

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Тверской государственный университет»

на правах рукописи

Сдобняков Николай Юрьевич
МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМАХ

1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Научный консультант:
Заслуженный работник
высшей школы
Российской Федерации,
доктор физ.-мат. наук, профессор
Самсонов В.М.

Тверь – 2024

Содержание

Введение	6
Глава 1. Металлические наночастицы: получение, структура, применение и методы изучения	25
1.1. Синтез и области применения однокомпонентных металлических наночастиц	25
1.2. Методы получения и области применения бинарных и многокомпонентных наносплавов	38
1.3. Экспериментальные методы изучения структуры и структурных превращений в металлических наночастицах	45
1.4. Подходы к классификации и теоретической интерпретации стабильности наночастиц и наноструктурированных материалов	50
1.5. Атомистическое моделирование однокомпонентных металлических наночастиц, бинарных и многокомпонентных наносплавов	55
1.6. Заключение	68
Глава 2. Термодинамические подходы к прогнозированию свойств однокомпонентных металлических наночастиц и их стабильности/нестабильности	70
2.1. Прогнозирование размерной зависимости поверхностной энергии металлических наночастиц	70
2.1.1. Размерная зависимость поверхностного натяжения в температурном диапазоне от температуры плавления до критической точки	70
2.1.2. Термодинамический подход к прогнозированию размерной зависимости удельной свободной поверхностной энергии малых кристаллов	80

2.1.3. Оценка коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения на основе результатов компьютерного моделирования наночастиц	88
2.1.4. Оценка коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения по кинетике испарения наночастиц и усадки вакансионных пор	93
2.2. Термодинамический подход к прогнозированию стабильности металлических наночастиц	102
2.2.1. Вывод и анализ условия механической стабильности наночастиц	102
2.2.2. Оценка влияния внешнего давления на стабильность наночастиц	114
2.2.3. Размер металлических наночастиц как фактор их стабильности	117
2.3. Термодинамическое прогнозирование закономерностей плавления и затвердевания металлических наночастиц	121
2.4. Выводы к главе 2	139
Глава 3. Методы и подходы к атомистическому моделированию металлических наночастиц	141
3.1. Проблема выбора силового поля	141
3.2. Алгоритмы и программы для молекулярно-динамического моделирования	148
3.3. Метод Монте-Карло	154
3.4. Нахождение термодинамических характеристик металлических наночастиц по результатам атомистического моделирования	164
3.5. Методы идентификации структуры и структурных превращений в наночастицах по результатам атомистического моделирования	175
3.6. Обоснование целесообразности комплексного подхода к	

атомистическому моделированию, сочетающему применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло	180
3.7. Выводы к главе 3	184
Глава 4. Изучение размерных зависимостей термодинамических характеристик и закономерностей структурных превращений в однокомпонентных металлических наночастицах с использованием методов атомистического моделирования	185
4.1. Размерные зависимости температур плавления и кристаллизации	185
4.2. Размерные зависимости теплот плавления и кристаллизации	204
4.3. Размерные зависимости энтропий плавления и кристаллизации	213
4.4. Закономерности структурной сегрегации в однокомпонентных металлических наночастицах	228
4.5. Выводы к главе 4	232
Глава 5. Комплексный подход к атомистическому моделированию структурных превращений в бинарных и многокомпонентных металлических наночастицах	234
5.1. Изучение закономерностей сегрегации в бинарных металлических наночастицах	234
5.1.1. Бинарные наносплавы с малым размерным несоответствием атомов компонентов	235
5.1.2. Сегрегация в бинарных наносплавах с большим размерным несоответствием атомов компонентов	238
5.1.3. О проблеме стабильности/нестабильности биметаллических наночастиц	245

5.2. Коалесценция и спекание как способ синтеза бинарных металлических наночастиц	254
5.2.1. Атомистическое моделирование	254
5.2.2. Сравнение результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными	266
5.3. Атомистическое моделирование тернарных наносплавов	280
5.3.1. Методологические аспекты моделирования многокомпонентных наночастиц на примере исследования тернарной наносистемы Ti_6Al_4V	280
5.3.2. Результаты атомистического моделирования структурных превращений в тернарном наносплаве $TiAlV$	285
5.4. Моделирование фазового перехода и структурных превращений в четырехкомпонентной наносистеме $Au - Cu - Pd - Pt$	292
5.5. Перспективы моделирования пятикомпонентных наночастиц, включая высокоэнтропийные наносплавы	300
5.6. Выводы к главе 5	310
Выводы по диссертации	314
Список публикаций	318
Список цитируемой литературы	337

Введение

Актуальность исследования. Наночастицы находят все более широкие области практического применения в качестве нанокатализаторов, сенсоров, элементов наноэлектроники и оптических систем, а также структурных единиц современных функциональных материалов. К настоящему времени большой интерес вызывают металлические наночастицы, поскольку в наноразмерном состоянии они демонстрируют свойства, не характерные для соответствующих объемных фаз. Это открывает новые возможности для их применения в различных областях нанотехнологий. Вместе с тем, для наноматериалов, особенно многокомпонентных, характерна большая вариативность свойств, связанная, в частности, с вариантносью их состава. По этой причине поиск новых наноматериалов на чисто эмпирической основе малопродуктивен. Кроме того, не только при разработке методов синтеза металлических наночастиц, но и при их дальнейшем применении необходимо учитывать как протекающие в них структурные превращения, в том числе термоиндуцированные, так и степень стабильности результирующей структуры по отношению к распаду или деградации свойств.

Таким образом, экспериментальные исследования наноматериалов необходимо дополнить теоретическими подходами к прогнозированию структурных превращений, а также компьютерным моделированием, включая атомистическое. Моделирование «из первых принципов» позволяет получить детальную информацию о структуре наночастиц, включая их электронную структуру, однако получаемые на его основе результаты относятся к нулевой абсолютной температуре. Соответственно, первопринципное моделирование не позволяет воспроизвести структурные превращения в наночастицах, существенно зависящих от температуры. Кроме того, моделирование «из первых принципов» может применяться только к наночастицам малого размера, содержащим до 1000 атомов, при этом большинство работ ограничиваются размерным диапазоном до

100 атомов.

В то же время термодинамический подход применяется, как правило, в рамках равновесной термодинамики. В случае рассмотрения неравновесных систем его применение связано с серьезными трудностями. В термодинамике термин «стабильность» применяется лишь в достаточно узком смысле как синоним «устойчивости термодинамического равновесия». При этом, прогнозирование стабильности термодинамического равновесия отвечает одной из ключевых задач термодинамики. Вместе с тем, с уменьшением размера малых объектов результаты термодинамического прогнозирования становятся все менее достоверными. В свою очередь, атомистическое моделирование позволяет воспроизводить кинетику процессов в неравновесных системах в режиме реального времени и на уровне их атомной структуры, в том числе в нанокластерах, содержащих лишь несколько сотен атомов. Поскольку проблемы прогнозирования стабильности наносистем и практической стабилизации наночастиц также являются приоритетными в нанотехнологии, вполне естественно сделать вывод о том, что некоторые методы и подходы термодинамики целесообразно распространить на наносистемы, и решение этой проблемы отвечает одной из задач исследования, поставленных в данной работе. Соответственно, целесообразно развитие комплексного подхода к изучению структурных превращений в металлических наносистемах и прогнозированию стабильности наночастиц, что выходит за рамки термодинамического рассмотрения.

Комплексный подход, разработанный в данной диссертационной работе, основан на применении двух альтернативных методов атомистического моделирования: молекулярной динамики и Монте-Карло, дополненных использованием термодинамики для прогнозирования термодинамических характеристик однокомпонентных металлических наночастиц, их размерных зависимостей и стабильности. Применение двух различных методов атомистического моделирования, а также различных

потенциалов межатомного взаимодействия (потенциала сильной связи и потенциалов метода погруженного атома) позволило повысить достоверность результатов моделирования.

Полученные к настоящему времени результаты и имеющиеся в литературе концепции, связанные с нанотермодинамикой, в том числе с применением метода поверхностных избытков Гиббса к наноразмерным объектам [1, 2] являются не вполне апробированными. Вместе с тем, далеко не все проявления стабильности наночастиц сводятся к стабильности термодинамического равновесия. Кроме того, несмотря на ряд интересных, полученных к настоящему времени результатов в области термодинамики наносистем, возможности феноменологической термодинамики являются все же сильно ограниченными. В связи с этим автор исходил из целесообразности развития комплексного подхода, сочетающего применение термодинамики и атомистического моделирования к прогнозированию свойств металлических наночастиц, включая их стабильность.

Необходимость развития и применения методов моделирования наносистем обуславливается еще и тем, что, несмотря на прогресс экспериментальных методов исследования, эксперименты на наночастицах в ряде случаев затруднительны. В частности, возникают существенные трудности, связанные с варьированием параметров наносистем при экспериментальных исследованиях. В наибольшей степени это относится к бинарным и многокомпонентным наносплавам. Имеющиеся экспериментальные данные относятся, как правило, лишь к отдельным размерам и отдельным соотношениям компонентов таких систем. Соответственно, термодинамическое прогнозирование и атомистическое моделирование позволяют в значительной степени восполнить указанный пробел [3, 4]. В последние годы прослеживается идея перехода от атомистического моделирования однокомпонентных и бинарных металлических наночастиц к тернарным [5], четырехкомпонентным [6] и даже пятикомпонентным [7]. Однако таким системам посвящены лишь

отдельные, хотя и достаточно интересные публикации. Таким образом, тема данной диссертационной работы актуальна как с научной точки зрения, так и с точки зрения практической значимости полученных результатов.

Степень разработанности темы. Хотя к настоящему времени получены важные результаты и разработан ряд интересных подходов, связанных с распространением метода Гиббса на наносистемы (концепция материнской фазы, предложенная А.И. Русановым, концепция фазы сравнения, выдвинутая позднее В.М. Самсоновым [2]), до недавнего времени они не были в полной мере апробированы на примере конкретных наносистем, в том числе металлических. Оценки коэффициента пропорциональности в линейной формуле Русанова, сделанные еще в начале 90-х гг., не только не нашли дальнейшего уточнения, но даже не были проверены. Большой вклад в атомистическое моделирование структурных превращений в металлических наночастицах внес Ю.Я. Гафнер и коллеги [9]. Однако их результаты относятся в основном к однокомпонентным наночастицам. Исследования В.А. Полухина [10] и его соавторов фокусируются на наноструктурах, возникающих в объемных металлических фазах. Атомистическому моделированию трехкомпонентных и, тем более, четырех- и пятикомпонентных наночастиц посвящено сравнительно небольшое число исследований, выполненных как российскими, так и зарубежными научными коллективами.

Объекты исследования: однокомпонентные, бинарные, тернарные, четырех- и пятикомпонентные металлические наночастицы, включая системы из двух металлических наночастиц, представленных различными металлами.

Целью работы являлась разработка комплексного подхода, сочетающего применение атомистического (методы Монте-Карло и молекулярной динамики) и термодинамического моделирования, для изучения структурных превращений в металлических наносистемах, и его реализация при последовательном переходе от изучения однокомпонентных

металлических наночастиц как объектов исследования к более сложным (бинарным и многокомпонентным металлическим наносплавам).

В соответствии с целью были поставлены следующие **основные задачи исследования**:

1. Применить термодинамический подход к прогнозированию свойств однокомпонентных металлических наночастиц, в том числе к изучению размерных зависимостей их термодинамических характеристик.

2. Провести анализ условий стабильности металлических наночастиц, включая условие механической стабильности однокомпонентных наночастиц по отношению к спонтанному распаду, обусловленному флуктуациями их объема.

3. Обосновать применение комплексного подхода к атомистическому моделированию, сочетающему применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло.

4. Развить методики нахождения термодинамических характеристик наночастиц, идентификации структуры и структурных превращений по результатам атомистического моделирования.

5. Провести анализ размерных зависимостей термодинамических характеристик (включая температуры плавления и кристаллизации, теплоты и энтропии указанных процессов); выявить и обобщить закономерности структурных превращений в однокомпонентных металлических наночастицах с использованием методов атомистического моделирования.

6. Изучить закономерности сегрегации в бинарных металлических наночастицах с различным размерным несоответствием атомов, исследовать проблему стабильности/нестабильности биметаллических наночастиц.

7. Исследовать процессы коалесценции и спекания как способа синтеза бинарных металлических наночастиц с использованием атомистического моделирования.

8. Разработать и провести апробацию методологии моделирования тернарных (на примере наносистемы Ti_6Al_4V) и многокомпонентных

наночастиц.

9. Использовать комплексный подход, сочетающий применение альтернативных методов атомистического моделирования (молекулярная динамика и Монте-Карло) к исследованию фазовых переходов и структурных превращений в четырех и пятикомпонентных металлических наночастицах.

10. Разработать и реализовать концепцию последовательного перехода от моделирования однокомпонентных металлических наночастиц к моделированию бинарных и многокомпонентных наносистем с использованием комплексного подхода, основанного на применении двух альтернативных методов атомистического моделирования, дополненных термодинамическим моделированием.

Научная новизна работы:

1. Впервые проведены детальные теоретические оценки коэффициента пропорциональности K между удельной свободной поверхностной энергией и радиусом наночастиц с использованием имеющихся экспериментальных данных по скорости испарения металлических наночастиц и скорости усадки вакансионных пор.

2. Впервые с использованием условия механической стабильности малого объекта проанализировано влияние внешнего давления на стабильность металлических наночастиц и показано, что стабильность малых объектов должна возрастать с ростом внешнего давления.

3. Впервые с использованием термодинамического соотношения, описывающего размерную зависимость температуры плавления наночастиц и полученного в рамках модели плавления с жидкой оболочкой с учетом температурных и размерных зависимостей поверхностных натяжений и межфазного натяжения на границе между твердым телом и расплавом, проведена оценка размерных зависимостей температуры кристаллизации.

4. Впервые в рамках термодинамического подхода проанализирована взаимосвязь между размерными зависимостями температур плавления T_m и

кристаллизации T_c . Показано, что размерная зависимость T_c является менее выраженной, чем размерная зависимость T_m .

5. Предложен комплексный подход к атомистическому моделированию металлических наночастиц, сочетающий применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло для нахождения размерных зависимостей термодинамических характеристик металлических наночастиц. Кроме того, для верификации полученных результатов наряду с использованием альтернативных методов компьютерного моделирования в отдельных случаях использовались альтернативные силовые поля (потенциал сильной связи и метод погруженного атома).

6. Впервые введено в рассмотрение и проанализировано понятие структурной сегрегации в монометаллических наночастицах, которая отвечает формированию областей (зон или полосовых структур), в которых формируется и идентифицируется лишь одна определенная локальная структура.

7. Изучено влияние размерного несоответствия атомов на сценарии структурообразования в бинарных металлических наночастицах. Показано, что в системах с малым размерным несоответствием атомов пространственная сегрегация зависит от соотношения долей атомов того или иного сорта в исходной наночастице, а в системах со значительным размерным несоответствием атомов наблюдается сегрегация одного из компонентов вне зависимости от их исходной концентрации.

8. С использованием атомистического моделирования показано, что процессы коалесценции и спекания перспективны для применения как методы синтеза бинарных и многокомпонентных наночастиц, что согласуется с экспериментальными данными по синтезу бинарных наночастиц как химическими методами, так и совместным электрическим взрывом проволок. Показано, что методы синтеза, основанные на процессах коалесценции и спекания, позволяют получить большую вариативность структур с точки зрения их пространственного разделения компонентов.

9. На примере тернарного наносплава $Ti6Al4V$ показано, что некоторые закономерности структурообразования в многокомпонентных наночастицах могут быть «унаследованы» от соответствующих бинарных наносплавов. Установлено, что в зависимости от скорости охлаждения возможны принципиально разные сценарии структурообразования.

10. Впервые на примере четырехкомпонентных наночастиц $Au - Cu - Pd - Pt$ (размером до 4-5 нм) выявлен стехиометрический состав, отвечающий формированию локальных кристаллических фаз в процессе охлаждения.

11. Впервые на примере пятикомпонентных наночастиц $Ag - Au - Cu - Pd - Pt$ с исходным равномерным распределением компонентов (число атомов $N = 2500$) установлено, что вариативность конечной структуры наночастиц может определяться величиной температурного интервала ΔT_c , в котором происходит процесс кристаллизации.

12. Впервые высказана и подтверждена гипотеза о том, что, в отличие от бинарных и тернарных наночастиц, в четырех- и пятикомпонентных наночастицах можно идентифицировать три типа атомов с точки зрения их поведения в сегрегационных процессах: 1) атомы, проявляющие тенденцию к поверхностной сегрегации; 2) атомы, формирующие ядро наночастицы, а также ее периферийные области; 3) атомы, индифферентные к процессам сегрегации.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретические результаты и результаты атомистического моделирования подтверждают возможность распространения методов и подходов термодинамики на наноразмерные объекты. В частности, были апробированы концепции материнской фазы (А.И. Русанов) и фазы сравнения (В.М. Самсонов) по отношению к которым определяются избытки экстенсивных величин, относимые к гиббсовской разделяющей поверхности. Показано также, что характер размерной зависимости температуры

кристаллизации можно объяснить не только использованием кинетического рассмотрения (В.П. Скрипов и В.П. Коверда), но и в рамках термодинамического подхода. Таким образом, полученные в диссертации результаты вносят вклад в развитие нанотермодинамики и создают основу для последующего критического анализа имеющихся экспериментальных и теоретических результатов по размерным зависимостям термодинамических характеристик, а также уточнения границ применимости термодинамического подхода.

Реализацию концепции диссертационной работы можно рассматривать как дальнейшее развитие методов и подходов к атомистическому моделированию металлических наносистем. Результаты работы могут быть использованы для уточнения потенциалов межатомного взаимодействия в металлических системах и их параметризаций. В частности, это касается параметров взаимодействия между атомами различных компонентов.

С практической точки зрения значимость полученных результатов обуславливается тем, что экспериментальные исследования наночастиц и наносистем, как правило, затруднительны и часто относятся лишь к отдельным размерам и составам наночастиц, а также к узким температурным интервалам. Показано, что атомистическое моделирование - удобный инструмент изучения наночастиц, позволяющий наблюдать структурные превращения на уровне отдельных групп атомов. Соответственно, некоторые важные с практической точки зрения эффекты и закономерности могут быть предварительно предсказаны теоретически или обнаружены в компьютерных экспериментах. Затем уже можно осуществить целенаправленный поиск предсказанных закономерностей в прямых экспериментах. При таком методологическом подходе возможно более точно идентифицировать специфические свойства наночастиц и наносистем, что позволяет использовать атомистическое моделирование как важный этап планирования их экспериментальных исследований. В наибольшей степени вариативность свойств характерна для многокомпонентных наносплавов.

Методология исследования. Отличительные особенности реализации диссертационного исследования, заключающегося в применении комплексного подхода к моделированию металлических наночастиц, обуславливаются следующими обстоятельствами:

1. Реализован последовательный переход от более простых к более сложным объектам исследования, т.е. от однокомпонентных металлических наночастиц к бинарным и многокомпонентным.

2. Для повышения достоверности результатов использован комплексный подход, сочетающий применение термодинамических методов и атомистического моделирования.

3. Атомистическое моделирование осуществлялось с использованием комплексного подхода, сочетающего применение методов Монте-Карло и молекулярной динамики. Кроме того, использовались несколько программных пакетов, включая программы, разработанные с участием соискателя. При атомистическом моделировании использовался потенциал сильной связи (потенциал Гупта). Результаты, полученные с использованием этого потенциала, сравнивались с результатами, полученными соискателем и другими авторами в рамках метода погруженного атома.

4. Для анализа структуры и структурных превращений в наночастицах использовались методы, подходы и программное обеспечение, разработанные с участием соискателя, а также современные программные продукты, которые прошли апробацию на мировом уровне. В частности, это касается применения программы OVITO [8] для анализа локальной структуры наночастиц.

Перечисленные выше пункты дают краткое описание авторской концепции моделирования металлических наносистем, сочетающей комплексное применение методов атомистического моделирования, дополненное термодинамическим подходом.

Положения, выносимые на защиту:

1. Для изучения структурных превращений в однокомпонентных и

многокомпонентных металлических наночастицах целесообразно применение комплексного подхода, сочетающего применение альтернативных методов атомистического моделирования (метод Монте-Карло и молекулярная динамика), дополненных термодинамическим моделированием.

2. Экспериментальные данные по скорости испарения металлических наночастиц и скорости усадки вакансионных пор позволяют определять доверительные интервалы, в которых заключены значения коэффициента K в линейной формуле Русанова $\sigma = KR$ для поверхностного натяжения малых объектов.

3. Условие механической стабильности наночастиц предсказывает возрастание их стабильности с ростом внешнего давления.

4. Прогнозирование размерной зависимости температуры кристаллизации можно осуществить не только с использованием кинетического подхода, предложенного В.П. Скриповым и В.П. Ковердой, но и на основе термодинамического соотношения, связывающего температуры плавления и кристаллизации малых объектов.

5. Методы синтеза бинарных металлических наночастиц, основывающиеся на коалесценции и спекании однокомпонентных частиц, обеспечивают большую вариативность конечной структуры с точки зрения пространственного разделения компонентов.

6. Сценарий структурообразования в тернарных металлических наночастицах $Ti6Al4V$ в процессе кристаллизации определяется скоростью их охлаждения.

7. Только для состава $Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$ наносплава $Au - Cu - Pd - Pt$ возможно формирование локальных кристаллических фаз в процессе охлаждения наночастиц. Для других стехиометрических составов четырехкомпонентных наночастиц $Au - Cu - Pd - Pt$ в процессе охлаждения формируются аморфные наночастицы.

8. Величина температурного интервала ΔT_c , в котором происходит

процесс кристаллизации пятикомпонентных наночастиц $Ag - Au - Cu - Pd - Pt$, определяет их конечную структуру.

9. Сегрегационное поведение многокомпонентных металлических наночастиц позволяет подразделить атомы входящих в них компонентов на три типа: 1) атомы, проявляющие тенденцию к поверхностной сегрегации; 2) атомы, формирующие ядро наночастицы, а также ее периферийные области; 3) атомы, индифферентные к процессам сегрегации.

Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов обуславливается как корректностью постановки задач исследования, так и апробированным потенциалом межатомных взаимодействий адекватно воспроизводящего свойства металлических наносистем – потенциалом сильной связи, а также сравнением с результатами, полученными с использованием другого силового поля: потенциала погруженного атома. Кроме того, для решения поставленных задач исследования использовались независимо разработанные компьютерные программы, основанные на применении метода изотермической молекулярной динамики и метода Монте-Карло. Полученные результаты проходили комплексный анализ с использованием собственных зарегистрированных компьютерных программ, а также использовалась свободно распространяемая программа OVITO [8] (для анализа внутренней структуры наночастиц). Представленные результаты компьютерных экспериментов всегда усреднялись по серии расчетов, погрешность которых (если не оговорено иное) находится в пределах 3%. Все проведенные расчеты в рамках компьютерного эксперимента являются воспроизводимыми, используемые модели применительно к исследуемым задачам адекватны и тщательно апробированы.

Результаты исследований были получены в рамках выполнения ряда научных проектов РФФИ № 20-37-70007 «Разработка метаэвристических методов классификации и предсказания атомистической структуры металлических наночастиц и биметаллических наносплавов», № 13-03-00119 «Атомистическое и континуальное моделирование нанокластеров и

гетерогенных наносистем с различной геометрией», № 18-03-00132 «Исследование стабильности металлических нанокластеров и металлических гетероструктур на твердых поверхностях: атомистическое и термодинамическое моделирование», № 20-33-9029 «Сегрегационные явления в биметаллических металлических нанокластерах и наноструктурированных материалах: атомистическое моделирование» и получили положительную оценку в ходе научной экспертизы. Тематика диссертации соответствует направлениям государственного задания в сфере научной деятельности (проекты № 0817-2020-0007 и № 0817-2023-0006), а также проекту РФФИ № 24-23-00039 «Разработка и реализация подходов к синтезу стабильных бинарных и многокомпонентных металлических наносплавов: атомистическое моделирование». Результаты компьютерных экспериментов и следствия из них согласуются с имеющимися экспериментальными данными, результатами компьютерного моделирования, в том числе альтернативными методами, проведенными другими авторами, а также теоретическими результатами.

Апробация работы. Основные результаты были представлены на следующих конференциях: XI Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (14-16 сентября, 2004, Екатеринбург), XV Международной конференции по химической термодинамике (27 июня – 2 июля 2005, Москва), IV Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация» (19-22 сентября 2006, Иваново), XVI International Conference on Chemical Thermodynamics (1-6 июля 2007, Суздаль), 10 Международном, междисциплинарном симпозиуме «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (12-17 сентября 2007, Ростов н/Д), III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике (24-28 июня 2008, Москва), XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» 22-26 сентября 2008, Екатеринбург), XVII International Conference on

Chemical Thermodynamics (29 июня – 3 июля 2009, Казань), VI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Самоорганизация при формообразовании» (21-24 сентября 2010, Иваново), IV Всероссийской конференции по наноматериалам (01-04 марта 2011, Москва), VII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации и материалы нового поколения» (25-28 сентября 2012, Иваново), IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics (30 июня – 5 июля 2013, Москва), Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур (21-22 ноября 2013, Курск), VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (24-27 июня 2014, Иваново), XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (22-26 июня 2015, Нижний Новгород), VI Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (30 мая – 3 июня 2016, Тверь), Международном междисциплинарном симпозиуме «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (16-21 сентября 2016, п. Южный), XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (26-30 июня 2017, Новосибирск), VII международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (2-5 октября 2017, Москва), VIII Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (8 мая – 1 июня 2018, Тверь), Международной конференции «Актуальные проблемы вычислительной и прикладной математики» (1-5 июля 2019, Новосибирск), High Performance Computing (2-6 сентября 2019, Боровец, Болгария), LIV Школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния ФКС-2020 (16-21 марта 2020, Санкт-Петербург), XVI Международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (7-12 сентября 2020, Барнаул), XXXIII Симпозиуме «Современная химическая физика» (24 сентября -

4 октября 2021, Туапсе), XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (22-26 августа 2022, Казань), XII Международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика» (16-20 мая 2022, Тверь), Международной конференции «Физика.СПб» (17-21 октября 2022, Санкт-Петербург), XII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (18-22 сентября 2023, Иваново).

Личный вклад автора. Постановка цели, задач исследования, организация и проведение атомистического моделирования с использованием альтернативных методов компьютерного эксперимента, проведение термодинамического моделирования, анализ результатов термодинамического и атомистического моделирования и интерпретация отдельных экспериментальных результатов выполнялись лично автором, и его вклад в основные публикации при участии соавторов являлся определяющим. Научный консультант д.ф.-м.н., проф. В.М. Самсонов принимал участие в отдельных исследованиях, обсуждении полученных результатов, давал рекомендации по их представлению в печати и в основных научных положениях.

Публикации. По теме исследований опубликовано 96 статей, входящих в перечень ВАК и/или индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, получены 7 свидетельств о государственной регистрации программ на ЭВМ, изданы 3 монографии, перечень которых приведен в диссертации.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния:

1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного

состава, температуры и давления.

2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств, упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы, дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности.

5. Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка собственных публикаций, а также списка цитируемой литературы, включающего 570 наименований. Объём работы составляет 402 страницы, включая 115 иллюстраций и 29 таблиц.

Во *введении* обоснована актуальность темы диссертации, кратко описано современное состояние исследуемой области и конкретное место, которое данная работа занимает в ней. Помимо этого, сформулированы цели и задачи диссертации, перечислены полученные результаты, обоснована их новизна, их теоретическая и практическая значимость, а также их достоверность. Кроме того, во *введении* приведены положения, выносимые на защиту, и в кратком изложении описано содержание разделов диссертации.

В *первой главе* описаны основные методы получения металлических моно- и многокомпонентных наночастиц и методы изучения их структуры, а также области их практического применения. Описаны подходы к классификации и теоретической интерпретации стабильности наночастиц и наноструктурированных материалов. Приведены отдельные результаты атомистического моделирования однокомпонентных металлических наночастицах, бинарных и многокомпонентных наносплавов. Обоснована

целесообразность развития и применения комплексного подхода к изучению наносплавов, сочетающего альтернативные методы компьютерного эксперимента в дополнение к использованию термодинамических подходов и экспериментальных методов.

Во второй главе рассмотрены термодинамические подходы к прогнозированию свойств однокомпонентных металлических наночастиц и их стабильности/нестабильности. В частности, отдельные разделы посвящены изучению размерной зависимости поверхностного натяжения нанокapель и размерной зависимости удельной свободной энергии малых кристаллов. Кроме того, проведена оценка коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения по кинетике испарения наночастиц и усадки вакансионных пор, а также описан подход, в котором размер металлических наночастиц используется как фактор их стабильности. Изложен подход, связанный с термодинамическим прогнозированием закономерностей плавления и затвердевания металлических наночастиц.

Третья глава подробно описывает используемые методы и подходы к атомистическому моделированию металлических наночастиц. В частности, разобрана проблема выбора силового поля. Описаны достоинства и недостатки используемых альтернативных методов атомистического моделирования: метода молекулярной динамики и метода Монте-Карло. Кроме того, изложен подход к нахождению ряда термодинамических характеристик металлических наночастиц по результатам атомистического моделирования. Подробно разобраны методы идентификации структуры и структурных превращений в наночастицах по результатам атомистического моделирования.

Четвертая глава занимает одно из центральных мест в диссертационной работе и посвящена изучению размерных зависимостей термодинамических характеристик и закономерностей структурных превращений в однокомпонентных металлических наночастицах с

использованием методов атомистического моделирования. В частности, приведены и описаны результаты по размерным зависимостям температур, теплот и энтропий, отвечающих плавлению и кристаллизации. Полученные закономерности сравниваются с теоретическими моделями, результатами атомистического моделирования других авторов, а также с отдельными экспериментальными данными. Также в завершающей части главы исследованы закономерности структурной сегрегации в однокомпонентных металлических наночастицах.

В пятой главе приведены результаты, полученные с помощью комплексного подхода к атомистическому моделированию структурных превращений в бинарных и многокомпонентных металлических наночастицах. В частности, были изучены закономерности сегрегации в бинарных металлических наночастицах, в том числе рассмотрены бинарные наносплавы с различным размерным несоответствием атомов компонентов. Отдельный раздел посвящен исследованию проблемы стабильности/нестабильности биметаллических наночастиц. Также рассмотрены результаты атомистического моделирования процессов коалесценции и спекания как способ синтеза бинарных металлических наночастиц. Приведено сравнение результатов компьютерного моделирования с некоторыми экспериментальными данными. Большая часть данной главы посвящена моделированию тернарных, четырехкомпонентных и пятикомпонентных наночастиц. Сначала рассмотрены методологические аспекты моделирования многокомпонентных наночастиц на примере исследования тернарной системы Ti_6Al_4V и приведены результаты атомистического моделирования структурных превращений в таком тернарном наносплаве. Далее описаны результаты исследования фазового перехода и структурных превращений в четырехкомпонентной наносистеме $Au - Cu - Pd - Pt$. В завершающей части главы описаны перспективы моделирования пятикомпонентных наночастиц на примере наносистемы $Au - Ag - Cu - Pd - Pt$.

Завершается работа *списком собственных публикаций автора, а также основными результатами и выводами.*

Благодарность. Автор выражает огромную признательность научному консультанту профессору, д.ф.-м.н. В.М. Самсонову за рекомендации по оформлению диссертации и научную дискуссию, а также за многолетнее плодотворное сотрудничество. Автор выражает благодарность за научную дискуссию и замечания профессору, д.ф.-м.н. П.В. Комарову, а также коллегам к.ф.-м.н. Д.Н. Соколову, к.ф.-м.н. А.С. Антонову, к.ф.-м.н. А.Ю. Колосову, к.ф.-м.н. С.С. Богданову, к.ф.-м.н. И.В. Талызину, к.ф.-м.н. С.А. Васильеву и н.с. В.С. Мясниченко за многолетнюю совместную работу, подготовку научных публикаций и реализацию научных проектов; А.В. Исаеву и К.Г. Савиной за помощь в оформлении рукописи.

Глава 1. Металлические наночастицы: получение, структура, применение и методы изучения

1.1. Синтез и области применения однокомпонентных металлических наночастиц

а) о размерных эффектах термодинамических характеристик однокомпонентных металлических наночастиц

Наноразмерные металлические частицы можно классифицировать по одному или нескольким параметрам, таким как химический состав, размер, форма, структурные мотивы и т.д. По химическому составу наночастицы разделяют на однокомпонентные, бинарные и многокомпонентные, т.е. состоящие из трех и более компонентов. Класс однокомпонентных наночастиц относительно велик (с учетом вариаций размера, формы и структуры), но несмотря на существенный прогресс в синтезе и изучении, в том числе прогнозировании, свойств однокомпонентных металлических (монометаллических) наночастиц к настоящему времени остается ряд открытых вопросов фундаментального характера и технологического плана, которые предстоит решать при развитии методов их синтеза.

Сейчас уже является очевидным тот факт, что даже однокомпонентные металлические наночастицы имеют большое значение в широком спектре технологических секторов – химии [11] и материаловедении [12], медицине [13], биотехнологии [14], сверхпроводящих материалах [15], плазмонных метаматериалах [16], наноэлектронике [17] и других технологиях [18]. В данном разделе кратко опишем современные методы синтеза однокомпонентных металлических наночастиц и существующие передовые разработки, использующие их физико-химические характеристики, проявляющиеся в основном за счет размерного эффекта, а также за счет большей величины отношения площади поверхности к объёму A/V по сравнению с диапазонами размеров, отвечающими наномасштабу и массивной фазе.

Прежде чем перейти к описанию методов синтеза и возможных направлений применения однокомпонентных металлических наночастиц сформулируем некоторые общие подходы по теоретическому описанию размерного эффекта в наночастицах, определяющего как специфические проявления эффектов, характерных или нехарактерных для массивных образцов, так и изменение физико-химических свойств наночастиц.

Как отмечается в монографиях [19-22], размерные эффекты свойств наночастиц необходимо учитывать при разработке методов синтеза и в последующих применениях. В частности, это касается таких термодинамических характеристик, как температура и теплота (энтальпия) плавления, энергия связи и теплоемкость. Конкретные формулы для размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации однокомпонентных металлических наночастиц обсуждаются в главе 2.

Следует также обратить особое внимание на полуэмпирические, не вполне точные, но интересные обобщения, в соответствии с которыми различные свойства наночастиц могут описываться одной и той же размерной зависимостью. Одной из наиболее простых гипотез, позволяющих оценить возможный размерный эффект у физических характеристик однокомпонентных металлических наночастиц, является подход, описанный в ряде работ [23, 24], согласно которому предлагается использовать для оценки размерных зависимостей термодинамических характеристик приведенное эмпирическое соотношение:

$$\frac{\Delta T_m}{T_m^{(\infty)}} = \frac{\Delta H_m}{H_m^{(\infty)}} = \frac{\Delta(1/C_m)}{1/C_m^{(\infty)}} = \frac{\Delta E_c}{E_c^{(\infty)}} = \dots, \quad (1.1)$$

где $\Delta T_m, \Delta H_m, \Delta(1/C_m), \Delta E_c$ – отклонение температуры плавления, теплоты плавления, теплоемкости и энергии когезии нанокластера от соответствующей макроскопической величины. Как будет показано в дальнейшем в рамках теоретического метода соотношение (1.1) может быть использовано как полезный прием. Однако, как результаты лабораторных экспериментов, так и результаты компьютерных экспериментов говорят о

слишком приближенном характере данного соотношения. В частности, в работе [25] было показано, что на количественном уровне температура плавления и энергия связи в наночастицах характеризуется разными размерными зависимостями.

Если в работах [23, 24] аналитическое выражение для размерной зависимости физического свойства не приводится, то авторы [26, 27] предложили гипотезу подобия размерных зависимостей некоторого физического свойства $A(r)$ твердого тела от его размера, которая может быть записана в виде

$$A(r) = A_0(1 - d / r), \quad (1.2)$$

где A_0 – физическое свойство массивного образца, $d = 2\sigma\nu/RT$ – размерный параметр (определяет толщину поверхностного слоя), σ – поверхностное натяжение, ν – молярный объем, R – газовая постоянная, T – температура. Формула (1.2) выполняется при $r > d$. В противном случае нужно использовать выражение

$$A(r) = A_0(1 - d / [r + d]). \quad (1.3)$$

На практике, однако, достаточно использовать соотношение (1.2).

Описанные выше эмпирические зависимости уже позволяют исследователям корректировать лабораторные и компьютерные эксперименты с учетом оценок по формулам (1.1) и (1.2). Отметим также, что если соотношение (1.2) предсказывает уменьшение значения величины некоторого физического свойства $A(r)$, по сравнению с физическим свойством массивного образца, то соотношение (1.1) формально допускает и другие сценарии (например, монотонное увеличение значения величины некоторого физического свойства $A(r)$ по сравнению с физическим свойством массивного образца или немонотонный характер такой зависимости).

Влияние размерных эффектов на свойства сферических наночастиц можно оценивать как отношение числа «поверхностных» атомов к числу

«объемных»

$$N_s / N_v = N_s / (N - n_s) = f / (1 - f), \quad (1.4)$$

где N – полное число атомов в наночастиц, $f = 4N^{-1/3}$, так и долю поверхностного слоя в общем объеме наночастицы

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{(4\pi/3)R^3 - (4\pi/3)(R - \delta)^3}{(4\pi/3)R^3} \approx 3\frac{\delta}{R}. \quad (1.5)$$

Здесь δ – толщина поверхностного слоя. Даже простейшая оценка для одного монослоя атомов $\delta \sim 0,3 - 0,5$ нм и размере наночастиц $R = 2$ нм, доля поверхностно слоя согласно (5) может достигать 45-75%.

б) основные методы синтеза однокомпонентных металлических наночастиц

В связи с расширением направлений применения однокомпонентных металлических наночастиц совершенствуются методики их синтеза путем подбора оптимальных внешних условий (температурный интервал, наличие внешнего давления, наличие катализаторов, тип подложки и т.п.). При этом согласно [28] критерием для классификации методов синтеза является направление синтеза наночастиц: «сверху вниз», т.е. за счет уменьшения размера частиц, и «снизу вверх» – различных способов самосборки наночастиц из отдельных атомов или молекул.

В первую категорию входят всего три основных способа [28]: механическое измельчение [29], лазерная абляция [30] и бомбардировка ионами [31]. Основная проблема применения этих методов при синтезе наночастиц – необходимость учета размерных эффектов для физико-химических характеристик получаемых материалов. Технология «снизу вверх», которая предполагает стимулирование процесса самосборки наночастиц, гораздо многообразнее. Следуя [28], можно выделить следующие основные группы методов:

1) твердофазные методы, которые реализуются при физическом и химическом осаждении частиц на твердой поверхности. Основное преимущество метода физического осаждения частиц – это простота получения тонких металлических пленок. Для химического осаждения

характерна возможность масштабирования процесса, возможность контроля морфологии поверхности и кристаллической структуры получаемых образцов, а также их износостойкость;

2) жидкофазные методы, включающие золь-гель методы, методы химического восстановления, гидротермальный метод и сольвотермический метод. Основным недостатком данных способов является необходимость контроля отдельных стадий процесса;

3) газофазные методы, такие как пиролиз распылением, лазерные технологии, пламенный пиролиз. Данный метод в основном подходит для получения наночастиц оксидов металлов, а не для монометаллических наночастиц;

4) биологические методы, предполагающие, что синтез наночастиц происходит с использованием биологических объектов – бактерий, грибов, дрожжей, водорослей или экстрактов растений. Данные методы требуют особого оборудования, в том числе поддержания необходимых температурных условиях для роста биологических объектов.

5) иные методы. В качестве таких методов можно привести электроосаждение и осаждение сверхкритических флюидов, а также микроволновая и ультразвуковая технологии. Электроосаждение – перспективный метод для синтеза отдельных наночастиц и нанопроволок. Кроме того, наночастицы получают сразу на подложке. Осаждение сверхкритических флюидов сопряжено с использованием экстремальных условий, а при использовании микроволновой и ультразвуковой технологий процесс синтеза существенно зависит от условий нагрева и частоты излучения соответственно.

Все перечисленные методы и подходы в той или иной мере могут быть использованы в качестве методов синтеза однокомпонентных металлических наночастиц. Отдельные методы из приведенных выше групп рассмотрим более подробно.

Одним из традиционных методов получения однокомпонентных

металлических наночастиц является *термическое испарение*. Нагрев массивного образца для его последующего испарения, как правило, производится в закрытой камере и может быть проведен различными способами, например, при пропускании электрического тока или с помощью излучения лазера. Для данного метода управляющими параметрами, определяющими скорость испарения, а, значит, и скорость конденсации металлических наночастиц, будут температура подложки, давление газа и его состав в камере. В зависимости от сочетания данных параметров можно получать различные распределения наночастиц по размерам. Однако данный метод ограничено применим для тугоплавких металлов, поскольку необходим нагрев до высоких температур, что требует определенных характеристик для подложки и камеры, используемых для процесса конденсации. В таком случае можно использовать методику электронно-лучевого испарения, хотя и для нее существует ограничения по энергиям используемых пучков. Таким образом, для металлов с невысокой температурой плавления, в частности алюминия или золота, метод термического испарения активно применяется [32, 33]. Отметим также, что для получения конденсата может быть применен электрический взрыв проводника [34, 35] или взрыв на поверхности самой мишени под внешним воздействием (электронные или лазерные пучки). Технологическими недостатками метода термического напыления являются неэффективный расход материала, загрязнение камеры, возможное наличие примесей в наночастицах и/или пленках, невозможность прецизионного контроля за толщиной получаемых пленок и их низкая адгезия.

Вторым достаточно привлекательным с точки зрения технологии реализации является метод испарения и конденсации. Данный метод позволяет получать нанопорошки из металлов и сплавов при конденсации их паров при контролируемой температуре в атмосфере инертного газа низкого давления [36]. Отметим основные закономерности образования наночастиц методом испарения и конденсации:

1. размер зоны конденсации зависит от давления газа, а конвективные потоки газа оказывают влияние на ход процесса конденсации;
2. средний размер наночастиц зависит от давления газа, при этом существует некоторой предельное значение;
3. при использовании менее плотного инертного газа увеличивается размер получаемых наночастиц (при условии одинакового давления газа);
4. металлы с более высокой температурой плавления образуют частицы меньшего размера (при сопоставимых условиях испарения и конденсации).

Данный метод успешно используется не только для получения чистых металлов [37], а также для получения, например, металлооксидных наноматериалов [38].

В настоящее время метод молекулярно-лучевой эпитаксии, т.е. формирование наноразмерной гетероструктуры на поверхности твердого тела в результате осаждения атомов из молекулярного пучка, является современным вариантом динамической эпитаксиальной технологии. Такой метод сочетает осаждение очень тонких монокристаллических пленок с совершенной морфологией поверхности и возможность контроля с высокой точностью в процессе роста (*in situ*) толщины, качественного состава и уровня легирования растущих слоев. Данный метод позволяет синтезировать сверхтонкие слои и наночастицы. Поскольку для метода молекулярно-лучевой эпитаксии характерна сложность оборудования и его высокая стоимость в настоящее время отмечается интерес исследователей к возможностям его воспроизведения в рамках компьютерного эксперимента [39-42].

Подводя итог краткому рассмотрению методов синтеза монометаллических наночастиц отметим, что к настоящему времени область применения таких объектов неуклонно растет. Так, монометаллические наночастицы *Au* и *Pt* используют в качестве эффективных катализаторов [43, 44]. В частности, наночастицы золота используются в качестве катализатора в производстве нанопроволок для изготовления солнечных элементов [45]. Сами

нанопроволоки на основе *Au* могут использоваться в прозрачных электродах для гибких дисплеев [46, 47]. Медь может применяться при создании высокопрочных материалов, например, паста на основе наночастиц меди является перспективным материалом для крепления кристаллов мощных электронных устройств [48, 49]. Наночастицы меди и алюминия также применяются при легировании для изменения свойств массивной фазы, в том числе для легирования *ZnO*, который считается одним из наиболее важных оксидных материалов [50, 51], а титан и никель в качестве компонентов твердого топлива [52, 53]. Наночастицы золота и серебра используются в качестве антибиотического, противогрибкового и антимикробного агента при добавлении в различные материалы (пластмассы, ткани и др.) [54], также их можно рассматривать как перспективные материалы для применения в наноэлектронике [55], в качестве сенсоров [56].

Отметим также, что описанию условий синтеза и конкретных методов получения нанокристаллических порошков и компактных кристаллических материалов и наноструктур посвящен ряд монографий [36, 21, 57].

в) коалесценция и спекание как способ синтеза однокомпонентных металлических наночастиц

Технологические процессы с участием наночастиц также могут использоваться в качестве метода синтеза более крупных наночастиц и/или наночастиц с иной структурой. Одним из таких методов синтеза, в том числе однокомпонентных наночастиц, может быть процесс коалесценции или спекания [58-63], который позволяет управлять не только структурой, но и размером наночастиц. Как отмечалось нами в [58] термин «коалесценция» используется применительно к слиянию капель, тогда как процесс образования единой стабильной структуры (агломерата) из двух и более твердых частиц называют спеканием или коагуляцией. Первоначально термин «спекание» имел исключительно технический аспект и отвечал завершающему этапу технологии порошковой металлургии, которому предшествуют получение порошков, их смешивание и прессование. Однако,

даже четкое разграничение между коалесценцией и спеканием при рассмотрении наноразмерных систем отсутствует [63, 64], что связано, в частности, с размерной зависимостью температуры плавления и кристаллизации наночастиц, наличием так называемого гистерезиса [65]. Кроме того, некоторые авторы выделяют температурный интервал, в котором происходит так называемое «предплавление» характерное для металлических наночастиц [66], а также интервал температур, в котором происходит процесс кристаллизации [67]. При этом для порошковой металлургии характерно, что спекание осуществляется при температуре ниже температуры плавления макроскопического образца. В частности, для твердых растворов термин коалесценции также широко используется [68].

Приведем отдельные результаты коалесценции металлических наночастиц, позволяющие идентифицировать данный процесс как способ синтеза наночастиц с управляемой структурой. Так в [69] изучены особенности коалесценции наночастиц кобальта. На рис. 1.1 а показаны различные стадии коалесценции одинаковых по размеру частиц кобальта при температуре отжига 850 °С. Процесс коалесценции после формирования манжеты ускоряется по сравнению с медленными начальными стадиями, где доминировал процесс переориентации наночастиц в процессе их взаимодействия. Рис. 1.1 б демонстрирует процесс коалесценции различных по размеру частиц кобальта при температуре отжига 700 °С.

Изучение изменения и контроля формы можно продемонстрировать на примере результатов [70], полученных при моделировании методом молекулярной динамики (МД) и описывающих процесс коалесценции двух наночастиц золота в вакууме для ряда значений начальных температур и начальных радиусов (см. рис. 1.2). Авторы [70] выделили две стадии процесса:

1. первая фаза – протекает очень быстро и отвечает формированию манжеты между двумя частицами и ее росту по степенному закону:

$$\left(x/r_p\right)^n = Bt/r_p^m . \quad (1.6)$$

Здесь r_p – начальный радиус частицы, x – радиус манжеты, t – время, B – константа, зависящая от температуры. Данный процесс не зависит ни от радиуса частиц, ни от начальной температуры. Длительность этой фазы составляет до 0,3 нс.

2. вторая фаза – исчезновение манжеты и формирование одной частицы. Изменение радиуса инерции в этом случае происходит гораздо медленнее. В случае, представленном на рис. 1.2, реальная сферическая форма не достигается в течение всего времени моделирования.

Кроме того, в [70] было описано влияние начальной ориентации решетки на результаты моделирования с участием двух частиц радиуса 2,23 нм и начальной температурой 938 К. В процессе моделирования для копии одной из частиц был осуществлен параллельный перенос относительно оригинала и поворот против часовой стрелки на 45°. Две начальных конфигурации изображены в первых кадрах рис. 1.3.

Показано, что начальная конфигурация в целом влияет на весь переходный процесс. Случай спекания, в котором одна частица вращается, характеризуется меньшей начальной областью контакта между частицами. Частицы, имеющие первоначально большую контактную область и соответственно меньший потенциальный градиент, развиваются медленнее, чем те, которые имеют меньшую область контакта. Во время формирования манжеты начинается небольшая перестройка решетки и у этих частиц существует незначительное относительное вращение. Такое вращение более выражено, когда начальное расположение решетки частиц различно. Подобное вращение наблюдается и при других условиях моделирования, в частности, при температуре существенно ниже температуры плавления и авторы [68] предполагают, что механические напряжения внутри самой частицы вследствие существенной атомной перестановки являются достаточно большими, чтобы вызвать вращение частицы как целого.

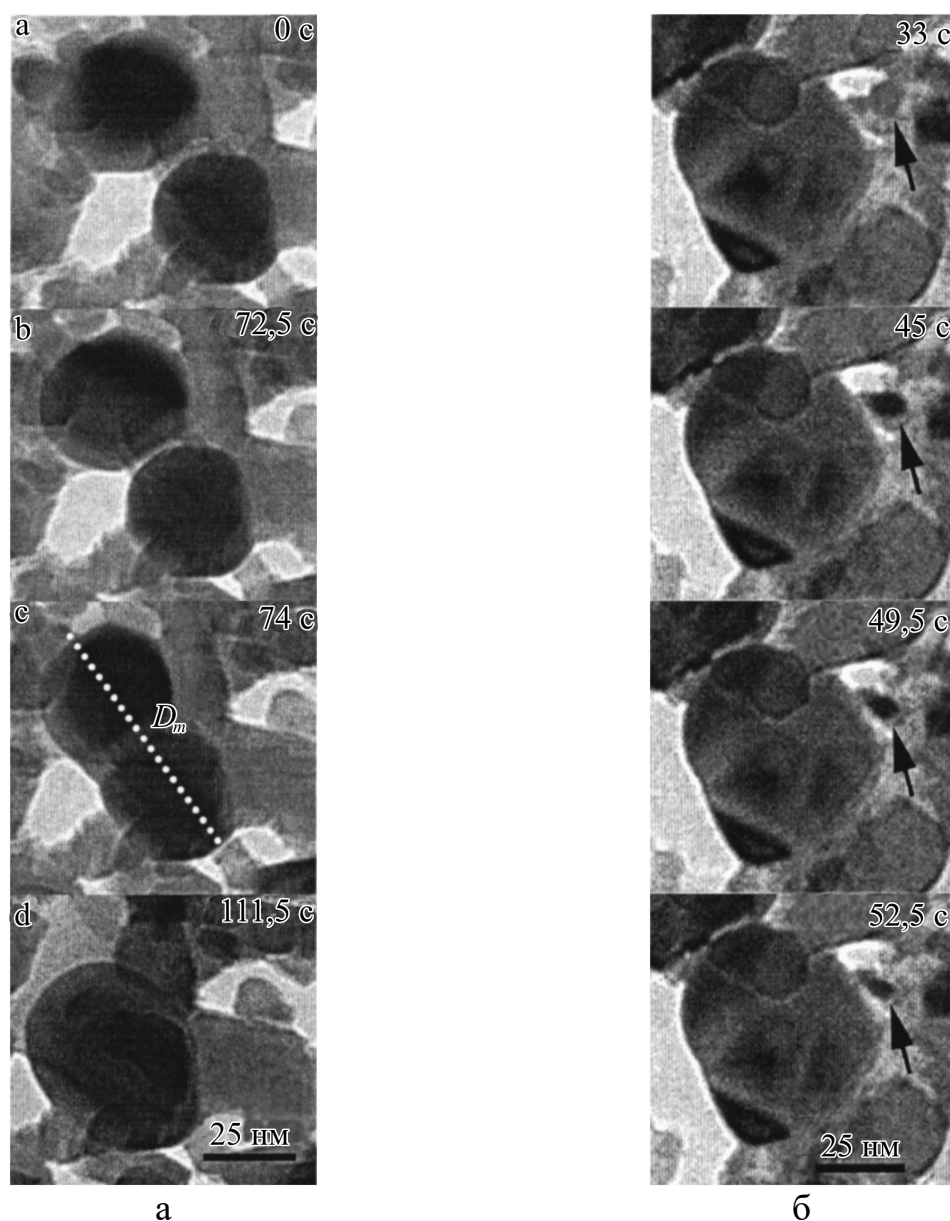


Рис. 1.1. а – последовательность фотографий просвечивающего электронного микроскопа различных этапов коалесценции двух частиц кобальта одинакового размера в процессе отжига при 850 °С. б – последовательные стадии коалесценции меньшей по размеру частицы с большей при температуре отжига 700 °С [69].

Важным фактором, определяющим распределение частиц по размерам, который приводит к увеличению среднего размера частиц и росту минимального размера частиц, является коалесценция частиц [71]. Имеющиеся экспериментальные данные по распределению металлических наночастиц по размерам в процессе их синтеза выявили важную закономерность, связанную с отсутствием наночастиц, меньших некоторого

характерного минимального радиуса r_{\min} (это характерно для кристаллов в растворах [72]).

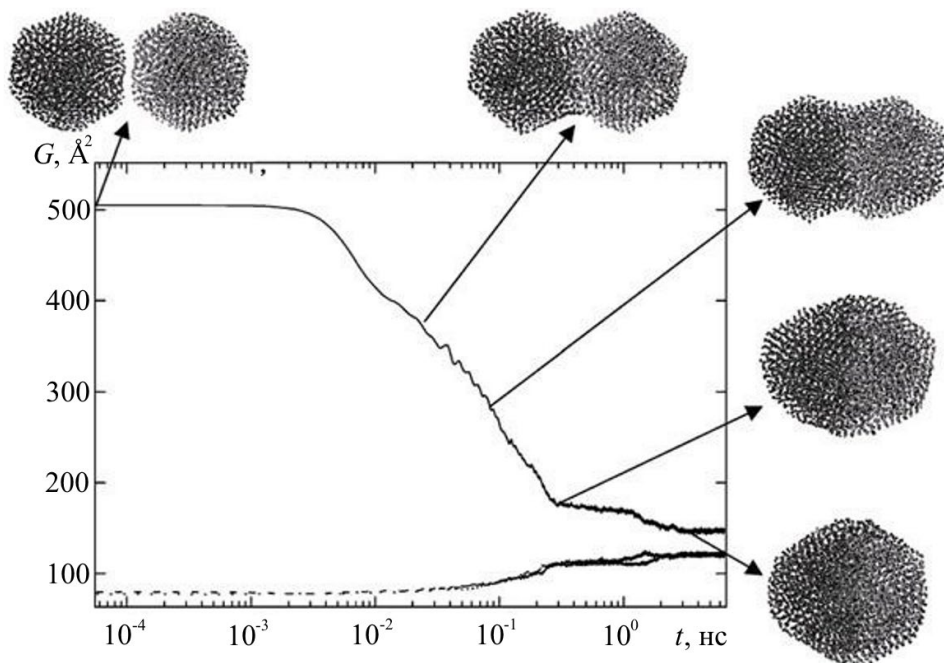


Рис. 1.2. Время эволюции радиусов инерции в трех направлениях x (непрерывная линия) и y, z (пунктирные линии) во время спекания двух наночастиц золота: радиус – 2 нм, начальная температура 895 К [70].

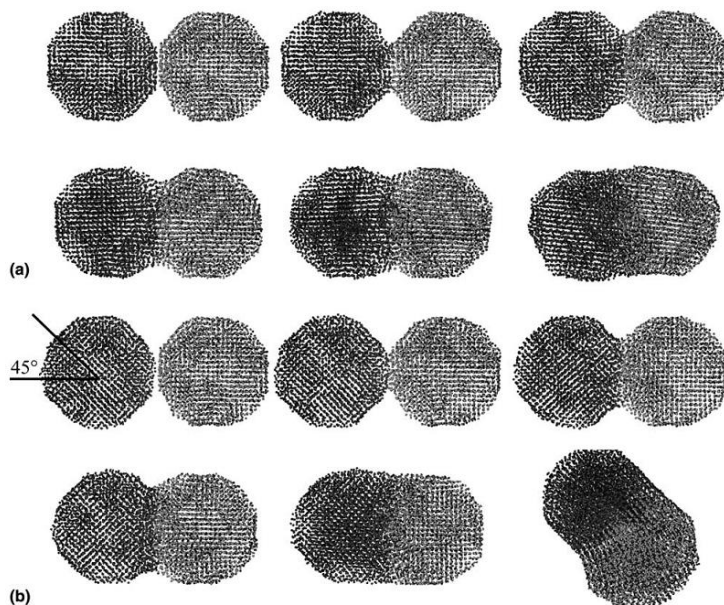


Рис. 1.3. Механизм спекания двух наночастиц золота с радиусом 2,23 нм при начальной температуре 938 К для двух различных начальных ориентаций решетки. Период времени между кадрами, показывающими изменение структуры не постоянен [70].

В [58, 73-75] было показано, что учет размерных зависимостей термодинамических характеристик позволяет получать более корректные и адекватные значения величины r_{\min} (на рис. 1.4 представлены результаты для наночастиц меди, при этом в [75] подобные оценки нами были произведены для наночастиц алюминия и олова).

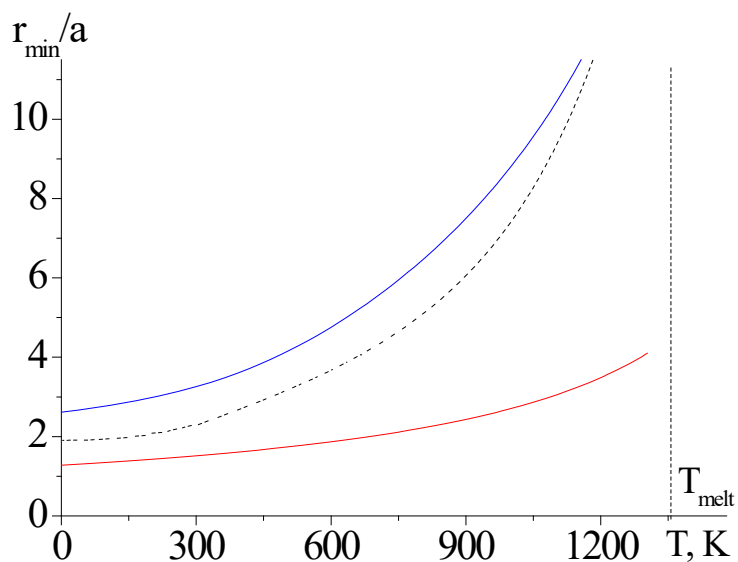


Рис. 1.4. Зависимость минимального размера частиц нанопорошка меди от температуры отжига в вакууме с учетом размерных зависимостей (черная кривая – данные работы [73-75], синяя кривая – [58]) и без их учета (красная кривая – данные работы [73-75]).

В заключении отметим, что, несмотря на бурное развитие нанотехнологии в последние два десятилетия, до сих пор синтез наночастиц и наноструктур, а также экспериментальные исследования их физико-химических характеристик являются, как правило, технологически труднореализуемыми и дорогостоящими. Развитие теоретических подходов затруднено в связи с существованием различных сценариев поведения наночастиц и наноструктур, отличающихся от таковых для массивной фазы. Таким образом, актуальность приобретает разработка численных и аналитических методов прогнозирования свойств наночастиц и наносистем, а также протекающих в них процессов. В частности, в качестве такого процесса в данном пункте были представлены процессы коалесценции и спекания наночастиц.

1.2. Методы получения и области применения бинарных и многокомпонентных наносплавов

К началу XXI века в научной литературе прочно закрепились термины «бинарные наночастицы и биметаллические наночастицы», в том числе при описании возможных практических применений таких объектов [76]. При этом к настоящему времени даже закономерности и механизмы структурообразования в бинарных наночастицах изучены гораздо меньше, чем структурные превращения в однокомпонентных наночастицах. Еще в меньшей степени изучены структурные превращения в тернарных, четырехкомпонентных и пятикомпонентных наносплавах. Это касается как экспериментальных исследований, так и атомистического моделирования.

Переход от однокомпонентных наночастиц и наноструктурированных материалов к бинарным и многокомпонентным, т.е. к наносплавам, существенно расширяет как круг связанных с ними явлений, так и возможности их практического применения. Например, наноструктурированные однокомпонентные металлы как правило являются нестабильными, т.е. происходит укрупнение зерен и, соответственно, потеря наноструктурированного состояния и связанных с ним преимуществ, например, высоких механических характеристик [77]. Вместе с тем, допирование наноструктурированного никеля медью, которая сегрегирует к границам нанозерен, выступает в роли фактора, стабилизирующего наноникель [78].

Практическое применение могут найти не только наноструктурированные металлические материалы, но и ансамбли бинарных и многокомпонентных наночастиц. Например, магнитные наночастицы Co могут существенно расширить возможности магнитно-ядерной томографии. Однако Co является токсичным металлом, но токсический эффект Co можно предотвратить, покрыв наночастицы Co

оболочкой из атомов Au . В экспериментальной работе [79] и работе [80] с использованием атомистического моделирования (использован метод МД) было показано, что именно наноструктуры ядро-оболочка $Co@Au$ с оболочкой из атомов Au должны быть стабильными, а альтернативные наноструктуры $Au@Co$ – нестабильными. Однако, нет уверенности в том, что закономерности, установленные ранее для наноструктур $Au@Co$ и $Co@Au$ являются достаточно универсальными, т.е. будут также присущи наноструктурам $A@B$ и $B@A$.

В некоторых случаях нестабильность может выступать и в качестве желательного свойства, например, для решения проблемы доставки лекарственных веществ в конкретные органы и ткани. Таким образом, знание закономерностей и механизмов структурных превращений в бинарных и многокомпонентных наночастицах представляет интерес как с научной, так и с прикладной точек зрения. При этом желательными могут быть как формирования стабильной наноструктуры с разделенными (сегрегированными) компонентами, например, наноструктуры ядро-оболочка или Янус-структуры, так и однородной (однофазной), в некотором приближении, наночастицы. В частности, это относится к наносплавам, содержащим 4 или 5 компонентов. Таким образом, знание закономерностей и механизмов структурных переходов в бинарных и многокомпонентных наночастицах необходимо для обеспечения оптимальных условий синтеза наносплавов и их последующего применения в материаловедении.

Отметим, что в связи с трудоемкостью процессов синтеза бинарных и тем более многокомпонентных наночастиц, методы компьютерного моделирования могут выполнять прогностическую функцию и предшествовать процедуре выбора и реализации того или иного способа синтеза. Одной из последних комплексных работ такого плана можно считать [81], в которой с использованием альтернативных методов компьютерного моделирования (МД и метода Монте-Карло (МК)) были

определены предпочтительные структуры (такие как наносплав с равномерным распределением компонентов, структуры ядро-оболочка с высокой и низкой степенью сегрегации атомов одного из компонентов, янус-подобная структура) для бинарных металлических наночастиц различного состава (см. рис. 1.5). Всего компьютерный эксперимент охватывал 45 комбинаций бинарных металлических наночастиц, состоящих из 10 различных металлов. Отметим, что основным методом моделирования был метод МД, а метод МК служил в качестве дополнения для нахождения равновесных структур. Проводя процедуру минимизации потенциальной энергии, «собирали» бинарные металлические наночастицы в программном комплексе LAMMPS, после чего метод МК применялся для нахождения равновесных состояний. Были исследованы бинарные наночастицы, диапазон размеров которых составлял от 1 до 10 нм.

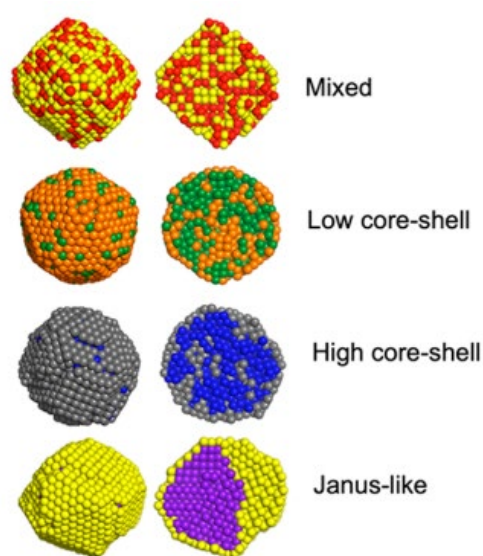


Рис. 1.5. Типы предпочтительных структур [81] (сверху вниз: равномерно распределенный сплав; структура ядро-оболочка с низкой степенью сегрегации одного из компонентов - образуется поверхностный слой в 1-2 атома; структура ядро-оболочка с высокой степенью сегрегации; янус-подобная структура) для эквиатомных составов. Слева показан объемный вид, справа вид в разрезе.

Результаты моделирования для бинарных металлических наночастиц эквиатомного состава приведены на рис. 1.6.

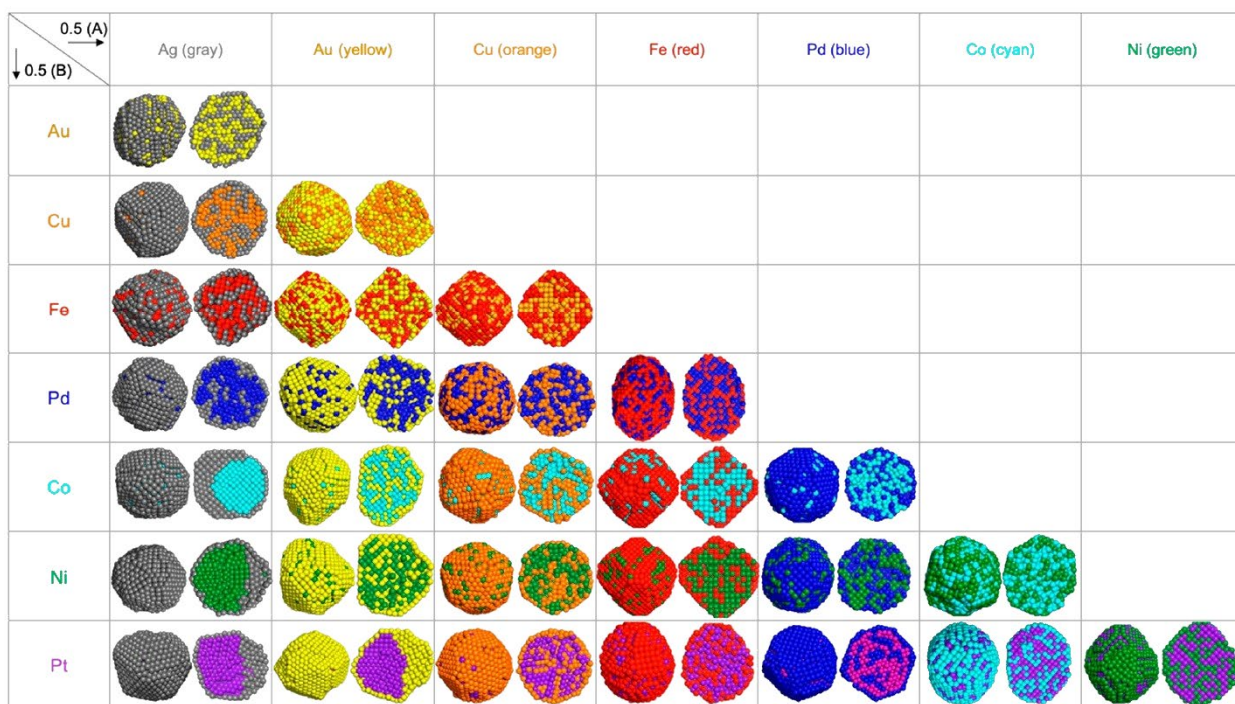


Рис. 1.6. Примеры результатов комбинированного моделирования (с использованием двух альтернативных методов) для эквипомного состава в бинарных металлических наночастицах [81].

Как было правильно отмечено в [81], необходимо исследовать влияние размера и состава начальных конфигураций наночастиц на их конечную структуру. Кроме того, соотношение компонентов в бинарной наночастице также определяет характер сегрегации к поверхности, т.е. тенденция к образованию структуры «ядро-оболочка» зависит от избытка или недостатка металла, «выходящего» на поверхность.

Отметим, что классификация методов синтеза, представленная в пункте 1.1 для однокомпонентных наночастиц применима и в случае использования наночастиц, содержащих два и более компонента. Далее отметим отдельные методы, которые в настоящее время успешно апробированы и носят ярко выраженный производственный характер.

К настоящему времени бинарные и тернарные металлические наночастицы могут быть синтезированы с использованием различных синтетических методов. В обзоре [82] описаны различные методы синтеза тернарных наночастиц: микроволновый диэлектрический нагрев, селективное каталитическое восстановление, гидротермальный метод,

совместное осаждение и др. Величина площади поверхности тернарных наночастиц относительно нестабильна, поэтому требуется использование стабилизаторов для восстановления их каталитической активности. В качестве таких стабилизаторов могут выступать блок-сополимеры, органические лиганды, поверхностно-активные вещества и дендримеры.

К химическим методам получения наночастиц можно отнести методы, описанные выше, а также метод избирательной коррозии (dealloying). Именно в последние годы данный метод стал применяться для получения бинарных наночастиц как простой и эффективный метод синтеза нанопористых металлов с достаточно интересными физико-химическими и механическими свойствами. В процессе избирательной коррозии менее благородный металл (с меньшим электрохимическим потенциалом) выборочно удаляется из сплава, в то время как атомы более благородного металла реорганизуются в четко определенную структуру, состоящую из наноразмерных пор. Явление избирательной коррозии следует рассматривать как особый случай искусственно вызванной сегрегации. Указанные структуры, полученные с помощью контролируемой сегрегации, имеют ряд важных потенциальных приложений, включая катализ [83], создание сенсоров [84], аккумулялирование энергии и производство суперконденсаторов [85] и радиационно-стойких материалов [86]. Такой способ может иметь дальнейшее развитие применительно к многокомпонентным частицам и наноструктурированным материалам, а также более сложным морфологиям, в том числе частицам с поллой сердцевиной и пористым наночастицам [87, 88]. Отметим, что закономерности избирательной коррозии могут быть успешно описаны с использованием альтернативных методов компьютерного моделирования (МД и МК) [89-91].

Для получения трехкомпонентных наночастиц используют методы «мокрой химии», в основе которых лежит разложение солей соответствующих металлов в различных условиях. Такие наночастицы

преимущественно используются в различных каталитических реакциях. Они содержат такие металлы, как *Pt*, *Pd*, *Au*, *Ag*, *Ni*, *Co* в различном сочетании и соотношении [92-96]. Размеры синтезируемых наночастиц изменяются от единиц до нескольких десятков нанометров. Для большинства практических применений в качестве функциональных материалов, наночастицы, полученные разложением солей, подвергаются дополнительному прокаливанию с целью удаления органических соединений, что уменьшает удельную поверхность наночастиц и снижает кинетические параметры реакции. Согласно [97] использование методов «мокрой химии» для получения 4-х и более многокомпонентных наночастиц металлов затруднено из-за сложности управления процессом зарождения кластеров конденсированной фазы и регулировкой элементного состава. В связи с этим в меньшей степени синтезированы и исследованы 4-х и 5-ти компонентные наночастицы металлов. Пятикомпонентные (часто интерпретируемые как высокоэнтропийные) наночастицы могут быть получены дуговым разрядом (*TiAlNiCoFe*, *CoCrCuFeNi*), механическим легированием (*FeCrMnNiCo*, *CuAgAuPtPd*, *FeCrMnVAl*, *CuNiAlFeCr*), золь-гель методом (*CoCrCuNiAl*), пиролизом аэрозолей (*NiCoFeCuPt*, *NiCoFePdPt*, *NiCoCuFePd*), сольвотермическим методом (*CuPdPtAu*), лазерной абляцией (*AuAgCuPtNi*) [98-104]. В работе [105] показана возможность получения наночастиц металлов, содержащих от 3-х до 8-ми компонентов, с использованием ударного карботермического метода.

С научной и прикладной точек зрения представляют интерес как наночастицы с сегрегированными компонентами, так и высокоэнтропийные наносплавы, применение которых открывает новые перспективы использования наноструктурированных материалов. С одной стороны, знание закономерностей и механизмов структурных переходов в бинарных и многокомпонентных наночастицах позволит обеспечить параметры синтеза наносплавов, необходимые для придания

им требуемых функциональных свойств, необходимых при применении в материаловедении, биомедицине, катализе и др. С другой стороны, управление составом поверхностных слоев наночастиц и границ зерен позволит решить многие прикладные проблемы нанотехнологии, в том числе проблему стабилизации наноструктурированных металлов.

