

УДК 536.421+541.182.021

**О ТЕПЛОТЕ ПЛАВЛЕНИЯ ДЛЯ НАНОЧАСТИЦЫ**

М.Н. Магомедов

УРАН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,  
367030, Махачкала, пр-т Шамиля 39-а  
mahmag@dinet.ru

Исходя из модели нанокристалла с варьируемой формой поверхности, изучена зависимость скачка удельной энтропии ( $\Delta s$ ) и удельной скрытой теплоты фазового перехода кристалл-жидкость ( $\Delta h = T_m \Delta s$ ) от числа атомов ( $N$ ) и формы нанокристалла. Показано, что функции  $\Delta s$  и  $\Delta h$  уменьшается с уменьшением  $N$  существенно заметнее, чем температура плавления ( $T_m$ ). Конкретные расчеты, проведенные для нано-меди, показали хорошее согласие с результатами, полученными в численных экспериментах.

Вопрос о зависимости параметров фазового перехода кристалл-жидкость (ФПК-Ж) от размера наночастицы (нанокристалла или нанок капли) со свободной поверхностью изучается давно. И если размерная зависимость температуры плавления ( $T_m$ ) изучена довольно подробно как экспериментально, так и теоретически, то размерная зависимость скрытой теплоты ФПК-Ж изучена сравнительно мало. И хотя экспериментально установлено, что при уменьшении числа атомов ( $N$ ) в наночастице удельная (на атом) скрытая теплота ФПК-Ж ( $\Delta h$ ) уменьшается [1], вопрос о зависимости  $\Delta h(N)$  до сих пор не решен [2]. В данной работе предложен вариант получения зависимости  $\Delta h(N)$ , а также рассмотрен вопрос о влиянии формы нанокристалла на эволюцию данной зависимости.

Рассмотрим конденсированную систему из  $N$  одинаковых атомов при температуре  $T$  и давлении  $P$ . Изменение удельной (на атом) свободной энергии системы при вариации температуры, удельного объема ( $v = V/N$ ), числа атомов и площади поверхности ( $\Sigma$ ) равно:

$$d\left(\frac{F}{N}\right) = -s_{in} dT - P dv + \left(\frac{\mu}{N}\right) dN + d\left(\frac{\sigma \Sigma}{N}\right).$$

Здесь  $\sigma$  – удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия,  $s_{in}$  и  $\mu$  – это химический потенциал и удельная (на атом) энтропия при неизменной удельной энергии поверхности:

$$s_{in}(T, v, N) = -\left[\frac{\partial(F/N)}{\partial T}\right]_{v, N, (\sigma \Sigma / N)}.$$

Удельная энтропия всей, ограниченной поверхностью  $\Sigma$ , системы равна:

$$s = - \left[ \frac{\partial(F/N)}{\partial T} \right]_{\nu, N} = s_{in} - \left\{ \left( \frac{\Sigma}{N} \right) \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\nu, N} + \sigma \left[ \frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T} \right]_{\nu, N} \right\} \quad (1)$$

Второй член в (1) связан с изомерно-изохорическим изменением удельной поверхностной свободной энергии с температурой. Третий член в (1) определяется температурным изменением площади поверхности при постоянных значениях  $\nu$  и  $N$ . А так как при  $\nu$  и  $N = const$  величину  $\Sigma$  можно изменить только деформацией формы, то третье слагаемое в (1) определяется изомерно-изохорическим изменением формы поверхности с температурой. Так как:  $\Sigma/N \sim 1/N^{1/3}$ , то в «термодинамическом пределе» (при  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  и  $V/N = const$ ), имеем:  $\Sigma/N \rightarrow 0$ , и оба последних слагаемых в (1) исчезают. В этом случае остается только «объемный» член  $s_{in}$ , который, однако, зависит от фононного спектра колебаний. Поэтому при конечном  $N$  величина  $s_{in}$  зависит от размера и формы нанокристалла.

