

$$1. G_m = y_{Fe} y_c \circ G_{Fe:c} + y_M y_c \circ G_{M:c} + y_{Fe} y_{va} \circ G_{Fe:va} + y_M y_{va} \circ G_{M:va} \quad \textcircled{1}$$

$$+ RT (y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_M \ln y_M) + RT (y_{va} \ln y_{va} + y_c \ln y_c) \quad \textcircled{2}$$

$$+ y_{Fe} y_M y_c L_{Fe,M:c} + y_{Fe} y_M y_{va} L_{Fe,M:va} + y_{Fe} y_c y_{va} L_{Fe:c,va} + y_M y_c y_{va} L_{M:c,va} \quad \textcircled{3}$$

$$\frac{\partial}{\partial y_c} \textcircled{1} = y_{Fe} \circ G_{Fe:c} + y_M \circ G_{M:c} - y_{Fe} \circ G_{Fe:va} - y_M \circ G_{M:va} \quad (\because y_{va} = 1 - y_c)$$

$$\frac{\partial}{\partial y_c} \textcircled{2} = RT \left[ -\ln(1-y_c) - \frac{1}{1-y_c} + \ln y_c + \frac{1}{y_c} \right] = -RT \ln(1-y_c) + RT \ln y_c$$

$$\frac{\partial}{\partial y_c} \textcircled{3} = y_{Fe} y_M L_{Fe,M:c} - y_{Fe} y_M L_{Fe,M:va} + y_{Fe} (1-2y_c) L_{Fe:c,va} + y_M (1-2y_c) L_{M:c,va}$$

$$\therefore \mu_c = \frac{\partial G_m}{\partial y_c} = y_{Fe} \circ G_{Fe:c} + y_M \circ G_{M:c} - y_{Fe} \circ G_{Fe:va} - y_M \circ G_{M:va} - RT \ln(1-y_c) + RT \ln y_c$$

$$+ y_{Fe} y_M L_{Fe,M:c} - y_{Fe} y_M L_{Fe,M:va} + y_{Fe} (1-2y_c) L_{Fe:c,va} + y_M (1-2y_c) L_{M:c,va}$$

2. Size Dependency of Melting Point ... A Thermodynamic Modeling 요약.

- 크기에 따른 녹는점 변화는 capillarity effect를 고려한 다음 식으로 표현되게 됨.  $\Delta T_m = \frac{V_s T_m}{\Delta H_m} \cdot \frac{2}{r} \Delta \sigma$
- 하지만 해당 식에 사용되는  $\Delta H_m, V_s, \gamma_s$  값들은 size에 따라 변화하지만 그 정확한 값을 알 수 없어 식이 큰해리라도 이를 사용한 유의미한 예측이 어려움.
- 또한, MD simulation과 실제 실험결과와 식을 통해 계산한 값이 상이하여, 이를 보정하기 위해 제안된 연구들 또한 한계점을 가짐.
  - i)  $\Delta H_m$ 의 size dependency 고려  $\rightarrow$  fitting 값을 사용해야 함.
  - ii) 표면의 edge, vertex, face를 고려한 correction factor 도입.  $\rightarrow$  correction factor 자체가 크기 영향도 달라짐과 같은 입자마다 유동하기 어려움.

$\therefore$  정확하게는, 쉽게 알 수 있는 물리값으로부터 <sup>물리값의</sup> size dependency <sup>term</sup>를 추가해보자.

- 여러 값중,  $\gamma_s$ 의 size dependency를 고려. (4차원 prediction이 더 어려움)
  - $\hookrightarrow$  Key Idea: ① surface energy는 표면에 위치한 원자의 broken bond로 결정됨. (surface energy anisotropy 때 다른 내용도 있음)
  - ② curvature가 커질수록 원자당 broken bond가 늘어난다. (표면적의 비로 계산 가능)

-  $\Delta T_m = \frac{2}{r} \frac{V_s T_m}{\Delta H_m} \left[ \gamma_s \left( 1 + \frac{\delta}{r} \right)^2 - \gamma_L \right]$  라는 식이 얻어졌으나,  $\delta$  값은 orientation에 따라 다르기 때문에, 대입할 수 있는 어떠한 값이 필요함.

interlayer distance  $\rightarrow$   $\delta$ 의 size dependence.

$$\Delta T_m = \frac{2}{r} \frac{V_s T_m}{\Delta H_m} \delta \left( 1 + \frac{r_0}{r} \right)^2$$

$\leftarrow$  Au NP에 잘 맞도록 조정된  $\delta$ .

first neighboring atom distance.

- 제안된 식은 보다 정확하게 melting point depression을 예측하였으며, 식이 Au NP의 경우에 맞게 모델링 되었지만 다른 원소 (Pt, Ni, Mg, W) 에서는 적용 가능한 특성을 보임.
- 추가적으로, 동일한 개념으로부터 NW의  $T_m$  depression 또한 modeling 하였음.