1.3. Экспериментальные методы изучения структуры и структурных превращений в металлических наночастицах

Металлические наночастицы обладают специфическими химическими и физическими, в том числе электрическими, магнитными и оптическими свойствами, которые отличаются от свойств объемного материала. С одной стороны, различия свойств возникают из-за высокого отношения площади поверхности к объему, присущего нанометровому масштабу. С другой стороны, особенности внутренней структуры микро- и наночастиц, например, наличие пентагональной симметрии [106, 107], также отличают их от макрообразцов. Понимание и практическое применение этих свойств требует развития прецизионных экспериментальных методов. Далее кратко опишем экспериментальные методы, позволяющие изучать структуру металлических наночастиц, включая морфологию их поверхности, а также идентифицировать структурные превращения в них.

1. Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) – экспериментальный метод, активно используемый для получения изображения поверхности и её локальных характеристик (механических, электрических, магнитных и др.). Процесс построения изображения основан на сканировании поверхности зондом, позволяющем получить трёхмерное изображение поверхности (топографию) с высоким разрешением. Выделяют три типа микроскопов: сканирующий атомно-силовой микроскоп, сканирующий туннельный микроскоп, ближнепольный оптический микроскоп. В зависимости от поставленных задач по требуемому свойству материала будет оправдан выбор того или иного прибора. Так в отличие от сканирующего туннельного микроскопа, с помощью атомно-силового микроскопа можно исследовать как проводящие, так и непроводящие поверхности. Данная особенность не мешает комплексно исследовать металлические наночастицы, в частности тонкие пленки. Такой комплексный подход был в частности применен в диссертации [108], развит в монографии

[109] и ряде работ, посвященных исследованию морфологии поверхности, в том числе описанию фрактальных структур [110-112]. К настоящему времени технология СЗМ позволяет не только исследовать поверхность, но и изменять ее на уровне отдельных атомов [113]. Ближнеполюсная оптическая микроскопия позволяет преодолеть так называемый дифракционный предел, а использование новых методик по увеличению мощности засветки (создание «нанолампочки» на основе наночастиц золота и кремния), позволяет регистрировать сигнал обычными фотодетекторами и одновременно получать информацию о ближнем поле нанообъектов во всем видимом спектральном диапазоне [114].

2. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) – метод, позволяющий отображать атомную структуру образцов с использованием электронного пучка. Возможности ПЭМ в частности описаны в обзоре [115]. Метод ПЭМ имеет лучшее пространственное разрешение (вплоть до 1-2 Å), чем СЗМ и сканирующий электронный микроскоп, но требует более сложной подготовки образца. Для нанотехнологии метод ПЭМ позволяет проводить диагностику структуры, химический анализ (элементный состав образца), определять температуру плавления наночастиц и исследовать кинетику их испарения [116], оценивать характеристики фазовых переходов (в частности теплоту плавления) и устанавливать закономерности окисления металлических наночастиц [117]. Методами визуализации в ПЭМ являются: дифракционный контраст, фазовый контраст и сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ) [118]. В рамках СПЭМ выделяют метод с использованием электронов, рассеянных под большими углами (обычно более 50 мрад) – STEM-НАADF (high-angle annular dark-field imaging scanning transmission electron microscopy)-исследование или метод кольцевого темного поля при больших углах. Такой подход использовался в частности в [119] для исследования закономерностей плавления наночастиц олова. Прецизионная точность метода STEM-НАADF позволила идентифицировать жидкую оболочку и изменение ее размеров в очень узком

температурном интервале – всего 220-224°C. В [120] результаты ПЭМ высокого разрешения позволили определить средний диаметр зерен металлических частиц $Cu - Ni$, которые были получены одностадийным синтезом в воздушной среде. В [121] ПЭМ использовался для изучения закономерностей коалесценции биметаллических наночастиц $Nb - Al$ и $Nb - Ag$, полученных совместным электрическим взрывом проволок. В частности, на основе данных ПЭМ исследовался элементный состав, распределение компонентов в наночастицах и распределение их по размерам. Метод STEM-HAADF может быть использован для идентификации и изучения структур типа ядро-оболочка [122].

3. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДРС) – аналитический метод, позволяющий с использованием данных по энергии эмиссии рентгеновского спектра образца проводить его элементный анализ. Метод используется для идентификации структуры биметаллических наночастиц [123] и многокомпонентных наночастиц [124]. На наномасштабах метод ЭДРС сталкивается с необходимостью коррекции aberrаций и дополнительного применения методов многомерного статистического анализа. В [123] для биметаллических наночастиц $Au - Ag$ и $Au - Pd$ метод ЭДРС позволил получить комплексную информацию с высоким пространственным разрешением. Была изучена степень однородности сплава и эффекты фазовой сегрегации в отдельных наночастицах, установлены закономерности корреляции размера частиц и состава сплава. Метод ЭДРС позволил обнаружить даже следовые количества легирующих элементов, получить распределение металлических компонентов в высокодисперсных каталитических системах. В [125] для обоснования подхода к анализу мезоскопической и интегральной структуры бинарных металлических наночастиц $Ni - Al$ по радиальным распределениям локальной плотности компонентов анализировались экспериментальные распределения интенсивностей, полученные энергодисперсионным анализом (см. рис. 1.7).

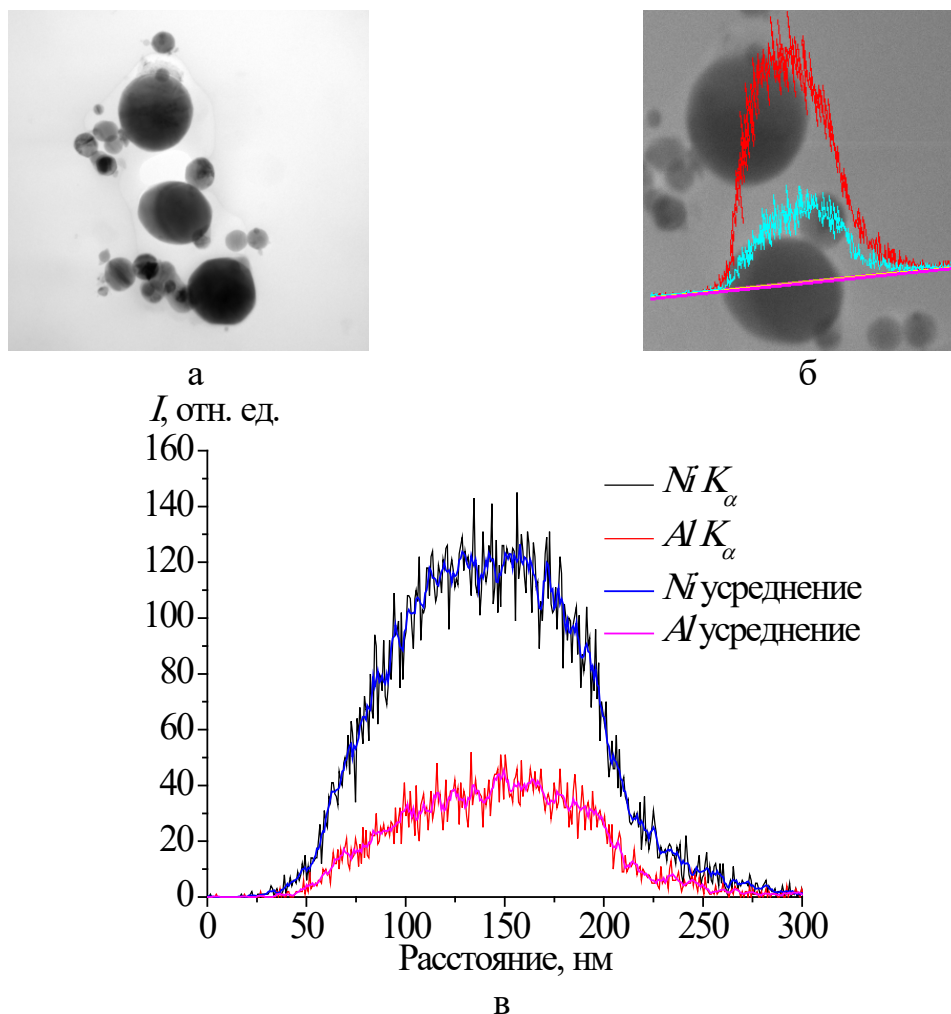


Рис. 1.7 Электронные изображения наночастиц $Ni - Al$, синтезированных методом электровзрыва проволок (а, б) и отвечающие им радиальные распределения интенсивностей (в), построенные по данным элементного рентгеноструктурного анализа [125].

В [126] метод ЭДРС в сочетании с использованием сканирующей электронной микроскопией, ПЭМ высокого разрешения, а также термогравиметрического анализа (ТГА) (аналитический метод, используемый для определения термической стабильности материала и содержания в нем летучих компонентов путем наблюдения за изменением веса, происходящим при нагревании образца с постоянной скоростью) исследовались закономерности образования биметаллического наносплава $Cu - Ni$. Обнаруженные в [126] закономерности формирования биметаллических наночастиц из различных взаимных исходных конфигураций демонстрируют возможность создания как пространственно-

симметричных, так и асимметричных структур. Описанный подход и результаты исследования [126] могут быть использованы для разработки составов и эффективных методов синтеза полиметаллических наноматериалов в качестве катализаторов, сенсоров и других приложений.

4. Рентгенофазовый анализ (РА) – метод идентификации различных кристаллических фаз и определение их относительных концентраций в смесях на основе анализа дифракционной картины. В рамках такого метода проводится прецизионное определение параметров элементарной ячейки. Первый этап – это качественный фазовый анализ, когда сравниваются экспериментальные значения межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с имеющимися эталонными рентгенограммами, т.е. этот этап позволяет разделять и идентифицировать отдельные фазы гетерогенной системы. Подход получил широкое применение за счет быстроты проведения исследований и простоты подготовки образцов, как не инвазивный метод по отношению к самим образцам. На втором этапе проводится количественный фазовый анализ, т.е. исследуется зависимость интенсивности дифракционных отражений от содержания компонента в образце. Метод РА позволяет идентифицировать малейшие дефекты в структуре наночастиц. Так в [120] РА показал, что при одностадийном синтезе в воздушной среде можно получить биметаллические нанопорошки $Cu - Ni$ с частично искаженной кубической кристаллической структурой каждого металла.

В ряде монографий и обзоров [19-21, 127-129] проведено более детальное описание экспериментальных методов исследования структуры и структурных превращений. Описаны полевые и оптические методы исследования наночастиц и наноматериалов, методы гамма-резонансной спектроскопии и радиоспектроскопии, а также ряд узкоспециализированных методов. Экспериментальные методики постоянно совершенствуются, но прогресс в этой области во многом определяется финансовой стороной вопроса и необходимостью тщательной апробации, перед тем как экспериментальные установки становятся промышленным образцом.

1.4. Подходы к классификации и теоретической интерпретации стабильности наночастиц и наноструктурированных материалов

Несомненно, проблема стабильности наночастиц и наносистем занимает одно из центральных мест в нанонауке и нанотехнологии, хотя даже интерпретация данного термина и соответствующая общепринятая классификация различных аспектов стабильности и нестабильности наночастиц в литературе отсутствует. В качестве примера можно привести нестабильность отдельных (изолированных) наночастиц по отношению к спонтанному распаду. Так согласно [20, 21], металлические нанокластеры как правило являются нестабильными, и их стабилизируют лигандами. В работе [130] нами была предпринята попытка интерпретации размера наночастиц как одного из основных факторов их стабильности/нестабильности. В данной диссертационной работе основное внимание будет уделено проблеме стабильности/нестабильности отдельных (изолированных) наночастиц. Концепция механической стабильности/нестабильности наночастиц, обусловленной величиной флуктуации объема, была предложена нами [131-133] и не имеет зарубежных аналогов.

При переходе от отдельных наночастиц к их ансамблям и наноматериалам круг возможных проявлений нестабильности существенно расширяется. Например, поликристаллический никель с наноразмерными зёрнами также является нестабильным, и для его стабилизации применяется допирование медью, атомы которой сегрегируют к границам зёрен [78]. Большое внимание проблеме стабильности наносистем и наноматериалов уделял Р.А. Андриевский. В [134] он вводит понятие термической стабильности, радиационной стабильности, деформационной и коррозионной стабильности, т.е. эта классификация отвечает различным внешним воздействиям на наночастицы и наносистемы. Термической стабильности консолидированных металлических наноматериалов посвящены его обзоры [135, 77]. В [77] отмечается, что, несмотря на

имеющиеся экспериментальные данные и теоретические оценки, возможности создания термостабильных наноматериалов пока еще являются весьма ограниченными, при этом не все эффекты, в том числе, например, аномальный рост зерен в наноматериалах [136], можно объяснить. Однако, классификация проявлений нестабильности, сравнение методов стабилизации наноструктур, а также прогнозирование условий стабильности остаются пока нерешенными проблемами.

В частности, опускается одно очень важное обстоятельство: как уже отмечалось выше, спонтанная стабильность/нестабильность малых объектов должна зависеть от их размера. Поскольку поверхностное натяжение должно уменьшаться с уменьшением размера частиц [137, 138], можно ожидать, что степень стабильности наночастиц должна уменьшаться с уменьшением их размера. Действительно, если бы поверхностное натяжение было бы отрицательным, то малые капли были бы абсолютно нестабильными: их поверхность должна была бы возрастать (нестабильность формы), что, в свою очередь привело бы к распаду капли. Таким образом, уменьшение величины положительного поверхностного натяжения также должно выступать в роли фактора, способствующего дестабилизации наночастиц, а отмеченные выше внешние факторы могут усиливать тенденции к спонтанному распаду.

Необходимо также отметить, что можно согласиться с мнением [77] о том, что стабильность наноматериалов зависит от технологии получения. В частности, при моделировании однокомпонентных, бинарных и многокомпонентных наночастиц при термоиндуцированном воздействии важным фактором может быть начальная температура [139] или наличие внешнего давления [140], наряду с условиями молекулярно-динамического эксперимента, например, скорости охлаждения [141]. Применительно к бинарным наночастицам в [142] было введено понятие энергетической стабильности. Имеется в виду, что по энергии частицы можно судить о том, будет ли энергетически выгодным смешение компонентов или их

пространственное разделение. С увеличением числа компонентов в металлических наночастицах роль всех отмеченных выше факторов может варьироваться, что будет приводить к многообразию сценариев проявления стабильности/нестабильности в них.

Очевидно, что проблема классификации и теоретической интерпретации стабильности наночастиц и наносистем связана с необходимостью учета различных факторов, в том числе размерных эффектов, характерных для физико-химических характеристик наночастиц. Отметим, лишь некоторые из них, которые являются наиболее значимыми при исследовании структуры и структурных превращений.

Исходя из вышесказанного, можно выделить основные проявления стабильности и нестабильности наночастиц:

1. Стабильность наночастицы в целом, т.е. стабильность по отношению к спонтанному или инициированному распаду, а также нестабильность т.е. обратный процесс, связанный с укрупнением наночастиц и с потерей их исходной структуры (такой эффект в частности рассматривался нами при изучении коалесценции разных по размеру наночастиц [58, 143]);

2. Стабильность формы/огранки [144-147], в частности наночастиц в твердом состоянии;

3. Стабильность структуры, в том числе таких типов структур как ядро-оболочка [148], Янус-структура [149], полое ядро-оболочка [87, 150] и т.п., а также фазового состава металлических нанокластеров и наносистем. Кроме того, прогнозирование степени стабильности по отношению к внешним воздействиям, прежде всего, – к термическим воздействиям (нагреву и охлаждению), а также деформации под внешним давлением. Кроме этого, экспериментальные данные, полученные в ходе многочисленных исследований, показали, что нанокластеры одного и того же металла могут иметь различную структуру [151], причем при помощи электронного микроскопа наблюдались флуктуации разных структурных модификаций при температурах, сравнимых с температурой плавления кластера, даже для

наночастиц достаточно большого размера [152]. Исследования с помощью электронного микроскопа высокого разрешения отчетливо показали, что в области перехода из твердого состояния в жидкое, структура кластеров может колебаться между икосаэдрической, декаэдрической, кубической и другими более сложными структурами [153-155].

Можно также выделить следующие проявления стабильности и нестабильности, которые также являются технологически важными:

1. Капсулирование или осаждение на подложку для стабилизации металлических наночастиц [156, 157];

2. Химическая стабильность [158, 159], например, можно отметить стабильность к окислению наночастиц [160].

При этом требуется дополнительно исследовать эффекты аномальной стабильности металлических наночастиц и приобретенными при этом уникальными характеристиками [161]. При этом даже небольшое увеличение размера наночастиц может влиять на структуру стабильных конфигураций [162].

Отметим также, что отчасти подобные выводы о классификации проявлений стабильности/нестабильности приведены и в недавнем обзоре [163]. Конкретные определения стабильности исследуются с точки зрения агрегатного состояния, состава ядра, формы, размера и химии поверхности наночастиц. Авторами обзора [163] предложены свои четыре фактора, исследование которых повлияют на понимание процессов, влияющих на стабильность наночастиц:

1. Процесс окисления или поверхностная модификация структуры;

2. Разработка экспериментальных методов по анализу наноструктур со сложной морфологией поверхности;

3. Учет распределения наночастиц по размерам в реальных наносистемах и внедрение более репрезентативных показателей для проведения количественной оценки размера наночастиц;

4. Размерная зависимость физико-химических характеристик

наноматериалов и размерная зависимость поверхностной энергии. Именно это свойство приводит к неустойчивости с точки зрения агрегации и сохранения морфологии.

В заключении данного раздела отметим, что высокая лабильность структурного состояния малых кластеров, особенно вблизи температуры плавления, дает возможность изучения различных факторов на стабилизацию той или иной структуры, что представляет огромный интерес в целях получения новых технических решений. Таким образом, полученные в диссертационной работе результаты должны внести вклад в изучение фазовых превращений в монометаллических, бинарных и многокомпонентных нанокластерах и их стабильности с точки зрения исследования закономерностей и механизмов структурных превращений в наночастицах, в том числе структурных превращений, индуцируемых изменением температуры. Важность и целесообразность разработки и реализации комплексного подхода к моделированию металлических наносистем уже были отмечены во введении.

1.5. Атомистическое моделирование однокомпонентных металлических наночастиц, бинарных и многокомпонентных наносплавов

К настоящему времени особую актуальность приобретает дальнейшее развитие и применение методов компьютерного эксперимента для моделирования физических процессов и химических технологий. Именно для нанометрового диапазона методы компьютерного моделирования при грамотном применении могут конкурировать с методами прямого эксперимента. Вычислительные эксперименты, как правило, достаточно трудоемки, но в гораздо меньшей степени, чем аналогичные прямые эксперименты. Вместе с тем, они гораздо менее финансово затратны, чем прямые эксперименты. Это делает актуальным их применение в качестве как первого этапа исследований, предваряющего прямые эксперименты, так и для дополнительной экспертизы по интерпретации результатов прямых экспериментов.

Одной из первых отечественных монографий, посвященных, в том числе обзору ряда работ в области моделирования малых кластеров является монография [164]. Безусловно, ввиду ограниченности вычислительных мощностей, в отмеченных в [164] работах в качестве объектов исследования выступали кластеры, состоящие от нескольких до 100 атомов. В конце прошлого столетия и в начале текущего интерес исследователей, как правило, ограничивался изучением изолированных монометаллических наночастиц. При этом ряд авторов уже в те годы отмечали необходимость учета внешних факторов и исследовали процессы плавления наночастиц, в том числе при наличии внешнего давления [165, 166]. Кроме того, при исследовании процесса плавления авторы начали фокусировать свое внимание на влиянии матрицы на закономерности плавления. Отметим ряд работ, например, диссертацию [167], а также в отечественных [168-170] и зарубежных [171, 172] работах.

Кроме того, обратим внимание на тот факт, что при описании фазового перехода 1-го рода в металлических наночастицах даже существует некоторое терминологическое многообразие. Ряд авторов вместо термина «кристаллизация (crystallization)» (приведем в качестве примера работу [173], в которой исследуется как процесс плавления, так и кристаллизации нанокластеров никеля размером до 5,7 нм) использует термин «замораживание (freezing)» (отметим лишь работы [166, 174, 175]), хотя вполне понятно, что последний термин может относиться к переходу не только в кристаллическое, но и в аморфное состояние. При этом важным достоинством [175] можно считать акцентирование внимания на структурную нестабильность нанокластеров.

Отметим, что ряд работ, связанных с применением потенциала сильной связи для моделирования фазового перехода, отвечающего плавлению и кристаллизации монометаллических наночастиц, приведены в диссертации [176] и монографии [66]. Далее приведем лишь отдельные примеры исследований с использованием атомистического моделирования свойств однокомпонентным металлическими наночастиц:

1. В научной группе под руководством проф. В.М. Самсонова были успешно защищены ряд диссертационных работ [177-179], посвященные применению метода МД к исследованию термодинамических и структурных характеристик изолированных металлических наночастиц, а также был опубликован ряд статей [180-182]. Кроме того, ряд работ был подготовлен совместно с группой проф. Ю.Я. Гафнера [183, 184];

2. В научной группе проф. Ю.Я. Гафнера также было успешно защищено ряд диссертационных работ [185, 186], посвященных процессам структурообразования в монометаллических наночастицах. Кроме того, в ряде работ исследовались процессы изменения формы и структуры при формировании наночастиц из газовой фазы [187, 188], описывались возможные практические применения металлических наночастиц [189], исследовались структурные превращения в процессе термической обработки

[190, 191], а также факторы, влияющие на термическую стабильность наночастиц [192];

3. Научная группа проф. М.Д. Старостенкова, область научных интересов которого связана с исследованием эволюции дефектных структур в металлах и сплавах методами компьютерного моделирования, также имеет ряд работ, посвященных изучению характеристик и термической стабильности монометаллических наночастиц [193-195], наноразмерных пленок [196] и нанопроводов [197], а также механизмов формирования рельефа поверхности металлов [198]. Отметим, что большинство работ данной научной группы посвящено изучению структурных превращений и исследованию свойств бинарных наночастиц и наносплавов;

4. Научная группа проф. Д.К. Белашенко, д.ф.-м.н. Д.Л. Тытика, в ряде работ которых [199-201] методом МД исследовались структурные превращения, в том числе особенности строения нанокластеров с магическим числом атомов, а также их термодинамические характеристики. Кроме того, в [202] методом МД исследованы модели ряда металлических кластеров с различными потенциалами межчастичного взаимодействия модели погруженного атома. Были рассчитаны геометрические характеристики, а также энергия и энтропия указанных кластеров. Показано, что для расчета избыточных характеристик поверхности не требуется определять их удельные характеристики. Кроме того, нанокластеры всех исследованных систем были устойчивы при любом размере;

5. Научная группа д.ф.-м.н. В.А. Полухина, которая также использовала атомистическое моделирование для изучения размерных и терморазмерных эффектов, термостабильности нанокластеров [203, 204]. Хотя в большей степени в данной научной группе интересовались изучением интерфейсных структур слоистых композитов и металлических пленок [205, 206].

Из публикаций зарубежных исследователей хотелось бы отметить работы [64, 207-217], посвященные изучению структуры и структурных превращений в однокомпонентных металлических наночастицах, а также

нахождению и интерпретации их термодинамических характеристик наночастиц.

Судя по приведенным выше ссылкам, сохраняется интерес к свободным однокомпонентным металлическим наночастицам, но внимание исследователей переключилось на более сложные наноразмерные объекты и наносистемы, включая наночастицы на твердой поверхности [218], бинарные и многокомпонентным наночастицы. Также свое развитие получают методы термодинамического моделирования [219, 220] Очевидно, что переход к бинарным и многокомпонентным наносистемам существенно расширяет круг связанных с ними явлений, а также перспективы их практического применения.

Изучению структурных превращений и описанию закономерностей поведения отдельных термодинамических характеристик бинарных металлических наночастиц, в том числе закономерностей формирования структуры ядро-оболочка, посвящена недавняя диссертация [221]. Биметаллические наноструктуры ядро-оболочка – это структуры, в которых центральная часть (ядро) сферической формы в той или иной степени представлено одним из компонентов наносплава $A-B$, а оболочка – другим. В дальнейшем для таких структур будут использоваться обозначения $A@B$ и $B@A$, где первый символ соответствует ядру частицы, а второй – ее оболочке. Биметаллическую наноструктуру $A@B$ можно рассматривать как предельный случай выраженной поверхностной сегрегации компонента B в бинарной наночастице $A-B$. Исследование закономерностей атомной и структурной сегрегации бинарных металлических наночастиц в настоящее время занимают одно из центральных мест при использовании методов атомистического моделирования.

Как уже отмечалось нами, одной из последних комплексных работ (совместное применение двух методов атомистического моделирования – МД и МК) по изучению сценариев структурообразования в биметаллических наночастицах можно считать недавнюю работу [81]. При этом в литературе

появляются все новые исследования, раскрывающие различные аспекты размерных эффектов и их влияния на свойства бинарных наночастиц. Так в [222] методом МД исследовали влияние размера и состава на структурные и термодинамические свойства бинарных наночастиц $(Al_{100-x}Fe_x)_N$ различных размеров и композиций. Были проанализированы калорические кривые, среднеквадратические смещения, функции радиального распределения, локальная структура, теплоемкости, температуры плавления, энергии когезии, изменение радиусов и доли поверхностных атомов, отмечающие конкретным конфигурациям. Отметим лишь некоторые результаты. Для наночастиц $Al_{50}Fe_{50}$ наблюдалась линейная зависимость размерной зависимости температуры плавления от обратного диаметра $T_m(1/D)$. Аналогичная тенденция была обнаружена для монометаллических наночастиц Al и Fe . При этом процедура охлаждения не показала фазового перехода, приводящего к кристаллизации наночастиц $Al_{50}Fe_{50}$. Структурный анализ обнаружил неупорядоченные твердые наночастицы с локальными участками ОЦК, ГПУ и икосаэдрических (ИК) ядер при комнатной температуре.

Обзор [223] посвящен структурным свойствам наносплавов слабо смешивающихся металлов, которые представляют собой структуры с ярко выраженной сегрегацией, такие как ядро-оболочка и Янус-структуры. Основное внимание уделялось выделению зависимых от размера и состава переходов между этими структурами. Установлено, что некоторые переходы могут объясняться нарушением симметрии, вызванной накоплением напряжения на атомном уровне и его последующим освобождением.

Имеется мнение, что размерное несоответствие атомов в бинарной системе является важным фактором поверхностной сегрегации: более крупные атомы выходят на поверхность частицы. Вместе с тем роль размерного несоответствия, степень ее вклада в сегрегационные эффекты остаются не вполне ясными. В обзоре [224] отмечается несколько факторов,

определяющих сегрегацию в бинарных металлических наносплавах:

1. Относительные прочности связей $A-A$, $B-B$ и $A-B$ между атомами (в данной случае используется терминология работы [224]). Если связь $A-A$ или $B-B$ сильнее, это способствует сегрегации (элемент, формирующий более сильные связи, будет иметь тенденцию сегрегировать к ядру частицы), тогда как более сильные $A-B$ связи будут способствовать тенденции к равномерному смешению;

2. Поверхностная энергия: металл с более низкой поверхностной энергией будет сегрегировать к поверхности наночастицы;

3. Атомный размер: он имеет отношение к ослаблению эффектов механического напряжения в наночастице, с тенденцией для более мелких атомов занимать положение в центре частицы;

4. Специфические электронные эффекты для некоторых металлов (например, направленность связей);

5. Перераспределение заряда: перенос заряда между атомами означает, что более электроотрицательный атом будет иметь тенденцию к сегрегации на поверхность.

Все отмеченные выше факторы представляются вполне резонными, однако количественная роль каждого из них остается не ясной.

Следует также отметить, что факторы 1-3 могут быть учтены в рамках атомистического моделирования без каких-либо принципиальных трудностей. Специфические электронные эффекты (фактор 4) обуславливаются для переходных металлов отличием формы электронных облаков d-электронов от сферической. Этот фактор трудно учесть в рамках атомистического моделирования. Однако, как отмечается в [224], для биметаллических наносплавов переходных металлов этот фактор не является существенным. Что же касается последнего фактора (фактора 5), то, согласно [225], он проявляется только для системы $Au - Ag$.

В обзоре [224] упоминается много факторов поверхностной сегрегации в наночастицах. Вместе с тем, в работах [80, 226, 227] была выдвинута и

обоснована на примерах наносплавов $Au - Ag$, $Ni - Cu$ и $Au - Co$ гипотеза о том, что основным фактором поверхностной сегрегации является разность поверхностных натяжений (поверхностных энергий) компонентов: сегрегирует компонент, характеризующийся меньшим значением поверхностной энергии. Аналогичный вывод был сделан несколько ранее в работе [228]. Соответственно, в указанных выше работах были предсказаны слабая поверхностная сегрегация Ag к поверхности наночастиц $Au - Ag$, выраженная поверхностная сегрегация Cu в наночастицах $Ni - Cu$ и выраженная поверхностная сегрегация Au к поверхности наночастиц $Au - Co$. Сделанные выводы в отмеченных источниках согласуются как с теоретическими расчетами, так и с результатами лабораторных и компьютерных экспериментов.

В работе [80] была выдвинута и частично обоснована еще одна гипотеза, связывающая закономерности поверхностной сегрегации и закономерностей формирования структур типа «ядро-оболочка». В соответствии с этой гипотезой, более стабильными будут те структуры «ядро-оболочка», у которых наружная оболочка представлена металлом, который спонтанно сегрегирует к поверхности наночастицы данного состава. С этой точки зрения, наноструктуры Металл1(ядро)@Металл2(оболочка) и Металл2(ядро)@Металл1(оболочка) должны характеризоваться различной степенью стабильности. Вместе с тем, в работе [229] как на основе термодинамических расчетов, так и эксперимента делается вывод о поверхностной сегрегации Ni в наночастицах $Ni - Cu$, который противоречит всем другим представленным в литературе результатам. Таким образом, существует необходимость в более детальном исследовании закономерностей сегрегации в наночастицах $Ni - Cu$, а также степень стабильности наноструктур Cu (ядро)@ Ni (оболочка) и Ni (ядро)@ Cu (оболочка). С развитой в [80] концепцией об определяющей роли поверхностной сегрегации в стабильности/нестабильности одной из двух альтернативных наноструктур ядро-оболочка соглашаются авторы обзора

[81]. Позднее проблеме стабильности/нестабильности биметаллических наночастиц со структурой ядро-оболочка была посвящена [230], в которой наряду с молекулярно-динамическим экспериментам анализируются результаты термодинамического моделирования.

Практический интерес представляет изучение процесса кристаллизации бинарных металлических наносистем. Так, в работе [231] методом МД исследуются закономерности кристаллизации двух медных сплавов Ag_6Cu_4 и $AgCu$. В частности, авторы описывают «конкуренцию» между кристаллическим порядком и икосаэдрическим порядком в процессе кристаллизации. Отмечено, что именно размерное несоответствие атомов является одним из ключевых факторов в процессе образования кристаллической структуры. Кроме того, наличие подложки может способствовать образованию нанокристалла со стабильной структурой.

На процесс структурообразования может сильно влиять скорость отвода тепла, так в [232] авторы исследовали процесс структурообразования в наночастицах Ni_3Al , контролируя скорость охлаждения. Для заданной скорости охлаждения проводилось моделирование с использованием различных начальных условий (положений и скоростей). В полученных наночастицах примерно половина атомов находилась в первом и втором поверхностных слоях и не идентифицировалась как кристаллизованная фаза. При моделировании каждая кристаллизованная наночастица характеризовалась в начальной конфигурации ядром с ОЦК структурой, даже если конечная доминирующая структура была ГЦК структура. Эта особенность подчеркивается постоянным пиком ОЦК в начале превращения жидкости в кристалл (см. рис. 1.8). Результаты показывают конкуренцию между ГЦК и ОЦК кристаллическими структурами Ni_3Al .

Как и следовало ожидать, экспериментальные исследования тернарных и многокомпонентных металлических наносплавов явно опережают атомистическое моделирование таких систем. Это связано с одной стороны с проблемой выбора параметров потенциала, с другой стороны, для понимания

роли отдельного компонента необходимо исследовать большое количество различных композиций как по структуре (системы ядро-оболочка, Янус-структура, равномерное распределение компонентов и др.), так и по их процентному соотношению. Следовательно, требуются большие вычислительные мощности для определения соответствующих размерных зависимостей физических характеристик тернарных и много компонентных наночастиц. Приведем лишь самые интересные работы, опубликованные в последние несколько лет.

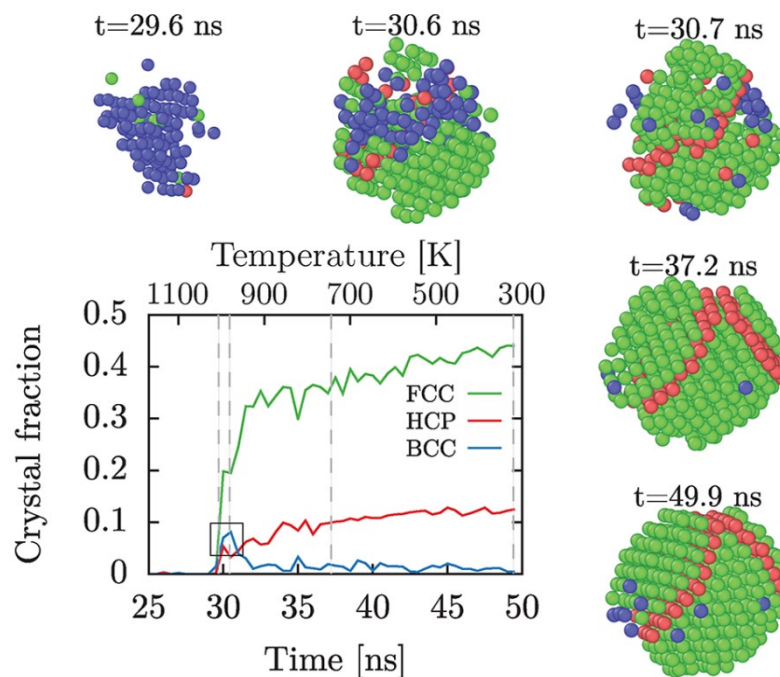


Рис. 1.8. Временные зависимости доли распознанных структур при кристаллизации наночастиц Ni_3Al . Зеленые атомы – ГЦК (FCC), синие – ОЦК (BCC), красные – ГПУ (HCP). Серые пунктирные линии соответствуют снимкам. Черный квадрат выделяет пик для доли ОЦК [232].

Атомистическому моделированию тернарных наночастиц посвящен ряд работ. Отметим, что приведенные работы имеют ярко выраженный технологический характер. Так в [233] тернарные наночастицы $Pt_xPd_yAu_z$ исследовались на предмет возможного применения в качестве катализаторов, в том числе со структурой «ядро-оболочка». МД моделирование тернарных наночастиц состава $Pt_{70}Pd_{15}Au_{15}$ и $Pt_{50}Pd_{25}Au_{25}$, диспергированных на

углероде, указывает на систематическую сегрегацию атомов Au из объема частиц на поверхность, приводящую к покрытию слоем Au поверхности кластера и спонтанному образованию структуры $Pt@Pd@Au$. В частности, моделирование системы «ядро-оболочка», приготовленной в условиях, имитирующих условия плазменного напыления, показало увеличение количества доступных поверхностных активных центров Pt_xPd_y .

В работе [234] атомистическое моделирование использовалось для исследования процесса плавления тернарной наночастицы $Ni - Fe - Cr$. Было обнаружено, что плавление наночастиц начинается с поверхности с образованием жидкой оболочки. Во время нагревания наблюдается сильная сегрегация Cr с повышением температуры. Атомы Cr предпочитают агрегировать на поверхности из-за более низкой поверхностной энергии и более сильных когезионных взаимодействий атомов Cr , чем Fe и Ni . Было установлено понижение температуры плавления с уменьшением размера наночастицы, при этом наблюдалась линейная закономерность между величиной температуры плавления и величиной обратного радиуса наночастицы. Авторы использовали термин «линейная депрессия» для обозначения размерной зависимости температуры плавления тернарных наночастиц $Ni - Fe - Cr$, процесс плавления сопровождался поверхностной сегрегацией и агрегацией одного из компонентов.

Изучению эволюции структуры четырехкомпонентных металлических наносплавов посвящена работа [235]. В этой публикации рассматриваются наночастицы сплавов, которые проявляют более высокую каталитическую активность, чем монометаллические наночастицы. Используется алгоритм имитации отжига для систематического изучения стабильных структур и закономерности сегрегации тетрагексаэдрических наночастиц из четвертичного сплава $Pt - Pd - Cu - Au$. Рассматриваются и анализируются три наночастицы сплава, состоящие из 443, 1417 и 3285 атомов соответственно (см. рис. 1.9).

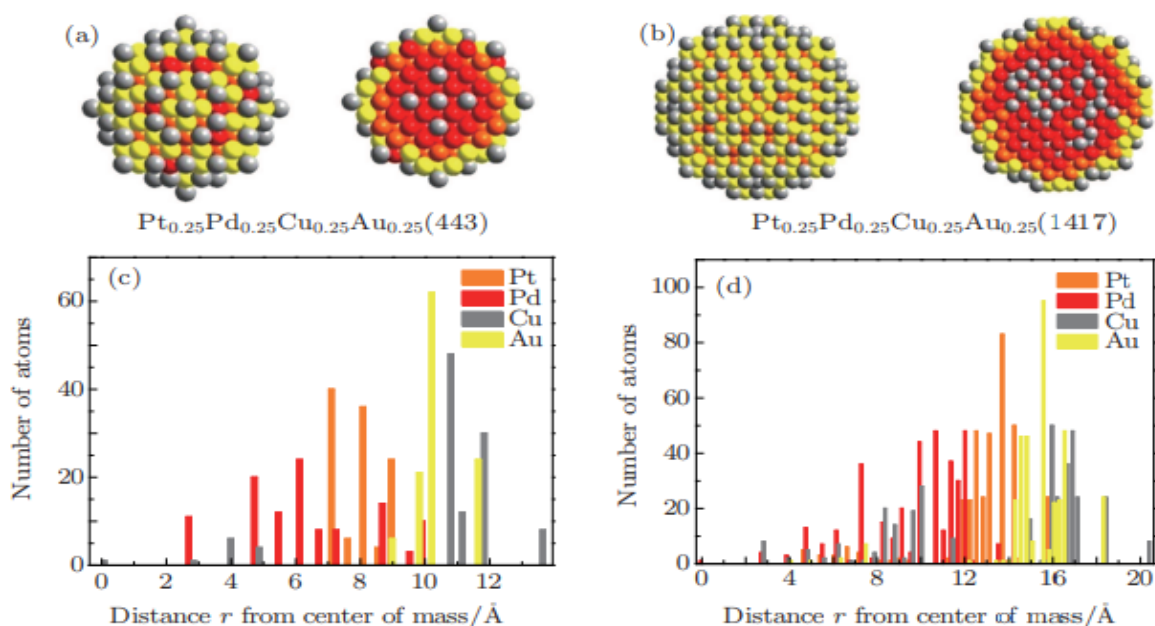


Рис. 1.9. Атомные конфигурации наночастиц из четвертичного сплава $Pt - Pd - Cu - Au$ с (a) 443 атомами и (b) 1417 атомами (слева атомарные расположения наночастиц в целом и справа поперечное сечение) [235]. Атомы Pt окрашены в оранжевый цвет, атомы Pd – в красный, атомы Cu – в серый, а атомы Au – в желтый. Панели (c) и (d) показывают соответствующие функции парной корреляции.

Проанализирована внутренняя структура наночастиц. Результаты моделирования показывают, что атомы Cu и Au имеют тенденцию занимать поверхность, атомы Pt преимущественно занимают средние слои, а атомы Pd имеют тенденцию отделяться от внутренних слоев. Кроме того, атомы Au обеспечивают более сильную сегрегацию поверхности, чем атомы Cu . Полученные результаты позволяют описать структурные особенности и закономерности сегрегации в мультиметаллических наночастицах (см. рис. 1.10).

В работе [236] применяли комплексное атомистическое моделирование с использованием методов МК и МД с использованием потенциала погруженного атома для изучения поверхностной сегрегации в высокоэнтропийном наносплаве $AuAgCuPdPt$. В качестве примера на рис. 1.11 показаны изображения сферической частицы со случайным распределением атомов (начальная конфигурация), а также

эволюционировавшей структуры. Очевидно, что в процессе моделирования в наночастице наблюдаются процессы миграции и сегрегации атомов. Так поверхность наночастицы состоит преимущественно из атомов *Ag*, концентрация которых резко падает во внутренней части (ядре). Атомы *Au* занимают второе место по распространенности на поверхности наночастицы, в то время как наблюдаются лишь отдельные атомы *Cu* и *Pd*. Атомы *Pt* на поверхности наночастицы отсутствовали. Атомы *Au* были наиболее распространены в первом подповерхностном слое, а атомы *Ag* и *Pd* присутствовали примерно в равных количествах. Заметим, что все вариации состава присутствуют в пределах глубины до 1 нм под поверхностью наночастицы. За пределами этой области состав наночастицы остается почти постоянным вплоть до ее центра. Таким образом, ядро наночастицы представляет собой сплав со случайным распределением атомов фиксированного состава с градациями концентрации только в приповерхностной области. Главным результатом этой работы можно считать тот факт, что высокоэнтропийные сплавы склонны к поверхностной сегрегации, и такие эффекты необходимо учитывать при моделировании поверхности этих материалов.

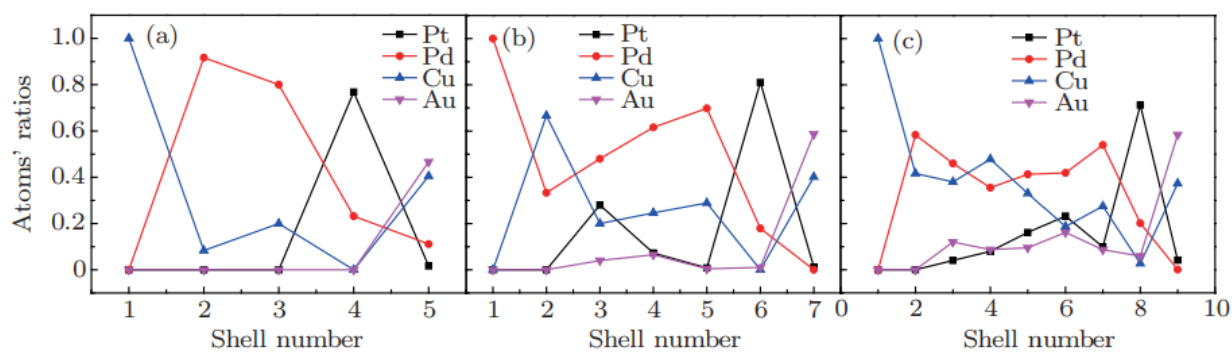


Рис. 1.10. Рассчитанное соотношение атомов в каждой оболочке: (a) 443 атома, (b) 1417 атомов, (c) 3285 атомов [235].

В [237] метод МД использовался для определения температуры плавления высокоэнтропийного сплава Кантора *CoCrFeMnNi*. Авторы впервые для такого рода расчетов использовали потенциал межатомного взаимодействия в виде набора искусственных нейронных сетей. Для расчета

температуры плавления был использован двухфазный метод, основанный на движении межфазной границы в системе «кристалл–расплав». Полученные значения температуры плавления достаточно удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

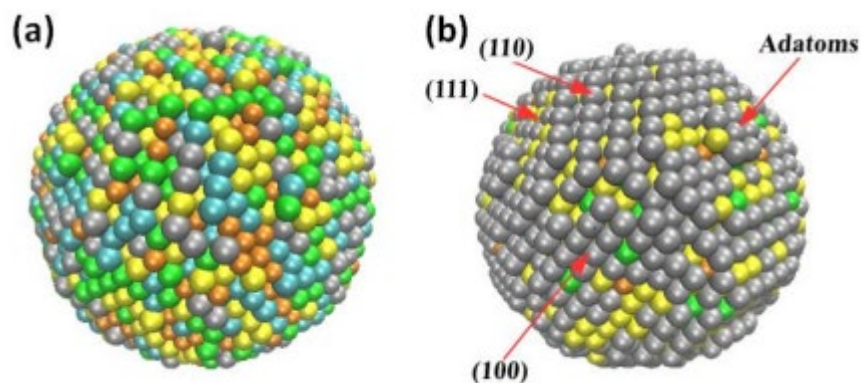


Рис. 1.11. Структура сферической наночастицы высокоэнтропийного сплава (размер 2,64 нм, 5775 атомов): (a) Исходная структура, в которой атомы распределены случайным образом и (b) Сегрегированная структура после комплексного моделирования МК/МД [236]. Цвета серый, желтый, коричневый, зеленый, синий представляют атомы *Ag*, *Au*, *Cu*, *Pd* и *Pt* соответственно.

1.6. Заключение

Из представленного выше краткого обзора современного состояния исследований монометаллических, бинарных и многокомпонентных наночастиц с использованием атомистического моделирования следует, что к указанным системам в настоящее время проявляется большой интерес. Вместе с тем, закономерности их образования, механизмы структурных превращений и закономерности стабильности/нестабильности изучены явно недостаточно. Приведенный обзор подтверждает также целесообразность развития и применения комплексного подхода к изучению наносплавов, сочетающего альтернативные методы компьютерного эксперимента.

На основании анализа имеющихся литературных источников, связанных с получением, изучением и применением металлических наночастиц, можно сделать следующие выводы:

1. Несмотря на большое число работ, посвященных изучению свойств наночастиц, в том числе их термодинамических характеристик, интерес к ним не только не уменьшается, но даже возрастает. Наибольшее число публикаций, связанных с теоретическими подходами к металлическим наночастицам и их атомистическому моделированию, посвящено однокомпонентным наночастицам. Значительно меньше число публикаций относится к бинарным наночастицам и относительно малое число публикаций – к многокомпонентным наночастицам.

2. Характер размерных зависимостей температур и кристаллизации металлических наночастиц остается не вполне ясным. В частности, остается открытым вопрос о степени отклонения от линейности зависимости температуры плавления от обратного радиуса наночастиц. Аналогичные выводы касаются и других термодинамических характеристик наночастиц: теплот (энтальпий) фазовых переходов, энтропий плавления и кристаллизации, теплоемкости и др. характеристик.

3. Ограниченные возможности термодинамического прогнозирования свойств и стабильности наночастиц делает актуальным применение методов

компьютерного моделирования, в том числе атомистического моделирования.

4. К настоящему времени отсутствуют хорошо разработанные и общепринятые классификации проявлений неустойчивости наночастиц и наноструктурированных материалов. Теоретические подходы к прогнозированию стабильности/неустойчивости также отсутствуют.

5. Последние десятилетия характеризуются бурным развитием экспериментальных методов изучения структуры и физических свойств металлических наночастиц. Вместе с тем, экспериментальные исследования структуры и свойств на наномасштабах связаны с рядом трудностей. В частности, имеющиеся экспериментальные результаты относятся, как правило, к отдельным размерам наночастиц и отдельным составам бинарных и многокомпонентных наночастиц. Соответственно целесообразным является дополнение экспериментальных методов применением комплексного подхода, сочетающего атомистическое и термодинамическое моделирование.

С учетом сделанных выводов в данной главе диссертационной работы были обоснованы основные задачи исследований, представленные во введении.

Глава 2. Термодинамические подходы к прогнозированию свойств однокомпонентных металлических наночастиц и их стабильности/нестабильности

2.1. Прогнозирование размерной зависимости поверхностной энергии металлических наночастиц

2.1.1. Размерная зависимость поверхностного натяжения в температурном диапазоне от температуры плавления до критической точки

Проблема применимости термодинамики к высокодисперсным системам представляет большой интерес как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Среди важнейших направлений решения этой проблемы – распространение термодинамики поверхностных фаз Гиббса на наносистемы. Важный вклад в термодинамику высокодисперсных систем внесли к началу XXI века Гиббс [238], Толмен [239], Хилл [240], Русанов [137] и Щербаков [241]. В последнее время интерес к термодинамике малых объектов резко возрос в связи с бурным развитием нанонауки и нанотехнологии. В частности, термодинамический метод перспективен для прогнозирования стабильности или нестабильности наночастиц [132, 133]. Проблема применимости термодинамики к малым объектам, в частности в контексте их стабильности обсуждалась также в работах Самсонова [242, 243].

Существуют две основные термодинамические модели высокодисперсных систем: 1) непрерывная модель, не использующая понятие малого объекта (частицы) и работающая с локальными плотностями экстенсивных термодинамических свойств [244, 245]; 2) гетерогенная модель, предполагающая окружение малых объектов (частиц) диспергирующей средой. Первая модель представляется более адекватной для систем, представляющих интерес для теории нуклеации. Она более адекватна молекулярным системам с выраженной летучестью наночастиц

[133]. Второму идеально соответствует набор твердых и относительно устойчивых (нелетучих) частиц, включая металлические наночастицы, рабочие элементы микро- и наноэлектроники. Именно применительно ко второй модели распространение метода Гиббса на наноразмерные объекты представляется наиболее адекватным. В то же время обе модели могут быть использованы в теории нуклеации.

В свою очередь все подходы, использующие понятие малого объекта (частицы), также можно разделить на два основных направления. Первый связан с изучением влияния кривизны границы на поверхностное натяжение. Эти исследования были инициированы Гиббсом [238], который пришел к выводу, что поверхностное натяжение γ и радиус кривизны R границы раздела изменяются в одном направлении. В развитие подхода, изложенного Гиббсом, Толмен [239] получил известное уравнение

$$\gamma/\gamma_{\infty} = (1 + 2\delta/R_s)^{-1}, \quad (2.1)$$

где γ_{∞} – поверхностное натяжение, отвечающее плоской границе раздела, R_s – радиус кривизны поверхности натяжения и $\delta > 0$ – расстояние между эквимолекулярной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения, отвечающей плоской границе раздела. Величина параметра Толмена (толменовская длина) δ по порядку величины близка к значению эффективного молекулярного диаметра a . Подход Толмена применим в случае, когда $R \gg \delta$, т.е. соотношение (2.1) может быть переписано в виде

$$\gamma/\gamma_{\infty} = 1 - 2\delta/R_s. \quad (2.2)$$

С другой стороны, для очень малых размеров А.И. Русанов [137] предложил линейную асимптотику

$$\gamma = KR, \quad (2.3)$$

где K – коэффициент пропорциональности, который в общем случае зависит от температуры и давления.

Второе направление термодинамики малых объектов (метод ансамблей Хилла [240]) не использует понятие поверхностного натяжения. По этой и

ряду других причин практическое применение этого подхода сопряжено с некоторыми принципиальными трудностями. Подход Толмена представляется гораздо более последовательным по сравнению с классической термодинамикой поверхностей. Однако степень и область применимости термодинамики Гиббса в должной степени не исследовались Р. Толменом и его последователями [246, 247].

Попытка разработать более последовательный термодинамический подход к высокодисперсным системам, сочетающий концепции Гиббса и Хилла (идея ансамбля малых объектов), была предпринята Щербаковым [241], который назвал свой подход «общей теорией капиллярных эффектов второго рода». В рамках этого подхода прямое определение поверхностного натяжения заменяется определением энергетических характеристик, более адекватных малым объектам, а именно избыточной свободной энергии Ψ малого объекта по сравнению с энергией Гиббса массивной фазы с тем же числом молекул. Если задан радиус малого объекта R , то легко найти эффективную удельную свободную поверхностную энергию $\sigma(R) = \Psi/4\pi R^2$. Данная величина совпадает с поверхностным натяжением $\gamma(R)$ для эквимолекулярной разделяющей поверхности. Капиллярным эффектам первого рода соответствует слагаемое $\Psi_\infty = \sigma_\infty A = \sigma_\infty 4\pi R^2$, пропорциональное площади межфазной границы A . Эффекты, отвечающие дополнительной энергии и обусловленные зависимостью σ от R , Щербаков назвал капиллярными эффектами второго рода.

Следуя Щербакову [241], его вариант термодинамической теории возмущений (ТТВ) применялся последователями к исследованию размерной зависимости удельной свободной поверхностной энергии σ малых капель и нанокристаллов [138, 248-252]. Однако, в вышеупомянутых работах, применение ТТВ было ограничено низкотемпературной областью, когда вкладом пара в избыточную свободную энергию Ψ можно было пренебречь. Вместе с тем, поведение зависимости $\sigma(R)$ при высоких температурах

представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. В частности, высокотемпературная газовая фаза, которая должна содержать отдельные нанокластеры, перспективна для использования в энергетических устройствах. В частности, кластеры можно рассматривать как димеры, тримеры, тетрамеры и т.д. Однако эти кластеры можно интерпретировать и как высокотемпературные наночастицы. Высокотемпературный случай, когда нельзя пренебречь испарением частиц, также представляет интерес с точки зрения поведения наноразмерных рабочих элементов в экстремальных условиях.

В соответствии с ТТВ [253] избыточная свободная энергия возмущенной системы $\Psi = F - F_0$ может быть определена как средняя энергия возмущения $\langle U \rangle_0$, найденная для невозмущенного распределения Гиббса:

$$\Psi = F - F_0 = \langle U \rangle_0. \quad (2.4)$$

В (2.4) F – энергия Гельмгольца исследуемой (возмущенной) системы, F_0 – энергия Гельмгольца основной (невозмущенной) системы.

Обычно для расчета энергии Гельмгольца для системы с межатомным взаимодействием применяют метод ТТВ с использованием парной корреляционной функции системы твердых сфер. Щербаков [241] предложил оригинальный вариант схемы ТТВ, когда возмущение было связано с вырезанием сферического объема из объемной жидкой фазы. В данном пункте предлагается более сложная схема, учитывающая пар, окружающий каплю. При заданной температуре T из объемной жидкой фазы вырезается сферический объем радиуса R . Объем такого же радиуса вырезается из объемного пара. Затем полученная неотрелаксированная капля перемещается в полость в окружающем паре. Согласно ТТВ избыточная свободная энергия реальной (релаксированной) системы капля-пар может быть найдена с использованием функции распределения основных (нерелаксированных) фаз.

$$\Psi = -\frac{1}{2}(n_l^2 I_{ll} + n_v^2 I_{vv} - 2n_l n_v I_{lv}), \quad (2.5)$$

где n_α – плотность числа молекул (атомов) в массивной фазе α ($\alpha = l, v$).

Индексы l, v соответствуют жидкости и пару, соответственно. Интегралы

$$I_{\alpha\beta} = \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 g_{\alpha\beta}^{(0)}(r) \Phi(r) \quad (2.6)$$

содержат радиальные функции распределения $g_{\alpha\beta}^{(0)}$, отвечающие невозмущенной системе. Для $g_{lv}^{(0)}$ можно воспользоваться простейшим приближением

$$g_{lv}^{(0)} = g^{(0)} \begin{cases} 0, r < a \\ 1, r \geq a \end{cases}, \quad (2.7)$$

поскольку отсутствует какая-либо корреляция между невозмущенной каплей (l) и невозмущенным паром (v). В (2.6), $V_1 = (4/3)\pi R^3$ – объем капли, V_2 – произвольный объем массивной фазы, окружающей каплю, выбранный с учетом радиуса действия парного потенциала $\Phi(r)$. Существенно, что интегралы $I_{\alpha\beta}$ нечувствительны к выбору приближения для $g_{\alpha\beta}(r)$. Если все радиальные функции $g_{\alpha\beta}^{(0)}(r)$ аппроксимируются одной функцией, например, $g_{ll}(r)$ или ступенчатой функции Хевисайда (2.7), то уравнение (2.5) можно переписать следующим образом:

$$\Psi = -\frac{1}{2}(n_l - n_v)^2 I, \quad (2.8)$$

где $I = \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 g^{(0)}(r) \Phi(r)$. Выражение (2.8) являлось базовым для расчетов в работах [138, 248-252]. В соответствии с результатами расчетов удельной свободной поверхностной энергии $\sigma(R)$ для малых капель различных по природе жидкостей, включая простой леннард-джонсовский флюид, полимерные и металлические расплавы, можно заключить, что в достаточно хорошем приближении зависимость σ от R можно

аппроксимировать двумя линейными участками, т.е. представить в виде:

$$\sigma(R) = \begin{cases} KR, R \leq R_c \\ \sigma_\infty, R \geq R_c \end{cases} \quad (2.9)$$

Было установлено, что при значениях радиуса $R \leq R_c = 2-10$ нм зависимость $\sigma(R)$ описывается линейно формулой Русанова [137], в то же время при $R > R_c$ поверхностное натяжение отвечает предельному значению σ_∞ , соответствующему условию $R \rightarrow \infty$, т.е. макроскопической плоской поверхности. В качестве примера на рис. 2.1 приведены результаты [254], полученные для аргона, в температурном интервале от температуры плавления T_m до критической температуры T_c . Плотности жидкой ρ' и газовой ρ'' фаз взяты из [255]. В целом полученные зависимости $\sigma(R)$ имеют одинаковый вид вплоть до окрестности точки плавления. При приближении к критической температуре $\sigma(R)$ постепенно уменьшается до нуля. При этом величина R_c от температуры не зависит.

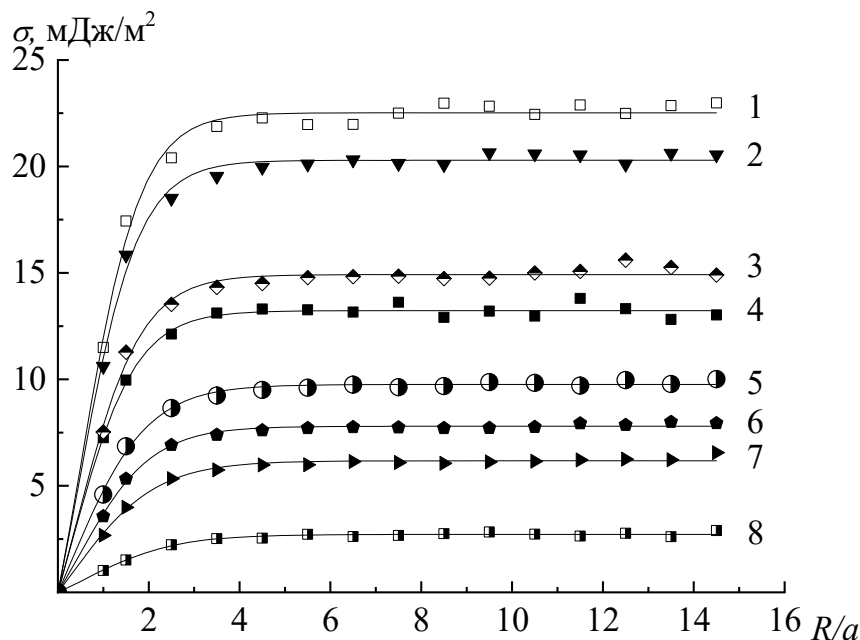


Рис. 2.1. Размерная и температурная зависимости удельной свободной поверхностной энергии $\sigma(R)$ для кластеров аргона при различных температурах: 90 К (1), 98 К (2), 112 К (3), 122 К (4), 133 К (5), 138 К (6), 142 К (7), 148 К (8). Сплошные кривые – аппроксимации.

Одним из преимуществ метода ТТВ является возможность использования для металлических капель невозмущенных эффективных парных потенциалов, например, потенциалов Шиффа [256], предложенных для массивных фаз металлов. Результаты для капель расплава алюминия представлены на рис. 2.2. Полученные зависимости для $\sigma(R)$ дают разумную асимптотику: $\sigma \rightarrow 0$ (исчезновение кластера) при $R \rightarrow 0$ и $T \rightarrow T_c$; $\sigma \rightarrow \sigma_\infty$ при $R \gg R_c$. Полученные значения σ_∞ согласуются с имеющимися экспериментальными данными [255] для расплава *Al* при температуре плавления объемной фазы $\sigma_\infty = 914$ мДж/м².

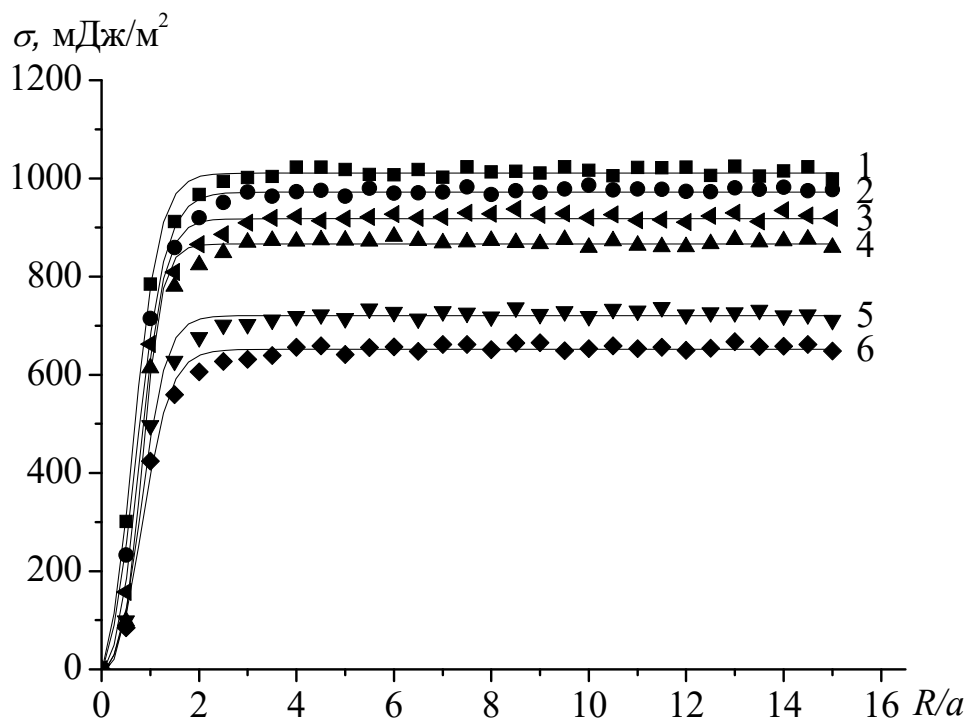


Рис. 2.2. Размерная зависимость удельной свободной поверхностной энергии $\sigma(R)$ для наночапель алюминия при различных температурах 915 К (1), 1073 К (2), 1273 К (3), 1373 К (4), 1873 К (5), 2103 К (6). Сплошные кривые – аппроксимации.

Один из трендов конца 90-х гг. XX века – это теоретические результаты, свидетельствующие о немонотонности зависимости $\sigma(R)$, т.е. о наличии на этой зависимости слабого максимума. Так, в работе [257] рассматривается проблема нахождения зависимости поверхностного

натяжения от радиуса с использованием классического метода функционала плотности для плоской поверхности раздела жидкость-пар и поправки к этому профилю при малой кривизне поверхности капли. Найденная в рамках такого подхода зависимость поверхностного натяжения от радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности показывает, что поверхностное натяжение при малых радиусах растет вплоть до достижения некоторого максимум, а затем выходит на асимптотическое значение, отвечающее плоской границе раздела (см. рис. 2.3). Поскольку указанный максимум не является выраженным, его наличие не противоречит адекватности аппроксимации (2.9), которую можно рассматривать как первое, но адекватное приближение для поверхностного натяжения малой капли.

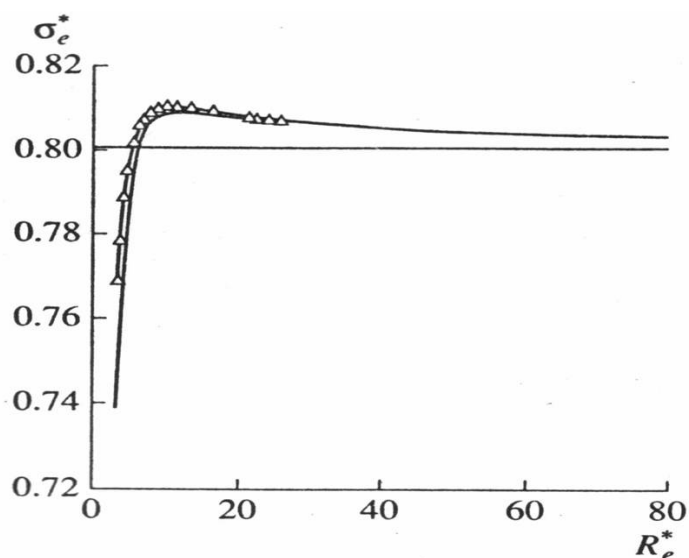


Рис. 2.3. Зависимость приведенного поверхностного натяжения σ_e^* от приведенного радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности R_e^* для потенциала Леннард-Джонса при $T = 0,51T_c$ (в обозначениях [257]).

Если воспользоваться уравнением [241]

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{R} + \frac{\partial \sigma}{\partial R} \quad (2.10)$$

для дополнительного давления Δp в капле, то приближение (2.9) даст огромное значение $\Delta p = 3K$, которые не могут быть адекватны реальным кластерам (согласно расчетам, для алюминия $K \approx 10^9$ Па). Однако

преимущество выражения (2.10) по сравнению с классической формулой $\Delta p = 2\sigma_\infty / R$ заключается в том, что (2.5) и (2.6) дают конечные значения Δp при малых R . Представление о дополнительном (капиллярном) давлении становится при очень малых R физически неадекватным.

Более интересными представляются выводы, которые можно сделать из уравнения (2.9) в теории нуклеации. Согласно теории Гиббса, работа нуклеации W определена соотношением

$$W = -(\Delta\mu)N_l + \sigma A, \quad (2.11)$$

где $N_l = n_l(4/3)\pi R^3$ – число молекул в рассматриваемой капле, $\Delta\mu = \mu_v^{(\infty)} - \mu_l^{(\infty)}$ – разность химических потенциалов для газовой и жидкой фаз, соответственно. Следует отметить, что гиббсовская интерпретация величины $\Delta\mu$ через указанные выше макроскопические химические потенциалы становится более корректной, если избыточная свободная энергия $\Psi = \sigma A$ определяется относительно объемных материнских фаз. Гиббс предполагал, что $\sigma(R) = \sigma_\infty = const$. В этом приближении,

$$W = W_G = -(\Delta\mu)n_l(4/3)\pi R^3 + \sigma_\infty 4\pi R^2. \quad (2.12)$$

Если $\Delta\mu > 0$ (пересыщенный пар), кривая $W_G(R)$ имеет максимум (кривая 2 на рис. 2.4) при радиусе $R = R_G$, называемым критическим радиусом (в дальнейшем будем называть его гиббсовским критическим радиусом). Подставляя уравнение (2.9) в (2.11), получим (для $R < R_c$) следующее выражение

$$W = 4\pi R^2 [-(\Delta\mu)n_l/3 + K]. \quad (2.13)$$

Для пересыщенного пара при условии

$$K < (\Delta\mu)n_l/3 \quad (2.14)$$

выражение (2.13) дает $W < 0$ (кривая 4 на рис. 3). Таким образом, зависимость $\sigma(R)$ позволяет объяснить безбарьерный рост метастабильных зародышей при $R < R_G$. Следует также отметить, что критический радиус R_c ,

фигурирующий в уравнении (2.9), соответствует условию $W_G(R) = 0$, т.е. $R_c = (3/2)R_G > R_G$.

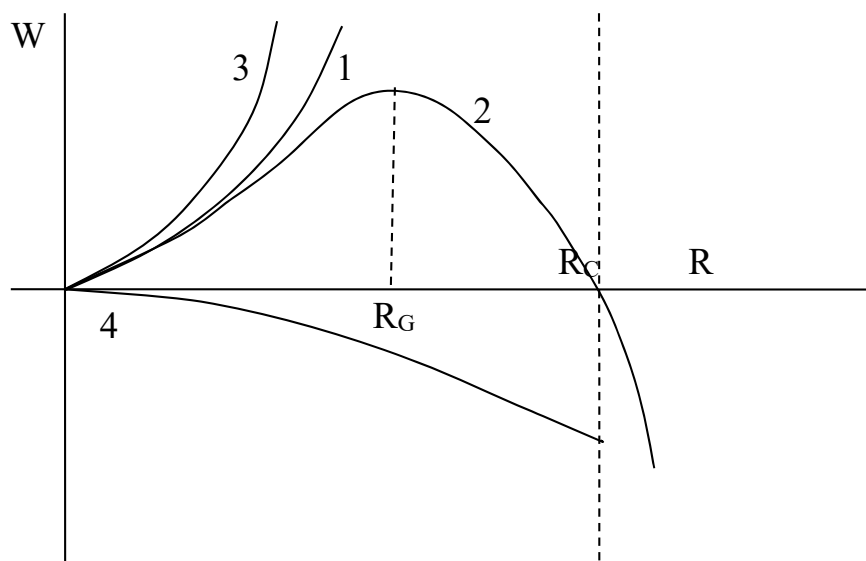


Рис. 2.4. Размерная зависимость работы нуклеации W : 1 – теория Гиббса для ненасыщенных и насыщенных паров, 2 – теория Гиббса для пересыщенных паров, 3 и 4 – результаты данной работы для $R < R_c$. Кривая 3 соответствует случаю, когда условие $K < (\Delta\mu)n_l/3$ не выполняется. Кривая 4 соответствует пересыщенному пару при условии $K < (\Delta\mu)n_l/3$.

Таким образом, приближение (2.9) может быть использовано в широком температурном интервале от температуры плавления до критической температуры T_c . Достаточно простое условие может объяснить механизм роста зародыша при $R < R_G$ в пересыщенном паре при выполнении условия (2.14). Параметр $K = \sigma_\infty/R_c$ имеет более низкие значения в области высоких температур. Поэтому в окрестности критической точки рост зародыша должен происходить при малых пересыщениях. Отметим также, что основные расчетные соотношения для избыточной свободной энергии Ψ могут быть получены и без использования ТТВ, исходя из работы «вырезания» малого объекта из объемной фазы. Такой подход был реализован нами по рекомендации А.И. Русанова в работе [258].

2.1.2. Термодинамический подход к прогнозированию размерной зависимости удельной свободной поверхностной энергии малых кристаллов

В [251, 259] метод термодинамической теории возмущений (ТТВ) был впервые применен к исследованию размерной зависимости удельной свободной энергии малых кристаллов, включая нанокристаллы. Расчеты проводились для гранецентрированных кубических кристаллов (ГЦК – кристаллов), к которым относятся, в частности, инертные газы и алюминий, а также для галогенидов щелочных металлов типа $NaCl$, кристаллическая структура которых отвечает простой кубической решетке. При расчетах избыточной свободной энергии Ψ для инертных газов использовался потенциал Леннард-Джонса, в то время как при исследовании избыточной свободной энергии нанокристаллов алюминия использовался осциллирующий потенциал Шиффа Φ_5 [256]. В случае ионных систем, простейшим примером которых можно считать галогениды щелочных металлов типа $NaCl$, в парный потенциал взаимодействия наряду с кулоновским потенциалом входила поправка, описывающая отталкивание при перекрывании электронных оболочек различных по знаку ионов.

Расчеты, отвечающие ансамблю, представленному одинаковыми идеальными нанокристаллами, у которых граничные поверхности совпадают с соответствующими кристаллографическими гранями, нетрудно провести аналитически. Следует, однако, отметить, что при переходе от малых капель к малым кристаллам возникает ряд дополнительных трудностей. Так, для макроскопического случая избыточная свободная энергия всего кристалла может быть найдена суммированием вкладов, отвечающих граням ($\sum \sigma_i A_i$), ребрам ($\sum \kappa_i L_i$) и вершинам ($\sum \xi_i$):

$$\Psi = \sum \sigma_i A_i + \sum \kappa_i L_i + \sum \xi_i, \quad (2.15)$$

где A_i – площадь i -той грани, κ_i – удельная свободная энергия ребра i , L_i –

его длина. При переходе к нанокристаллам обычная интерпретация избыточной энергии граней, ребер и вершин теряет смысл. В принципе, необходимо учитывать их размерную зависимость, но при этом нет полной уверенности, что такой подход позволит адекватно находить суммарный избыток свободной энергии Ψ . В связи с этим, представляется целесообразным ввести в рассмотрение среднюю удельную свободную поверхностную энергию (среднее поверхностное натяжение) малого кристалла, определив ее соотношением

$$\bar{\sigma} = \Psi / A, \quad (2.16)$$

где A – площадь поверхности кристалла. Для не слишком малых кристаллов, когда разделение суммарной избыточной свободной энергии Ψ на поверхностный, линейный и точечный вклады является физически адекватным, среднее поверхностное натяжение будет определяться формулой Русанова [137, 260]

$$\bar{\sigma} = \left(\sum \sigma_i A_i + \sum \kappa_i L_i + \sum \xi_i \right) / A. \quad (2.17)$$

В низкотемпературном пределе для среднего поверхностного натяжения идеального ГЦК кристалла, поверхности которого соответствуют кристаллографическим граням, ТТВ позволяет получить следующее аналитическое выражение:

$$\begin{aligned} \Psi = & \frac{1}{2} \Phi(\vec{r}_1) \left\{ 6\Delta Z_1^{(f)} \left(\left(\frac{L}{a} \right)^2 + \left(\frac{L}{a} - 1 \right)^2 \right) + 12\Delta Z_1^{(e)} \left(\frac{L}{a} - 1 \right) + 8\Delta Z_1^{(v)} \right\} + \\ & + \frac{1}{2} \Phi(\vec{r}_2) \left\{ 6\Delta Z_2^{(f)} \left(\left(\frac{L}{a} - 1 \right)^2 + \left(\frac{L}{a} - 2 \right)^2 \right) + 6\Delta Z_2^{(fv)} \cdot 4 + 6\Delta Z_2^{(fe)} \cdot 4 \left(\frac{L}{a} - 2 \right) + \right. \\ & \left. + 12\Delta Z_2^{(e)} \left(\frac{L}{a} - 1 \right) + 8\Delta Z_2^{(v)} \right\} - 3kT, \quad (L/b \geq 2). \end{aligned} \quad (2.18)$$

Здесь L – размер кристалла (длина ребра), b – период решетки, \vec{r}_i – радиусы соответствующих координационных сфер (данное выражение соответствует учету двух координационных сфер, т.е. $i=1 \div 2$), ΔZ_i – разности соответствующих координационных чисел для малого объекта и массивной

фазы кристалла. Индекс f соответствует грани кристалла, e – ребру кристалла, v – вершине. Поправка $3kT$ учитывает потерю 6 степеней свободы во внутреннем движении молекул кристаллита, извлеченного из массивного кристалла. Начиная со второго координационного числа необходимо различать координационные числа, отвечающие атому, удаленному от ребер и вершин ($Z_2^{(f)}$), атому, расположенному вблизи ребра ($Z_2^{(fi)}$), и атому вблизи вершины ($Z_2^{(fv)}$). Следует отметить, что при $T \rightarrow 0K$ избыточная свободная энергия совпадает с избыточной полной энергией малого объекта. Таким образом, выражение (2.18) можно получить, не используя термодинамическую теорию возмущений. Поскольку $\Delta Z_i < 0$, то $\bar{\sigma}(L) \geq \bar{\sigma}_\infty$, т.е. поверхностное натяжение должно увеличиваться с уменьшением размера нанокристалла (см. рис. 2.5).

