0$  — комнатная температура), тогда как при увеличении температуры  $T/T_0 > 3$  (рисунок. 5.8, характер поведения зависимости  $p(\theta)$  становится аналогичным 5.6, проявляя таким образом поведение, схожее поведению уравнения состояния  $P(V)$  при описании газа взаимодействующих частиц в трехмерном случае. В таком случае, при низких температурах  $T/T_0 \sim 1$ , можно говорить об аналоге фазового перехода «газ-жидкость» в одномерной системе взаимодействующих частиц с учетом влияния электронов. Данный эффект возникает в одномерной системе за счет влияния электрона на вероятность флуктуации плотности, связанное с локальной перестройкой плотности вблизи электрона. Флуктуации плотности, образующиеся в 1D-системе, стабилизируются электронной подсистемой, приводя к образованию устойчивых одномерных кластеров — 1D-цепочек металлов. Отметим, что существование фазового перехода в рассматриваемой одномерной системе согласуется с работой М.Каца и Г.Е. Уленбека [211], где было точно показано существование фазового перехода в одномерных системах со слабыми дальнедействующими силами.

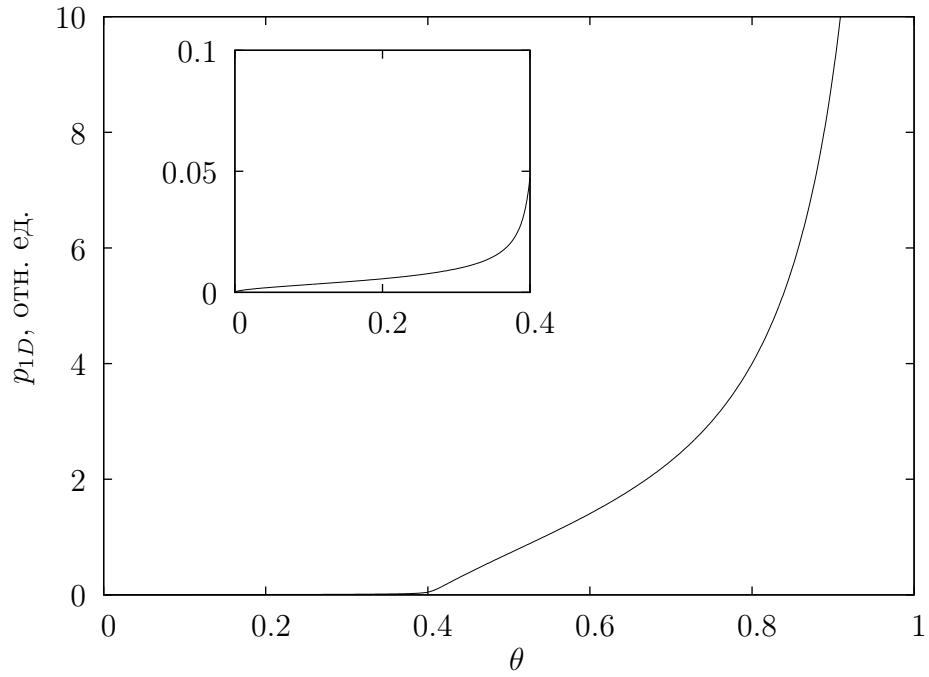


Рисунок 5.6 – Характерная зависимость давления в одномерной системе от степени заполнения  $p(\theta)$  (5.16) без учета влияния электрона на вероятность флуктуации плотности

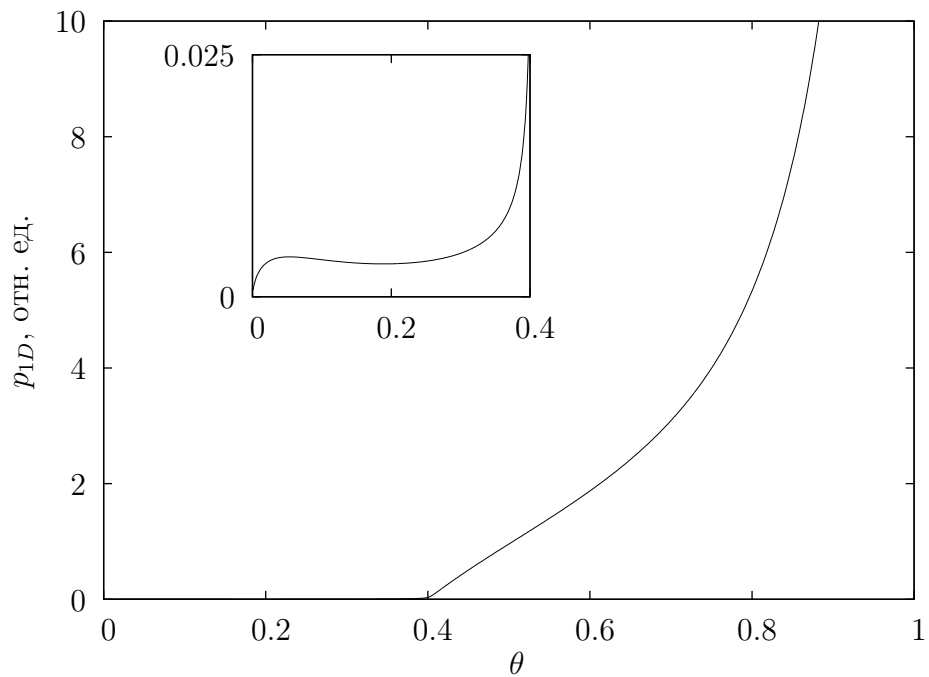


Рисунок 5.7 – Зависимость давления в одномерной системе от степени заполнения  $p(\theta)$  с учетом влияния электронов на вероятность образования флуктуации плотности.

$$T/T_0 = 1$$

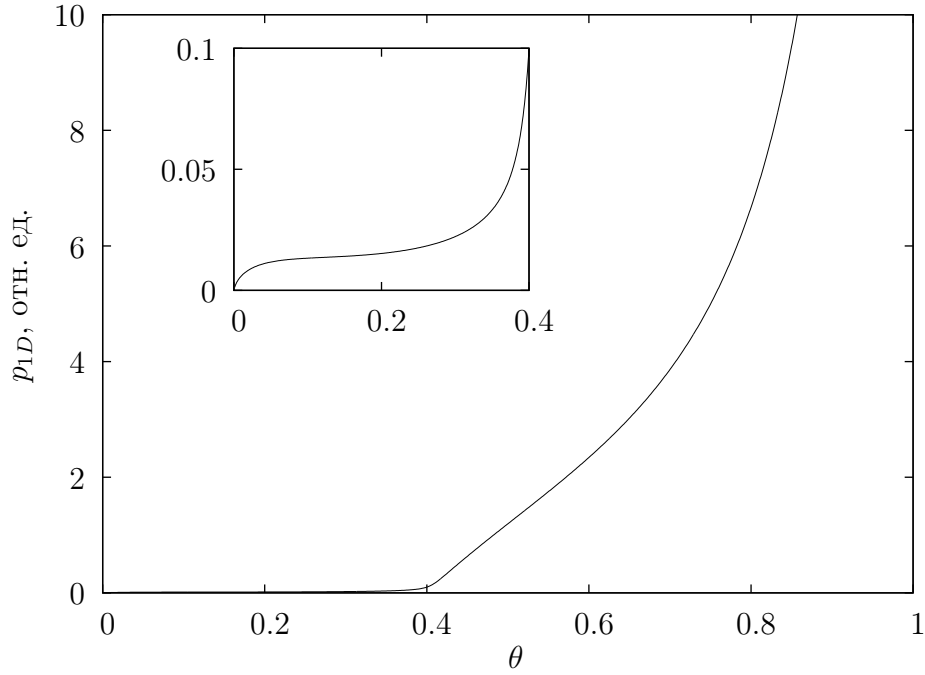


Рисунок 5.8 – Зависимость давления в одномерной системе от степени заполнения  $p(\theta)$  с учетом влияния электронов на вероятность образования флуктуации плотности.

$$T/T_0 = 3$$

Отметим, что учет влияния электронов на вероятность образования флуктуации плотности, очевидно, должен привести так же и к изменению вида функции распределения 1D-цепочек по размерам (5.27). Рассмотрим изменение зависимости энергии электрона от длины 1D-цепочки. Для нахождения зависимости энергии электрона от длины  $E(L)$  с учетом влияния электрона на флуктуацию плотности необходимо точно учитывать измененную  $\beta'(k)$  (5.28) при вычислении  $\Psi(\theta)$  (см. (5.6) – (5.22)). Для простоты, увеличение радиуса корреляций можно рассматривать как эффективное увеличение радиуса взаимодействия  $R$  между атомами в одномерной системе (см. (5.15)). В таком случае, проанализируем поведение энергии электрона  $E(L)$  от характерной длины солитона (5.22) при увеличении радиуса взаимодействия  $R$ .