Так как (1) справедливо как для твердой, так и для жидкой фаз, то из (1) можно получить выражение для скачка энтропии при ФПК-Ж в виде:

$$\Delta s = \Delta s_{in} - \Delta \left\{ \left( \frac{\Sigma}{N} \right) \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{\nu, N} + \sigma \left[ \frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T} \right]_{\nu, N} \right\} = \Delta s_{in} - \Delta \sigma - \Delta f, \quad (2)$$

где  $\Delta[X]$  – разность значений  $X$  для изучаемых фаз:  $\Delta[X] = X(l) - X(s)$ .

В (2) величина  $\Delta s_{in}$  – это изменение удельной энтропии системы при ФПК-Ж, без учета температурного изменения энергии поверхности. Используя модель плавления Френкеля-Мотта [3, 4], т.е. полагая, что жидкость ( $l$ ), как и кристалл ( $s$ ), представляет собой систему гармонических осцилляторов, можно получить:  $\Delta s_{in} = 3k_b \ln[\Theta(s)/\Theta(l)]$ , где  $\Theta$  – характеристическая температура,  $k_b$  – постоянная Больцмана.

Для определения двух последних членов в (2) и размерной зависимости для  $\Theta$  рассмотрим, как и в [5-7], нанокристалл со свободной поверхностью, который имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями (100). Параметр формы определяется отношением  $N_{ps}$  – числа атомов на боковом ребре к  $N_{po}$  – числу атомов на ребре квадратного основания:  $f = N_{ps}/N_{po}$ . Число атомов в нанокристалле, равно:  $N = fN_{po}^3/\alpha$ , изменяется в пределах:  $2^3/\alpha \leq N \leq \infty$ , где  $\alpha = \pi/(6k_p)$  – параметр структуры,  $k_p$  – коэффициент упаковки.

Удельная площадь поверхности в данной модели равна [5-7]:

$$\Sigma/N = 6c^2 (a^4/N)^{1/3} Z_s(f) = 6c^2 a^{2/3} (1 - k_n^*) \cong 6\nu^{2/3} (1 - k_n^*) \quad (3)$$

Здесь  $c(N, f)$  – среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов,

$$k_n(N, f)^* = \frac{k_n(N, f)}{k_n(N = \infty)} = 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

где  $k_n(N, f)$  – среднее (по всему нанокристаллу) значение первого координационного числа,  $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$  – функция формы, которая достигает минимума равного единице при  $f = 1$ , т.е. для наиболее энергетически устойчивой формы куба.

Используя для нанокристалла модель колебательного спектра Эйнштейна и приближение взаимодействия «только ближайших соседей», можно получить соотношения [5]:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N} &= - \left[ \frac{\sigma'_\infty}{k_n(N, f)^*} \right] F_E(y) < 0, \\ F_E(y) &= \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \\ y &= \frac{\Theta(N, f)}{T}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\sigma'_\infty = - \lim_{T \rightarrow \infty} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N = \infty} \cong \frac{k_b}{4 v^{2/3}},$$

$$\Theta(k_n^*) \cong \Theta(\infty) (k_n^*)^{1/2}.$$

Учтя, что:  $\Delta s_{in}(N = \infty) = 3k_b \ln[\Theta(s)/\Theta(l)]_{N=\infty} = \Delta s_m$  – скачок удельной энтропии при ФПК-Ж в макрокристалле, из (5) легко получить:

$$\frac{\Delta s_{in}(N, f)}{3k_b} = \ln \left[ \frac{\Theta(s)}{\Theta(l)} \right] = \frac{\Delta s_m}{3k_b} + 0.5 \ln \left[ \frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*} \right]. \quad (6)$$

Используя (2)-(5), можно получить выражение для  $\Delta_\sigma$  в виде:

$$\Delta_\sigma = \Delta \left[ \left( \frac{\Sigma}{N} \right) \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N} \right] = - \left( \frac{3}{2} \right) k_b \Delta \left[ F_E(y) \left( \frac{1}{k_n^*} - 1 \right) \right]. \quad (7)$$

Для высоких температур (при  $\Theta(N, f)/T \ll 1$ ) имеем:  $F_E(y \ll 1) = 1$ .

