

## АМОРФНОЕ И ЖИДКОЕ СОСТОЯНИЯ

PACSnumbers: 61.20.Gy, 61.20.Lc, 61.25.Mv, 64.30.Ef, 64.60.Q, 64.70.D, 64.70.Nd, 65.40.Gd

### Нанокристаллическая структура расплавов

А. И. Карасевский

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

Показано, что в расплаве вблизи кривой плавления может образовываться равновесная нанокристаллическая структура, состоящая из наноразмерных частиц низкотемпературной кристаллической фазы. Термодинамическая устойчивость наноструктуры обусловлена понижением свободной энергии, связанным с вращением наночастиц. Причиной спонтанного вращения наночастиц в среде является возрастание вращательной энтропии, которое сопровождается рост частоты вращения частиц и приводит к оптимизации параметров наноструктуры. Получено уравнение и найдено его решение, описывающие вращательное движение наночастиц в среде. Показано, что формирование большого количества хаотически ориентированных нанокристаллов вблизи кривой плавления может быть причиной образования аморфной фазы при охлаждении расплава.

**Ключевые слова:** расплав, нанокристаллы, вращение нанокристаллов, термодинамическое равновесие.

Показано, що в розтопах поблизу кривої топлення може утворюватися рівноважна нанокристалічна структура, яка складається з нанорозмірних частинок низькотемпературної кристалічної фази. Термодинамічну стійкість наноструктури зумовлено зниженням вільної енергії внаслідок обертання наночастинок. Причиною спонтанного обертання наночастинок у середовищі є зростання обертальної ентропії, яке супроводжує ріст частоти обертання і приводить до оптимізації параметрів наноструктури.

Corresponding author: Anatolii Illich Karasevskii  
E-mail: akaras@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,  
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: A. I. Karasevskii, Nanocrystalline Structure of Melts, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 2: 141–157 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.02.0141.

Одержано рівняння та його розв'язок, які описують обертальний рух наночастинок у середовищі. Показано, що формування великої кількості хаотично орієнтованих нанокристалів поблизу кривої топлення може бути причиною утворення аморфної фази при охолодженні розтопу.

**Ключові слова:** розтоп, нанокристали, обертання нанокристалів, термодинамічна рівновага.

As shown, in a melt near the melting temperature, the thermodynamically stable nanocrystalline structure can be formed. This structure consists of nanosize solid inclusions of the low-temperature phase. Thermodynamic stability of nanostructure is caused by decreasing of free energy due to the rotation of nanoparticles. The reason for the spontaneous rotation of nanoparticles in a medium is the increasing of the rotational entropy that accompanies the increasing of rotational frequencies of the nanoparticles. An equation describing the rotational motion of the nanoparticles in a medium is obtained and its solution is found. As shown, the formation of a large number of randomly oriented nanocrystals may be reason to form an amorphous phase upon cooling of the melt.

**Key words:** melt, nanocrystals, nanocrystals' rotation, thermodynamic equilibrium.

*(Получено 11 января 2016 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В начале семидесятых годов прошлого столетия сотрудниками Института металлофизики АН Украины была обнаружена гетерогенная структура в металлических расплавах [1]. Оказалось, что в расплавах вблизи кривой плавления сохраняются наноразмерные включения низкотемпературной кристаллической фазы [1]. Подобные результаты были получены также другими исследователями [2, 3] и впоследствии подтверждены во многих рентгенографических и электронно-микроскопических исследованиях металлических расплавов [4, 5]. Длительное время эти результаты не находили должного физического объяснения, так как образование в расплаве наночастиц низкотемпературной фазы с избыточной поверхностной и объёмной энергией должно приводить к возрастанию термодинамического потенциала системы и исчезновению такого наногетерогенного состояния.

Кристаллические кластеры малого размера ( $\cong 20\text{--}40 \text{ \AA}$ ) были найдены также и в аморфных металлах [4–6]. В частности, отмечалось [4–6], что основной структурной составляющей металлических аморфных лент являются нанокристаллические кластеры, часть из которых периодически вращается с большой скоростью. Кроме массивных расплавов, плавление некоторых нанокристал-

лов также сопровождается формированием гетерогенной структуры (расплав–кристалл). Электронно-микроскопические исследования плавления нанокристаллов свинца [7–9] выявили, что при плавлении наночастиц вначале образуется жидкий поверхностный слой, который покрывает твердокристаллическое ядро наночастицы, вращающееся вокруг своего центра тяжести. С ростом температуры толщина жидкого слоя возрастает и, соответственно, уменьшается радиус кристаллического ядра; при этом частота вращения ядра увеличивается. В работах [10, 11] было показано, что реализация частицами в расплаве вращательных степеней свободы может являться причиной стабилизации такого гетерофазного состояния. Однако до настоящего времени причина возникновения спонтанного вращения наночастиц в среде, которое неоднократно наблюдалось в экспериментах, оставалась неясной.

В данной работе будут исследованы физические механизмы, которые приводят к спонтанному вращению наночастиц, определены параметры таких вращательных состояний и рассмотрены гетерофазные структурные состояния, которые возникают в среде.

## 2. ВРАЩЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ В СРЕДЕ

При исследовании нанокристаллов, находящихся в конденсированной среде, в ряде случаев наблюдалось спонтанное вращение наночастиц. Так, в [12, 13] вращение наночастиц  $\text{Bi}$  и  $\text{Pb}$  в аморфной  $\text{SiO}$ -матрице исследовалось методом высокоразрешающей электронной микроскопии. Было установлено, что вращение наночастиц имеет прерывистый характер, частота вращения зависит от размера частиц и температуры; при относительно большом радиусе наночастиц спонтанное вращение наночастиц не возникает. Подобные результаты были получены и при изучении спонтанного вращения наночастиц  $\text{Bi}$ , находящихся в аморфном  $\text{SiO}$  и жидком  $\text{Ga}$  [14]. В работах [15, 16] наблюдалось свободное вращение магнитных наночастиц в твёрдых матрицах. Электронно-микроскопическое исследование плавления нанокристаллов свинца [7–9] выявило, что плавление наночастиц начинается с формирования жидкого поверхностного слоя, покрывающего твёрдое ядро наночастицы, которое вращается вокруг её центра масс. Спонтанное вращение нанокластеров низкотемпературной фазы наблюдалось и в расплавах [4, 5], а нанозёрен — в аморфных металлических лентах [6].

