

УДК 536.63

КОМПЛЕКСНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦЫ АЛЮМИНИЯ

А. В. Фёдоров, А. В. Шульгин

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск
fedorov@itam.nsc.ru, shulgin@itam.nsc.ru

В рамках молекулярно-динамического подхода предложена полуэмпирическая модель молекулярной динамики, верифицированная по экспериментальной зависимости температуры плавления наночастиц алюминия от их размера. Определены зависимости теплоемкости частицы и теплоты фазового перехода от начального размера и температуры частицы. Показано, что при увеличении размера частицы данные зависимости стремятся к предельным, описывающим параметры частицы в объемной фазе. Сопоставление расчетных характеристик плавления наночастицы алюминия, полученных по модели молекулярной динамики и феноменологической, показало их неплохое соответствие по времени плавления.

Ключевые слова: молекулярная динамика, наночастицы, плавление, теплоемкость.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проявляется значительный интерес к изучению физических, химических и термодинамических свойств и процессов, протекающих в нанообъектах. Связано это с тем, что такие объекты обладают рядом свойств, которые зависят от их характерного размера, и эти свойства отличаются в лучшую сторону от свойств материала в макросостоянии (объемная фаза). Они имеют некоторые особенности в поведении при воздействии на них полей различной природы, что также обусловлено масштабным эффектом. В качестве частного примера остановимся на процессе плавления наночастицы алюминия. Можно ожидать, что он будет играть важную роль при описании воспламенения и горения континуумов наночастиц. В работах [1, 2] нами была построена математическая модель плавления наночастиц, основанная на экспериментальном факте зависимости температуры плавления наночастиц от их размера. Решение данной проблемы свелось к численному решению неклассической задачи Стефана, в которой теплофизические параметры были взяты такими же, как и для микрочастиц (т. е. частиц с характерным микронным масштабом). Была также построена точечная модель горения наночастиц алюминия в отраженной ударной волне [3, 4]. В этих работах использовались новые феноменологические модели для описания нагрева нано-

частиц в температурном поле, возникающем за отраженными ударными волнами. Были определены времена горения и плавления наночастиц при изменении давления и концентрации кислорода в окружающей смеси. В то же время представляет интерес влияние на эти параметры зависимости теплофизических величин (теплоемкости при постоянном давлении и объеме, теплопроводности) от размера наночастицы.

Одной из возможных физико-математических моделей, позволяющих получить эти параметры с той или иной степенью точности, является модель молекулярной динамики (ММД). В [5] было проведено молекулярно-динамическое моделирование плавления наноразмерных частиц алюминия с использованием ансамбля, предложенного в работе [6]. Целями настоящей работы являются разработка упрощенной полуэмпирической модели плавления наночастиц алюминия в рамках молекулярной динамики, расчет на ее основе теплоемкости наночастиц и сопоставление времен плавления частицы по моделям ММД и феноменологической.

НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Основные уравнения и потенциалы

Напомним некоторые широко известные определения и понятия, которые будем в дальнейшем использовать. Итак, метод молекуляр-

ной динамики является методом компьютерного моделирования, в котором эволюция во времени множества взаимодействующих атомов определяется путем интегрирования соответствующих начальных задач для их уравнений движения. Уравнения движения системы, состоящей из N атомов, следуют из второго закона Ньютона и записываются в виде

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{f}_{ij}, \quad i = 1, \dots, N. \quad (1)$$

Здесь m_i — масса i -го атома, $\mathbf{r}_i = (r_{ix}, r_{iy}, r_{iz})$ — его радиус-вектор, \mathbf{f}_i — сила, действующая на этот атом. Сила взаимодействия двух атомов \mathbf{f}_{ij} , находящихся на расстоянии r_{ij} , определяется соотношением

$$\mathbf{f}_{ij}(r_{ij}) = -\frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}}, \quad (2)$$