Тогда (7) упрощается к виду:  $\Delta_\sigma = -(3/2)k_b \Delta[1/k_n^*]$ , что для ФПК-Ж дает:

$$\Delta_\sigma = \left( \frac{3}{2} \right) k_b \left[ \frac{1}{k_n(s)^*} - \frac{1}{k_n(l)^*} \right]. \quad (8)$$

Функция  $\Delta_\sigma(N, f)$  всегда положительна, ибо форма нанокристалла

всегда имеет ребра и вершины, где координационное число меньше, чем на плоской грани. С уменьшением  $N$  величины  $1/k_n(s)^*$  и  $1/k_n(l)^*$  увеличиваются, а так как при этом растет доля атомов находящихся на ребрах и в вершинах нанокристалла, то функция  $\Delta_\sigma(N, f)$  увеличивается с уменьшением  $N$  тем сильнее, чем заметнее форма нанокристалла отклонена от наиболее компактной кубической формы параллелепипеда.

Так как форма наноклапты в изомерно-изохорическом процессе не меняется (это всегда сфера), то из (2)-(6) имеем:

$$\Delta_f = \Delta \left\{ \sigma \left[ \frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T} \right]_{v,N} \right\} = -\sigma(s) \left[ \frac{\partial[\Sigma(s)/N]}{\partial T} \right]_{v,N} = 6\sigma(s)[v(s)]^{2/3} \left[ \frac{\partial k_n(s)^*}{\partial T} \right]_{v,N} \quad (9)$$

Но обычно форма нанокристалла не изменяется при изомерно-изохорическом нагреве, т.е.  $\left\{ \partial [k_n(s)^*] / \partial T \right\}_{v,N} = 0$ . Поэтому получим:

$$\Delta s^* = \frac{\Delta s(N, f)}{\Delta s_m} = \frac{\Delta s_{in} - \Delta \sigma}{\Delta s_m} = 1 - \left( \frac{3}{2} \right) \frac{k_b}{\Delta s_m} \left\{ \frac{1}{k_n(s)^*} - \frac{1}{k_n(l)^*} - \ln \left[ \frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*} \right] \right\}. \quad (10)$$

Для того чтобы функция  $\Delta s(N)$  уменьшалась с уменьшением числа атомов в наночастице должно выполняться неравенство:

$$k_n(s)^* / k_n(l)^* \geq 1 \quad (11)$$

Если наноклапты всегда сферическая, то форма нанокристалла может быть различной. Из (10) и (11) видно, что чем больше форма плавящегося нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы куба (или чем более дендритизована форма кристаллизующегося нанокристалла), тем меньше будет  $k_n(s)^* / k_n(l)^*$ , и тем меньше будет как  $\Delta s$ , так и значение  $\Delta h = T_m \Delta s$  – удельная теплота ФПК-Ж. Здесь  $T_m(N, f)$  – температура плавления, для размерной зависимости которой получено [7]:

$$T_m^* = \frac{T_m(N, f)}{T_m(N = \infty)} \cong k_n(s)^* = 1 - [Z_s(f)\alpha^{2/3}]_s \left( \frac{1}{N} \right)^{1/3}. \quad (12)$$

Поэтому для размерной зависимости теплоты ФПК-Ж получим:

$$\Delta h^* = \frac{\Delta h(N, f)}{\Delta h(N = \infty)} = k_n(s)^* \left\{ 1 - \left( \frac{3}{2} \right) \frac{k_b}{\Delta s_m} \left\{ \frac{1}{k_n(s)^*} - \frac{1}{k_n(l)^*} - \ln \left[ \frac{k_n(s)^*}{k_n(l)^*} \right] \right\} \right\}. \quad (13)$$

Согласно уравнению Клапейрона-Клаузиуса, величина  $\Delta h$  и скачок удельного объема при ФПК-Ж ( $\Delta v$ ) связаны соотношением:

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

или

$$\Delta v^* = \left[ \frac{d \ln(T_m)}{dP} \right]^* \Delta h^*, \quad (14)$$

где звездочка означает нормированное значение:  $X^* = X(N, f) / X(\infty)$ .