### 2.1. Спонтанное вращение наночастиц в среде

Наночастицы являются статистическими объектами, вращение которых приводит к изменению их свободной энергии. Из-за трения

со средой максимальное значение частоты вращения наночастицы ограничено, и при вычислении статистического интеграла интегрирование по проекциям момента вращения частицы необходимо проводить в конечных пределах. В этом случае для вращательной части свободной энергии сферической частицы получаем:

$$F_{\text{rot}} = -k_B T \ln \frac{\sqrt{8\pi}(Ik_B T)^{3/2}}{\sigma_a \hbar^3} - 3k_B T \ln(\text{Erf}(\sqrt{\chi})), \quad (1)$$

где

$$\begin{aligned} \text{Erf}(\sqrt{\chi}) &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\sqrt{\chi}} e^{-x^2} dx, \\ \chi &= \frac{I}{2k_B T} \omega^2. \end{aligned} \quad (2)$$

В выражении (2)  $\omega$  — частота вращения наночастицы,  $I$  — момент инерции частицы,  $\sigma_a$  — число физически эквивалентных ориентаций наночастицы, которое в случае кристаллической частицы приблизительно равно числу узлов решётки, выходящих на поверхность наночастицы  $\sigma_a \approx 4\pi l^2/s_a$ , где  $s_a$  площадь поверхности, приходящаяся на узел. В случае ГЦК-кристаллов  $s_a = R^2/2$ , где  $R$  — межатомное расстояние. Если кристаллическое зерно не является сферой,  $\sigma_a \sim 1$ . Для сферической частицы радиуса  $l$  и плотности  $\rho$

$$I = \frac{8\pi}{15} \rho l^5. \quad (3)$$

В вязкой среде на вращающуюся частицу действуют силы трения, и при повороте на угол  $\Delta\varphi$  наночастица выполняет работу

$$\Delta A = -M\Delta\varphi, \quad (4)$$

где

$$M = -8\pi\eta l^3 \omega \quad (5)$$

— момент сил трения,  $\eta$  — динамическая вязкость жидкости. При определении момента сил трения (5) мы воспользовались приближением вязкой жидкости [18].

Примем, что оптимальное значение частоты  $\omega_0$ , с которой наночастица начинает вращаться в среде, должно отвечать минимальной величине суммы свободной энергии вращения наночастицы (1) и работы (4), которую выполняет наночастица против сил вязкого трения при полном обороте частицы ( $\Delta\varphi = 4\pi$ ):

$$R = 32\sqrt{2}\pi^2 l^3 \sqrt{\frac{k_B T}{I}} \sqrt{\chi(\omega, l)} \eta - k_B T \ln \left[ \frac{\sqrt{8\pi(Ik_B T)^{3/2}}}{\sigma_a \hbar^3} \right] - 3k_B T \ln[\text{Erf}(\sqrt{\chi(\omega, l)})]. \quad (6)$$

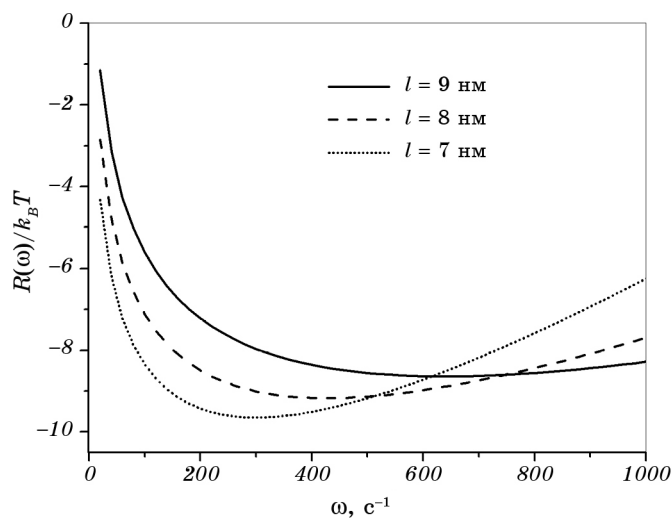
На рисунке 1 приведена зависимость  $R(\omega)$  для трёх близких значений  $l$ . Как видно из рисунка, внесённая в среду (или образовавшаяся в среде) наночастица, безактивационным образом увеличивает частоту вращения, достигая оптимальной частоты. Оптимальное значение частоты вращения наночастицы  $\omega_0$ , определяется из условия минимума  $R(\omega)$ :

$$\frac{\partial R(\omega)}{\partial \omega} = 0, \quad (7)$$

откуда, с учётом  $\chi \ll 1$ , получаем:

$$\omega_0 = \frac{3k_B T}{32\pi^2 l^3 \eta}. \quad (8)$$

Зависимость  $\omega_0$  от размера частиц  $\omega_0 \propto l^{-3}$  и температуры  $\omega_0 \propto T$  в (8) полностью соответствует зависимости  $\omega(l, T)$ , установленной в [13] при исследовании вращения наночастиц Pb в матрице SiO.



**Рис. 1.** Зависимость величины  $R(\omega)/(k_B T)$  от частоты вращения наночастицы при трёх близких значениях  $l = 7, 8, 9 \text{ нм}$ .