где $U(r_{ij})$ — потенциал взаимодействия, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = \sqrt{r_{ijx}^2 + r_{ijy}^2 + r_{ijz}^2}$, $r_{ijx} = r_{ix} - r_{jx}$, $r_{ijy} = r_{iy} - r_{jy}$, $r_{ijz} = r_{iz} - r_{jz}$. Приведем некоторые примеры потенциалов, которые часто используются в вычислениях ММД. Итак, классическим является потенциал Леннарда — Джонса [7, 8]:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon[(\sigma/r_{ij})^{12} - (\sigma/r_{ij})^6], & r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c. \end{cases} \quad (3)$$

На его примере мы ознакомимся с основными параметрами математических моделей, используемых в ММД. Так, первое слагаемое в (3) отвечает за отталкивание частиц, а второе — за их притяжение. Входящие в формулу величины σ и ε определяются экспериментально на основе зависимости от них свойств веществ (например, коэффициенты диффузии, теплопроводности или вязкости). Параметр отсечения r_c обычно берется равным 2.5σ , тогда $U(r_c) = -0.0163\varepsilon$ и $F(r_c) = -0.039\varepsilon/\sigma$, т. е. взаимодействие частиц на таком удалении уже достаточно мало. Таким образом, метод молекулярной динамики позволяет на основе первопринципных понятий, справедливых на атомных масштабах, получать определенные данные о протекающих процессах, высказывать те или иные соображения относительно потенциалов взаимодействия атомов, молекул, ионов и т. п.

Однако класс материалов, которые реально можно моделировать с помощью данного потенциала, на практике ограничивается инертными газами. Материалы, представляющие больший практический интерес, такие как металлы и полупроводники, не моделируются подобными потенциалами, поскольку, как указано, например, в [9], механические и термодинамические величины, получаемые для таких материалов при молекулярно-динамическом моделировании с использованием потенциала Леннарда — Джонса, существенно отличаются от экспериментальных значений.

Для моделирования металлов предложен ряд специальных потенциалов.

Склеивающий потенциал

В работе [10] разработана методика построения межатомного склеивающего потенциала по данным, полученным из основных принципов с использованием электронных структур. Метод основан на подборе потенциала для сил межатомного взаимодействия различных конфигураций, включая поверхности, кластеры, жидкости и кристаллы при различных температурах. Склеивающий потенциал определяется парным потенциалом $\varphi(r)$, короткодействующей, монотонно убывающей функцией расстояния $\rho(r)$ и склеивающей функцией $U(\rho)$. Функциональная форма склеивающего потенциала такова:

$$V_{glue} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi(r_{ij}) + \sum_i U\left(\sum_j \rho(r_{ij})\right), \quad (4)$$

а составляющие этот потенциал функции для алюминия приведены для удобства читателя на рис. 1 [10].

Разница между двухчастичным потенциалом Леннарда — Джонса и многочастичным склеивающим потенциалом заключается в следующем. В потенциале Леннарда — Джонса поверхности потенциальной энергии представлены с помощью одного выражения, которое учитывает как силы притяжения, так и силы отталкивания между двумя атомами в зависимости от расстояния между ними. Склеивающий потенциал состоит из двух функций: первая из них $\varphi(r_{ij})$ близка к потенциалу Леннарда — Джонса и учитывает силы отталкивания, когда расстояние между атомами мало, вторая — $U(\rho)$, известная как склеивающая функ-