Формула (2.18) применима при $L/b \geq 2$; случай $L/b = 1$ должен рассматриваться отдельно. Примечательно, что для кластеров, размер которых меньше периода решетки, поверхностное натяжение начинает уменьшаться с уменьшением их эффективного размера R определяемого из условия $V = (4/3)\pi R^3$. Для кластеров, меньших элементарной ячейки, условное значение радиуса R определялось через число атомов N из соотношения $N = n_\infty (4/3)\pi R^3$, где n_∞ – плотность числа атомов массивной фазы кристаллов. Таким образом, линейная формула Русанова [137, 260] выполняется и в этом случае, по крайней мере, качественно.

Однако зависимость $\sigma(L)$ для случая $L/b \geq 2$, представленная на рис. 2.5, принципиально отличается от зависимости $\sigma(R)$, полученной для нанокapель различной природы, и отвечает увеличению значения $\sigma(L)$ с уменьшением размера нанокристалла. Это связано с проблемой выбора разделяющей поверхности. Применяя ТТВ к нанокapлям, полагаем, что эффективный радиус частицы R отвечает аналогу гиббсовской эквимолекулярной разделяющей поверхности. Отметим, что использование

слова «аналог» подразумевает, что малый объект не содержит центральное ядро, структура которого отвечает массивной фазе. Следуя соображениям Русанова [137, 260] и Щербакова [261], избыточные величины для наночастиц определяются по отношению к объемным величинам, отвечающим твердой материнской фазе.

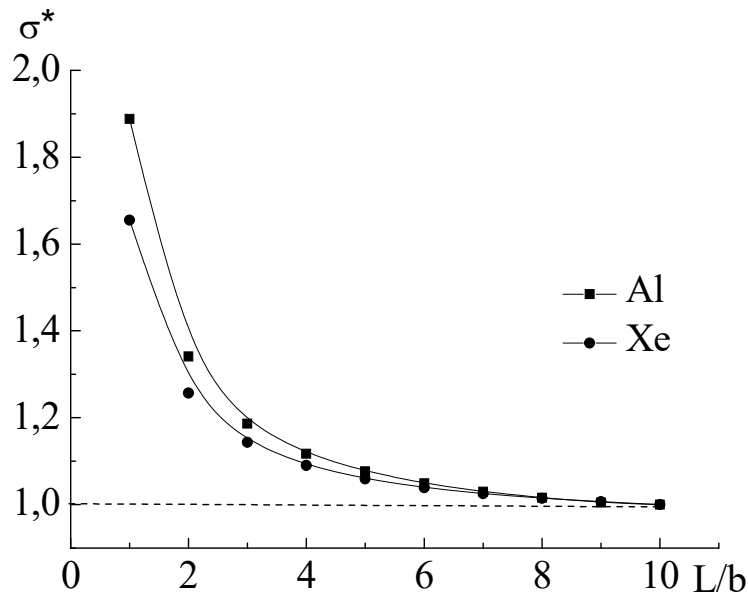


Рис. 2.5. Приведенная удельная свободная энергия $\sigma^* = \sigma / \sigma_\infty$ идеальных ГЦК – кристаллов как функция их относительного размера L/b .

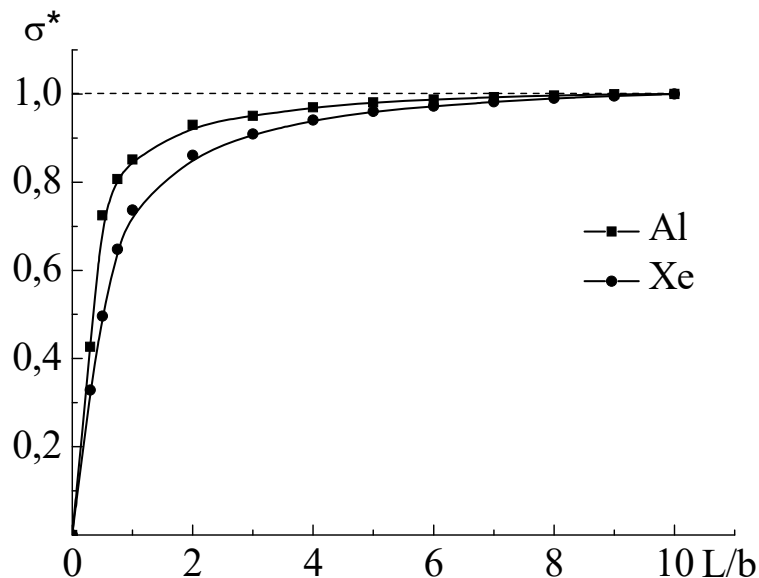


Рис. 2.6. Размерная зависимость удельной свободной энергии $\sigma^* = \sigma / \sigma_\infty$, отвечающая альтернативному определению эквимолекулярной разделяющей поверхности.

Переход от нанок капель к нанокристаллам приводит к некоторой неоднозначности в выборе положения эквимолекулярной разделяющей поверхности. Действительно, с одной стороны, для идеально ограниченных кубических нанокристаллов разделяющая поверхность, соответствующая его объему $V = L^3$ является эквимолекулярной. С другой стороны, при определении удельной свободной энергии как $\sigma = \Psi / 6L^2$ (см. рис. 2.5) она вычисляется относительно определенного фрагмента материнской фазы, отвечающего идеально ограниченному нанокристаллу. Такой выбор положения эквимолекулярной разделяющей поверхности не вполне удовлетворяет основным принципам термодинамики, которые оперируют усредненными величинами.

Из определения свободных энергии Гиббса G и Гельмгольца F

$$\begin{aligned} G &= \mu_1^{(\infty)} N_1 + \mu_2^{(\infty)} N_2 + \Psi, \\ F &= f_1^{(\infty)} N_1 + f_2^{(\infty)} N_2 + \Psi \end{aligned} \quad (2.19)$$

следует, что избыточная свободная энергия Ψ в первую очередь определяется числом молекул N_1 в массивной материнской фазе 1 (при условии, что $N_2 \ll N_1$). В выражении (2.19) $\mu_i^{(\infty)}$ и $f_i^{(\infty)}$ ($i = 1, 2$) – химические потенциалы и удельные свободные энергии Гельмгольца, отвечающие массивным фазам 1 и 2 соответственно. Эффективный линейный размер кубической частицы L_0 может быть определен из соотношения $N = N_1 = n_1^{(\infty)} L^3$. Такое определение эквимолекулярной разделяющей поверхности для наночастиц с термодинамической точки зрения является более адекватным. При этом, $L_0 \geq L$, $\sigma(L_0) \leq \sigma(L)$. Соответственно, ход зависимости $\sigma(L_0)$ (см. рис. 2.6) принципиально отличается от зависимости $\sigma(L)$, представленной на рис. 2.5, но в тоже время согласуется с видом типичных кривых для нанок капель (см. график рис. 2.7, который соответствует приближению (2.9)).

Очевидно, метод ТТВ дает усредненную зависимость, не

учитывающую некоторых деталей поведения функции $\sigma(R)$. Однако, наибольший интерес представляет выраженный переход от асимптотического значения, отвечающего макроскопической межфазной поверхности, к линейному участку, отвечающего аналогу (2.9) формулы Русанова [137, 260].

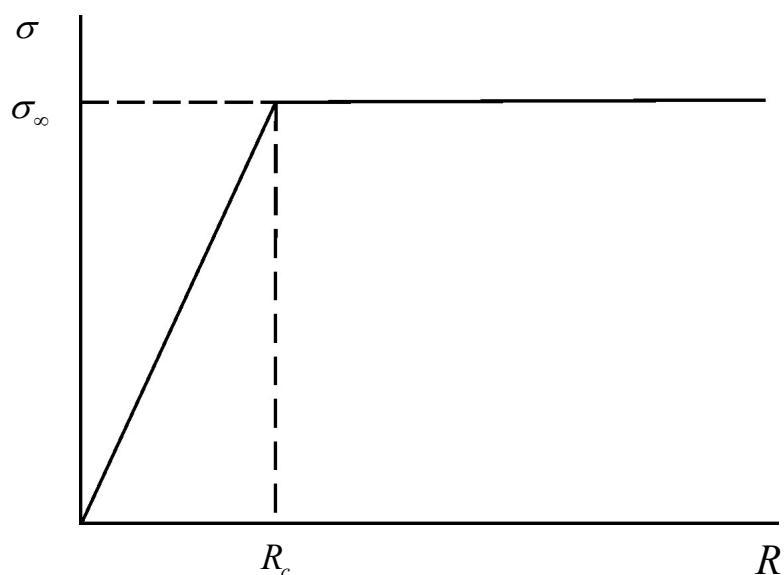


Рис. 2.7. Первое приближение (соотношение 2.9) для размерной зависимости поверхностного натяжения для нанок капель и нанокристаллов различной природы.

При этом приведенные зависимости $\sigma^*(R^*) = \sigma(R^* = R/a) / \sigma_\infty$ практически совпадают при адекватном выборе линейного параметра a , т.е. эффективного молекулярного или ионного диаметра. Удельная свободная энергия $\sigma(R)$ уменьшается по линейному закону, описываемому формулой Русанова [137, 260] для радиусов R меньших, чем некоторое критическое значение R_c . В случае $R \geq R_c$ только малый объект можно рассматривать как автономную термодинамическую фазу, содержащую центральное ядро, соответствующее структуре объемной материнской фазы. Резкий спад $\sigma(R)$ при $R < R_c$ означает, что соответствующий малый объект уже нельзя рассматривать как фазовую частицу. Иными словами, вся частица становится «поверхностной», т.е. не содержит ядра, отвечающего структуре материнской фазы. В соответствии с формулой Русанова [137, 260] значение

критического радиуса R_c можно оценить следующим образом

$$R_c = \sigma_\infty / K. \quad (2.20)$$

Значения R_c , найденные из выражения (2.20) для наночастиц представлены в [250]. Для молекулярных систем $R_c = 0,5 - 1,0$ нм, т.е. соответствует очень малым кластерам, содержащим всего $N \leq 30$ молекул. Для наночастиц металлических расплавов $R_c \approx 4$ нм, что соответствует числу атомов $N \approx 10^4$. Полученные результаты показывают, что ожидается существование стабильных металлических частиц со структурой, отличной от структуры соответствующей объемной материнской фазы. Таким образом, можно сделать вывод, что характерный радиус R_c соответствует радиусу корреляционной сферы в объемной материнской фазе. Поведение термодинамической характеристики – удельной свободной поверхностной энергии σ как функции радиуса малого объекта предсказывает качественный структурный переход, который можно интерпретировать как специфический фазовый переход, контролируемый не температурой, а размером малого объекта. Очевидно, частными случаями такого рода перехода могут быть полиморфные превращения в нанокристаллах и распад малого объекта. Такой вывод в частности согласуется с теоретическими результатами, описывающими условия устойчивости наночастиц [132]. В работе [249] был сделан вывод о том, что $R = R_c$ отвечает фазовому переходу, при котором двухфазная гетерогенная система переходит в систему, являющуюся гомогенной с термодинамической точки зрения, но микрогетерогенной на структурном уровне.

Отметим, что при рассмотрении размерной зависимости поверхностного натяжения малых капель и нанокристаллов на основе ТТВ были заложены различные приближения [251, 262, 263]. Действительно при рассмотрении малых капель ее избыточная свободная энергия находилась как половина энергии взаимодействия объема V_1 с его окружением в массивной

жидкости. При рассмотрении нанокристалла избыточная свободная энергия находилась как разность энергий двух состояний невозмущенного объема кристалла: в первом случае эквимолекулярные поверхности совпадают с граничащими поверхностями, т.е. с соответствующими кристаллографическими плоскостями. Во втором случае объем произвольно выделяется из соответствующей материнской фазы. Этот вариант автоматически предполагает усреднение по ансамблю.

В литературе обсуждались различные сценарии поведения зависимости $\sigma(R)$. Так, для малых капель, согласно [246] зависимости σ_s , где нижний индекс s отвечает поверхности натяжения, уменьшается с уменьшением радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности R_e . Вместе с тем, судя по зависимости, приведенной в [246] $\sigma_e \rightarrow \infty$ при $R_e \rightarrow 0$. Такой вид зависимости $\sigma_e(R_e)$ представляется нам физически неадекватным. При переходе от наноккапель к нанокристаллам, ситуация ещё более осложняется: при малых размерах даже определение эквимолекулярной разделяющей поверхности становится не вполне однозначным. Однако наиболее адекватному определению эквимолекулярной поверхности также отвечает уменьшение σ_e с уменьшением R_e . Иными словами, аппроксимация (2.9) остается адекватной и для твердых наночастиц, если радиус эквимолекулярной поверхности отвечает усреднению различных мгновенных конфигураций соответствующего наночастице фрагмента объемной материнской фазы.

2.1.3. Оценка коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения на основе результатов компьютерного моделирования наночастиц

Как отмечалось в работах [264, 66] из соотношения Гиббса-Гельмгольца следует, что размерная зависимость удельной поверхностной энергии $\varepsilon(R)$, как и поверхностного натяжения $\sigma(R)$ может быть аппроксимирована двумя линейными участками (см. рис. 2.8):

$$\varepsilon(R) = \begin{cases} K_\varepsilon R, & R < R_{ch}^{(\varepsilon)} \\ \varepsilon_\infty, & R \geq R_{ch}^{(\varepsilon)} \end{cases}, \quad (2.21)$$

где K_ε – коэффициент пропорциональности, ε_∞ – макроскопическое значение удельной поверхностной энергии, $R_{ch}^{(\varepsilon)}$ – характерное значение размера малого объекта, отвечающее переходу от фазовой частицы к особому состоянию вещества.

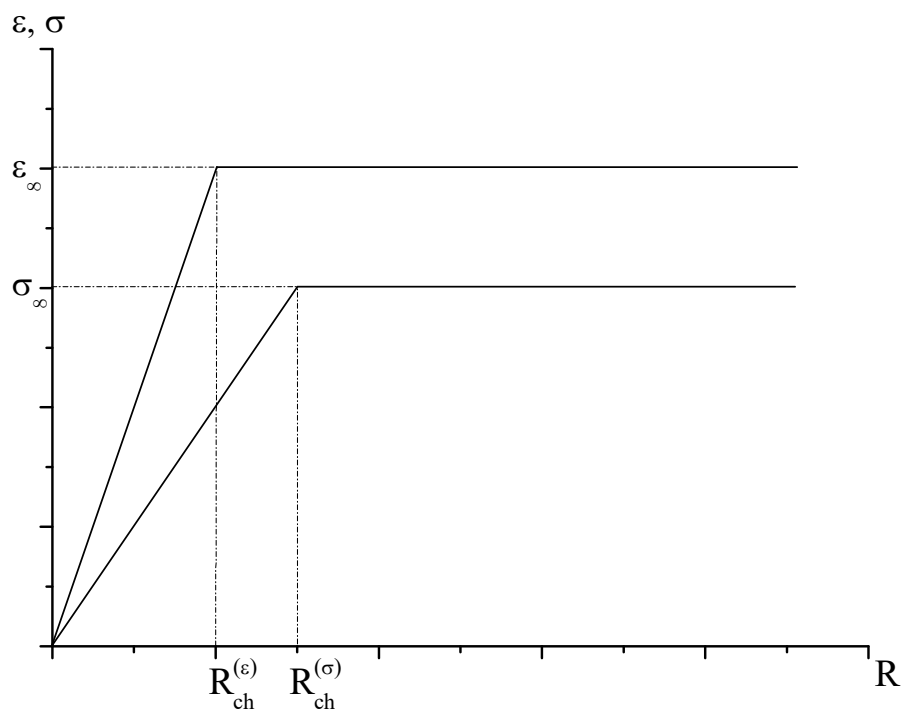


Рис. 2.8. Вид зависимостей удельной поверхностной энергии $\varepsilon(R)$ и поверхностного натяжения $\sigma(R)$ от радиуса малого объекта R в приближениях (2.21) и (2.9).

Зная размерную зависимость $\varepsilon(R)$, с помощью соотношения Гиббса-

Гельмгольца можно получить размерную зависимость поверхностного натяжения $\sigma(R)$. Оценка параметра K_σ позволяет оценивать условия термодинамической стабильности, рассматриваемых нами нанокластеров, на основе метода, рассмотренного в разделе 2.2.1 (см. также [131, 265]).

Рассмотрим подробнее вопрос об оценке параметра Русанова для линейной зависимости поверхностного натяжения и удельной поверхностной энергии. Используя соотношение Гиббса-Гельмгольца с учетом аппроксимации (2.21) для коэффициентов пропорциональности K_ε и K_σ , будем иметь:

$$K_\sigma(T) = K_\varepsilon(T) + T \frac{dK_\sigma}{dT}. \quad (2.22)$$

При $R \geq R_{ch}^{(\sigma)}$ макроскопическое значение поверхностного натяжения может быть записано в виде $\sigma_\infty = K_\sigma R_{ch}^{(\sigma)}$, тогда полная температурная производная будет записана следующим образом

$$\frac{1}{R_{ch}^{(\sigma)}} \frac{d\sigma_\infty}{dT} = \frac{dK_\sigma(T)}{dT} + K_\sigma(T) \frac{1}{R_{ch}^{(\sigma)}} \frac{dR_{ch}^{(\sigma)}}{dT}. \quad (2.23)$$

В первом приближении можно положить, что $R_{ch}^{(\varepsilon)} \approx R_{ch}^{(\sigma)}$, тогда $R_{ch}^{(\varepsilon)} dK_\sigma(T)/dT = d\sigma_\infty/dT$ и окончательно соотношение (2.22) переписется в виде:

$$K_\sigma(T) = K_\varepsilon(T) + T \frac{1}{R_{ch}^{(\varepsilon)}} \left(\frac{d\sigma_\infty}{dT} \right)^{bulk}. \quad (2.24)$$

Зная величину $K_\sigma(T)$, и учитывая, что $\sigma_\infty = K_\sigma R_{ch}^{(\sigma)}$, можно оценить характерный размер исходя из размерной зависимости поверхностного натяжения, а именно $R_{ch}^{(\sigma)} = \sigma_\infty / K_\sigma$. Таким образом, приведенное (по отношению к диаметру атома/параметру решетки) значение величины $R_{ch}^{(\sigma)} / a$ при известной экспериментальной зависимости $\sigma_\infty(T)$ позволяет универсальным способом оценить температурную зависимость параметра Русанова $K_\sigma(T)$. Анализ результатов, представленных в Таблице 2.1,

показывает, что для исследованных нами систем в температурном интервале $T < T_m$ должно выполняться неравенство $R_{ch}^{(\sigma)} > R_{ch}^{(\varepsilon)}$, поскольку $\varepsilon > \sigma$, $K_\sigma(T) < K_\varepsilon(T)$ (см. рис. 2.8). При этом отклонение этих величин друг от друга составляет порядка 9–27% и, очевидно, данное отклонение сопоставимо с отклонением в расчетах для величины коэффициента пропорциональности в формуле Русанова, поскольку согласно [66, 264] значение удельной поверхностной энергии для кластеров золота, меди и алюминия при температуре $T = 586\text{К}$ достигает 73, 77 и 91%, соответственно, от макроскопического значения. При этом отметим, что для нанокластеров алюминия приближение $R_{ch}^{(\varepsilon)} \approx R_{ch}^{(\sigma)}$ выполняется наилучшим образом, что позволяет корректным образом применить условия термодинамической стабильности на основании методики, апробированной в работах [131, 265].

Таблица 2.1. Расчеты параметра Русанова для линейной зависимости поверхностного натяжения и удельной поверхностной энергии от радиуса при температуре $T = 586\text{ К}$.

Вещество	$\left(\frac{d\sigma_\infty}{dT}\right)^{bulk}$, мкДж/(м ² ·К)	$R_{ch}^{(\varepsilon)}$, 10 ⁻¹⁰ м	K_ε , 10 ⁷ Дж/м ³	K_σ , 10 ⁷ Дж/м ³	σ_∞ , мДж/м ²	$R_{ch}^{(\sigma)}$, 10 ⁻¹⁰ м
<i>Au</i>	-52,6 [266]	15,1	68,6	66,6	1388	20,8
<i>Cu</i>	-67,0 [266]	11,0	128,6	125,0	1789	14,3
<i>Al</i>	-53,4 [266]	18,5	57,4	55,7	1133	20,3

Параметры для расчета взяты из [267]: $\sigma_\infty^{Au}(T = 1313\text{К}) = 1350\text{ мДж/м}^2$, $\sigma_\infty^{Cu}(T = 1173\text{К}) = 1750\text{ мДж/м}^2$, $\sigma_\infty^{Al}(T = 453\text{К}) = 1140\text{ мДж/м}^2$.

Определенный интерес представляет собой сравнение величин K_ε, K_σ с экспериментальным значением, которое получено Витолем [268], представленное в Таблице 2.2. Очевидно, что результаты, представленные в Таблице 2.2 для наночастиц алюминия, дают лучшее согласие, в частности по

порядку величины, чем в работе [269] для наночапель алюминия ($K_{Al}^{liq} = 200 \cdot 10^{10}$ мДж/м³), где отклонение составляет более чем на порядок. Заметим, что для твердой фазы при температуре плавления для алюминия было получено значение $K_{Al}^{sol} = 263 \cdot 10^{10}$ мДж/м³ [259, 131]. В данном случае расхождение можно объяснить следующим образом: в [268] рассматривались частицы с размером от 1,5 до 40 нм, т.е. малые объекты с радиусом $R/a > 6$, a – эффективный диаметр атома. Согласно [131] значение R_{ch} определялось при переходе от линейной зависимости поверхностного натяжения к его асимптотическому значению. Если коэффициент наклона определяется при приведенном выше значении R , то расчетное значение K будет хорошо согласовываться с экспериментом. Видно, что для параметра K , соответствующего жидкой и твердой фазам, выполняется следующее неравенство $K_l < K_s$, оно косвенно согласуется с экспериментальными данными [268] для наночапель других металлов (Au , Ag , Pb). Заметим также, что согласно [131] $R_{ch}^{sol} > R_{ch}^{liq}$, по-видимому, это связано с наличием упорядоченной (кристаллической) структуры у твердых тел. Вместе с тем, как будет показано в следующем подразделе, приведенные в [268] значения K_σ не являются вполне надежными.

Таблица 2.2 Сравнение расчетных и экспериментальных данных для параметра Русанова.

Вещество	K_ε , 10 ¹⁰ мДж/м ³	K_σ , 10 ¹⁰ мДж/м ³	K_{exp} , 10 ¹⁰ мДж/м ³	Отклонение K_σ / K_{exp}
<i>Au</i>	68,6	66,6	40 [268]	1,67
<i>Cu</i>	128,6	125,0	50 [268]	2,50
<i>Al</i>	57,4	55,7	25 [268]	2,23

Таким образом, нами предложено соотношение для оценки параметра K_ε , нахождение которого по результатам компьютерного моделирования

(подробно методика расчетов представлена в [66]) на основе анализа удельной поверхностной энергии значительно проще, чем оценка соответствующего коэффициента пропорциональности K_σ для поверхностного натяжения наночастиц в формуле Русанова. В дальнейшем для более корректного сравнения получаемых данных необходима комплексная проверка методики расчетов коэффициента пропорциональности K_σ в работе [268], в том числе с учетом заново проанализированных экспериментальных данных по кинетике испарения нанокapель и отжига вакансионных пор для наносистем, рассмотренных в данной работе. Следуя работам [131, 132, 133, 270], в пункте 2.3. результаты оценок параметра K_σ и R_{ch} будут использованы при рассмотрении условий термодинамической стабильности наноразмерных объектов.

2.1.4. Оценка коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения по кинетике испарения наночастиц и усадки вакансионных пор

Учет размерных зависимостей термодинамических характеристик не снимает проблему границ применимости термодинамики, но, несомненно, сдвигает их в сторону гораздо меньших характерных размеров. Характерное число молекул (атомов) N_{ch} , отвечающее границе применимости термодинамики, будет определяться как значением флуктуации рассматриваемой величины [271], так и степенью стабильности частиц [133]. В течение длительного времени формула Русанова [258] не обращала на себя должного внимания. В работе Витоля [268] параметр K был впервые оценен для твердых металлических частиц и металлических наночапель и нанопор по экспериментальным данным по скорости испарения частиц и скорости усадки вакансионных пор. Кроме того, работу [268] можно рассматривать и как экспериментальное подтверждение выполнимости формулы Русанова (2.3), и как одно из немногих экспериментальных подтверждений существования самой размерной зависимости поверхностного натяжения. Вместе с тем, работа [268] является кратким сообщением, в котором не приводятся ни методика оценки параметра K , ни использованные с этой целью данные прямых экспериментов.

В предыдущих работах [259, 272] была исследована размерная зависимость удельной свободной поверхностной энергии с использованием как теоретических подходов, основывающихся на статистической термодинамике, так и результатов компьютерного моделирования. В отличие от [258], где в качестве радиуса частицы r рассматривалась поверхность натяжения, в качестве геометрической разделяющей поверхности мы рассматривали эквимолекулярную поверхность. Соответственно, для этой поверхности удельная свободная поверхностная энергия σ_e будет совпадать с поверхностным натяжением. В п. 2.1.3. было показано, что для

эквимолекулярной разделяющей поверхности также выполняется линейная формула вида

$$\sigma_e = \sigma_0 + K_\sigma r_e, \quad (2.25)$$

где r_e – ее радиус, а параметр σ_0 отвечает линейной экстраполяцией значений $\sigma_e(r_e)$ к $r_e=0$. При этом было показано [265], что значения коэффициента пропорциональности, найденные теоретически с использованием метода поверхностных фаз Гиббса и потенциала сильной связи [273], удовлетворительно согласуются с результатами компьютерного моделирования для металлических наночастиц, а также с независимыми термодинамическими расчетами [274]. Учитывая отмеченные выше слабые стороны работы [274], была поставлена задача проверки и уточнения представленных в ней результатов.

Один из способов оценки параметра K отвечает использованию представленного в [275] соотношения для скорости испарения наночастиц dr/dt (t – время испарения). Из данного соотношения для параметра K находим:

$$K = \left(\frac{k_B T}{2V_r} \right) \ln \left(\frac{(2\pi k_B T m)^{1/2} \left[\frac{dr}{dt} \right]}{\alpha P V_r} \right), \quad (2.26)$$

где α – коэффициент испарения ($\alpha=1$ для жидкости и $\alpha \in (0,2;1,0)$ для твердого тела.), m – масса атома, k_B – постоянная Больцмана, P – давление насыщенного пара над плоской поверхностью испарения при температуре T , V_r – атомный объем в микрочастице, который в дальнейшем полагается равным атомному объему в массивном образце.

Уже тот факт, что для твердого тела коэффициент испарения α изменяется в широком диапазоне, говорит о том, что для корректного расчета параметра K следует исходить из границ интервала значений α . В работе [275] утверждается, что для наночастиц золота в твердом состоянии можно принять $\alpha = 0,5$. Однако данные, представленные в [275], свидетельствуют о

существенном разбросе значений α в исследуемом температурном интервале.

Помимо параметра α , важным управляющим параметром является давление насыщенного пара P над плоской поверхностью при заданной температуре T . Было установлено, что для металлов экспериментальные данные [275-279] по давлению насыщенного пара существенно различаются. Одним из слабых мест расчетов Витоля [268] является допущение о равенстве атомных объемов в твердом и жидком состояниях ($V_s = V_l$). Оценки показывают, что при температуре плавления относительная разность объемов $(V_l - V_s) / V_l$ составляет 2-5%. При температурах, отличных от температуры фазового перехода, различие может быть еще более существенным.

В Таблицах 2.3-2.5 представлены результаты оценок параметра K для наночастиц золота, серебра и нанок капель свинца с использованием экспериментальных данных разных авторов для давления насыщенного пара и разных значений коэффициента испарения α . Индексы s и l соответствуют данным для твердого и жидкого состояний соответственно.

Примечательно, что использование максимального значения $P_{5,6} = 10^{-2}$ Па (индекс 5, 6 соответствуют давлениям в Таблицах 2.3-2.5) [275] для наночастиц золота и серебра приводит к отрицательному, т.е. физически неадекватному значению параметра K . Кроме того, анализ расчетных данных для коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для наночастиц серебра и нанок капель свинца (см. Таблицы 2.3-2.5) показывает, что использование различных значений по кинетике испарения приводит к диапазону значений параметра K для наночастиц серебра $10,9 - 148,6 \cdot 10^{10}$ мДж/м³, а для нанок капель свинца $2,3 - 22,2 \cdot 10^{10}$ мДж/м³, соответственно, что также лишь по порядку величины совпадает с оценкой [268].

Таблица 2.3. Исходные данные и результаты расчетов коэффициента пропорциональности по формуле (2.26) для наночастиц золота.

Общие параметры							
T, K	(s) 1160	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	(s) 1350	$V_r, 10^{-30} \text{ м}^3$	(s) 16,96 ¹⁾	$dr / dt, 10^{-12} \text{ м/с}$	(s) 2,820
	(l) 1348		(l) 1132		(l) 18,87 ²⁾		(l) 433,3
Управляющие параметры							
жидкое состояние ($\alpha = 1$)							
$P, \text{Па}$				$K, 10^{10} \text{ мДж/м}^3$			
$P_1 = 2,7 \cdot 10^{-4} [275]$				160,0 ³⁾ ; 138,6			
$P_2 = 1,099 \cdot 10^{-3} [276]$				83,0 ³⁾ ; 69,4			
$P_3 = 2,929 \cdot 10^{-3} [277]$				29,3 ³⁾ ; 21,1			
$P_4 = 4,5 \cdot 10^{-3} [278]$				5,7 ³⁾ ; - ⁴⁾			
$P_5 = 10^{-2} [275]$				- ³⁾ ; -			
твердое состояние							
$P, \text{Па}$				$\alpha = 0,2$	$\alpha = 0,5$	$\alpha = 1$	
				$K, 10^{10} \text{ мДж/м}^3$			
$P_1 = 5,312 \cdot 10^{-6} [276]$				157,9	114,7	82,0	40 [268]
$P_2 = 1,552 \cdot 10^{-5} [277]$				107,3	64,1	31,4	
$P_3 = 1,13 \cdot 10^{-5} [279]^5)$				122,3	79,0	46,3	
$P_4 = 3,5 \cdot 10^{-5} [278]$				68,9	25,7	-	
$P_5 = 2,7 \cdot 10^{-4} [275]$				-	-	-	
$P_6 = 10^{-2} [275]$				-	-	-	

¹⁾ Предполагается, что объем для твердой наночастицы не зависит от температуры и находится по формулам $V_r = M / \rho N_a$ и $V_r = a^3 / \sqrt{2}$ (для ГЦК металлов оценки совпадают с точностью до второго знака после запятой), M – молярная масса, ρ – плотность, a – параметр решетки [255].

²⁾ Предполагается, что объем жидкой наночастицы зависит от температуры и рассчитывается по формуле $V = M / \rho N_a$, где $\rho = \rho_0 + (T - T_0)[d\rho/dT]$. Данные для $d\rho/dT$, ρ_0 и T_0 взяты из [276].

³⁾ В предположении, что $V_s = V_l$, нами использованы данные для V_s .

⁴⁾ Здесь и далее прочерк означает, что расчетная формула не дает положительных значений параметра K .

⁵⁾ Значение относится к температуре 1150 К.

Таблица 2.4. Исходные данные и результаты расчетов коэффициента пропорциональности по формуле (2.26) для наночастиц серебра.

T, K	(s1) 1026	$\sigma, \text{мДж/м}^2$	(s1) 1250	$V, ^{1)}, 10^{-30} \text{м}^3$	17,07	$dr / dt, 10^{-12} \text{м/с}$	(s1) 262,8
	(s2) 992		(s2) 1150				(s2) 104,1
$P, \text{Па}$				$K, 10^{10} \text{мДж/м}^3$			
				$\alpha = 0,2$	$\alpha = 0,5$	$\alpha = 1$	[268]
s1	$P_1 = 2,7 \cdot 10^{-4}$ [280]			148,6	110,6	81,9	33
	$P_2 = 7,903 \cdot 10^{-4}$ [281]			104,1	66,1	37,3	
	$P_3 = 9,944 \cdot 10^{-4}$ [282]			94,5	56,5	27,8	
	$P_4 = 1,419 \cdot 10^{-3}$ [277]			79,8	41,8	13,1	
	$P_5 = 1,494 \cdot 10^{-3}$ [276]			77,7	39,7	10,9	
	$P_6 = 10^{-2}$ [280]			- ²⁾	-	-	
s2	$P_1 = 2,7 \cdot 10^{-4}$ [280]			110,2	72,2	43,5	27 ³⁾
	$P_2 = 4,594 \cdot 10^{-4}$ [277]			88,2	50,2	21,4	
	$P_3 = 4,676 \cdot 10^{-4}$ [281]			87,4	49,4	20,1	
	$P_4 = 4,942 \cdot 10^{-4}$ [276]			85,1	47,1	18,4	
	$P_5 = 7,48 \cdot 10^{-4}$ [283] ⁴⁾			67,9	29,9	12,0	
	$P_6 = 10^{-2}$ [280]			-	-	-	

¹⁾ Предполагается, что объем для твердой наночастицы не зависит от температуры и находится по формулам $V_r = M / \rho N_a$ и $V_r = a^3 / \sqrt{2}$ (оценки совпадают с точностью до второго знака после запятой), M – молярная масса, ρ – плотность, a – расстояние между ближайшими соседями [255].

²⁾ Здесь и далее прочерк означает, что расчетная формула не дает положительных значений параметра K .

³⁾ В статье [268] ошибочно приведены данные для жидкого состояния серебра, в работе [280] исследуется серебро в твердом состоянии.

⁴⁾ Представлены данные при температуре 1000 К.

Таблица 2.5. Исходные данные и результаты расчетов коэффициента пропорциональности по формуле (2.26) для наночапель свинца

$T, \text{ К}$	(11) 729	$\sigma, \text{ мДж/м}^2$	(11) 439	$V^{(1)}, \text{ } 10^{-30} \text{ м}^3$	(11) 32,75	$dr/dt, \text{ } 10^{-12} \text{ м/с}$	(11) 134,9
	(12) 734		(12) 438		(12) 32,78		(12) 167,3
	(13) 748		(13) 436		(13) 32,83		(13) 243,8
$\alpha = 1$	$P, \text{ Па}$			$K, 10^{10} \text{ мДж/м}^3$			
11	$P_1 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ [279]}$			12,5			
	$P_2 = 3,710 \cdot 10^{-4} \text{ [276]}$			7,6			
	$P_3 = 4,071 \cdot 10^{-4} \text{ [277]}$			6,1			
	$P_4 = 4,424 \cdot 10^{-4} \text{ [282]}$			4,9			
12	$P_1 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ [280]}$			15,9			
	$P_2 = 4,585 \cdot 10^{-4} \text{ [276]}$			7,7			
	$P_3 = 5,016 \cdot 10^{-4} \text{ [277]}$			6,3			
	$P_4 = 5,443 \cdot 10^{-4} \text{ [282]}$			5,1			
13	$P_1 = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ [280]}$			22,2			
	$P_2 = 8,151 \cdot 10^{-4} \text{ [276]}$			4,8			
	$P_3 = 8,866 \cdot 10^{-4} \text{ [277]}$			3,5			
	$P_4 = 9,568 \cdot 10^{-4} \text{ [282]}$			2,3			

¹⁾ Предполагается, что объем для жидкой наночастицы зависит от температуры и определяется следующим образом $V = M / \rho N_a$, при этом $\rho = \rho_0 + (T - T_0)[d\rho/dT]$. Данные по производной $d\rho/dT$, а также параметрам ρ_0, T_0 взяты из [276].

Альтернативный способ оценки параметра K отвечает использованию представленного в [284-287] соотношения для скорости усадки вакансионных пор dr/dt . Из этого соотношения следует расчетная формула

$$K = \left(\frac{k_B T}{2V_r} \right) \ln \left(1 - \frac{r}{D} \left[\frac{dr}{dt} \right] \right) \quad (2.27)$$

для параметра K . Здесь D – коэффициент самодиффузии. В [284] представлены экспериментальные данные для dr/dt и D для наночастиц меди в твердом состоянии при температуре $T = 782 \text{ К}$ ($V_r = 11,8 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3$).

Результаты оценок представлены в Таблице 2.6.

Анализ расчетных данных для коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для нанопор в меди (см. Таблицу 2.6) показывает, что использование различных значений по кинетике усадки пор (скорость усадки, размер пор) [284] приводит к диапазону значений $(8,1 - 31,7) \cdot 10^{10}$ мДж/м³ параметра K , что лишь по порядку величины совпадает с оценкой [268].

Таблица 2.6. Оценка параметра K по формуле (2.27) для наноразмерных пор в меди.

$-dr/dt, 10^{-12}$ м/с	$r, 10^{-10}$ м	$D, 10^{-18}$ м ² /с	$K, 10^{10}$ мДж/м ³
10,42	231	1,25	8,1
11,32	400		14,1
13,39	450		18,0
20,83	600		31,7

Для наночастиц алюминия ($V = 16,6 \cdot 10^{-30}$ м³) данные для D (в твердом состоянии) при температуре $T = 448$ К взяты из [286-292]. Результаты оценок представлены в Таблице 5.

Для нанопор в алюминии (см. Таблицу 2.7) использование различных значений по кинетике усадки пор (скорость усадки, размер пор) [286-292] также приводит к достаточно широкому диапазону значений $2,2 - 160,8 \cdot 10^{10}$ мДж/м³ параметра K , что также лишь по порядку величины совпадает с оценкой [268].

Таким образом, был проведен детальный анализ всех доступных экспериментальных данных по кинетике испарения металлических наночастиц и кинетике залечивания пор. Этот анализ приводит не к отдельным значениям параметра K , а к некоторым довольно большим доверительным интервалам.

Таблица 2.7. Оценка параметра K по формуле (2.27) для наноразмерных пор в алюминии.

$-dr/dt, 10^{-13} \text{ м/с}$	$r, 10^{-10} \text{ м}$	$D, 10^{-20} \text{ м}^2/\text{с}$	$K, 10^{10} \text{ мДж/м}^3$
13,26 [287]	131 [287]	1,86 [286]	12,3
		3,12 [292]	8,2
		3,35 [287] ¹⁾	7,8
		3,79 [287]	7,0
		4,50 [287]	6,0
		6,05 [287]	4,7
		7,80 [289]	3,7
		13,66 [290]	2,2
$6,99 \cdot 10^3$ [58] ²⁾	1500 [58] ²⁾	1,86 [286]	160,8
		3,12 [291]	151,2
		3,35 [287]	149,9
		3,79 [287]	147,6
		4,50 [287]	144,2
		6,05 [287] ¹⁾	138,9
		7,80 [289]	134,2
		13,66 [290]	123,7

¹⁾ обозначены значения, соответствующие данным по размеру пор и скорости усадки, приведенным в 1 и 2 графе Таблицы 5.

²⁾ в работе [285] данные приведены при температуре $T = 438 \pm 10 \text{ К}$, данные по коэффициенту самодиффузии не пересчитывались.

В Таблице 2.8 интервал значений параметра K , найденный по результатам расчетов, представленных в Таблицах 2.3 и 2.7, сравнивается с предыдущими оценками этого параметра для наночастиц золота и алюминия. Из Таблицы 2.8 видно, что почти все значения параметра K , отвечающие предыдущим оценкам, входят в данный доверительный интервал. Таким

образом, впервые показано, что почти все имеющиеся экспериментальные и теоретические оценки рассматриваемого параметра являются вполне достоверными, хотя и характеризуются большой погрешностью.

Таблица 2.8. Сравнение доверительного интервала значений параметра K (10^{10} мДж/м³), найденного в данной работе для твердых наночастиц золота и алюминия, с предыдущими оценками данного параметра.

Источник	Данная работа	Результаты моделирования [265, 272, 293]	Оценка Витоля [268]	Альтернативные теоретические оценки	
<i>Au</i>	25,7-157,9	55-66,6	40	129 [274]	120 [294]
<i>Al</i>	2,2-160,8	55,7	25	116 [294]	263 [131]

2.2. Термодинамический подход к прогнозированию стабильности металлических наночастиц

2.2.1. Вывод и анализ условия механической стабильности наночастиц

Проблема стабильности наночастиц представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, приобретая в последние годы технологический характер. Это в частности связано с возможностью производства и применения машин нанометрового диапазона размеров, нанoeлектронных схем и других миниатюрных устройств.

Еще в 1956 г. Дж. фон Нейманом [295] были указаны принципиальные пути построения сколь угодно надежных систем из ненадежных элементов посредством введения структурной избыточности. Принцип структурной избыточности отодвинул на второй план материаловедческий аспект проблемы создания машин (организмов), рассматривавшихся Дж. фон Нейманом. Однако задача миниатюризации, отвечающая переходу к нанометровым масштабам, вступает в противоречие с отмеченным выше принципом Неймана, причем проблема не сводится лишь к невозможности размещения большого числа дублирующих элементов в малых объемах. Действительно, вскоре после публикации монографии [295], Р. Фейнман в своей знаменитой лекции [296] отмечал, что для элементов, содержащих лишь 100 атомов, вероятность того, что одна из этих структур будет точной копией другой, составляет лишь 0,5%. Кроме того, на нанометровом уровне «мы сталкиваемся с новыми видами сил, новыми возможностями и новыми эффектами» [296]. Эти эффекты должны быть в частности связаны с квантовыми закономерностями, возрастанием роли флуктуаций, в том числе флуктуаций объема. Такие флуктуации, проявляющиеся в виде колебаний, могут приводить к потере стабильности малого объекта, которая, вместе с тем, должна зависеть от размера частицы и материала, из которого она создана. Нестабильность может существенно возрасти под влиянием внешних, в том числе жестких воздействий, например, под влиянием

инъекции электронов [297]. Колебания объема наночастиц должны возрастать на много порядков при экстремальных условиях, связанных со скачками внешнего давления.

Проблема стабильности наночастиц и наносистем, включая коллоидные растворы, занимает одно из центральных мест в физике межфазных явлений и коллоидной химии. Однако даже для свободных (изолированных) наночастиц эта проблема далека от своего решения. Можно отметить различные проявления стабильности/нестабильности, классификация которых к настоящему времени отсутствует. В частности, можно выделить стабильность формы наночастиц, стабильность/нестабильность мезоскопической (внутренней) и интегральной структуры, стабильность по отношению к спонтанному или индуцированному распаду на отдельные молекулы (атомы) или нанокластеры меньшего размера. В качестве примера стабильности мезоскопической структуры можно отметить стабильность наноструктур ядро–оболочка $A@B$, а в качестве примера нестабильности интегральной структуры – взаимные превращения изомеров металлических наночастиц. В [132, 133] была развита термодинамическая модель стабильности наночастиц по отношению к спонтанному распаду, который вызывается флуктуациями их объема. В качестве условия стабильности рассмотрено условие устойчивости термодинамического равновесия, отвечающее положительности второй вариации энергии Гельмгольца. В данном разделе будет показано, что в большинстве случаев это условие выполняется как для молекулярных нанокластеров, так и для металлических наночастиц.

В [132, 133] было предложено и проанализировано условие термодинамической, в том числе механической стабильности наночастиц, т.е. их устойчивости по отношению к флуктуациям (колебаниям) объема относительно стационарного значения, отвечающего термодинамическому равновесию со средой. Показано, что выбор между стабильностью и нестабильностью определяется «игрой» между объемной упругой энергией

наночастицы и ее избыточной («поверхностной») энергией, причем условие механической стабильности малого объекта, находящегося в состоянии термодинамического равновесия, всегда выполняется при радиусах R , больших характерного радиуса R_{ch} , введенного нами в работах [132, 242, 249].

При малых R ($R \leq R_{ch}$) колебания (флуктуации) объема V должны иметь место и в условиях постоянства внешнего давления p_0 . При больших R такие колебания могут быть стимулированы отдельными или периодическими скачками p_0 .

Рассмотрим наночастицу сферической формы объемом V_1 , отвечающую материнской фазе 1, характеризующуюся некоторым эффективным радиусом R . Частица находится в среде 2. Будем считать, что малый объект подвергается деформациям, отвечающим всестороннему растяжению и сжатию, полагая также, что его форма не отклоняется заметным образом от сферической. Такой модели отвечают наноклапты молекулярных жидкостей и высокотемпературных расплавов, кластеры глобулярного типа, компактные по форме нанокристаллы. Следуя [260], для нанокристалла и кластера неправильной формы эффективный радиус R можно определить соотношением

$$R = 3V/A, \quad (2.28)$$

где A – площадь поверхности кристалла.

Энергия Гельмгольца F системы «малый объект 1, отвечающий некоторой конденсированной материнской фазе, – среда 2 (парогазовая фаза)» может быть представлена в виде суммы двух объемных вкладов F_i (индексы $i=1, 2$ отвечают фазам 1 и 2 соответственно) и избыточной свободной энергии Ψ , которую условно будем называть поверхностной, хотя только при $R \rightarrow \infty$ $\Psi = \sigma_\infty A$, где σ_∞ – макроскопическое значение удельной поверхностной энергии, совпадающее, при выборе эквимолекулярной

разделяющей поверхности, с поверхностным натяжением γ_∞ . Следуя [132, 242, 249], эффективную удельную избыточную свободную энергию малого объекта $\sigma(R)$ как и в разделе 2.1 определим соотношением $\sigma(R) = \Psi/A = \Psi/4\pi R^2$.

Элементарная вариация свободной энергии каждой из объемных фаз может быть представлена в виде

$$\delta F_i = -S_i dT_i - p_i \delta V_i + \mu_i \delta N_i, \quad (2.29)$$

где S_i – энтропия i -той фазы, T_i – абсолютная температура, μ_i – химический потенциал, N_i – число молекул (ионов) в фазе i . Интерпретация понятия фазового давления p_i для нанобъекта связана с определенными затруднениями. Однако в развитии работы [132, 242, 249], мы будем полагать, что фазовое давление p_i находится из уравнения состояния $p_i = p_i(T_i, V_i)$ соответствующей массивной материнской фазы. Вариация избыточной свободной энергии Ψ может быть представлена в виде¹

$$\delta \Psi = \sigma \delta A + A \delta \sigma. \quad (2.30)$$

При дополнительных условиях постоянства температуры ($T_i = const$), механической ($V = V_1 + V_2 = const$) и химической ($N = N_1 + N_2 = const$) изоляции, для вариации свободной энергии $\delta F = \delta F_1 + \delta F_2 + \delta \Psi$

¹ Обычно в термодинамике поверхностей рассматривается такое изменение площади поверхности, которое характерно для жидкости и отвечает образованию новой поверхности, полностью идентичной прежней. В этом случае, как отмечал еще Дж. В. Гиббс [238], $\delta \sigma \equiv 0$. Однако $\delta \sigma \neq 0$, если новая поверхность образуется деформацией (растяжением) уже имеющейся. Этот случай реализуется для твердого тела. Величину $\alpha = \sigma + A \delta \sigma / \delta A$ Гиббс назвал вторым поверхностным натяжением. Для деформируемого малого объекта $\delta \sigma \neq 0$, независимо от того, отвечает ли он твердой или жидкой материнской фазе. Таким образом, малый объект аналогичен, в этом плане, твердому телу. Более детальному рассмотрению указанной аналогии планируется посвятить отдельную работу.

окончательно получим

$$\delta F = - \left(p_1 - p_2 - \frac{2\sigma}{R} - \frac{\partial\sigma}{\partial R} \right) \delta V_1 + (\mu_1 - \mu_2) \delta N_1. \quad (2.31)$$

Из (2.31) вытекают условия термодинамического равновесия обычного вида

$$p_1 = p_2 + \frac{2\sigma}{R} = p_2^{(V)} + p_0 + \frac{2\sigma}{R}, \quad (2.32)$$

$$\mu_1(T_1, p_1) = \mu_2(T_1, p_2^{(V)}), \quad (2.33)$$

где $p_2^{(V)}$ – парциальное давление пара, отвечающее основному компоненту, из которого образован малый объект.

Далее перейдем непосредственно к анализу механической стабильности малого объекта, т.е. его стабильности по отношению к малым отклонениям δV_1 от равновесного объема V_1 при условии, что летучестью частицы можно пренебречь ($\delta N_1 = 0$). Очевидно, именно такие малолетучие материалы перспективны для создания элементной базы наноустройств. Условие устойчивости термодинамического равновесия (в рассматриваемом случае – механической стабильности) сводится к неотрицательности второй вариации свободной энергии:

$$\delta^2 F = - \frac{\partial p_1}{\partial V_1} (\delta V_1)^2 + \frac{\partial p_2}{\partial V_1} (\delta V_1)^2 - \frac{2\sigma}{R^2} \frac{dR}{dV_1} (\delta V_1)^2 + \frac{2}{R} \frac{\partial\sigma}{\partial V_1} (\delta V_1)^2 + d\sigma \delta A \geq 0. \quad (2.34)$$

Вкладом $A d^2\sigma$ в дальнейшем пренебрегаем, поскольку он является малым и точно равным нулю в рамках приближения (2.9)².

В работе [133] производная $(\partial\sigma/\partial V_1)_{T_1, N_1}$ оценивалась нами двумя способами: 1) через производную $(\partial\sigma/\partial p_1)_{T_1, N_1}$; 2) с использованием

² Впервые линейная формула $\sigma_s = K_s R_s$ была получена для поверхности натяжения А.И. Русановым [137, 260]. Индекс s подчеркивает, что соответствующие величины относятся к поверхности натяжения. В.Д. Байдаковым и др. [298], а также нами (см. раздел 2.1 и [131]) показано, что формула такого вида будет выполняться и для эквимолекулярной разделяющей поверхности.

выражения

$$\sigma(R)4\pi R^2 = -\frac{1}{2}n_1^2 \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 \Phi_0(r)g_0(r) \quad (2.35)$$

для удельной свободной поверхностной энергии $\sigma(R)$, найденного на основе термодинамической теории возмущений [132, 242, 249]. Здесь $\Phi_0(r)$ – невозмущенный парный потенциал, описывающий взаимодействие молекул или эффективное взаимодействие ионов (например, для случая металлических расплавов³), $g(r)$ – радиальная функция распределения, $n_1 = N_1/V_1$ – концентрация (плотность) числа молекул (ионов). Объем $V_2 = V - V_1$ выбирается с учетом радиуса действия парного потенциала $\Phi(r)$ и не обязательно равен объему парогазовой фазы. Первый путь нахождения производной $(\partial\sigma/\partial V_1)_{T_1, N_1}$ затруднителен, поскольку данные по зависимости поверхностного натяжения от давления являются весьма скудными и относятся лишь к макроскопическому случаю.

Как было показано в [133] из соотношения (2.35) следует формула

$$(\partial\sigma(R)/\partial V_1)_{N_1, T_1} = -2\sigma(R)/V_1. \quad (2.36)$$

Числовой множитель в правой части (2.36) отвечает показателю степени, с которым плотность числа молекул n_1 входит в правую часть выражения (2.35). Поскольку величина этого множителя окажется существенной для заключения о стабильности или нестабильности наночастицы, целесообразно уточнить проведенную ранее оценку. С этой целью учтем, что как фигурирующий в левой части (9) множитель $4\pi R^2 = A$, так и интеграл

$$I = \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 \Phi_0(r)g_0(r) \quad (2.37)$$

зависят от V_1 . Дифференцируя правую и левую части соотношения (2.35),

³ Для молекулярных систем $\Phi_0(r) = \Phi(r)$, т.е. возмущение, связанное с выделением объема V_1 из бесконечной массивной фазы не меняет вида парного потенциала.

находим

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V_1}\right)_{T_1, N_1} = -\nu\sigma/V_1. \quad (2.38)$$

Здесь $\nu = \nu_0 + \Delta\nu$, где $\nu_0 = 2 + 2/3 = 2,67$ – безразмерная постоянная, а $\Delta\nu = -V_1 I^{-1} \partial I / \partial V_1$ – поправка к ней. Как показано в [270], поправкой $\Delta\nu$ можно пренебречь и, соответственно, принять ν равным 2,67. При $R \geq R_{ch}$ производную $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial V_1}\right)_{T_1, N_1} = \partial\sigma_\infty / \partial V_1$ можно оценить, воспользовавшись полуэмпирической формулой Бачинского-Мак-Леода [299]

$$\sigma_\infty = const \cdot n_1^4, \quad (2.39)$$

из которой следует, что $\nu = 4$. Однако можно показать, что это значение является завышенным. Действительно, формула (2.39) была предложена для учета температурной зависимости σ_∞ , и из неравенства $d\sigma_\infty / dn_1 = 4\sigma_\infty / n_1 = \left(\frac{\partial\sigma_\infty}{\partial n_1}\right)_T + \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)\left(\frac{\partial T}{\partial n_1}\right) > \left(\frac{\partial\sigma_\infty}{\partial n_1}\right)_T = \nu\sigma_\infty / n_1$, тогда находим, что $\nu < 4$.

Можно считать, что значение $\nu_{\min} = 2$, полученное в работе [133], за нижнюю границу, а $\nu_{\max} = 4$ – за верхнюю границу доверительного интервала, котором должно быть заключено истинное значение параметра ν .

Окончательное соотношение для второй вариации запишется в виде

$$\delta^2 F = \left[\frac{1}{\beta_1 V_1} + \frac{1}{\beta_2 V_2} - \left(\frac{2+12\nu}{3} \right) \frac{\sigma}{V_1 R} + \frac{4}{3V_1} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial R} \right) \right] (\delta V_1)^2 \geq 0, \quad (2.40)$$

где β_i – изотермическая сжимаемость i – той массивной фазы. Поскольку фаза 2 представлена паро-газовой средой, т.е. n_2 мало, то можно положить, что $V_2 \rightarrow \infty$. Условие механической стабильности малого объекта (2.40) представляет собой условие устойчивости термодинамического равновесия нелетучей наночастицы в изотермических условиях. Разумеется, данное условие не учитывает все важные аспекты стабильности/нестабильности наночастиц. Однако сама идея рассмотрения флуктуаций объема наночастиц как фактора ее нестабильности представляется вполне резонной. Отметим

также, что сама идея рассмотрения второй вариации энергии Гельмгольца была высказана в кратком сообщении Л.М. Щербакова [300].

Для нанометрового диапазона размеров, т.е. для $R < R_{ch}$, условие (2.40) переписывается в виде

$$K \leq K_{ch} = \left(\frac{3}{12\nu - 2} \right) \frac{1}{\beta_1}, \quad (2.41)$$

где $K_{ch} = (3/(12\nu - 2))\beta_1^{-1}$ можно рассматривать как характерное значение параметра K , отвечающее пределу стабильности.

В соответствии с Таблицей 2.9, для инертных газов, воды, металлов, галогенидов металлов $K < K_{ch}$, т.е. условие стабильности выполняется. Заключение о стабильности кластеров инертных газов и металлических наночастиц косвенно подтверждается тем, что именно такие кластеры были получены экспериментально [302]. Еще одним косвенным подтверждением адекватности сделанного нами вывода о стабильности наночастиц металлов является тот факт, что именно для малых металлических капель и твердых металлических частиц имеются экспериментальные данные для параметра K [268].

Для органических молекулярных жидкостей $K \approx K_{ch}$, что отвечает пределу стабильности. Единственный случай, когда $K > K_{ch}$ (из рассмотренных нами) отвечает *n*-пентану. Нестабильность наночастиц пентана при $R/a < 3$ (a – эффективный молекулярный диаметр) подтверждается результатами молекулярно-динамических экспериментов для простого леннард–джонсовского флюида с параметрами пентана [265]. Более высокая стабильность кластеров инертных газов по сравнению с органическими наночастицами представляется, в некоторой степени, парадоксальной и объясняется, очевидно, их более компактной структурой. Кроме того, нанокластеры инертных газов – низкотемпературные объекты. Реальное существование нанокластеров инертных газов и возможность их практического применения отмечается в [303].

При больших радиусах капли R ($R \geq R_{ch}$) формула (2.40) принимает вид:

$$\delta^2 F = \left[\frac{1}{\beta_1 V_1} - \left(\frac{3}{12\nu + 2} \right) \frac{\sigma_\infty}{V_1 R} \right] (\delta V_1)^2 \geq 0, \quad (2.42)$$

откуда непосредственно следует критериальное соотношение

$$f(R) = \frac{\sigma_\infty \beta_1}{R} \leq \left(\frac{3}{12\nu + 2} \right). \quad (2.43)$$

Таблица 2.9. Сопоставление экспериментальных и расчетных значений параметра K с его характерным значением K_{ch} , найденным по формуле (2.41).

Вещество	T , К	$\beta \cdot 10^{11}$, Па ⁻¹	K , 10 ¹⁰ мДж/м ³	K_{ch} , 10 ¹⁰ мДж/м ³
н-Пентан	263	534 [282]	5,4 [132, 133]	1,8 [133]
н-Гексан	293	159 [282]	3,45 [132, 133]	5,57 [133]
н-Гептан	293	134 [282]	6,1 [132, 133]	7,48 [133]
Вода	300	45 [282]	14,2 [132, 133]	22,2 [133]
Натрий (ж.)	372	17,5 [255]	3,4 [132, 133]	57,3 [133]
Золото (тв.)	1241	0,58 [255]	40 [268]	1724 [133]
Серебро (тв.)	1108	0,99 [255]	33 [268]	1010 [133]
Медь (тв.)	853	0,73 [255]	50 [268]	1370 [133]
Алюминий (тв.)	932	1,26 [255]	25 [268]	793 [133]
Неон (тв.)	24,63	100 [301]	4,2 [133]	10 [133]
Аргон (тв.)	83,85	34,97 [255]	7,4 [133]	28,6 [133]
Криптон (тв.)	115,78	74,63 [255]	8,5 [133]	13,4 [133]
Ксенон (тв.)	161,3	27,55 [255]	9,1 [133]	36,6 [133]
<i>NaCl</i> (тв.)	300	3,79 [255]	34,46	264,1
<i>LiBr</i> (тв.)	300	3,90 [255]	30,99	256,6
<i>KI</i> (тв.)	300	8,08 [255]	11,13	123,8
<i>RbCl</i> (тв.)	300	6,17 [255]	14,74	162,1

В работе [304] было показано, что $-f(a)$ имеет смысл приведенной автоадсорбции на граничной поверхности. Оценки этой функции, проведенные для различных классов веществ (молекулярные системы, твердые металлы, галогениды щелочных металлов) показали, что $f(a) = (3.3 \div 6.8) \cdot 10^{-2}$, т.е. эта величина изменяется в сравнительно небольших пределах (таблица для различных классов веществ представлена в [133]). Поскольку, согласно [132, 133, 242], $R_{ch} \approx 2a$, то $f(R_{ch}) \approx f(a) / 2$. Соответственно, критерий (2.43) будет выполняться при любом значении параметра ν , принадлежащего принятому доверительному интервалу $2 \leq \nu \leq 4$. Таким образом, малые объекты, отвечающие $R \geq R_{ch}$ и удовлетворяющие условиям термодинамического равновесия (5)-(7), должны быть устойчивыми.

С формально-математической точки зрения, потеря механической стабильности означает, что после флуктуации объема δV_1 малый объект не возвращается в свое исходное состояние, отвечающее равновесному объему V_1 . Очевидно, что такая ситуация возможна в двух случаях: 1) распад объекта; 2) полиморфный фазовый переход. Очевидно, что в рамках простейшего приближения (2.9) для $\sigma(R)$ развиваемый нами подход не учитывает возможность полиморфных переходов, и соответственно, потеря стабильности будет отвечать распаду малого объекта на кластеры меньшего размера или отдельные молекулы (атомы). Учитывая, что при $R \leq R_c = \sigma_\infty / K$ малый объект может не содержать центрального ядра, отвечающего по структуре массивной материнской фазе, возможность его механической нестабильности представляется вполне естественной.

Механизм потери механической стабильности связан с флуктуациями объема частицы и контролируется балансом между объемной упругой энергией, характеризующейся изотермической сжимаемостью массивной материнской фазы, и поверхностной энергией. Как известно, лабораторные [302] и компьютерные [305] эксперименты свидетельствуют о наличии

внутренних напряжений в нанокластерах, определяющих, в частности, выбор между икосаэдрической и декаэдрической симметриями нанокластеров серебра, реально существующих в диапазоне размеров порядка 2 нм. Внутреннее напряжение приводит к тому, что икосаэдрические кластеры являются менее стабильными. Как уже отмечалось в рамках развиваемого подхода, объемная упругая энергия по определению находится с использованием упругих характеристик массивной материнской фазы. Однако внутренние напряжения, характерные для кластеров различной симметрии, могут быть в принципе учтены через избыточную свободную энергию $\psi = \sigma(R) \cdot A$. Эффекты специфических внутренних напряжений нами не учитывались. Соответственно, условие (2.41) предсказывает, и достаточно адекватно, лишь область стабильного существования кластеров без учета особенностей их симметрии. В частности, развиваемый подход предсказывает существование стабильных нанокластеров серебра, отвечающих $R \leq R_c = \sigma_\infty / K = 3,5$ нм, что полностью согласуется с отмеченными выше экспериментальными данными (при оценке R_{ch} использовано экспериментальное значение $\sigma_\infty = 1140$ мДж/м² для твердого серебра, взятое из [267]).

Как было выше сказано, коэффициент K , необходимый для анализа условий стабильности, может быть оценен как на основе экспериментальных данных по кинетике испарения наночастиц и усадки вакансионных пор [293, 306], так и результатов компьютерного моделирования наночастиц [265].

В работе [274], а также в диссертации [307] представлены результаты анализа размерной зависимости поверхностного натяжения $\sigma(r)$ в случаях положительной и отрицательной кривизны. Найдены выражения для параметра K_+ и K_- , отвечающие сильно искривленным границам положительной и отрицательной кривизны. В Таблице 2.10 представлены результаты [274, 307] оценок параметра Русанова на сильно искривленных поверхностях жидкостей в зависимости от характера кривизны. Анализ

результатов, представленных в Таблица 2.9 и 2.10 показывает хорошее совпадение по порядку величины, за исключением металлических наночастиц.

Таблица 2.10. Расчетные значения для параметров K_+ и K_- на сильно искривленных поверхностях жидкостей [274, 307].

Вещество	T, K	$K_+, 10^{10} \text{ мДж/м}^3$	$K_-, 10^{10} \text{ мДж/м}^3$
Пентан	293	0,77	1,29
Гептан	293	1,21	2,02
Вода	293	22,15	36,92
Золото	1336	129,39	215,66
Серебро	1234	102,61	171,02
Медь	1356	186,81	311,38
Неон	22	2,14	3,57
Аргон	83	4,74	7,89
Криптон	117	4,88	8,14
Ксенон	161	4,70	7,84

Оценка параметров в [274, 307] проведена исходя из следующего соотношения

$$K_{\pm} = B_{\pm} \frac{\sigma_{\infty}}{\delta}, \quad (2.44)$$

где B_{\pm} – численный коэффициент, δ – параметр Толмена (достоверная оценка которого затруднительна, а кроме того, неясно, будет ли этот параметр постоянным, отвечая случаям положительной или отрицательной кривизны).

Для металлов результаты теоретических оценок [274, 307] согласуются по порядку величины с оценками, сделанными автором данной работы.

2.2.2. Оценка влияния внешнего давления на стабильность наночастиц

В случае, когда нельзя пренебречь влиянием фазы 2 в системе «наночастица (фаза 1) – паро-газовая среда (фаза 2)» условие стабильности (2.41) должно быть переписано в виде

$$K \leq K_{ch}^p, \quad (2.45)$$

где

$$K_{ch}^p = K_{ch} (1 + \beta_1 V_1 / \beta_2 V_2) \quad (2.46)$$

переопределенное значение параметра K . Оба значения β_1 и β_2 положительные и, таким образом, можно заключить, что

$$K_{ch}^p \geq K_{ch}, \quad (2.47)$$

т.е. паро-газовая среда может рассматриваться как фактор стабильности для наночастиц. Знак равенства в (2.47) отвечает случаю $P = 0$.

Для того, чтобы провести некоторые численные оценки, рассмотрим паро-газовую среду как идеальный газ. Тогда $\beta_2 = 1/P$ и уравнение (2.46) может быть переписано в виде

$$K_{ch}^p = K_{ch} (1 + \xi P), \quad (2.48)$$

где $\xi = \beta_1 (V_1 / V_2)$. Вполне резонным является исчезновение эффекта влияния фазы 2 (паро-газовой среды) при $V_2 \rightarrow \infty$ или $P \rightarrow 0$. Очевидно, что поскольку значения изотермической сжимаемости жидкости и твердой фазы малы, то значимый эффект на величину K_{ch}^p могут оказывать только очень высокие давления. Например, принимая, что $V_1 = V_2$ для наночапель *n*-пентана при температуре $T = 263$ К, тогда $\xi = 5,34 \cdot 10^{-9} \text{Па}^{-1}$, т.е. величины K_{ch}^p будет в двое больше величины K_{ch} при давлении $P = 2 \cdot 10^8 \text{ Па} = 2000 \text{ атм}$. Такие давления соответствуют величинам, используемым в физике высоких давлений.

Для случая, когда $R > R_{ch}$, условие стабильности, используемое для

выражения (2.42), может быть переписано в виде

$$R \geq \tilde{R}_{ch}^p \quad (2.49)$$

где $\tilde{R}_{ch}^p = \tilde{R}_{ch} (1 + \beta_1 V_1 / \beta_2 V_2)^{-1}$, т.е. для случая, отвечающего приближению идеального газа для паро-газовой среды имеем

$$\tilde{R}_{ch}^p = \tilde{R}_{ch} / (1 + \xi P). \quad (2.50)$$

Таким, образом, внешнее давление уменьшает величину \tilde{R}_{ch} , т.е. способствует стабильности наночастиц.

В развитие наших работ [130, 132, 133, 265, 293, 306] показано, что для обоих случаев $R < R_{ch}$ и $R \geq R_{ch}$ величину внешнего давления P можно рассматривать как фактор, повышающий стабильность наночастиц. Однако проблема стабильности наночастиц не сводится только к стабильности равновесного состояния наночастиц. Состояние твердых тел и микрочастиц очень редко соответствуют их термодинамическому равновесию. Однако для наночастиц характерное время релаксации в равновесное состояние должно быть значительно меньше. Таким образом, мы полагаем, что критерии устойчивости термодинамического равновесия должны в большей или меньшей степени характеризовать степень устойчивости реальных, т.е., как правило, неравновесных наночастиц. В термодинамических уравнениях фигурируют величины сжимаемости объемных фаз, что вполне корректно в рамках метода поверхностных избыточных величин Гиббса, распространенного на малые объекты в [249] и используемого в настоящей работе. Однако, согласно имеющимся экспериментальным данным [308], сжимаемость наночастиц значительно ниже по сравнению с соответствующими величинами для объемной фазы.

В заключении отметим, что как из применения данного подхода [309] и результатов компьютерных экспериментов [310], так и из имеющихся литературных источников (например, [311]) следует, что именно диапазон ГПа позволяет влиять на процессы структурообразования. Имеются также отдельные исследования [312], в которых производят оценки атомного

давления, достигающего 15 ГПа. Изучение предложенной модели локального атомного давления выходит за рамки настоящей работы. Единственное, что можно сказать точно, что внешнее давление должно быть соизмеримо с отмеченными выше значениями. Важность этого параметра определяется возможными условиями для синтеза, в том числе многокомпонентных наночастиц, поскольку к настоящему времени большинство авторов при моделировании рассматривают изолированные наночастицы, т.е. заведомо не учитывают влияние внешней среды. Указанный пробел был восполнен в данной диссертационной работе.

2.2.3. Размер металлических наночастиц как фактор их стабильности

Большое внимание проблеме стабильности наносистем и наноматериалов уделял Р.А. Андриевский. В [134] он вводит понятие термической стабильности, радиационной стабильности, деформационной и коррозионной стабильности. Термической стабильности посвящены его обзоры [77, 135]. Несмотря на важность проблемы стабильности наночастиц и наноматериалов, к настоящему времени отсутствует даже классификация проявлений стабильности/нестабильности наночастиц и наносистем. В [77, 134, 135] был сделан шаг в этом направлении, и эта классификация отвечает различным внешним воздействиям на наночастицы и наносистемы: термическому, радиационному, механическому и химическому. Однако при этом опускается одно очень важное обстоятельство: спонтанная стабильность/нестабильность малых объектов должна зависеть от их размера. Поскольку поверхностное натяжение должно уменьшаться с уменьшением размера частиц [137, 138], можно ожидать, что степень стабильности наночастиц должна уменьшаться с уменьшением их размера. Действительно, если бы поверхностное натяжение было отрицательным, то малые капли были бы абсолютно нестабильными: их поверхность должна была бы возрастать (нестабильность формы), что, в свою очередь привело бы к распаду капли. Таким образом, уменьшение величины положительного поверхностного натяжения также должно выступать в роли фактора, способствующего дестабилизации наночастиц, а отмеченные выше внешние факторы могут усиливать тенденции к спонтанному распаду.

В данном разделе подробно описан термодинамический подход к проблеме стабильности наночастиц, основывающийся на рассмотрении изотермической вариации δF энергии Гельмгольца частицы. Основная идея этого подхода, сформулированная впервые в работах [131-133], сводится к тому, что нестабильность может быть вызвана флуктуациями объема частицы, которым препятствует эффект поверхностного натяжения. К

настоящему времени прямые экспериментальные данные для параметра K в формуле Русанова (2.3) отсутствуют, а косвенные, рассчитанные по скорости испарения наночастиц и скорости усадки вакансионных пор [268], могут являться не вполне достоверными. В свою очередь, недостаточная достоверность данных для параметра K не позволяет сделать надежные заключения о стабильности/нестабильности соответствующих наночастиц. Данный пункт можно рассматривать как шаг в решении данной проблемы.

Результаты оценок параметра K для наночастиц серебра, алюминия и свинца приведены в работах [306, 313], золота и меди в [293]. Проведем рассмотрение этих результатов с точки зрения оценки доверительных интервалов для параметра K и оценки характерного значения радиуса наночастиц, при котором линейная формула Русанова (2.3) выполняется. В Таблице 2.11 представлены результаты расчетов размера наночастиц R_{ch} , отвечающего переходу от формулы Русанова (2.3) к макроскопическому значению. Для результатов [268] представлено лишь одно значение, в нашем случае речь идет о диапазоне значений размеров, поскольку в [293, 306, 313] определялся диапазон значений параметра K при изменении управляющих параметров (давление насыщенного пара над плоской поверхностью испарения при заданной температуре, коэффициент испарения для твердых металлов, коэффициент самодиффузии). Кроме того, определены приведенные характерные значения размеров наночастиц $R_{ch}^* = R_{ch} / a$, где a – эффективный диаметр атома [314] и число частиц N_{min} , отвечающее наименьшему из рассматриваемых значений R_{ch} .