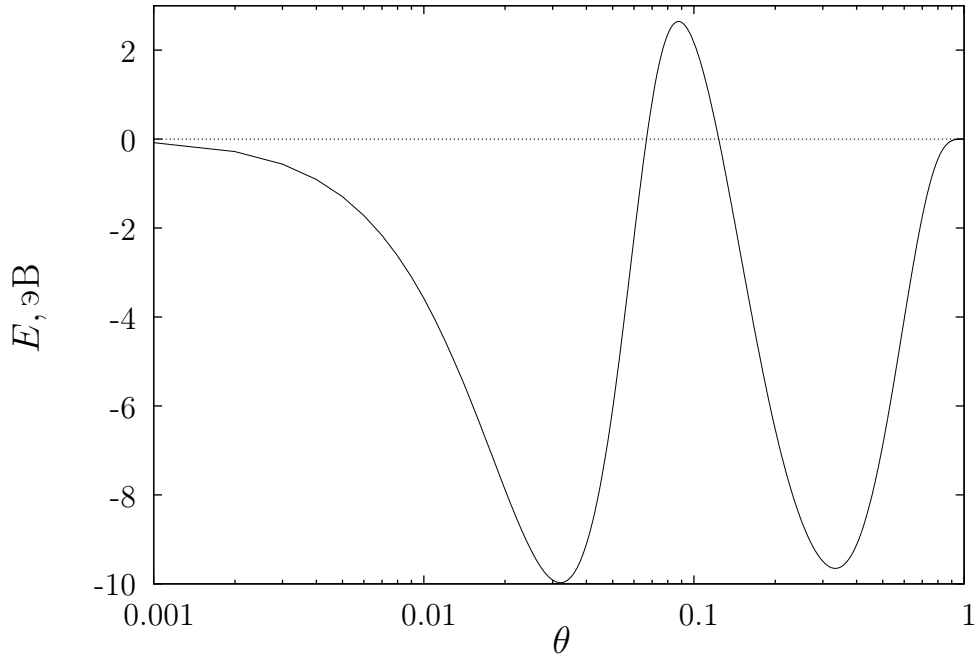


Рисунок 5.9 – Характерная зависимость энергии электрона от степени заполнения  $\theta$  в одномерной системе с учетом влияния электрона на вероятность образования флуктуации плотности при  $R = 30a$

На рис. 5.9 представлена зависимость энергии электрона  $E(\theta)$  от степени заполнения, рассчитанная по (5.22) с учетом эффективного увеличения радиуса взаимодействия  $R = 30a$  в модели взаимодействия типа «прямоугольная яма» (5.15) за счет влияния электрона на вероятность образования флуктуации плотности в одномерной системе. Можно заметить следующее изменение  $E(\theta)$  (ср. рис. 5.2б), рис. 5.9): оба минимума смещаются в область малых  $\theta$ , причем левый минимум с ростом  $R$  смещается к  $\theta = 0$  и, следовательно, описывает образование цепочек с числом частиц  $N > 2$  в соответствии с (5.21), тогда как правый минимум смещается к величине степени заполнения  $\theta = 1/3$ , отвечающей за образование цепочек наименьшей длины — димеров. Подобное изменение энергии электрона, очевидно, приведет к изменению функции распределения одномерных цепочек по размерам (5.27). Измененная зависимость плотности функции распределения 1D-цепочек от их длины с учетом влияния электрона на вероятность флуктуации плотности приведена на рисунке 5.10.



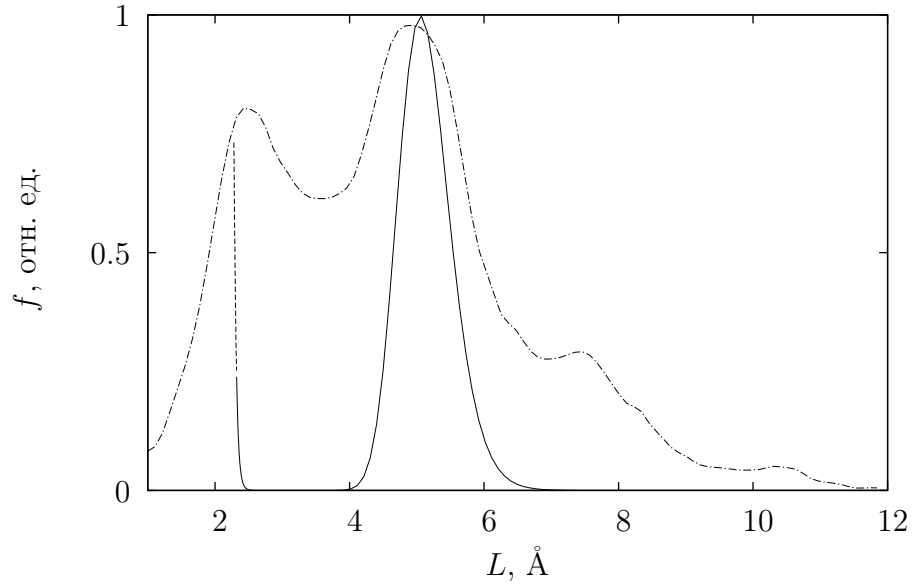


Рисунок 5.10 – Зависимость плотности функции распределения от длины цепочки  $L$ , рассчитанная с учетом влияния электрона на вероятность флуктуации плотности при  $R = 30a$  (сплошная кривая), пунктирная линия — гистограмма длин 1D-цепочек [125]

Из рис. 5.10 видно, что расчетная зависимость имеет два пика, соответствующие образованию димеров (малые  $L$ ) и образованию одномерных цепочек с числом атомов  $N > 2$ , что соответствует экспериментально наблюдаемым данным [125, 208]. Теоретическая зависимость обрывается на малых длинах  $L \sim 2.5 \text{ \AA}$ , что соответствует образованию одномерной цепочки, состоящей из двух атомов — димеру. Напомним, что минимальная длина цепочки была выбрана вручную из уравнения на обратный характерный размер цепочки (5.21). Существование на экспериментальной гистограмме длин одномерных цепочек с  $L < 2.5 \text{ \AA}$  связано с особенностями проведения эксперимента [125, 208]. Отметим, что для получения распределения одномерных цепочек по размерам была использована оценка влияния электрона на вероятность флуктуации плотности. Для получения количественного согласия с экспериментальными данными необходимо точно учитывать влияние электрона на вероятность флуктуации плотности (5.28) и решать соответствующее уравнение Шредингера.

Таким образом, проведенная оценка влияния электрона на вероятность образования флуктуации плотности показала, что в одномерной системе возрастает радиус корреляций за счет наличия электронной подсистемы, что может приводить к образованию электронных состояний, отвечающих образованию в 1D-системе одномерных цепочек определенных размеров. В рамках нашего модели, наблюдаемые в опытах цепочки атомов различных металлов могут быть рассмотрены как искусственное создание флуктуаций

плотности (кластеров) в 1D-системе, таким образом, проведенное выше описание свойств одномерных цепочек позволяет описать стабильность и распределение цепочек по длинам, соответствующее экспериментальным данным [124, 125, 208, 212].