**Fig. 1.** Dependence of  $R(\omega)/(k_B T)$  on nanoparticles' rotation frequency at three nearby values of  $l = 7, 8, 9 \text{ nm}$ .

Учитывая (8), можно определить равновесные значения энтропии, энергии и свободной энергии наночастицы, которые соответствуют начальному оптимальному значению  $\omega_0$ :

$$S_0 = -\frac{\partial R(\omega_0)}{\partial T} = 3k_B \ln \left[ \frac{1}{10\pi^{4/3}} \frac{k_B T}{\sigma_a^{1/3} \hbar \eta} \rho l^2 \right], \quad (9)$$

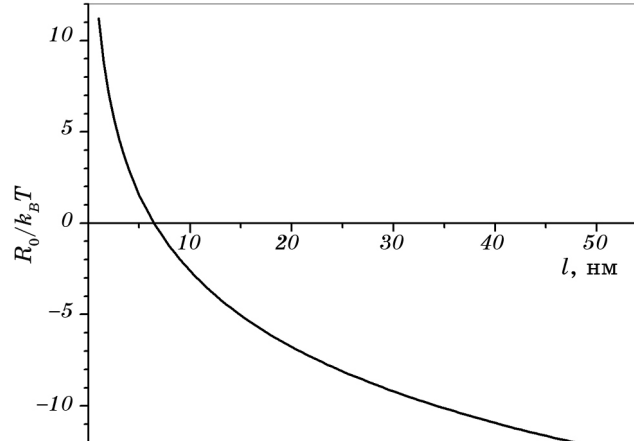
$$E_0 = R(\omega_0) - T \frac{\partial R(\omega_0)}{\partial T} = 3k_B T, \quad (10)$$

$$R_0 = 3k_B T \left( 1 - \ln \left[ \frac{1}{10\pi^{4/3}} \frac{k_B T}{\sigma_a^{1/3} \hbar \eta} \rho l^2 \right] \right). \quad (11)$$

Как следует из (9)–(11), спонтанное вращение наночастицы возникает вследствие скачка ориентационной энтропии наночастицы (9), который делает термодинамически выгодным вращательное состояние наночастицы.

В качестве примера на рис. 2–4 приведены зависимости  $R_0(l)$ ,  $S_0(l)/N_s$  и  $\chi_0(l)$ , вычисленные при значениях  $T = 300$  К,  $\eta = 1,8$  г/(с·см) и  $\rho = 11,34$  г/см<sup>3</sup>.

Как следует из рис. 3, максимальная величина удельной энтропии приходится на наночастицы размером  $\cong 5$ –7 нм, т.е. наночастицы именно такого размера должны формироваться в конденсированной среде. Стремительное возрастание удельной энтропии вращения как раз и является причиной безактивационного раскручивания наночастиц.



**Рис. 2.** Зависимость минимального значения  $R_0(l)/(k_B T)$  от размера наночастицы.

**Fig. 2.** Dependence of minimal value of  $R_0(l)/(k_B T)$  on the nanoparticle size.

Значение  $\omega_0$  (8) можно считать начальным значением  $\omega(t)$  в уравнении, описывающем динамику вращательного движения наночастицы.

### 2.2. Уравнение вращения наночастицы

На вращающуюся частицу в вязкой жидкости действуют силы трения, которые за время  $\Delta t$  выполняют работу

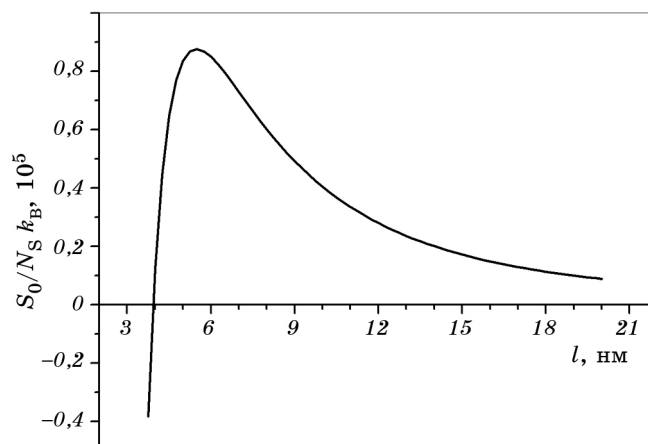
$$\Delta U = M\omega\Delta t, \tag{12}$$

где  $M$  — момент сил трения, действующий на вращающуюся сферическую частицу в вязкой жидкости (5),  $\omega$  — частота вращения,  $\Delta\varphi = \omega\Delta t$  — угол поворота частицы. Работа вязких сил приводит к изменению кинетической энергии вращения частицы:

$$\Delta W_k = I\omega\Delta\omega, \tag{13}$$

где  $I$  — момент инерции частицы.

В условиях динамического равновесия  $\Delta U = \Delta W_k$ , откуда уравнение динамики вращательного движения массивного твёрдого тела в вязкой среде имеет вид:



**Рис. 3.** Зависимость удельного значения ориентационной энтропии от размера наночастицы свинца;  $N_S = 4\pi\rho l^3/(3m)$  — число атомов в частице,  $m$  — масса атома.