Исходя из соотношения (12) можно получить:

$$\left[ \frac{d \ln(T_m)}{dP} \right]^* = 1 + \left\{ \frac{d \ln[k_n(s)^*]}{dP} \right\} / \left\{ \frac{d \ln[T_m(\infty)]}{dP} \right\}. \quad (15)$$

Если кристаллическая структура и форма нанокристалла не меняются с давлением, то соотношение (14) упрощается к виду:  $\Delta v^* = \Delta h^*$ .

Для температуры кристаллизации по аналогии с (12) можно принять:

$$T_N^* = \frac{T_N(N, f)}{T_N(N = \infty)} \cong k_n(l)^* = 1 - [Z_s(f)\alpha^{2/3}]_L \left( \frac{1}{N} \right)^{1/3}, \quad (16)$$

причем выполняется соотношение [8]:  $T_m(N = \infty) > T_N(N = \infty)$ , а из (11) следует, что функция  $T_N^*(N)$  должна уменьшаться с уменьшением  $N$  слабее, чем функция  $T_m^*(N)$ . Поэтому при определенном размере ( $N_x$ ) функции  $T_N(N)$  и  $T_m(N)$  должны пересечься:  $T_N(N_x) = T_m(N_x)$ .

Используя размерную зависимость температуры плавления, полученную в [9] для ГЦК-меди ( $k_n(N = \infty) = 12$ ) методом молекулярной динамики, и выражение (12), нами получено (см. рис. 1):  $Z_s(f) = 2$ . С другой стороны, т.к. нанокля имеет наиболее компактную форму сферы, для оценки  $k_n(l)^*$  примем  $Z_s(f) = 1$ . Таким образом, для проверки (13) примем:

$$T_m^* \cong k_n(s)^* \cong 1 - 2 \times 0.7937 \left( \frac{1}{N} \right)^{1/3}, \quad (17)$$

$$T_N^* \cong k_n(l)^* \cong 1 - 0.7937 \left( \frac{1}{N} \right)^{1/3}.$$

Для макро-меди имеем [9]:  $\Delta h(N = \infty) = 13.02$  kJ/mol,  $T_m(\infty) = 1356$  K и  $\Delta s_m/k_b = 1.155$ . Подставляя это значение  $\Delta s_m/k_b$  и формулы (17) в (10) и (13), получим зависимости  $\Delta s(N)^*$  и  $\Delta h(N)^*$  (см. рис. 1). Из рис. 1 видно, что функции  $\Delta s^*$  и  $\Delta h^*$  становятся равными нулю при  $N_0 = 54$ .