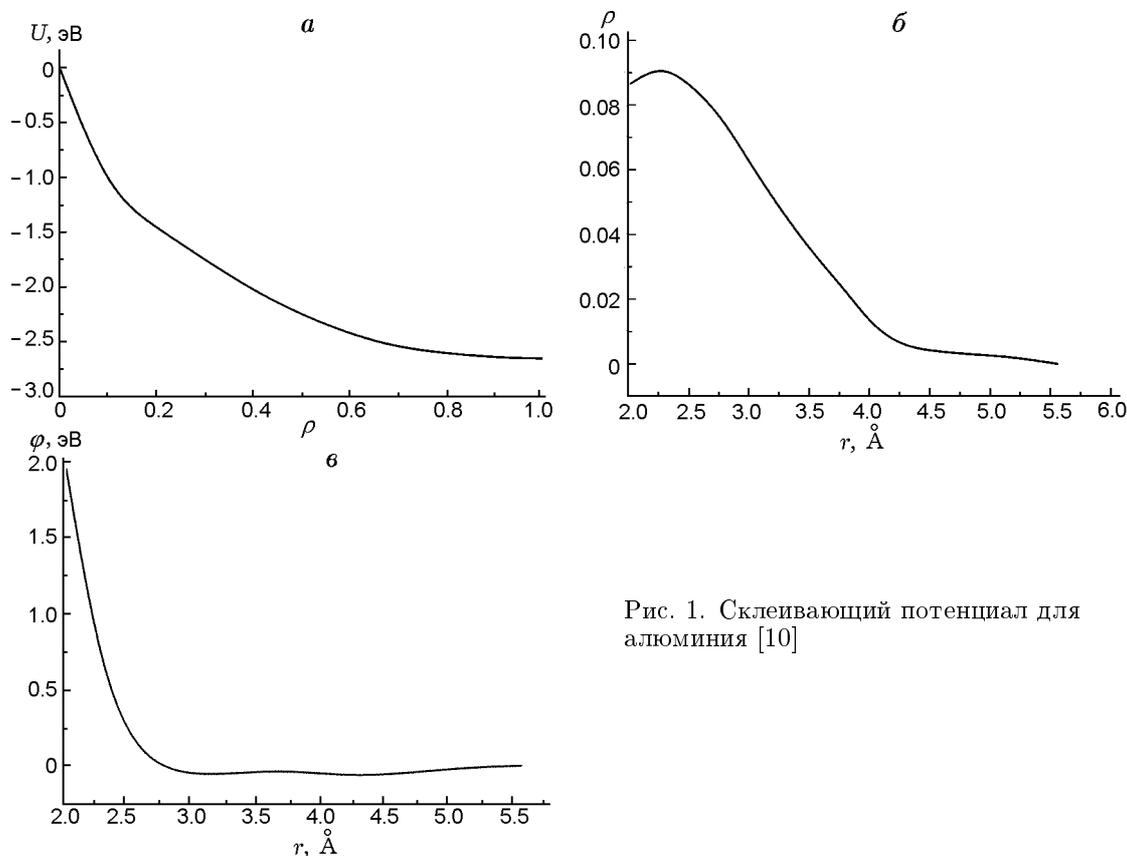


Рис. 1. Склеивающий потенциал для алюминия [10]

ция, характеризует влияние энергии координации на силу взаимодействия между двумя атомами [10].

Другие потенциалы

Из других потенциалов, наиболее часто применяющихся в ММД для металлов, отметим потенциал погруженного атома [11, 12], с помощью которого удалось определить константы теории упругости, энергии сублимации и образования вакансий никеля, палладия, меди, золота, серебра, платины. Разработанный в [13] потенциал Финниса — Синклера позволяет удовлетворительно аппроксимировать некоторые экспериментально полученные упругие константы, энергии сублимации и образования вакансий для переходных металлов. Потенциал Саттона — Чена [14], являющийся реализацией метода погруженного атома, предназначен для моделирования преимущественно сплавов. Эмпирический потенциал Стрейтца — Минтмайра [15] объединяет в себе электростатический потенциал с методом погруженного ато-

ма. Этот потенциал эффективен при описании когезии, структурных и упругих свойств как алюминия, так и его оксида.

Как упоминалось во введении, в [5] было проведено молекулярно-динамическое моделирование плавления наноразмерных частиц алюминия в диапазоне $2 \div 9$ нм с использованием пяти различных потенциалов. Показано, что с помощью потенциала Леннарда — Джонса затруднительно предсказать зависимость температуры плавления от размера наночастицы. Потенциал Саттона — Чена также привел к ошибочным результатам описания плавления. Склеивающий потенциал и потенциал Стрейтца — Минтмайра удовлетворительно прогнозируют эту зависимость. Также в [5] было изучено влияние поверхностного заряда развития при плавлении. Оказалось, что его учет слабо влияет на характеристики плавления частиц.

Молекулярно-динамическое моделирование в [5] выполнено с использованием изобарно-изотермического ансамбля (т. е. при

постоянных давлении и энтальпии), предложенного в [6]. В настоящей работе моделирование проводилось в рамках более простого в численной реализации NVT -ансамбля (при постоянных температуре и объеме). Концептуально этот вариант означает, что система помещена в тепловой резервуар (термостат), с которым идет обмен энергией. Силовое поле системы определялось методом склеивающего потенциала. Численные расчеты проведены скоростным вариантом метода Верле [8].