Затронем также вопрос характерных времен в данной системе. Очевидно, что флуктуация плотности имеет конечное время жизни. Для возникновения стабильной цепочки за время жизни флуктуации электрон должен успеть занять соответствующий уровень энергии (рис. 5.9). Время такой перестройки электронного состояния имеет порядок  $\tau_e \sim \hbar/E$ . Характерное время жизни флуктуации из  $N$  частиц длиной  $L$  в одномерном газе  $\tau_N \sim \frac{L\theta}{N \cdot 2a} \tau_0$ , где  $\tau_0$  — время свободного пробега частицы в одномерном газе. Считая, что образованная цепочка имеет локальную плотность  $\theta' = 1$ , то есть  $L/N = 2a$ , а также имея в виду, что  $\tau_0 = l/v$ , где  $l = 2a/\theta$ ,  $v \sim \sqrt{kT/m}$  — длина свободного пробега и средняя скорость частицы, при комнатной температуре и энергии электрона  $E \sim 1$  эВ, получим, что  $\tau_e \sim 6 \cdot 10^{-13}$  с,  $\tau_N \sim 4 \cdot 10^{-12}$  с. Таким образом,  $\tau_e \ll \tau_N$ , и электрон действительно успевает занять уровни энергии, соответствующие образованию стабильных цепочек с определенными длинами.

## 5.2 Устойчивость одномерных цепочек металлов

Формирование золотых цепочек в опытах [8, 126] соответствует условиям, в которых к концам золотой цепочки прикладывалась определенная сила. Эта сила возникает при вытягивании цепочки из объемного золота с помощью иглы сканирующего туннельного микроскопа [8, 126] или из-за изменения растягивающего напряжения при формировании цепочки травлением пленки золота электронным пучком [118]. Как было показано выше, атомные цепочки конечной длины находятся под воздействием двух типов сил: сил, отвечающих эффективному отталкиванию атомов друг от друга вследствие их движения (слагаемое  $\frac{v_{1D}\sigma}{\theta}$  в (5.16)) и сил, отвечающих их взаимному притяжению, определяемому потенциалом взаимодействия атомов друг с другом (слагаемое  $p_{1D}^v = p_{1D}R \left[ \frac{\exp(\beta p_{1D}R)}{1 - \exp(1 - \varepsilon/T)} - 1 \right]^{-1} + p_{1D}\sigma$ , см. (5.16)). Величина силы притяжения зависит как от глубины потенциальной ямы  $\varepsilon$  так и от радиуса действия потенциала  $R$ . Как было показано, учет влияния электронов на флуктуацию плотности можно эффективно рассматривать как увеличение эффективного радиуса притяжения  $R$ . Увеличение радиуса действия потенциала  $R$ , в соответствии с рассуждениями, приведенными выше (см. рис. 5.6-5.8), приводит к появлению «петли» на диаграмме  $p(\theta)$ . Оценим, в соответствии с работой [211], величину силы взаимного притяжения атомов в цепочке в Ван дер Ва-

альсовском приближении как:  $p_{1D}^v \simeq -\frac{N^2}{L^2}\varepsilon R$  [166]. Таким образом устойчивый кластер в 1D-системе оказывается в сжатом состоянии. При этом величина сжатия  $|p_{1D}^v| \sim \frac{N^2}{L^2}\varepsilon R$ . В условиях эксперимента, при формировании одномерной цепочки путем вытягивания атомов золота с помощью иглы туннельного микроскопа [8, 126], наличие сжатия может приводить к потере устойчивости кластера в поперечном направлении и образованию его зигзагообразных конфигураций [213] либо разрыву. Поэтому для образования цепочки к ее концам необходимо приложить внешнюю силу для компенсации сжатия  $|p_{1D}^v|$ . Наличие внешней силы соответствует возникновению одномерного давления  $p_{1D} = -\frac{\partial F}{\partial L}$ , где  $F$  — свободная энергия одномерной цепочки. Оценим минимальные длины устойчивых цепочек и силу, необходимую для их образования. Для этого заметим, что если рассматривать цепочку как стержень длиной  $L$  и радиусом равным атомному радиусу  $\sigma$ , то такой стержень теряет устойчивость при его сжатии с силой превышающей  $F_c = \frac{\pi^3 E \sigma^4}{L^2}$  [176], где  $E$  — модуль Юнга. Таким образом если давление сжатия цепочки  $|p_{1D}^v| > F_c$ , то цепочка неустойчива. Поэтому минимальная сила сжатия, обеспечивающая устойчивость цепочки  $|p_{1D}^v|_{min} = F_c$ . Цепочки, состоящие из атомов металла обладают проводимостью сравнимой с металлической [155], поэтому радиус действия межатомного потенциала сравним с длиной цепочки  $R = \kappa L$ . Величина  $\kappa \sim 1$  и различна для различных металлов. Использование соотношений  $|p_{1D}^v| = \frac{N^2}{L^2}\varepsilon R$  и  $F_c = \frac{\pi^3 E \sigma^4}{L^2}$ , а так же принимая во внимание, что длина цепочки  $L = (N - 1)a$ , где  $a$  — межатомное расстояние в кластере, позволяет оценить минимальное число атомов в кластере в отсутствие внешней растягивающей силы:  $N_{min} \lesssim \pi \left( \frac{E \sigma^4}{\kappa a} \right)^{1/3}$ , поскольку величина  $|p_{1D}^v|$  представляет собой силу, с которой сжат устойчивый кластер без внешних воздействий на него. При этом  $|p_{1D}^v| = \frac{N_{min}}{a}\varepsilon\kappa$  представляет собой силу  $F_0$ , необходимую для разрыва кластера с числом частиц  $N_{min}$  в нем. В таблице 5.1 представлены результаты оценок по полученным соотношениям минимального числа частиц в цепочке  $N_{min}$  и отвечающей ему силе, необходимой для разрыва цепочки  $F_{0th}$  для цепочек из различных атомов металлов. При проведении оценок предполагалось, что для цепочек Ag  $\kappa_{Ag} = 1$ . Для остальных атомов металлов этот коэффициент оценивался по отношению проводимостей  $\kappa_i = \kappa_{Ag} \frac{\sigma_i}{\sigma_{Ag}}$ . Глубина потенциальной ямы  $\varepsilon$  выбиралась равной энергии связи димера в соответствии с [214].

Из таблицы 5.1 видно, что минимально устойчивые цепочки Ag, существующие без воздействия внешней силы, соответствуют димерам, в отличие от остальных металлов, для которых минимально устойчивые цепочки могут состоять из большего числа атомов. Это находится в соответствии с представленными в [214] экспериментальными данными.

Таблица 5.1 – Минимальное число атомов стабильной цепочки и сила, необходимая для разрыва кластера с минимальным числом частиц в нем

|                          | Ag   | Au   | Pt   | Ni   |
|--------------------------|------|------|------|------|
| $\varepsilon$ , эВ [214] | 1.15 | 1.46 | 2.22 | 1.78 |
| $a$ , Å [214]            | 2.57 | 2.52 | 2.32 | 2.08 |
| $N_{min}$                | 2    | 3    | 5    | 4    |
| $F_{0th}$ , нН           | 1.4  | 2.0  | 2.0  | 1.5  |
| $F_{0e}$ , нН [155]      | 1.2  | 1.7  | 3.1  | 1.7  |

Отметим, что полученные оценки силы, необходимой для разрыва цепочки коррелируют с расчетными значениями [155].

Таким образом, предложена модель, позволяющая в рамках одноэлектронного приближения объяснить стабильность и длину одномерных нанокластеров. Показано, что учет электронной подсистемы позволяет объяснить большое время жизни одномерных нанокластеров. Показано, что, в зависимости от потенциала взаимодействия атомов одномерного кластера между собой, возможно образование одномерных кластеров различных длин. Найдено распределение одномерных кластеров по размерам. Оценены минимальное число атомов в одномерной цепочке различных металлов, в отсутствие внешней растягивающей силы, и силы, необходимые для разрыва одномерной цепочки. Полученные значения качественно описывает экспериментальные данные.