**Fig. 3.** Dependence of the specific value of orientational entropy on the size of the lead nanoparticle;  $N_S = 4\pi\rho l^3/(3m)$ —the number of atoms in a particle,  $m$ —atomic mass.

$$M = I \frac{d\omega}{dt}. \quad (14)$$

Из (14) временная релаксация частоты механического вращения массивного шара в вязкой жидкости определяется уравнением:

$$\omega = \omega_0 e^{-t/\tau_R}, \quad (15)$$

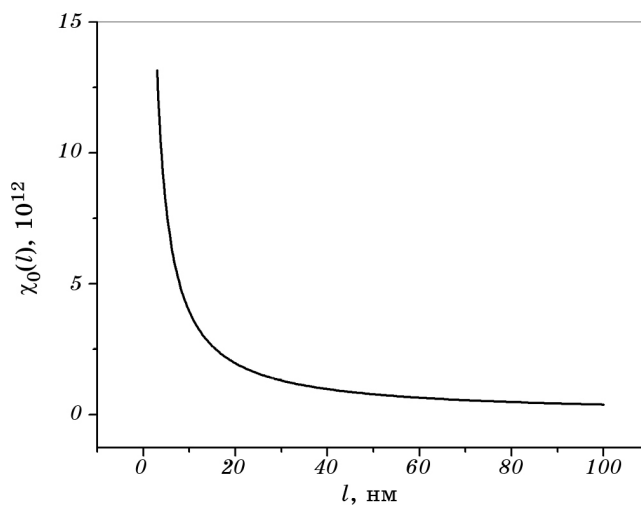
где  $\tau_R = I/(8\pi\eta l^3)$  — характерное время частотной релаксации,  $\omega_0$  — первоначальное значение частоты.

Уравнение (14) описывает механическое движение массивного твёрдого тела под действием вращательного момента внешних сил. Однако в среде изменение частоты вращения частицы  $\Delta\omega$  приводит к изменению свободной энергии вращения (1), что вносит дополнительный вклад в работу, которую выполняет наночастица в среде:

$$\delta R_{\text{rot}} = \Delta F_{\text{rot}} = \frac{\partial F_{\text{rot}}}{\partial \omega} \Delta\omega. \quad (16)$$

При этом условие динамического равновесия вращающейся наночастицы в среде  $\Delta U = \Delta W_k + \Delta F_{\text{rot}}$  можно записать в виде:

$$M = \left( I + \frac{1}{\omega} \frac{\partial F_{\text{rot}}}{\partial \omega} \right) \frac{d\omega}{dt}. \quad (17)$$



**Рис. 4.** Зависимость приведённого значения частоты  $\chi_0(l)$  от размера наночастицы.

**Fig. 4.** Dependence of specific value of frequency  $\chi_0(l)$  on the nanoparticle size.



Равенство (17) перепишем в безразмерных переменных  $\chi$  (2):

$$\left( \frac{1}{\chi} - \frac{3}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\chi^{3/2}} \frac{e^{-\chi}}{\text{Erf}(\sqrt{\chi})} \right) \frac{d\chi}{dt} = -\frac{2}{\tau_R}. \quad (18)$$

Уравнением (18) описывается временная зависимость частоты собственного вращения наночастицы в вязкой среде. При определении начального значения  $\chi_0$  будем исходить из уравнения (8), согласно которому

$$\chi_0 = \frac{3}{1280} \frac{k_B T}{l \pi^3 \eta^2} \rho. \quad (19)$$

Из выражений (2), (3) и рис. 4 следует, что  $\chi \ll 1$  и, ограничиваясь квадратичными слагаемыми по  $\chi$ , решение дифференциального уравнения (18) можно записать в виде:

$$\frac{3}{2} \left( \frac{1}{\chi} - \frac{1}{\chi_0} \right) - \frac{4}{15} (\chi - \chi_0) + 2 \ln \frac{\chi}{\chi_0} = -2\tau, \quad (20)$$

где  $\tau = t/\tau_R$ .

На рисунке 5 приведена, найденная из (20), зависимость частоты вращения сферической наночастицы в среде от времени. С ростом  $\omega$  обращается в нуль множитель перед временной производной в (18), что приводит к аномальному возрастанию  $\omega(t)$  и срыву устойчивого вращения наночастицы. Из (20) следует, что временной момент срыва устойчивого вращения частицы  $t_c$  равен:

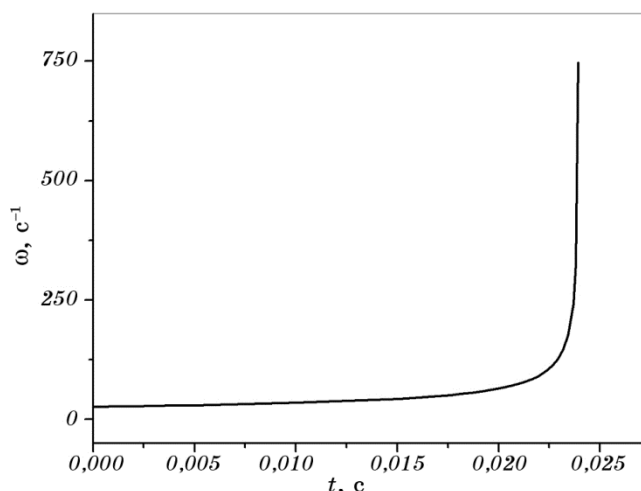
$$t_c = 64l^3 \pi^3 \eta / (3k_B T). \quad (21)$$

Кратковременное вращение наночастиц Pb в матрице SiO и Bi в матрице Ga наблюдалось в работах [13, 14]. Импульсный характер вращения нанозёрен в аморфной ленте отмечался также и в [6].

Как следует из (17), неустойчивость вращательного движения наночастиц в среде обусловлена конкуренцией между изменениями кинетической энергии (13) и свободной энергии вращательного движения наночастиц (16). При  $\chi \ll 1$  основной вклад ( $\propto \chi^{-2}$ ) в уравнение (18) вносит  $\delta F_{\text{rot}}$ :

$$I + \left( \frac{1}{\omega} \frac{\partial F_{\text{rot}}}{\partial \omega} \right) \propto \left[ \frac{1}{\chi} - \left( \frac{3}{2\chi^2} - \frac{1}{\chi} + \frac{4}{15} \right) \right],$$

что проявляется в возрастании  $\chi$  (частоты вращения наночастицы) со временем (рис. 5). Когда величина  $\chi$  достигает критического значения  $\chi_c \cong 0,845$ , вклады  $\delta W_k$  и  $\delta F_{\text{rot}}$  в (18) сравниваются, после чего



**Рис. 5.** Зависимость частоты вращения наночастицы свинца ( $\rho = 11,34$  г/см<sup>3</sup>) от времени,  $l = 10$  нм,  $\eta = 1,5$  г/(с·см).