Для определения абсолютного значения изменения параметра в формуле Русанова ΔK мы использовали следующее соотношение

$$\Delta K = \frac{\sigma_{\infty}}{(R_{ch})^2} \Delta R_{ch}, \quad (2.51)$$

где σ_{∞} – поверхностное натяжение, отвечающее макроскопическому значению (значения взяты из [293, 306, 313], а также использованы данные

[267, 315]). При оценке ΔR_{ch} исходим из того, что уменьшение поверхностного натяжения составляет не более 5-10%, использовалось минимальное значение R_{ch} из диапазона. Таким образом, если для определения абсолютного значения изменения параметра ΔK использовать соотношение вида

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta \sigma}{\sigma_{\infty}} + \frac{\Delta R_{ch}}{R_{ch}}, \quad (2.52)$$

то вклад первого слагаемого не может превышать 5-10%, т.е. использование соотношения (2.51) для оценки является приемлемым.

Таблица 2.11. Оценка характерных значений, отвечающих использованию формулы (2.51).

Вещество	R_{ch} , нм		R_{ch}^*		N_{min}	$\Delta K \cdot 10^{10}$ мДж/м ³	
	данные [130]	по данным [268]	данные [130]	по данным [268]		данные [130]	по данным [268]
<i>Au(s)</i>	0,86-5,25	3,38	18	12	146	53,2	3,4
<i>Au(l)</i>	0,71-19,86	3,87	69	13	78	65,1	2,2
<i>Ag(s)</i>	0,84-11,47	3,79	40	13	146	50,9	2,5
<i>Cu(s)</i>	5,52-21,61	3,92	84	15	59604	2,9	6,5
<i>Al(s)</i>	0,71-51,82	4,60	181	16	90	64,9	1,5
<i>Pb(s)</i>	3,51-8,96	3,75	26	11	5975	2,5	2,2

Воспользовавшись критерием устойчивости, полученным в [132], можно определить характерные значения параметра K_{ch} , отвечающие границе устойчивости (см. результаты в Таблице 2.12). Для расчета характерного значения использовались данные по сжимаемости для наночастиц золота, серебра и меди из [132], для нанок капель золота данные

[316], для наночастиц свинца данные [255]. Значение K_{max} , отвечает максимальному расчетному значению, полученному с использованием различных экспериментальных данных по давлению насыщенного пара над плоской поверхностью испарения при заданной температуре, коэффициенту испарения для твердых металлов, коэффициенту самодиффузии. Видно, что во всех случаях $K_{max} < K_{ch}$, т.е. полученное ранее условие стабильности $K < K_{ch}$ [132, 133, 313] должно выполняться для всех рассмотренных выше металлических наночастиц.

Таблица 2.12. К оценке критерия устойчивости.

Вещество	$K_{ch} \cdot 10^{10} \text{ мДж/м}^3$	$K_{max} \cdot 10^{10} \text{ мДж/м}^3$
<i>Au(s)</i>	1724	157,9
<i>Au(l)</i>	840	160,0
<i>Ag(s)</i>	1010	148,6
<i>Cu(s)</i>	1370	31,7
<i>Al(s)</i>	793	160,8
<i>Pb(s)</i>	424	22,2

Таким образом, сравнивая данные, представленные в Таблице 2.12, можно утверждать, что для металлических нанокластеров лишь создание экстремальных условий может спровоцировать распад наночастицы при флуктуациях объема, но с уменьшением размера рассматриваемых нанокластеров диапазон изменения параметра в формуле Русанова ΔK может также увеличиваться, что необходимо учитывать при практическом применении наночастиц.

2.3. Термодинамическое прогнозирование закономерностей плавления и затвердевания металлических наночастиц

Проблема понижения температуры плавления низкоразмерных объектов, включая сферические частицы и тонкие пленки, имеет многолетнюю историю. При этом теоретическое рассмотрение указанной проблемы было начато гораздо раньше, чем удалось экспериментально подтвердить данный эффект. Проблема размерной зависимости температуры плавления решалась с использованием различных термодинамических моделей. Предпринимались также многочисленные попытки построения микроскопических теорий. Однако термодинамический подход является наиболее удобным для сопоставления теоретических результатов с имеющимися экспериментальными данными. Действительно, микроскопические теории содержат параметры, которые не всегда определяются экспериментально, что затрудняет их проверку и, соответственно, ограничивает их применение при интерпретации экспериментальных данных.

Традиционно считается, что плавление наночастиц может быть адекватно описано одной из трех следующих теоретических моделей [317-319]: 1) модель гомогенного плавления (без жидкого слоя); 2) модель жидкой оболочки; 3) модель жидкого зародышеобразования и роста (с нестабильным слоем жидкости). Выбор модели влияет на значение параметра α в следующей обобщенной форме формулы Томсона [319]

$$T_m^*(R) = 1 - \frac{2\alpha}{\rho_s \Delta H_m^{(\infty)} R} \quad (2.53)$$

для приведенной температуры плавления наночастиц $T_m^*(R) = T_m / T_m^{(\infty)}$. Здесь ρ_s – плотность твердой объемной фазы, соответствующая материалу наночастицы, $\Delta H_m^{(\infty)}$ – удельная теплота плавления объемной фазы. Параметр α определяется принятой моделью плавления наночастиц. Для модели

гомогенного плавления $\alpha = \sigma_{sv} - \sigma_{lv}$, для модели плавления с жидкой оболочкой $\alpha = \sigma_{sl}$ и для модели нуклеации и роста жидкого слоя α изменяется в пределах от $1,5(\sigma_{sv} - \sigma_{lv})$ до σ_{sl} . Здесь σ_{ij} соответствующие поверхностные (σ_{sv} и σ_{lv}) или межфазное (σ_{sl}) натяжения. Индексы s, l и v соответствуют твердой, жидкой и газообразной фазам.

Задача о размерной зависимости температуры плавления сферической микрочастицы впервые решалась Павловым [320]. Из условия равенства химических потенциалов малых жидких и кристаллических сферических частиц радиусом R равной массы, находящихся в равновесии с собственным паром (модель тройной точки), получил соотношение:

$$T_m(R) = T_m^{(\infty)} \left(1 - \frac{3}{\Delta H^{(\infty)} R} \left[\sigma_s - \sigma_l \left(\frac{\rho_l}{\rho_s} \right)^{1/3} \right] \right). \quad (2.54)$$

Эта формула получена в рамках гомогенной модели плавления малого объекта.

Если рассматривать равновесие ядра твердой частицы со слоем расплава толщиной δ , а потом устремить δ к нулю, то размерная зависимость температуры плавления $T_m(r)$ малой частицы будет описываться формулой Томсона

$$\frac{T_m(R) - T_m^{(\infty)}}{T_m^{(\infty)}} = -\frac{2\sigma_{sl}v}{\Delta HR}, \quad (2.55)$$

где v – удельный объем. Детальный вывод формулы (2.55) и анализ связанных с этим выводом допущений представлены в работе [25]. Однако формула Томсона применительно к системе «твердая частица - расплав» противоречит исходному допущению о равновесии твердой частицы с окружающей средой, так как, согласно этой формуле, при нагревании системы малая частица должна расплавиться раньше, чем появится расплав массивного твердого тела. Кроме того, если в равновесных условиях наночастицу поместить внутрь массивного твердого тела, то правая часть

уравнения (2.55) становится положительной. Иными словами, температура затвердевания малой капли выше температуры плавления-затвердевания массивного твердого тела.

В работах [321-323], были получены соотношения для равновесной температуры плавления $T_m(r)$ твердых частиц и для частиц, покрытых слоем расплава толщиной δ (скин-слоя):

$$T_m(R) = T_m^{(\infty)} \left(1 - \frac{2}{\rho_s \Delta H^{(\infty)} R} \left[\sigma_s - \sigma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right] \right), \quad (2.56)$$

$$T_m(R) = T_m^{(\infty)} \left(1 - \frac{2}{\rho_s \Delta H^{(\infty)}} \left[\frac{\sigma_{sl}}{R - \delta} + \frac{\sigma_l}{R} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \right] \right). \quad (2.57)$$

ρ_l – плотность жидкой фазы. Экспериментальная проверка соотношения (2.57) затруднена, поскольку оно содержит два трудно определяемых параметра – σ_{sl} и δ . Однако ряд авторов [324, 325] использует данную модель при обработке результатов по плавлению островковых пленок. Альтернативная теория плавления нанообъектов, в которой толщина скин-слоя δ имеет простой физический смысл, позволяет учесть влияние гетерофазных флуктуаций на термодинамическое равновесие в системы твердых и жидких частиц равной массы. При таком рассмотрении процесс плавления носит случайный характер, а наиболее вероятная температура плавления частиц определяется соотношением (2.57). Другие варианты формулы Томсона рассмотрены в монографии [19].

В работах [326-328] для размерной зависимости температуры плавления было получено следующие соотношение:

$$T_m(R) = T_m^{(\infty)} \left(1 + \frac{\frac{2}{R} \left(\sigma_l (v_l - v_s) - \frac{5}{3} v_s \sigma_{sl} \right)}{\Delta H^{(\infty)} - \frac{2T_m^{(\infty)}}{R} \left[(v_l - v_s) \left(\frac{d\sigma_l}{dT} \right) - \frac{5}{3} v_s \left(\left(\frac{d\sigma_s}{dT} \right) - \left(\frac{d\sigma_l}{dT} \right) \right) \right]} \right), \quad (2.58)$$

где v_s, v_l – удельные объемы твердой и жидкой фаз соответственно.

В отличие от аналогов формулы Томсона (2.56) и (2.57), а также других приведенных в [19] вариантов, соотношение (2.58) учитывает температурные зависимости поверхностных натяжений твердой и жидкой фаз.

В работе [328] с использованием формулы (2.58) были рассчитаны и проанализированы размерные зависимости температуры плавления для алюминия, олова и меди. Данные для размерной зависимости поверхностного натяжения взяты из работ [329, 330]. Расчеты по формулам (2.56)-(2.58) проводились как с учетом, так и без учета размерных зависимостей поверхностных натяжений твердой и жидкой фаз, а также межфазного натяжения (см. рис. 2.9-2.10).

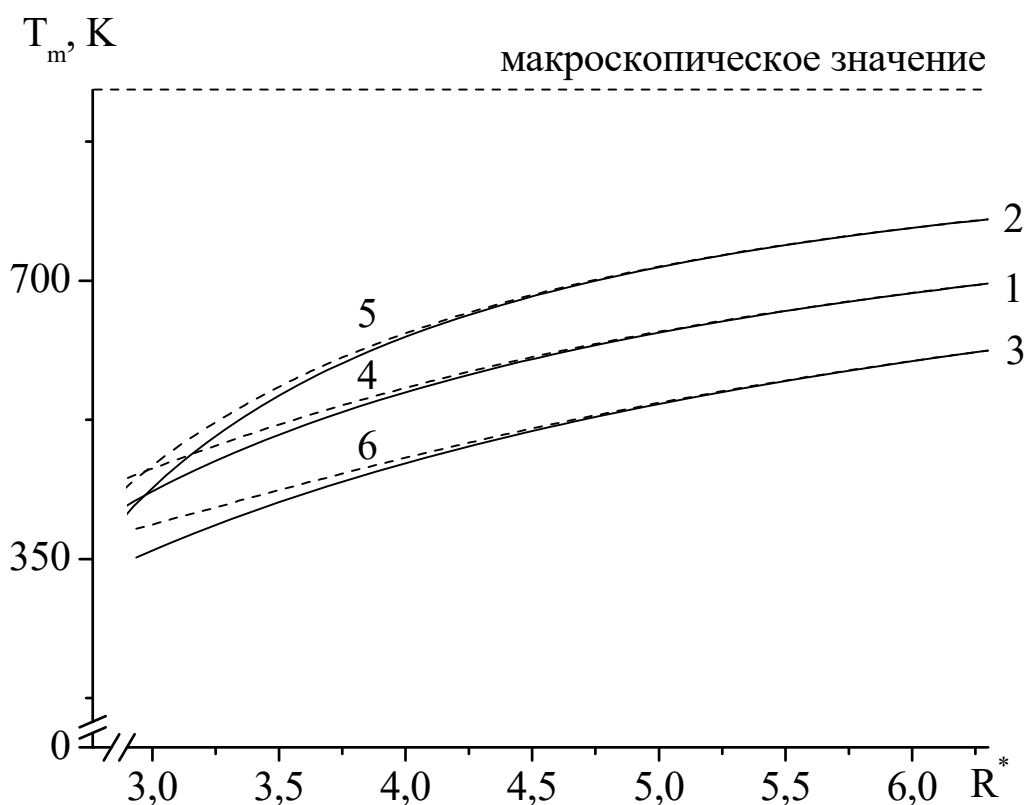


Рис. 2.9. Расчетные зависимости температуры плавления наночастиц алюминия по формулам (2.56)-(2.58) без учета (сплошные кривые 1,2,3 соответственно) и с учетом (пунктирные кривые 4,5,6 соответственно) размерной зависимости поверхностного натяжения твердой и жидкой фаз, а также межфазного натяжения. Здесь $R^* = R / a$, где a – эффективный диаметр атома.

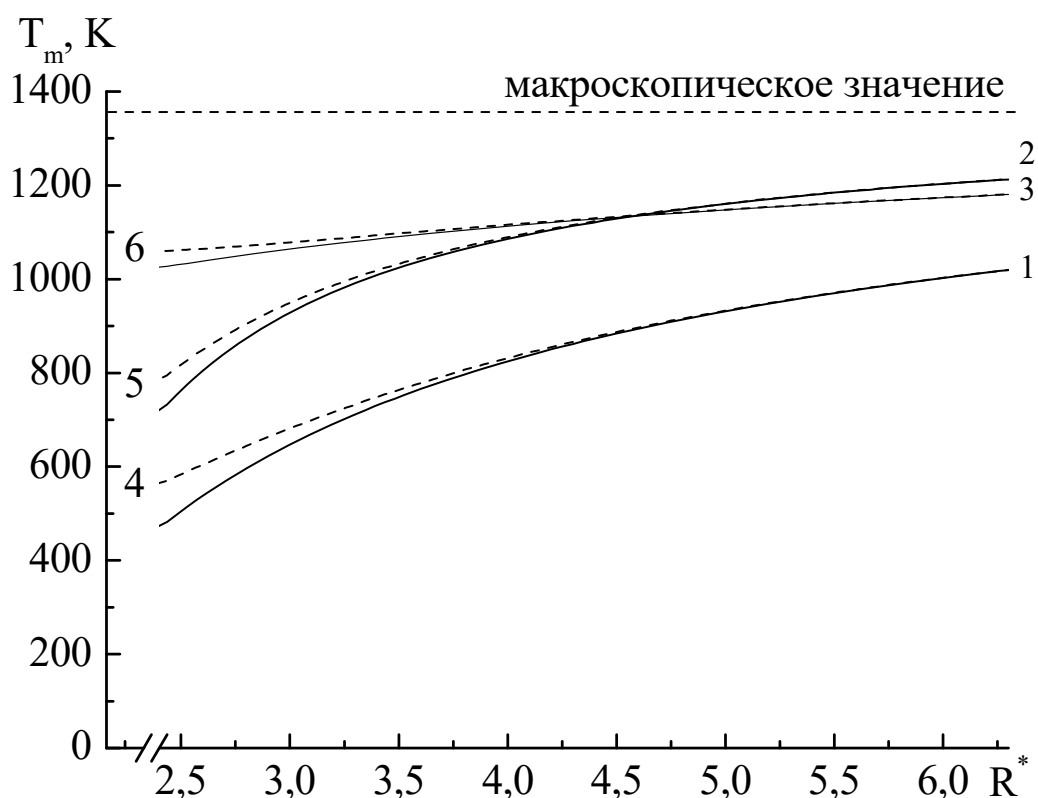


Рис. 2.10. Расчетные зависимости температуры плавления наночастиц меди по формулам (2.56)-(2.58) без учета (сплошные кривые 1,2,3 соответственно) и с учетом (пунктирные кривые 4,5,6 соответственно) размерной зависимости поверхностного натяжения твердой и жидкой фаз, а также межфазного натяжения.

Экспериментально уменьшение температуры плавления наночастиц алюминия и меди было установлено в работе [331]. На рис. 2.11 представлены размерные зависимости температуры плавления наночастиц олова, найденные по формулам (2.56)-(2.58), без учета размерных зависимостей поверхностного и межфазного натяжений. Как видно, экспериментальные данные, взятые из работы [332], находятся в хорошем согласии с расчетными значениями, полученными с помощью соотношения (2.58). При расчетах по формуле (2.58) вместо разности температурных производных $(d\sigma_s/dT) - (d\sigma_l/dT)$ использовали значение температурной производной для межфазного натяжения $(d\sigma_{sl}/dT) = 102,9 \cdot 10^{-6} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, значение которой было взято из работы [332]. Необходимо также отметить, что для наночастиц алюминия расчетные значения с использованием

соотношения (2.58) также лучше согласуются с экспериментальными данными [333], чем зависимости, полученные по формулам (2.56)-(2.57). Величины, входящие в расчетные формулы (2.56)-(2.58), представлены в Таблице 2.13.

Таблица 2.13. Экспериментальные значения физических величин, используемые при расчетах по формулам (2.56)-(2.58).

Вещество	$T_m^{(\infty)}$ К	$a, 10^{-10}$ м	$\Delta H_m^{(\infty)}$, Дж·моль ⁻¹	σ_s , Дж·м ⁻²	σ_l , Дж·м ⁻²
<i>Al</i>	934 [334]	2,560	10700 [334]	1,140 [255]	0,915 [255]
<i>Cu</i>	1358 [334]	2,335	13050 [334]	1,720 [255]	1,354 [255]
<i>Sn</i>	505 [255]	3,160	7080 [255]	0,673 [335]	0,544 [335]
Вещество	$\frac{d\sigma_s}{dT}$, 10 ⁻⁶ Дж·м ⁻² ·К ⁻¹	$\frac{d\sigma_l}{dT}$, 10 ⁻⁶ Дж·м ⁻² ·К ⁻¹	$\rho_s \cdot 10^{-5}$, моль·м ⁻³	$\rho_l \cdot 10^{-5}$, моль·м ⁻³	σ_{sl} , Дж·м ⁻²
<i>Al</i>	-53,4 [266, 336]	-150,0 [255]	0,926 [334]	0,894 [334]	0,217 [337]
<i>Cu</i>	-67,0 [266, 336]	-240,0 [255]	1,320 [334]	1,250 [334]	0,177 [338]
<i>Sn</i>	-25,9 ⁴ [266]	-76,7 [255]	0,605 [255]	0,588 [255]	0,062 [20]

Из результатов проведенного исследования следует, что учет неравновесного характера и метастабильности системы «кристаллическое ядро – оболочка расплава» приводит к улучшению согласия с экспериментом

⁴ Оценка произведена на основе соотношения, полученного для температурной производной ($d\sigma_s/dT$) в работе [335] с параметрами $\alpha = 1,54$ и $r_0 = 3,16 \cdot 10^{-10}$ м.

расчетных значений температуры плавления нанокристаллов по сравнению с классической формулой Томсона (2.55). Кроме того, как отмечалось ранее [326-328], метастабильность не является причиной нелинейности зависимости $T_m(R^{-1})$. Дополнительными факторами нелинейности функции $T_m(R^{-1})$ могут служить как температурная и размерная зависимости $\sigma_s, \sigma_l, \sigma_{sl}$, так и наличие оболочки расплава некоторой конечной толщины для того, чтобы эксперимент мог зафиксировать начальную стадию плавления кристаллической частицы.

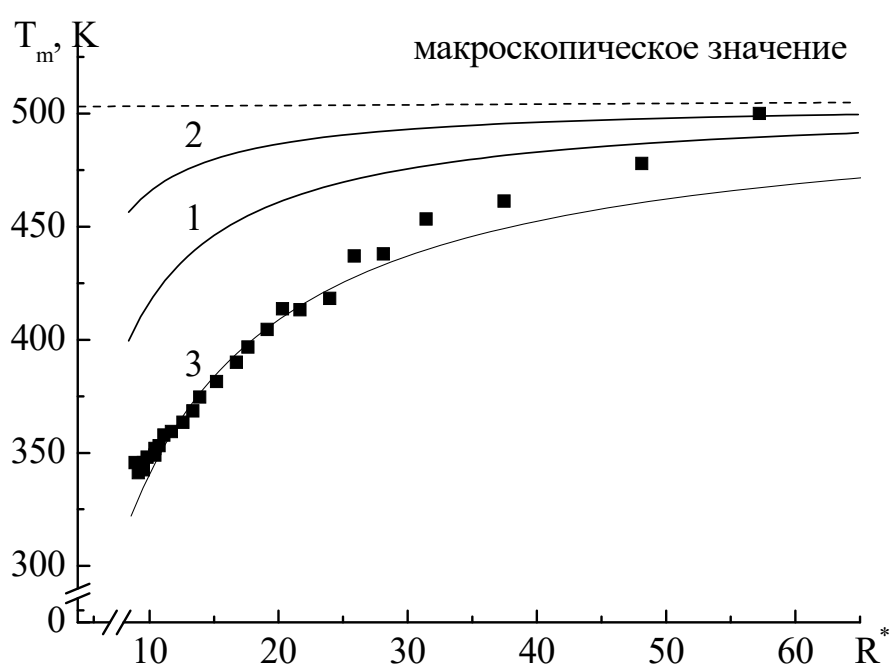


Рис. 2.11. Расчетные зависимости температуры плавления наночастиц олова по формулам (2.56)-(2.58) (кривые 1-3) без учета размерной зависимости поверхностного натяжения твердой и жидкой фаз, а также межфазного натяжения (точками обозначены экспериментальные данные, взятые из работы [332]).

Обычно экспериментальные зависимости для температуры плавления малых объектов T_m представляют в виде зависимости T_m от обратного радиуса наночастицы R^{-1} . Во-первых, это связано с тем, что как обобщенная формула Томсона (2,53), так и ее традиционный вариант (2.55) предсказывает линейную зависимость $T_m(R^{-1})$. Во-вторых, как будет показано ниже,

имеющиеся экспериментальные данные также предсказывают линейную или близкую к линейной зависимость $T_m(R^{-1})$.

Скрипов и Коверда [339] особое внимание уделяют отклонению зависимости $T_m(R^{-1})$ от линейной, т.е. более быстрому падению T_m при больших значениях R^{-1} , т.е. при малых R (см. рис. 2.12).

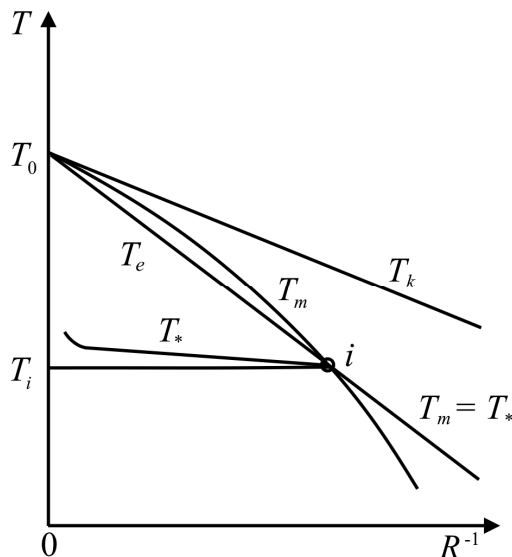


Рис. 2.12. Зависимость температуры плавления T_m и кристаллизации T_* от кривизны поверхности частицы: T_k – температура границы кинетической устойчивости кристаллической частицы, T_e – температура, при которой равны энергетические барьеры $W_m = W_*$, T_i – температура, при которой размерные зависимости температур плавления T_m и кристаллизации T_* пересекаются (обозначения [339]).

Эти авторы объясняют такое поведение зависимости $T_m(R^{-1})$ гетерофазными флуктуациями. С одной стороны, выпуклый характер кривой $T_m(R^{-1})$ отчасти подтверждается некоторыми экспериментальными результатами для наночастиц олова [323, 340] и алюминия (на примере островковых пленок) [341]. В качестве примера экспериментальные данные для алюминия представлены на рис. 2.13.

С другой стороны, экспериментальные результаты Вронского [322] нелинейность рассматриваемой зависимости для наночастиц олова отчетливо

не демонстрируют. Следует также отметить, что по виду зависимости $T_m(R)$ затруднительно сделать вывод об отклонении характера зависимости $T_m(R^{-1})$ от линейной, т.е. о ее выпуклой или вогнутой форме.

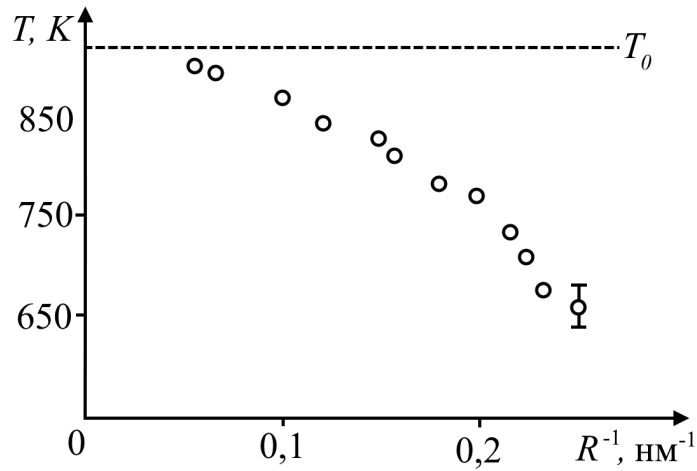


Рис. 2.13. Зависимость температуры плавления наночастиц алюминия от размера. Пунктиром показана макроскопическая температура плавления алюминия T_0 .

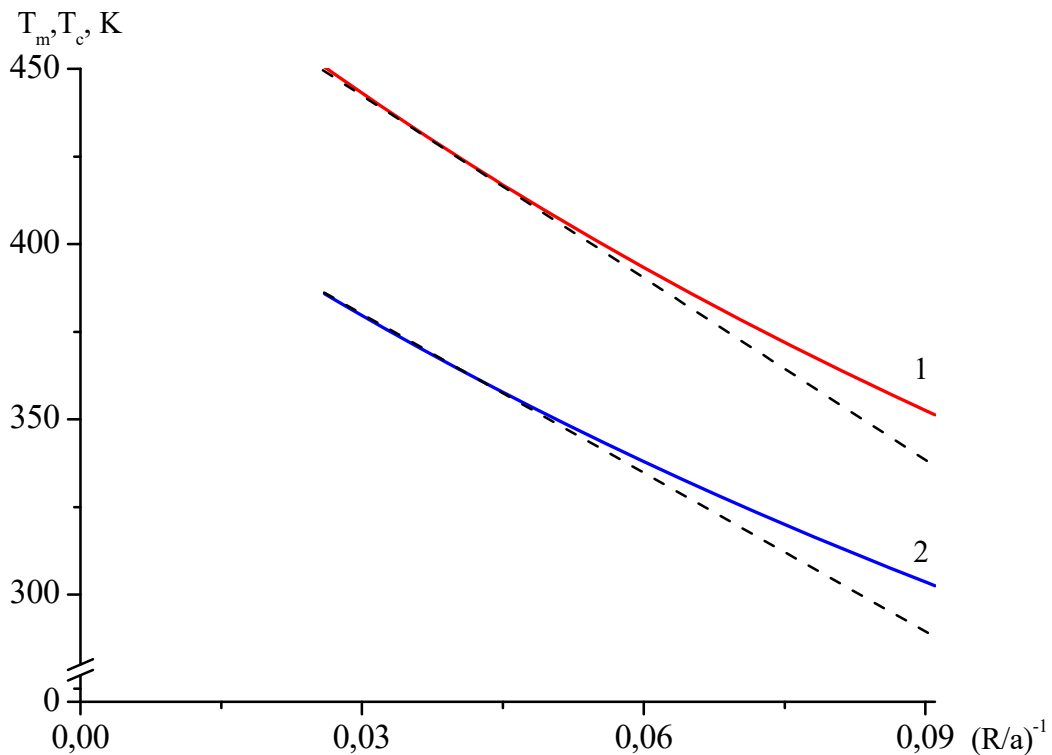


Рис. 2.14. Размерные зависимости температуры плавления (кривая 1) и температуры кристаллизации (кривая 2 – отвечает наличию жидкого поверхностного слоя в 2 нм) для наночастиц олова. Пунктиром показан ход линейной зависимости.

Если от расчетных зависимостей $T_m(R)$, представленных выше, перейти к зависимостям $T_m(R^{-1})$, то они будут вогнутыми, а не выпуклыми. В качестве примера на рис. 2.14 представлены зависимости $T_m(R^{-1})$ для наночастиц олова. Такой же характер отклонения от линейности демонстрируют экспериментальные данные по размерным зависимостям температуры плавления тонких пленок [342], нанопроволок [343] индия, а также наночастиц свинца [344].

Теоретические результаты по зависимости температуры плавления пленок от их толщины h представлены в работах [345, 346]. В частности, было получено аналитическое соотношение для температуры плавления

$$\frac{\Delta T_m}{T_m^{(\infty)}} = \frac{1}{\rho_l^{(\infty)} \Delta H_m^{(\infty)} h} \left[2(\sigma_s - \sigma_l) + \sigma_l \cos \theta_e \left(1 - \frac{\rho_s^{(\infty)}}{\rho_l^{(\infty)}} \right) \right]. \quad (2.59)$$

Формула (2.59) также предсказывает уменьшение величины ΔT_m при $\rho_s^{(\infty)} > \rho_l^{(\infty)}$ и увеличение указанной величины для пленок, представленных аномальными веществами $\rho_s^{(\infty)} < \rho_l^{(\infty)}$. Следует также отметить, что зависимость (2.59) указывает на наличие взаимосвязи между размерной зависимостью температуры плавления и условиями смачивания подложки расплавом (θ_e – равновесный краевой угол смачивания), отвечающим веществу пленки. Нелинейность зависимости $\Delta T_m(h^{-1})$, описываемой соотношением (2.59), будет обусловлена соответствующими размерными эффектами для поверхностного натяжения подложки и расплава, а также теплоты плавления. Таким образом, имеющиеся экспериментальные и теоретические результаты, связанные с нелинейностью зависимости $T_m(R^{-1})$ и $T_m(h^{-1})$, являются в значительной степени дискуссионными и противоречивыми. Однако, исходя из наших результатов и результатов других авторов, можно сделать вывод, что рассматриваемые отклонения от линейности не являются существенными, т.е. в первом приближении выполняется обобщенная формула Томсона (2.55), хотя коэффициент

наклона зависимости $T_m(R^{-1})$ может заметно отличаться от предсказываемого исходным вариантом формулы Томсона (2.53). В докторской диссертации [347], как и в монографии [339], особо подчеркивается, что учет некоторых факторов, включая размерную зависимость теплоты плавления, приводит к нелинейности зависимости $T_m(R^{-1})$. В диссертации [347] представлены только зависимости $T_m(R)$ для наночастиц некоторых металлов. Можно показать, что если эти данные пересчитать на зависимости $T_m(R^{-1})$, то они будут практически линейными. В качестве примера на рис. 2.15 представлена размерная зависимость для наночастиц золота [347].

Применительно к наноразмерным объектам понятия кристаллизации и температуры кристаллизации являются более дискуссионными, чем понятия плавления и температуры плавления. В связи с этим некоторые авторы используют термины «кристаллизация» и «температура кристаллизации» [173, 184]. Другие же авторы предпочитают использовать термины «затвердевание» и «температуры затвердевания» [155, 174]. Согласно [339], температура кристаллизации T_c , как и температура плавления T_m , уменьшается с уменьшением размера наночастиц. Вместе с тем, в [339] также отмечается, что зависимость T_m – эффект термодинамический, а размерная зависимость T_c – кинетический. Соответственно коэффициент наклона зависимости $T_c(R^{-1})$ должен быть гораздо меньшим, чем коэффициент наклона зависимости $T_m(R^{-1})$.

Однако, даже если принять сделанный в [339] вывод о том, что размерная зависимость температуры кристаллизации является кинетическим эффектом, термодинамические функции, включая энергию Гельмгольца F и энергию Гиббса G , могут быть записаны и для неравновесных состояний. Подход, связанный с рассмотрением «энергетического сдвига» ΔF между ΔF_c и ΔF_l энергий Гиббса в кристаллическом (индекс c) и жидком

(индекс l) состояниях предложен в работе [348] (величины ΔF_c и ΔF_l определяются по отношению к соответствующим значениям энергии Гельмгольца, отвечающим плоской границе раздела).

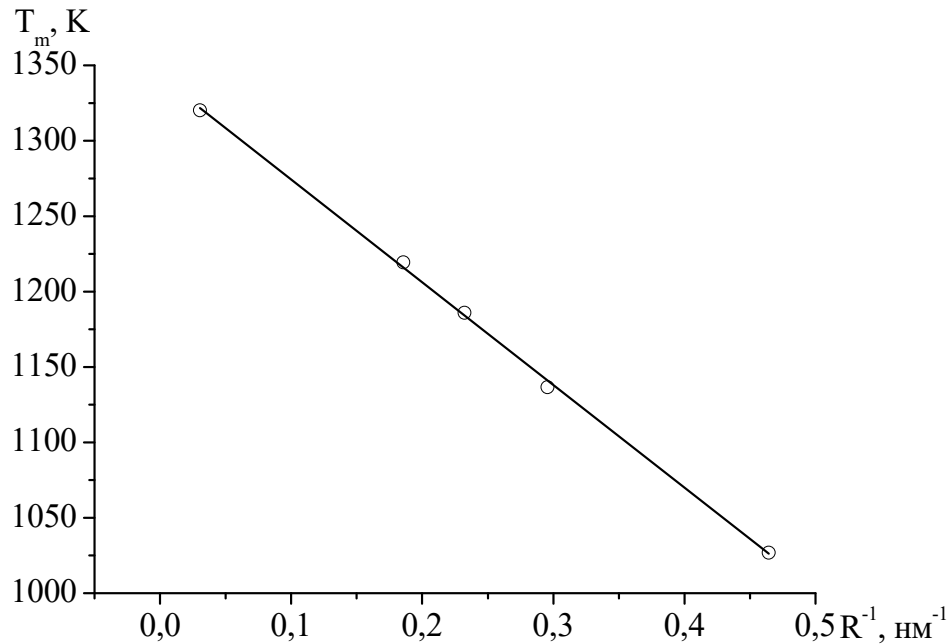


Рис. 2.15. Расчетная зависимость температуры плавления наночастиц золота от размера [347]. Прямая – линейная аппроксимация.

В свою очередь, разность энергий Гельмгольца ΔF связана с разностью ΔT температур плавления и кристаллизации соотношением

$$\Delta F = \rho \Delta H_m^{(\infty)} \Delta T / T_m^{(\infty)}. \quad (2.60)$$

В [348] кинетика процессов плавления и кристаллизации изучались на примере нанокристаллов $CuCl$ размером 1-30 нм в стекле.

В данном разделе диссертационной работы, следуя [349] и [350], подход, предложенный Валовым и Лейманом [348] развит и апробирован на примере металлических наночастиц. Согласно [348] из соотношения (2.60) следует, что для наночастиц можно получить следующую формулу для разности ΔT между температурами плавления и кристаллизации

$$\Delta T = \frac{[\sigma_c(r) - \sigma_m(r)] S}{V \rho \Delta H_m^{(\infty)}} T_m^{(\infty)}. \quad (2.61)$$

Здесь за объем V следует принять объем V_s эффективного поверхностного

слоя толщиной δ , изменение в свободной энергии которого компенсируют работу образования кристаллической поверхности, т.е. $V_s = S\delta$. Данное соотношение отвечает завершению процесса кристаллизации. Именно поэтому в нем фигурирует разность между поверхностными натяжениями твердой фазы и соответствующего расплава.

Для наночастиц олова и меди результаты расчетов размерных зависимостей T_m по формуле (2.58) и T_c по формуле

$$T_c(R) = T_m(R) \left(1 - \frac{v_s [\sigma_s(R) - \sigma_l(R)]}{\Delta H_m^{(\infty)} \delta} \right), \quad (2.62)$$

вытекающей из соотношения (2.6), представлены на рис. 2.16. Величины, входящие в расчетные формулы представлены в Таблице 2.13.

Как и предполагалось в [339], зависимость $T_c(R)$ выражена гораздо слабее, чем $T_m(R)$. Для анализа влияния параметра δ на вид размерных зависимостей температуры кристаллизации для олова и меди были построены пространственные зависимости вида $T_c(R, \delta)$ (см. рис. 2.17). Установлено, что для наночастиц алюминия и олова профиль зависимости $T_c(R, \delta)$ представляет собой своего рода трансляцию зависимости $T_c(R)$. Таким образом, влияние параметра δ сводится фактически лишь к некоторому параллельному переносу, в то время как для наночастиц меди характер зависимости $T_c(R, \delta)$ более сложен. В данном случае параметр δ является своего рода управляющим, а при переходе от малых размеров частиц и малой толщины скин-слоя наблюдается более резкий рост температуры кристаллизации, чем для наночастиц олова. Возможно данный эффект может быть связан с тем, что у меди выше макроскопическое значение температуры плавления, чем у олова. Отметим также, что с учетом экспериментальных данных о характерной величине скин-слоя [20] нами использовалось следующее предельное значение: $\delta_{\text{Cu}}^{\text{max}} \sim 3,5$ нм и $\delta_{\text{Sn}}^{\text{max}} \sim 4,7$ нм. Очевидно, что физический смысл имеют лишь те точки

зависимостей $T_c(R, \delta)$ для которых выполняется условие $R > \delta$.

Кроме того, в целях проверки подхода по оценке размерной зависимости температуры кристаллизации на основе соотношения (2.62) также воспользовались соотношением [351]

$$T_c(R) = T_m(R) - \Delta T(R), \quad (2.63)$$

где $\Delta T(R)$ – размерная зависимость температуры переохлаждения («undercooling temperature»), которая определяется через размерную зависимость теплоты (энтальпии) плавления. Такая методика применена нами в [349, 350] и будет изложена более подробно при рассмотрении размерных зависимостей теплот (энтальпий) плавления в главе 4.

На рис. 2.16 а представлены в сравнении размерные зависимости температуры кристаллизации, полученные на основе приближения (2.62) (кривые 1, 2) и приближения (2.63) (кривые 3, 4). Поверхностный слой для рассматриваемых объектов составляет 1 и 2 нм соответственно. Анализ показывает, что в целом зависимости, полученные с использованием различных приближений, достаточно хорошо согласуются. Однако для приближения (2.63) зависимость от величины скин-слоя слабо выражена и проявляется лишь при достаточно малых размерах, что ставит под сомнение целесообразность его применения. При этом важно отметить, что в рамках приближения (2.63) определяющее влияние на вид размерной зависимости $T_m(R)$ оказывает именно размерная зависимость $\Delta H_m(R)$, в соотношении для которой входит величина скин-слоя и критический радиус R_0 , определяющий размер частицы, состоящей только из поверхностных атомов:

$$\frac{H(R)}{\Delta H_m^{(\infty)}} = \frac{T_m(R)}{T_m^{(\infty)}} \left[1 - \frac{1}{(R + \delta) / R_0 - 1} \right]. \quad (2.64)$$

Таким образом, можно заключить, что, с одной стороны, имеющиеся теоретические соотношения для связи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц всегда предсказывают, что $T_m(R) \sim T_c(R)$, с другой стороны, $T_c(R) \sim \delta^{-1}$.

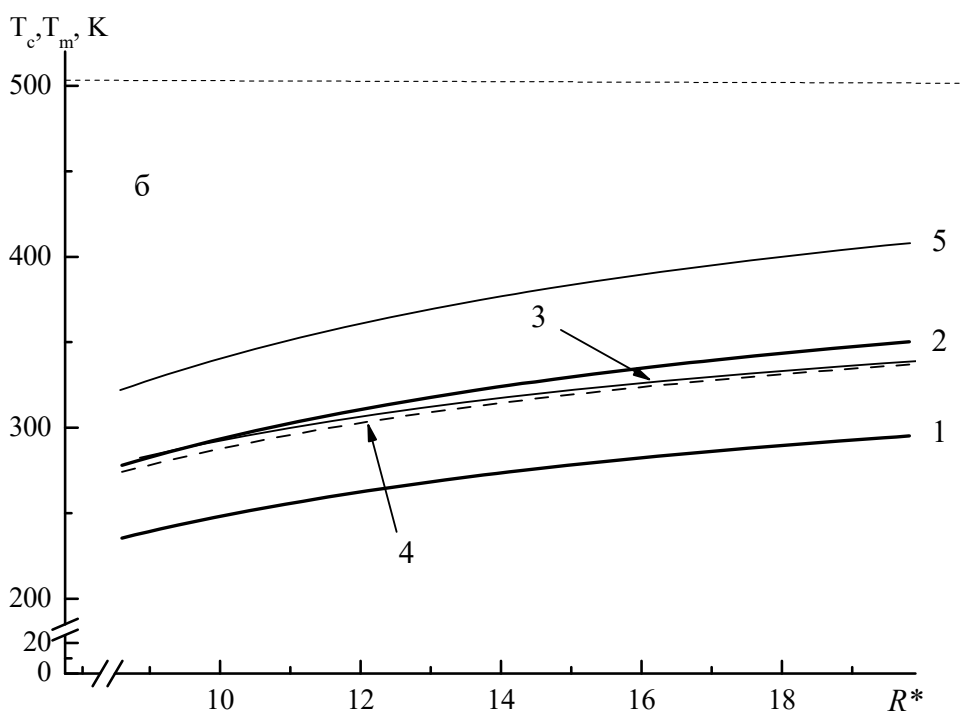
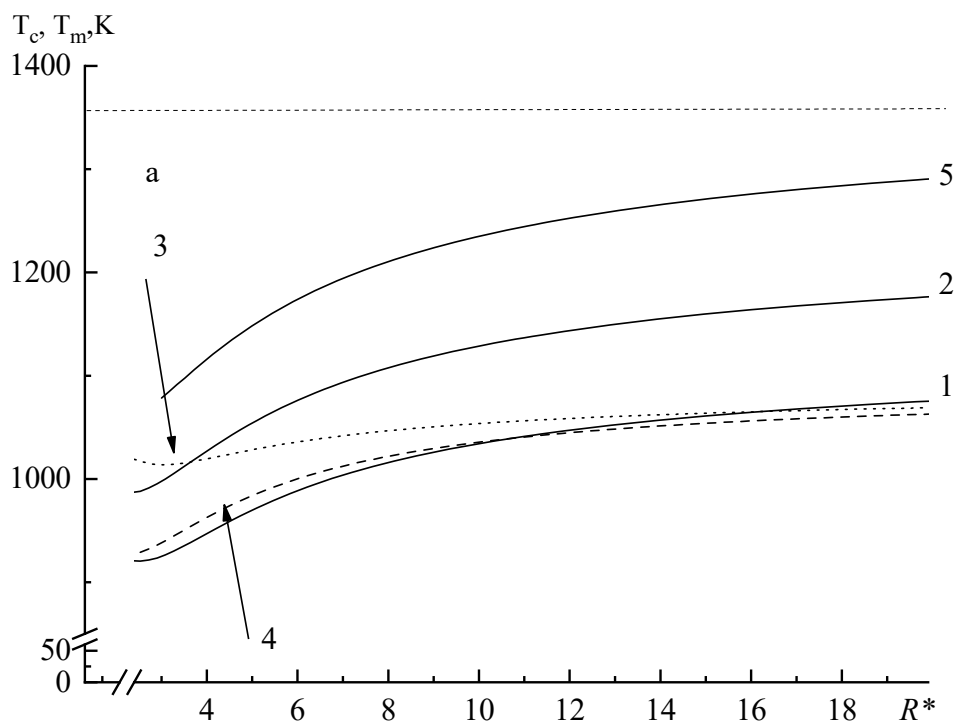


Рис. 2.16. Размерные зависимости температуры кристаллизации меди (а) и олова (б) $T_c(R^* = R/a)$, полученные на основе приближения (2.62) (кривые 1, 2) и приближения (2.63) (кривые 3, 4) поверхностный слой для рассматриваемых объектов составляет 1 и 2 нм соответственно, кривая 5 – размерная зависимость температуры плавления $T_m(R^* = R/a)$, найденная согласно (2.58). Горизонтальным пунктиром обозначено макроскопическое значение температуры кристаллизации.

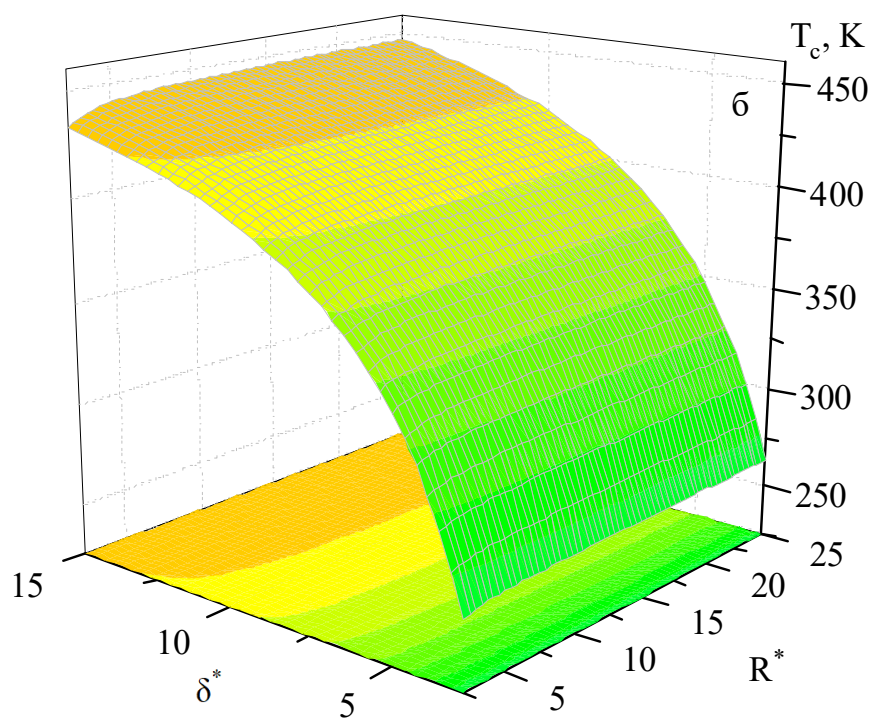
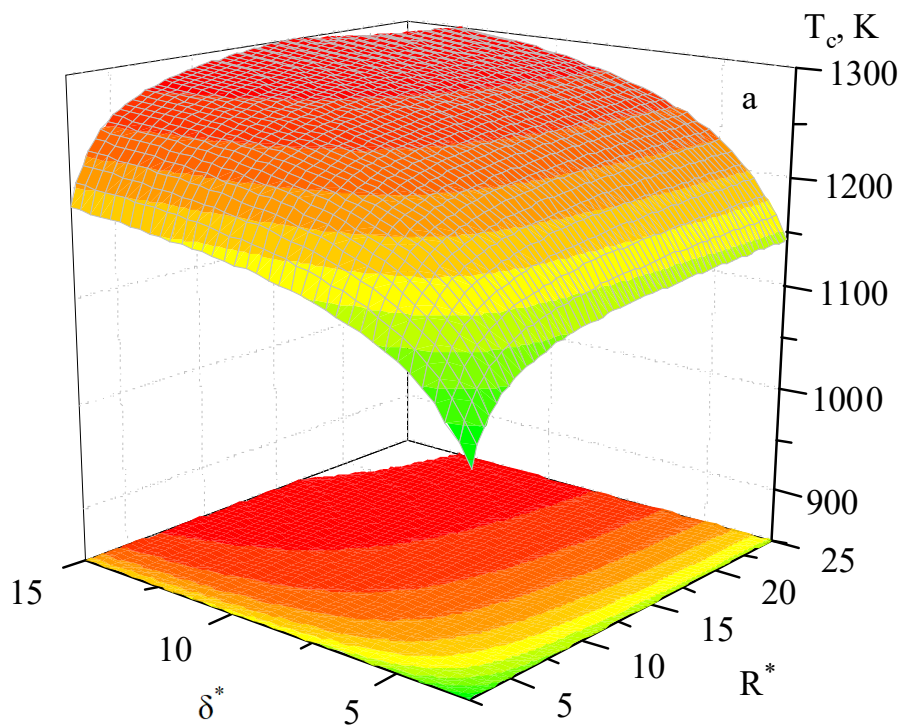


Рис. 2.17. Размерная зависимость температуры кристаллизации $T_c(R^* = R/a, \delta^*)$ наночастиц меди (а) и олова (б) при различных значениях приведенной толщины скин-слоя $\delta^* = \delta/a$.

Анализ полученных размерных зависимостей для температуры кристаллизации наночастиц металлов свидетельствует о том, что допущение

о наличие скин-слоя («шубы») толщиной в пределах 3-4 нм в рамках термодинамического рассмотрения приводит к тому же выводу о слабо выраженной размерной зависимости температуры кристаллизации, как и концепция [339], исходящая из того, что размерная зависимость температуры кристаллизации в основном обуславливается кинетическими эффектами. Кроме того, представленные на рис. 2.16 а теоретические результаты для размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации имеют тенденции к слиянию при малых размерах наночастиц, что согласуется с предсказаниями, сделанными в [339]. Вместе с тем, необходимо отметить, что при переходе к макроскопическим размерам кривые плавления и кристаллизации должны сливаться.

Таким образом, полученные результаты подтверждают правомерность термодинамического рассмотрения проблемы взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц. При этом остается ряд открытых вопросов, связанных с интерпретацией размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц. С одной стороны, полученные в данной работе результаты согласуются с экспериментальными результатами, представленными в работах [344, 351], которые свидетельствуют о наличии точки пересечения кривой плавления $T_m(R)$ и кривой кристаллизации $T_c(R)$ в области малых размеров (по нашим оценкам, точка пересечения лежит в диапазоне размеров порядка 0,5-0,8 нм). С другой стороны, остается не вполне ясным, почему ни экспериментальные данные [155, 352], ни результаты компьютерных экспериментов [184, 344], выполненных ранее, не обнаруживают ярко выраженную тенденцию к слиянию кривых плавления и кристаллизации в области больших размеров частиц, т.е. в пределе при $R \rightarrow \infty$. По-видимому, предельное значение температур плавления и кристаллизации T_m^∞ должно достигаться в области гораздо больших размеров, чем те, которые доступны в лабораторных и компьютерных экспериментах. Однако в ряде работ, в частности в [344], утверждается, что

даже в «макроскопическом пределе» существует ненулевое значение величины температуры переохлаждения, определяемое по формуле (2.65). Считаю, что при некотором критическом размере, отвечающем макроскопическому случаю, кривые размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации должны сливаться скачком. При этом согласно [20], обусловленное размерным эффектом заметное понижение температуры плавления и кристаллизации наблюдается, когда размер нанокластеров становится меньше 10 нм.

В заключении отметим, что даже в самых последних работах по изучению плавления и кристаллизации наночастиц олова [119] с использованием специального детектора сканирующего просвечивающего электронного микроскопа – широкоугольного кругового детектора темного поля высокого разрешения (high resolution high-angle annular dark-field (HAADF) in a scanning transmission electron microscope (STEM)) приведено лишь качественное визуальное описание процессов, количественные оценки, в частности размерные зависимости температур плавления и кристаллизации не приводятся. Однако, авторы [119] получили ряд важных результатов, которые подтверждаются, теоретическими подходами, описанными выше. Так авторы [119] экспериментально установили гистерезис температур плавления и кристаллизации для наночастиц олова размером 45 нм, величина которого составила $(T_m - T_c)/T_m \sim 0,25$ (при такой оценке величина T_m берется в К). Кроме того, экспериментально подтвержден факт предплавления для наночастиц олова, т.е. наличия поверхностного жидкого слоя: при размере частицы 47 нм, при изменении температуры в диапазоне 200-224°C толщина жидкого поверхностного слоя изменялась от 0,4 нм до 4,5 нм. При температуре 224,5°C частица полностью расплавлялась.

2.4. Выводы к главе 2:

1. С использованием ТТВ и атомистического моделирования показано, что для эквимолекулярной разделяющей поверхности удельная полная поверхностная энергия ε и удельная свободная поверхностная энергия σ уменьшаются с уменьшением радиуса малого объекта R . При малых размерах величины ε и σ следуют линейной зависимости от R , что согласуется с линейной формулой Русанова, полученной ранее для поверхности натяжения.

2. Сделан вывод о том, что размерную зависимость удельной свободной поверхностной энергии σ можно аппроксимировать двумя линейными участками как для нанокапель, так и для нанокристаллов. Такая аппроксимация упрощает термодинамическое рассмотрение малых объектов, включая прогнозирование их стабильности.

3. Проведены теоретические оценки коэффициента пропорциональности K_σ между σ и R . Впервые проведен более детальный, чем это делалось ранее, анализ имеющихся экспериментальных данных по скорости испарения металлических нанокапель и твердых металлических наночастиц, а также по скорости усадки вакансионных пор. На основе результатов проведенного анализа получены более надежные оценки параметра K_σ , чем это делалось ранее Витолем в работе [268]. Определены доверительные интервалы для параметра K_σ , которые согласуются со всеми проведенными ранее оценками данного параметра.

4. Из условия устойчивости термодинамического равновесия, отвечающего положительности второй вариации энергии Гельмгольца, получено и проанализировано условие механической стабильности малого объекта, т.е. стабильности по отношению к спонтанному распаду, обусловленному флуктуациями объема частицы. С использованием полученных ранее оценок параметра K_σ проведены оценки критерия

механической стабильности для молекулярных и металлических наночастиц. Установлено, что в большинстве случаев этот критерий выполняется.

5. Проанализировано влияние внешнего давления на механическую стабильность наночастиц. Показано, что внешнее давление выступает в роли фактора, стабилизирующего малые объекты.

6. Получено и проанализировано термодинамическое соотношение для размерной зависимости температуры плавления наночастиц $T_m(R)$, отвечающее модели плавления с жидкой оболочкой. В отличие от имеющихся аналогов это соотношение учитывает температурные зависимости поверхностных натяжений и межфазного натяжения на границе между твердым телом и расплавом. Кроме того, при расчетах учтен вклад размерных зависимостей поверхностных натяжений твердой и жидкой фазы. Полученное соотношение предсказывает уменьшение температуры плавления с уменьшением размера малого объекта.

7. Установлено, что при малых радиусах R зависимость T_m от обратного радиуса R^{-1} демонстрирует отклонение от линейности. Однако, данный эффект не является выраженным, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными.

8. В рамках термодинамического подхода рассмотрена и проанализирована взаимосвязь между температурой плавления наночастиц T_m и температурой кристаллизации T_c . Показано, что размерная зависимость T_c является менее выраженной, чем размерная зависимость T_m , что согласуется как с имеющимися с экспериментальными данными, так с теоретическими предсказаниями Скрипова и Коверды [339], которые исходили из кинетической модели процесса кристаллизации наночастиц.

9. Таким образом, термодинамический подход является важным этапом реализации комплексного подхода к изучению структурных превращений в металлических наночастицах.

Глава 3. Методы и подходы к атомистическому моделированию металлических наночастиц

3.1. Проблема выбора силового поля

а) о применении парного потенциала к металлическим наночастицам

Еще в начале XXI века в научной литературе активно описывалось применение парного потенциала для металлических наночастиц. Наиболее широко для описания взаимодействий неполярных сферически симметричных молекул используется потенциал Леннард-Джонса

$$\Phi(r_{12}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{a}{r_{12}} \right)^{12} - \left(\frac{a}{r_{12}} \right)^6 \right], \quad (3.1)$$

где r_{12} – межмолекулярное расстояние, a – эффективный размер атома (молекулы), а ε – энергетический параметр (глубина потенциальной ямы). Например, в работе Белова отмечалось [354], что при адекватном выборе параметров потенциал Леннард-Джонса дает вполне адекватные результаты даже при температурах и давлениях, отвечающих состоянию вещества в экстремальных условиях. Вместе с тем, уже в начале XXI века в литературе, в частности, в работе Смирнова [355] и монографии Лахно [303], высказывается мнение о том, что потенциал Леннард-Джонса не вполне адекватно описывает межатомное взаимодействие в жидкостях и молекулярных кристаллах, даже в сжиженных инертных газах, которые наиболее адекватно соответствуют модели простого флюида.

С другой стороны, в отдельных работах применяли и применяют альтернативные парные потенциалы, например, потенциал Морзе [355]

$$\Phi(r) = \varepsilon \left\{ \exp[2\alpha(r - r_c)] - 2 \exp[\alpha(r - r_c)] \right\}, \quad (3.2)$$

который позволяет изменять соотношение между короткодействующей и дальнедействующей частями. Здесь r_c – расстояние, отвечающее минимуму потенциала $\Phi(r)$, α – постоянная Морзе. В работе [355] r_c отождествляется с равновесным расстоянием между ближайшими соседями в кристалле. Так согласно [355], чтобы получить адекватную величину удельной энергии сублимации кристалла и расстояния между ближайшими соседями,

постоянную Морзе следует находить из соотношения $\alpha r_c = 8 \pm 1$.

Несмотря на то, что формулы (3.1) и (3.2) представляют собой простейшие варианты парного потенциала, даже в научных статьях последних лет, опубликованных в достаточно престижных изданиях, авторы [356-359] применяют потенциалы Леннард-Джонса и Морзе к исследованию свойств наночастиц. В частности, для описания металлических систем (ГЦК металлов) потенциал Морзе с учетом взаимодействия пяти координационных сфер использовался Старостенковым и его соавторами [360]. В главе 2 описан подход, примененный нами в [251], для наночастиц алюминия для оценки размерной зависимости поверхностного натяжения с использованием потенциала Шиффа [256], отличительной особенностью которого являются крупномасштабные осцилляции, обусловленные ион-электрон-ионным взаимодействием в металлических расплавах.

В ряде случаев, например, когда термодинамические и иные характеристики объемных фаз металлов и малых частиц описываются в континуальном приближении, применение эффективного парного потенциала межатомного взаимодействия вполне возможно, и такие подходы также находили дальнейшее развитие. В качестве примера можно отметить парный потенциал для алюминия, предложенный Шоммерсом [361-363]. Этот потенциал разработан на основе комбинации теории псевдопотенциала с феноменологическим подходом и концепцией эффективного парного потенциала для повышения точности и расширения области применимости, в том числе для применения к поверхностям и наноструктурам. Для описания прямого взаимодействия между ионами используется потенциал, который получается добавлением к кулоновскому члену Z^*e^2/r дополнительного слагаемого, отвечающего взаимодействию ван-дер-ваальсовского типа:

$$f(r) = -\alpha_1 r^{-6} - 2Z^* \alpha_2 r^{-4}. \quad (3.3)$$

Здесь e – величина элементарного заряда, r – межатомное расстояние, Z^* – эффективная валентность металла, при этом отклонение Z^* от валентности Z

для большинства жидких металлов составляет не более 10% [364], α_1, α_2 – постоянные. Функция (3.3) описывает диполь-дипольное и монополь-дипольное взаимодействия, появляющиеся из-за конечной протяженности ионных остовов. В [365] потенциал Шоммерса был апробирован для исследования удельной свободной поверхностной энергии наночастиц Al .

Однако к настоящему времени при описании межатомных взаимодействий в металлических системах парные потенциалы практически не используются. Дело в том, что можно подобрать параметры парного потенциала для адекватного описания энергетических характеристик, например, энергии связи, но эти параметры не будут адекватно воспроизводить упругие константы и другие свойства. Кроме того, при атомистическом моделировании потенциал Леннарда-Джонса будет предсказывать ГЦК структуру, хотя для металлов могут быть характерны и иные структуры, включая ГЦК и ОЦК. Учитывая это, еще в 90-х гг. XX века сложился некий стандарт, предполагающий, что адекватный потенциал межатомного взаимодействия и адекватная параметризация должны предсказывать структуру металла, его энергетические и упругие характеристики. В частности, такого рода методология использована в работе [273], где конкретно отмечалось, что использование парных потенциалов приводит к неверным значениям некоторых упругих постоянных металлов, а также величин энергии образования дефектов и энергии когезии.

б) потенциал сильной связи

В настоящее время исследователи активно публикуют работы, посвященные проблеме выбора потенциала для описания металлических наночастиц, а также проблеме восстановления металлического потенциала, т.е. подбору параметров к определенной аналитической форме [366, 367]. Наиболее часто для описания взаимодействия атомов в настоящее время используется многочастичный потенциал сильной связи (ПСС) и его модификации [273, 368-370]. В диссертации [186] ПСС применен к изучению процессов структурообразования нанокластеров никеля и меди. Также в [186]

описываются результаты сравнения с экспериментальными данными при оценке свойств точечных дефектов для ряда ГЦК (*Cu, Ni, Au, Ag, Pt*) и ГПУ (*Co, Zr*) металлов, вида фотонного спектра, а также ряда физических характеристик (температуры плавления, теплоты перехода, теплоемкости, коэффициента теплового расширения, константы Грюнайзена и т.д.) при использовании потенциала ПСС [273]. В дальнейшем апробация ПСС была также проведена в работах [187-192]. Кроме того, как было показано в [368], данный потенциал адекватно воспроизводит свойства поверхностных слоев металлов, т.е. данное обстоятельство позволяет утверждать об адекватности выбора данного потенциала для металлических наночастиц. Так, ПСС предсказывает адекватные значения энергии когезии, температур плавления, теплот испарения и упругих постоянных кристаллической структуры. Позднее данный потенциал стал активно использоваться как для изолированных наночастиц [66], так и для сложных наносистем [143, 371, 372]. Несмотря на то, что ПСС является полуэмпирическим, он имеет некоторое квантовомеханическое обоснование в рамках приближения сильной связи. ПСС является базовым потенциалом для получения результатов в рамках компьютерного эксперимента в данной работе. Значение полной потенциальной энергии наночастиц (совпадающей с энергией когезии системы), содержащих N атомов, имеет вид:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i, \quad (3.4)$$

$$U_i = \sum_{j=1, i \neq j}^N A_{\alpha\beta} \exp\left(-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^N \zeta_{\alpha\beta}^2 \exp\left(-2 \cdot q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1\right)\right)},$$

где значение U_i представляет собой сумму вкладов сил отталкивания (первое слагаемое – является парным потенциалом отталкивания и описывается суммой Борна – Майера для ион-ионного отталкивания [273]) и сил притяжения (второе слагаемое – является потенциалом притяжения; данное слагаемое обуславливает неаддитивность потенциала в целом), r_{ij} – расстояние между атомами i и j в кластере, параметры A , r_0 , p , q

соответствуют экспериментальным значениям энергии когезии, параметров решетки (для моно металлических наночастиц соответствует радиусу первой координационной сферы) и независимых упругих констант для кристаллических структур чистых металлов и объемных сплавов, энергетический параметр ζ , определяющий вклад в полную потенциальную энергию сил притяжения. Именно наличие квадратного корня во втором слагаемом выражения (3.4) отвечает квантово-механическому результату, основывающемуся на приближении сильной связи.

В дальнейшем параметры, представленные в [273], как правило, используются нами как базовые, если иное не оговаривается отдельно. В достаточной мере для ОЦК и ГЦК металлов апробированы параметры, представленные в [373]. Индексы α и β соответствует выбранному типу металла, что позволяет использовать потенциал (3.4) не только для описания взаимодействия в однокомпонентных наночастицах, но и в бинарных и многокомпонентных наносистемах. Кроме того, приближение ПСС возможно становится еще более адекватным при апробировании его в расчетах характеристик малых наночастиц, т.к. с уменьшением размера наночастицы возрастает работа выхода электрона [374].

Одной из важных проблем применения (3.4) к многокомпонентным наночастицам является нахождение перекрестных параметров. Так в [225] для нахождения перекрестных параметров потенциала достаточно часто используется метод весовой функции:

$$P(\alpha - \beta) = wP(\alpha - \alpha) + (1 - w)P(\beta - \beta), \quad (3.5)$$

где P – параметр потенциала (3.4), w – весовой коэффициент. Если иное не оговаривается, то принимается значение $w = 0,5$. Фактически такой выбор для соотношения (3.5) соответствует использованию для металлических систем, включая потенциал Гупта, так называемого правила Лоренца-Бертло – когда параметры A , ζ находятся как средние геометрические величины, а p , q и r_0 как средние арифметические. Большинство исследователей для изучения бинарных и многокомпонентных металлических наночастиц используют

именно такой подход. В дальнейшем, при описании результатов моделирования в конкретных металлических наносистемах параметры потенциала будут приведены в соответствующем разделе в целях возможной проверки обоснованности и достоверности получаемых результатов.

В заключении отметим, что проблема выбора параметров для ПСС даже для монометаллических связей до сих пор в полной мере не решена, а для перекрестных параметров такая задача является поисковой и универсальных алгоритмов решения до настоящего времени не имеется. В качестве примера приведем работу [375], в которой для изучения процессов сегрегации в $Pd - Pt$ наносплаве предложены три набора параметров ПСС. Первый набор [375] для ПСС отвечает значению параметра $w = 1/2$ в соотношении (3.5). Второй и третий наборы, отвечают различным соотношениям между энергетическими параметрами. Для второго набора $A < \zeta$ (точнее условие выглядит так $A(Pd - Pt) > A(Pt - Pt) > A(Pd - Pd)$), т.е. задан закон масштабирования параметров парного взаимодействия), для третьего – $A > \zeta$ (точнее условие выглядит так $\zeta(Pd - Pt) > \zeta(Pt - Pt) > \zeta(Pd - Pd)$), т.е. задан закон масштабирования параметров многочастичного взаимодействия). Несмотря на то, что предельные случаи, т.е. варианты, при которых гетероатомный параметр лежал вне значений для гомоатомных значений, очень упрощены, такие допущения позволяют дать представление об относительной роли парного и многочастичного взаимодействия в ПСС.

в) модель погруженного атома

Модель погружённого атома (МПА или EAM – embedded atom model, [376, 377]) в последние годы активно используется для описания энергии взаимодействия в наночастицах. В частности, данная модель реализована в широко известном программном продукте LAMMPS [378]. В рамках МПА потенциальная энергия i -го атома задается следующим соотношением

$$U_i = F_\alpha \left(\sum_{j \neq i} \rho_\alpha(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}), \quad (3.6)$$

где F_α – энергия «погружения» (представляет собой энергию), являющаяся функцией атомной электронной плотности ρ_α (вклад в плотность заряда электронов j -го атома в месте расположения i -го атома), $\phi_{\alpha\beta}$ – потенциальная энергия парного взаимодействия между сортами атомов α, β . Как и для ПСС в МПА с целью ускорения расчетов вводится радиус обрезки, за пределами которого энергия взаимодействия атомов равняется нулю. Многочастичный характер МПА определяется именно первым слагаемым в (3.6). МПА учитывает то обстоятельство, что даже однокомпонентный металл представляет собой бинарную систему, т.е. состоит из ионного остова и электронного газа. Для применения метода к простым однокомпонентным системам атомов нужно задать три скалярные функции: функцию погружения, функцию парного взаимодействия и функцию распределения плотности электронного облака. Для бинарных сплавов необходимо уже 7 функций: три функции парного взаимодействия ($\alpha - \alpha$, $\beta - \beta$, $\alpha - \beta$), две функции погружения и две функции распределения плотности электронных облаков. Кроме того, важным недостатком является тот факт, что каждому типу кристаллической решётки будет отвечать определённая функция погружения, т.е. один и тот же потенциал не может использоваться для описания межатомного взаимодействия в металлах с разными типами кристаллической решётки. Апробация применения МПА к металлическим наночастицам проведена в частности в диссертациях [179, 379].

В отдельных случаях интерес представляет сравнение результатов, отвечающих использованию альтернативных силовых полей (ПСС и МПА). Например, для изучения сценариев структурообразования в биметаллических наночастицах $Ni - Al$ [125, 139], также для исследования размерных зависимостей температур и теплот фазовых переходов, отвечающих плавлению и кристаллизации для наночастиц Ni [380].

3.2. Алгоритмы и программы для молекулярно-динамического моделирования

Метод МД – метод, в котором взаимодействие атомов или иных частиц описывается посредством потенциала взаимодействия, а временная эволюция системы – интегрированием уравнений их движения. Поскольку метод МД всё чаще применяется для моделирования наноразмерных объектов [177, 178, 185, 186, 381], к настоящему времени достаточно широко исследуются физические свойства и описываются процессы с участием этих объектов, таких как растекание, коалесценция, спекание и т.п. Соответственно, этот метод описан в ряде источников [80, 382-384].

Метод МД отвечает моделированию в режиме реального времени и основывается на решении системы уравнений движения для всех атомов, входящих в исследуемую систему. Для решения системы уравнений движения применяются численные методы интегрирования. Основными численными методами интегрирования в МД являются: метод Бимана [385], метод Верле в виде алгоритма скоростей [386, 387], метод «leapfrog» [388], метод Рунге-Кутты 4-го порядка. Методы Бимана, Верле и «leapfrog» являются специальными алгоритмами для интегрирования дифференциальных уравнений второго порядка. В отличие от метода Рунге-Кутты, в котором в каждый момент времени силы взаимодействия вычисляются 4 раза, в специальных алгоритмах они вычисляются только один раз, поэтому специальные алгоритмы оказываются в 4 раза быстрее. Однако прирост в скорости достигается за счет уменьшения точности определения энергии, это становится особенно заметным на больших временных интервалах. Так при времени моделирования $t = 1000$ с и шагом интегрирования $dt = 0,001$ с метод Верле в скоростной форме показывает погрешность в вычислении энергии $\sim 2,5 \cdot 10^{-5}\%$, тогда как метод Рунге-Кутты всего $\sim 6 \cdot 10^{-12}\%$.

Для практического моделирования чаще всего используют метод Верле

в скоростной форме, поскольку он является «самостартующим» и не требует знания координат и скоростей в предыдущий момент времени, в отличие от метода «leapfrog» [388] или метода Бимана [385]. Основной алгоритм Верле в скоростной форме имеет вид [80, 387]:

$$\vec{r}_i(t + \delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\delta t + \frac{\vec{f}_i(t)}{2m_i}\delta t^2, \quad (3.7)$$

$$\vec{v}_i(t + \delta t/2) = \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2} \frac{\vec{f}_i(t)}{m_i}, \quad (3.8)$$

$$\vec{f}_i(t + \delta t) = \vec{f}_i(r_i(t + \delta t)), \quad (3.9)$$

$$\vec{v}_i(t + \delta t) = \vec{v}_i(t + \delta t/2) + \frac{\delta t}{2} \frac{\vec{f}_i(t + \delta t)}{m_i}, \quad (3.10)$$

где \vec{r}_i – радиус-вектор i -ой частицы, \vec{v}_i , m_i – скорость и масса соответственно, \vec{f}_i – сила, действующая на i -ю частицу. В этом случае сила определяется соотношением:

$$\vec{f}_i = -\vec{\nabla}_i U(r_{ij}), \quad (3.11)$$

где $U(r_{ij})$ – потенциал взаимодействия. Для металлов можно записать некоторую общую математическую форму, которая применима как для МПА, так и для ПСС (с формально-математической точки зрения):

$$U_{metal}(r_{ij}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(\rho_i), \quad (3.12)$$

где $F(\rho_i)$ – функционал погружения атома в объемную плотность ρ_i , которая определяется как:

$$\rho_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N \rho_{ij}(r_{ij}). \quad (3.13)$$

К таким математическим формам потенциала (3.12) относятся потенциалы, в основе которых лежит понятие локальной плотности атома, это: ЕАМ и МЕАМ потенциалы [389], потенциал Финниса-Синклера [390],

Саттона-Чена [391], Гупты [368] и т.д. Для ПСС в рамках формализма соотношения (3.12) величины, входящие в формулу потенциала имеют вид:

$$V_{ij}(r_{ij}) = 2A \exp\left(-p \frac{r_{ij} - r_0}{r_{ij}}\right), \rho_{ij}(r_{ij}) = \exp\left(-2q_{ij} \frac{r_{ij} - r_0}{r_{ij}}\right), F(\rho_i) = -\zeta \sqrt{\rho_i}, \quad (3.14)$$

где смысл параметров r_{ij} , A , ζ , r_0 , p , q подробно обсуждался в пункте 3.1.

Таким образом, сила \vec{f}_k для некоторой частицы k , входящая в алгоритм Верле, при использовании данных потенциалов будет иметь вид:

$$\vec{f}_k = \sum_{j=1, j \neq k}^N \frac{\partial V_{kj}(r_{kj})}{\partial r_{kj}} \frac{\vec{r}_{kj}}{r_{kj}} + \sum_{j=1, j \neq k}^N \left(\frac{\partial F}{\partial \rho_k} + \frac{\partial F}{\partial \rho_j} \right) \frac{\partial \rho_{kj}(r_{kj})}{\partial r_{kj}} \frac{\vec{r}_{kj}}{r_{kj}}. \quad (3.15)$$

Подставляя в частности параметры для ПСС, получим выражение:

$$\begin{aligned} \vec{f}_k = & - \sum_{j=1, j \neq k}^N \frac{2A}{r_0} \exp\left(-p \frac{r_{kj} - r_0}{r_0}\right) \frac{\vec{r}_{kj}}{r_{kj}} + \\ & \sum_{j=1, j \neq k}^N \frac{\zeta q_{kj}}{r_0} \left(\frac{1}{\sqrt{\rho_k}} + \frac{1}{\sqrt{\rho_j}} \right) \exp\left(-2q_{kj} \frac{r_{kj} - r_0}{r_0}\right) \frac{\vec{r}_{kj}}{r_{kj}}. \end{aligned} \quad (3.16)$$

Данный алгоритм активно применяется в таких программных комплексах как LAMMPS [378], DL_POLY [392], а также в программном обеспечении ClusterEvolution [393], MDSym, разработанном нами.