# Глава 6

## Заключение

- 1 Разработана физическая модель, позволяющая в рамках вакансионного механизма описать явление плавления и огрубления поверхности трехмерных нанокластеров металлов, как свободных так и осажденных на поверхность твердого тела, а так же двумерных нанокластеров на поверхности твердого тела, заключающаяся в том, что с уменьшением размера нанокластера происходит рост концентрации вакансий вследствие избыточного испарения атомов с искривленной поверхности нанокластера и взаимодействия нанокластера с твердым телом, на которое он осажден.
- 2 Впервые показано, что в условиях термодинамического равновесия взаимодействие между вакансиями приводит к развитию неустойчивости вакансионной подсистемы наночастицы при достижении критической концентрации вакансий, отвечающей за образование вакансионных кластеров на поверхности наночастицы, что может рассматриваться как огрубление поверхности. Критерием перехода в огрубленное состояние является обращение в ноль эффективного коэффициента диффузии вакансий по поверхности нанокластера, учитывающего взаимодействие между вакансиями. Показано, что температура перехода в огрубленное состояние уменьшается с уменьшением размера нанокластера. Полученные результаты соответствуют экспериментальным данным.
- 3 Показано, что увеличение концентрации вакансий сверх критической, необходимой для перехода огрубления, приводит к плавлению наночастицы. Впервые, используя критерий плавления Борна, была найдена зависимость температуры плавления нанокластеров от их размера. Показано, что температура плавления наночастиц уменьшается с уменьшением их размера. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными для всех металлов.

- 4 Показано, что наблюдаемое в экспериментах уменьшение параметра решетки нанокластеров с уменьшением их размеров связано с увеличением концентрации вакансий. Получена зависимость изменения параметра решетки нанокластеров от их размеров. Полученные результаты согласуются с существующими экспериментальными данными.
- 5 Показано, что определяющую роль при изменении температуры плавления, температуры огрубления поверхности и параметра решетки двумерных и трехмерных нанокластеров, осажденных на поверхность подложки, играет взаимодействие посредством сил Ван-дер-Ваальса между наночастицей и твердым телом, на которое она осаждена.
- 6 Показано, что наличие огрубленной поверхности у наночастиц металлов приводит к увеличению флуктуации электронной плотности вблизи поверхности нанокластера, и изменению плотности состояний электронов проводимости. Разработанная теоретическая модель позволяет описать вольт-амперные характеристики нанокластеров, имеющих огрубленную поверхность.
- 7 Впервые предложена модель, позволяющая в рамках одноэлектронного приближения объяснить стабильность одномерных нанокластеров. Показано, что учет электронной подсистемы позволяет объяснить большое время жизни одномерных нанокластеров. Показано, что, в зависимости от потенциала взаимодействия атомов одномерного кластера между собой, возможно образование одномерных кластеров различных длин. Найдено распределение одномерных кластеров по размерам. Найдено характерное число атомов в одномерной цепочке различных металлов, в отсутствие внешней растягивающей силы, и силы, необходимые для разрыва одномерной цепочки. Полученные значения описывает экспериментальные данные.

# Литература

1. Buffat P., Borel J. P. Size effect on the melting temperature of gold particles // *Phys. Rev. A*. 1976. Vol. 13. p. 2287.
2. Гладких Н. Т., Крышталь А. П. Изменение параметра решетки в островковых вакуумных конденсатах Cu, Ag, Au // *Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*. 1998. Т. 3(4), № 2(3). С. 57–66.
3. Nanogold: a quantitative phase map / A. S. Barnard, N. P. Young, A. I. Kirkland et al. // *ACS nano*. 2009. Vol. 3, no. 6. P. 1431–1436.
4. Наблюдение фрактальных нанокластеров при импульсном лазерном осаждении золота / В. Д. Борман, А. В. Зенкевич, М. А. Пушкин [и др.] // *Письма в ЖЭТФ*. 2001. Т. 73, № 11. с. 684.
5. Наблюдение локализации эклетронов в шероховатых нанокластерах золота на поверхности графита / В.Д. Борман, П. В. Борисюк, О. С. Васильев [и др.] // *Письма в ЖЭТФ*. 2007. Т. 86. С. 450–455.
6. Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters / T. Castro, R. Reifenger, E. Choi et al. // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 42, no. 13. P. 8548–8556.
7. Surface roughness studies in small particles using HREM / M. J. Yacaman, R. Herrera, S. Tehuacanero et al. // *Ultramicroscopy*. 1990. Vol. 33. P. 133–141.
8. Kizuka T. Atomic configuration and mechanical and electrical properties of stable gold wires of single-atom width // *Phys. Rev. B*. 2008. Vol. 77, no. 15. p. 155401.
9. Common Origin for Surface Reconstruction and the Formation of Chains of Metal Atoms / R. Smit, C. Untiedt, A. Yanson et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 87, no. 26. p. 266102.

10. Atomically controlled quantum chains hosting a Tomonaga–Luttinger liquid / C. Blumenstein, J. Schäfer, S. Mietke et al. // *Nat Phys.* 2011. Vol. 7, no. 10. P. 776–780.
11. Peierls instability in Pt chains on Ge(001) / A. van Houselt, T. Gnielka, J. M. J. Aan de Brugh et al. // *Surface Science.* 2008. Vol. 602, no. 10. P. 1731–1735.
12. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
13. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
14. Structures and defects of atomic wires on Si (553)-Au: An STM and theoretical study / K. Ryang, P. Kang, H. W. Yeom et al. // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 76, no. 20. p. 205325.
15. Tagaki M. Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films // *J. Phys. Soc. Jap.* 1954. Vol. 9. p. 359.
16. Gladkich N. T., Niedermayer R., Spiegel K. Nachweis großer Schmelzpunktserniedrigungen bei dünnen Metallschichten // *Phys. Stat. Solidi.* 1966. Vol. 15. p. 181.
17. Gladkich N. T., Niedermayer R. // *Kurznachricht der Akademie der Wissenschaften in Gotingen.* 1965. Vol. 16. p. 69.
18. Peppiat S. The Melting of Small Particles. I. Lead // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1975. Vol. 345. p. 387.
19. Wronski C. The size dependence of the melting point of small particles of tin // *Brit. J. Appl. Phys.* 1967. Vol. 18. P. 1731–1737.
20. Skripov V. P., Koverda V. P., Skokov V. N. Size effect on melting of small particles // *Phys. Stat. Sol. (a).* 1981. Vol. 66. p. 109.
21. Бойко Б. Т., Пугачев А. Т., Брацыхин В. М. О плавлении конденсированных плёнок индия докритической величины // *ФТТ.* 1968. Т. 10. С. 3567–3570.
22. Peppiat S. The melting of small particles. II. Bismuth // *Proc. Roy. Soc. London A.* 1975. Vol. 345. p. 401.
23. Жданов Г. С. // *Изв. АН СССР сер. физическая.* 1972. Т. 41. с. 1004.
24. Small particle melting of pure metals / G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile et al. // *Thin Solid Films.* 1986. Vol. 144. p. 297.