**Fig. 5.** The frequency of rotation of the lead nanoparticles ( $\rho = 11.34$  g/cm<sup>3</sup>) versus time;  $l = 10$  nm,  $\eta = 1.5$  g/(s·cm).

при  $\chi \geq 1$  вклад  $\delta F_{\text{rot}}$  в (18) становится экспоненциально малым, и вращение наночастицы определяется вязким трением (изменением кинетической энергии  $\delta W_k$ ). Согласно (14), это приведёт к экспоненциальному затуханию частоты вращения наночастицы за очень короткий промежуток времени  $\tau_R \sim 10^{-13} - 10^{-14}$  с.

### 3. НАНОСТРУКТУРНЫЕ СОСТОЯНИЯ В РАСПЛАВЕ

Как следует из (9)–(11), возрастание ориентационной энтропии (9) делает термодинамически выгодным спонтанное вращение наночастиц. В расплавах вблизи кривых плавления наночастицы могут образовываться в среде как участки неравновесной, низкотемпературной фазы, термодинамическая стабильность которых обусловлена вращением [11]. Если при этом суммарное изменение термодинамического потенциала системы отрицательно (или относительно невелико), хаотически ориентированные наночастицы заполняют весь объём, при охлаждении которого может формироваться аморфная структура.

Ранее в [10, 11] при рассмотрении образования термодинамически равновесных наночастиц низкотемпературной фазы в расплавах мы исходили из приближения свободных наночастиц, и при вычислении статистической суммы интегрирование по проекциям момента вращения частиц проводилось в бесконечных пределах.

При этом вращательная часть свободной энергии наночастиц не зависела от частоты. Однако в среде вязкое трение наночастиц со средой приводит к ограничению частоты и появлению во вращательной части свободной энергии (1) дополнительного частотно-зависимого слагаемого, значение которого самосогласованным образом определяется из динамического уравнения (17).

Пусть в однокомпонентном расплаве, состоящем из  $N_1$  атомов жидкости, образовалось  $N^0$  наночастиц низкотемпературной кристаллической фазы, каждая из которых содержит  $N_s$  атомов. Термодинамический потенциал такой гетерогенной системы  $\Delta\Phi(T, P)$  будем отсчитывать от термодинамического потенциала однородного расплава  $\Phi_0 = N\mu_1$ , т.е.  $\Delta\Phi(T, P) = \Phi - \Phi_0$ .

Принимая во внимание постоянство общего числа атомов  $N = N_1 + N^0 N_s$ , получаем:

$$\Delta\Phi = W(N^0) + N^0 \left\{ (\mu_s - \mu_1)N_s + \sigma_{sl}S - 15k_B T \ln\left(\frac{l}{R}\right) - 3k_B T \ln\left[\frac{16\pi^{2/3}}{15\sigma_a^{1/3}}\left(\frac{R^5\rho\omega}{\hbar}\right)\right] \right\}, \quad (22)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_s$  — химические потенциалы атомов в жидкой и твёрдой фазах,  $N_s = 4\pi\rho l^3/(3m)$ ,  $m$  — масса атома,  $S = 4\pi l^2$  — площадь поверхности наночастицы,  $\sigma_{sl}$  — поверхностная энергия межфазной границы нанокристалл–расплав,  $\omega$  — текущее значение частоты вращения наночастицы,  $W(N^0)$  — вклад в (22) конфигурационной энтропии наночастиц в расплаве. Выражение в фигурных скобках в (22) есть свободная энергия образования наночастицы в расплаве  $\phi(T)$ :

$$\phi(T) = (\mu_s - \mu_1)N_s + \sigma_{sl}S - 15k_B T \ln\left(\frac{l}{R}\right) - 3k_B T \ln\left[\frac{16\pi^{2/3}}{15\sigma_a^{1/3}}\left(\frac{R^5\rho\omega}{\hbar}\right)\right]. \quad (23)$$

На кривой плавления  $\mu_1(T_m) = \mu_s(T_m)$  и вблизи температуры плавления кристалла  $T_m$  ( $T \geq T_m$ ) разность химических потенциалов в (23) может быть разложена в ряд по  $T - T_m$ . Ограничиваясь линейным членом и принимая во внимание, что

$$\left.\frac{\partial\mu}{\partial T}\right|_P = -s,$$

где  $s$  — энтропия на атом, выражение (23) можно переписать в безразмерном виде

$$\frac{\phi(T, y)}{k_B T_m} = \phi_s(T)y^3 + \tilde{\sigma}_{sl}y^2 - 15\frac{T}{T_m} \ln y - 3\frac{T}{T_m} \ln\left[\frac{16\pi^{2/3}}{15\sigma_a^{1/3}}\left(\frac{R^5\rho\omega}{\hbar}\right)\right]. \quad (24)$$

В (24)  $y = l/R$  — приведённый радиус наночастицы,

$$\phi_s(T) = \frac{4\pi\sqrt{2}}{3} \frac{\lambda}{k_B T_m} \left( \frac{T}{T_m} - 1 \right), \quad \tilde{\sigma}_{sl} = 4\pi \frac{\sigma_{sl} R^2}{k_B T_m}, \quad (25)$$