Как правило, в программах, описанных выше, применяется изотермический вариант МД, предполагающий дополнение алгоритма моделирования специальным алгоритмом, называемым термостатом и обеспечивающим поддержание заданной температуры без заметного вмешательства в фазовую траекторию системы. В [143] отмечалось, что проблема термостатирования для метода МД является нетривиальной задачей. Наиболее часто встречающимися моделями термостатов являются термостат Берендсена [394], Андерсона [395], термостат Нозе-Гувера [396], а также более сложные модификации, такие как цепи Нозе-Гувера, мягкий стохастический термостат Нозе-Гувера-Ланжевена [397] и т.д.

Термостат Берендсена определяет производную температуры по времени согласно уравнению Ландау-Теллера [398]. Поскольку температура

зависит от кинетической энергии, а она, в свою очередь, пропорциональна квадрату скорости, то корректируется не температура, а скорости атомов на каждом шаге моделирования, тем самым обеспечивая теплообмен наночастиц с резервуаром. Коэффициент масштабирования скорости в термостате Берендсена определяется выражением:

$$\chi_B = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_{ext}}{T(t)} - 1 \right)}, \quad (3.17)$$

где τ_T – постоянная величина времени, определяющая температурные колебания, Δt – временной шаг, T_{ext} – заданная температура, $T(t)$ – текущая температура в компьютерном эксперименте.

Этот метод удобен для регистрации температур фазовых переходов в наночастицах, однако подавляя колебания кинетической энергии, такой подход не способен создавать траектории, согласующиеся с каноническим ансамблем, поэтому в реальных расчетах применяются более точные методы термостатирования. Одним из таких является алгоритм Нозе-Гувера.

Термостат Нозе-Гувера позволяет смоделировать систему, которая асимптотически находится в «NVT-ансамбле». Идея состоит в том, чтобы ввести сложную динамическую переменную, физический смысл которой состоит в трении, которое замедляет или ускоряет частицы до тех пор, пока температура, измеряемая через кинетическую энергию и функцию распределения, не станет равной желаемому значению. Термостат использует дополнительные степени свободы, которые добавляются к основному уравнению движения. Таким образом, происходит обмен кинетической энергией между моделируемой системой и тепловым резервуаром. Отклонение температуры от заданного значения определяется:

$$\frac{d\xi(t)}{dt} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N m_i \frac{\vec{v}_i^2}{2} - \frac{3N+1}{2} k_B T \right), \quad (3.18)$$

где Q – переменная, определяющая релаксацию динамики трения, k_B – постоянная Больцмана, T – заданная температура, v_i , m_i – скорость и масса

i -ой частицы соответственно. Добавляя коэффициент ξ в уравнение для нахождения силы некоторой частицы k , получим:

$$\vec{f}_k = -\vec{\nabla}_k U(\mathbf{r}_{kj}) - \xi(t) m_k \vec{v}_k(t). \quad (3.19)$$

Однако термостат Нозе-Гувера неэргодичен для одиночного гармонического осциллятора, это означает, что каноническое распределение для одного гармонического осциллятора не может быть создано. Эта особенность термостата Нозе-Гувера являлась причиной, побудившей начать разработку других алгоритмов термостатирования, например, метода кинетических моментов [399] и ряда других.

Одним из первых термостатов, предложенных для реализации МД моделирования, был термостат Андерсена [395]. Это позволило использовать канонический ансамбль (NVT) в моделировании. Термостатирование в алгоритме Андерсена осуществляется посредством стохастических сил, которые изменяют кинетическую энергию атомов. Между столкновениями система представляет собой микроканонический ансамбль, движение в котором определяется законами Ньютона. Характеристикой связи между системой и термостатом является частота случайных столкновений ν . Время между столкновениями или количество столкновений в некотором (коротком) временном интервале определяется случайным образом по распределению Пуассона

$$P(t, \nu) = \nu e^{-\nu t}, \quad (3.20)$$

где $P(t, \nu)dt$ вероятность того, что следующее столкновение произойдет в интервале от t до $t + dt$. Важно, что алгоритм Андерсена следует использовать только для моделирования характеристик, не зависящих от времени. Динамические свойства, такие как диффузия, не могут быть описаны, если в качестве термостата выбран алгоритм Андерсена [395].

Большинство работ по изучению структурных превращений в наночастицах, в том числе биметаллических, априори используют концепцию изолированных наночастиц, т.е. находящихся вне силового поля,

нет резервуара, создающего внешнее давление, нет взаимодействия с наночастицами того же типа. С одной стороны, такой подход вполне оправдан, с другой стороны в технологических процессах, протекающих, в частности, при высоких температурах, необходим учет степени влияния внешнего давления, в том числе за счет создания газовой атмосферы, состоящей из частиц того же сорта или инертной атмосферы. Например, в [400] предлагается сразу учитывать внешнее давление за счет введения в уравнение движения суммарной внешней силы. Таким образом, проблема корректного учета внешнего давления является важной, но нетривиальной задачей. В связи с этим алгоритм численного интегрирования уравнений движения дополняется так называемыми баростатами. Наиболее удобными в реализации являются баростаты Андерсена [395], Берендсена [394], Паринелло-Рахмана [401], Нозе-Гувера [402]. Впервые модель учета и влияния внешнего давления в процессах кристаллизации биметаллических наночастиц была апробирована нами в [310]. Моделирование методом МД внешнего давления апробировалось в ряде работ (в том числе для многочастичных потенциалов). Отметим лишь, например, работы [403, 404] для исследования кристаллических структур, процессов растекания [405] и спекания [406]. Однако в этих работах в качестве параметра используется объем системы, корректная оценка которого также является нетривиальной задачей. Учитывая все имеющиеся проблемы термостатов и баростатов, на сегодняшний момент метод МД является самым апробированным и достаточно точным методом, описывающим поведение микро- и нанообъектов. При использовании современных стохастических алгоритмов термостатирования метод МД не только не уступает МК методу, но и по отдельным критериям превосходит его, имея возможность изучать величины, зависящие от времени, а также корректно описывать микроканонический «NVE-ансамбль», канонический «NVT-ансамбль» и изобарический-изотермический «NPT-ансамбль».

3.3. Метод Монте-Карло

Большинство задач статистической термодинамики сводятся к вычислению конфигурационного интеграла

$$Z(V, N, T) = \int \dots \int_V \exp(-U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) / k_B T) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N, \quad (3.21)$$

где N – количество частиц, находящихся в объёме V при температуре T , k_B – постоянная Больцмана. Среднее значение какой-либо физической величины $A(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ (энергии, давления и т.п.) вычисляется по формуле

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \int \dots \int_V A(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \exp(-U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) / k_B T) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N. \quad (3.22)$$

Вычисления по формулам (3.21) и (3.22) в общем случае возможны только с помощью численных методов, в частности с использованием МК метода. Первый вариант МК метода в статистической физике был разработан для канонического ансамбля в работах [407-411] и в настоящее время называется схемой Метрополиса. Более современное и систематичное изложение этого метода можно найти в литературе [412-414]. Далее кратко изложим схему Метрополиса для канонического ансамбля.

При оценке интеграла (3.22) значения наблюдаемой величины $A(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ в принципе можно выбирать, задавая случайным и равновероятным способом координаты частиц. Подобная вычислительная процедура представляет собой простейший вариант метода статистических испытаний МК – метод независимых проверок. В этом случае интеграл (3.21) можно преобразовать к виду

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{n=1}^s \omega_n A_n}{\sum_{n=1}^s \omega_n}, \quad (3.23)$$

где A_n , $\omega_n = \exp(-U_n / k_B T)$ и U_n – соответствующие значения функций координат $A(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, $\omega(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ и $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ в n -ой конфигурации, s – число случайно выбранных конфигураций системы. Метод независимых выборок (схема Метрополиса) сводится к следующей последовательности действий:

1. Случайным образом генерируется конфигурация систем из заданного числа частиц N при заданной их средней плотности $\rho = N / V$ в объёме V ;
2. Вычисляется потенциальная энергия U_n данной конфигурации n ;
3. Измеряется требуемая характеристика системы, которая вносит свой вклад в общую статистику (среднюю величину), пропорционально статистическому весу $\omega_n = \exp(-U_n / k_B T)$;
4. Шаги 1-3 повторяются большое число раз s , а требуемые статистические средние $\langle A \rangle$ наблюдаемых величин находятся из соотношения (3.23).

Обычно статистический вес ω имеет очень широкие пределы изменения. Поэтому расчёт $\langle A \rangle$ по формуле (3.23) приводит к большой дисперсии усредняемых величин. Для понижения этой дисперсии используется приём, который называется существенной выборкой. Если при этом в качестве весовой функции рассматривать статистический вес данной конфигурации, т.е. проводить выборку состояний системы не равновероятным образом, а с вероятностью, пропорциональной ω_n , то выражение (3.23) сведётся к виду

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{s} \sum_{n=1}^s A_n . \quad (3.24)$$

Впервые схема существенной выборки при компьютерном моделировании была использована в знаменитой работе Метрополиса и соавторов [407]. В этом методе с помощью генератора случайных чисел разыгрываются переходы между конфигурациями системы при небольших изменениях последовательных конфигураций. Этот алгоритм выглядит так:

1. На начальном этапе следует случайным образом создать систему, состоящую из требуемого числа частиц N , при плотности ρ . Вычисляется значение потенциальной энергии U_n ;
2. Случайным образом выбирается одна из частиц i с координатами $r_i = (x_i, y_i, z_i)$;

3. Генерируются три случайных числа $\xi = (\xi_1, \xi_2, \xi_3)$, равномерно распределённых на интервале $[0,1]$. Делается попытка переместить выбранную частицу i в новую позицию с координатами $r_i' = r_i + \Delta r$, где $\Delta r = \delta(e - 2\xi)$, δ – малое положительное число, $e = (1,1,1)$;

4. Вычисляется новая потенциальная энергия U системы. Если $U < U_n$, то частица переходит в новое положение r_i' . Если же $U > U_n$, то частица переходит в новое положение с вероятностью $\omega = \exp((U - U_n) / k_B T)$. Для этого генерируется ещё одно случайное число $\gamma \in [0,1]$. Если $\gamma < \omega$, то переход принимается, в противном случае частица возвращается на прежнее место, при этом полученная конфигурация всё равно участвует в общей статистике.

5. Цикл повторяется, начиная с пункта 2.

Отдельная попытка перемещения частицы (удачная или неудачная) называется микрошагом. После того как число выполненных микрошагов станет кратным числу частиц N , измеряются требуемые характеристики системы. Цикл из N микрошагов называется макрошагом. Один макрошаг рассматривается в качестве условной единицы времени τ эволюции системы. Полученные значения накапливаются и вносят равный вклад в статистику. Поэтому после s -кратного повторения шагов 2-4 требуемые средние величины определяются как простые средние арифметические по формуле (3.23). Более подробное описание применения МК метода к однокомпонентным наночастицам можно найти, в частности, в диссертации [176] и монографии [66].

Для моделирования эволюции нанокластеров при термоидуцированном воздействии нами применялась разработанная нами компьютерная программа [415], основывающаяся на применении схемы Метрополиса [407]. Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись, поскольку нас интересовало поведение только одной наночастицы, размер ребра ячейки моделирования L выбирался значительно большим по

отношению к размеру изучаемой частицы ($D/L=10$). Для каждого выбранного набора параметров расчета было выполнено как минимум 10^5 МК – макрошагов расчетной схемы (отнесенных на каждый силовой центр) для плавления и 10^6 МК – макрошагов при кристаллизации, после того как система переходила в равновесное состояние. Переход в равновесное состояние определялся по стабилизации полной энергии системы. Чтобы исключить влияние начального состояния на конечный результат, для каждого набора параметров проводилась серия расчетов с последующим усреднением результатов.

Блок-схема алгоритма представлена на рис. 3.1. Расчет производится в три этапа. На первом этапе строится начальная конфигурация исследуемой системы. Вторым этапом является непосредственно моделирование эволюции. На третьем этапе выполняется обработка полученных результатов. Начальная конфигурация объекта строится следующим образом. Пользователь задает геометрические параметры области моделирования, выбирает тип атомов наночастицы, их температуры, а также параметры потенциала взаимодействия. После запуска программы производится уравнивание системы при заданных исходных условиях и непосредственно процесс моделирования, после чего происходит изменение температуры системы с заданным расчетным шагом. Каждый этап моделирования сопровождается сохранением параметров системы: потенциальной части внутренней энергии, координат атомов и т.д., что в дальнейшем позволяет анализировать результаты моделирования. При этом программа подготавливает файлы, которые могут быть в дальнейшем обработаны с использованием ряда вспомогательных программ.

В настоящее время метод МК и его модификации активно используются в компьютерных экспериментах, в том числе для изучения изолированных наночастиц [416-420] и наноструктурных материалов [421-424]. В последние годы бурное развитие численных подходов к исследованию свойств наночастиц и наноструктурных материалов связано с

отсутствием экспериментальных исследований, вызванным как техническими трудностями, непреодолимыми на данном этапе развития технологий, так и существенными финансовыми затратами. Для понимания закономерностей и механизмов фазовых и структурных превращений, прогнозирования температурного и размерного диапазона для штатного использования функциональных и структурных элементов, методы компьютерного эксперимента, в том числе метод МК [176, 66], на данном этапе являются очень эффективным инструментом.

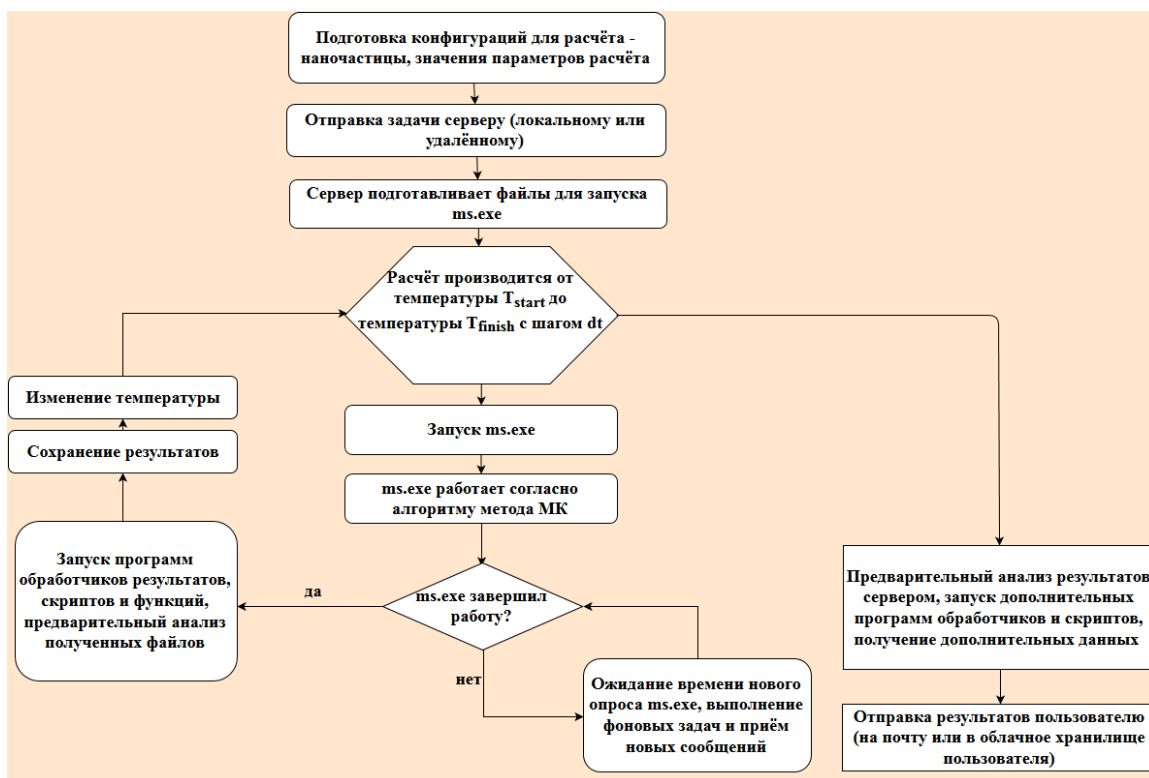


Рис. 3.1 Блок-схема реализации алгоритма МК – моделирования (данная методика апробирована в [176, 66]).

В настоящее время большая доля программного обеспечения для проведения атомистического моделирования наносистем представлена методом МД, в то время как МК метод представлен менее широко. В качестве примеров можно привести проекты Abalone, MacroModel и другие. Но у них имеются недостатки, с точки зрения их использования в наших исследованиях. Это либо узкая специализация – программы предназначены для исследования биополимеров, – либо довольно сложное использование, с недостаточной документацией. Поэтому нами было принято решение

разработать своё программное обеспечение для моделирования металлических наносистем программа Metropolis [415], предшественником которого была программа metalsystem, результаты использования которой представлены, например, в работе [353]. После того как стало понятно, что требования к исследованиям возрастают, и необходимо добавление нового функционала, было решено заменить metalsystem на новое программное обеспечение.

Во-первых, был осовременен способ взаимодействия с программой, с целью более гибкого использования её функций. Для этого пользователю представлена возможность использовать скриптовый язык программирования Lua с целью «заскриптовать» свою программу исследований. Сама программа представляет собой интерпретатор языка Lua, в который вшит код для взаимодействия с API Metropolis.

Во-вторых, был переписан вычислительный «движок» (ядро) в объектно-ориентированном стиле. Благодаря этому повысилась модульность и возможность добавлять новые возможности в «движок». Например, можно добавлять новые виды потенциалов и другие методы сэмплирования – помимо стандартного метода Метрополиса, можно использовать МД метод, а также гибридный МК метод.

Здесь следует отметить, что многие «движки» моделирования, в частности МД, представляют свои встроенные скриптовые языки. Их главным недостатком является ограниченность, т.е. они не предоставляют возможности взаимодействия, например, с файловой системой или с сетью. Этим недостатком лишены скриптовые языки общего назначения, такие как Lua или Python, при этом на их основе удобно создавать предметно-ориентированную среду программирования.

Далее подробно рассмотрим основные классы и интерфейсы «движка» Metropolis (см. рис. 3.2) [415]. Для программирования «движка» использовался язык программирования C++ 17 стандарта. Клиентскую часть, как было сказано ранее, представляет собой язык Lua, взаимодействие с

которым осуществляется через класс LuaEngine. Он осуществляет загрузку и запуск скриптов. Следующим по важности классом является класс Atom, который содержит всю необходимую информацию о положении, химическом обозначении, скорости, энергии и других характеристиках атома. Сама моделируемая система из атомов загружается в класс Configuration, который так же содержит в себе ряд информации о загруженной системе. Благодаря наличию интерфейса IFormat, загрузка атомов в Configuration может осуществляться из различных форматов файлов, принятых в индустрии молекулярного моделирования, для этого достаточно реализовать соответствующий интерфейс. По умолчанию в «движок» встроен самый простой и популярный в этой области моделирования формат хуз файлов.

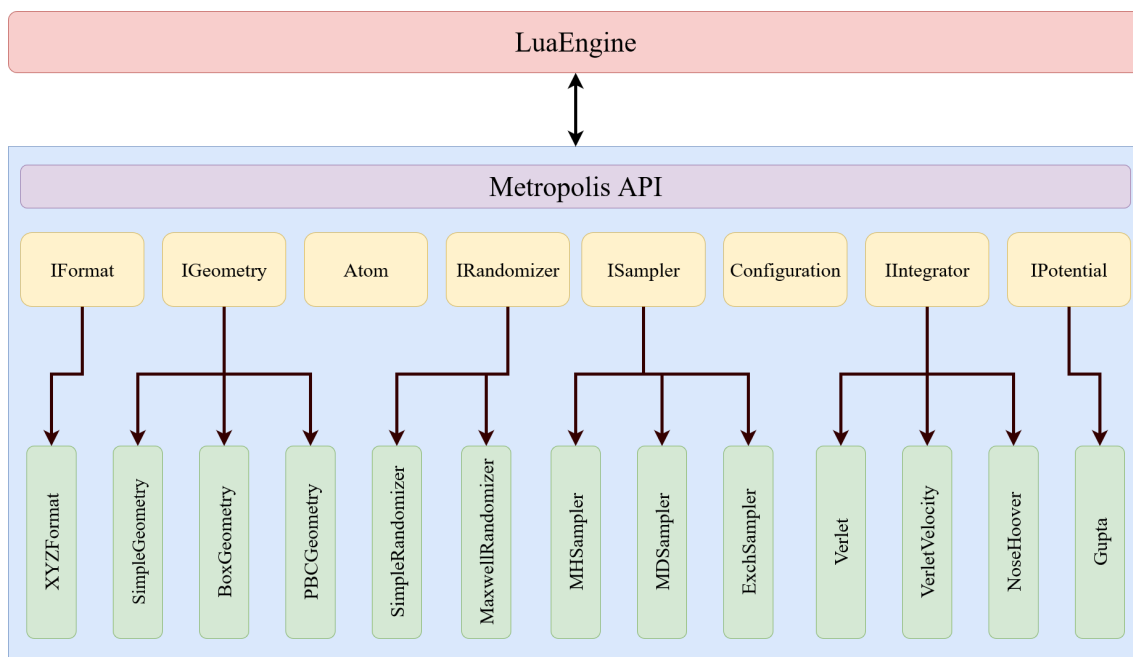


Рис. 3.2. Общая схема классов и интерфейсов Metropolis API.

Следующая часть «движка» представлена интерфейсом IGeometry, который отвечает за то, как будет моделироваться ящик, в котором происходит моделирование. В настоящее время реализованы следующие возможности: SimpleGeometry – атомы в процессе моделирования могут двигаться как угодно, ничем не ограничены, BoxGeometry – атомы ограничены стенками ящика и не могут выходить за его пределы, PBCGeometry – ящик с периодически-граничными условиями. За генерацию случайных чисел в «движке» отвечает интерфейс IRandomizer, который в

настоящий момент реализован в двух классах SimpleRandomizer – равномерное распределение случайных чисел на заданном отрезке и MaxwellRandomizer – максвелловское распределение случайных чисел. MaxwellRandomizer необходим для реализации симуляции конфигураций атомов с помощью так называемого метода Smart Monte Carlo [425]. В нашей программе он реализуется с помощью генерации компонент скоростей в трёх направлениях (x , y , z) с помощью распределения Максвелла. Далее эти скорости умножаются на некоторое характерное время, которое соответствует исследуемым процессам, в результате получаются соответствующие смещения в направлениях (x , y , z).

Следующим важным интерфейсом является IPotential, который отвечает за вычисление потенциальной энергии взаимодействия между атомами. В настоящее время он представлен классом Gupta, который является реализацией потенциала сильной связи [368]. Здесь следует отметить, что согласно тестам, ~90% времени в процессе симуляции занимает вычисление потенциальной энергии атомов. Благодаря использованию определённых методик, удалось снизить этот показатель до ~50%, что резко увеличило скорость расчётов в текущей версии «движка» (см. рис. 3.3).

Анализ показывает, что благодаря этому, скорость расчёта возросла в несколько сот раз. В качестве примера представлены данные по сходимости результатов моделирования МК методом для одного из важнейших технологических параметров – температуры плавления для наночастицы кобальта размером $N = 500$ (см. рис. 3.4). Далее эти показатели планируется улучшать с использованием параллелизации вычислений и технологии вычислений на графических процессорах CUDA.

Также частью этого сэмплера является интерфейс Integrator, который отвечает за методы интегрирования системы дифференциальных уравнений и представлен классами Verlet, VerletVelocity (для реализации схемы [386, 426]) и NoseHoover (для реализации схемы [396]). Последним

представителем интерфейса ISampler является класс ExchSampler, который позволяет обменивать между собой атомы различного сорта и дальше принимает решение об изменении конфигурации на основе метода Метрополиса-Гастингса.

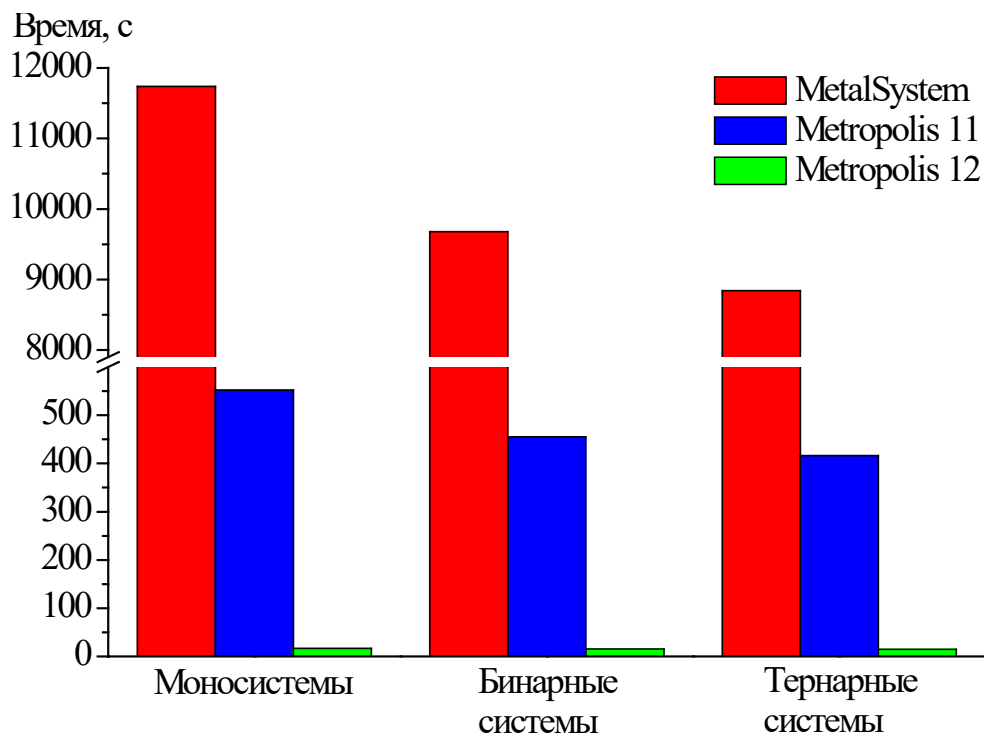


Рис. 3.3. Зависимость времени расчетов различных версий программы МК-моделирования для наносистем, содержащих 500 атомов. Для каждой версии программы использовалось 10^6 МК шагов.

Интерфейс ISampler отвечает за метод сэмплирования конфигураций атомов. На текущий момент он представлен классом MHSampler – сэмплер Метрополиса-Гастингса, т.е. это типичный способ генерации случайных смещений конфигурации атомов, однако при использовании генератора MaxwellRandomizer автоматически реализует метод Smart Monte Carlo. Другим представителем этого интерфейса является класс MDSampler – конфигурации системы генерируются с помощью МД метода.

Благодаря наличию такой модульности и обобщённости «движка», появилась возможность быстро вносить изменения в код программы под свои потребности, не затрагивая основные, уже проверенные участки кода. Подробное описание возможностей ПО Metropolis проведено в [427].

Разработка собственных программных продуктов для российских исследователей является актуальной задачей в связи с тем, что лицензионное программное обеспечение, как правило, является очень дорогим, разработчики этого ПО не раскрывают исходного кода, таким образом быть уверенным в отсутствии ошибок не представляется возможным. Благодаря оптимизации и переосмыслению подходов к реализации некоторых пунктов алгоритма удалось добиться увеличения в скорости расчетов в 700 раз для выбранного размера наночастицы. Очевидно, что комплексная оценка увеличения скорости расчетов возможна также в рамках теории сложности (по нашим оценкам возможен следующий алгоритм сложности $O(n \cdot \log(n))$).

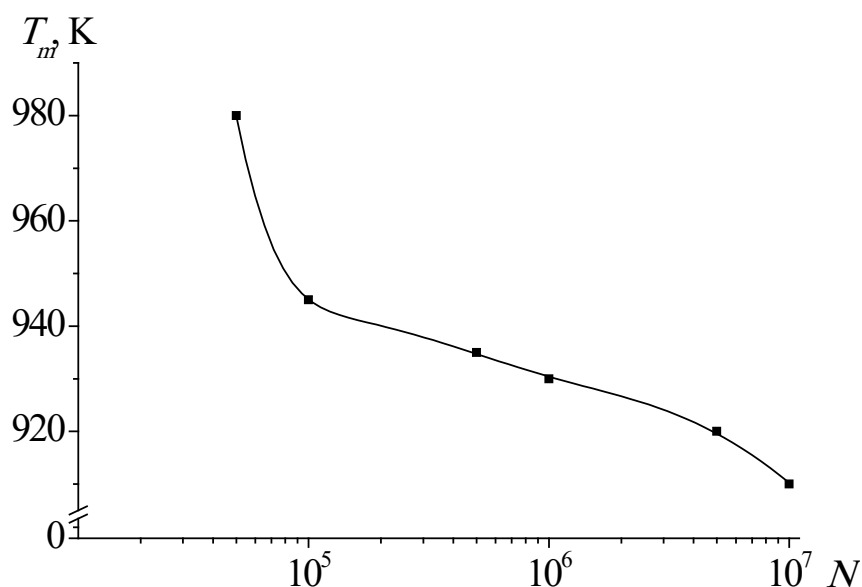


Рис. 3.4. Зависимость температуры плавления наночастицы Co_{500} от количества МК шагов.

3.4. Нахождение термодинамических характеристик металлических наночастиц по результатам атомистического моделирования

При термическом воздействии на металлические наночастицы основную информацию о термодинамических характеристиках получают на основании анализа калорических (температурных) зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии U [353, 176, 66]. В данной диссертационной работе для ее определения используется в основном ПСС (3.4). На рис. 3.5. в качестве примера приведены калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии, отвечающие плавлению и кристаллизации. Анализ рис. 3.5. показывает наличие области гистерезиса температур плавления и кристаллизации кластеров. Если для макроскопических систем в достаточно хорошем приближении фазовые переходы (твердое тело - жидкость и жидкость - твердое тело) происходят при строго определенной температуре, называемой равновесной температурой фазового перехода, то в случае наночастиц переход из твердого состояния в жидкое и наоборот происходит в конечной температурной области ширины $\Delta T = T_m - T_c$. Ширина этой температурной области зависит как от размера наночастицы, так и от типа металла (величины его макроскопической температуры плавления). С увеличением размера частиц ширина гистерезиса по абсолютной величине увеличивается, но в термодинамическом пределе должна сократиться скачком.

Одной из первых работ, в которой были введены и системно исследованы такие понятия, как «температура начала плавления», «температура завершения плавления», «температура начала кристаллизации» и «температура завершения кристаллизации» является [67], как уточнение более ранних результатов тех же авторов, опубликованных в [184, 428]. Это связано с тем, что плавление и кристаллизация кластеров происходят в некотором температурном интервале (см. рис. 3.6). В этих работах температура плавления определялась как среднее арифметическое

температур начала и завершения плавления, а температура кристаллизации – как среднее арифметическое температур начала и завершения кристаллизации. Такой подход соответствует нахождению середины области гистерезиса плавления и кристаллизации. Аналогичный по методологии подход использовался, например, в экспериментальных работах [352, 155], авторы которых также вводили в рассмотрение температуры начала и завершения плавления, но для очень малых кластеров свинца, исследование которых проводилось электронографическим методом. Сама концепция выделения начала и конца фазового перехода для наночастиц, отвечающего плавлению и кристаллизации в целом не противоречит имеющимся моделям плавления, описанным нами в главе 2, но далеко не во всех публикациях четко оговаривается. Отметим, что авторы [67] построили также зависимости температур начала и завершения процессов плавления и кристаллизации от величины обратного радиуса наночастицы R^{-1} . Оказалось, что зависимости для T_m от R^{-1} характеризуются некоторой нелинейностью, причем эти кривые являются вогнутыми, хотя, как отмечается в [339] наблюдается некоторая выпуклость кривых плавления для частиц алюминия, олова и свинца. Данный дискуссионный аспект уже был рассмотрен нами в главе 2.

Имеются работы, отметим, например, [429, 430], в которых предлагаются эмпирические соотношения типа

$$T_m = T_m^{start} + T_m^{end} - \sqrt{T_m^{start} T_m^{end}}, \quad (3.25)$$

где смысл величин T_m^{start}, T_m^{end} понятен из рис. 3.6. Однако, данный подход, по нашему мнению, недостаточно апробирован и необходимо с осторожностью использовать его при определении температур фазовых переходов, отвечающих как плавлению, так и кристаллизации. При этом целесообразно дополнительно исследовать структуру наночастиц, например, с помощью ПО OVITO [431]. Используют и другие способы идентификации фазовых переходов для металлических наночастиц, которые были описаны, например, в [176, 66].

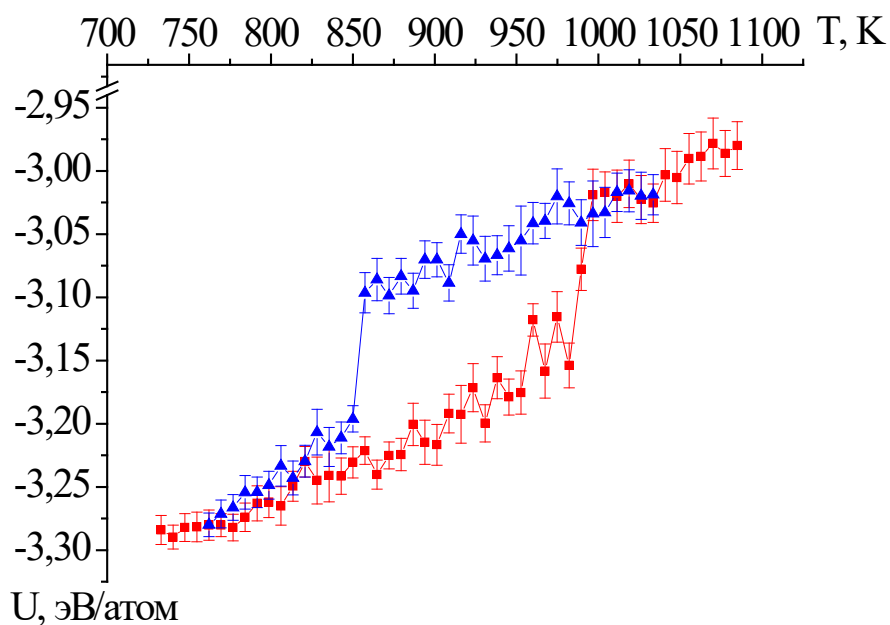


Рис. 3.5. Гистерезис плавления - кристаллизации для нанокластера золота с $N = 177$. Синяя кривая соответствует процессу кристаллизации, красная – плавлению. Для каждого значения U нами приведен интервал погрешности вычислений [353, 176, 66].

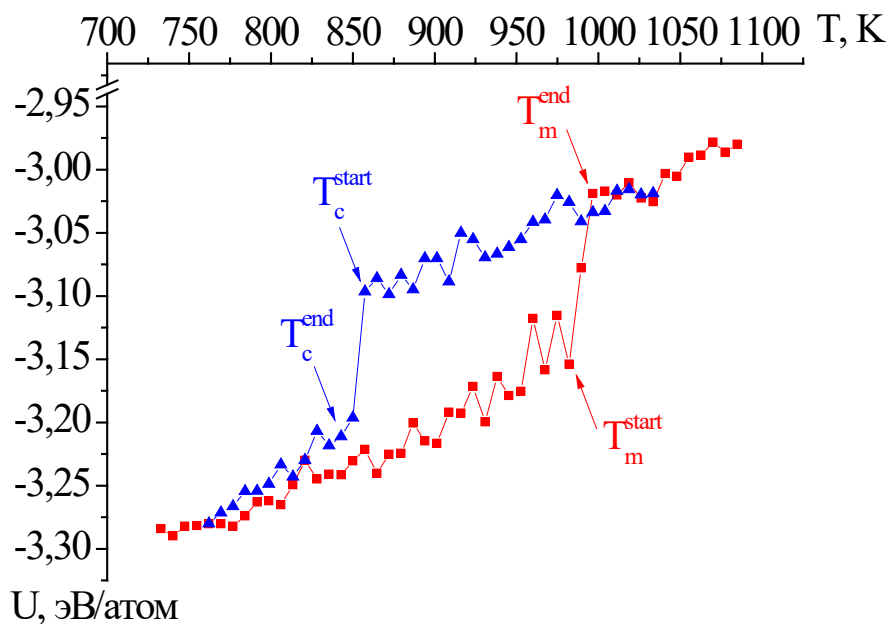


Рис. 3.6. То же, но со схематичным отображением температурных интервалов процессов плавления и кристаллизации, характерных для металлических наночастиц.

Следующей важной термодинамической величиной, которую можно

определить из анализа калорических зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии является теплота (энтальпия) фазового перехода, в частности энтальпия плавления:

$$\Delta H = \Delta U + (P_l V_l - P_s V_s), \quad (3.26)$$

где P_l, P_s – давления в наноклапте и в твердой наночастице, V_l, V_s соответствующие объемы (здесь и в дальнейшем индексы l и s соответствуют жидкоподобному и кристаллоподобному состояниям нанокластера соответственно).

Как отмечалось ранее в работе [432] вторым слагаемым в правой части соотношения (3.26) можно пренебречь. Соответственно вычисление энтальпии плавления ΔH_m и энтальпии кристаллизации ΔH_c сводится к нахождению скачка потенциальной части внутренней энергии. В частности

$$\Delta H_m = \Delta U = U_l - U_s. \quad (3.27)$$

Однако практическое применение последнего соотношения также связано с рядом трудностей методологического характера. Как правило, ход калорических кривых, отвечающих нагреванию и охлаждению, предсказывает следующее соотношение между этими величинами $\Delta H_m > \Delta H_c$. На рис. 3.7 схематически представлена методика определения величины теплоты (энтальпии) фазового перехода: следуя работе [433], энтальпия плавления находится как расстояние между показанными на рисунке прямыми. В принципе энтальпию плавления следовало бы определять как разность энтальпий, отвечающих началу плавления и полному завершению данного процесса. Однако в ряде случаев, включая прямой эксперимент, регистрация полного завершения процесса плавления затруднительна. По-видимому, именно поэтому в [433] был предложен рассматриваемый нами подход. Нетрудно убедиться, что различия в значениях энтальпии плавления, найденные с использованием данного алгоритма и как разность энтальпий, отвечающих началу и полному завершению процесса плавления (скачка U), незначительны (не более 3%).

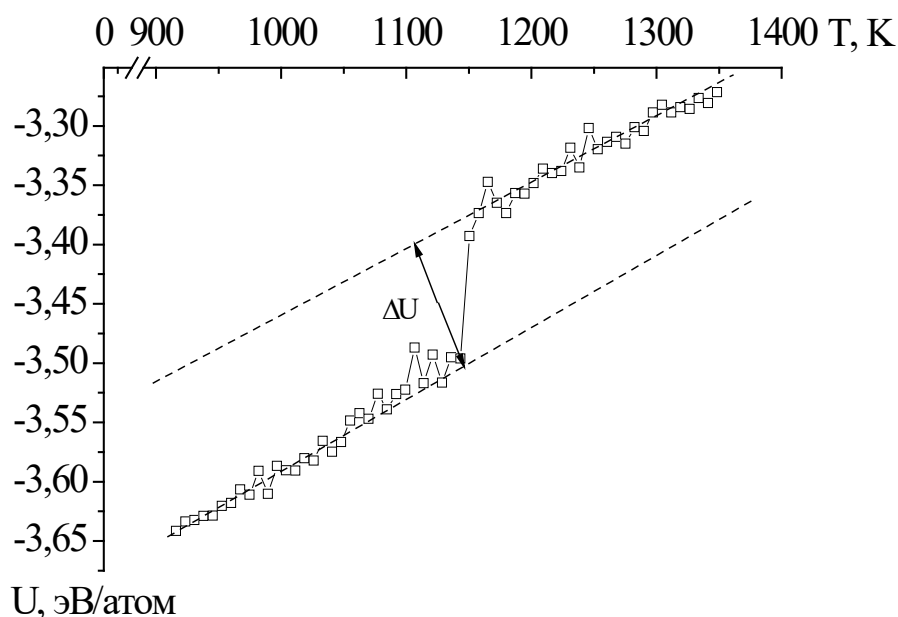


Рис. 3.7. Характерный вид скачка потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров вблизи точки фазового перехода (ΔU – энергия (в расчете на атом), необходимый для разрушения кристаллической структуры при температуре соответствующей началу плавления).

Такой подход использовался в частности в работах [432-438] для изучения соответствующих размерных зависимостей. Более детальный анализ наших результатов для энтальпий плавления и кристаллизации будет представлен в главе 4. Определив значения теплот (энтальпий) фазовых переходов, можно соответственно исследовать размерные зависимости энтропий плавления и кристаллизации:

$$\Delta S_m = \Delta H_m / T_m, \Delta S_c = \Delta H_c / T_c. \quad (3.28)$$

Комплексному подходу, отвечающему использованию как метода МК, так и метода МД посвящены наши работы [439, 440]. Как будет показано также в главе 4, размерные зависимости $\Delta S_m, \Delta S_c$ могут иметь немонотонный характер, а основная трудность в определении данных величин связана именно с некоторой неопределенностью в идентификации теплот (энтальпий) и температур соответствующих фазовых переходов, отвечающих плавлению и кристаллизации.

Следующей важной термодинамической величиной, размерная зависимость которой определяет стабильность/нестабильность металлических наночастиц, является поверхностная энергия [272, 294]. На основе вычисленных значений потенциальной части внутренней энергии кластеров и оценок для энергии эквивалентного количества атомов, находящихся в массивной фазе, может быть рассчитана избыточная энергия ψ изучаемых систем. Впервые описанный здесь подход был апробирован нами в [353, 176, 66]. Согласно [138], для кластера, состоящего из N атомов, избыточная энергия ψ может быть рассчитана по формуле

$$\psi = U_c(N) - U_{tot}, \quad (3.29)$$

где $U_c(N)$ – полная энергия кластера радиуса R_c , состоящего из N атомов, U_{tot} – энергия того же числа атомов в фазе сравнения, в качестве которой в данном случае может рассматриваться массивная металлическая фаза ($U_{tot} = NU_1$, U_1 – энергия в расчете на один атом массивной фазы). Для расчетов по формуле (3.29) в качестве $U_c(N)$ может быть использована средняя энергия равновесного состояния системы. Чтобы определить значение U_{tot} , в [353, 176, 66] мы использовали среднюю энергию атомов кластера, находящихся в центре моделированной частицы. На рис. 3.8 в качестве примера представлено распределение энергии атомов для кластеров различных металлов в зависимости от расстояния до центра инерции при температуре $T = 586$ К.

Конкретизация радиуса малого объекта (подробно проблема оценки радиуса нанокластера обсуждается, например, в [441], мы также полностью разделяем такую точку зрения) позволяет ввести в рассмотрение удельную избыточную поверхностную энергию $\varepsilon(R) = \psi / 4\pi R_c^2$ (соответствующие размерные зависимости для нанокластеров золота, меди и алюминия представлены на рис. 3.9), которая при 0 К для эквимолекулярной разделяющей поверхности будет совпадать с энергетическим поверхностным натяжением $\sigma(R)$, определяемым как работа образования малого объекта в

расчете на единицу площади выбранной поверхности. С одной стороны, используя распределение энергии атомов, можно судить о том, принадлежит ли конкретный атом объемной части кластера или он является поверхностным, что позволяет оценить некий эффективный размер кластера для определения зависимости $\varepsilon(R)$.

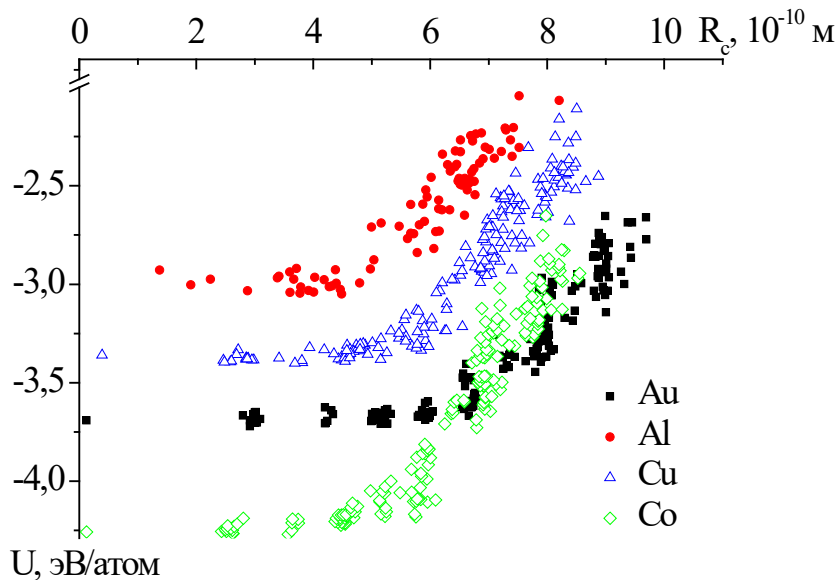


Рис. 3.8. Примеры радиальных распределений энергии атомов для нанокластеров золота $N = 177$, меди $N = 177$, алюминия $N = 87$ и кобальта $N = 177$ в зависимости от расстояния до центра инерции при температуре $T = 586$ К [176, 66, 442].

При этом за верхнюю границу размера кластера можно принять его радиус инерции, при расчетах которого учитывается степень отклонения формы частицы от сферической. С другой стороны, оценка эффективного размера кластера может быть проведена на основе следующего соотношения, использованного нами для нанокристаллов в [138]: $N = n_{\infty} V = n_{\infty} \cdot (4/3) \pi R^3$, где N – число атомов в кластере, n_{∞} – плотность числа атомов в единице объема для массивной фазы, V – объем материнской фазы, содержащий заданное число частиц. Примечательно, что по порядку величины эти оценки совпадают [176, 66].

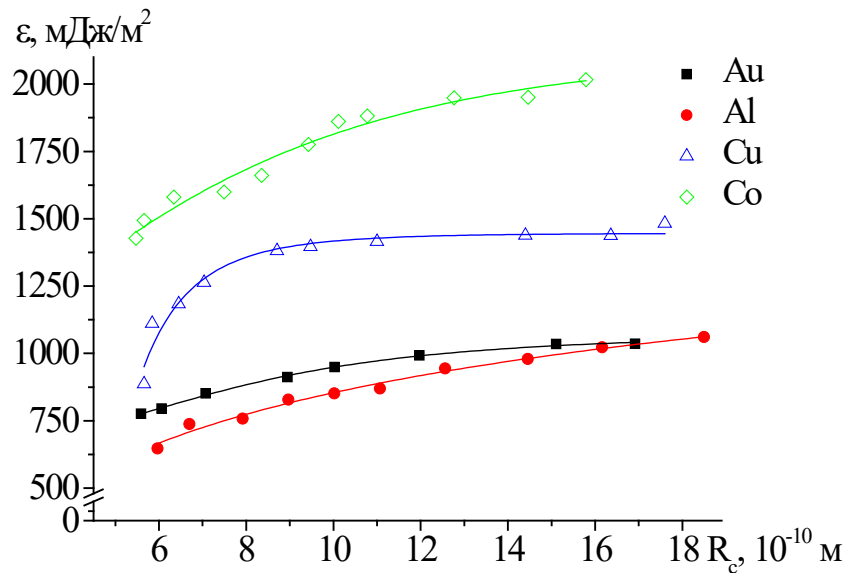


Рис. 3.9. Размерные зависимости удельной избыточной поверхностной энергии для кластеров золота, меди, алюминия и кобальта при температуре $T = 586$ К [176, 66, 272, 442]. Сплошная кривая – аппроксимация расчетных данных.

Подход, использованный в [138] и основывающийся на термодинамической теории возмущений, отвечает расчету удельной поверхностной энергии невозмущенной системы, которая, согласно данному методу, должна совпадать с удельной избыточной свободной энергией. Как уже отмечалось выше, поверхностное натяжение совпадает с удельной свободной поверхностной энергией для эквимолекулярной разделяющей поверхности, а с удельной поверхностной энергией только при 0 К. При конечной температуре, поскольку температурная производная поверхностного натяжения отрицательна, удельная полная поверхностная энергия должна превышать поверхностное натяжение, что следует из соотношения Гиббса – Гельмгольца

$$\epsilon^{(\infty)}(T) = \sigma^{(\infty)}(T) - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)^{(\infty)}, \quad (3.30)$$

Зная размерную зависимость $\epsilon(R)$, с помощью соотношения Гиббса – Гельмгольца (3.30) можно оценить размерную зависимость поверхностного натяжения $\sigma(R)$, положив, что температурные производные $d\sigma/dT$ равны

соответствующим макроскопическим значениям $(d\sigma/dT)^{(\infty)}$. Учитывая простейшие аппроксимации (2.9) и (2.21) для $\sigma(R)$ и $\varepsilon(R)$ соответственно, можно оценивать стабильность наночастиц по методике, описанной в главе 2. Для наночастиц никеля такой подход для определения величины ε до плавления, после плавления, а также после кристаллизации был апробирован нами в [443]. Учет влияния поверхностных и объемных дефектов на величину произведен нами в [444].

Ещё одной важной характеристикой наночастиц, позволяющей идентифицировать фазовый переход, является теплоёмкость нанокластера. Для идентификации фазового перехода исследуют пик на температурной зависимости изохорической удельной теплоемкости $C = (\partial U / \partial T)$ [176, 66, 445]. При этом следует отметить, что для конденсированных тел и частиц конденсированной фазы различия между изохорической и изобарической теплоемкостями незначительны [446].

Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой температурной области вокруг точки фазового перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавления и кристаллизации нанокластера. В качестве примера такого подхода по одновременной идентификации фазового перехода с помощью удельных величин внутренней энергии и теплоемкости, отвечающего плавлению, можно представить результаты работы [447] (см. рис. 3.10).

Очевидный интерес представляет исследование размерной зависимости теплоемкости. Так нами в [176, 66] отмечалось (в качестве примера приведем рис. 3.11), что возможно превышение макроскопического значения удельной теплоемкости C в диапазоне размеров до 1 нм составляет более чем в 2 раза (подобные результаты получены, в частности, в [448, 449]), а с ростом размера уменьшается до 20-50%, что находится в хорошем согласии с данными монографии [20].

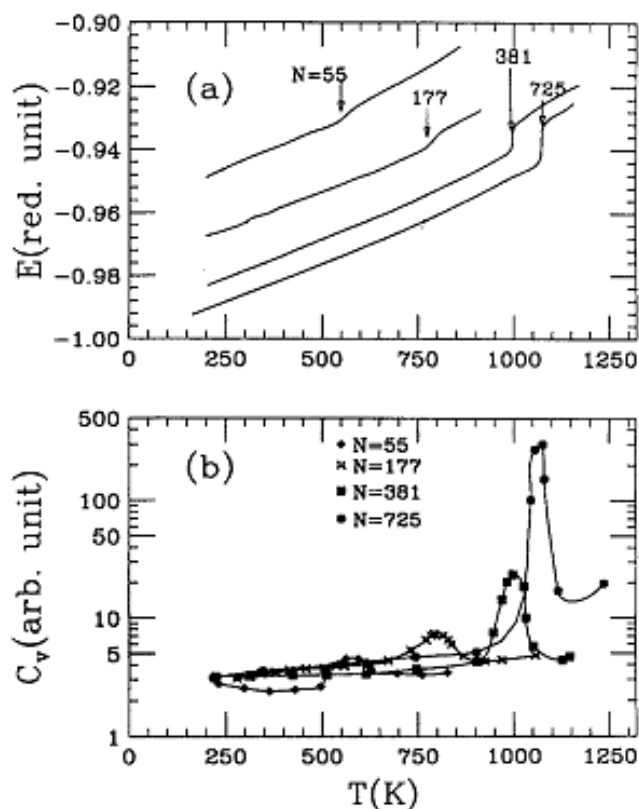


Рис. 3.10. Идентификация температур плавления кластеров золота: а) по поведению удельной внутренней энергии как функция температуры, б) по поведению удельной теплоёмкости [447].

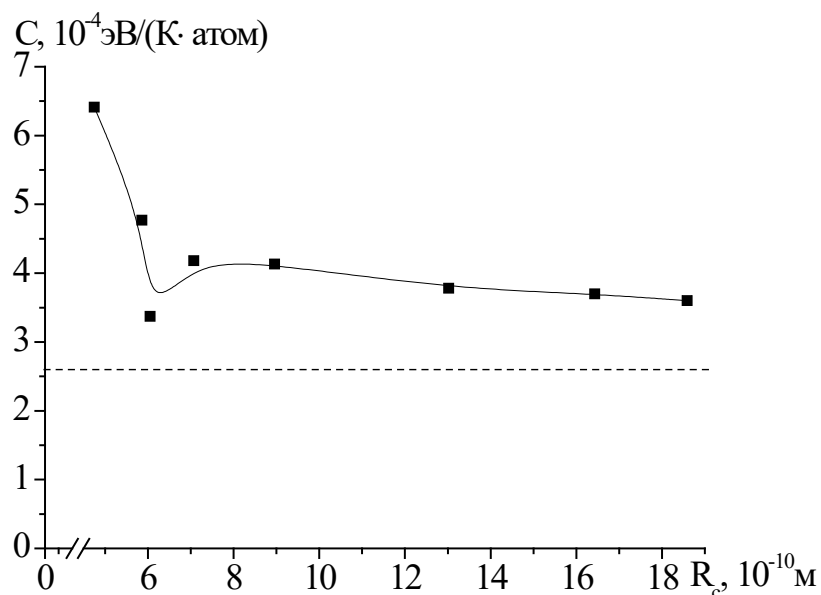


Рис. 3.11 Размерная зависимость удельной теплоёмкости нанокластеров золота при температуре 500 К [176, 66]. Пунктиром показано экспериментальное значение, взятое из [255].

Однако имеется и противоположная точка зрения, отраженная в [445,

183, 450], согласно которой, в частности, для нанокластеров никеля характерен лишь небольшой рост теплоемкости в пределах 9% в рамках теоретического рассмотрения и 14% на основе МД-экспериментов, по результатам МД-экспериментов для нанокластеров *Pd* на 12-16% и для нанокластеров *Cu* на 10% соответственно.

В заключение отметим, что калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии, отвечающие процессам плавления и кристаллизации металлических наночастиц, позволяют получить ряд важных термодинамических характеристик, анализ которых позволяет получать значения температур, теплот (энтальпий), энтропий плавления и кристаллизации, устанавливать температурные границы гистерезиса при плавлении и кристаллизации. Также расчет величины удельной теплоемкости наночастиц позволяет прецизионно проводить идентификацию фазового перехода. Кроме того, для оценки стабильности металлических наночастиц, используя распределения энергии атомов в нанокластере в зависимости от расстояния до его центра инерции, можно определять соответствующие размерные зависимости удельной избыточной поверхностной энергии, связанной с поверхностным натяжением соотношением Гиббса-Гельмгольца. Отдельные аспекты изучения термодинамических характеристик в металлических наночастицах рассмотрены также в работах [25, 262, 263, 451-454]. Следует особо отметить, что размерные зависимости энтропий, энтальпий плавления и кристаллизации рассматривались другими авторами гораздо в меньшей степени, чем размерная зависимость температуры плавления. Соответствующий пробел был в значительной степени восполнен в данной работе.

3.5. Методы идентификации структуры и структурных превращений в наночастицах по результатам атомистического моделирования

Одним из широко используемых программных продуктов, обладающих развитыми возможностями по визуализации эволюции наночастиц с использованием различных структурных модификаторов и обеспечивающим простую интеграцию с ПО для атомистического моделирования является ПО OVITO [431]. Хотя надо отметить, что и используемые нами ПО [415, 393] для атомистического моделирования также имеют функционал для анализа локальной структуры наночастиц.

Сравнение «эффективности» работы основных используемых структурных модификаторов: анализ ближайших соседей (CNA анализ – common neighbor analysis) и метод полиэдральных шаблонов (CPM – coordination polyhedron method или polyhedral template matching) для анализа структуры на примере монометаллических наночастиц был проведен в недавней работе [455]. Модификатор, отвечающий использованию анализа ближайших соседей, имеет преимущество для идентификации локальной ОЦК структуры, но не применим для идентификации глобальной симметрии внутри нанокластера, в частности декаэдрической. В то же время метод полиэдральных шаблонов чувствителен и всегда используется для идентификации икосаэдрических ядер. Отмеченные выше недостатки метода анализа ближайших соседей частично могут быть решены варьированием «радиуса обрезки» (далее более подробно опишем режимы работы данного модификатора), а для метода полиэдральных шаблонов значительное увеличение обнаружения ОЦК-структур может быть достигнуто, когда вместо кубического координационного полиэдра будет анализироваться полиэдр, образованный первым и вторым соседями (содержащий всего 14 атомов) [415].

Модификатор для CNA-анализа поддерживает четыре различных режима работы:

1. Стандартный CNA-анализ (с фиксированным радиусом обрезки). Значение радиуса обрезки выбирается с учетом заданной кристаллической структуры, т.е. в ПО OVITO [431] существует библиотека данных для оптимальных значений радиуса обрезки для монометаллических компонент.

2. Для многокомпонентных наночастиц используют адаптивный CNA-анализ (с переменным радиусом обрезки). В этом случае радиус обрезки является переменной величиной и согласно схеме, описанной в [431], в методе адаптивного CNA-анализа автоматически определяется оптимальный радиус обрезки для каждого компонента наночастицы.

3. Интервальный CNA-анализ используется в том случае, когда невозможно определить значение радиуса обрезки, например, при высоких температурах

4. Режим на основе учёта связей без использования значения радиуса обрезки. Для реализации такого режима требуется, чтобы связи между частицами были предварительно определены, например, с помощью дополнительного модификатора или путем загрузки из файла данных.

Вторым модификатором, который наиболее активно используется для анализа полученных структур – метод полиэдрических шаблонов, данный модификатор позволяет идентифицировать локальную кристаллическую структуру простых конденсированных фаз. Этот способ распознавания структуры был описан в [456]. Метод основан на поочередном отображении локальной окрестности атома на каждую геометрическую структуру идеальной формы (шаблоны представлены на рис. 3.12). Данный подход демонстрирует большую надежность при наличии сильных тепловых флуктуаций и деформаций по сравнению с методом CNA-анализа. Кроме того, он позволяет провести прямой расчет локальной (поатомной) ориентации кристалла, упругих деформаций и напряжений и установить тип химического упорядочения. Этот метод можно надежно использовать для идентификации структур, даже при моделировании вблизи температуры плавления.

Недостатком обоих модификаторов в доступной реализации [431] является невозможность распознавания гексагональной фазы (hexagonal phase) ω . Подробно данные модификаторы были описаны в [221], также в [221] показано, что для понимания структурных превращений в бинарных металлических наночастицах важную роль играют используемые методы идентификации локальной структуры.

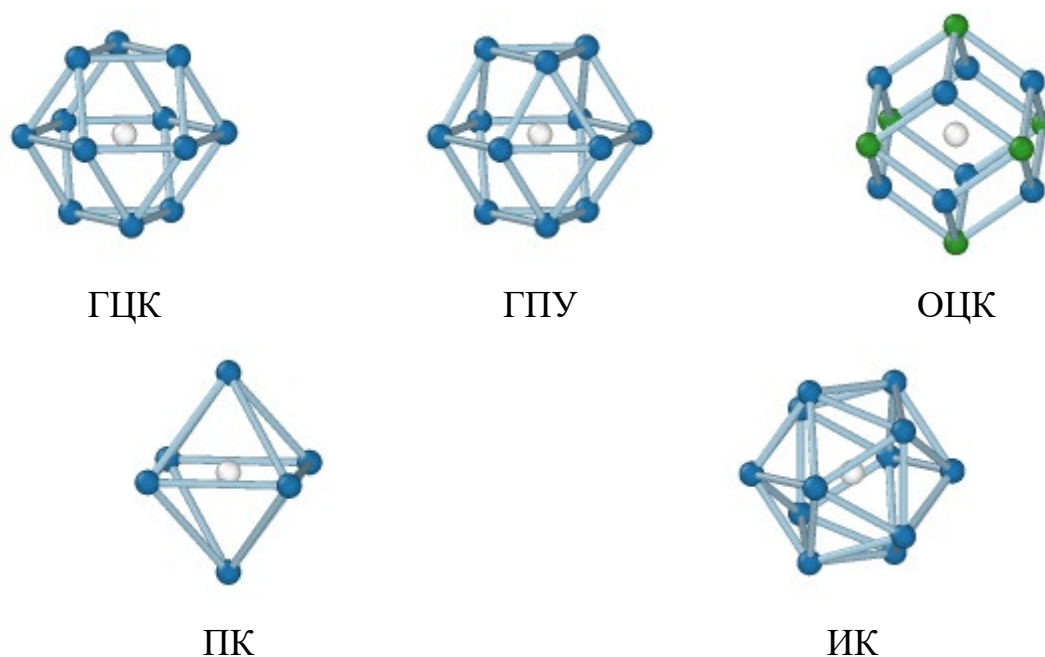


Рис. 3.12 Типы шаблонов, реализуемых в ПО OVITO [431] (ГЦК – гранецентрированная кубическая, ГПУ – гексагональная плотноупакованная, ОЦК – объемноцентрированная, ПК – простая кубическая, ИК – икосаэдрическая).

Как было отмечено в [66, 176], при исследовании структурных характеристик нанокластера в окрестности фазового перехода, и соответственно для идентификации фазового перехода, целесообразно изучение такой важной структурной характеристики, как первого координационного числа $\langle Z_1 \rangle$ (качественный пример приведен рис. 3.13), скачок которого непосредственно связан со скачком удельного объема ν . Данные, представленные на рис. 3.13, подтверждают концепцию существования области гистерезиса при исследовании фазового перехода 1 рода. В целом такой подход в литературе как правило не встречается,

отметим лишь работу [184], в которой температурные зависимости первого координационного числа были приведены для леннард-джонсовской наночастицы.

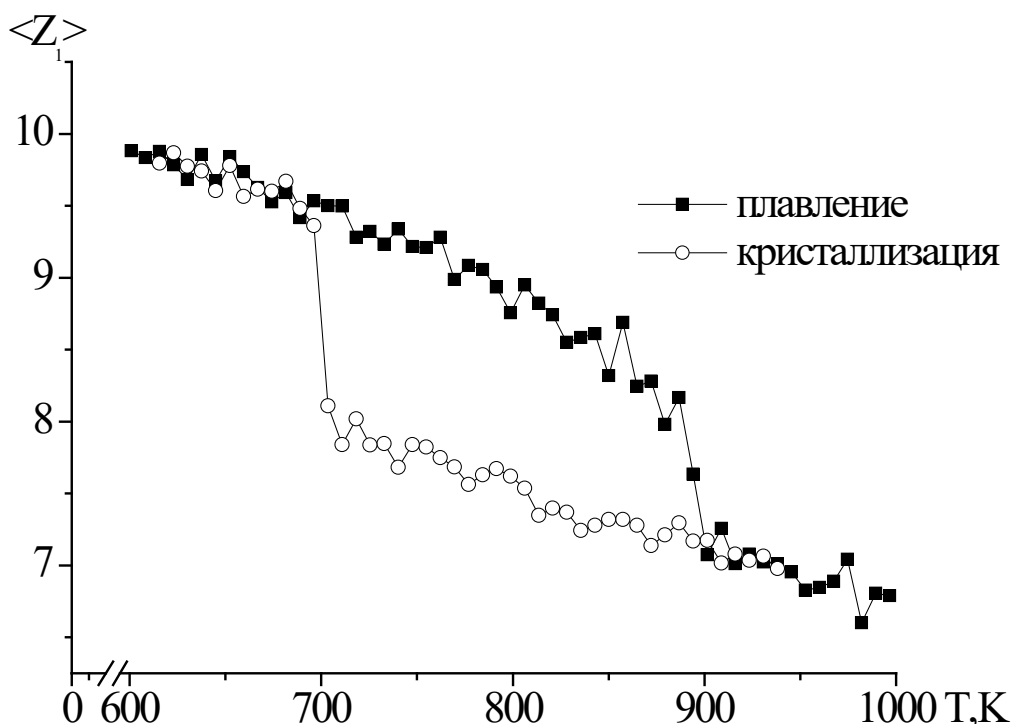


Рис. 3.13 Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа нанокластера алюминия, состоящего из 767 атомов [176, 66] (МК моделирование).

Качественным признаком структурных превращений может служить изменение формы наночастиц и физических величин, описывающих такие изменения (радиус инерции, коэффициенты асферичности, ацилиндричности и относительной анизотропии формы) [66, 176, 457] или доли атомов, образующих определенную локальную структуру, доли атомов, содержащих возле себя N соседних атомов, вида радиальной функции распределения атомов [66, 176]. Такая методика в совокупности с другими описанными выше методами позволяет более точно идентифицировать температуру, отвечающую фазовому переходу (плавление – кристаллизация) для металлических наночастиц, а также определять температурную зону, в которой начинается и заканчивается данный процесс. Также для подтверждения разрушения структуры возможно исследовать графики

приведенной локальной плотности атомов нанокластера в зависимости от расстояния до центра инерции, которая определялась [176, 66] с помощью соотношения

$$\rho_{local} = \Delta N(r) / \Delta V(r) \cdot d^3, \quad (3.31)$$

где $\Delta N(r)$ – количество атомов в объеме $\Delta V(r) = V(r + \Delta r) - V(r)$, r – радиальная координата, т.е. расстояние от геометрического центра частицы, совпадающего с её центром масс, $d = r_0$ – эффективный атомный диаметр. Будем предполагать, что форма наночастицы близка к сферической, поэтому $V(r) = (4/3) \cdot \pi r^3$. Средняя локальная плотность находилась путем численного вычисления интеграла:

$$\langle \rho_{local} \rangle = \frac{1}{R_c} \int_0^{R_c} \rho_{local}(r) dr, \quad (3.32)$$

где R_c – размер нанокластера. В качестве примера отметим, что в [176, 66] при анализе зависимостей локальной плотности $\rho_{local}(r)$ для нанокластера золота, состоящего из 1055 атомов, от расстояния до центра инерции было показано, что до плавления среднее значение локальной плотности $\bar{\rho}_{(s),local} \sim 1,21$, а после плавления $\bar{\rho}_{(l),local} \sim 0,98$, что соответствует существованию жидкой фазы. Развитие данного подхода становится наиболее информативным при анализе мезоскопической и интегральной структуры бинарных металлических наночастиц по радиальным распределениям локальной плотности компонентов, в частности для идентификации сложных наноструктур ядро-оболочка [221, 125]. Более подробно этот подход будет рассмотрен при обсуждении процессов сегрегации в бинарных наночастицах.

3.6. Обоснование целесообразности комплексного подхода к атомистическому моделированию, сочетающему применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло

С целью обоснования целесообразности комплексного подхода к атомистическому моделированию в данном пункте мы опишем основные недостатки и преимущества основных методов атомистического моделирования: МД и МК. Одним из видимых достоинств метода МД является тот факт, что над эффективностью алгоритма и его апробацией к наночастицам работало намного больше людей. В то время как алгоритмы МК довольно просты по сравнению с ними, и очень часто исследователи пишут свой собственный код.

При этом метод МК лучше подходит для выборки, потому что его реализация не подразумевает следование уравнениям движения Ньютона. В частности, если нанокластер «застрял» в потенциальной яме, то он может долгое время не менять конфигурацию при применении метода МД, в то время как использование метода МК легко позволит преодолеть потенциальный барьер. Также следует отметить, что для эргодических систем скорее всегда подходит метод МК, а метод МД показывает неверный результат. Таким образом, различие между МК выборками и МД состоит в том, что для генерации правильного распределения выборки в реализации метода МК не обязательно следовать физически допустимому процессу, достаточно, чтобы процесс генерации был эргодическим. Как правило, это используется для ускорения расчетной схемы. В методе МК физический шаг – это пробное смещение атома. Интересным решением является замещение этого шага смещениями сразу некоторой группы атомов, что позволяет сократить время до наступления равновесия изучаемой наносистемы. Конечно, недостатком метода МК является отсутствие информации о временной эволюции физического процесса. В этом случае метод МД более выгоден, так как позволяет получить информацию не только о равновесных

конфигурациях, но и о промежуточных.

Несмотря на то, что метод МК не даёт информацию о временной эволюции наносистемы, моделирование данным методом важно не только само по себе. Например, в отличие от молекулярно-динамического моделирования, он позволяет моделировать системы с переменным количеством частиц, используя большой канонический ансамбль. Использование и изучение обоих методов позволяет разрабатывать сложные и гибридные алгоритмы атомистического моделирования. В качестве примера можно привести следующий гибридный алгоритм (The Hamiltonian Monte Carlo algorithm [458]), в котором эволюция системы решается на основе динамических уравнений, а далее полученная конфигурация принимается или отклоняется с помощью реализации схемы Метрополиса.

Отметим также, что совершенно по-разному реализуются модели распараллеливания расчетов в методах МД и МК. Эффективность распараллеливания расчетов для метода МД выше, что позволяет экономить ресурсы серверного оборудования.

Существенным недостатком метода МД является использование баростатов и термостатов. Поддерживать постоянную температуру и/или давление в методе МК тривиально просто, в то время как реализация в методе МД достаточно сложна. Как только вам нужно поддерживать постоянную температуру и/или давление, алгоритмы решения уравнений второго закона Ньютона быстро расширяются, что приводит к усложнению.

Совместное применение двух альтернативных методов атомистического моделирования позволяет, с одной стороны, дополнительно верифицировать получаемые результаты, с другой стороны исключить появление артефактов, обусловленных особенностями алгоритмов реализации, а также выявить специфические особенности поведения наночастиц, которые опять в силу алгоритмов реализации не могут быть четко идентифицированы. Для повышения достоверности ожидаемых результатов атомистического моделирования, в работе использованы две

независимо разработанные компьютерные программы с использованием многочастичного потенциала сильной связи. Разумеется, где это возможно наши результаты атомистического моделирования будут сравниваться с имеющимися экспериментальными данными и результатами атомистического моделирования других авторов, в том числе с использованием альтернативных силовых полей.

К настоящему времени методы атомистического моделирования используются в совокупности с прямым экспериментом (анализ такого подхода приведен нами в частности в [427]). Очевидно, что для изучения физико-химических характеристик наночастиц большое значение имеет их внутренняя структура. Как уже нами отмечалось, в [81] было проведено комплексное прецизионное исследование по исследованию наиболее предпочтительной структуры для биметаллических наночастиц различного состава (см. рис. 3.14).

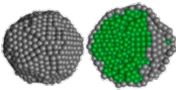
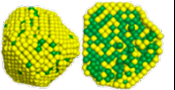
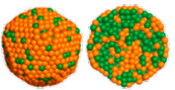
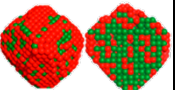
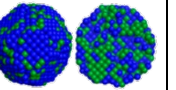
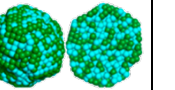
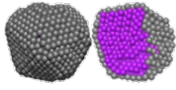
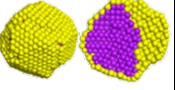
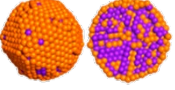
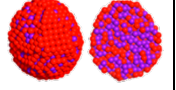
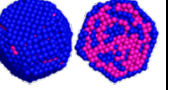
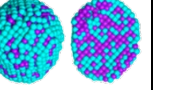
Состав	<i>Ag</i> (серый)	<i>Au</i> (жёлтый)	<i>Cu</i> (оранжевый)	<i>Fe</i> (красный)	<i>Pd</i> (синий)	<i>Co</i> (голубой)
<i>Ni</i>						
<i>Pt</i>						

Рис. 3.14. Примеры результатов комбинированного МД/МК моделирования для эквиатомного состава в биметаллических наночастицах на основе платины и никеля (атомы платины показаны фиолетовым цветом, атомы никеля – зеленым) [81].

Именно комбинация МД и МК методов использовалась для прогнозирования образования структуры типа «ядро-оболочка» и других структур с точки зрения их сегрегационных свойств (в качестве примера на рис. 3.14 и в Таблице 3.1 показаны результаты для наночастиц на основе

платины и никеля).

Таблица 3.1. Примеры предпочтительных структур для биметаллических наночастиц на основе платины и никеля, найденные с помощью МД и МК моделирования. Янус-структура (красный), высокоупорядоченная структура «ядро-оболочка» (оранжевый), низкоупорядоченная структура ядро-оболочка (желтый), смешанное распределение компонентов (синий) [81].