25. Coombes C. J. The melting of small particles of lead and indium // Journal of Physics F: Metal Physics. 1972. Vol. 2. p. 441.
26. Pocza J., Barna A., Barna P. Formation Processes of Vacuum-Deposited Indium Films and Thermodynamical Properties of Submicroscopic Particles Observed by *In Situ* Electron Microscopy // J. Vac. Sci. Technol. 1969. Vol. 6. p. 472.
27. Коверда В. П., Скоков В. Н., Скрипов В. П. // ФММ. 1981. Т. 51. с. 1238.
28. Коверда В. П., Скоков В. Н., Скрипов В. П. Плавление маленьких частиц олова // Кристаллография. 1980. Т. 25, № 5. с. 1024.
29. Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements / M. Zhang, M. Y. Efremov, F. Schiettekatte et al. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 62. p. 10548.
30. M. Dippel, A. Maier, V. Gimple et al. // Phys. Rev. Letters. 2001. Vol. 87. p. 095505.
31. Lai S. L., Carlsson J. R. A., Allen L. H. Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: Nanocalorimetry measurements // Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 72. p. 1098.
32. Parravaicini G., Stella A., Tognini P. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 82, no. 9. p. 1461.
33. A. Balerna, E. Bernieri, P. Picozzi et al. // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31. p. 5058.
34. Fedorov A. V., Shulgin A. V. Mathematical modeling of melting of nano-sized metal particles // Combust Explos Shock Waves. 2011. Vol. 47, no. 2. P. 147–152.
35. Melting Behaviour of Shell-symmetric Aluminum Nanoparticles: Molecular Dynamics Simulation / K.-J. Li, S.-p. Huang, W.-X. Tu et al. // Chin. J. Chem. Phys. 2009. Vol. 22, no. 3. P. 215–222.
36. Barnard A. S. Modelling of nanoparticles: approaches to morphology and evolution // Rep. Prog. Phys. 2010. Vol. 73, no. 8. p. 086502.
37. Thermodynamic Properties of Supported and Embedded Metallic Nanocrystals: Gold on/in SiO<sub>2</sub> / F. Ruffino, M. G. Grimaldi, F. Giannazzo et al. // Nanoscale Res Lett. 2008. Vol. 3, no. 11. P. 454–460.

38. Wang N., Rokhlin S. I., Farson D. F. Nonhomogeneous surface premelting of Au nanoparticles // *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19, no. 41. p. 415701.
39. Mirjalili M., Vahdati-Khaki J. Prediction of nanoparticles' size-dependent melting temperature using mean coordination number concept // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008. Vol. 69, no. 8. P. 2116–2123.
40. Quan-Wen Y., Ru-Zeng Z., Jiu-An W. Surface-Induced Melting of Metal Nanoclusters // *Chinese Phys. Lett.* 2004. Vol. 21. p. 2171.
41. Wu Y., Shen T., Lu X. Size dependence and phase transition during melting of fcc-Fe nanoparticles: A molecular dynamics simulation // *Applied Surface Science*. 2013.
42. Makarov G. N. Experimental methods for determining the melting temperature and the heat of melting of clusters and nanoparticles // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. 2010. Vol. 180, no. 2. p. 185.
43. Поверхностные явления и фазовые превращения в пленках / Н. Т. Гладких, С. В. Дударов, А. П. Крышталь [и др.]; под ред. Н. Т. Гладких. Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2004.
44. Комник Ю Ф. Физика металлических пленок. Москва: Атомиздат, 1979.
45. Size-effect on the electronic structure and the thermal stability of a gold nanosolid / C. Q. Sun, H. L. Bai, S. Li et al. // *Acta Materialia*. 2004. Vol. 52. P. 501–505.
46. On the melting of gold nanoclusters formed by pulsed laser deposition on different substrates / V. D. Borman, P. Borisyyuk, O. Vasiliev et al. // *JETP Letters*. 2010. Vol. 92, no. 3. P. 166–170.
47. Shibuta Y., Suzuki T. Effect of wettability on phase transition in substrate-supported bcc-metal nanoparticles: A molecular dynamics study // *Chemical Physics Letters*. 2010. Vol. 486, no. 4-6. P. 137–143.
48. Schebarchov D., Hendy S. C. Effects of Epitaxial Strain on the Melting of Supported Nickel Nanoparticles // *Phys. Rev. B*. 2011. Vol. 84. P. 1–7.
49. On the fluctuation mechanism of melting of supported gold nanoclusters / M. A. Pushkin, V. I. Troyan, P. Borisyyuk et al. // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2012. Vol. 12. P. 8676–8680.

50. Reis H., Wilson I. // J.Colloid. Sci. 1948. Vol. 3. p. 551.
51. Hanszen K. // Z. Phys. 1960. Vol. Bd 157. P. 523–557.
52. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975.
53. Pawlow P. // Z. Phys. Chem. 1909. Vol. 65, no. 1. p. 545.
54. Surface melting enhanced by curvature effects / R. Kofman, P. Cheyssac, A. Aouaj et al. // Surface Science. 1994. Vol. 303. P. 231–246.
55. Melting of clusters approaching 0D / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereah et al. // Eur. Phys. J. D. 1999. Vol. 9. P. 441–444.
56. Time-resolved electron microscopy studies of the structure of nanoparticles and their melting / Y. Lereah, R. Kofman, J. M. Penisson et al. // Phil. Mag. Part B. 2001. Vol. 81, no. 11. P. 1801–1819.
57. Solid-liquid transition in ultra-fine lead particles / B. T. David, Y. Lereah, G. Deutscher et al. // Phil. Mag. A. 1995. Vol. 71, no. 5. P. 1135–1143.
58. Rahman M. // Nicron. 1982. Vol. 13. p. 273.
59. Berman R., Curson A. // Canad. J.Phys. 1974. Vol. 52. p. 923.
60. Vanfleet R. R., Mochel J. M. Thermodynamics of melting and freezing in small particles // Surface Science. 1995. Vol. 341, no. 1-2. P. 40–50.
61. Reiss H., Mirabel P., Whetten R. L. Capillarity theory for the "coexistence" of liquid and solid clusters // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92, no. 26. P. 7241–7246.
62. Скоков В. Н., Коверда В. П. // Поверхность. 1989. Т. 8. с. 27.
63. Стишов С. М. Термодинамика плавления простых веществ // УФН. 1974. Т. 114, № 1. с. 3.
64. Sheng H. W., Lu K., Ma E. Melting of embedded Pb nanoparticles monitored using high-temperature in situ XRD // NanoStructured Materials. 1998. Vol. 10, no. 5. P. 865–873.
65. Jiang Q., Zhang Z. Melting thermodynamics of nanocrystals embedded in a matrix // Acta Materialia. 2000. Vol. 48. P. 4791–4795.

66. Shi F. G. Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals // Journal of materials research. 1994. Vol. 9, no. 5. P. 1307–1313.
67. Zhao M., Jiang Q. Melting and surface melting of low-dimensional In crystals // Solid State Communications. 2004. Vol. 130, no. 1-2. P. 37–39.
68. Thermal stability of crystalline thin films / Q. Jiang, H. Y. Tong, D. T. Hsu et al. // Thin Solid Films. 1998. Vol. 312, no. 1. P. 357–361.
69. Jiang Q., Yang C. C. Size effect on the phase stability of nanostructures // Current nanoscience. 2008. Т. 4, № 2. С. 179–200.
70. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1958.
71. Размерный вакансионный эффект / И. Д. Морохов, С. П. Чижик, Н. Т. Гладких [и др.] // ДАН СССР. 1979. Т. 248, № 3. с. 603.
72. Чижик С. П., Гладких Н. Т. // Изв. АН СССР Металлы. 1983. Т. 6. с. 180.
73. Гладких Н. Т., Крышталь А. П. Температура плавления наночастиц и энергия образования вакансий в них // ЖТФ. 2010. Т. 80, № 11. С. 111–114.
74. Qi W., WANG M. Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles // Materials Chemistry and Physics. 2004. Vol. 88, no. 2-3. P. 280–284.
75. Surface-area-difference model for thermodynamic properties of metallic nanocrystals / W. H. Qi, M. P. Wang, M. Zhou et al. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2005. Vol. 38, no. 9. P. 1429–1436.
76. Carnevali P., Ercolessi F., Tosatti E. Melting and nonmelting behavior of the Au (111) surface // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 36. p. 6701.
77. ван Бейерен Х., Нольден И. Переход огрубления // Успехи физических наук. 1991. Т. 161, № 7. с. 133.
78. Nepijko S. A., Pippel E., Woltersdorf J. Dependence of lattice parameter on particle size // physica status solidi (a). 1980. Vol. 61, no. 2. P. 469–475.
79. Boswell F. Precise Determination of Lattice Constants by Electron Diffraction and Variations in the Lattice Constants of Very Small Crystallites // Proc. Phys. Soc. 1951. Vol. A64. p. 465.