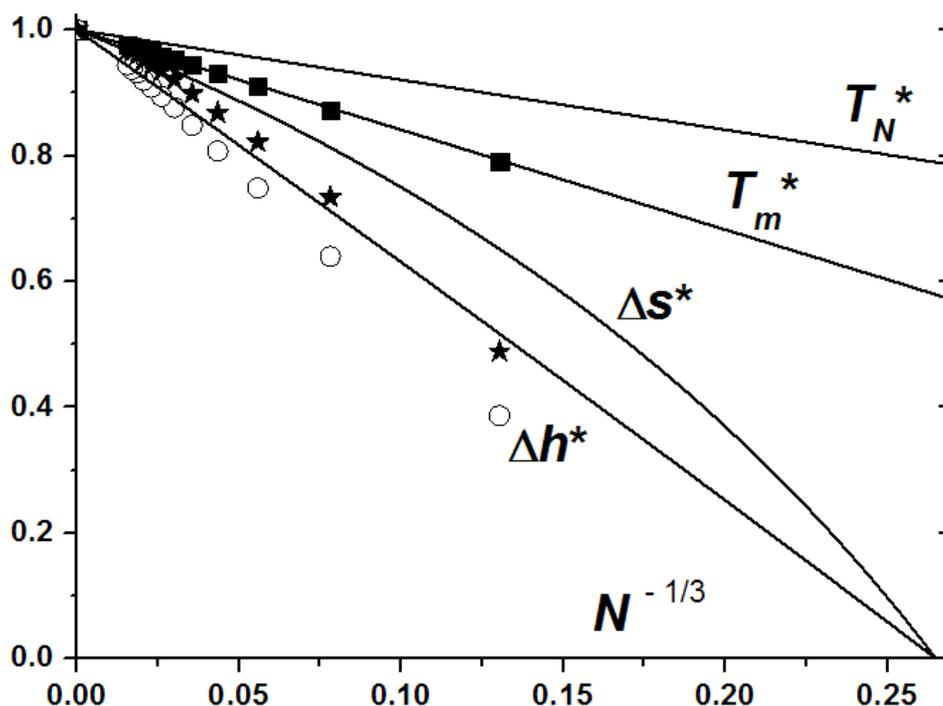


Рис. 1. Зависимость относительных величин: температуры плавления (кубики и точечная линия), скачка энтропии (звездочки и пунктир) и скрытой теплоты (кружки и сплошная) ФПК-Ж от  $N^{-1/3}$  для нано-меди. Символы – результаты [9], а линии – наши зависимости. Верхние штрих-пунктирная и точечная линии – расчет  $T_N^*$  и  $T_m^*$  по (17). Пунктирная и сплошная линии – расчет  $\Delta s^*$  и  $\Delta h^*$  по (10) и (13) при  $\Delta s_m/k_b = 1.155$ .

Известно, что температура кристаллизации макрокристалла всегда меньше его температуры плавления, причем для меди получено [8]:  $T_N(N = \infty)/T_m(N = \infty) = 0.722 \div 0.867$ . Используя данный экспериментальный факт и формулы (17), получим зависимости (в К):

$$T_m(N) \cong 1356 \left( 1 - \frac{2 \times 0.7937}{N^{1/3}} \right), \quad (18)$$

$$T_N(N) \cong (979 \div 1176) \left( 1 - \frac{0.7937}{N^{1/3}} \right),$$

которые пересекаются при  $N_x = 49 \div 309$ . Это согласуется с результатами, полученными методом молекулярной динамики в [2]:  $N_x = 125 \div 135$ .

Будут ли равны величины  $N_x$  и  $N_0$ ? Для ответа на этот вопрос используем локализационный критерий ФПК-Ж [8], из которого, получено

$$\frac{T_m}{T_N} \cong \frac{k_n(s)}{k_n(l)} \left[ \frac{v(l)}{v(s)} \right]^{\frac{b}{3}} \left[ \frac{k_p(l)}{k_p(s)} \right]^{\frac{(b+2)}{3}}, \quad (19)$$

где  $b$  – степень отталкивательной ветви парного потенциала межатомного взаимодействия Ми-Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = \left[ D/(b-a) \right] \left[ a(r_0/r)^b - b(r_0/r)^a \right],$$

который не меняется при ФПК-Ж, и не зависит от числа атомов.

В [10] было показано, что если параметр Линдемманна не меняется с  $N$ , то локализационный критерий ФПК-Ж также не зависит от  $N$ . Поэтому, если принять  $N_x = N_0$ , то из (19) следует, что должно выполняться условие:

$$\frac{k_n(s)}{k_n(l)} \left[ \frac{k_p(l)}{k_p(s)} \right]^{\frac{(b+2)}{3}} = 1. \quad (20)$$

Частным решением уравнения (20) являются равенства:  $k_n(s) = k_n(l)$  и  $k_p(s) = k_p(l)$ . Но данные равенства для точки  $N_0$  являются тождествами в силу неразличимости фаз в данной точке. Поэтому в рамках принятых допущений можно считать:  $N_x = N_0$ . При этом величина  $N_0$  будет зависеть от формы нанокристалла: чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы, тем больше будет значение  $N_0$ .