Состав	<i>Ag</i>	<i>Au</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Pd</i>	<i>Co</i>
<i>Ni</i>	Янус	<i>Au</i> оболочка	<i>Cu</i> оболочка	<i>Fe</i> оболочка	<i>Pd</i> оболочка	равномерное распределение
<i>Pt</i>	Янус	Янус	<i>Cu</i> оболочка	<i>Fe</i> оболочка	<i>Pd</i> оболочка	<i>Co</i> оболочка

Нами комплексный подход реализован, в частности для изучения отдельных закономерностей поведения термодинамических характеристик в работах [437, 459, 460], избирательной коррозии [89-91], сегрегационных явлений в бинарных наночастицах [221]. Безусловно, комплексный подход к атомистическому моделированию целесообразно дополнить термодинамическими подходами, рассмотренными в главе 2.

3.7. Выводы к главе 3:

1 Обоснована целесообразность применения комплексного подхода к атомистическому моделированию металлических наночастиц, сочетающему применение методов МД и МК.

2. Показано, что каждый из двух основных подходов к атомистическому моделированию металлических наночастиц – МД и МК – характеризуется как несомненными преимуществами, так и определенными слабыми сторонами;

3. Показано, что, несмотря на долгую историю применения потенциала сильной связи, использование данного силового поля для атомистического моделирования металлических наночастиц не утратило своей актуальности;

4. Разработаны методики нахождения термодинамических характеристик металлических наночастиц: температур плавления и кристаллизации, теплот (энтальпий) фазовых переходов, энтропий фазовых переходов и теплоемкости, удельной поверхностной энергии по результатам атомистического моделирования наночастиц.

5. Проанализированы возможные подходы к адекватной идентификации локальной структуры и структурных превращений в металлических наночастицах, включая подходы, связанные с использованием ПО OVITO [431].

Глава 4. Изучение размерных зависимостей термодинамических характеристик и закономерностей структурных превращений в однокомпонентных металлических наночастицах с использованием методов атомистического моделирования

4.1. Размерные зависимости температур плавления и кристаллизации

а) наночастицы золота и меди

Одной из первых и наиболее цитируемых наших работ, посвященных МК моделированию процессов плавления и кристаллизации металлических наночастиц, на примере наночастиц золота является работа [353]. В данной работе гистерезис плавления и кристаллизации был установлен не только из анализа температурных зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии, но и соответствующих зависимостей для первого координационного числа. Кроме того, идентификация фазовых переходов, отвечающих плавлению и кристаллизации, произведена на основе анализа температурных зависимостей удельных теплоемкостей, которые демонстрируют явно выраженный пик в области фазового перехода.

На рис. 4.1 представлены размерные зависимости температуры плавления и кристаллизации нанокластеров золота от величины $N^{1/3}$, которая пропорциональна радиусу кластера R . Видно, что размерная зависимость температуры кристаллизации гораздо менее выражена, чем соответствующая размерная зависимость для температуры плавления, что хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями [339] (см. рис. 2.12). Указанные размерные зависимости имеют точку пересечения в области размеров около 0,7 нм, что также согласуется с теоретическими оценками [339], МД результатами [184] и экспериментальными данными [155]. С увеличением размера частиц ширина гистерезиса увеличивается, хотя в термодинамическом пределе должна сократиться скачком. Возможно, температура кристаллизации должна скачкообразно возрастать и приближаться к равновесной температуре плавления только при переходе к макроскопическим объектам,

но такой переход не изучался экспериментально и не может быть воспроизведен методами атомистического моделирования.

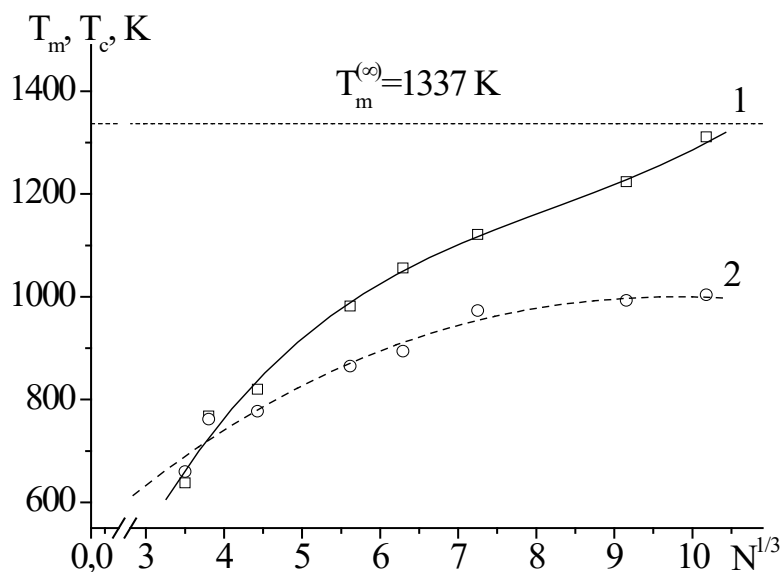


Рис. 4.1. Размерные зависимости температуры плавления (кривая 1) и кристаллизации (кривая 2) для нанокластеров золота [66, 176, 353]. Сплошная и штриховая кривые – аппроксимация расчетных значений, горизонтальным пунктиром обозначена макроскопическая температура плавления золота. МК моделирование.

Таблица 4.1. Экспериментальные данные [461] и результаты МД расчетов [447] температуры плавления нанокластеров золота в зависимости от их размера R_c (здесь под радиусом кластера понимается радиус инерции).

N	$R, \text{нм}$	T_m, K	
		Эксперимент	МД моделирование
55	0,61	-	538
177	0,89	525	767
249	1,10	619	-
381	1,24	712	1000
725	1,53	850	1067

В [353] было проведено сравнение результатов, полученных с использованием МК метода, с результатами по-видимому одной из первых

экспериментальных работ [461] и результатами независимого МД моделирования (см. Таблицу 4.1). Результаты работы [353] нашли свое развитие как в диссертации [176] и монографии [66], в которых использовался МК метод, так и в работе [181] научной группы проф. В.М. Самсонова. Таким образом, отмеченные выше независимо проводимые исследования выявили необходимость комплексного сравнения результатов методов МД и МК, анализа их общих черт и отличий [459]. Как уже отмечалось в [67], на основании результатов, полученных для нанокластеров никеля, была введена концепция температур начала и завершения фазового перехода первого рода в наночастицах, в частности, температур начала и завершения процессов плавления и кристаллизации. Иными словами, было установлено, что плавление и кристаллизация наночастиц никеля происходит в некотором температурном интервале. Как было показано нами в [459] к нанокластерам золота концепция температур начала и завершения фазового перехода оказалась не вполне применимой для всего диапазона размеров исследуемых наночастиц: наблюдались четко выраженные скачки (или изломы) на кривых, отвечающих температурным зависимостям потенциальной части удельной внутренней энергии.

Позднее МД моделирование применялось для исследования закономерностей формирования структуры нанокластеров золота в процессе кристаллизации наночастиц. Эти результаты рассматриваются в диссертации [185], но систематически размерные зависимости температур плавления и кристаллизации не исследовались.

На рис. 4.2 представлены размерные зависимости температур плавления и кристаллизации, полученные с использованием компьютерного моделирования на основе методов МД [462] и МК [415]. Здесь же представлена экспериментальная зависимость $T_m(N)$, построенная на основе данных, представленных в работе [461] и полученных с использованием метода дифракции электронов. Видно, что экспериментальные точки располагаются либо на одной из зависимостей, либо между кривыми,

представляющими результаты двух альтернативных методов компьютерного моделирования.

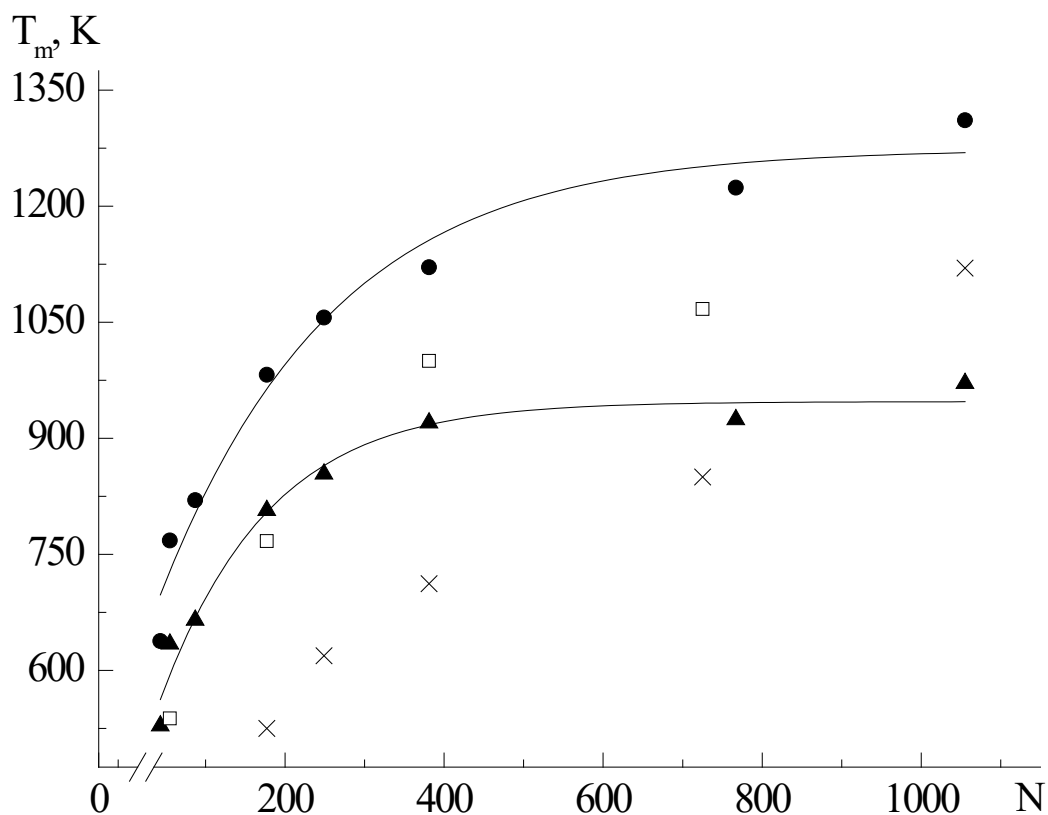


Рис. 4.2. Размерные зависимости температуры плавления, полученные нами для нанокластеров золота: ▲ – метод МД [462], ● – метод МК [415], × – МД результаты других авторов [447], □ – экспериментальные данные [461].

В [463] нами была продолжена работа по сравнительному анализу размерных зависимостей температур плавления, полученных в результате атомистического моделирования альтернативными методами. В данной работе исследовались как наночастицы золота, так и меди. Эти результаты были также отражены в работах [66, 176]. На рис. 4.3 представлены полученные нами размерные зависимости температуры плавления нанокластеров золота и приведены результаты других авторов, полученные с использованием альтернативных программ, а также экспериментальные данные. МД результаты [178, 184] и МК результаты [66, 176, 464] получены с использованием ПСС [273]. Как видно из рисунка, МД результаты [178, 184]

наиболее удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [461], тогда как наши МК результаты [66, 176, 464] отвечают некоторой верхней границе представленных на рис. 4.3 результатов, поскольку при $N=1000$ они приближаются к макроскопическому значению температуры плавления. Вместе с тем рис. 4.3 свидетельствует об уменьшении температуры плавления нанокластеров золота с уменьшением их размера. Однако полученные зависимости отличаются по абсолютным значениям температуры плавления и скорости ее уменьшения с уменьшением размера наночастиц.

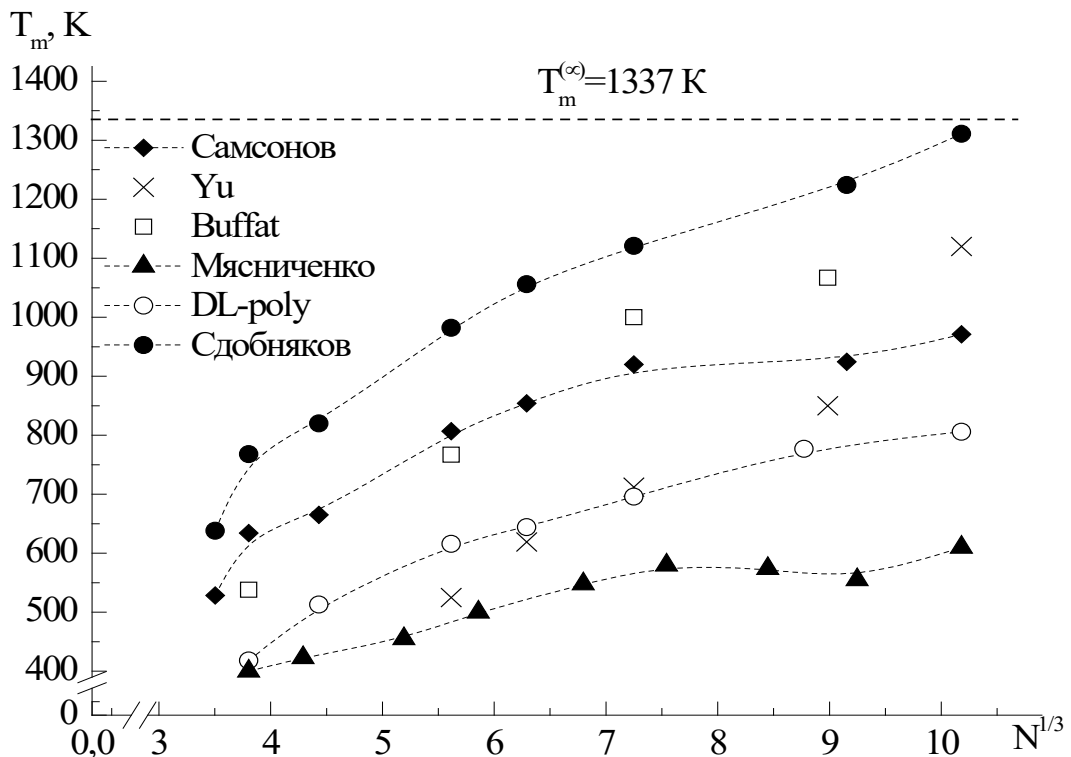


Рис. 4.3. Размерные зависимости температуры плавления, полученные нами для нанокластеров золота: ◆ – метод МД [178, 184], ● – метод МК [66, 176, 464] (наши результаты программа [415]), ▲ – метод МД (наши результаты, программа [393]), ○ – метод МД (наши результаты, программа DL_POLY [465]), × – МД результаты [447], □ – экспериментальные данные [461].

Отметим также, что в диссертации [178] и позднее в работе [466] проведен анализ ряда новых источников, как по данным эксперимента, так и

компьютерного моделирования. Так в работе [467] представлены экспериментальные результаты по температурам начала поверхностного плавления и плавления ядра наночастиц золота для соответствующего диапазона размеров, приведенного на рис. 4.3. Однако, они получены не для изолированных наночастиц, а наночастиц на подложке. Кроме того, остается не ясным, являются ли приведенные результаты для размера Au_{561} серией экспериментов при одинаковых условиях. При этом область плавления (т.е. сосуществования жидкой и твердой фаз) составляет 259 °С, что обусловлено влиянием углеродной подложки. При это значения для температур плавления, отвечающие расплавлению ядра наночастиц Au_{561} и Au_{1110} , соответственно равны 1143 К и 1238 К, что находится в хорошем согласии с данными МК моделирования. В [468] методом дифференциальной сканирующей калориметрии были определены температуры плавления химически синтезированных наночастиц золота в диапазоне размеров 0,9-37,4 нм. Примечательно, что для наночастиц размером 1,75 нм ($N \sim 1325$ атомов) температура плавления составляет 1200 К, что согласуется как с данными [466], так и с МК результатами (см. рис. 4.3).

На рис. 4.4 представлены размерные зависимости температур плавления $T_m(N^{1/3})$, также полученные с использованием компьютерного моделирования на основе методов МД и МК. Здесь же приведены данные других авторов для размерной зависимости $T_m(N^{1/3})$. Анализ рис. 4.4 показывает, что проведенные исследования, представляющие результаты двух альтернативных методов компьютерного моделирования (МК и МД), в целом хорошо согласуются с имеющимися к настоящему времени МД расчетами ряда других авторов [186, 209, 212, 469]. Как видно из рис. 4.4, применительно к меди наилучшее согласие с имеющимися расчетными значениями других авторов [186, 209, 212, 469] демонстрирует размерная зависимость, построенная на основании результатов, полученных нами с использованием компьютерного моделирования по методу МК.

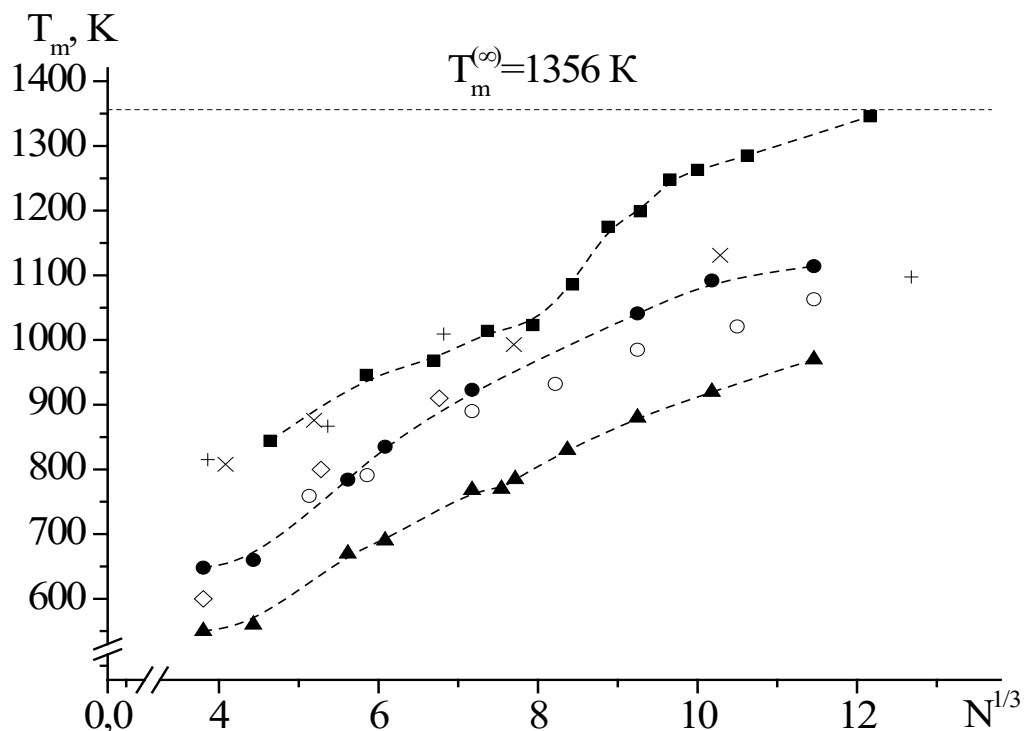


Рис. 4.4. Размерные зависимости температур плавления, полученные нами для нанокластеров меди: ■ – метод МД (результаты [178], программа [462]), ● – метод МК (наши результаты, программа [415]), ▲ – метод МД (наши результаты, программа [393]), +, o, x, \diamond – МД результаты других авторов [212, 186, 209, 469] с использованием различных многочастичных потенциалов. Пунктирные кривые – аппроксимации расчетных данных. Впервые в таком виде анализ опубликован в [66, 176, 463].

Несмотря на заметное расхождение между результатами компьютерного моделирования (МК и МД), они демонстрируют уменьшение температуры плавления нанокластеров золота и меди с уменьшением их размера. Поскольку экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления наночастиц являются достаточно скудными и не вполне надежными, дополнительные подтверждения такого поведения размерной зависимости $T_m(N^{1/3})$ являются достаточно значимыми. Вместе с тем следует отметить, что характерный размер нанокластеров, выше которого значения температуры плавления начинают приближаться к ее

макроскопическому значению, превышает 1000 атомов как для нанокластеров золота, так и для нанокластеров меди.

В целях корректности оценки значений температур плавления и кристаллизации для нанокластеров исследуемых металлов (золота и меди), содержащих около 3000 частиц, и при таких размерах, как температура плавления, так и температура кристаллизации еще не достигают своих макроскопических близких к друг другу значений. При этом отмечено [66, 176], что для наночастиц меди температуры плавления и кристаллизации слабо отличаются при размере порядка 1505 атомов, и при этом остаются все же меньше макроскопического значения до вышеназванного числа частиц.

Гораздо позднее описанных выше результатов в диссертационной работе [178] при проведении МД экспериментов с последовательными циклами нагрева и охлаждения наночастиц металлов подгруппы *Cu*, т.е. *Au*, *Ag* и *Cu*, был также установлен и описан гистерезис плавления-кристаллизации, что согласуется как с теоретическими предсказаниями, так и с имеющимися экспериментальными данными. В диссертации [178] и соответствующих данной диссертации публикациях для повышения достоверности МД результатов плавления и кристаллизации наночастиц *Au*, *Ag* и *Cu* использовались два силовых поля: ПСС и МПА, но несколько иной диапазон размеров. Результаты, полученные с использованием различных отмеченных выше потенциалов межатомного взаимодействия и компьютерных программ [378, 462], в целом удовлетворительно согласуются с представленными в данном разделе результатами, хотя в каждом конкретном случае диапазоны исследованных размеров могут отличаться.

Результаты данных исследований опубликованы в работах [176, 459, 470]. Вид размерных зависимостей, полученных в рамках атомистического моделирования, совпадает с результатами применения теоретического подхода, в большой степени расхождения связаны лишь с разной скоростью уменьшения температуры с уменьшением радиуса металлических наночастиц.

б) наночастицы серебра

Плавление наночастиц серебра исследовалось в рамках МД эксперимента, например, в [471, 472]. Вместе с тем, имеется несколько работ [473-477], в которых представлены экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления частиц серебра, и эти экспериментальные данные отвечают гораздо более низким значением T_m , чем МД результаты [471, 472]. Причины такого расхождения остаются не ясными. Для МД моделирования мы использовали две независимо разработанные компьютерные программы (в дальнейшем программы 1 [462] и 2 [393]), ориентированные на использование ПСС [273], программа LAMMPS [378], использующая силовое поле МПА [377]. Для МК моделирования использовалась компьютерная программа [415], также с использующая ПСС. Данные результаты опубликованы нами в [460].

Размерные зависимости температуры плавления наночастиц серебра, построенные с использованием наших результатов атомистического моделирования, представлены на рис. 4.5 темными (закрашенными) точками. Здесь же представлены точки, отвечающие МД результатам работы [471]. Светлыми (незакрашенными) точками представлены наши результаты для температуры кристаллизации. Из рис. 4.5 видно, что наши МД результаты, отвечающие зависимостям 1 и 2, хорошо согласуются как с МК-результатами (прямая 4), так и МД-результатами других авторов [471]. Следует также отметить, что при линейной экстраполяции к $N^{-1/3} = 0$ ($N \rightarrow \infty$) все отмеченные выше результаты атомистического моделирования дают значения $T_m^{(\infty)} = \lim_{N \rightarrow \infty} T_m$, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальным (табличным) значением температуры плавления серебра, равным 1234 К [255]. Вместе с тем, экстраполяция результатов, полученных с помощью программы 2 [393] для МД моделирования металлических наночастиц с использованием потенциала сильной связи (зависимость 3 на рис. 4.5), отвечает значению $T_m^{(\infty)} = 783$ К, что существенно ниже

экспериментального значения макроскопической температуры плавления $T_0 = 1234$ К. Разумеется, при росте N возможно отклонение зависимости $T_m(N^{-1/3})$ от линейной, как это показывают результаты работы [468].

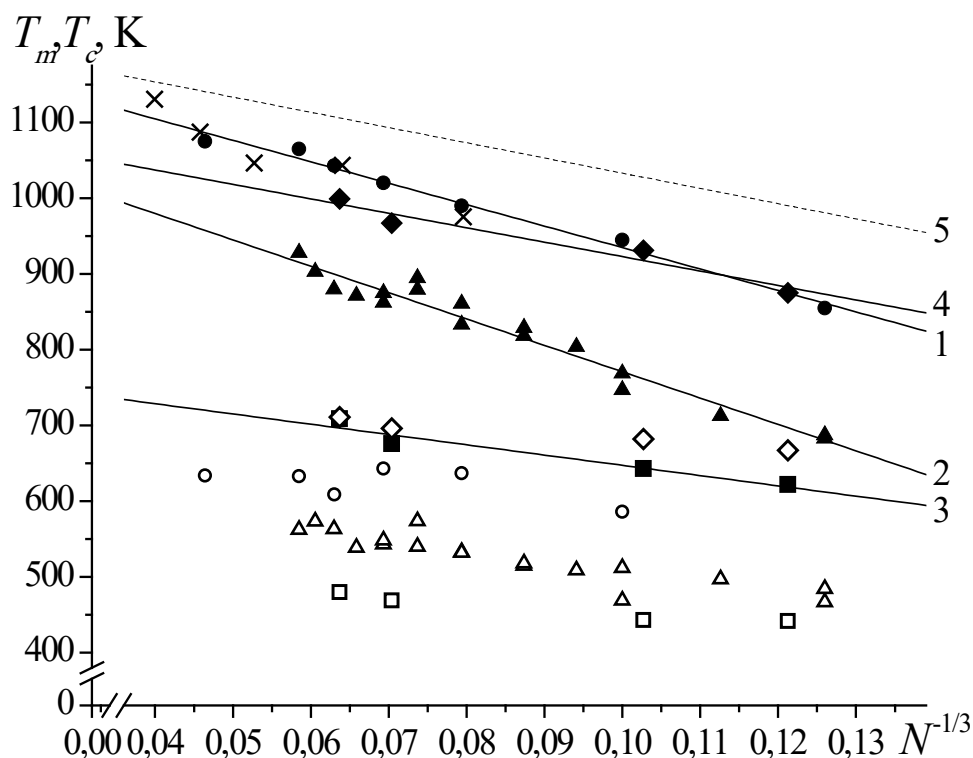


Рис. 4.5. Зависимости температуры плавления T_m (линии 1-4) и температуры кристаллизации T_c от $N^{-1/3}$ для частиц серебра. Точки ● отвечают температуре плавления первоначально сферических частиц и использованию программы LAMMPS ($T_m^{(\infty)} = 1218$ К), точки ▲ – температуре плавления первоначально сферических частиц и использованию программы 1 [462] для МД моделирования ($T_m^{(\infty)} = 1119$ К), точки ■ – плавлению частиц икосаэдрической формы и использованию компьютерной программы 2 [393] для МД моделирования ($T_m^{(\infty)} = 783$ К), ◆ – плавлению частиц икосаэдрической формы (метод МК, $T_m^{(\infty)} = 1113$ К). Соответствующими полыми точками без линий представлены температуры кристаллизации. Символами × представлены МД результаты по температуре плавления, взятые из работы [471]. Линия 5 – расчет по формуле (2.53), значение межфазного натяжения взято из [478], а остальных параметров – из [255].

Следует также отметить, что МК результаты, отвечающие прямой 4 на рис. 4.5, и МД результаты, представленные линейной зависимостью 3, относятся к наночастицам с начальной икосаэдрической структурой, тогда как начальные конфигурации, отвечающие прямым 1 и 2, соответствуют сферическим фрагментам ГЦК решетки. Возможно, икосаэдрическая форма частиц могла привести к тому, что зависимость 4 оказалась очень близкой к зависимости 1, отвечающей МД результатам соответственно. Можно предположить, что более низкие значения T_m , которые демонстрирует прямая 3, объясняются в некоторой степени икосаэдрической формой начальных конфигураций.

Качественно, этот вывод согласуется с результатами работы [479], авторы которой вводят в рассмотрение фактор асферичности (отношение площади поверхности наночастицы к площади поверхности равновеликого по объему шара) и этот параметр входит в качестве множителя к величине $1/R$ в соотношении для температуры плавления, формально совпадающей по типу зависимости $T_m(R)$ с формулой Томсона (2.53). Однако эффект несферичности начальной икосаэдрической конфигурации представляется завышенным. Кристаллизация наночапель уже не может быть связана с исходной формой твердых частиц. Соответственно, вполне резонно, что результаты по температуре кристаллизации, полученные с использованием различных методов моделирования и различных компьютерных программ, гораздо меньше различаются друг с другом.

Нами также детально проанализированы имеющиеся экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления наночастиц серебра и построены зависимости T_m от D^{-1} , где $D = 2R$ – диаметр частицы, и от $N^{-1/3}$. Значения N оценивались по плотности объемной фазы, т.е. соответствие на рис. 4.6 между D и N является соответственно ориентировочным. Видно, что все зависимости, представленные на этом рисунке, отвечают меньшим значениям T_m , чем

результаты атомистического моделирования [471] и наши результаты моделирования, представленные на рис. 4.5 прямыми 1, 2 и 4. Примечательно, что эксперимент также подтверждает линейную зависимость T_m от D^{-1} и $N^{-1/3}$. Более детальное сравнение экспериментальных данных, результатов компьютерного моделирования и теоретических оценок температуры плавления нанокластеров серебра других авторов представлено в Таблице 4.2.

Таблица 4.2. Экспериментальные данные, результаты компьютерного моделирования и теоретические оценки температуры плавления нанокластеров серебра различного размера ($D = 3,5$ нм соответствует числу атомов $N \sim 1,3 \cdot 10^3$, значению $D = 4$ нм отвечает $N \sim 2 \cdot 10^3$, а $D = 5$ нм числу атомов $N \sim 3,8 \cdot 10^3$).

D , нм	T_m , К	Примечание
3,5	385 [473]	Эксперимент: просвечивающая электронная микроскопия и дифференциальная сканирующая калориметрия
4,7	408 [473]	
4,0	723 [474]	Эксперимент: просвечивающая электронная микроскопия
5,0	743 [474]	
5,0	783 [475]	
50,0	953 [475]	
3,0	485 [476]	Эксперимент: спектральная эллипсометрия и сканирующая электронная микроскопия
5,0	600 [476]	
3,8	465 [477]	Эксперимент: просвечивающая электронная микроскопия
5,6	665 [477]	
3,85	979 [471]	МД результаты, МПА, начальные конфигурации – усеченные ГЦК декаэдры
5,0	1050 [464]	
4,0	936 [472]	МД результаты, модифицированный аналитический потенциал погруженного атома
5,0	1000 [472]	
5,0	928 [480]	Теоретическая модель: критерий Линдерманна

Размеры икосаэдрических нанокластеров серебра, найденные при температуре плавления как при МД эксперименте, так и при моделировании МК методом, составляли $D \sim 3$ нм при $N = 923$ и $D \sim 4,8$ нм при $N = 3781$

соответственно. Из рис. 4.6 видно, что экстраполяция экспериментальных данных к $D^{-1} = 0$ дает значения $T_m^{(\infty)}$, существенно меньшие макроскопической температуры фазового перехода первого рода T_0 . В работах [474, 475] объектами исследования являлись, в частности, достаточно крупные частицы диаметром 50 нм. Соответственно, расхождение между $T_m^{(\infty)}$ и T_0 вряд ли можно объяснить отклонением зависимости $T_m(D^{-1})$ от линейной при малых значениях D^{-1} .

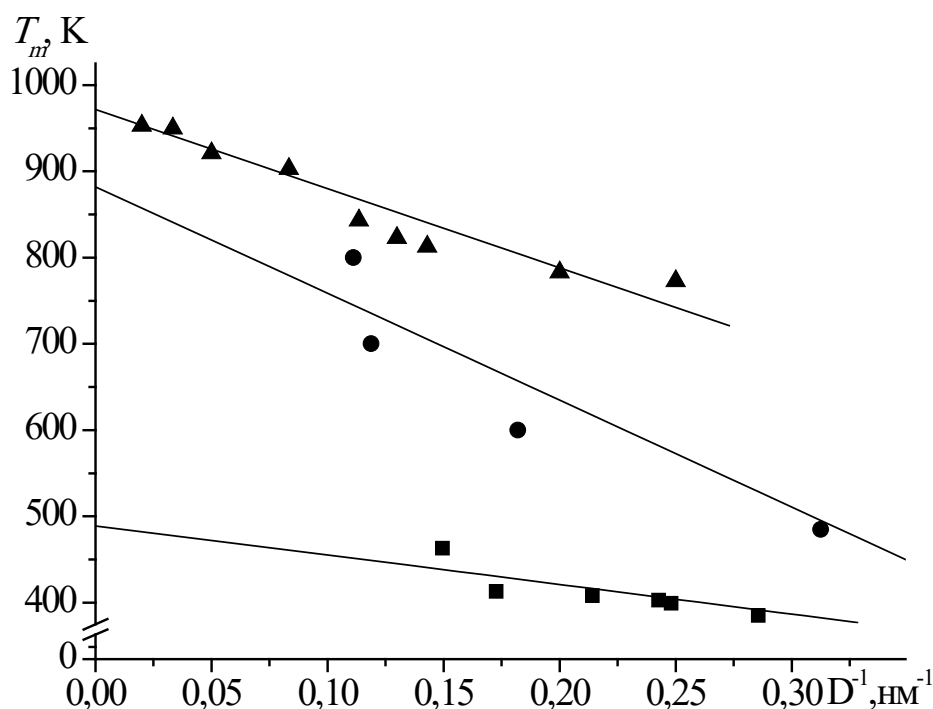


Рис. 4.6. Экспериментальные размерные зависимости температур плавления наночастиц серебра (■ – данные работы [473], ▲ – [475], ● – [476]). Сплошные прямые – линейные аппроксимации, проведенные с целью определения макроскопического значения температуры плавления: 489 К [473], 883 К [476], 972 К [475] соответственно.

Таким образом, для наночастиц серебра наблюдается существенное расхождение между размерными зависимостями температур плавления, полученных в прямых и компьютерных экспериментах, и адекватное объяснение такого расхождения пока отсутствует. Учитывая серьезные

трудности, связанные с экспериментальным исследованием наночастиц, вполне возможно, что результаты отмеченных выше прямых экспериментов не являются вполне надежными.

в) наночастицы кобальта

К настоящему времени можно констатировать отсутствие экспериментальных данных по размерным зависимостям T_m и T_c не только для наночастиц тугоплавких металлов, для таких металлов как Co , со сравнительно высокой температурой плавления. В этой связи особую значимость приобретает исследование этих зависимостей в компьютерных экспериментах с использованием методов атомистического моделирования. Для наночастиц Co отсутствуют, очевидно, не только экспериментальные данные по размерным зависимостям температур плавления и кристаллизации, но даже результаты, полученные методом атомистического моделирования или теоретические оценки. Так, например, в работе [481] рассматривалась размерная зависимость удельной когезионной энергии u наночастиц Co , но не находились размерные зависимости ни температуры плавления T_m , ни теплоты (энтальпии) плавления ΔH_m . Очевидно, отсутствие оценок для T_m и ΔH_m в [481] объясняется тем, что подход авторов не позволяет адекватно определить ни T_m , ни скачок u при $T = T_m$. Попытка теоретического анализа размерной зависимости T_m для наночастиц Co была предпринята в работе [482], но без конкретного сопоставления с результатами лабораторных или компьютерных экспериментов. Целью данного исследования являлось восполнение пробела, связанного со скудостью данных по размерным зависимостям температур и теплот фазовых переходов в наночастицах Co . В связи с отсутствием результатов других авторов, с которыми можно было бы сопоставить наши результаты, необходимо предъявлять особые требования к их достоверности. Учитывая это, использован комплексный подход к атомистическому моделированию

наночастиц Co , предполагающий использование обоих альтернативных методов: МД и МК. Имеющиеся в литературе данные по размерной зависимости температуры и теплоты плавления относятся в основном к наночастицам ГЦК металлов, тогда как, согласно [446], в объемной фазе Co характеризуется ГПУ структурой. Однако хорошо известно, что ГПУ структура (α -модификация Co) характерна для низких температур. При $T = 700\text{ К}$ происходит переход α - Co в β -модификацию с ГЦК структурой [483]. Ради справедливости отметим также, что в ряде работ, например, в [484] было экспериментально установлено, что даже сравнительно при невысоких температурах порядка $300\text{ }^\circ\text{C}$ доля ГЦК фазы в массивных образцах кобальта, полученных восстановлением из оксида, достаточно высока (более 25%) и возрастает с увеличением температуры отжига. Кроме того, в [485] на основе анализа К-спектров поглощения установлено, что атомы кобальта в объеме наночастицы имеют структуру ближнего окружения, соответствующую ГЦК-структуре массивного образца. Таким образом, табличное значение температуры плавления объемной фазы Co $T_m^{(\infty)} = 1768\text{ К}$ [255] относится уже к β - Co с ГЦК структурой. Как будет показано ниже, аналогичная закономерность, т.е. переход из α -модификации в β -модификацию при некоторой температуре $T_{\alpha\beta} \ll T_m$ должна быть характерна и для наночастиц Co , т.е. температуре $T_{\alpha\beta}$, отвечающей полиморфному превращению α - $Co \rightarrow \beta$ - Co , так и температуры плавления T_m и кристаллизации T_c которые можно определить по соответствующим скачкам на температурной зависимости удельной когезионной энергии u .

Для моделирования использовались как две компьютерные программы для МД [462] и МК [415], где в качестве силового поля использовался ПСС [273], а также программа LAMMPS [378] с МПА с параметризацией [486]. В [437] в рамках МД моделирования получены кинетические зависимости $U(t)$ удельной когезионной энергии наночастицы Co . Установлено, что на зависимости $U(t)$ можно выделить участок, отвечающий релаксации заранее

заданного фрагмента объемной ГПУ решетки, участок, отвечающей наночастице Co с ГПУ структурой, которая сохраняется менее 5 нс, а затем происходит скачкообразный переход в ГЦК структуру. Поскольку данная работа не ставила целью детальное изучение закономерностей полиморфного превращения наночастиц Co из α -модификации в β -модификацию, важен был вывод о том, что в окрестности температуры плавления T_m включая интервал $[T_c, T_m]$ наночастицы Co должны характеризоваться ГЦК структурой. Соответственно, в качестве начальной конфигурации твердых наночастиц Co выбирался сферический фрагмент ГЦК-решетки.

Полученные размерные зависимости T_m , $T_{m,eq}$ и T_c ($T_{m,eq}$ интерпретируется как равновесная температура плавления наночастиц данного размера) приведены на рис. 4.7. Температура плавления $T_{m,eq}$ регистрировалась путем релаксации наночастиц при фиксированных температурах. Условно назвали найденную таким способом температуру плавления равновесной. Она несколько ниже по сравнению со значениями T_m , найденными в условиях постепенного нагрева наночастиц. Из рис. 4.7 видно, что результаты компьютерных экспериментов также хорошо описываются линейной зависимостью T_m от $N^{-1/3}$. Примечательно также, что МД зависимость для $T_{m,eq}$, полученная с помощью программы LAMMPS, достаточно хорошо согласуется именно с МК зависимостью для T_m , полученной с использованием ПСС. МД результаты, отвечающие тому же потенциалу (получены научной группой проф. В.М. Самсонова и опубликованы в [437]), предсказывают более низкие значения температуры плавления.

Линейной экстраполяцией зависимостей $T_{m,eq}(N^{-1/3})$ и $T_m(N^{-1/3})$ к $N^{-1/3} \rightarrow 0$ можно найти значения $T_{m,eq}^{(\infty)}$ и $T_m^{(\infty)}$, которые можно рассматривать как оценки макроскопической температуры плавления T_m^{exp} , равной 1765 К [255]. МД результаты, полученные с использованием программы LAMMPS и

метода погруженного атома, дают значение $T_{m,eq}^{(\infty)} = 1800$ К, которое практически совпадает с макроскопической температурой плавления, тогда как результаты, полученные с использованием альтернативного потенциала, дают заниженные по сравнению с T_m^{exp} значения $T_m^{(\infty)}$, равные 1631К (МК) и 1647К (МД).

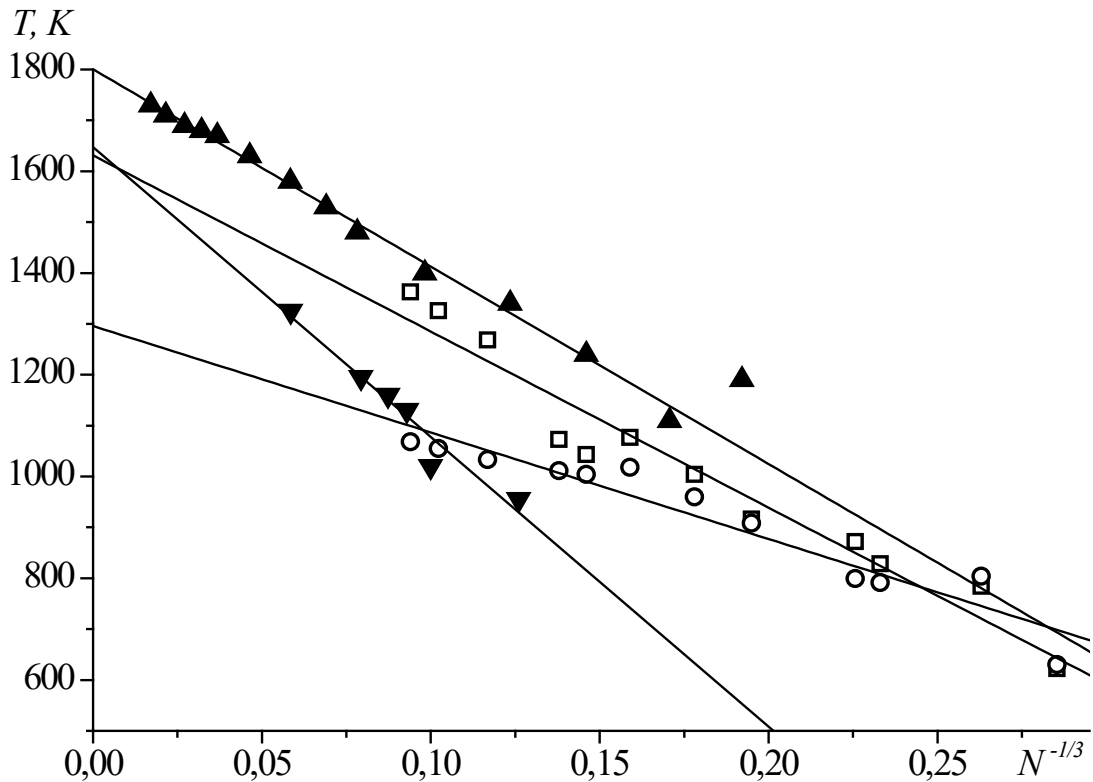


Рис. 4.7. Размерные зависимости температур плавления и кристаллизации: ▲ – $T_{m,eq}$, МД, программа LAMMPS [378] (МПА); ▼ – $T_{m,eq}$, МД [462] (ПСС); □ – T_m , МК [415] (ПСС); ○ – T_c , МК [415] (использован ПСС).

Таким образом, нами впервые в рамках [437] проведено комплексное исследование размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, а также энтальпий плавления и кристаллизации наночастиц кобальта с использованием двух альтернативных методов атомистического моделирования: МК и МД. Полученные нами результаты для T_m , $T_{m,eq}$ и T_c в хорошем приближении описываются линейными зависимостями от $N^{-1/3}$.

г) наночастицы алюминия

В работах [66, 176] с использованием МК метода в ПО [415] и ПСС

[273] были получены размерные зависимости температур плавления и кристаллизации (см. рис. 4.8). Данные результаты являются несколько завышенными по сравнению с результатами моделирования с использованием ПО [393] и ПСС [273], а также LAMMPS [378] с альтернативным силовым полем МПА [478], представленными в работе [139].

Однако такие результаты подтверждаются отдельными экспериментальными данными. Так в [487] методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрическим анализом исследованы наночастицы алюминия размером от 8 до 50 нм, имеющие оболочку из оксида. Установлено, что максимальное понижение температуры плавления по сравнению с ее табличным значением, соответствующее минимальному размеру, используемому в эксперименте, составляет не более 13-15 К. Экспериментальные калориметрические исследования [488] показали, что максимальное снижение температуры плавления по отношению к макроскопическому значению составляет не более 140 К при размере наночастиц около 2 нм.

Вместе с тем в работах, посвящённых атомистическому моделированию процесса плавления, например, в [214] обнаружена слабо выраженная размерная зависимость температуры плавления наночастиц алюминия, содержащих от 147 до 1000 атомов, диапазон изменения составляет около 100 К. Вместе с тем, отдельные математические модели предсказывают более резкое уменьшение температуры плавления для наночастиц с уменьшением их размера [489]. Таким образом, преждевременно говорить о том, что определен характер плавления изолированных наночастиц алюминия, что требует дополнительных, в том числе прецизионных экспериментальных исследований. Одной из последних работ, посвященных численным оценкам температуры плавления наночастиц алюминия следует, по-видимому, считать работу [490], в которой наряду с размерной зависимостью изучалась проблема выбора потенциала

взаимодействия и зависимость получаемых результатов от типа симметрии наночастиц. Отметим также, что именно для наночастиц алюминия в [444] изучалось влияние поверхностных и объемных дефектов на термодинамические характеристики наночастиц алюминия при плавлении, в частности получены размерные зависимости для температур плавления при различных концентрациях объемных и поверхностных дефектов (вакансий).

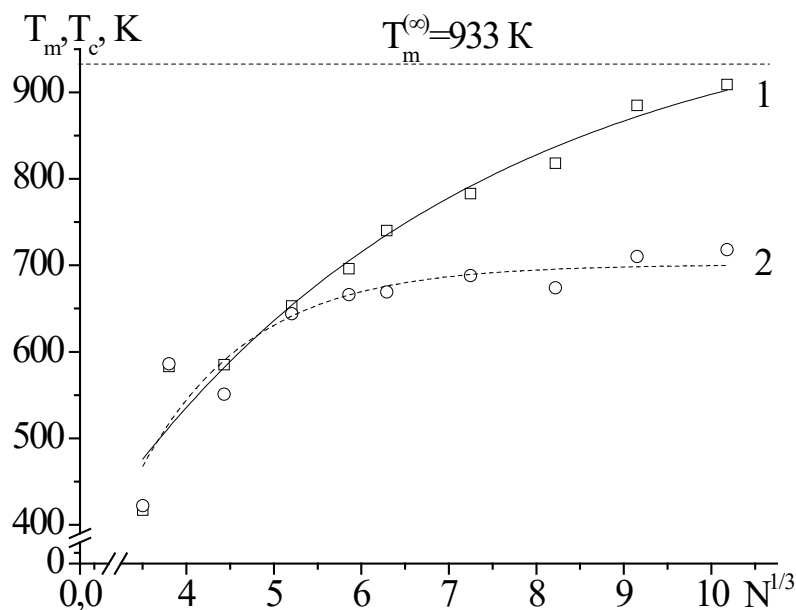


Рис. 4.8. Размерные зависимости температуры плавления (кривая 1) и кристаллизации (кривая 2) для нанокластеров алюминия. Сплошные кривые – аппроксимация расчетных значений, пунктиром обозначена макроскопическая температура плавления алюминия [255].

Характер размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц алюминия (см. рис. 4.8) совпадает с таковым полученным в рамках применения термодинамического подхода, рассмотренного в главе 2.

4.2. Размерные зависимости теплот плавления и кристаллизации

Еще в [433] отмечалось, что для нанокластеров, содержащих $N \sim 200$ атомов, наблюдается ярко выраженная размерная зависимость теплоты плавления, а также ее немонотонный характер. С одной стороны, такая зависимость обусловлена структурными особенностями нанокластеров. С другой стороны, существуют конфигурации, отвечающие так называемым «магическим» нанокластерам, которые могут иметь значительно более высокую температуру и теплоту плавления, чем нанокластеры с близкими к ним числом атомов. Так в [491] показано, что теплота плавления нанокластеров лишь с определенным числом атомов может быть сопоставима со значением для макроскопического образца, т.е. позволяет говорить о более высокой прочности структуры.

В данном пункте будут описаны результаты оценки теплот (энтальпий) плавления и кристаллизации для металлических нанокластеров, состоящих из атомов золота, меди, алюминия и кобальта. Базовым методом моделирования в данном случае являлся МК метод, в качестве потенциала межмолекулярного взаимодействия использовался ПСС, параметры которого взяты из работ [273, 492, 493]. Прежде чем анализировать результаты компьютерного моделирования приведем примеры существующих аналитических выражений для теплоты плавления, использующиеся для описания экспериментальных данных для металлических наночастиц. Одной из первых экспериментальных работ, позволяющих наблюдать уменьшение температуры и теплоты плавления наночастиц с уменьшением размера, была работа [494]. В этой работе использовался метод микрокалориметрии и получаемые зависимости имели нелинейный характер. В тоже время результаты, полученные методом дифракции рентгеновских лучей [342], показали, что размерная зависимость как скрытой теплоты плавления $\Delta H_m(R)$, так и температуры плавления $T_m(R)$ для наночастиц индия близка к линейной в координатах $\Delta H(R) - 1/R$.

Наряду с экспериментальными работами, свое развитие находят и теоретические модели. Хотя в [351] использовался упрощенный подход, но его применение позволяет сформулировать некоторые закономерности для теоретического описания размерной зависимости теплоты плавления $\Delta H_m(R)$ и ее связи с размерными зависимостями температур плавления $T_m(R)$ и кристаллизации $T_c(R)$:

$$\Delta H(R) = \Delta T(R) \Delta H^{(\infty)} / \Delta T^{(\infty)}. \quad (4.1)$$

Здесь $\Delta T^{(\infty)} = 0,2T_m^{(\infty)}$ [495], $\Delta H^{(\infty)}$ – макроскопическое значение теплоты плавления, $\Delta T(R) = T_m(R) - T_c(R)$ – размерная зависимость температуры переохлаждения («undercooling temperature»). По-видимому, в первом приближении размерные зависимости для теплоты плавления и температуры плавления для нанокластеров должны совпадать по виду.

Более физически адекватной моделью можно считать приближение «скин-слоя» [331] (т.е. жидкоподобной оболочки, окружающей кристаллическое ядро наночастицы). Таким образом, подразумевается, что определяющим фактором для вида размерной зависимости теплоты плавления является величина скин-слоя δ , а само выражения для размерной зависимости будет иметь вид:

$$\Delta H(R) / \Delta H^{(\infty)} = T_m(R) / T_m^{(\infty)} \left[1 - ((R + \delta) / R_0 - 1)^{-1} \right]. \quad (4.2)$$

Здесь $R_0 = (3 - d)a$ – характерный размер объекта, d – размерность объекта, a – эффективный диаметр атома. Оценку теплоты кристаллизации можно произвести формально используя соотношение (4.2), выражающее температуру плавления через температуру кристаллизации согласно методике, изложенной в [350]. Соотношение (4.2) было приведено в главе 2 (в несколько другой математической записи), но для анализа поведения размерной зависимости температуры плавления.

Еще одним приближением для теплоты плавления наночастиц является степенной закон [340] вида:

$$\Delta H(R) = \Delta H^{(\infty)} [1 - t_s/R]^3, \quad (4.3)$$

здесь параметр t_s по своему смыслу близок к величине скин-слоя δ , но авторы работы [340] подбирали его для совпадения расчетных значений с экспериментальными данными.

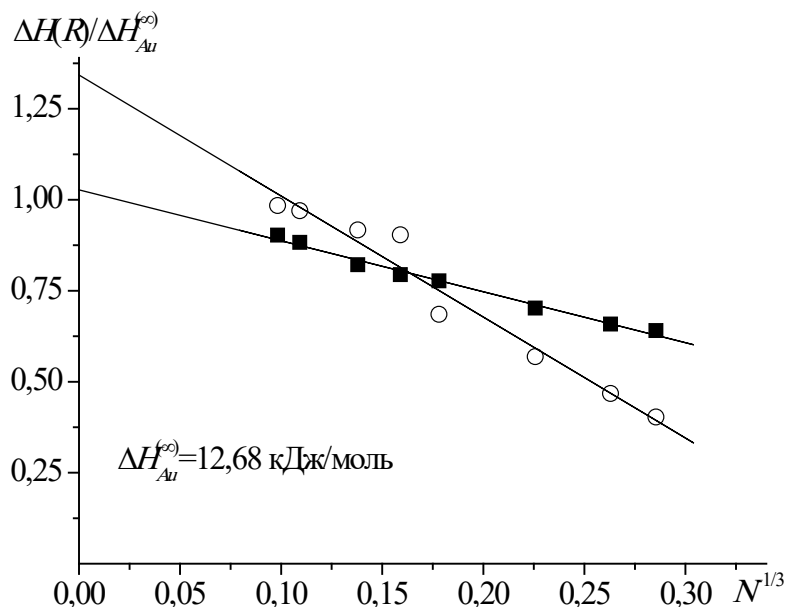


Рис. 4.9. Размерные зависимости приведенных молярных теплот плавления (■) и кристаллизации (○) нанокластеров золота (метод МК).

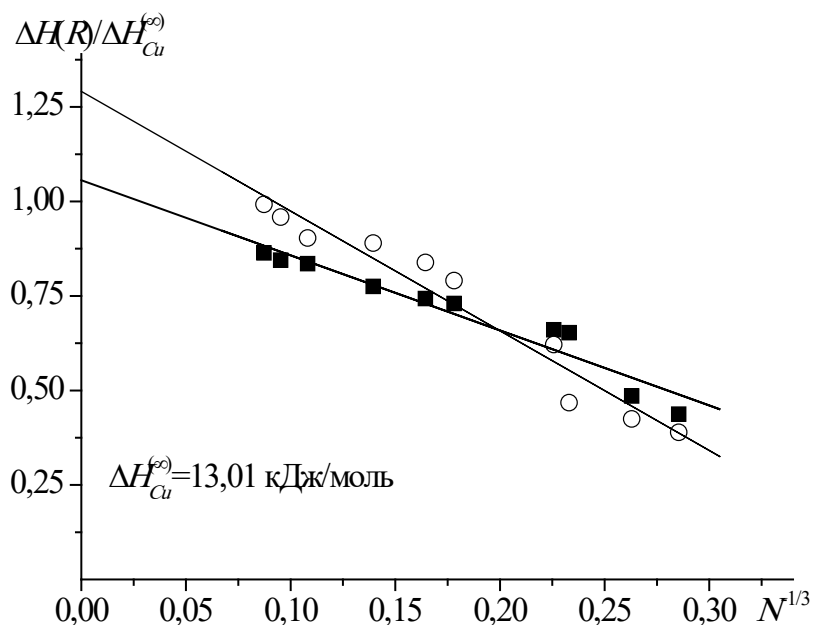


Рис. 4.10. То же для наночастиц меди.

Однако на наш взгляд аналитические выражения, полученные в работе [342], более адекватно описывают размерные зависимости теплоты плавления, учитывая в качестве параметров модели величину скин-слоя δ ,

размерную зависимость энтропии плавления, характерную размерность системы, а также характеристики колебаний атомов в наноклстерах в области плавления и кристаллизации.

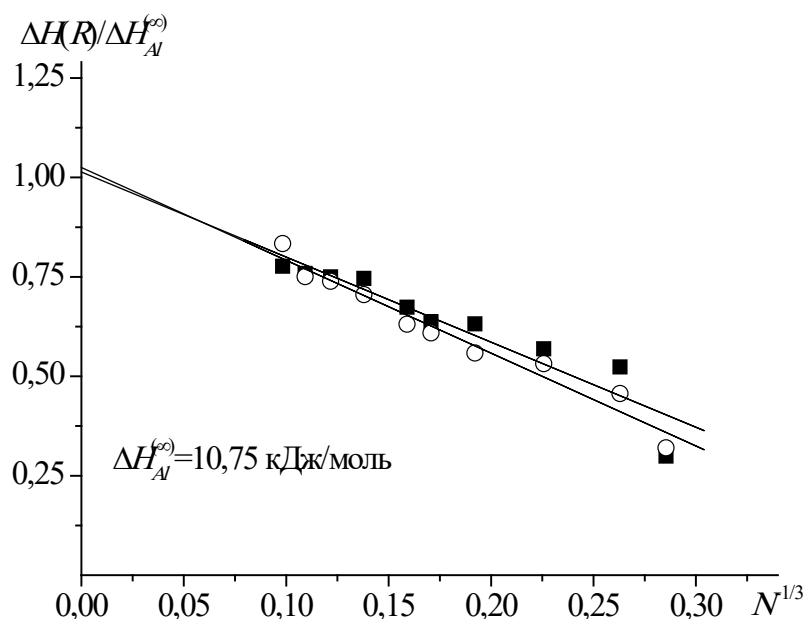


Рис. 4.11. То же для наночастиц алюминия.

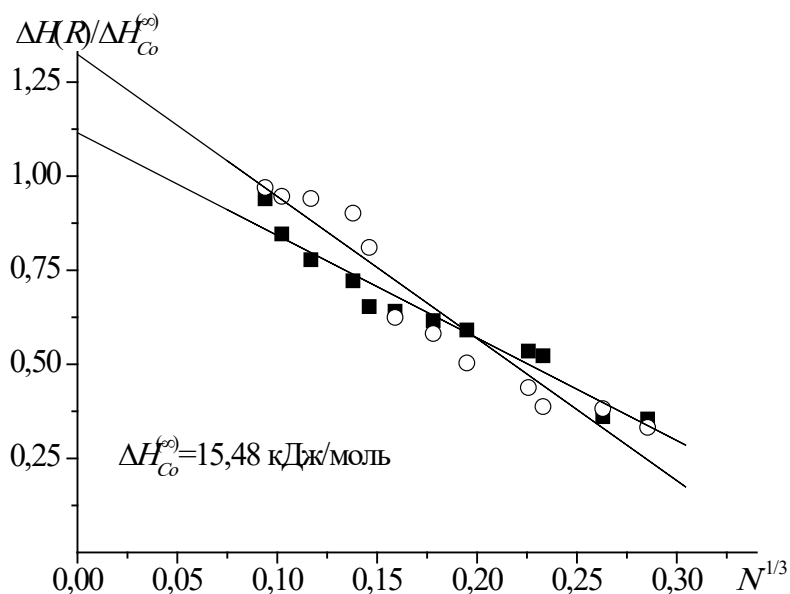


Рис. 4.12. То же для наночастиц кобальта.

На рис. 4.9-4.12 представлены размерные зависимости приведенных молярных теплот плавления и кристаллизации для нанокластеров золота, алюминия, меди и кобальта. Макроскопические значения взяты из [255]. Представленные результаты удовлетворительно аппроксимируются прямыми. Таким образом, приближенно выполняется линейная зависимость в координатах $\Delta H(R) - 1/R$. Однако для наночастиц меди и кобальта

отклонение от линейности является более выраженным по сравнению с наночастицами золота и алюминия. Таким образом, учет факторов, фигурирующих как в теоретических моделях, так и при представлении экспериментальных данных может объяснить получаемое при моделировании недостаточно плавное поведение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации. Считаю, что функционально вид размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации должен совпадать. Но при этом для каждого конкретного размера наночастицы может меняться соотношение между теплотой плавления и теплотой кристаллизации, что в свою очередь определяется соотношением долей распознанных локальных кристаллических структур после завершения процесса кристаллизации [496]. В [468] получено значение энтальпии плавления для наночастиц золота размером 1,75 нм (или 1325 атомов) 8,5 кДж/моль или 67% от макроскопического значения [255], что ниже значения, предсказываемого в МК эксперименте (см. рис. 4.9).

В [66, 176] на качественном уровне была обнаружена особенность поведения размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации: при малых размерах нанокластеров значение теплоты плавления выше соответствующего значения теплоты кристаллизации, но с ростом числа атомов данное соотношение меняется и, таким образом, существует некоторый размер нанокластера, для которого эти значения совпадают. Такая особенность для нанокластеров больше некоторого размера может быть обусловлена лишь частичным восстановлением ГЦК структуры после кристаллизации. Так в [66, 176, 496] предсказана возможность формирования отдельных зон в процессе кристаллизации, в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов (например, ГЦК или ГПУ) – данный структурный эффект будет нами подробно исследован позднее. Также необходимо отметить тот факт, что для приведенных размерных зависимостей теплот плавления при $N^{-1/3} \rightarrow 0$ асимптотика имеет вид

$\left[\Delta H(R) / \Delta H^{(\infty)} \right]_m \rightarrow 1$ в отличие от приведенных размерных зависимостей теплот кристаллизации $\left[\Delta H(R) / \Delta H^{(\infty)} \right]_c$ (за исключением нанокластеров алюминия). Этот факт свидетельствует о том, что нелинейность должна существенно проявляться с увеличением размера нанокластера.

Поскольку из всех рассмотренных наночастиц металлов наиболее сложное поведение размерных зависимостей теплот (энтальпий) плавления и кристаллизации демонстрируют наночастицы кобальта, в [437] проведена дополнительная обработка калорических зависимостей удельной внутренней энергии, отвечающей петле гистерезиса плавления-кристаллизации (петля гистерезиса отвечает циклу нагрева и охлаждения наночастицы) с использованием двух альтернативных методов (МД и МК) и двух типов силовых полей ПСС и МПА. По петле гистерезиса были оценены теплота плавления ΔH_m и теплота кристаллизации ΔH_c при обработке результатов как МД, так и МК экспериментов.

На рис. 4.13 представлены результаты для размерных зависимостей ΔH_m , $\Delta H_{m,eq}$ и ΔH_c . Видно, что эти результаты также предсказывают уменьшение теплот фазовых переходов по сравнению со значением $\Delta H^{(\infty)}$ для объемной фазы Co . Таким образом, проведенное комплексное исследование размерных зависимостей теплот (энтальпий) плавления и кристаллизации наночастиц кобальта с использованием двух альтернативных методов атомистического моделирования: МК и МД. Полученные нами результаты для размерных зависимостей ΔH_m , $\Delta H_{m,eq}$ и ΔH_c носят более сложный характер, т.е. размерные зависимости теплот фазовых переходов, в частности для наночастиц кобальта, уже не описываются простыми степенными законами (non-scalable behavior).

Как отмечалось в [432, 497], имеющиеся экспериментальные и теоретические результаты свидетельствуют о том, что в ряде случаев существует предельный (характерный) радиус R_{ch} и число атомов (молекул)

N_{ch} , содержащихся в наночастице, ниже которого применение к ним ряда понятий макроскопической физики, в том числе таких понятий как термодинамическая фаза и фазовый переход, теряет физический смысл, что не исключает возможности и целесообразности изучения структурных превращений в нанокластерах даже в области малых размеров, т.е. $N < N_{ch}$. Таким образом, фундаментальный интерес представляет оценка значений R_{ch} и N_{ch} [66, 176, 428].

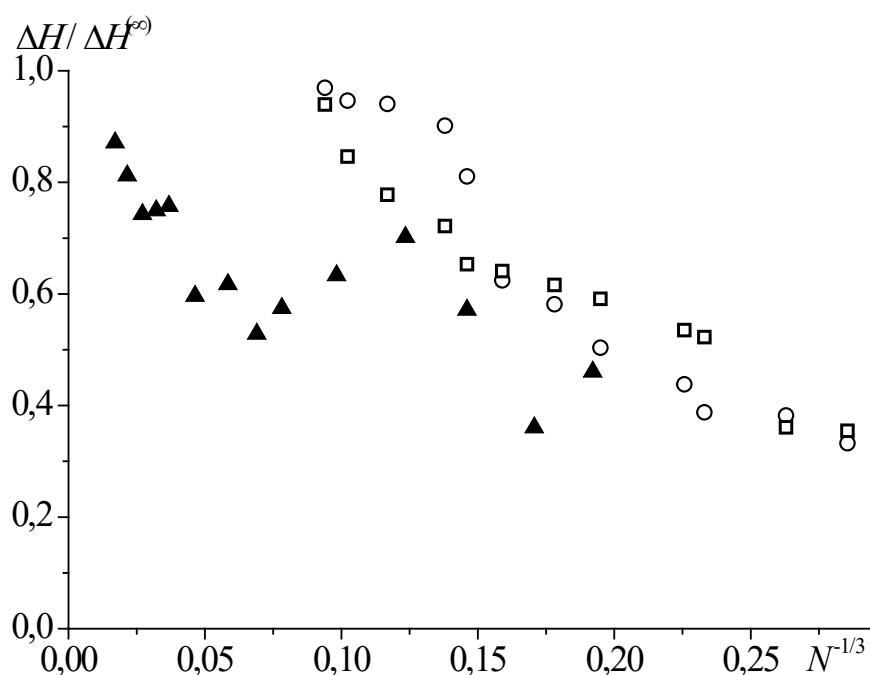


Рис. 4.13. Размерные зависимости приведенных теплот фазовых переходов: ▲ – $\Delta H_{m,eq}$, МД, программа LAMMPS [378] и метод погруженного атома с параметризацией [465]; □ – ΔH_m , метод МК [415] использован ПСС; ○ – ΔH_c , метод МК [415] использован ПСС. Параметр приведения $\Delta H^{(\infty)}$ отвечает экспериментально значению теплоты плавления Co [255].

На основании анализа калорических кривых потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров золота и меди проведем сравнение теплот (энтальпий) плавления $\Delta H_m(R)$. Отметим, что если при некотором характерном значении R_{ch} радиуса частицы R теплота плавления может стать равной нулю, то это будет соответствовать нестабильному структурному состоянию нанокластера, в частности невозможности четкой

дифференциации между кристаллическим и жидкоподобным состояниями.

Были сопоставлены зависимости $\Delta H_m(R)$, полученные при моделировании альтернативными методами (МД и МК), для нанокластеров Au и Cu в диапазоне размеров от 177 до 2000 атомов (см. рис. 4.14). Примечательно также, что линейная экстраполяция приведенных (к величине макроскопического значения $\Delta H_m^{(\infty)}$) зависимостей $\Delta H_m^*(N^{-1/3})$ к $N \rightarrow \infty$ ($N^{-1/3} \rightarrow 0$) для нанокластеров золота дает разумное значение, приблизительно равное 1,05 как по МД, так и по МК результатам. Для нанокластеров меди линейная экстраполяция МД результатов к $N^{-1/3} \rightarrow 0$ дает заниженное значение $\Delta H_m^* \sim 0,7$, тогда как МК результаты дают более адекватное значение $\Delta H_m^* \sim 1$.

Как уже отмечалось выше, представляет интерес и линейная экстраполяция зависимости $\Delta H_m(R)$ к значению, равному нулю. Найденные путем такой экстраполяции значения характерного радиуса R_{ch} и характерного числа атомов в нанокластере N_{ch} представлены в Таблице 4.3. При нахождении этих параметров на основании МК и МД результатов зависимость $\Delta H_m(R)$ целесообразно аппроксимировать двумя линейными участками. Как видно из Таблицы 4.3 оба метода (МД и МК) дают физически адекватные значения параметров R_{ch} и N_{ch} . В частности, значения характерного числа атомов N_{ch} во всех случаях превышает единицу. Вместе с тем, метод МК предсказывает, что положительные значения теплоты испарения должны быть характерны для нанокластеров любого размера, вплоть до нанокластеров, содержащих лишь несколько атомов. Напротив, метод МД предсказывает характерные размеры нанокластеров золота и меди, отвечающие нескольким сотням и нескольким десяткам атомов, соответственно. В соответствии с этим результатом, нанокластеры меньшего размера должны характеризоваться нестабильной структурой и невозможностью четкой дифференциации между жидкоподобным и

кристаллоподобным состояниями. Сделать окончательный вывод о том, какой из двух отмеченных выше методов моделирования дает более адекватные результаты, пока затруднительно.

Результаты исследований, представленные в данном разделе, опубликованы нами в работах [432, 435-437].

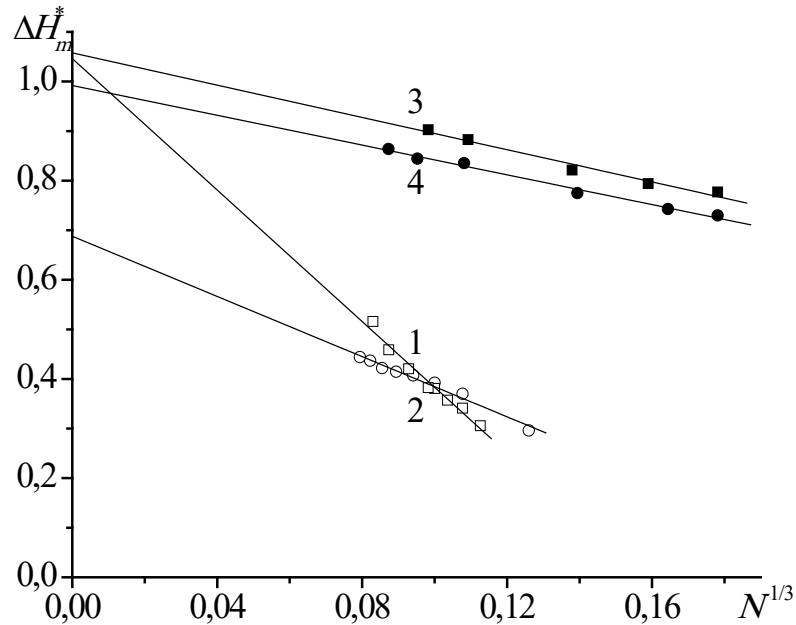


Рис. 4.14. Результаты сравнения размерных зависимостей приведенной теплоты плавления для нанокластеров *Au* и *Cu*: 1 и 2 – МД результаты для нанокластеров *Au* и *Cu*, соответственно; 3 и 4 – МК результаты для нанокластеров *Au* и *Cu*, соответственно.

Таблица 4.3. Оценка критического размера нанокластеров *Au* и *Cu*, отвечающего $\Delta H_m^* = 0$.

Металл	Метод	R_{ch} , нм	N_{ch}
<i>Au</i>	МД	1,05	270
	МК	0,65	129
<i>Cu</i>	МД	0,62	72
	МК	0,45	21

4.3. Размерные зависимости энтропий плавления и кристаллизации

Исследование особенностей процессов плавления и кристаллизации нанокластеров, в том числе размерных зависимостей энтропий плавления и кристаллизации, позволяет прогнозировать оптимальные интервалы температур и размеров для нанокристаллических рабочих элементов. Отметим, что учет размерных эффектов, т.е. зависимостей физических, в частности термодинамических характеристик от размера объекта, представляется наиболее естественным путем распространения понятий и концепций макроскопической теории на наночастицы и наносистемы с учетом определенных ограничений в частности на размер исследуемых систем.

Энтропия плавления ΔS_m не может быть напрямую измерена экспериментально (здесь и далее обозначение ΔS_m соответствует величине молярной энтропии плавления, а обозначение Δs_m используется для удельной (в расчете на один атом) энтропии плавления). Таким образом, значения Δs_m , соответствующие экспериментальным значениям, обычно получают с использованием термодинамического соотношения $\Delta s_m = \Delta h_m / T_m$, где T_m – температура плавления наночастицы, Δh_m – удельная теплота (энтальпия) плавления. Как правило, в экспериментальных работах и работах, использующих атомистическое моделирование, не приводятся одновременно значения T_m и ΔH_m . Таким образом, является затруднительной корректная оценка величины энтропии плавления ΔS_m . При этом в наших работах [432, 435, 436] применялся комплексный подход – определялись значения T_m и ΔH_m для наночастиц золота и меди с использованием одного типа силового поля – ПСС. В этой связи возможно провести корректный анализ поведения как энтропии плавления ΔS_m , так и энтропии кристаллизации ΔS_c . Размерные зависимости энтропий плавления и кристаллизации представляют особый интерес, поскольку энтропия является

количественной мерой степени хаотизации термодинамической системы. Соответственно, априори можно ожидать, что уменьшение размера частиц будет приводить к уменьшению энтропий фазовых переходов.

Существует ряд теоретических моделей, предсказывающих отсутствие зависимости энтропии плавления ΔS_m от размера наночастиц D или предсказывающих слабо выраженную зависимость. В работах [498-500] предложены формально одинаковые зависимости для удельных (в расчете на атом) когезионной энергии u и температуры плавления T_m :

$$u = u^{(\infty)}(1 - \kappa a / D), \quad (4.4)$$

$$T_m = T_m^{(\infty)}(1 - \kappa a / D), \quad (4.5)$$

где a – атомный диаметр, $u^{(\infty)}$ и $T_m^{(\infty)}$ – значения величин u и T_m для соответствующей массивной фазы, κ – численный коэффициент ($\kappa = 3$ [498] или $\kappa = 2$ [500]). Подставляя соотношения (4.4) и (4.5) в соотношение для энтропии плавления $\Delta S_m \approx \Delta u_m / T_m$ обнаруживаем отсутствие размерной зависимости величины ΔS_m от D или, по крайней мере, такая зависимость не должна быть выраженной. Однако допущения (4.4) и (4.5) являются весьма дискуссионными. Данный раздел будет посвящен оценке и анализу размерных зависимостей энтропий плавления ΔS_m и кристаллизации ΔS_c , используя альтернативные методы атомистического моделирования (МК и МД), а также некоторые теоретические модели и доступные экспериментальные данные.