80. Vook R., Onooni M. // J. Appl. Phys. 1968. Vol. 39. p. 2471.
81. Harada J., Yao S., Ichimiya A. X-Ray Diffraction Study of Fine Gold Particles Prepared by Gas Evaporation Technique. I. General Feature // J. Phys. Soc. Japan. 1980. Vol. 48. p. 1625.
82. Structure of Copper Microclusters Isolated in Solid Argon / P. Montano, G. Shenoy, E. Alp et al. // Phys. Rev. Letters. 1986. Vol. 56, no. 19. p. 2076.
83. Onodera S. Lattice parameters of fine copper and silver particles // Journal of the Physics Society Japan. 1992. Vol. 61, no. 7. P. 2190–2193.
84. Solliard C., Flueli M. Surface stress and size effect on the lattice parameter in small particles of gold and platinum // Surface Science. 1985. Vol. 156. P. 487–494.
85. Schamp C. T., Jesser W. A. On the measurement of lattice parameters in a collection of nanoparticles by transmission electron diffraction // Ultramicroscopy. 2005. Vol. 103, no. 2. P. 165–172.
86. Gamarnik M., Sidorin Y. Change of the unit cell parameters in highly dispersed gold, silver, and copper powders // Phys. Stat. Sol. B. 1989. Vol. 156. p. K1.
87. Изменение параметра решетки тонких пленок ванадия и хрома / Н. Т. Гладких, А. И. Песин, И. Е. Проценко [и др.] // УФЖ. 1973. Т. 18. с. 208.
88. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. О неоднородности физических характеристик ультрадисперсных частиц // Докл. АН СССР. 1980. Т. 251. с. 79.
89. Петрунин В. Ф., Иванов Л. Д. О строении малых частиц твердого тела // ФТТ. 1980. Т. 22. с. 3529.
90. Rusanov A. I., Brodskaya E. N. The molecular dynamics simulation of a small drop // Journal of Colloid and Interface Science. 1977. Vol. 62, no. 3. P. 542–555.
91. Qi W. H., Wang M. P., Su Y. C. Size effect on the lattice parameters of nanoparticles // Journal of materials science letters. 2002. Vol. 21, no. 11. P. 877–878.
92. Qi W. H., Wang M. P. Size and shape dependent lattice parameters of metallic nanoparticles // J Nanopart Res. 2005. Vol. 7, no. 1. P. 51–57.

93. Нагаев Э. Л. Размерно-зависящие деформация и работа выхода проводящих тел малых размеров // ФТТ. 1983. Т. 25, № 5. с. 1439.
94. Variable temperature investigation of the atomic structure of gold nanoparticles / N. P. Young, M. A. van Huis, H. W. Zandbergen et al. // Journal of Physics: Conference Series. 2010. Vol. 241. p. 012095.
95. Transformations of gold nanoparticles investigated using variable temperature high-resolution transmission electron microscopy / N. P. Young, M. A. van Huis, H. W. Zandbergen et al. // Ultramicroscopy. 2010. Vol. 110, no. 5. P. 506–516.
96. Wang Z., Ahmad T., El-Sayed M. Steps, ledges and kinks on the surfaces of platinum nanoparticles of different shapes // Surface Science. 1997. Vol. 380. P. 302–310.
97. Castaño V., Gomez A., Yacaman M. J. Microdiffraction and surface structure of small gold particles // Surface Science. 1984. Vol. 146. P. L587–L592.
98. Yacaman M. J. High resolution electron microscopy of nanostructured materials // NanoStructured Materials. 1995. Vol. 5, no. 2. P. 171–178.
99. Structures determination of small particles by HREM imaging: theory and experiment / J. Ascencio, C. Gutiérrez-Wing, M. Espinosa et al. // Surface Science. 1998. Vol. 396. P. 349–368.
100. Формирование ансамбля нанокластеров при быстром осаждении атомов на поверхность / В. Д. Борман, А. В. Зенкевич, В. Н. Неволин [и др.] // ЖЭТФ. 2006. Т. 130, № 6(12). С. 984–1005.
101. Conrad E. Surface Roughening, Melting, and Faceting // Progress in Surface Science. 1992. Vol. 39. P. 65–116.
102. Lapujoulade J. The roughening of metal surfaces // Surface Science Reports. 1994. Vol. 20. P. 195–249.
103. Swendsen R. Roughening transition in the solid-on-solid model // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 15. P. 689–692.
104. Динамика индуцированного адсорбцией перехода огрубления как фазового перехода в вакансионной подсистеме / В. Д. Борман, О. В. Тапинская, В. Н. Тронин [и др.] // Письма в ЖЭТФ. 1994. Т. 60, № 10. С. 699–705.

105. Борман В. Д., Лебединский Ю. Ю., Троян В. И. Исследование огрубления поверхности Si(100), индуцированного адсорбцией кислорода вблизи порога зародышеобразования твердого оксида // ЖЭТФ. 1998. Т. 114. С. 239–262.
106. Bifone A., Casalis L., Riva R. Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of palladium clusters supported on graphite // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 51. p. 11043.
107. Barr T. Modern ESCA: the principles and practice of X-ray photoelectron spectroscopy. CRC Press, Boca Raton, 1994.
108. Вакансионный механизм аномального поведения поверхностных атомов при повышенных температурах / Ю. Н. Девятко, С. В. Рогожкин, В. И. Троян [и др.] // ЖЭТФ. 1999. Т. 116, № 6. с. 2038.
109. Киселев В. Ф., Козлов С. Н., Зотеев А. В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: Издательство Московского университета, Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, 1999.
110. Особенности микроструктуры нанозолота внутри полостей кукурбит[7]урилы по XAFS-спектрам / С. Б. Эренбург, С. В. Трубина, Е. А. Коваленко [и др.] // Письма в ЖЭТФ. 2013. Т. 97, № 5. С. 326–330.
111. Bannsmann J., Baker S., Binns C. Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters // Surf. Sci. Rep. 2005. Vol. 56. p. 189.
112. Лифшиц И. М., Гредескул С. А., Пастур Л.А. Введение в теорию неупорядоченных систем: Наука. Москва, 1982.
113. Гантмахер В. Ф. Электроны в неупорядоченных средах. М.: Физматлит, 2003.
114. Formation of high- and low-density clusters in a 1D system / V. D. Borman, I. V. Tronin, V. N. Tronin et al. // Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2008. Vol. 40, no. 3. P. 643–648.
115. Observations of local electron states on the edges of the circular pits on hydrogen-etched graphite surface by scanning tunneling spectroscopy / Z. Klusek, Z. Waqar, E. A. Denisov et al. // Appl. Surf. Sci. 2000. Vol. 161. p. 508.
116. Kobayashi K. Electronic structure of a stepped graphite surface // Phys. Rev. B. 1993. Vol. 48. p. 1757.

117. Bowker M. A prospective: Surface science and catalysis at the nanoscale // *Surface Science*. 2009. Vol. 603, no. 16. P. 2359–2362.
118. Agraït N. Quantum properties of atomic-sized conductors // *Physics Reports*. 2003. Vol. 377, no. 2-3. P. 81–279.
119. Csonka S., Halbritter A., Mihály G. Pulling gold nanowires with a hydrogen clamp: Strong interactions of hydrogen molecules with gold nanojunctions // *Phys. Rev. B*. 2006. Vol. 73, no. 7. p. 75405.
120. Kizuka T., Umehara S. Metal-insulator transition in stable one-dimensional arrangements of single gold atoms // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2001. Vol. 40. P. L71–L74.
121. Ohnishi H., Kondo Y. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms // *Nature*. 1998. Vol. 395. p. 780.
122. Rodrigues V., Ugarte D. Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 63, no. 7. p. 073405.
123. Rubio-Bollinger G., Bahn S., Agraït N. Mechanical properties and formation mechanisms of a wire of single gold atoms // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 87. p. 026101.
124. Calibration of the length of a chain of single gold atoms / C. Untiedt, A. Yanson, R. Grande et al. // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 66, no. 8. p. 085418.
125. Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms / A. Yanson, G. Bollinger, H. van den Brom et al. // *Nature*. 1998. Vol. 395, no. 6704. P. 783–785.
126. Kizuka T., Monna K. Atomic configuration, conductance, and tensile force of platinum wires of single-atom width // *Phys. Rev. B*. 2009. Vol. 80, no. 20. p. 205406.
127. Aluminum Conducts Better than Copper at the Atomic Scale: A First-Principles Study of Metallic Atomic Wires / A. J. Simbeck, N. Lanzillo, N. Kharche et al. // *ACS nano*. 2012. p. 121024162721006.
128. Length dependence of the electronic and structural properties of monoatomic gold wires / N. V. Skorodumova, S. Simak, A. Kochetov et al. // *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 72, no. 19. p. 193413.