Но если при  $N_0$  исчезает гистерезис ФПК-Ж ( $T_N(N_0) = T_m(N_0)$ ) и физическое различие фаз ( $\Delta v^* = \Delta s^* = 0$ ), то может ли здесь реализоваться критическая точка? Перейдет ли ФП первого рода при  $N_0$  в ФП второго рода? Это возможно только если функции  $\Delta v(N)$  и  $\Delta h(N)$  становятся равными нулю при целочисленном значении  $N_0$ , как на это и было указано в [11, 12], исходя из условий касания бинодали и спинодали ФПК-Ж. Если же величина  $N_0$  не целочисленная, то при  $N_0 + 1$  будет наблюдаться ФП первого рода, а при  $N_0 - 1$  никакого ФП уже не будет. Но величину  $N_0$  можно сделать целочисленной путем вариации формы нанокристалла. Вместе с тем, исходя из результатов работы [13], и при не целочисленной величине  $N_0$  можно попытаться достичь критической точки, помещая кластер в статическое электрическое или магнитное поле.

Если в точке  $N_0$  исчезает физическое различие фаз, то в ней должно достигаться равенство удельных поверхностных энергий:  $\sigma(s) = \sigma(l)$ . С другой стороны, для макрокристаллов металлов и полупроводников в [14] замечено:  $\sigma(s)/\sigma(l) = 1.1 \div 1.7$ . Из данных фактов следует, что для нанокристалла при ФПК-Ж функция  $\sigma(N)$  убывает с уменьшением  $N$  сильнее, чем убывает функция  $\sigma(N)$  для наноклапши при ФПК-Ж.

Отметим, что ФПК-Ж это статистический эффект, возникающий в системе взаимодействующих частиц (атомов или молекул). Поэтому во

многих работах (см., например, [15]) и ранее отмечалось, что при определенном числе частиц должно исчезать физическое различие фаз и ФПК-Ж должен исчезать.

В заключение укажем, что для металлов и полупроводников хорошо выполняются следующие эмпирические закономерности [16]:

1) соотношение между скачками удельной энтропии при ФП в твердой фазе ( $\Delta s_p$ ), энтропией плавления ( $\Delta s_m$ ) и энтропии сублимации ( $\Delta s_s$ ) имеет вид:  $\Delta s_p \leq 0.1 \cdot \Delta s_p \leq 0.1 \cdot \Delta s_m \cong 0.01 \cdot \Delta s_s$ ;

2) вещества с малым значением  $\Delta s_m$  имеют повышенную склонность к аморфизации и пониженную склонность к огранению кристаллов при росте.

Если допустить, что данные закономерности соблюдаются и для наночастицы, то, исходя из уменьшения скачка энтропии ФПК-Ж с уменьшением размера, можно сделать следующие выводы:

1. Образующиеся нанокристаллы имеют аморфную (икосаэдрическую) структуру, и только начиная с определенного размера ( $N_a > N_0$ ), начинают переходить в структуру макрокристалла;

2. Образующиеся нанокристаллы приобретают огранку, только начиная с некоторого размера ( $N_g \geq N_a > N_0$ );

3. Полиморфные ФП, которые наблюдаются в твердой фазе макрокристалла, для нанокристалла начинают проявляться, только начиная с определенного размера ( $N_p \geq N_g \geq N_a > N_0$ ).

Напомним, что мы рассматриваем здесь безопорный нанокластер со свободной поверхностью. Если же нанокластер находится на подложке, то это может внести свой вклад в полученные здесь результаты.

Исходя из полученных результатов, можно сделать следующие выводы:

1. Уменьшение  $\Delta h(N)$  с уменьшением  $N$  обусловлено тремя причинами:

a) уменьшением  $T_m(N)$ ,

b) уменьшением отношения  $\Theta(s)/\Theta(l)$ ,

c) при плавлении ограненного (а тем более дендритизованного) нанокристалла часть поглощаемой теплоты плавления компенсируется выделяющейся при переходе нанокристалл  $\rightarrow$  нанокляпя поверхностной энергией нанокристалла.

2. При определенном размере кластера  $N_0$  функции  $\Delta s$  и  $\Delta v$  становятся равными нулю, и исчезает гистерезис:  $T_N(N_0) = T_m(N_0)$ . При  $N \leq N_0$  различие фаз исчезает. Поэтому при  $N \leq N_0$  невозможно

реализовать ФПК-Ж, где бы величины  $\Delta s$ ,  $\Delta h$  и  $\Delta v$  были бы отрицательны.

3. Чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее устойчивой формы (куба), тем больше величина  $N_0$ , и тем быстрее убывают с  $N$  как функции  $T_m(N)$ ,  $s(N)_s$  и  $\sigma(N)_s$ , так и вышеуказанные скачки свойств при ФПК-Ж:  $\Delta s$ ,  $\Delta h$ ,  $\Delta v$  и  $\Delta \sigma$ . Для nano-меди этот критический размер лежит в интервале:  $N_0 = 49 \div 309$ .

4. В кластере из  $N_0$  атомов может реализоваться критическая точка, т.е. в таком кластере ФПК-Ж из ФП первого рода может стать ФП второго рода.

*Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 2.1.19) и РФФИ (гранты № 09–08–96508-р-юг-а и № 10–02–00085-а).*

### Библиографический список

1. *Lai, S.L.* Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles / S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – № 1. – P. 99-102.
2. *Гафнер, С.Л.* Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // *Журнал экспериментальной и теоретической Физики*. – 2009. – Т. 135. – № 5. – С. 899-916.
3. *Регель, А.Р.* Периодический закон и физические свойства электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1978. – 342 с.
4. *Магомедов, М.Н.* Об изменении коэффициента самодиффузии при фазовом переходе кристалл-жидкость / М.Н. Магомедов // *Письма в журнал технической физики*. – 2009. – Т. 35. – № 14. – С. 67-75.
5. *Магомедов, М.Н.* О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 924-937.
6. *Магомедов, М.Н.* О поверхностном давлении для ограниченного нанокристалла / М.Н. Магомедов // *Письма в журнал технической физики*. – 2005. – Т. 31. – № 1. – С. 24-33.
7. *Магомедов, М.Н.* О зависимости температуры фазового перехода кристалл-жидкость от размера и формы нанокристалла / Магомедов М.Н. // *Письма в Журнал Технической Физики*. – 2007. – Т. 33. – № 5. – С. 62-70.
8. *Магомедов, М.Н.* О критерии фазового перехода кристалл-жидкость / М.Н. Магомедов // *Журнал Технической Физики*. – 2008. – Т. 78. – № 8. – С. 93-100.
9. *Delogu, F.* Structural and Energetic Properties of Unsupported Cu Nanoparticles from Room Temperature to the Melting Point / F. Delogu // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72. – № 1. – P. 205418-205426.
10. *Магомедов, М.Н.* О критерии плавления-кристаллизации и энергии активационных процессов для нанокристаллов / М.Н. Магомедов // *Журнал технической физики*. – 2010. – Т. 80. – № 9. – С. 141-145.
11. *Магомедов, М.Н.* О размерной зависимости спинодалей фазового перехода кристалл-жидкость / М.Н. Магомедов // *Теплофизика Высоких Температур*. – 1992. – Т. 30. – № 3. – С. 470-476.

12. *Магомедов, М.Н.* Об изменении рода фазового перехода кристалл–жидкость при уменьшении размера системы / М.Н. Магомедов // Теплофизика Высоких Температур. – 1992. – Т. 30. – № 4. – С. 836-838.
13. *Магомедов, М.Н.* Об изменении параметров фазового перехода в магнитном поле / М.Н. Магомедов // Письма в Журнал Технической Физики. – 2002. – Т. 28. – № 3. – С. 73-79.
14. *Кулиш, У.М.* Связь между отношением поверхностных энергий в твердой и жидкой фазах и температурой плавления веществ / У.М. Кулиш // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах.– Киев: Наукова думка. 1971. – С. 46-51.
15. *Самсонов, В.М.* О проблеме фазового состояния наночастиц / В.М. Самсонов // Известия РАН. Серия физическая. – 2005. – Т. 69. – № 7. – С. 1036-1038.
16. *Коржуев, М.А.* О структурной неустойчивости твердых тел с малой энтропией плавления / М.А. Коржуев // Расплавы. – 1991. – № 6. – С. 105-107.