Выражения для наблюдаемых макроскопических величин

Для нахождения макроскопических термодинамических свойств системы, которые определяются по мгновенным значениям с помощью уравнений движения и методов статистической механики, применяются известные выражения. Для любой физической величины G осреднение по времени имеет вид

$$\langle G \rangle = \frac{1}{N_{step}} \sum_{i=1}^{N_{step}} G(\Pi_i),$$

где Π_i — $6N$ -мерное фазовое пространство, состоящее из координат и импульсов всех атомов, N_{step} — число шагов по времени. Далее знак осреднения будем опускать. Кинетическая энергия

$$E_k(t) = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2(t)$$

(движение центра масс исключено), по определению, всегда положительная величина. Ее среднее значение также рассчитывают методом молекулярной динамики. Среднюю потенциальную энергию получают путем осреднения мгновенных значений. Обычно ее вычисляют одновременно с расчетом сил. Например, в случае двухчастичного потенциала

$$E_p(t) = \sum_i \sum_{j>i} U(|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)|).$$

Полная энергия $E = E_k + E_p$ является постоянной величиной в ньютоновской динамике.

Температура вычисляется на основе закона равнораспределения:

$$T = \frac{2}{3} \frac{1}{Nk_B} E_k = \frac{2}{3Nk_B} \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2,$$

где k_B — постоянная Больцмана.

Теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме определяются как

$$c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V,$$

где $H = E + pV$ — энтальпия.

ОРГАНИЗАЦИЯ РАСЧЕТОВ

Начальное состояние

Перед началом расчета динамики наноразмерной частицы строится соответствующая ей начальная кристаллическая гранцентрированная кубическая решетка атомов, а именно совокупность атомов, находящихся на заданном расстоянии между собой. Для алюминия при $p = T = 0$ это расстояние равно 4.032 \AA [9, 10]. Начальный размер частицы (кластера) определяется в соответствии с числом атомов, привлекаемых для моделирования. Границы частицы (кластера) являются свободными [9, 10]. Далее к начальным координатам атомов в решетке добавляются малые случайные перемещения. Скорости при этом полагаются равными нулю. После решения поставленной задачи равновесие достигается за время порядка 100 временных шагов. В результате получаем новые положения и скорости атомов, которые будут взяты в качестве начальных условий на следующем этапе моделирования.

Разогрев наночастицы

Для расчета разогрева наночастицы применяется известная процедура масштабирования скоростей [7–9] с шагом по температуре ΔT . Проведенное параметрическое исследование показало, что шаг ΔT должен быть достаточно малым: реалистичные результаты получаются при $\Delta T = 0.01 \text{ К}$. Большие значения этого шага приводят к существенному завышению температуры плавления: она становится выше температуры плавления массивного образца. Это согласуется с выводами работы [5] о том, что скорость роста температуры, большая 0.01 К , ведет к ошибочным результатам, а меньшая существенно увеличивает время счета.

Замечание о полуэмпирической модели плавления

Выше указывалось, что в [5] для моделирования процесса плавления наночастицы использовался ансамбль NPH . При этом, помимо положения частиц, в качестве искомым функций был принят объем частицы. Это значительно увеличило время расчета. Представляется привлекательным исследовать возможности построения более простой математической модели для описания исследуемого процесса плавления, используя некоторые априорные знания о поведении плотности частицы. Истинная плотность твердого алюминия $\rho_{Al,s} = 2730 \text{ кг/м}^3$, расплавленного — $\rho_{Al,l} = 2360 \text{ кг/м}^3$, поэтому для описания изменения плотности использовали зависимость вида $\rho_{Al} = aT^m + b$, $\rho_l \leq \rho_{Al} \leq \rho_s$, $T_{init} \leq T \leq T_{fin}$, $a = (\rho_{Al,s} - \rho_{Al,l}) / (T_{init}^m - T_{fin}^m)$, $b = \rho_{Al,s} - aT_{init}^m$, $m = 1/2, 1, 2$. Поскольку плотность связана известным соотношением [7–9] с объемом, а число атомов N в частице постоянно, то изменяется и объем частицы. Однако на каждом шаге масштабирования скоростей во время уравнивания объем и температура постоянны.