129. Skorodumova N. V., Simak S. Stability of gold nanowires at large Au-Au separations // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67, no. 12. p. 121404.
130. Skorodumova N. V. Spatial configurations of monoatomic gold chains // *Computational Materials Science*. 2000. Vol. 17. P. 178–181.
131. Nilius N., Wallis T. M., Ho W. Development of one-dimensional band structure in artificial gold chains // *Science*. 2002. Vol. 297. p. 1853.
132. Nilius N., Wallis T. M. Localized molecular constraint on electron delocalization in a metallic chain // *Phys. Rev. Lett.* 2003. Vol. 90. p. 186102.
133. Nilius N., Wallis T. M. From single atoms to one-dimensional solids: Artificial gold chains on NiAl (110) // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 42. P. 4790–4794.
134. Snijders P. C. Colloquium: Electronic instabilities in self-assembled atom wires // *Rev. Mod. Phys.* 2010. Vol. 82, no. 1. P. 307–329.
135. Liu C., Uchihashi T., Nakayama T. Self-Alignment of Co Adatoms on In Atomic Wires by Quasi-One-Dimensional Electron-Gas-Mediated Interactions // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101, no. 14.
136. Ortega J. Atomic Chains at Surfaces // *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy Lecture Notes in Physics*. 2007. Vol. 715. P. 147–183.
137. Electronic Effects in the Length Distribution of Atom Chains / J. N. Crain, M. Stiles, J. Stroscio et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 96, no. 15. p. 156801.
138. Krawiec M., Kwapiński T., Jałochowski M. Scanning tunneling microscopy of monoatomic gold chains on vicinal Si(335) surface: experimental and theoretical study // *physica status solidi (b)*. 2005. Vol. 242, no. 2. P. 332–336.
139. One-dimensional collective excitations in Ag atomic wires grown on Si(557) / U. Krieg, C. Brand, C. Tegenkamp et al. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2013. Vol. 25, no. 1. p. 014013.
140. Chains of gold atoms with tailored electronic states / J. N. Crain, J. McChesney, F. Zheng et al. // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69, no. 12. p. 125401.
141. Robinson I. K., Bennett P. A., Himpsel F. J. Structure of Quantum Wires in Au/Si(557) // *Phys. Rev. Lett.* 2002. Vol. 88, no. 9. p. 096104.

142. Quantum contact in gold nanostructures by scanning tunneling microscopy / J. I. Pascual, J. Mendez, J. Gomez-Herrero et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1993. Vol. 71, no. 12. P. 1852–1855.
143. Fehske H. Luttinger, Peierls or Mott? // *Conference on Concepts in Electron Correlation.* Croatia, Hvar: 2008. P. 1–33.
144. Quantitative high-resolution microscopy on a suspended chain of gold atoms / H. Koizumi, Y. Oshima, Y. Kondo et al. // *Ultramicroscopy.* 2001. Vol. 88, no. 1. P. 17–24.
145. Ab initio study of electronic and structural properties of gold nanowires with light-element impurities / N. V. Skorodumova, S. Simak, A. Kochetov et al. // *Phys. Rev. B.* 2007. Vol. 75, no. 23. p. 235440.
146. Çakır D., Gülseren O. Effect of impurities on the mechanical and electronic properties of Au, Ag, and Cu monatomic chain nanowires // *Phys. Rev. B.* 2011. Vol. 84, no. 8. p. 085450.
147. Monatomic Au wire with a magnetic Ni impurity: Electronic structure and ballistic conductance / Y. Miura, R. Mazzarello, A. Dal Corso et al. // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78, no. 20. p. 205412.
148. Interaction of a CO molecule with a Pt monatomic wire: Electronic structure and ballistic conductance / G. Sciauzero, A. Dal Corso, A. Smogunov et al. // *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78, no. 8. p. 085421.
149. Adsorbate effects of CO molecules on the conductance of a free-standing gold monatomic chain / F. Xu, R. Li, J. Zhang et al. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures.* 2006. Vol. 35, no. 1. P. 168–172.
150. Calzolari A., Cavazzoni C., Nardelli M. B. Electronic and transport properties of artificial gold chains // *Phys. Rev. Lett.* 2004. Vol. 93. p. 096404.
151. Temperature effects on the occurrence of long interatomic distances in atomic chains formed from stretched gold nanowires / M. J. Lagos, P. A. S. Autreto, S. B. Legoas et al. // *Nanotechnology.* 2011. Vol. 22, no. 9. p. 095705.
152. Modeling impurity-assisted chain creation in noble-metal break junctions / S. D. Napoli, A. Thiess, S. Blügel et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012. Vol. 24, no. 13. p. 135501.

153. Oxygen-Enhanced Atomic Chain Formation / W. Thijssen, D. Marjenburgh, R. Bremmer et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 96, no. 2. p. 026806.
154. Tavazza F., Levine L., Chaka A. Structural changes during the formation of gold single-atom chains: Stability criteria and electronic structure // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 81, no. 23. p. 235424.
155. Theoretical analysis of the conductance histograms and structural properties of Ag, Pt, and Ni nanocontacts / F. Pauly, M. Dreher, J. Viljas et al. // *Phys. Rev. B.* 2006. Vol. 74, no. 23. p. 235106.
156. Structure and conductance histogram of atomic-sized Au contacts / M. Dreher, F. Pauly, J. Heurich et al. // *Phys. Rev. B.* 2005. Vol. 72, no. 7. p. 075435.
157. Бабичев В. П. Физические величины / под ред. И. С. Григорьев, Е. З. Мелихов. М.: Энергоатомиздат, 1991.
158. Нагаев Э. Л. Малые металлические частицы // *Успехи физических наук.* 1992. Т. 162. с. 49.
159. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах. МИР, Москва, 1971.
160. Орлов А. Н., Трушин Ю. В. Энергии точечных дефектов в металлах. Москва Энергоатомиздат, 1983.
161. Devyatko Y., Tronin V. N. Kinetic equations for a system of interacting point defects in irradiated metal // *Physica Scripta.* 1990. Vol. 41. p. 355.
162. An scanning tunnelling microscopy study of the diffusion of a single or a pair of atomic vacancies / A. Mayne, F. Rose, C. Bolis et al. // *Surface Science.* 2001. Vol. 486, no. 3. P. 226–238.
163. Девятко Ю. Н., Тапинская О. В. // *Изв. АН СССР сер. физическая.* 1990. Т. 54. с. 1414.
164. Delavari H., Hosseini H. R. M., Simchi A. Effects of particle size, shape and crystal structure on the formation energy of Schottky vacancies in free-standing metal nanoparticles A model study // *Physica B: Physics of Condensed Matter.* 2011. Vol. 406, no. 20. P. 3777–3780.