$\lambda = T_m(s_1 - s_s)$  — теплота плавления на атом. В общем случае частота вращения наночастицы зависит от её радиуса. При образовании наночастицы эта зависимость определяется уравнением (8), и выражение (24) можно переписать в виде

$$\frac{\phi(T, y)}{k_B T_m} = \phi_s(T) y^3 + \tilde{\sigma}_{sl} y^2 - 6 \frac{T}{T_m} \ln y - 3 \frac{T}{T_m} \ln \left[ \left( \frac{1}{10\pi^{4/3}} \right) \frac{1}{\sigma_a^{1/3}} \left( \frac{R^2 \rho}{\hbar} \frac{k_B T}{\eta} \right) \right]. \quad (26)$$

На рисунке 6 представлена зависимость  $\phi(T_m, y)$  при трёх различных значениях  $\sigma$ , из которой следует, что в расплаве вблизи кривой плавления безактивационно образуются наночастицы кристаллической фазы, равновесный размер которых  $y_0$  определяется из условия

$$\frac{\partial \phi(T, y)}{\partial y} = 0, \quad (27)$$

а термодинамическая стабильность — значением  $\phi(T, y_0)$ .

Применительно к (26) уравнение (27) можно записать в явном виде:

$$2y\tilde{\sigma}_{sl} + 3y^2\phi_s(T) - 6 \frac{T}{T_m} \frac{1}{y} = 0. \quad (28)$$

В общем случае решение уравнения (28) имеет достаточно громоздкий вид; поэтому ограничимся рассмотрением образования квазикристаллических наночастиц в расплаве вблизи и вдали от температуры плавления твёрдого тела.

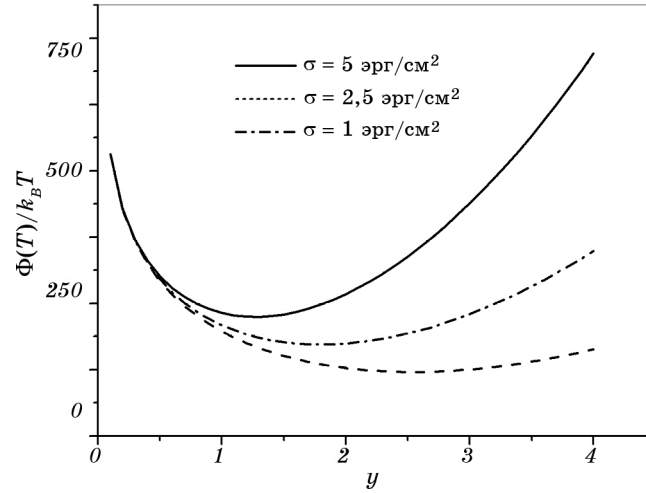
Вблизи температуры плавления, когда  $\phi_s(T) \ll \tilde{\sigma}_{sl}^{3/2}$ ,

$$y_0 = \sqrt{\frac{3}{\tilde{\sigma}_{sl}}} \left( \frac{T}{T_m} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{3\sqrt{3}}{4} \left( \frac{T}{T_m} \right)^{1/2} \frac{\phi_s(T)}{\tilde{\sigma}_{sl}^{3/2}} \right). \quad (29)$$

Подставляя (29) в (26), для равновесного значения свободной энергии образования нанокристаллической частицы в расплаве получаем:

$$\phi(T, y_0) = -k_B T \ln \left[ \frac{3k_B T R^2 \rho}{10\pi^{4/3} \eta \hbar \tilde{\sigma}_{sl}} \frac{T}{T_m} \right]^3 + 3\sqrt{3} k_B T \left( \frac{T}{T_m} \right)^{1/2} \frac{\phi_s(T)}{\tilde{\sigma}_{sl}^{3/2}}. \quad (30)$$

Так, например, в расплаве свинца при  $T = T_m$ ,  $T_m = 600,7$  К,  $\rho = 11,34$



**Рис. 6.** Зависимость свободной энергии от приведённого радиуса наночастицы.

**Fig. 6.** Dependence of dimensionless free energy versus reduced radius of the nanoparticle.

$\rho = 11,34 \text{ г/см}^3$ ,  $R = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ,  $\eta = 1,2 \text{ г/(с·см)}$ ,  $\tilde{\sigma}_{\text{sl}} = 2,5 \text{ эрг/см}^2$ , равновесные значения параметров наноструктуры равны  $y_0 = 2,53$ ,  $\phi_0(T) = 8,5 k_B T$ .

В противоположном предельном случае, когда  $\phi_s(T) \gg \tilde{\sigma}_{\text{sl}}^{3/2}$ ,

$$y_0 = 2^{1/3} \left( \frac{T}{T_m} \right)^{1/3} \frac{1}{\phi_s(T)^{1/3}} \left( 1 - \frac{2^{2/3}}{9} \left( \frac{T}{T_m} \right)^{1/3} \frac{\tilde{\sigma}_{\text{sl}}}{\phi_s^{2/3}(T)} \right), \quad (31)$$

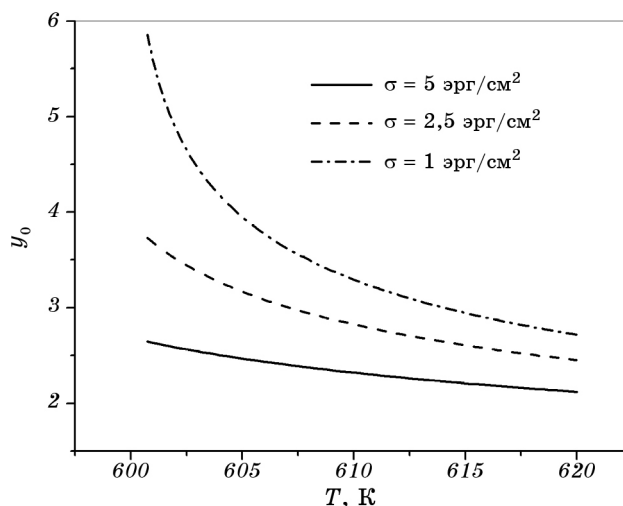
и для свободной энергии образования наночастицы в расплаве имеем:

$$\begin{aligned} \phi(T) &= \\ &= k_B T \left( 2 - 3 \ln \left[ 2^{2/3} \left( \frac{T}{T_m} \right)^{2/3} \frac{1}{\phi_s(T)^{2/3}} \frac{k_B T R^2 \rho}{10 \pi^{4/3} \eta \hbar} \right] \right) + 2^{2/3} \left( \frac{T}{T_m} \right)^{1/3} \frac{\sigma}{\phi_s(T)^{2/3}}. \end{aligned} \quad (32)$$