Оценку удельной энтропии плавления Δs_m , как уже отмечалось выше, мы будем проводить на основе значений удельных теплот (энтальпий) плавления Δh_m и температуры плавления T_m

$$\Delta s_m = \Delta h_m / T_m. \quad (4.6)$$

Аналогичное соотношение $\Delta S_m = \Delta H_m / T_m$ может быть записано для молярных величин ΔS_m и ΔH_m . По аналогии для энтропии кристаллизации Δs_c имеем

$$\Delta S_c = \Delta h_c / T_c, \quad (4.7)$$

где Δh_c – удельная (теплота) энтальпия кристаллизации и T_c – температура кристаллизации соответственно. Учитывая, что теплота (энтальпия) плавления Δh_m может быть приближенно оценена как $\Delta u_m = u_l - u_s$ через удельные когезионные энергии u при $T = T_m$. Также и теплота (энтальпия) кристаллизации Δh_c может быть оценена $\Delta u_c = u_s - u_l$ при $T = T_c$. Следовательно, соотношения (4.6) и (4.7) можно переписать в виде

$$\Delta S_m \approx \Delta u_m / T_m, \quad (4.8)$$

$$\Delta S_c \approx \Delta u_c / T_c. \quad (4.9)$$

Используя оба метода атомистического моделирования МК и МД, можно получить калорические зависимости u , отвечающие плавлению и кристаллизации и, соответственно, определить величины T_m , Δu_m , T_c , и Δu_c . Обе компьютерные программы [415, 462] используют в расчетах ПСС с параметрами [273]. Наши результаты атомистического моделирования мы сравниваем с результатами МД моделирования других авторов. В частности, в [23], для оценки величины ΔS_m использовался тот же ПСС, но с программой, являющейся собственной компьютерной разработкой Р. Майера. В ряде работ в качестве силового поля используется МПА, величина, отвечающая теплоте (энтальпии) кристаллизации, приводится со знаком минус. Для расчетов величины энтропии кристаллизации ΔS_c мы использовали абсолютное по величине значение.

На рис. 4.15 представлены размерные зависимости ΔS_m и ΔS_c для наночастиц меди, полученные с использованием атомистического моделирования. Кроме того, на рис. 4.15 представлены отдельные результаты МД моделирования. Поведение зависимостей ΔS_m и ΔS_c , отвечающих альтернативным методам (МД и МК), могут существенно различаться. Также важным отличием МК результатов, приведенных на рис. 4.15, является тот факт, что $\Delta S_m < \Delta S_m^{(\infty)}$ при $5 < N^{-1/3} < 14$, где величина $\Delta S_m^{(\infty)} = \Delta H_m^{(\infty)} / T_m^{(\infty)}$

отвечает макроскопическому значению величины ΔS_m . В тоже время все имеющиеся МД результаты предсказывают тенденцию роста величины ΔS_m с увеличением размера наночастиц. Однако, наши МД результаты, отмеченные на рис. 4.15 символом (\blacklozenge), демонстрируют умеренный рост величины ΔS_m по сравнению с другими результатами, отвечающими МД моделированию. В тоже время, результаты МК моделирования, отмеченные на рис. 4.15 символами (\blacksquare), демонстрируют альтернативный сценарий. Для малых значений величин $N^{1/3}$ ($N^{1/3} \leq 7$, $N \leq 343$), метод МК также предсказывает рост значений ΔS_m с ростом величины $N^{1/3}$. Однако при $N^{1/3} \approx 9$ ($N \approx 729$), наблюдается максимум величины ΔS_m . Другими словами, с увеличением значений N энтропия плавления уменьшается до величины 9 Дж/(моль·К) для $N^{1/3} = 14.5$ ($N = 3049$), что очень близко к значению, отвечающему массивной фазе $\Delta S_m^{(\infty)} = 9.6$ Дж/(моль·К). Дискуссионным является тот факт, что максимальное значение $\Delta S_m = 16$ Дж/(моль·К) превышает значение, отвечающее массивной фазе, в 1,7 раза. С одной стороны, такой результат кажется не вполне реалистичным. Это означает, что в твердом состоянии наночастицы такого размера должны быть более упорядоченными по сравнению с массивным кристаллом или что жидкое состояние является менее упорядоченным, чем расплав меди. С другой стороны, известны случаи, когда наночастицы обладают более высокой прочностью, в том числе более высокими значениями температур плавления и кристаллизации, по сравнению с частицами близких размеров, так называемые «магические» кластеры [503].

Выбор между вышеуказанными альтернативными сценариями нуждается в более детальном анализе структурных свойств конфигураций, полученных в рамках МК моделирования. К настоящему времени не обнаружили такой структурной особенности в наших МК конфигурациях, соответствующих максимуму ΔS_m . Тем не менее, все данные МК,

представленные на рис. 4.15, легко воспроизводимы в наших компьютерных экспериментах, поэтому у нас пока нет однозначного объяснения таким результатам, но они отражают ту или иную степень стабильности, отвечающей определенному размеру. Более того, примечательно, что наши компьютерные эксперименты, включая МК расчеты, прогнозируют разумные значения ΔS_m для больших значений N , то есть эти значения соответствуют экспериментальным данным по $\Delta H_m^{(\infty)}$ и $\Delta T_m^{(\infty)}$.

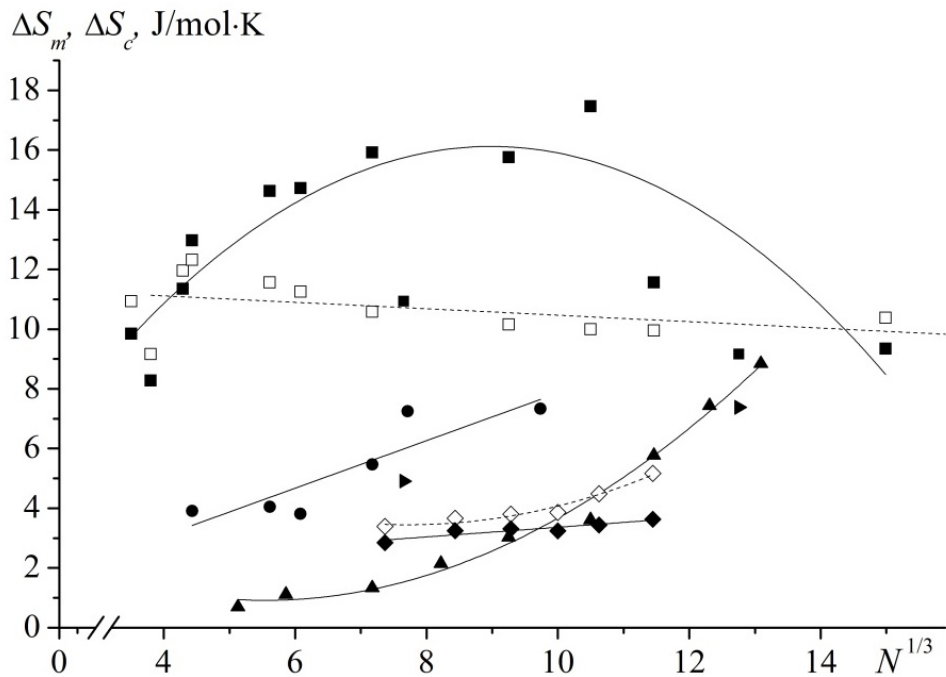


Рис. 4.15. Размерные зависимости энтропии плавления (■) и кристаллизации (□) наночастиц меди, полученные с использованием МК моделирования [415]. Значения, обозначенные символами (◆) соответствуют численным оценкам энтропии плавления, обозначенные символами (◇) соответствуют энтропии кристаллизации (по МД данным, взятым из [432]). Символами (▲) обозначены МД результаты [501]. Символами (●) обозначены результаты МД расчетов энтропии плавления с использованием ПО [393] и (►) – значения энтропии плавления на основе МД данных [502]. Оценка макроскопического значения $\Delta S_m^{(\infty)} = 9.6$ Дж/(моль К) произведена на основе данных [255]. Сплошные и пунктирные линии отвечают аппроксимациям данных.

При этом, согласно МД результатам [501], для $N = 2243$ энтропия плавления составляет 9,2 Дж/моль·К, то есть практически совпадает с объемным значением 9,6 Дж/моль·К, тогда как для $N = 10005$ (такой размер не представлен на рис. 4.15), авторы [501] получили значение, которое в 5 раз больше, чем $\Delta S_m^{(\infty)}$. Более адекватные МД результаты для размеров $N \geq 10^5$ представлены в [502]: $\Delta S_m = 8,7$ Дж/моль·К для $N = 1000$ и $\Delta S_m = 10,1$ Дж/моль·К для $N > 2 \cdot 10^5$, последнее значение ΔS_m немного больше, чем экспериментальное значение $\Delta S_m^{(\infty)}$. Тем не менее, такое маленькое отклонение вполне разумно для результатов атомистического моделирования. В [468] на основе экспериментальных данных проведена оценка энтропии плавления наночастиц золота, так для размера частиц 1,75 нм (или 1325 атомов) Дж/моль·К значение составляет порядка 7 Дж/моль·К, что согласуется с результатами энтропии плавления, полученными нами с использованием ПО [393]. К сожалению, работа [468] была ориентирована на исследования термодинамических характеристик нанокластеров золота размером выше 1,75 нм, ниже данного значения исследован всего лишь один размер.

Согласно рис. 4.15, размерная зависимость энтропии кристаллизации ΔS_c гораздо слабее выражена, чем для ΔS_m , и такие результаты кажутся вполне адекватными, потому что размерная зависимость ΔS_c должна скорее рассматриваться как кинетический эффект, нежели чем термодинамический. Тем не менее, поскольку по значениям ΔS_c очень мало данных, более подробное обсуждение соответствующего размерного эффекта было бы преждевременным.

Наш вывод о том, что величины ΔS_m и N должны меняться сходным образом, т.е. величина ΔS_m увеличивается с ростом N согласуется с некоторыми простыми теоретическими моделями [351, 504], которым в свою очередь можно доверять больше, чем результатам работ [498-500]. В [351, 504] предложены следующие соотношения для температур и теплот

(энтальпий) плавления:

$$T_m(R) = T_m^{(\infty)} \exp\left\{-\left(2\Delta S_m^{(\infty)}/3R'\right)[R/R_0 - 1]^{-1}\right\}, \quad (4.10)$$

$$\Delta H_m(R) = \Delta H_m^{(\infty)} \exp\left\{-\left(2\Delta S_m^{(\infty)}/3R'\right)[R/R_0 - 1]^{-1}\right\} \times \left\{1 - [R/R_0 - 1]^{-1}\right\}. \quad (4.11)$$

где R' – универсальная газовая постоянная, $R_0 = (3-d)a$ – некоторый характеристический размер, d – размерность объекта. Для сферических наночастиц $d=0$. Исходя из соотношений (4.10) и (4.11), может быть получено следующее простое аналитическое выражение:

$$\Delta S_m(R) = \Delta S_m^{(\infty)} \left\{1 - [R/R_0 - 1]^{-1}\right\}. \quad (4.12)$$

Результаты расчетов приведенной энтропии плавления $\Delta S_m^* = \Delta S_m / \Delta S_m^{(\infty)}$ с помощью (4.12) приведены на рис. 4.16 (сплошная кривая) и сравниваются с имеющимися экспериментальными данными для наночастиц Sn (Δ [340] и \bullet [505]).

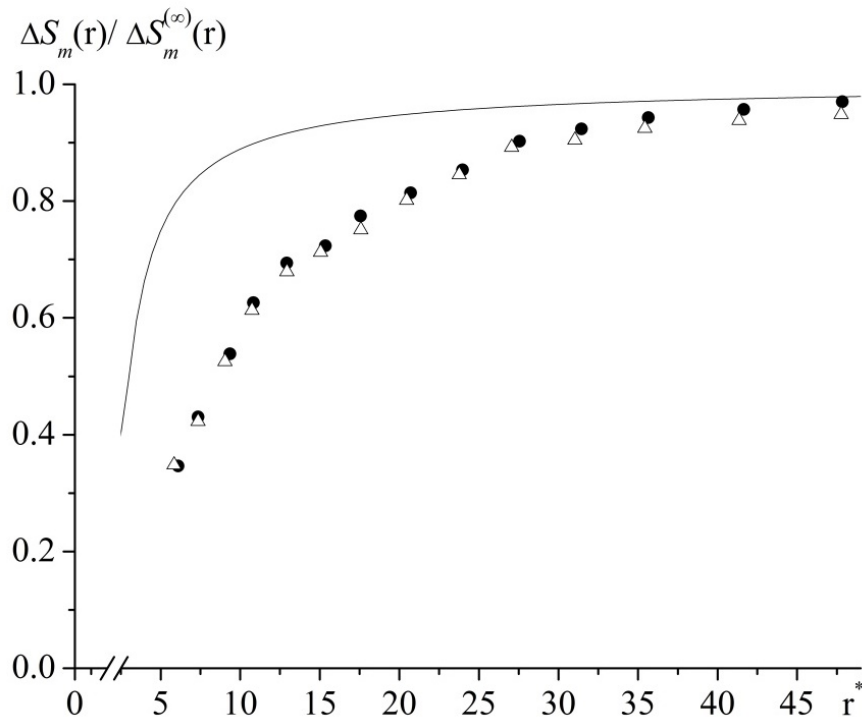


Рис. 4.16. Сравнение размерных зависимостей приведенной энтропии плавления $\Delta S_m^* = \Delta S_m / \Delta S_m^{(\infty)}$, предсказанной соотношением (4.12), и имеющиеся экспериментальные данные для наночастиц Sn (Δ [340] и \bullet [505]).

Как было отмечено выше, мы использовали экспериментальные данные

для оценки величины ΔS_m только соответствующие данным по величинам ΔH_m и T_m , т.е., данных, отвечающих одному и тому же объекту исследования. Как видно из рис. 4.16 экспериментальные данные [340] и [505] находятся в идеальном согласии друг с другом, а также на качественном уровне описываются соотношением (4.12).

Используя соотношение (4.6) мы рассчитали зависимости ΔS_m для наночастиц *Cu* двумя альтернативными способами: комбинируя соотношение (2.58) и формулу (4.11) для ΔH_m , а также подставляя соотношение (2.58) в следующее соотношение для энтальпии плавления

$$\Delta S_m = \Delta S_m^{(\infty)} + (3R' / 2) \ln(T_m / T_m^{(\infty)}), \quad (4.13)$$

предложенного в [506, 507]. Согласно рис. 4.17 полученные зависимости имеют существенные различия.

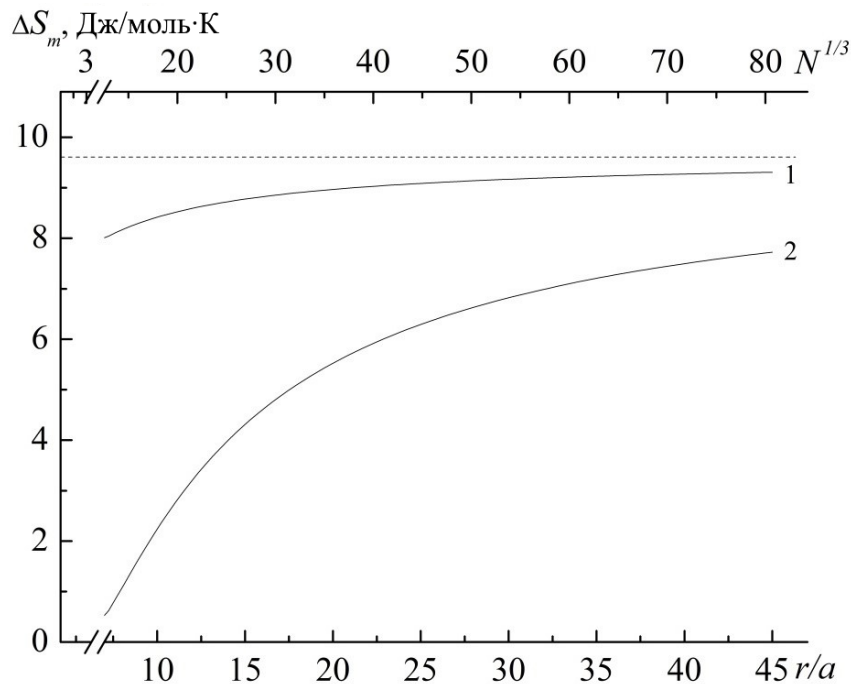


Рис. 4.17. Термодинамическая оценка величины ΔS_m для наночастиц *Cu*. Кривая 1 отвечает соотношению (4.13) между величиной ΔS_m и отношением $T_m / T_m^{(\infty)}$, найденным используя соотношение (2.58). Кривая 2 построена на основа тех же зависимостей для $T_m / T_m^{(\infty)}$ и соотношения (4.11) для ΔH_m .

На рис. 4.17 представлены результаты, полученные с использованием

соотношения (2.62) и (4.1), связывающие величины T_c и T_m , а также аппроксимации [262] для размерных зависимостей теплот (энтальпий) плавления:

$$\Delta H(R) = A_1 + (A_1 - A_2) \left\{ 1 - \exp \left[\frac{R - R_1}{\Delta R} \right] \right\}^{-1}, \quad (4.13)$$

где A_1 и A_2 подгоночные параметры размерностью Дж/моль, R_1 и ΔR подгоночные параметры, имеющие размерность длины. Значения подгоночных параметров A_1 , A_2 , $R_1^* = R_1/a$, и $\Delta R^* = \Delta R/a$ (заданы в эффективных диаметрах) представлены в Таблице 4.4.

Таблица 4.4. Параметры аппроксимации (4.13).

Процесс	A_1 , Дж/моль	A_2 , Дж/моль	R_1^*	ΔR^*
Плавление	-8,34749	0,83978	-1,82296	2,2502
Кристаллизация	0,16019	0,94994	6,57997	1,44586

Аналитическое выражение (4.13) для описания размерных зависимостей было предложено впервые лично автором в работе [75]. Результаты оценок представлены на рис. 4.18.

Таким образом, на примере нанокластеров меди проведены расчеты размерной зависимости энтропий плавления и кристаллизации. Анализ полученных размерных зависимостей для энтропий плавления и кристаллизации показывает, что, как и для температуры кристаллизации, размерная зависимость энтропии кристаллизации гораздо слабее выражена при изменении размера наночастицы (может быть аппроксимирована линейной функцией), чем для энтропии плавления (может быть аппроксимирована полиномиальной функцией).

Кроме того, как теоретические результаты для размерных зависимостей энтропий плавления и кристаллизации, так и результаты МК моделирования демонстрируют тенденцию к слиянию при малых размерах наночастиц, но

пока остается не ясным по какой причине теоретические результаты предсказывают $\Delta S_c(R) > \Delta S_m(R)$, а результаты МК моделирования $\Delta S_c(R) < \Delta S_m(R)$. Однако, если для результатов МК моделирования также можно говорить о возможном слиянии размерных зависимостей энтропии плавления и кристаллизации также в области размеров порядка 2000 атомов, то теоретические результаты данного эффекта не предсказывают. Возможно, это обусловлено видом аналитических выражений для теплот плавления и кристаллизации.

Отметим также, что для энтропии кристаллизации согласно рис. 4.18 наблюдается слабо выраженный максимум $\Delta S_c(R)$, что, в некотором смысле, коррелирует с соображениями, высказанными в [501] о более сложном поведении теплот и энтропий фазового перехода плавление/кристаллизация для наночастиц. Кроме того, выражение (4.11) фактически не чувствительно к величине скин-слоя именно для энтропии кристаллизации, в то время как для температуры кристаллизации зависимость от величины скин-слоя проявляется достаточно сильной именно в области малых размеров [349, 350], что является вполне предсказуемым. При этом апробированное в [349, 350] выражение для связи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации (2.62) с использованием полученного нами в [328] выражения для температуры плавления наночастиц показывают различия в поведении как температуры кристаллизации, так и энтропии кристаллизации для величины скин-слоя в диапазоне 1–2 нм. Одним из косвенных доказательств адекватности получаемых значений энтропии кристаллизации с использованием приближения, представленных на рис. 4.18, является относительное согласие с макроскопическим значением в области больших размеров. При этом остается не ясной природа столь значительного расхождения поведения размерной зависимости энтропии плавления $\Delta S_m(R)$ в области средних размеров, полученных при использовании альтернативных методов компьютерного моделирования (МК и МД), а также теоретического подхода, что, по-видимому, потребует дальнейшей апробации на примере

других металлических наночастиц.

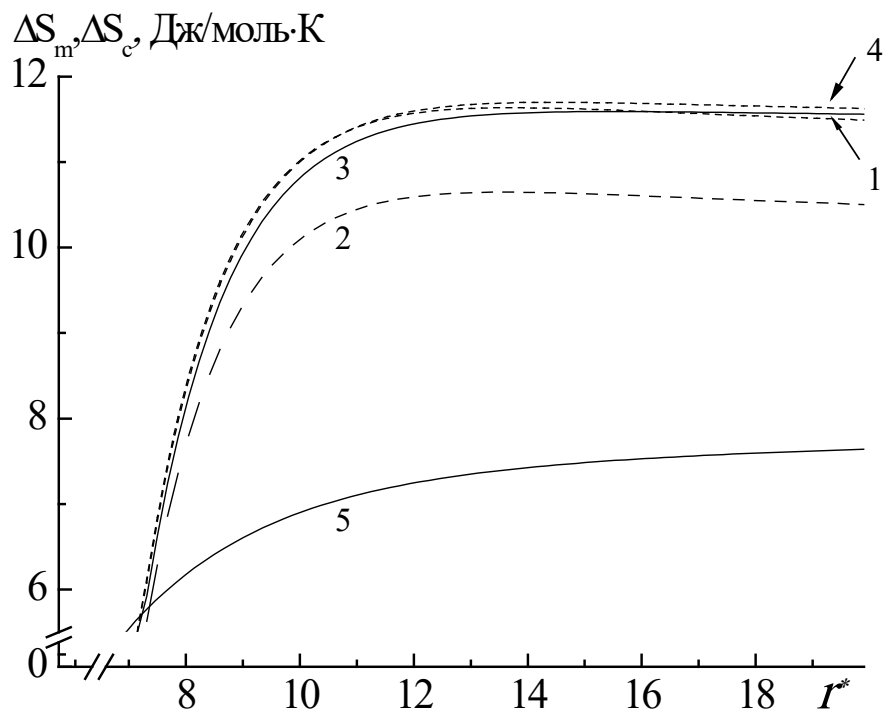


Рис. 4.18. Размерные зависимости энтропии кристаллизации меди $S_c(R^* = R/a)$, полученные на основе приближения для температуры кристаллизации (2.62) и аппроксимации для теплоты кристаллизации, представленной в Таблице 4.4, (кривые 1, 2) и приближения для температуры кристаллизации (4.1) и аппроксимации для теплоты кристаллизации, представленной в Таблице 4.4, (кривые 3, 4) поверхностный слой для рассматриваемых объектов составляет 1 и 2 нм соответственно, кривая 5 – размерная зависимость энтропии плавления $S_m(R^* = R/a)$, найденная с использованием приближения для температуры плавления (2.58) и аппроксимации для теплоты плавления, представленной в Таблице 4.4.

Примечательно, что поведение размерных зависимостей $\Delta S_m(R)$ и $\Delta S_c(R)$ для наночастиц Au (рис. 4.19) принципиально отличается от данных, представленных на рис. 4.15, для наночастиц Cu . Источником, заслуживающим доверия с целью сопоставления результатов, можно считать работу [508], в которой МД эксперимент проведен для широкого круга размеров, включая размер, отвечающий макроскопическому кластеру.

Примечательно, что результаты [508] предсказывают значительный рост значения энтропии плавления в диапазоне размеров $N < 300$ выше даже макроскопического значения (см. рис. 4.19). При этом, для кластера, содержащего 22360 атомов, значение энтропии плавления составляет $\Delta S_{22360} = 9,26$ Дж/моль·К или 98% от макроскопического значения, взятого из [255]. При этом данные, представленные в работе [447] позволяют в грубом приближении оценить значения энтропии плавления, в нашей работе мы ограничимся лишь размерами $N = 381$ и 725 , для которых при условии использования в качестве параметра приведения $V_0 = 3,81$ эВ [447] получены следующие значения $\Delta S_{381} = 2,41$ Дж/моль·К и $\Delta S_{725} = 4,53$ Дж/моль·К соответственно, что существенно ниже расчетных данных, представленных на рис. 4.19.

Сопоставление размеров нанокластеров золота, исследуемых в данной работе с данными работы [70], позволяют оценить энтропию плавления по результатам МД экспериментов на уровне $\Delta S_{249} = 0,47$ Дж/моль·К и $\Delta S_{1055} = 1,94$ Дж/моль·К, которые по-нашему мнению являются значительно заниженными, в первую очередь, из-за получаемых в [70] значений теплоты плавления.

Несмотря на то, что имеющиеся результаты компьютерных экспериментов и теоретические модели предсказывают рост величины энтропии плавления ΔS_m с ростом размера наночастиц вплоть до макроскопического значения при $N \rightarrow \infty$. Однако, поведение размерной зависимости ΔS_m может быть более сложным по сравнению с соответствующими размерными зависимостями T_m и ΔH_m . В частности, в неравновесных условиях зависимость ΔS_m от N может иметь максимум. По нашему мнению, зависимости ΔS_m и ΔS_c от N носят немонотонный характер. Кроме того, по-видимому, возможны случаи слабо выраженной размерной зависимости.

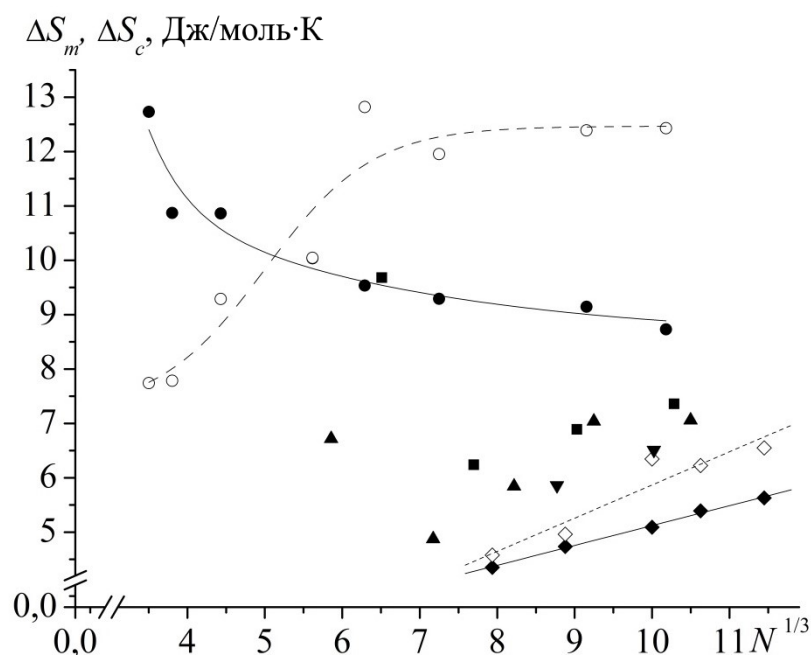


Рис. 4.19. Размерные зависимости энтропий плавления (●) и кристаллизации (○) для наночастиц, полученные на основе результатов МК моделирования [415]. Символ (◆) отвечает значениям энтропии плавления, а символы (◇) – энтропии кристаллизации, полученные на основе МД экспериментов [462]. Данные (▲), отвечают МД экспериментам [185], (■) МД экспериментам [508], (▼) МД экспериментам [210] соответственно. Экспериментальное значение, отвечающее макроскопической величине энтропии плавления, составляет 9,43 Дж/(моль К) и взято из [255].

В [433] экспериментально были определены энергия и энтропия плавления для нанокластеров натрия. Оценку величины Δs_m можно определить двумя способами: определяя абсолютное значение s для нанокластера в целом или используя соотношение (4.8). Для нанокластера натрия, состоящего из 139 атомов, первый способ дает значение $\Delta s_m = 0,06$ мэВ/К, второй – $\Delta s_m = 0,07$ мэВ/К, т.е. результаты оценок близки. Однако, весьма удивительным является результат оценки макроскопического значения, найденного как $\Delta h_m^{(\infty)}/T_m^{(\infty)} = 0,07$ мэВ/К, т.е. для нанокластеров Na энтропия плавления не зависит от размера, но при этом $T_m = 260$ К для

$N = 139$ [433] значительно ниже величины макроскопической температуры плавления, составляющей величину $T_m^{(\infty)} = 371,1$ К [255].

Будучи важными термодинамическими параметрами наночастиц, энтропия плавления и кристаллизации наиболее тесно связаны с их структурными свойствами. Снижение ΔS_m и ΔS_c по сравнению с соответствующими объемными значениями означает уменьшение разницы между степенями упорядоченности частиц в их жидком и твердом состояниях. В свою очередь, степень упорядоченности или беспорядка представляет интерес как с научной, так и с прикладной точки зрения. Настоящее исследование было посвящено расчетам энтропий фазовых переходов в наночастицах свободных металлов. Тем не менее, полученные результаты могут рассматриваться как первый шаг к дальнейшим исследованиям металлических наноструктурных материалов.

Согласно имеющимся экспериментальным данным, результатам атомистического моделирования и термодинамическим результатам [506, 507] должна иметь место тенденция к увеличению ΔS_m с увеличением размера частиц. Тем не менее, также возможны некоторые исключения, например, немонотонный характер зависимости (the non-scalable behavior) или слабо выраженная зависимость ΔS_m от размера частиц. Вместе с тем, результаты атомистического моделирования и термодинамические результаты по размерным зависимостям энтропий плавления ΔS_m и кристаллизации ΔS_c позволили выявить специфические особенности в их поведении, хотя пока они еще не в полной мере могут быть объяснены. Очевидно, что после плавления и последующей кристаллизации частица не может полностью вернуться в исходное кристаллическое состояние. Однако пока рано недостаточно данных для более подробного анализа различий между размерными зависимостями ΔS_m и ΔS_c . Ввиду заметной разницы между величинами ΔS_m и ΔS_c , а также значительных расхождений в поведении размерных зависимостей ΔS_m и ΔS_c , определенных при

моделировании альтернативными методами (МК и МД), необходимы дополнительные исследования. Однако, до тех пор, пока отсутствуют достоверные экспериментальные данные о плавлении и кристаллизации, например, наночастиц золота и меди в широком диапазоне размеров, результаты компьютерного моделирования энтропии плавления и кристаллизации можно в некоторой степени считать предварительными.

Результаты, рассмотренные в данном разделе опубликованы в [439, 440].

4.4. Закономерности структурной сегрегации в однокомпонентных металлических наночастицах

До сих пор достаточно подробно рассматривали поведение различных термодинамических характеристик монометаллических наночастиц. Однако, как было установлено в диссертациях [66, 177, 178, 185, 186, 379], а также работах [141, 190-192, 200, 428] и монографии [176], интерес вызывают исследования как структурных переходов, так и закономерностей постепенного изменения структурных характеристик (среднего значения первого координационного числа, долей распознанных структур, числа атомов, обладающих определенным числом соседних атомов, локальной плотности как функции расстояния от центра инерции и т.д.). Вместе с тем, как правило, для монометаллических наночастиц при анализе локальной структуры интересным результатом является возможность обнаружения нанокластеров, обладающих симметрией пятого порядка, несовместимой с трансляционной симметрией, которой обладают массивные кристаллы, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями и прямыми электронно-микроскопическими наблюдениями [152]. В частности, именно в [185] (и других публикациях автора, указанных в диссертации) классификация нанокластеров при проведении компьютерного моделирования проводилась по следующим группам: плотноупакованные структуры (ГЦК+ГПУ), а также структуры с пятичастичной симметрией: икосаэдры (Ih) и декаэдры (Dh).

В данном разделе сосредоточимся на результатах, которые были описаны нами еще в [66, 176, 496] и связаны с эффектом структурной сегрегации. Обычно под сегрегацией в наночастицах понимают пространственное разделение компонентов в бинарных и многокомпонентных объектах. В этом смысле явление сегрегации родственно явлению адсорбции. Однако был сделан вывод, что и применительно к монометаллическим наночастицам можно использовать

термин «сегрегация», если понимать под этим структурную сегрегацию, т.е. процесс формирования отдельных зон, в которых представлена лишь одна определенная локальная кристаллическая структура. По-видимому, впервые подобный эффект был отмечен в [509], когда наблюдались локальные участки, идентифицированные как полосовые структуры. Вместе с тем термин «структурная сегрегация» автором указанной работы не использовался.

Будем исследовать температурную область, отвечающую кристаллизации и последующему охлаждению монометаллических наночастиц. Для идентификации локального окружения будем использовать ПО OVITO [431] с модификатором, отличным от описанных в главе 3. В работах [66, 176, 496] использовался метод распределения по углам [510], который сравнительно прост в реализации, обладает достаточной точностью и устойчив при применении при высоких температурах. На примере наночастиц золота, меди, алюминия и кобальта на рис. 4.20 представлена эволюция локальной структуры при охлаждении. Как и ранее, были использованы два альтернативных метода атомистического моделирования (МД и МК) и ПСС [273]. Оба метода предсказывают структурную сегрегацию, причем формируется два типа зон: полосовые структуры по типу экспериментально обнаруженных [509], а также «доменные» структуры, отвечающие большей степени локализации одной распознанной структуры.

Примечательно, что более наглядно структурная сегрегация обычно проявляется при исследовании коалесценции двух монометаллических наночастиц (см. рис. 4.21), представленных разными металлами [58, 60, 126, 143, 511] именно в области контакта, т.е. области в которой наиболее активно идет процесс перестройки атомов за счет взаимной диффузии. На самом деле такие области, отвечающие определенной локальной структуре, могут возникать не только в области образования манжеты, но также в областях, содержащих в основном определенный тип исходных атомов металла. В главе 5 закономерности изменения фазового состава будут рассмотрены на

примере не только бинарных нанокластеров, но и многокомпонентных наночастиц [197].

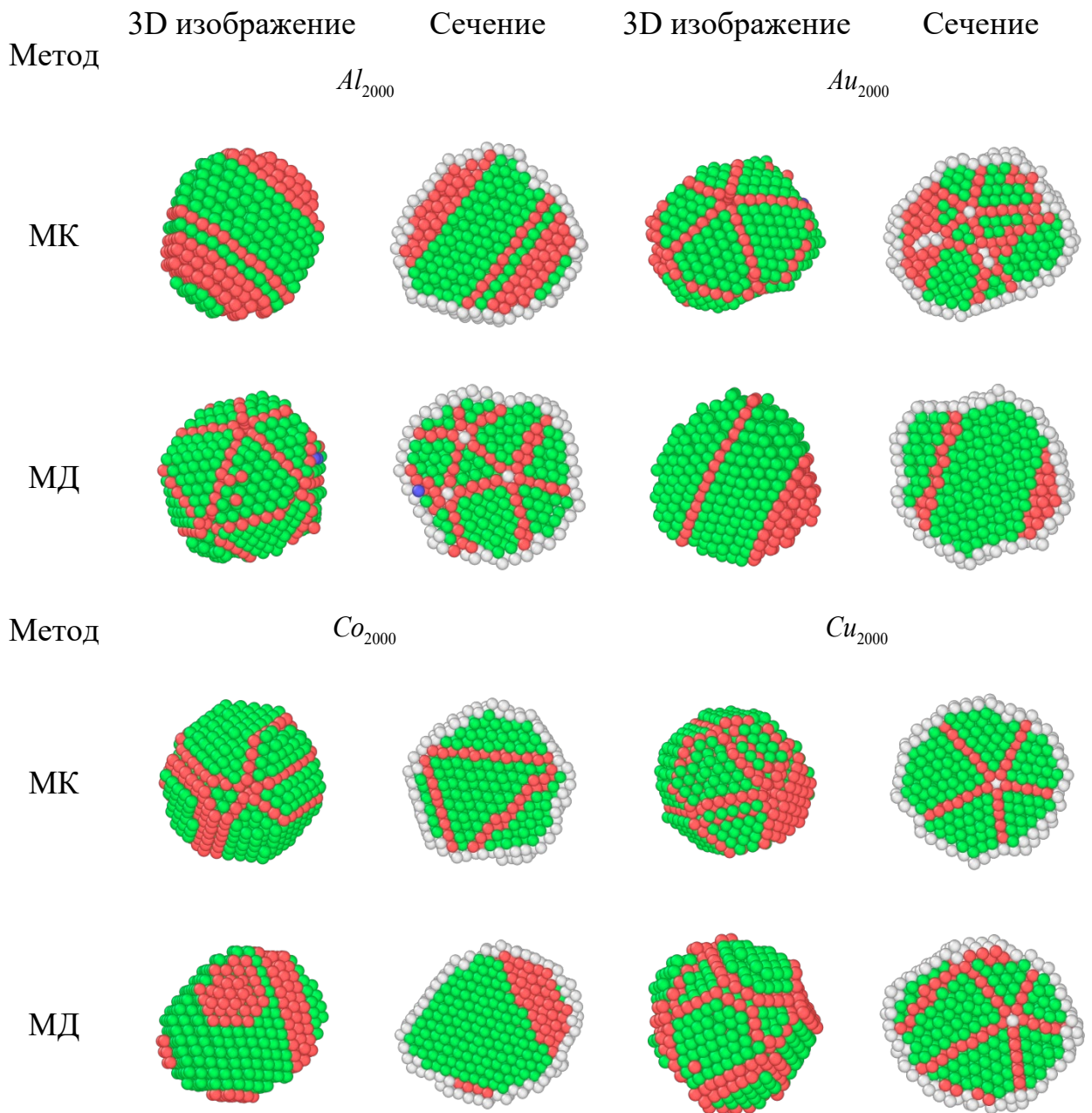


Рис. 4.20. Распознанные локальные кристаллические структуры для нанокластера золота, меди, алюминия и кобальта (в объеме, но с исключением атомов нераспознанной структуры – справа, в разрезе – слева), полученные при кристаллизации из расплава. Здесь зелёный цвет – атомы формируют локальную ГЦК структуру, красный цвет – ГПУ структуру, синий цвет – ОЦК структуру, белый цвет – нераспознанные структуры.

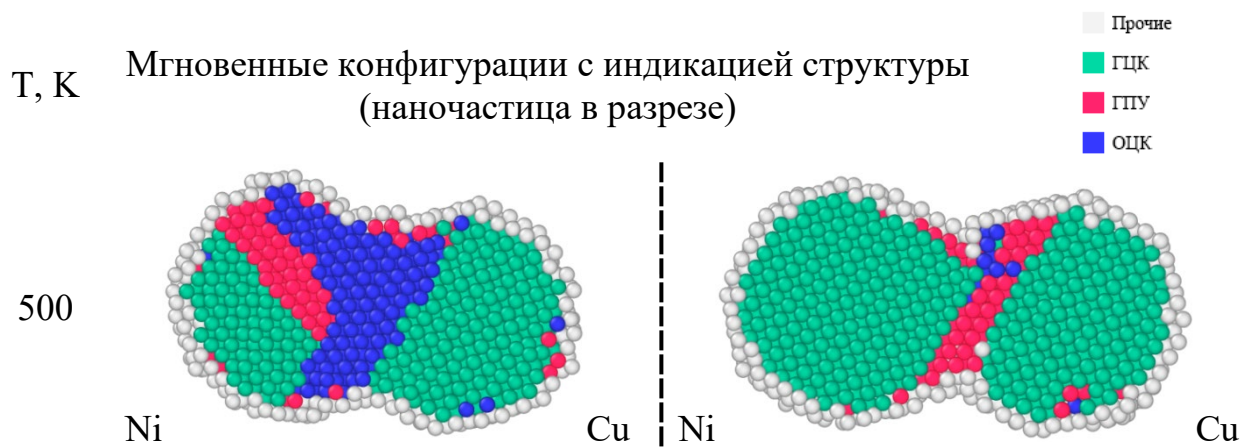


Рис. 4.21. Результат моделирования в система $Ni-Cu$ (слева – начальное расстояние 0,0 нм, справа – начальное расстояние 0,2 нм) [58, 126, 143, 511].

4.5. Выводы к главе 4:

1. Анализ калорических зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии, отвечающих процессам плавления и кристаллизации, позволяет получить размерные зависимости для температур плавления и кристаллизации. Размерные зависимости температуры плавления и кристаллизации имеют точку пересечения в области размеров до 0,8 нм, этот размер близок к значению, полученному экспериментально в [155, 512], точки пересечения при размерах порядка 1 нм и соответствует нижнему пределу теоретических оценок [339], где предсказывались значения в диапазоне 0,8-1 нм. В диссертации [178] такая точка пересечения находилась при допущении линейной аппроксимации для зависимостей $T_m(R^{-1})$, $T_c(R^{-1})$ или $T_m(N^{-1/3})$, $T_c(N^{-1/3})$ в область малых размеров. Расхождение с расчетными значениями может быть обусловлено не только специфическими факторами (условиями моделирования или выбором метода моделирования), но и рассмотрению не изолированных наночастиц, т.е. находящихся на подложке или в матрице другого вещества (см. [513]).

2. Вид размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, полученных по результатам атомистического моделирования, согласуется с результатами термодинамического прогнозирования, представленными в главе 2.

3. Как МД, так МК результаты предсказывают уменьшение температур плавления и кристаллизации монометаллических наночастиц. Результаты, полученные альтернативными методами компьютерного моделирования с использованием альтернативных силовых полей (ПСС и МПА), в отдельных случаях согласуются друг с другом, в других случаях могут служить некоторым доверительным интервалом для сравнения с имеющимися экспериментальными данными, а также результатами атомистического моделирования других авторов с различными параметризациями для потенциала взаимодействия.

4. В отличие от размерных зависимостей температур плавления и

кристаллизации, которые в первом приближении хорошо аппроксимируются линейными зависимостями в координатах $T_m(R^{-1})$, $T_c(R^{-1})$ или $T_m(N^{-1/3})$, $T_c(N^{-1/3})$, поведение размерных зависимостей теплот (энтальпий) плавления и кристаллизации хотя и можно описать в рамках линейного приближения, но фактически демонстрируют более сложное поведение, т.е. не описываются простыми степенными законами (non-scalable behavior).

5. Размерная зависимость энтропии кристаллизации выражена гораздо слабее, чем размерная зависимость энтропии плавления. Теоретические результаты и результаты МК моделирования демонстрируют тенденцию к слиянию этих зависимостей при малых размерах наночастиц, но пока остается неясным по какой причине теоретические результаты предсказывают $\Delta S_c(r) > \Delta S_m(r)$, а результаты МК моделирования $\Delta S_c(r) < \Delta S_m(r)$. Поведение размерных зависимостей энтропий плавления и кристаллизации, полученных по результатам атомистического моделирования, является гораздо более сложным, чем размерных зависимостей, отвечающих результатам термодинамических оценок. Последние отвечают, в некотором приближении, монотонному росту ΔS_m и ΔS_c с ростом размера частицы. Вместе с тем, для наночастиц меди не только зависимость $\Delta S_m(N^{1/3})$, полученная с использованием результатов моделирования по методу МК, но и теоретические зависимости для ΔS_c характеризуются наличием максимумов.

6. Впервые введено в рассмотрение и проанализировано понятие структурной сегрегации в монометаллических наночастицах. Это явление отвечает формированию областей (зон или полосовых структур), в которых идентифицируется одна определенная локальная кристаллическая структура. Установлено, что структурная сегрегация характеризуется наличием размерного эффекта.

Глава 5. Комплексный подход к атомистическому моделированию структурных превращений в бинарных и многокомпонентных металлических наночастицах

5.1. Изучение закономерностей сегрегации в бинарных металлических наночастицах

Как было показано в главе 4 для монометаллических наночастиц возможно проявление только структурной сегрегации, в то время как для бинарных наночастиц наряду с таким эффектом может проявляться пространственная сегрегация атомов компонентов. Как правило, только этот тип сегрегации рассматривается другими авторами. При этом особое внимание уделяется поверхностной сегрегации, предельным случаем которой является образование структуры типа «ядро-оболочка». Существуют и другие типы пространственной сегрегации [229], например, Янус-структуры. Безусловно, выбор типов атомов, из которых будут состоять моделируемые бинарные наночастицы, определяет те или иные проявления как пространственной, так и структурной сегрегации. Соотношение параметров потенциала взаимодействия, поверхностных энергий, а также размерное несоответствие атомов [514, 515] являются ключевыми факторами при определении сценария структурообразования в бинарных металлических наночастицах. Например, для наночастиц типа «ядро – оболочка» размерное несоответствие атомов может быть причиной деформации границы раздела, при этом межфазная деформация может увеличивать каталитическую активность биметаллических наночастиц указанного типа [516, 517]. Кроме того, размерное несоответствие атомов [224] может существенным образом изменять характер сегрегационных явлений и позволяет проявлять структурное упорядочение, не характерное для объемной фазы. Следующие подразделы данного пункта будут посвящены изучению влияния размерного несоответствия атомов компонентов на закономерности структурообразования.

5.1.1. Бинарные наносплавы с малым размерным несоответствием атомов компонентов

Типичным представителем бинарной металлической системы с малым размерным несоответствием атомов компонентов является система $Au - Ag$. В работе [518] были проведены серии МД экспериментов с использованием ПО [393] для бинарных наночастиц $Au - Ag$ различного состава и размера (исследовался диапазон от 200 до 5000 атомов). Взаимодействие описывалось ПСС [273] (параметры приведены в Таблице 5.1). Перекрестные параметры были рассчитаны с использованием правила Лоренца-Бертло [225].

Таблица 5.1. Параметры ПСС для бинарной наночастицы $Au - Ag$ [273].

Металл	A , эВ	ζ , эВ	p	q	$r_0, \text{\AA}$
Ag	0,1028	1,178	10,928	3,139	2,8890
Au	0,2061	1,790	10,229	4,036	2,8838
$Ag - Au$	0,1456	1,4521	10,579	3,588	2,8864

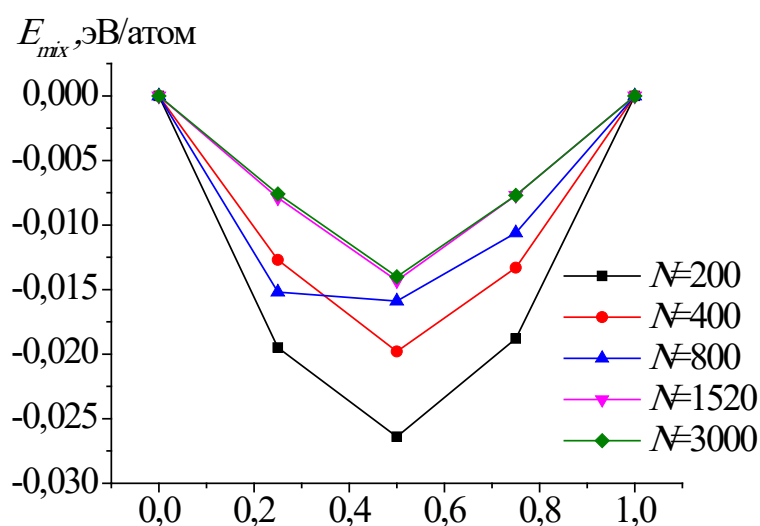


Рис. 5.1 Типичная зависимость энергии смешения E_{mix} от состава биметаллических наночастиц $Au - Ag$ (левая точка – монометаллическая наночастица серебра, правая – золота) [518].

Исследуемые биметаллические наночастицы нагревались до температуры, на 50 К выше температуры плавления более тугоплавкого металла в системе (с учетом размерной зависимости температуры плавления), а затем охлаждались до 0,1 К со скоростью 0,6 К/пс. Были проанализированы конечные конфигурации с наименьшей энергией и получены концентрационные зависимости энергии смешения (см. рис. 5.1). Расчетная формула для энергии смешения E_{mix} приведена в [518]. ПО OVITO [431] использовалось для анализа наличия кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК) методом сопоставления полиэдрических шаблонов [456].

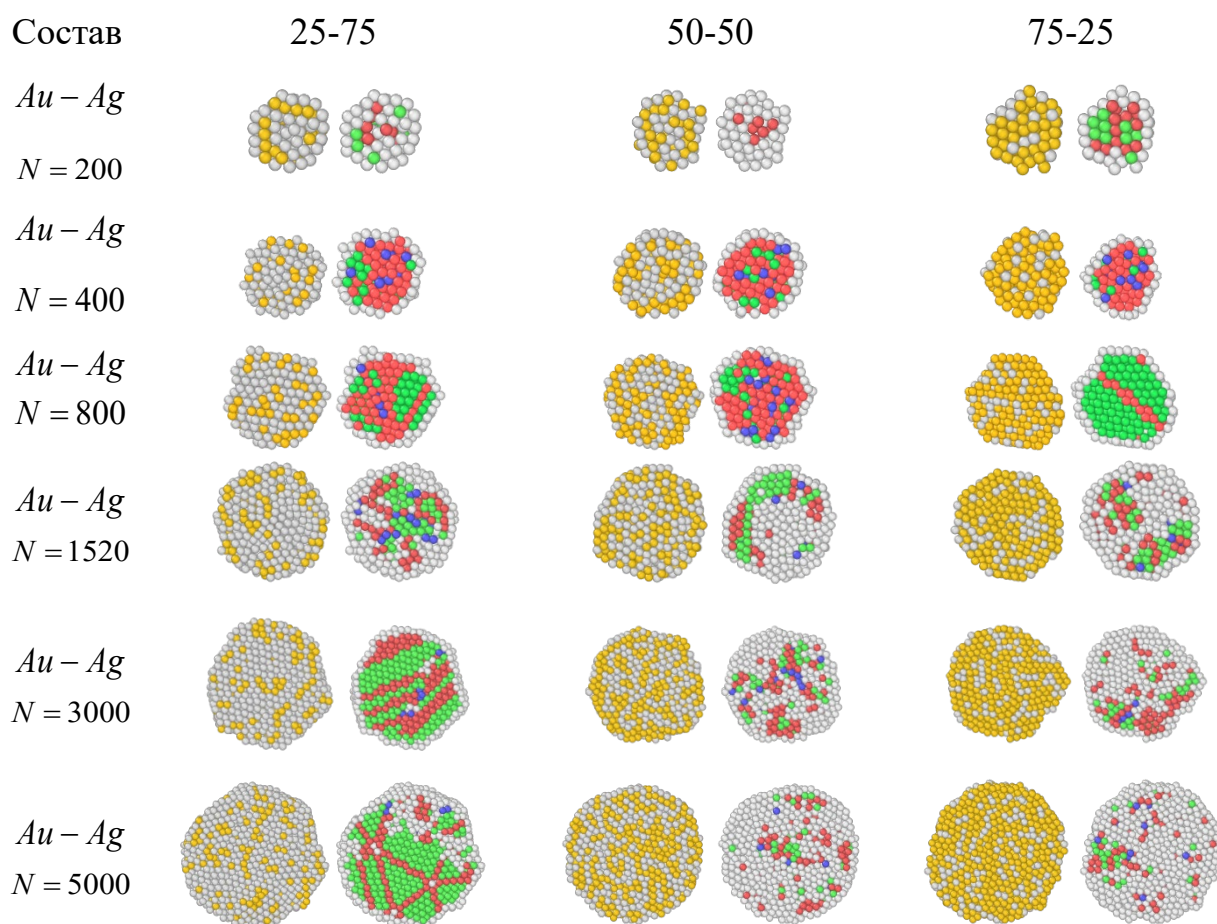


Рис. 5.2. Биметаллические наночастицы $Au - Ag$ (желтые атомы – золото, серые – серебро), полученные путем кристаллизации из расплава. Слева для каждой пары представлено распределение по составу компонент, справа – распределение по составу локальных фаз (зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные).

Асимметричность отдельных концентрационных зависимостей энергии

смешения (при $N = 800$) свидетельствуют о специфических структурных превращениях, характерных именно для данного состава и размера. В качестве примера на рис. 5.2. представлены конфигурации, отвечающие шести различным размерам и трем составам. Установлено, что для биметаллических наночастиц $Au - Ag$ характерна структурная сегрегация, и она активно проявляется при малых концентрациях более легкоплавкого компонента (серебра). Конкурирующими фазами в данном случае выступают ГЦК и ГПУ фазы.

Отметим, что анализ концентрационных зависимостей энергии смещения интересен именно в наноразмерном диапазоне, поскольку при увеличении размера системы кривые будут все ближе расположены друг к другу, что в свою очередь будет исключать специфическое поведение, а также это может быть критерием, отвечающим переходу от наночастиц к массивной фазе.

Еще одной отличительной особенностью пространственной сегрегации в бинарных наночастицах $Au - Ag$ является тот факт, что в зависимости от доли атомов того или иного сорта в исходной наночастице, на ее поверхности идентифицируется как сегрегация атомов золота, так и сегрегация атомов серебра.

5.1.2. Сегрегация в бинарных наносплавах с большим размерным несоответствием атомов компонентов

В начале данного пункта мы рассмотрим две бинарные наносистемы $Ti - Al, Ti - V$, которые представляют интерес как «исходный» материал для формирования тернарной наносистемы $Ti6Al4V$, которую мы будем рассматривать в пункте 5.3 (параметры ПСС также приведены в этом пункте). В данном случае весьма логичным является рассмотрение именно малых размеров (200, 400 и 800 атомов) с целью изучения закономерностей структурообразования, поскольку в тернарной наносистеме $Ti6Al4V$ доля второго и третьего компонентов составляет лишь 10% от полного числа частиц. Условия эксперимента соответствуют таковым, описанным в пункте 5.1.1; данные результаты также были описаны нами в работе [518].

Анализ конфигураций, представленных на рис. 5.3, позволяет утверждать, что для биметаллических наночастиц $Ti - V$ характерна поверхностная сегрегация атомов титана даже при уменьшении их содержания в наночастице. Атомы титана формируют некристаллические фазы, включая ИК, в то время как атомы ванадия в основном формируют ГПУ структуру. В то же время для биметаллических наночастиц в системе $Ti - Al$ наблюдается сегрегация ГЦК и ГПУ фаз, но более ярко выражено по сравнению с наносистемой $Au - Ag$. Вместе с тем атомы алюминия склонны к поверхностной сегрегации. При доминирующей доле атомов алюминия, атомы титана формируют отдельные области/включения внутри наночастицы, без формирования замкнутых оболочек.

В [518] было показано, что для наносистемы $Ti - Al$ концентрационные зависимости демонстрируют асимметрию для «зеркальных» составов. Выделяется состав, отвечающий концентрациям 75% Al и 25% Ti , для которого энергия смешения практически не зависит от размера наночастиц, т.е. такие наночастицы обладают одинаковой степенью термической стабильности. Для биметаллической системы $Ti - V$ был зафиксирован

переход величины энергии смешения в положительную область и с увеличением размера системы все больше рассматриваемых составов соответствуют именно положительному значению E_{mix} . Это может говорить о нестабильности системы $Ti-V$, и при определенных условиях охлаждения система может быть подвержена распаду. Такое поведение подтверждается результатами исследований, опубликованными в работах [519-522].

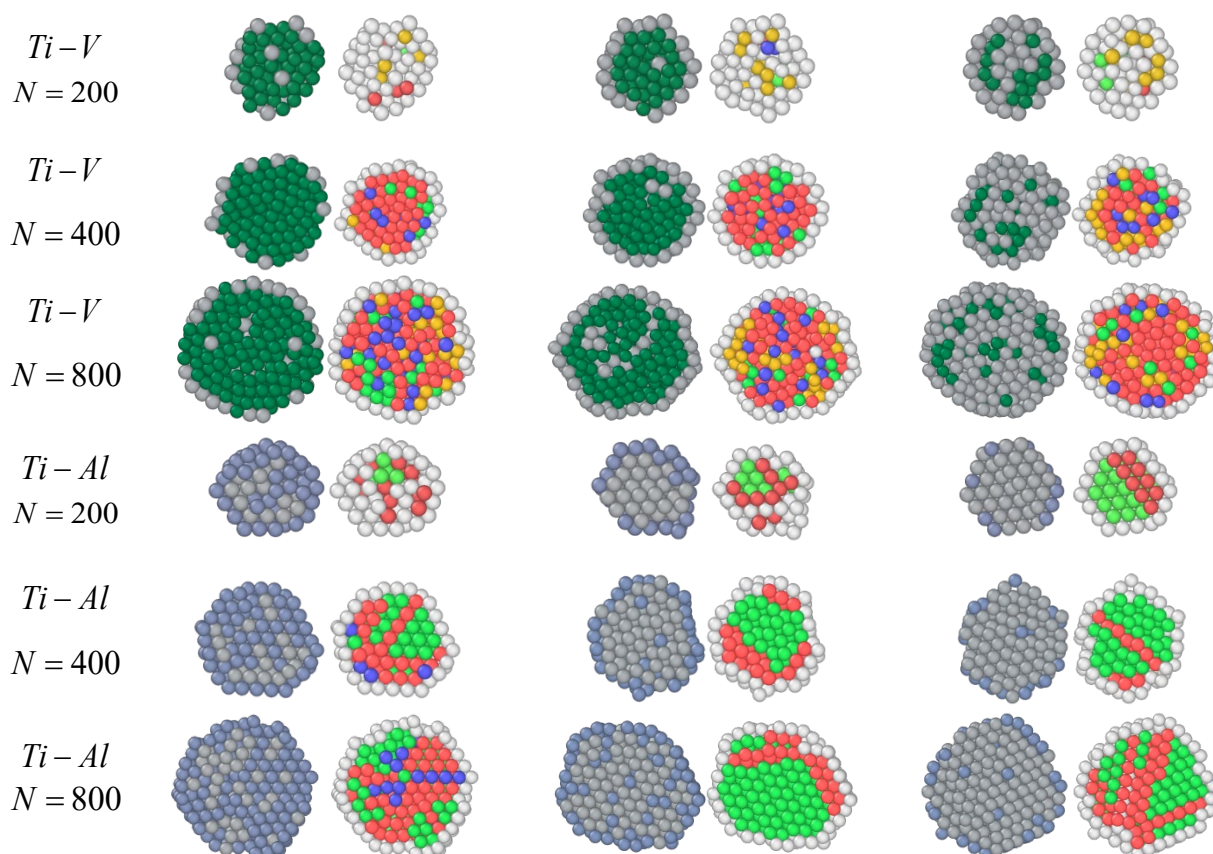


Рис. 5.3. Биметаллические наночастицы $Ti-V$ (темно-серые атомы – титан, темно-зеленые – ванадий) и $Ti-Al$ (темно-серые атомы – титан, серо-голубые – алюминий), полученные путем кристаллизации из расплава. Слева для каждой пары представлено распределение по составу компонент, справа – распределение по составу локальных фаз (окраска локальных фаз соответствует рис. 5.2.).

Одной из наносистем, характеризующихся существенным размерным несоответствием атомов является система $Au-Co$. В работе [523] было показано, что сценарии структурообразования в бинарных наночастицах $Au-Co$ разного размера и состава имеют как схожие черты, так и принципиальные различия (см. рис 5.4). Параметры эксперимента подробно

описаны в [523] (параметры ПСС представлены в Таблице 5.2).

Таблица 5.2. Параметры ПСС для бинарной наночастицы *Co – Au* [273].

Металл	A , эВ	ζ , эВ	p	q	r_0 , Å
<i>Co</i>	0,1028	1,178	10,928	3,139	2,8890
<i>Au</i>	0,2061	1,790	10,229	4,036	2,8838
<i>Co – Au</i>	0,1456	1,4521	10,579	3,588	2,8864

Видно, что данная биметаллическая система демонстрирует большое разнообразие конечных конфигураций наночастиц, полученных при кристаллизации, а значит можно ожидать и различных физических характеристик, проявляющихся при сочетании определенного размера и состава биметаллической наночастицы. Данное наблюдение подтверждается и экспериментальными данными [524].

Было установлено (см. рис. 5.4), что в составах с содержанием золота *Au* – 50% и 75% образуются множественные малые ядра икосаэдрической симметрии, а также цепочки из них. В составе *Co*-25ат.% *Au* с увеличением размера частиц доминирующей фазой становится ГЦК фаза. С ростом размера нанокластера (уже при $N = 400$) идентифицируется структура из пересекающихся плоскостей атомов ГПУ фазы. Существует даже термин для атомного упорядочения «multiple core materials coated by a single shell material» [525]. В нашем случае так же, ГПУ атомы образуются не сами по себе, но вследствие наличия ядер икосаэдрической симметрии, каждого размером более 13 атомов. ИК атомы расположены симметрично друг относительно друга и образуют единую сверхструктуру – фрагмент икосаэдра второго порядка. С увеличением доли атомов *Co* и размеров системы, число упорядоченных фаз, фиксируемых в наночастице, увеличивается. Появляются единичные атомы, распознаваемые как ОЦК фаза. Отметим, что в данном разделе мы описывает результаты, при

использовании лишь одной скорости охлаждения. При этом скорость охлаждения – это тот параметр, изменяя который можно управлять конечной структурой охлажденных многокомпонентных наночастиц [526].

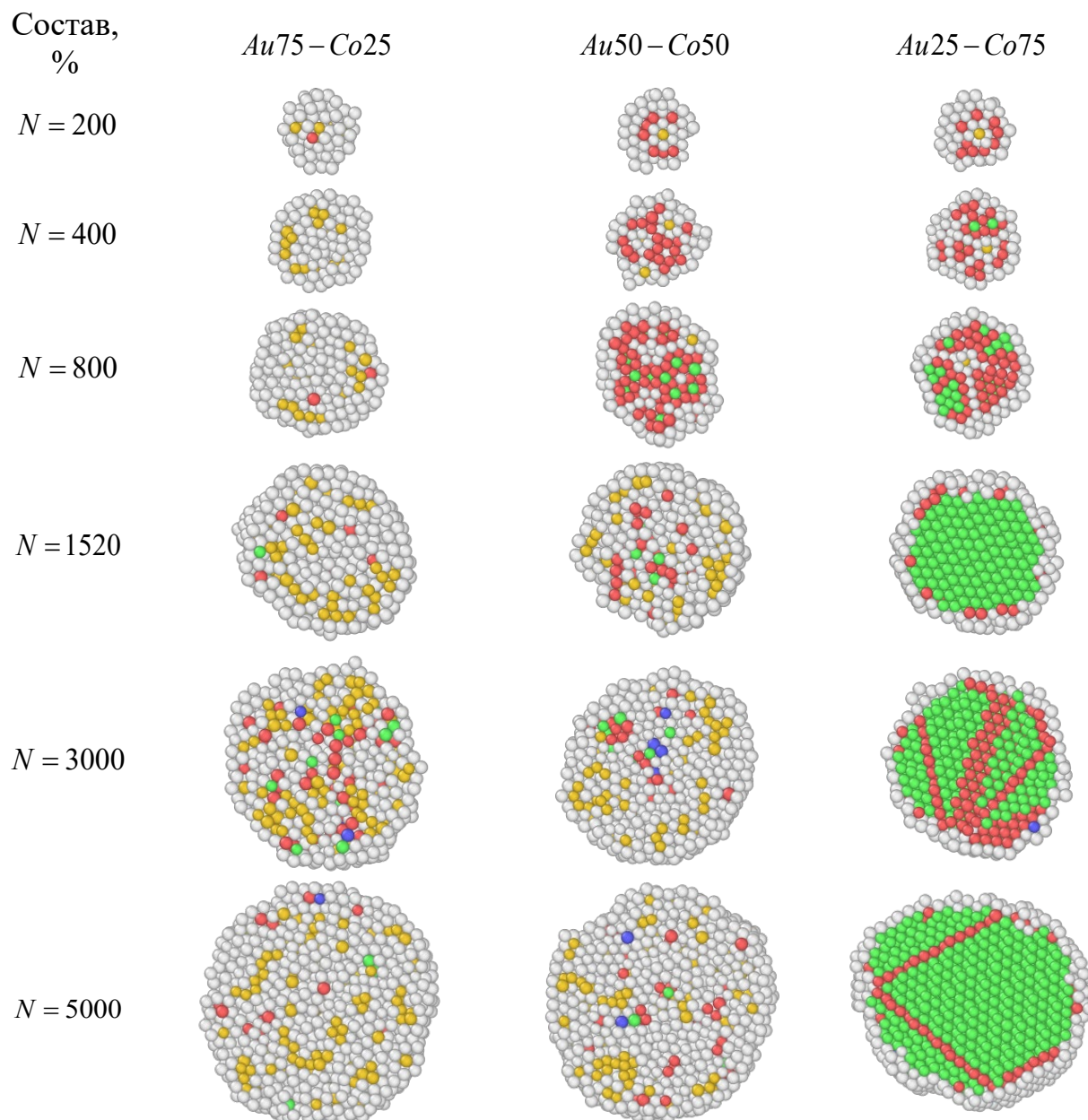


Рис. 5.4. Локальная структура биметаллических наночастиц *Au – Co* различного размера в сечении плоскостью (окраска локальных фаз соответствует рисунку 5.2.).

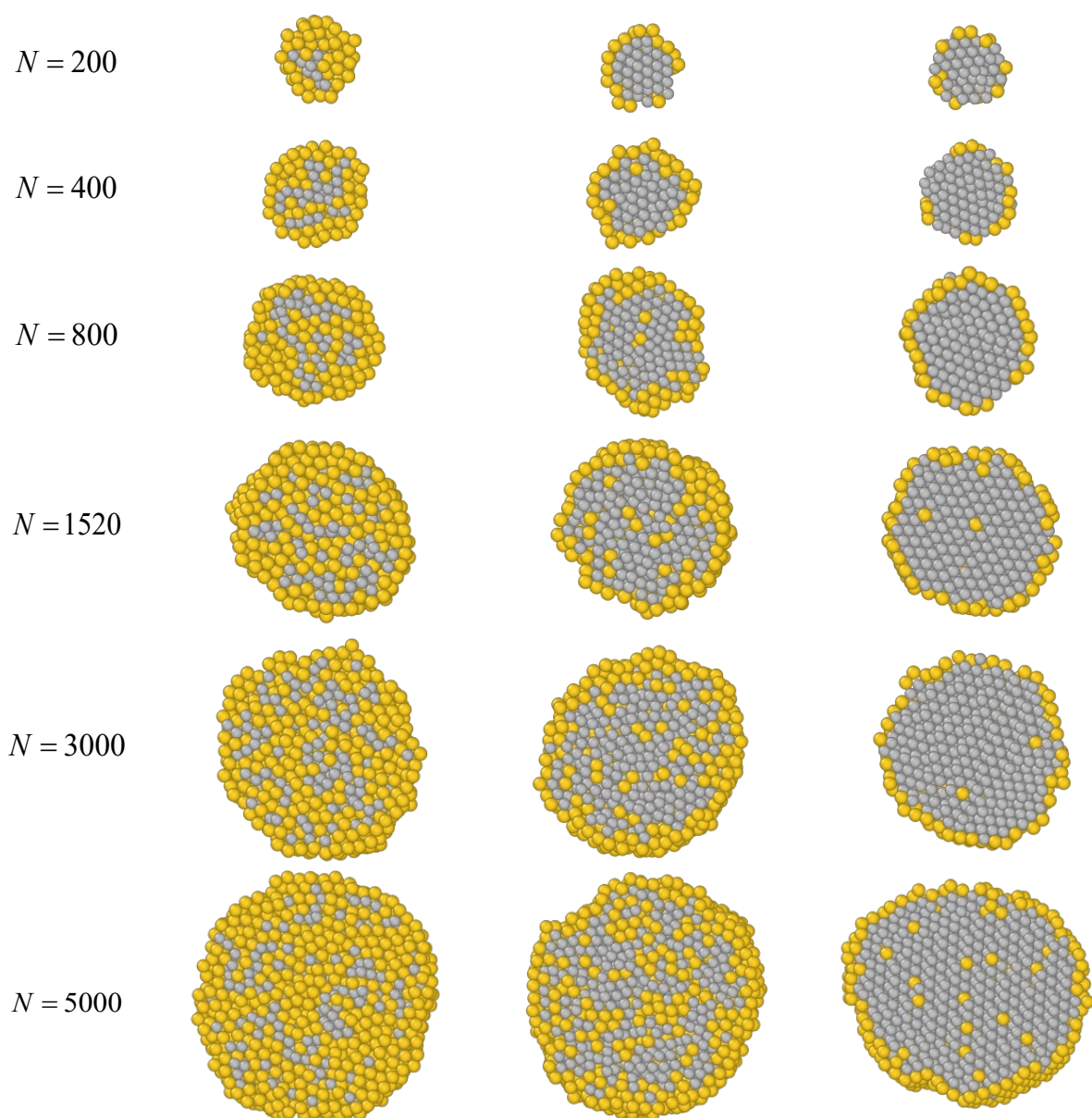


Рис. 5.5. Распределения по сортам атомов в биметаллической наночастице $Au - Co$ различного размера в сечении плоскостью (желтый цвет – атомы золота, серый – атомы кобальта).

В качестве примера на рис. 5.5 представлены сечения биметаллических наночастиц $Au - Co$ по сортам атомов. Можно также заметить, что с увеличением размера в наночастице формируются небольшие зоны из атомов кобальта, которые окружены атомами золота. Экспериментально поверхностная сегрегация золота наблюдалась в работах [225, 527, 528]. Кроме того, это подтверждают отдельные компьютерные эксперименты [80]. Возможно, в диапазоне нескольких десятков нанометров следует ожидать формирование более сложной, чем ядро-оболочка структуры – onion-like

структуры [81, 529, 530], образование которой фиксировалось нами для бинарных наночастиц в [121].

Отметим также, что в [515] исследовалась зависимость удельной потенциальной энергии бинарных частицы $Au-Co$ различного состава от коэффициента размерного несоответствия ξ . На примере очень малых наночастиц было показано, что минимум удельной потенциальной энергии зависит от состава. Так при увеличении доли атомов Au минимум потенциальной энергии смещается в сторону более низких значений коэффициента размерного несоответствия (см. рис. 5.6).

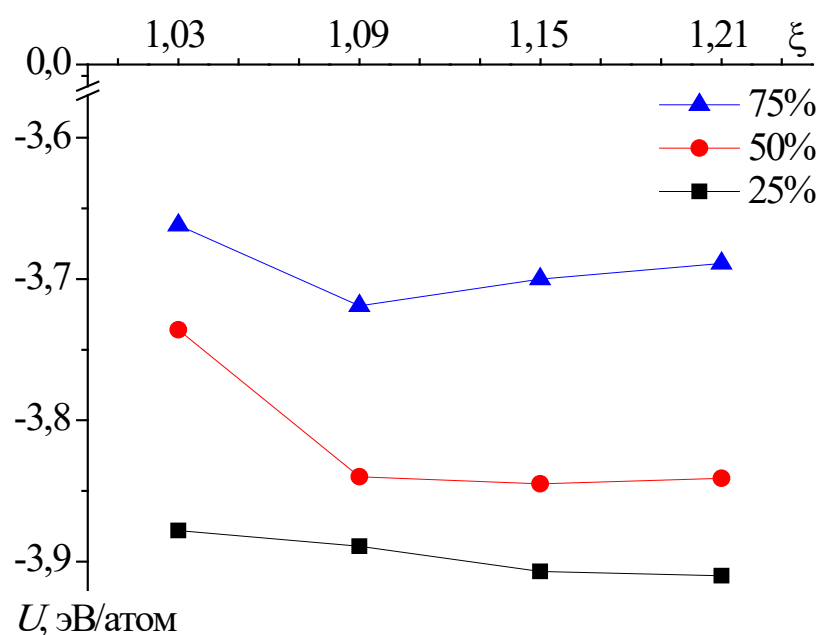


Рис. 5.6. Зависимость удельной потенциальной энергии бинарной наночастицы $Au-Co$ (общее число атомов 200) различного состава от коэффициента размерного несоответствия ξ . На графиках указана доля атомов Au .

Отдельные аспекты закономерностей сегрегации (пространственной и структурной) для других пар бинарных наночастиц рассматривались нами также в работах [126, 139, 148, 511, 531]. В частности, для системы $Au-Co$ исследовалась проблема стабильности/нестабильности биметаллических структур $Co@Au$ и $Au@Co$. В частности, было показано [531], что структуры $Co@Au$ и $Au@Co$ могут быть стабильными. Был сделан вывод

о том, что размерный эффект может быть основным фактором, определяющим стабильность/нестабильность для структур $Co@Au$ и $Au@Co$. Кроме того, в [148] результаты атомистического моделирования наноструктур $Co@Au$ и $Au@Co$ подтвердили гипотезу о взаимосвязи стабильности/нестабильности наноструктур $A@B$ и $B@A$ со спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов бинарных наночастиц $A-B$ с первоначально равномерным, в некотором приближении, распределением компонентов.

5.1.3. О проблеме стабильности/нестабильности биметаллических наночастиц

Проблема стабильности структуры с точки зрения как фазового состава, так и распределения компонентов внутри наночастицы (например, структура типа «ядро-оболочка» или структура с равномерным распределением) представляет интерес как с научной, так и с технологической точки зрения.