165. Борман В. Д., Тронин В. Н., Троян В. И. Физическая кинетика атомных процессов в наноструктурах / под ред. В. Д. Борман. М.: НИЯУ МИФИ, 2011.
166. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Москва, ФИЗМАТЛИТ, 2004. Т. 5.
167. Devyatko Yu. N., Tronin V. N. Kinetics of the relaxation of gas-like systems to equilibrium // ЖЭТФ. 1990. Т. 71, № 5. с. 880.
168. A continuous model of surface melting of crystal / A. Korneev, O. Tapinskaya, V. N. Tronin et al. // Mod. Phys. Lett. B. 1991. Vol. 5. P. 1759–1767.
169. Adamson A. W., Gast A. Physical Chemistry of Surfaces. Wiley-Interscience, 1997.
170. Korneev A., Tapinskaya O., Tronin V. N. Continuous model of crystal melting and destruction // Int.J.Mod.Phys. B. 1991. Vol. 5, no. 12. p. 2073.
171. Bilgram J. Dynamics at the solid-liquid transition: experiments at the freezing point // Physics Reports. 1987. Vol. 153, no. 1. P. 1–89.
172. Zhou Y., Jin X. Bridging Born and Lindemann criteria: The role of interstitial defects // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71, no. 22. p. 224113.
173. Melting Mechanisms at the Limit of Superheating / Z. Jin, P. Gumbsch, K. Lu et al. // Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 87, no. 5. p. 055703.
174. Эшелби Дж. Континуальная теория дислокаций. Иноиздат, 1963.
175. Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. МИР, 1978. Т. 2.
176. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Том VII. Теория упругости. «Наука», 1987.
177. Вакансии на низкоиндексных поверхностях переходных металлов и алюминия / С. В. Еремеев, А. Г. Липницкий, А. И. Потекаев [и др.] // ФТТ. 1997. Т. 39, № 8. С. 1386–1388.
178. Nanoscale materials in chemistry / Ed. by K. J. Klabunde. New York: Wiley, 2001.
179. Sun J., Simon S. L. The melting behavior of aluminum nanoparticles // Thermochemical Acta. 2007. Vol. 463, no. 1-2. P. 32–40.

180. Melting of Cu nanoclusters by molecular dynamics simulation / L. Wang, Y. Zhang, X. Bian et al. // *Physics Letters A*. 2003. Vol. 310, no. 2-3. P. 197–202.
181. Н. Т. Гладких, С. П. Чижик, В. И. Ларин [и др.] // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1985. Т. 11. С. 124–131.
182. Исследование многочастичных явлений в нанокластерах металлов (Au,Cu) вблизи их перехода в неметаллическое состояние / В. Д. Борман, П. В. Борисюк, В. В. Лебидько [и др.]: *ЖЭТФ*. 2006.
183. Кикоин И. К. Таблицы физических величин. Атомиздат, М., 1976.
184. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. Мир, М., 1978.
185. Balluffi R. Vacancy defect mobilities and binding energies obtained from annealing studies // *Journal of Nuclear Materials*. 1978. Vol. 69. P. 240–263.
186. Kraftmakher Y. Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals // *Physics Reports*. 1998. Vol. 299. P. 79–188.
187. Vacancy formation energy for indium determined by a positron annihilation technique / N. Suzuki, Y. Nagai, A. Goto et al. // *Phys. Rev. B*. 2001. Vol. 63, no. 18. p. 180101.
188. Karimi M., Vidali G., Dalins I. Energetics of the Formation and Migration of Defects in Pb(110) // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 48, no. 12. P. 8986–8992.
189. Molenbroek A. M., ter Horst G., Frenken J. Difference in surface melting between indium (110) and (011) // *Surface Science*. 1996. Vol. 365, no. 1. P. 103–117.
190. Chushak Y., Bartell L. Melting and Freezing of Gold Nanoclusters // *J. Phys. Chem. B*. 2001. Vol. 105. P. 11605–11614.
191. Turnbull D. Formation of Crystal Nuclei in Liquid Metals // *J. Appl. Phys.* 1995. Vol. 21. p. 1022.
192. Pluis B., Frenkel D., van der Veen J. F. Surface-induced melting and freezing II. A semi-empirical Landau-type model // *Surface Science*. 1990. Vol. 239, no. 3. P. 282–300.
193. Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Общая теория ван-дер-ваальсовых сил // *УФН*. 1961. Т. 73, № 3. с. 381.
194. Дамаск А., Динс Дж. Точечные дефекты в металлах. Мир, М., 1966.

195. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. Наука, Москва, 1982.
196. Галицын Ю. Г., Мансуров В. Г. Соразмерные и несоразмерные фазы In на поверхности (111)A InAs // ФТП. 1998. Т. 32, № 1. с. 89.
197. Lim D. C., Kim Y. D. Oxidation and reduction of rough and flat Au surfaces // Applied Surface Science. 2006. Vol. 253, no. 5. P. 2984–2987.
198. Catalytic activity of Au nanoparticles / B. Hvolbæk, T. Janssens, B. S. Clausen et al. // Nano Today. 2007. Vol. 2, no. 4. P. 14–18.
199. Потапов А. А. Фракталы в радиофизике и радиолокации: Топология выборки. Москва, 2005.
200. Левитов Л. С., Шитов А. В. Задачи по теоретической физике. Функции Грина, диаграммная техника. Москва, 2000.
201. Photoemission spectra and band structures of d-band metals. IV. X-ray photoemission spectra and densities of states in Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, and Au / G. Wertheim, N. Smith, S. Hufner et al. // Phys. Rev. B. 1974. Vol. 10, no. 8. p. 3197.
202. Citrin P., Wertheim G. Photoemission from surface-atom core levels, surface densities of states, and metal-atom clusters: A unified picture // Phys. Rev. B. 1983. Vol. 27, no. 6. p. 3176.
203. Mechanical properties of Pt monatomic chains / T. Shiota, A. Mares, A. Valkering et al. // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77, no. 12. p. 125411.
204. The mechanical response of lithographically defined break junctions / E. H. Huisman, M. L. Trouwborst, F. L. Bakker et al. // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 109, no. 10. p. 104305.
205. Фишер И. З. Статистическая теория жидкостей. Москва: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961.
206. Herzfeld K., Goepfert-Mayer M. // J. Chem. Phys. 1932. Vol. 2. p. 36.
207. Алименков И. В. // Вестник СамГУ - Естественнонаучная серия. 2006. Т. 3. с. 43.
208. Observation of a Parity Oscillation in the Conductance of Atomic Wires / R. Smit, C. Untiedt, G. Rubio-Bollinger et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91, no. 7.

209. Садовский М. В. Диаграмматика. Лекции по избранным задачам теории конденсированного состояния вещества. Институт компьютерных исследований, 2004.
210. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982.
211. Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике. М.: Мир, 1965.
212. Smit R. From quantum point contacts to monatomic chains: fabrication and characterization of the ultimate nanowire. Ph.D. thesis: Universiteit Leiden. 2003.
213. Kumar A., Kumar A., Ahluwalia P. K. Ab initio study of structural, electronic and dielectric properties of free standing ultrathin nanowires of noble metals // *Physica E*. 2012. Vol. 46. P. 259–269.
214. Theoretical study of linear monoatomic nanowires, dimer and bulk of Cu, Ag, Au, Ni, Pd and Pt / E. Zarechnaya, N. V. Skorodumova, S. Simak et al. // *Computational Materials Science*. 2008. Vol. 43, no. 3. P. 522–530.

# Благодарности

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность доценту кафедры Молекулярной физики НИЯУ МИФИ, к.ф.-м.н. Тронину В.Н. за научное руководство, постановку задач, плодотворные дискуссии и обсуждение результатов.

Автор благодарит заведующего кафедрой Молекулярной физики НИЯУ МИФИ, профессора Бормана В.Д., первого заместителя заведующего кафедрой Физико-технических проблем метрологии, профессора Трояна В.И., доцента кафедры Молекулярной физики НИЯУ МИФИ к.ф.-м.н. Тронина И.В. за постоянное внимание к работе, ценные замечания и обсуждение полученных результатов; ассистентов кафедры Молекулярной физики НИЯУ МИФИ Быркина В.А., Кванина А.Л., Смирнова А.Ю. и Чернышева Д.М., доцента кафедры Физико-технических проблем метрологии НИЯУ МИФИ Борисюка П.В. за дружеское участие и помощь в работе над диссертацией.