В этом предельном случае при  $T = 610 \text{ К}$ ,  $\rho = 11,34 \text{ г/см}^3$ ,  $R = 3,5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ ,  $\eta = 1,2 \text{ г/(с·см)}$ ,  $\tilde{\sigma}_{\text{sl}} = 0$  имеем  $y_0 = 2,85$ ,  $\phi_0(T) = 8,5 k_B T$ .

В общем случае зависимость равновесного значения радиуса наночастицы от температуры при трёх различных значениях  $\sigma_{\text{sl}}$  представлена на рис. 7.

Как следует из рис. 7, стабильные наночастицы равновесного размера  $y_0$  образуются в среде вне зависимости от знака и величины  $\phi(T, y_0)$ . В случае  $\phi(T, y_0) \geq 0$  наночастицы в расплаве возникают как



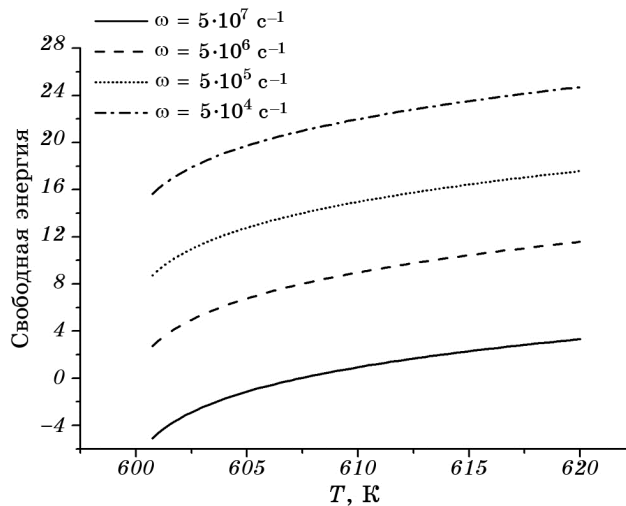
**Рис. 7.** Равновесный размер наночастицы  $y_0$  в расплаве свинца как функция температуры.

**Fig. 7.** Equilibrium size of the nanoparticle,  $y_0$ , in a lead melt versus temperature.

метастабильные образования, устойчивость которых возрастает при возрастании их частоты вращения (см. рис. 5 и уравнение (24)).

На рисунке 8 приведена зависимость энергии образования кристаллической наночастицы в расплаве свинца в зависимости от частоты вращения наночастицы. Как следует из рисунка, энергия образования наночастиц в расплаве положительна, т.е. первоначальная концентрация наночастиц мала, и  $W(N^0)$  в (22) определяется известным выражением теории идеального газа [17], а концентрация наночастиц — распределением Больцмана. Однако вследствие большого размера частиц взаимодействие между частицами становится существенным уже при относительно малой концентрации частиц.

Образование в гомогенном расплаве большого количества хаотически ориентированных квазикристаллических наночастиц должно приводить к образованию аморфной фазы при охлаждении расплава. Действительно, являясь центрами роста кристаллической фазы, хаотически ориентированные нанокристаллы при охлаждении расплава приводят к росту хаотически ориентированных нано-зёрен. Именно такие, периодически вращающиеся нано-зёрна и наблюдаются при электронно-микроскопическом исследовании аморфных лент [6]. Механизм нано-зернового образования аморфной фазы, по-видимому, реализуется и при формировании аморфного состояния в процессе затвердевания  $\text{He}^4$  [19, 20].



**Рис. 8.** Температурная зависимость свободной энергии образования наночастицы в расплаве свинца.

**Fig. 8.** Temperature dependence of free energy of the nanoparticles' formation in a molten lead.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спонтанное вращение твёрдых тел — явление достаточно широко распространённое в природе. Все, от космических объектов до объектов микромира, находятся в постоянном вращении, причина возникновения которого часто остаётся неясной.

В [11] и в данной статье было показано, что одной из причин спонтанного вращения частиц может быть возрастание вращательной энтропии, которое сопровождается увеличением частоты вращения частицы. Причём, частица может быть как внесена в среду, так и образована в среде. В последнем случае необходимым условием возникновения ротонного состояния в конденсированной среде является наличие внутреннего параметра, область изменения которого формирует ротонное состояние в среде. Наиболее известным примером такого состояния являются ротоны в жидком гелии [21], которые можно представить как вращающиеся кластеры частиц нормальной  $\text{He}^4$  фазы [11].

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Романова, *Металлофизика* (Киев: Наукова думка: 1971), вып. 37, с. 3.
2. R. Hezel and S. Steeb, *Z. Naturforsch.*, **25a**: 1085 (1970).