Критерии плавления

После нескольких шагов расчета по полученным значениям полной энергии E и температуры T , которые соответствуют различным термодинамическим состояниям, можно построить калорическую кривую, а именно зависимость полной энергии от температуры $E(T)$. Такой способ позволяет обнаруживать фазовые переходы (например, плавление), при которых происходит скачок зависимости $E(T)$ или производной от $E(T)$.

Другим широко используемым критерием плавления является параметр трансляционного порядка, определяемый соотношением [5, 16]

$\lambda =$

$$= \left\langle \sqrt{\left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos(\mathbf{k} \mathbf{r}_i) \right]^2 + \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sin(\mathbf{k} \mathbf{r}_i) \right]^2} \right\rangle,$$

$$\mathbf{k} = \left[\frac{(2N)^{1/3} \pi}{l} \right] (-1, 1, -1).$$

Параметр λ изменяется от значения ≈ 1 в начальном твердом состоянии до малой величины в конечном состоянии расплава.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2, 3 приведены зависимости параметров, отражающих изменение структурных свойств материала с начальными размерами частиц 3.25 и 6.25 нм, а именно калорические кривые и параметры трансляционного порядка. Как видно, полная энергия по мере разогрева частицы возрастает до определенной величины, при которой наблюдается скачок энергии. Это происходит при температуре, равной температуре плавления. Параметр трансляционного порядка, напротив, медленно уменьшается от значения, близкого к 1. В момент фазового перехода он резко падает до величин порядка $10^{-2} \div 10^{-3}$ (см. рис. 3).

Результаты наших расчетов зависимости температуры плавления от размера частицы приведены на рис. 4: символы 3, 4 — данные,

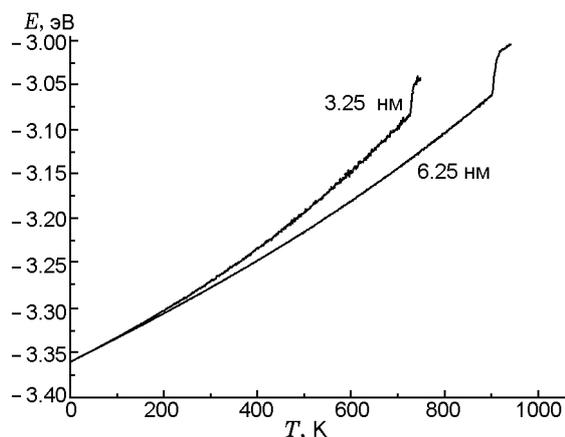


Рис. 2. Калорические кривые для наночастиц алюминия

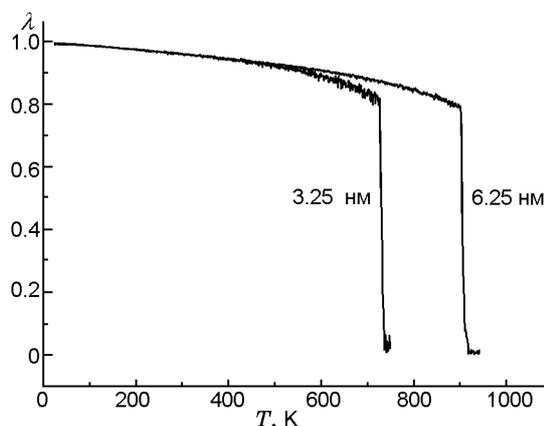


Рис. 3. Параметр трансляционного порядка для наночастиц алюминия

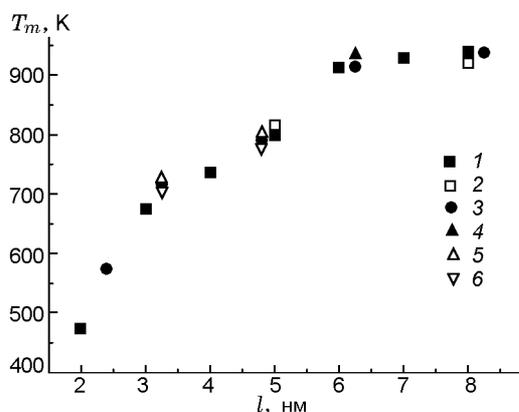


Рис. 4. Зависимость температуры плавления от размера наночастицы:

1 — данные [5], 2 — данные [17], расчет авторов: 3 — масштабирование скоростей от начала расчета, 4 — масштабирование от 300 K, 5 — $\rho = aT^2 + b$, 6 — $\rho = a\sqrt{T} + b$

соответствующие значению $m = 1$ в законе изменения плотности, масштабирование скоростей выполнялось от начала расчета ($\Delta T = 0.01$ K) и с 300 K, символы 5, 6 — данные, соответствующие показателям $m = 2, 1/2$ в законе изменения плотности. Для сравнения на рис. 4 представлены результаты расчетов [5] и экспериментов [17].

Дадим некоторые пояснения. Данные, полученные с применением масштабирования скоростей начиная от 0 и 300 K, отличаются весьма слабо — $\approx 1.5\%$. Однако расчеты, начинающиеся с 300 K, занимают значительно меньше времени. Результаты расчетов с различными показателями степени в зависимости плотности от температуры показывают, что выбор аппроксимирующей зависимости незначительно влияет на термическую историю частицы. Действительно, отличия при определении температуры плавления порядка $\pm 1\%$ по сравнению с линейной зависимостью, что видно на рис. 4 для частиц размером 5 и 3 нм (светлые значки дают верхнюю и нижнюю оценки данных [5]). Как видим, данные, полученные по предложенной полумпирической модели, находятся в хорошем соответствии с данными расчетов [5] и экспериментов [17].

Аппроксимация зависимости теплоемкости от температуры

Полученные в рамках предложенной модели значения полной энергии и энтальпии прак-

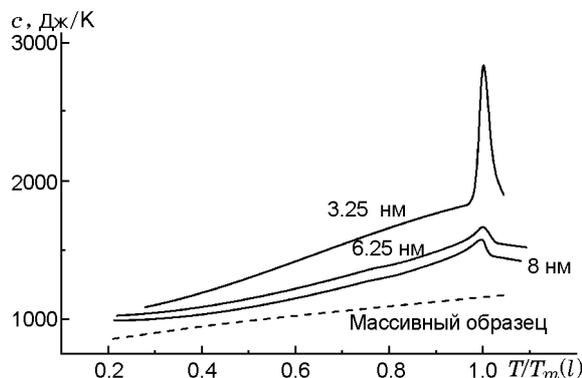


Рис. 5. Теплоемкость наночастицы алюминия

тически совпадают, поэтому теплоемкости при постоянных объеме и давлении также практически не отличаются. Калорическую кривую опишем полиномом вида $E = \sum_{i=0}^4 a_i T^i$. Вычис-

ленные с использованием такой аппроксимации зависимости теплоемкости частиц размером $l = 3.25, 6.25$ и 8 нм от безразмерного параметра $T/T_m(l)$ приведены на рис. 5. Там же для сравнения представлена аналогичная зависимость для массивного образца [18].

Как видно на рис. 5, теплоемкость наночастиц больше теплоемкости макроскопических частиц из того же материала, причем она увеличивается с уменьшением размеров наночастиц. Это согласуется с известными экспериментальными данными (см., например, [19]). Кроме того, с ростом размера наночастицы ее теплоемкость приближается к теплоемкости частицы в объемной фазе.

На рис. 6 полученные нами данные по теплоемкости алюминиевой частицы приведены в сопоставлении с результатами работы [20], в которой исследовались наночастицы размером 2.5 нм. Отметим, что они достаточно близки. Вызывает сомнение температура плавления в [20], которая соответствует пику в зависимости теплоемкости от температуры, поскольку она оказалась больше у частицы меньшего размера. Это вступает в противоречие с экспериментальной зависимостью температуры плавления от радиуса. Согласно экспериментальной кривой в этом случае $T_m \approx 570$ K [5], а расчеты по данным из [20] дают значение ≈ 800 K.