3. Я. И. Дутчак, *Рентгенография чистых металлов* (Львов: Вища школа: 1977), с. 162.
4. А. Il'inskii, I. Kaban, W. Hoyer, A. Shpak, and L. Taranenko, *J. Non-Cryst. Solids*, **347**, Iss. 1–3: 39 (2004).
5. I. Kaban, S. Gruner, W. Hoyer, A. Il'inskii, and A. Shpak, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**: 1979 (2007).
6. А. Г. Ильинский, В. Л. Карбовский, А. П. Шпак, Ю. В. Лепеева, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **8**, вып. 3: 483 (2010).
7. R. Kofman, P. Cheyssac, A. Aouaj, Y. Lereah, G. Deutscher, T. Ben David, J. M. Penisson, and A. Bourret, *Surf. Sci.*, **303**: 231 (1994).
8. T. Ben David, Y. Lereah, G. Deutscher, R. Kofman, and P. Cheyssac, *Philos. Mag. A*, **71**: 1135 (1995).
9. Y. Lereah, G. Deutscher, P. Cheyssac, and R. Kofman, *Europhys. Lett.*, **12**: 709 (1990).
10. А. И. Карасевский, В. В. Любашенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**: 431 (2013).
11. А. I. Karasevskii, *Philos. Mag.*, **95**: 1717 (2015).
12. A. Be'er, R. Kofman, F. Phillipp, and Y. Lereah, *Phys. Rev. B*, **74**: 224111 (2006).
13. A. Be'er, R. Kofman, F. Phillipp, and Y. Lereah, *Phys. Rev. B*, **76**: 075410 (2007).
14. A. Be'er, R. Kofman, and Y. Lereah, *Centr. Eur. J. Phys.*, **8**: 1 (2010).
15. E. del Barco, J. Asenjo, X. X. Zhang, R. Pieczynsky, A. Julia, J. Tejada, and R. F. Ziolo, *Chem. Mater.*, **13**: 1487 (2001).
16. M. Klokkenburg, B. H. Erne, and A. P. Philipse, *Langmuir*, **21**: 1187 (2005).
17. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики. Том V. Статистическая физика* (Москва: Наука: 1976).
18. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики. Том VI. Гидродинамика* (Москва: Наука: 1986).
19. V. N. Grigor'ev, V. A. Maidanov, V. Yu. Rubanskii, S. P. Rubets, E. Ya. Rudavskii, A. S. Rybalko, Ye. V. Syrnikov, and V. A. Tikhii, *Phys. Rev. B*, **76**: 224524 (2007).
20. E. Y. Rudavskii, V. N. Grigor'ev, A. A. Lisunov, V. A. Maidanov, V. Y. Rubanskii, S. P. Rubets, A. S. Rybalko, and V. A. Tikhii, *J. Low Temp. Phys.*, **158**: 578 (2010).
21. И. М. Халатников, *Теория сверхтекучести* (Москва: Наука: 1971).

## REFERENCES

1. A. V. Romanova, *Metallofizika* (Kiev: Naukova Dumka: 1971), Iss. 37, p. 3 (in Russian).
2. R. Hezel and S. Steeb, *Z. Naturforsch.*, **25a**: 1085 (1970).
3. Ya. I. Dutchak, *Rentgenografiya Chistykh Metallov* (L'vov: Vishcha Shkola: 1977), p. 162 (in Russian).
4. А. Il'inskii, I. Kaban, W. Hoyer, A. Shpak, and L. Taranenko, *J. Non-Cryst. Solids*, **347**, Iss. 1–3: 39 (2004).
5. I. Kaban, S. Gruner, W. Hoyer, A. Il'inskii, and A. Shpak, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**: 1979 (2007).
6. А. Г. Il'insky, V. L. Karbivsky, A. P. Shpak, and Yu. V. Leppeva,



- Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **8**, Iss. 3: 483 (2010) (in Russian).
7. R. Kofman, P. Cheyssac, A. Aouaj, Y. Lereah, G. Deutscher, T. Ben David, J. M. Penisson, and A. Bourret, *Surf. Sci.*, **303**: 231 (1994).
  8. T. Ben David, Y. Lereah, G. Deutscher, R. Kofman, and P. Cheyssac, *Philos. Mag. A*, **71**: 1135 (1995).
  9. Y. Lereah, G. Deutscher, P. Cheyssac, and R. Kofman, *Europhys. Lett.*, **12**: 709 (1990).
  10. A. I. Karasevskii and V. V. Lyubashenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**: 431 (2013) (in Russian).
  11. A. I. Karasevskii, *Phil. Mag.*, **95**: 1717 (2015).
  12. A. Be'er, R. Kofman, F. Phillipp, and Y. Lereah, *Phys. Rev. B*, **74**: 224111 (2006).
  13. A. Be'er, R. Kofman, F. Phillipp, and Y. Lereah, *Phys. Rev. B*, **76**: 075410 (2007).
  14. A. Be'er, R. Kofman, and Y. Lereah, *Centr. Eur. J. Phys.*, **8**: 1 (2010).
  15. E. del Barco, J. Asenjo, X. X. Zhang, R. Pieczynsky, A. Julia, J. Tejada, and R. F. Ziolo, *Chem. Mater.*, **13**: 1487 (2001).
  16. M. Klokkenburg, B. H. Erne, and A. P. Philipse, *Langmuir*, **21**: 1187 (2005).
  17. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Kurs Teoreticheskoy Fiziki. Tom V. Statisticheskaya Fizika* (Moscow: Nauka: 1976) (in Russian).
  18. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Kurs teoreticheskoy Fiziki. Tom VI. Gidrodinamika* (Moscow: Nauka: 1986) (in Russian).
  19. V. N. Grigor'ev, V. A. Maidanov, V. Yu. Rubanskii, S. P. Rubets, E. Ya. Rudavskii, A. S. Rybalko, Ye. V. Syrnikov, and V. A. Tikhii, *Phys. Rev. B*, **76**: 224524 (2007).
  20. E. Y. Rudavskii, V. N. Grigor'ev, A. A. Lisunov, V. A. Maidanov, V. Y. Rubanskii, S. P. Rubets, A. S. Rybalko, and V. A. Tikhii, *J. Low Temp. Phys.*, **158**: 578 (2010).
  21. I. M. Khalatnikov, *Teoriya Sverkhtekuchesti* (Moscow: Nauka: 1971) (in Russian).