На рис. 7 приведена расчетная зависимость удельной теплоты плавления Q наночастиц алюминия от их размера. Зависимость

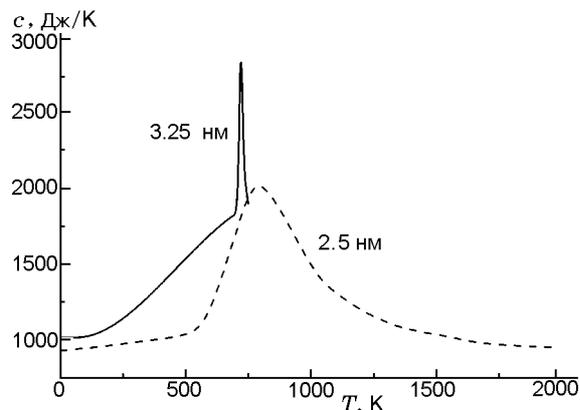


Рис. 6. Зависимость теплоемкости наночастицы алюминия от температуры. Сопоставление с данными [20]

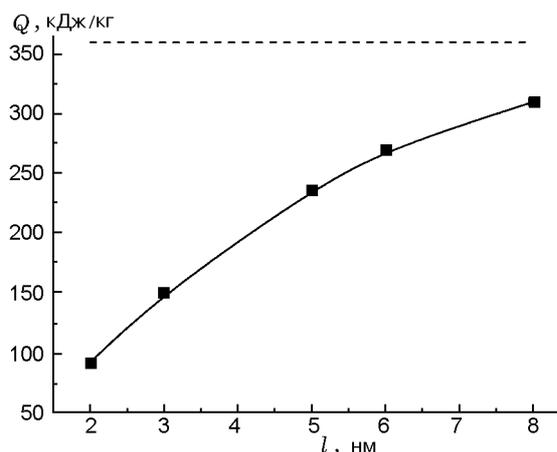


Рис. 7. Зависимость удельной теплоты плавления алюминиевых наночастиц от их размера (сплошная линия) (штриховая линия — массивный образец)

имеет такой же качественный вид, как и зависимость температуры плавления наночастиц от их размера. То есть температура меньше, чем у массивного образца, и понижается с уменьшением размера частиц, а с ростом размера имеет тенденцию к сближению со значением температуры в объемной фазе.

Сопоставление феноменологического подхода и ММД

Для сопоставления результатов молекулярно-динамического моделирования и феноменологического подхода, ранее реализованного в [1, 2], введем параметр сравнения, а именно удельную энергию, закачанную в систему:

$$L_M = \frac{1}{t_m} \int_{t_{300}}^{t_m} c(T)T dt, \quad L_S = \frac{1}{r_{p0} t_m} \int cT dr dt,$$

где L_M, L_S — удельные энергии в ММД и в феноменологической постановке, r_{p0} — начальный радиус частицы, t_m — время плавления. Оказалось, что если количество энергии, полученное системой, примерно одинаково в расчетах по ММД и феноменологической модели: $L_S/L_M = 1.075 \div 1.082$, то и времена плавления, определенные по обоим подходам, примерно равны: $t_{m,S}/t_{m,M} = 1.045 \div 1.062$.

Как было сказано выше, ранее нами были определены времена плавления наночастиц в рамках неклассической задачи Стефана [1, 2], в которой теплофизические параметры были взяты такими же, как и для микрочастиц. Для оценки влияния такого выбора выполнены дополнительные расчеты времени плавления по модели [1, 2], в которой значения теплоемкости брали уже из уточненных данных, полученных по ММД (см. рис. 5). Оказалось, что в этом случае время плавления становится большим. Так, например, если время плавления для частиц размером 3 и 6 нм, вычисленное при значениях теплоемкости массивного образца, равнялось 7.5 и 38 пс соответственно, то при значениях теплоемкости из рис. 5 оно составило 9 и 46 пс соответственно.

В [1, 2] была решена также задача плавления большой (100 нм) частицы и получено время плавления 59 нс. Дополнительный расчет с уточненными значениями теплоемкости определил время плавления, равное 78 нс. Таким образом, тенденция увеличения времени плавления сохраняется.

ВЫВОДЫ

Для описания процесса плавления наночастиц алюминия предложена и верифицирована полуэмпирическая модель молекулярной динамики, позволившая удовлетворительно описать тепловую историю частиц размером 2 ÷ 8 нм. На ее основе определены зависимости теплоемкости частицы и теплоты фазового перехода от размера частицы и температуры. При увеличении размера данная зависимость стремится к предельной функции, описывающей теплоемкость частицы в объемной фазе.

Сопоставление расчетных характеристик плавления наночастицы алюминия, полученных по ММД и феноменологической модели,

показало их неплохое соответствие по времени плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Федоров А. В., Шульгин А. В.** Математическое моделирование плавления наноразмерных частиц металла // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 23–29.
2. **Федоров А. В., Шульгин А. В.** Математическое моделирование плавления и горения металлических наночастиц // Проблемы и достижения прикладной математики и механики: к 70-летию академика В. М. Фомина: сб. науч. тр. — Новосибирск: Параллель, 2010. — С. 586–600.
3. **Федоров А. В., Фомин В. М., Шульгин А. В.** Физико-математическое моделирование горения наночастиц алюминия вблизи торца ударной трубы // Докл. АН. — 2010. — Т. 432, № 5. — С. 616–619.
4. **Федоров А. В., Шульгин А. В.** Точечная модель горения наночастиц алюминия в отраженной ударной волне // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 3. — С. 47–51.
5. **Puri P., Yang V.** Effect of particle size on melting of aluminum at nano scales // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111, N 32. — P. 11776–11783.
6. **Andersen H. C.** Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature // J. Chem. Phys. — 1980. — V. 72, N 4. — P. 2384–2393.
7. **Rapaport D. C.** The Art of Molecular Dynamics Simulation. — Cambridge Univ. Press, 2004.
8. **Allen M. P., Tildesley D. J.** Computer Simulation of Liquids. — Oxford Univ. Press, 1991.
9. **Ercolessi F.** A molecular dynamics primer // Intern. School for Advanced Studies (SISSA-ISAS) Trieste, Italy, 1997.
10. **Ercolessi F., Adams J. B.** Interatomic potentials from first-principles calculations: the force-matching method // Europhys. Lett. — 1994. — V. 26, N 8. — P. 583–588.
11. **Daw M. S., Baskes M. I.** Embedded-atom method: Derivation and application to impurities and other defects in metals // Phys. Rev. B. — 1984. — V. 29, N 12. — P. 6443–6453.
12. **Foiles S. M., Baskes M. I., Daw M. S.** Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // Phys. Rev. B. — 1986. — V. 33, N 12. — P. 7983–7991.
13. **Finnis M. W., Sinclair J. E.** A simple empirical N-body potential for transition metals // Philos. Mag. A. — 1984. — V. 50, N 1. — P. 45–55.
14. **Sutton A. P., Chen J.** Long-range Finnis — Sinclair potentials // Philos. Mag. Lett. — 1990. — V. 61, N 1. — P. 139–164.
15. **Streitz F. H., Mintmire J. W.** Electrostatic potentials for metal-oxide surfaces and interfaces // Phys. Rev. B. — 1994. — V. 50, N 16. — P. 11996–12003.
16. **Gezelter J. D., Rabani E., Berne B. J.** Can imaginary instantaneous normal mode frequencies predict barriers to self-diffusion? // J. Chem. Phys. — 1997. — V. 107, N 12. — P. 4618–4627.
17. **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. — V. 72, N 9. — P. 1098–1100.
18. **Физические величины: справочник** // А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
19. **Лихачев В. Н., Астахова Т. Ю., Виноградов Г. А., Алымов М. И.** Аномальная теплоемкость наночастиц // Хим. физика. — 2007. — Т. 26, № 1. — С. 89–93.
20. **Forsblom M., Grimvall G.** Anharmonic effects in the heat capacity of Al // Phys. Rev. B. — 2004. — V. 69. — P. 165106.

*Поступила в редакцию 21/V 2012 г.,
в окончательном варианте — 30/VI 2012 г.*