В [80] была выдвинута и частично подтверждена гипотеза о взаимосвязи между степенью стабильности наноструктур $A@B$ и спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов в бинарных наночастицах $A-B$ с первоначально равномерным распределением компонентов. В соответствии с этой гипотезой, стабильной или, по крайней мере, более стабильной будет та из двух возможных структур ($A@B$ или $B@A$), оболочка которой соответствует компоненту, который спонтанно сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц $A-B$.

В частности, термодинамическое и атомистическое моделирование [80], показало, что в бинарных наночастицах $Au-Co$ должна наблюдаться поверхностная сегрегация Au как низкоэнергетического по сравнению с Co компонента, характеризующегося более низкими значениями энергии связи и поверхностного натяжения. Соответственно в [80] был сделан вывод о том, что наноструктуры $Co@Au$ должны быть более стабильными, чем $Au@Co$, и этот вывод, согласующийся с экспериментальной работой [79], был подтвержден МД результатами для наночастиц того же размера. Вместе с тем, наши результаты [531] атомистического моделирования наноструктур $Co@Au$ и $Au@Co$ меньшего размера (содержащих 3000 атомов) свидетельствуют о том, что возможны альтернативные сценарии проявлений неустойчивости наноструктур ядро-оболочка. Рассмотрим эти результаты более подробно.

В расчетах был использован ПСС с параметризацией [273]. МД

моделирование проведено с помощью ПО [462], МК моделирование – [415]. Более детальное исследование энергетических характеристик системы было проведено с использованием программы [415]. Исследование стабильности/нестабильности было проведено на примере наноструктур $Co_{2500}@Au_{2500}$ и $Au_{2500}@Co_{2500}$. Начало компьютерного эксперимента соответствовало температуре 300 К, далее система разогревалась до температуры, соответствующей полному разупорядочению (в зависимости от выбранной системы и использованной программы моделирования диапазон температур составлял 1200-1800 К) с последующим охлаждением до начальной температуры. Более подробно моделирование описано в [531].

Результаты, полученные с помощью программы [462], представлены на рис. 5.7. Видно, что поведение наноструктур $Co_{2500}@Au_{2500}$ и $Au_{2500}@Co_{2500}$ в исследуемом диапазоне температур сильно отличается. Было установлено, что система $Au_{2500}@Co_{2500}$ разрушается при значительно большей температуре (на рис. 5.7 конфигурации $Au_{2500}@Co_{2500}$ при температуре 800 К практически соответствуют по форме $Co_{2500}@Au_{2500}$ при температуре 1400 К), однако в отличие от $Co_{2500}@Au_{2500}$ она не просто разрушается, а быстро распадается на несколько отдельных фрагментов. При дальнейшей релаксации такой системы при температуре 1500 К в закрытой ячейке моделирования в течение 10 млн. шагов (10 нс) фрагменты снова объединяются и образуют единую частицу. Этот эффект, в какой-то мере, является аналогом эффекта самосборки, который характерен для наночастиц Au [532, 533], где основой (матрицей) выступают наночастицы кобальта. Следует особо отметить, что температуре 1500 К правой колонки рис. 5.7 отвечает искаженная Янус-структура. В экспериментальной работе [79] отжиг наноструктур $Au@Co$ при 800 К в течении часа приводил к их переходу в Янус-структуру. Возможно, что сохранение стабильности наноструктур $Au@Co$ до более высоких температур – это кинетический эффект, обусловленный более высокой температурой плавления кобальта

(см. также работу [230]).

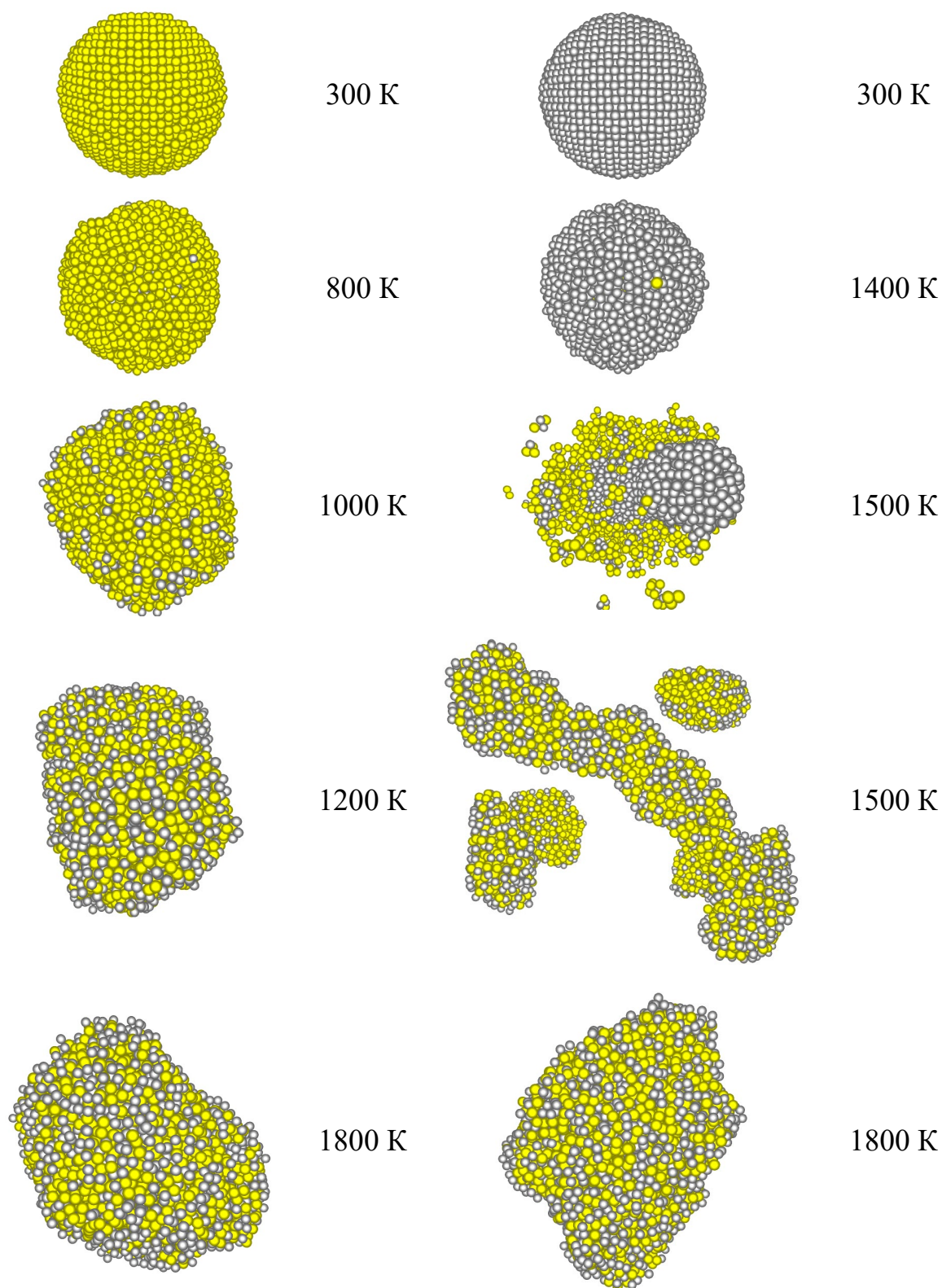


Рис. 5.7. Эволюция структур $Co_{2500}@Au_{2500}$ (левый столбец) и $Au_{2500}@Co_{2500}$ в процессе МД моделирования, атомы Au обозначены желтым цветом, атомы Co – серым.

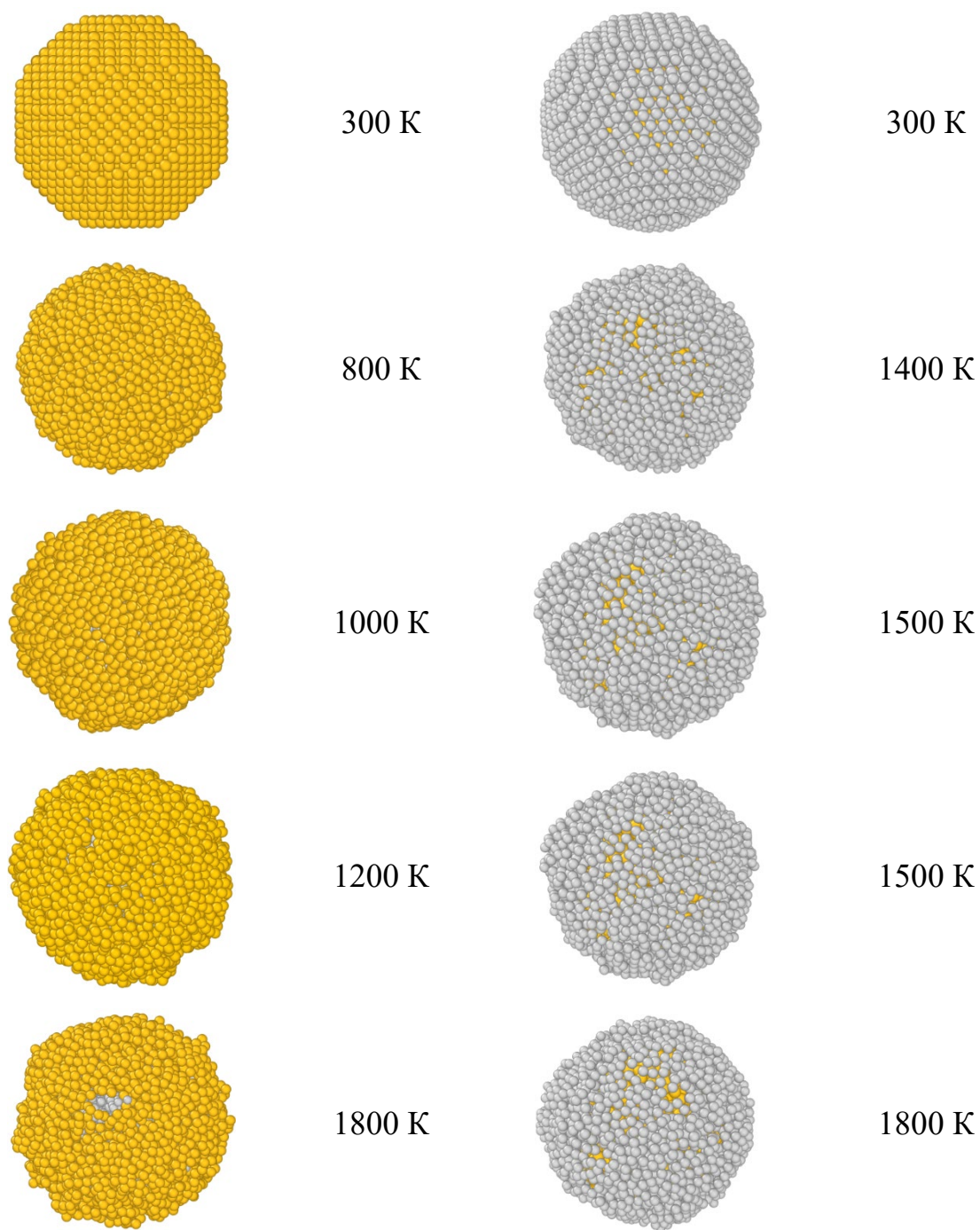


Рис. 5.8. Эволюция структур $Co_{2500}@Au_{2500}$ (левый столбец) и $Au_{2500}@Co_{2500}$ в процессе МК моделирования, атомы Au обозначены оранжевым цветом, атомы Co – серым (некоторая разница в цветовой гамме объясняется индивидуальными настройками соответствующего ПО).

В диапазоне температур 1500-1800 К наночастица $Co_{2500}@Au_{2500}$ может оставаться стабильной, причем как было нами установлено основным фактором возможного повторного проявления неустойчивости является

время релаксации при определенной температуре, а не само значение температуры.

На рис. 5.8 представлена эволюция системы $Co_{2500}@Au_{2500}$ и $Au_{2500}@Co_{2500}$ в процессе МК. Температурные диапазоны, представленные на рис. 5.7 и 5.8 совпадают. На первый взгляд может показаться, что конфигурации, представленные на рис. 5.8 полностью стабильны, т.е. тенденции к распаду, пусть даже на некоторое время (или в некотором температурном интервале) не наблюдается. С целью более тщательного исследования структуры наночастиц $Co_{2500}@Au_{2500}$ и $Au_{2500}@Co_{2500}$ нами были получены энергетические спектры рассматриваемых систем при температурах, представленных на рис. 5.7, 5.8 (см. Таблицу 5.3).

В процессе моделирования возникают области, содержащие атомы со значительно более низкой энергией, по сравнению с остальными атомами (до 1,5 эВ/атом), входящими в состав наночастиц $Co_{2500}@Au_{2500}$ и $Au_{2500}@Co_{2500}$. Пространственный анализ использованием ПО OVITO [431] (включая данные Таблицы 5.4) показывает, что вероятным сценарием поведения структур $Co_{2500}@Au_{2500}$ и $Au_{2500}@Co_{2500}$ является образование дефектов – полостей (см. рис. 5.9). При этом в системе $Co_{2500}@Au_{2500}$ появление достаточно крупных дефектов – полостей в ядре обнаруживается при температуре 1670 К. Для $Au_{2500}@Co_{2500}$ заметных дефектов (полостей) в ядре не обнаруживается, но начиная с температур порядка 1550 К и выше наблюдается отслоение оболочки из Co , что является фактором нестабильности системы, предсказываемым при моделировании МД методом, в окрестности температуры 1500 К. Подобное поведение структур $Co_{2500}@Au_{2500}$ и $Au_{2500}@Co_{2500}$ отражается на температурных зависимостях потенциальной части внутренней энергии слабым изменением наклона (это более отчетливо видно на рис. 5.10, кривая 2), поскольку данные дефекты (полости) легко залечиваются и склонны к миграции, что говорит в пользу эффекта самосборки [532, 533], отмеченного нами выше.

Таблица 5.3. Энергетические спектры (распределения атомов по энергиям) структур $Co_{2500}@Au_{2500}$ и $Au_{2500}@Co_{2500}$. Здесь и далее легенда по энергии приведена в единицах эВ/атом.

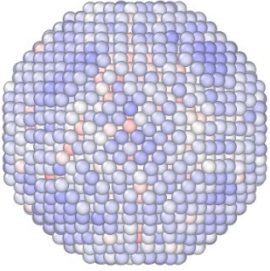
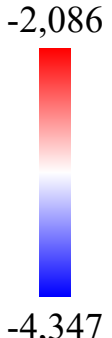
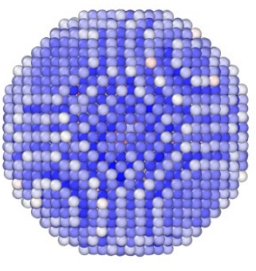
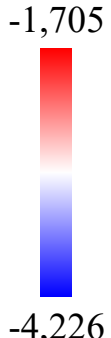
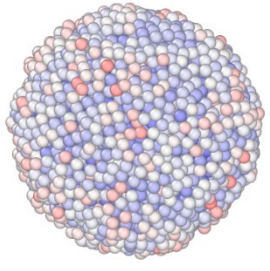
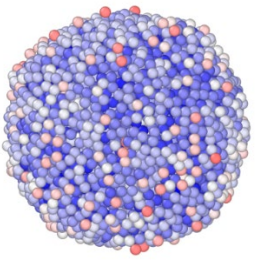
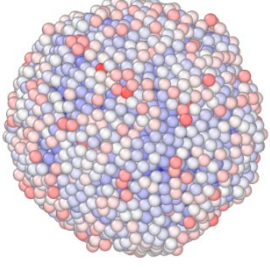
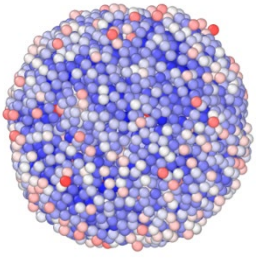
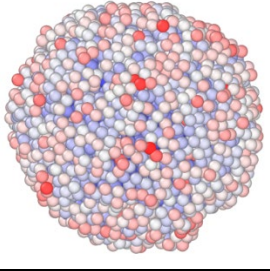
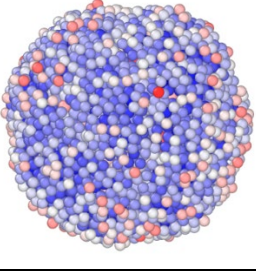
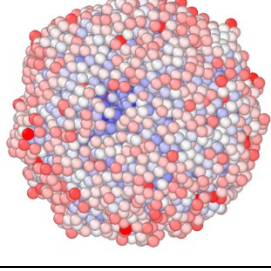
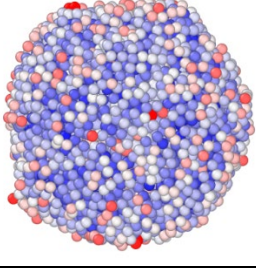
T, K	Конфигурация $Co_{2500}@Au_{2500}$		T, K	Конфигурация $Au_{2500}@Co_{2500}$	
300			300		
800			1400		
1000			1500		
1200			1500		
1800			1800		

Таблица 5.4. Экваториальное сечение (слева) и распределение атомов по энергиям (справа) при температуре 1800 К.

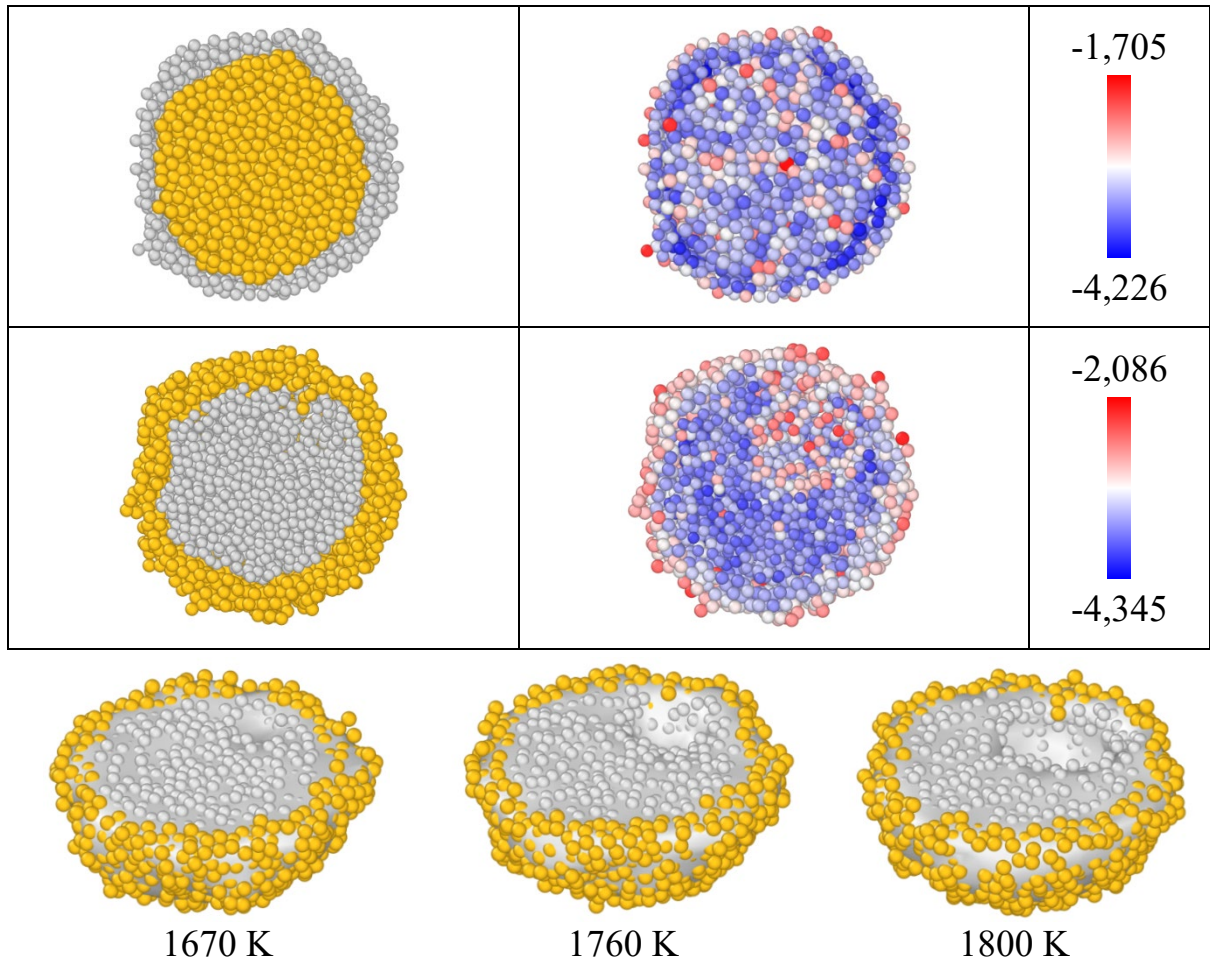


Рис. 5.9. Эволюция дефектов в системе $Co_{2500} @ Au_{2500}$.

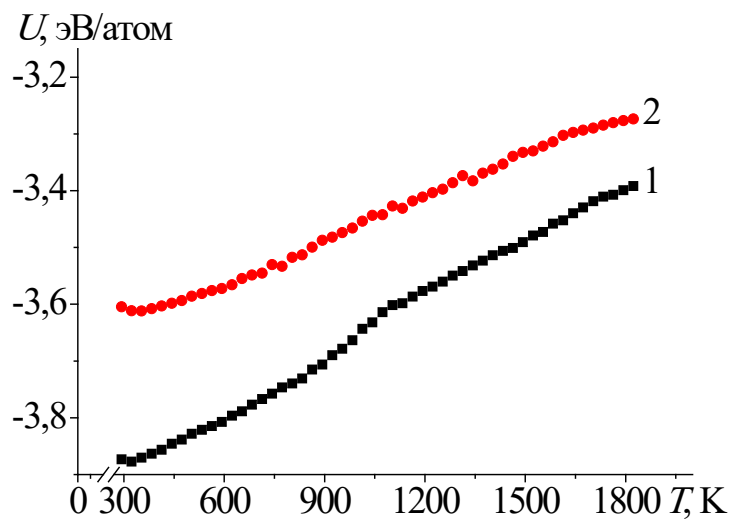


Рис. 5.10. Температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии (кривая 1 соответствует системе $Co_{2500} @ Au_{2500}$, кривая 2 – $Au_{2500} @ Co_{2500}$).

Изменение энергетического спектра наночастиц происходит в том числе из-за изменения фазового состава, что может идентифицироваться при исследовании локального окружения атомов. В [534] такого рода исследование было проведено для изучения внутренней нанопористой структуры и внешней поверхности биметаллических наночастиц.

Результаты, полученные на основе комплексного атомистического моделирования (МК и МД) для наночастиц $Co_{2500}@Au_{2500}$ и $Au_{2500}@Co_{2500}$, при термическом воздействии показали, что при определенных условиях рассматриваемые системы могут быть стабильными. Однако, нами были приведены случаи, когда при определённой температуре (в окрестности 1500 К) система $Au_{2500}@Co_{2500}$ демонстрирует яркое проявление неустойчивости (распад), но при дальнейшей релаксации наблюдается эффект самосборки. Данное поведение прогнозируется при МД моделировании. Метод МК прогнозирует появление дефектов – полостей и эффект их миграции и самопроизвольного залечивания. При этом дефекты (полости) могут появляться как в ядре, так и на границе двух компонентов наночастицы. Такой механизм является вполне ожидаемым, поскольку номинальное несоответствие решетки между Au и Co составляет порядка 14%, но при этом оказывается [535], что механизм залечивания как раз связан с нанометровым диапазоном размеров, а также лишь присутствие дополнительных стабилизаторов (например, наличие третьего компонента) может способствовать сохранению решетки относительно свободной от дефектов. Данная методика успешно используется, например, для тернарных сплавов [526].

В [148] наши результаты атомистического моделирования наноструктур $Co@Au$ и $Au@Co$ также подтвердили гипотезу о взаимосвязи стабильности/неустойчивости наноструктур $A@B$ и $B@A$ со спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов бинарных наночастиц $A - B$ с первоначально равномерным, в некотором приближении, распределением компонентов.

Очевидно, можно говорить о некоторой условности как понятий стабильности и нестабильности одной из наноструктур $A@B$ или $B@A$, так и представлений о более и менее стабильных структурах. Действительно, до определённой температуры стабильными могут быть обе структуры, $A@B$ и $B@A$. В [148] нами предложено считать менее стабильной или просто нестабильной ту из двух альтернативных структур, которая теряет стабильность при более низкой температуре.

Как правило, нестабильность наноструктур крайне нежелательное явление, и основной задачей исследователей в этой области является выяснение температурных интервалов и других условий стабильности. Однако нестабильность наноструктур может быть также целенаправленно использована как метод получения других наноструктур на основе того же наносплава, например, получение структур ядро-оболочка с использованием спонтанной сегрегации и получения Янус-структур путём деградации структуры ядро-оболочка и др.

В дальнейшем в п. 5.3.2 можно будет на примере температурной диаграммы изменения доли распознанных фаз проследить структурную стабильность/нестабильность для конкретной локальной фазы (ГЦК, ОЦК, ГПУ, ИК). Такие исследования представляют интерес с точки зрения прогнозирования структуры конечных конфигураций бинарных металлических наночастиц, определения доминирующих локальных фаз, которые в конечном счете определяют конкретные физические характеристики.

5.2. Коалесценция и спекание как способ синтеза бинарных металлических наночастиц

5.2.1. Атомистическое моделирование

Коалесценция и спекание относятся к процессам, с помощью которых можно управлять размером и структурой наночастиц [536, 537]. Очень часто такой термин как «коалесценция» используется, когда речь идет о слиянии капель жидкости, в то время как процесс образования агломерата из нескольких твердых частиц называют коагуляцией или спеканием. Как уже отмечалось в главе 1 при рассмотрении наноразмерных объектов термины «коалесценция» и «спекание» не имеют четкого разграничения [444]. Это связано, в первую очередь с размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации наночастиц, а также с наличием интервала температур, в котором происходит процесс предплавления [453], характерный для металлических наносистем. При этом для порошковой металлургии характерно, что спекание осуществляется при температуре $T < T_m^{(\infty)}$ (где $T_m^{(\infty)}$ – температура плавления макроскопического образца). Также термин «коалесценция» широко используется и для твердых растворов [538].

Коалесценция нанокластеров, в том числе полученных в газовой фазе, является фундаментальным механизмом роста, определяющим форму, размер, состав и структуру кластеров и оказывающим в результате влияние практически на все их физические и химические свойства. Кроме того, коалесценция может влиять на свойства более крупных структур, состоящих из наночастиц в качестве их элементарных строительных блоков, таких как фрактальная размерность кластерных агрегатов, пористость и проводимость тонких пленок. Поэтому не удивительно, что за последние несколько десятилетий огромное количество исследований, как экспериментальных, так и теоретических, было посвящено коалесценции наночастиц. Процесс

коалесценции также является одним из способов получения бинарных и многокомпонентных металлических наночастиц.

Для описания процесса коалесценции мы будем использовать ПСС. Как уже отмечалось нами ранее, для нахождения перекрестных параметров потенциала может быть использован метод весовой функции [225]. Однако более адекватным является подход, отвечающий использованию правила Лоренца-Бертло, когда параметры A , ζ находятся как средние геометрические величины, а p , q и r_0 как средние арифметические. Такой подход успешно апробирован нами в ряде работ, ссылки на которые также можно найти в монографии [58].

Для того чтобы понять закономерности процесса коалесценции, включая процесс формирования перешейка между наночастицами, авторы [539] предположили, что на ранней стадии рост перешейка происходит за счет уменьшения значения химического потенциала в точке контакта. Таким образом, у некоторых систем, наблюдается падение потенциальной части удельной внутренней энергии, когда коалесценция происходит до процесса плавления. Это связано с появлением поверхностных дефектов и, как следствие, с разрушением кристаллической решетки, а также с поверхностной релаксацией наночастиц. Чаще всего эти процессы сопровождаются вращением одной из наночастиц или системы в целом, в случае, когда кристаллические решетки различны. Как следствие образование перешейка происходит намного быстрее, при этом значительно увеличивается площадь контакта наночастиц и двугранный угол. В состоянии равновесия, выражение для двугранного угла имеет вид [539]:

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_s \cos(\psi/2), \quad (5.1)$$

где γ_{gb} – энергия границ зерен, γ_s – поверхностная энергия.

Для анализа процесса коалесценции/спекания сферических наночастиц металлов был специально разработан алгоритм определения двугранного угла [58], а также разработана специальная программа DihAngle

(см. рис. 5.11) [540].

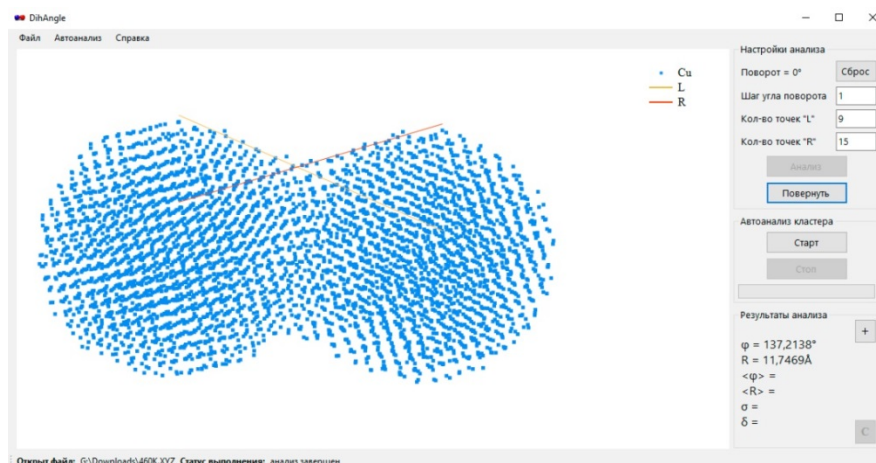


Рис. 5.11. Пример построения двугранного угла в программе DihAngle [540].

Далее нами будет описана эволюция наносистем $Ni - Cu$, $Ni - Al$, $Co - Au$ в процессе коалесценции при нагревании с последующим структурообразованием. Начальные конфигурации для вышеперечисленных наносистем представляли собой монометаллические наночастицы, состоящие из $N = 2500$ атомов каждая. Таким образом, в процессе коалесценции синтезировались наносистемы, содержащие $N = 5000$ атомов. Параметры потенциала сильной связи для биметаллических наносистем указаны в Таблице 5.5. Температурный интервал для наносистем $Ni - Cu$ и $Co - Au$ был выбран от 300 до 1500 К, а для наносистемы $Ni - Al$ от 300 до 1000 К.

Таблица 5.5. Параметры ПСС.

Металл	A , эВ	ζ , эВ	p	q	r_0 , Å
Ni	0,0376	1,07	16,999	1,189	2,4918
Cu	0,0855	1,224	10,96	2,278	2,556
Al	0,1221	1,316	8,612	2,516	2,8634
$Ni - Al$	0,0678	1,1866	12,8055	1,8525	2,6776
$Ni - Cu$	0,0567	1,1444	13,9795	1,7335	2,5239

На рис. 5.12-5.14 приведены мгновенные конфигурации, отвечающие различным температурам и качественно дающие возможность проследить

эволюцию структуры сферических биметаллических наночастиц для систем $Ni - Cu$, $Ni - Al$, $Co - Au$.

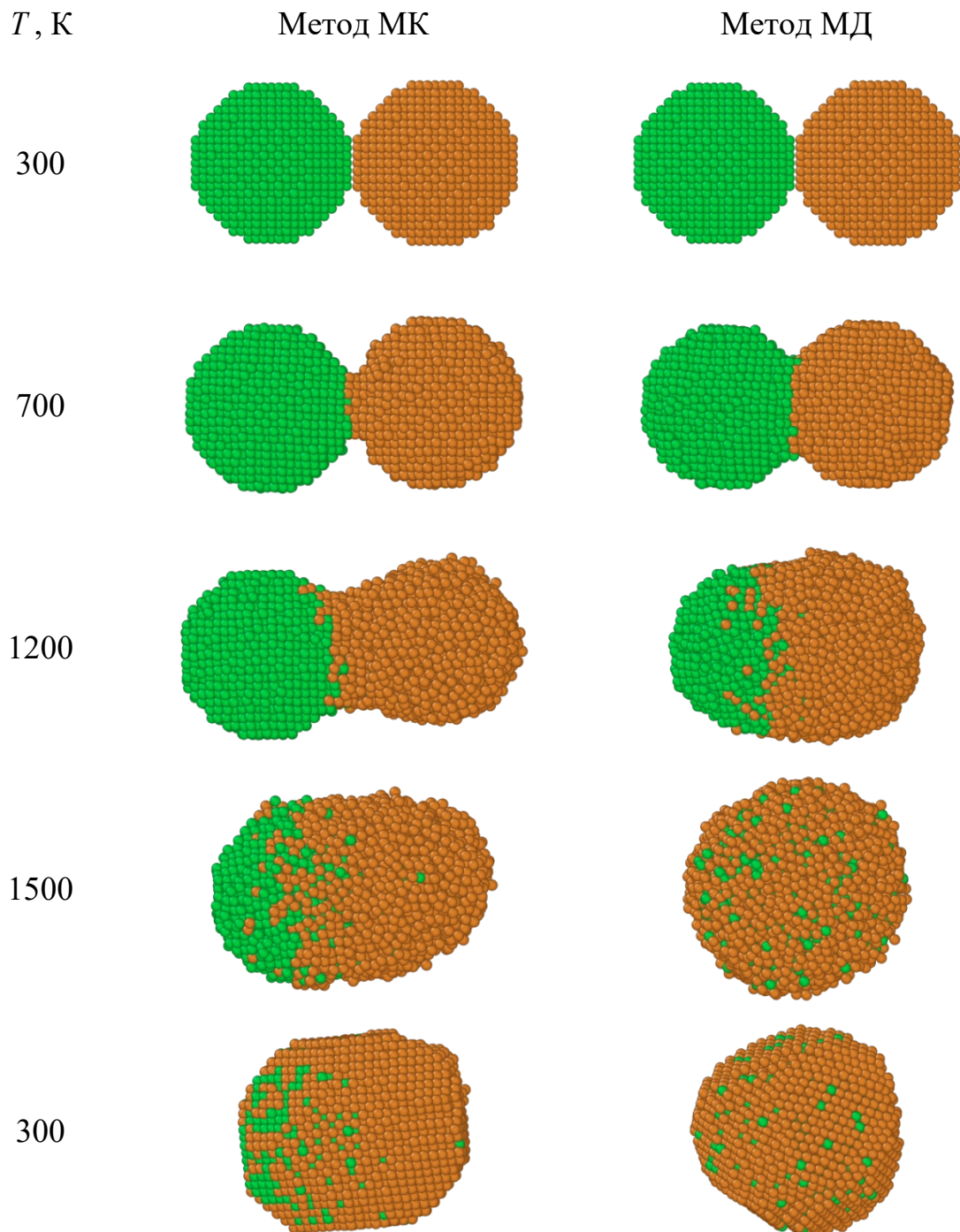


Рис. 5.12. Сравнение эволюции наносистем сферических биметаллических частиц $Ni_{2500} - Cu_{2500}$ в процессе плавления и последующей кристаллизации: коричневым цветом показаны атомы меди, зеленым цветом – никеля.

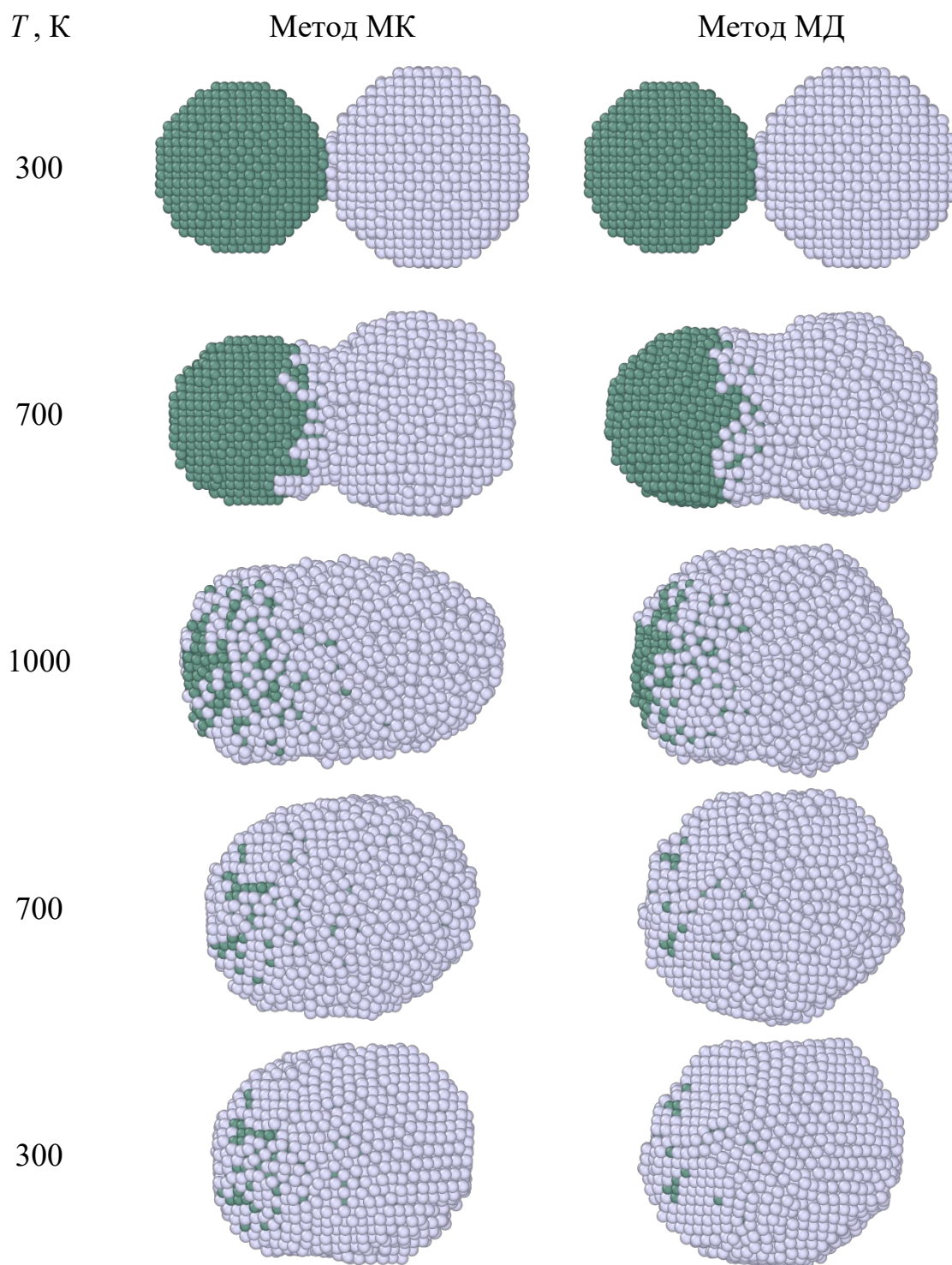


Рис. 5.13. Сравнение эволюции систем сферических биметаллических частиц $Ni_{2500} - Al_{2500}$ в процессе плавления и последующей кристаллизации: серым цветом показаны атомы алюминия, темно-зеленым цветом – никеля.

Начальное состояние между наночастицами составляло 0,0 нм, т.е. частицы соприкасались друг с другом. Несмотря на тот факт, что от взаимного расположения наночастиц [58] характер коалесценции может существенно зависеть, в данном случае для нас более важно было изучение

конечных структур и возможности получить структуру по типу ядро-оболочка в результате коалесценции.

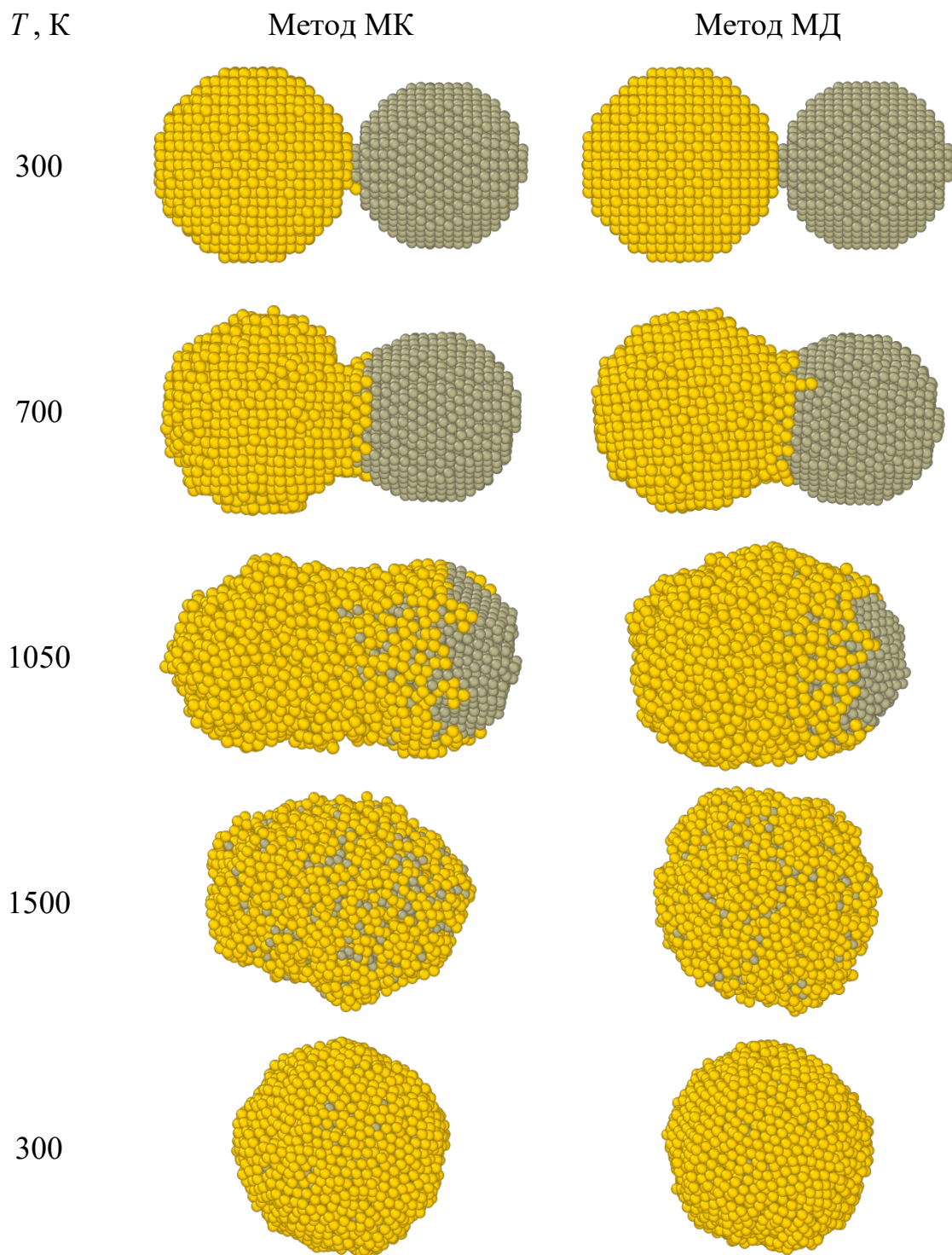


Рис. 5.14. Сравнение эволюции систем сферических биметаллических частиц $Au_{2500} - Co_{2500}$ в процессе плавления и последующей кристаллизации: серым цветом показаны атомы кобальта, желтым цветом – золота.

Для анализа свойств бинарных наносплавов целесообразно использовать распределения фаз (рис. 5.15-5.17), поскольку они могут служить важным руководством для настройки определенных свойств, в частности, термодинамических, для достижения стабильности наносплавов [228].



Рис. 5.15. Внутренняя структура для биметаллических частиц $Ni-Cu$, полученные после охлаждения ($T = 300$ К): зеленый цвет – атомы ГЦК структуры, красный цвет – атомы ГПУ, желтый – ИК ядра.



Рис. 5.16. Внутренняя структура для биметаллических частиц $Ni-Al$, полученные после охлаждения ($T = 300$ К): зеленый цвет – атомы ГЦК структуры, красный цвет – атомы ГПУ, синий цвет – атомы ОЦК.



Рис 5.17. Внутренняя структура для биметаллических частиц $Co-Au$, полученные после охлаждения ($T = 300$ К): зеленый цвет – атомы ГЦК структуры, красный цвет – ГПУ, синий цвет – ОЦК, желтый цвет – ИК ядра.

Так для биметаллических наносистем $Ni-Al$ и $Ni-Cu$ в структуре характерно доминирование ГЦК и ГПУ фаз, в то время как для наносистемы $Co-Au$ основой являются ИК ядра. По-видимому, это связано с особенностями кристаллизации для наносистемы $Co-Au$, включая эквиатомный состав, которые были отмечены нами в [523, 531, 541].

На рис. 5.18 в качестве примера, для метода МД построены калорические зависимости удельной внутренней энергии наносистемы $Ni-Cu$. Фазовые переходы, отвечающие плавлению и кристаллизации алюминия, более четко фиксируются при использовании метода МД, но при этом количественно диапазоны начала и конца плавления и кристаллизации находятся в удовлетворительном согласии с методом МК.

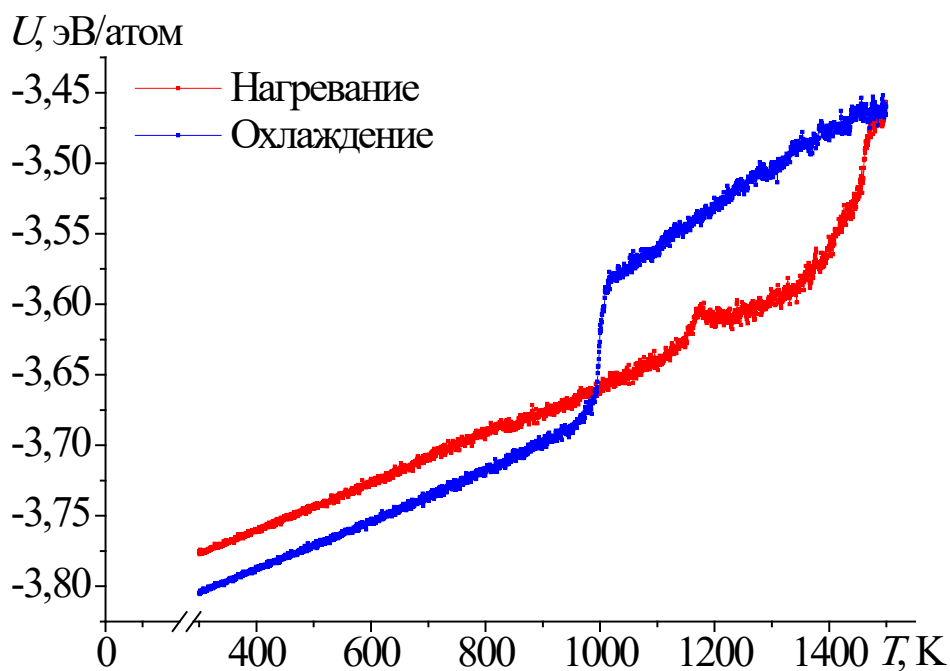


Рис. 5.18. Типичные калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии наносистемы $Ni_{2500}-Cu_{2500}$. Метод моделирования МД.

В [142] отмечается несколько факторов, определяющих поверхностную сегрегацию в бинарных металлических наносплавах. На наш взгляд, главными критериями будут являться следующие:

- особенности потенциала межатомного взаимодействия и, в частности,

соотношения между значениями «прямых» и «перекрестных» межатомных связей;

- соотношения атомных размеров компонентов и их поверхностная энергия.

В монографии [58] также сравнивался процесс коалесценции двух сферических монометаллических наночастиц и двух биметаллических частиц с равномерным распределением атомов (рис. 5.19-5.20).

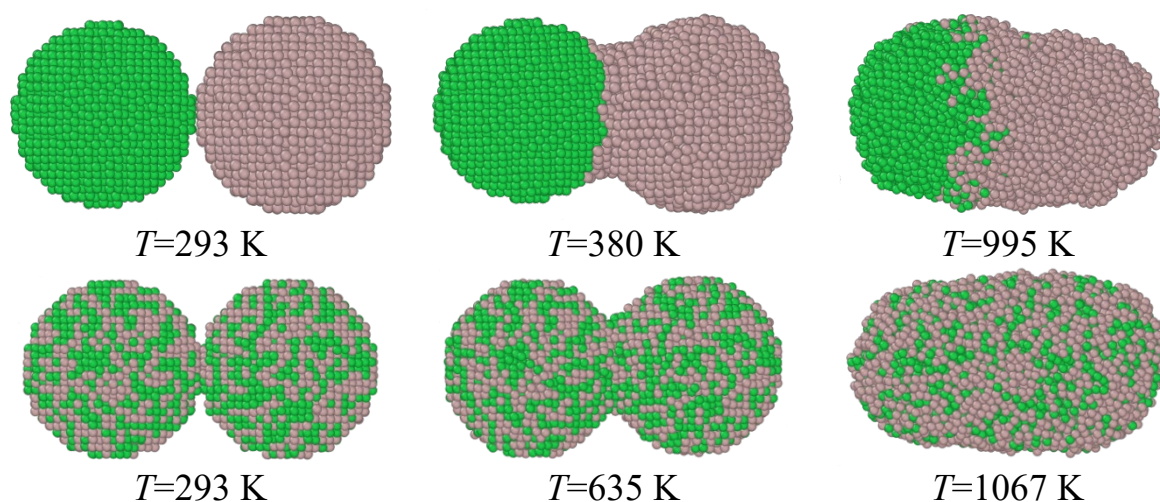


Рис. 5.19. Сравнение эволюции систем монометаллических наночастиц $Ni_{3997} - Al_{3925}$ и биметаллических наночастиц $(Ni - Al)_{3961} - (Ni - Al)_{3961}$ в процессе коалесценции: серым цветом показаны атомы алюминия, зеленым цветом – никеля.

Определенный практический интерес вызывает исследование температурных зависимостей двугранного угла манжеты, который позволяет определять соответствующие размерные зависимости для энергии границ и поверхностной энергии [542].

На рис. 5.21 и 5.22 показаны соответствующие зависимости для систем, представленных на рис. 5.19 и 5.20. Очевидно, что форма таких зависимостей для моно- и биметаллических систем, будет похожа на петлю гистерезиса, при этом важной технологической характеристикой, например, для нанопайки или формирования рельефа, будет запаздывание образования

устойчивой манжеты для биметаллических наночастиц, по сравнению с монометаллическими.

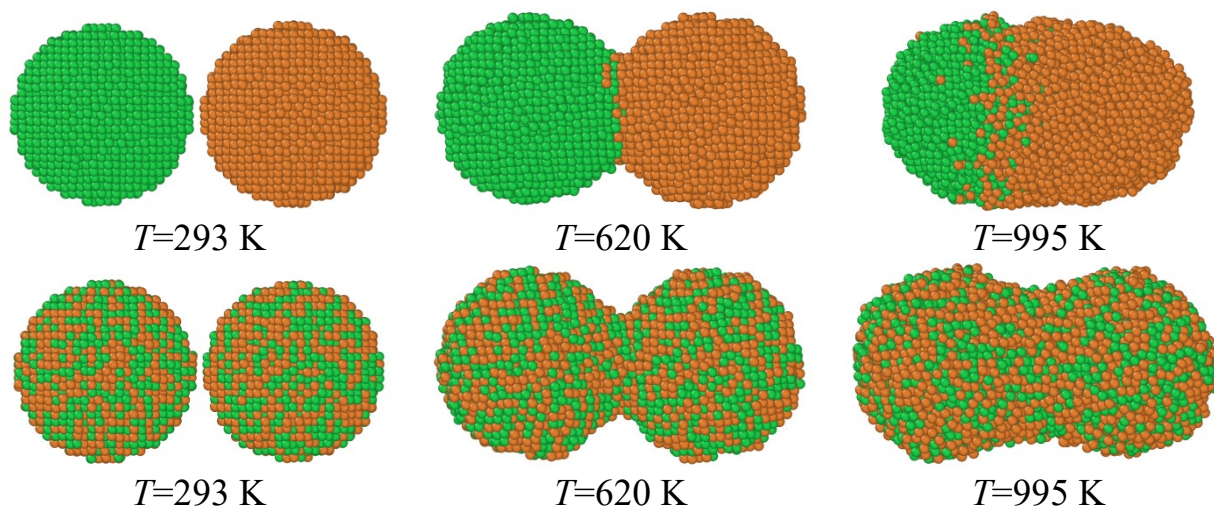


Рис. 5.20. Сравнение эволюции систем монометаллических наночастиц $Ni_{3997} - Cu_{3925}$ и биметаллических наночастиц $(Ni - Cu)_{3961} - (Ni - Cu)_{3961}$ в процессе плавления: коричневым цветом показаны атомы меди, зеленым цветом – никеля.

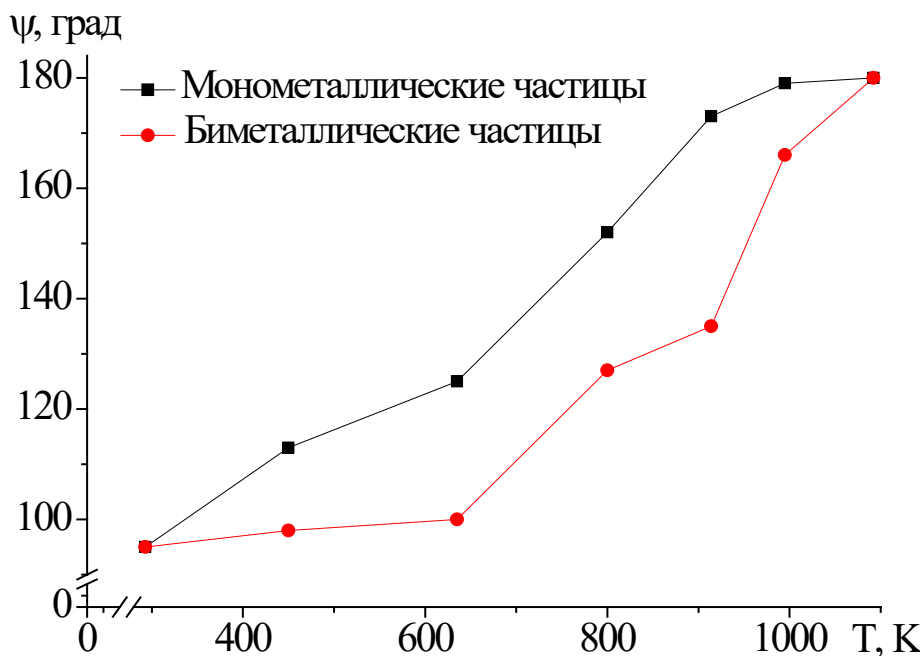


Рис. 5.21. Температурные зависимости двугранного угла для сферических монометаллических наночастиц $Ni_{3997} - Al_{3925}$ и биметаллических наночастиц $(Ni - Al)_{3961} - (Ni - Al)_{3961}$.

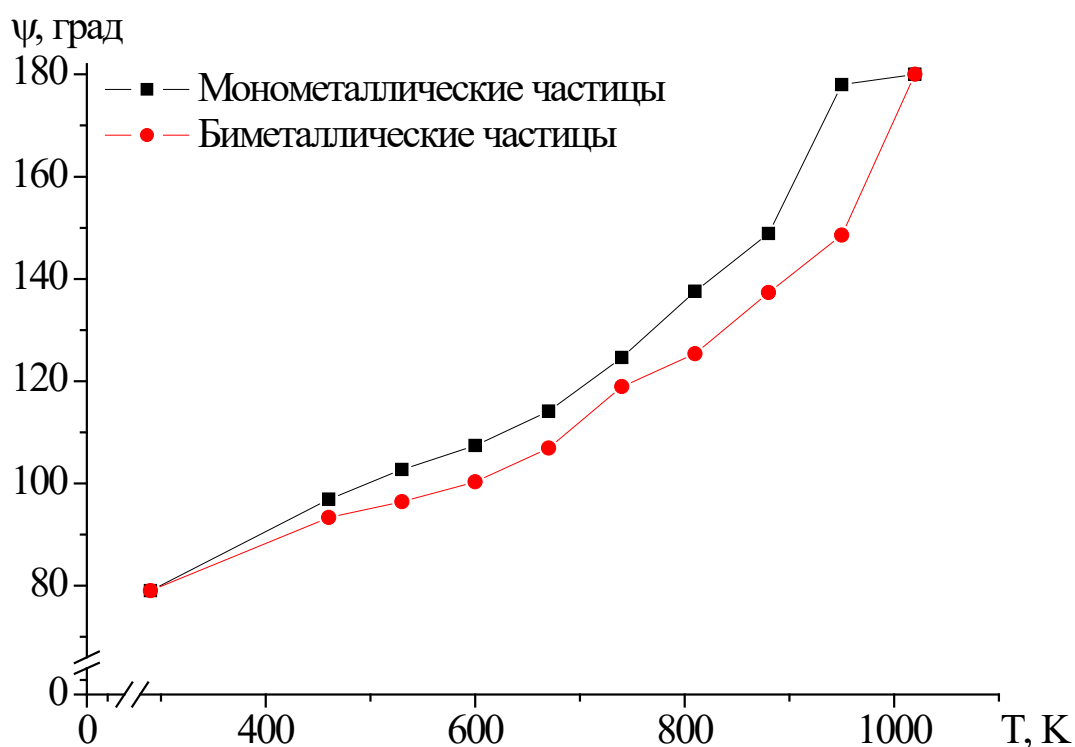


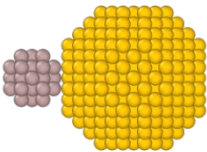
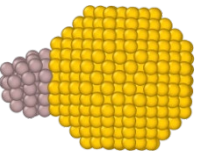
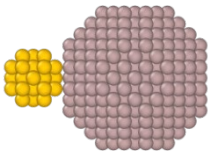
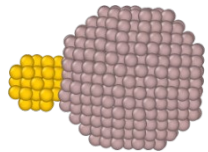
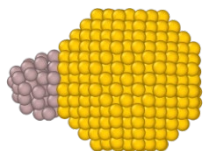
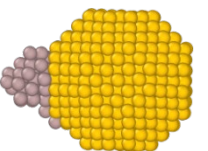
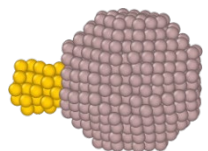
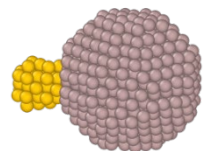
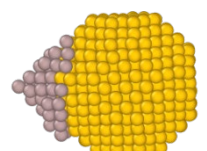
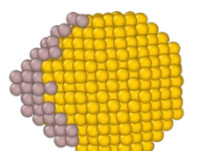
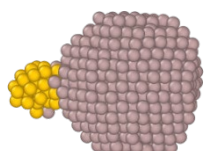
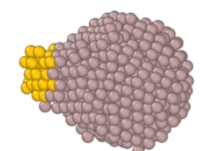
Рис. 5.22. Температурные зависимости двугранного угла для сферических монометаллических наночастиц $Ni_{3997} - Cu_{3925}$ и биметаллических наночастиц $(Ni - Cu)_{3961} - (Ni - Cu)_{3961}$.

Начальная структура моно- или биметаллических наночастиц может определять размерные зависимости для энергии границ и поверхностной энергии в температурном интервале технологического использования. При этом оценка отношения γ_{gb}/γ_s в области высоких температур (~ 900 К) для моделируемых систем (см. рис. 5.21) показывает, что отношение для биметаллической системы будет превышать соответствующую величину для монометаллической системы более чем в 5 раз.

Процесс коалесценции различных по размеру наночастиц (см. Таблицу 5.6) идет по типу «прилипания» и перенос атомов во внутренние слои большей частицы происходит за счет диффузионных механизмов, а сегрегационные процессы для этих размеров, по-видимому, не активируются. Скорость процесса коалесценции, а также двугранный угол зависит в большей степени от типа атомов меньшей наночастицы, её температуры плавления и величины поверхностного натяжения, в

зависимости от этого она может растекаться по поверхности большей наночастицы, как в первом случае, или же поглощаться, как во втором.

Таблица 5.6. Мгновенные конфигурации процесса коалесценции наносистем $Al_{43} - Au_{675}$ и $Au_{43} - Al_{675}$ в отсутствии зазора между наночастицами.

$Al_{43} - Au_{675}$		$Au_{43} - Al_{675}$	
$T = 293 \text{ К}$  -	$T = 410 \text{ К}$  $\psi = 138,75^\circ$	$T = 293 \text{ К}$  -	$T = 410 \text{ К}$  $\psi = 134,75^\circ$
$T = 528 \text{ К}$  $\psi = 149,25^\circ$	$T = 586 \text{ К}$  $\psi = 158,12^\circ$	$T = 528 \text{ К}$  $\psi = 135,12^\circ$	$T = 586 \text{ К}$  $\psi = 136,62^\circ$
$T = 704 \text{ К}$  $\psi = 178,83^\circ$	$T = 762 \text{ К}$  -	$T = 704 \text{ К}$  $\psi = 128,41^\circ$	$T = 762 \text{ К}$  $\psi = 163,12^\circ$

Существуют двойные металлические системы, равновесная смешиваемость которых в объемных кристаллах очень ограничена. При этом в наноразмерном диапазоне такие системы могут демонстрировать большое разнообразие конфигураций наночастиц как разделенных на фазы, так и смешанных. И наоборот, например, для макроскопической системы $Ag - Cu$ в широком диапазоне составов вплоть до температуры плавления характерно фазовое разделение. При этом в работе [543] установлена устойчивая размерная зависимость температуры, при которой возможно разделение фаз. Такого рода наноразмерные эффекты могут быть обусловлены существованием или отсутствием предпочтительных центров зародышеобразования в наночастицах, которые снижают затраты свободной энергии на разделение фаз по сравнению с объемными системами.

5.2.2. Сравнение результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными

Данный раздел посвящен описанию результатов полученных в ряде наших работ [120, 121, 126, 511], концепция которых предполагала применение комплексного подхода, сочетающего как прямой эксперимент, так и компьютерное моделирование для выявления закономерностей структурообразования в бинарных металлических наночастицах.

В [121] на примере совместного электрического взрыва проволочек Nb/Al и Nb/Ag в атмосфере аргона была показана возможность управления коалесценцией кластеров на стадии формирования биметаллических наночастиц и наносплавов. С целью более глубокого анализа было также проведено атомистическое моделирование коалесценции кластеров $Nb-Al$, а также $Nb-Ag$ двумя альтернативными методами (МД и МК) с использованием ПСС с параметризацией [273, 373]. Одновременное нагревание двух нанокластеров, состоящих из 2964 атомов каждый, происходило в диапазоне температур от 300 К до 1000 К. В МД эксперименте шаг по времени составлял 1.0 фс со скоростью изменения температуры 10^{13} К·с⁻¹, а в МК нагревание происходило с шагом 5 К, где на каждый шаг температуры приходилось $3 \cdot 10^7$ МК шагов. Для изучения эволюции гомогенных бинарных расплавов $Nb-Al$ и $Nb-Ag$ система охлаждалась с 1000 К до 300 К, с теми же параметрами по времени и температуре.

Исследование полученных в результате моделирования коалесценции методом МК при двух характерных температурах 500 К и 1000 К распределений атомов в наносплавах $Nb_{2964}-Ag_{2964}$ и $Nb_{2964}-Al_{2964}$ вдоль направления сближения монометаллических наночастиц, как и ожидалось, предсказывает постепенное смешивание компонентов (см. рис. 5.23, 5.24). Сегрегация атомов серебра и алюминия обусловлена тем, что поверхностная энергия ниобия существенно выше поверхностной энергии серебра и

алюминия соответственно [544]. Кроме того, существенная разница в атомных диаметрах стимулирует атомы ниобия осуществлять перемещения к центру наночастицы. При этом для наночастицы $Nb_{2964} - Al_{2964}$ степень смешивания компонентов, а именно площадь общей области пересекающихся кривых (см. рис. 5.24 б), существенно меньше, чем для наночастиц $Nb_{2964} - Ag_{2964}$ (см. рис. 5.23 б). Медианная ширина распределения компонентов при увеличении температуры практически не меняется, как и пиковые значения. В то же время для наночастицы $Nb_{2964} - Ag_{2964}$ пиковые значения распределений компонентов заметно уменьшаются (около 20-25%) с повышением температуры.

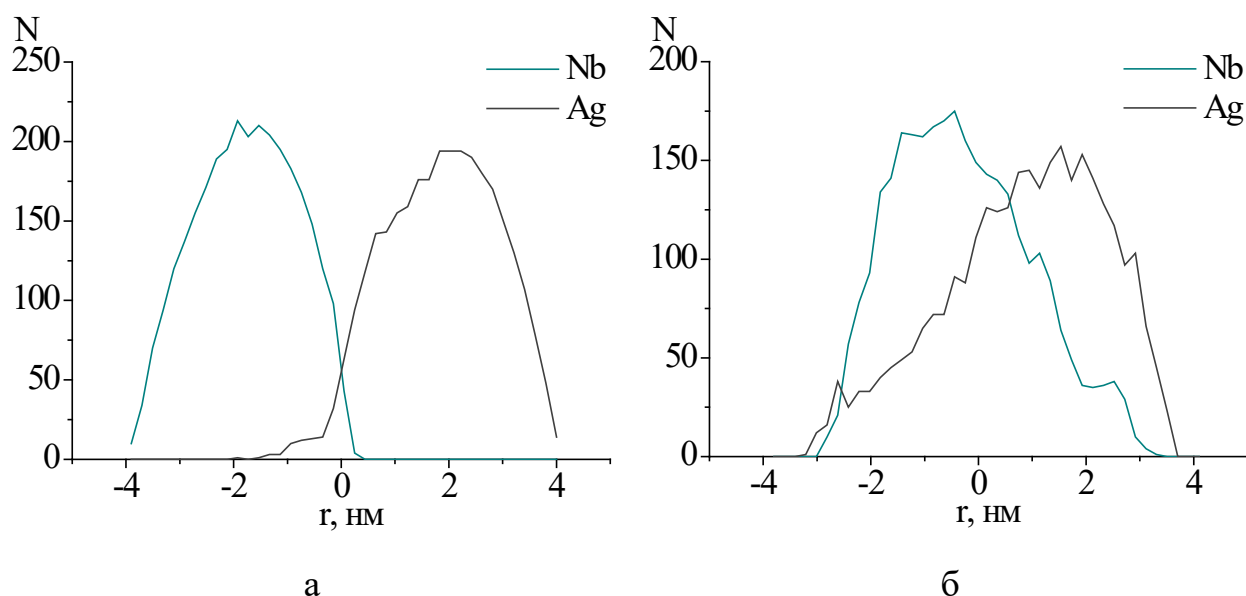


Рис. 5.23. Распределение атомов в наночастице $Nb_{2964} - Ag_{2964}$ вдоль направления оси X , полученное в результате моделирования коалесценции методом МК: а – 500 К, б – 1000 К.

В [121] был экспериментально определен и элементный состав наночастиц $Nb - Al$ и $Nb - Ag$ с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 (см. рис. 5.25, 5.26). Данные элементного анализа показывают, что наночастицы $Nb - Al$ находятся в состоянии наносплавов, в то время как наночастицы $Nb - Ag$ являются биметаллическими и имеют Янус-подобную структуру.

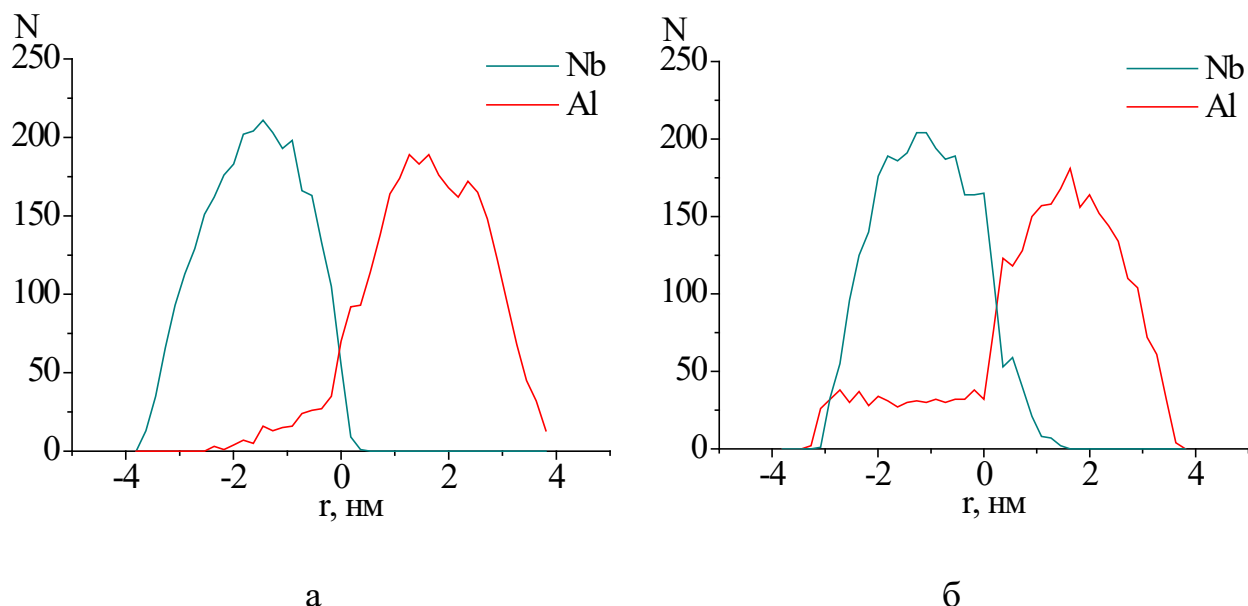


Рис. 5.24. Распределение атомов в наночастице $Nb_{2964} - Al_{2964}$ вдоль направления оси X, полученное в результате моделирования коалесценции методом МК: а – 500 К, б – 1000 К.

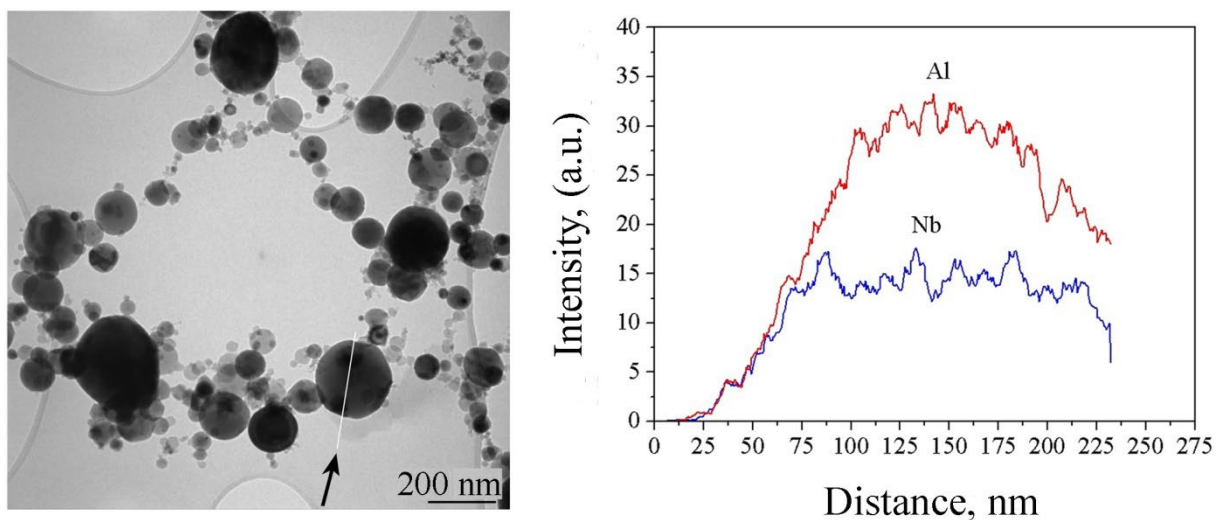


Рис. 5.25. Микрофотографии и элементный состав наночастиц $Nb - Al$ (расстояние между проволочками при взрыве 0 и 1 см, эксперимент проведен Сулизов К.В. и Первиковым А.В., результаты опубликованы в совместной работе [121]).

Полученные экспериментальные данные показывают [121], что в условиях проведенных экспериментов по совместному электрическому взрыву проволочек реализуется следующий механизм формирования

наночастиц $Nb - Al$ и $Nb - Ag$: коагуляция и последующая коалесценция кластеров при начальных расстояниях между проволочками 0 и 1 см.

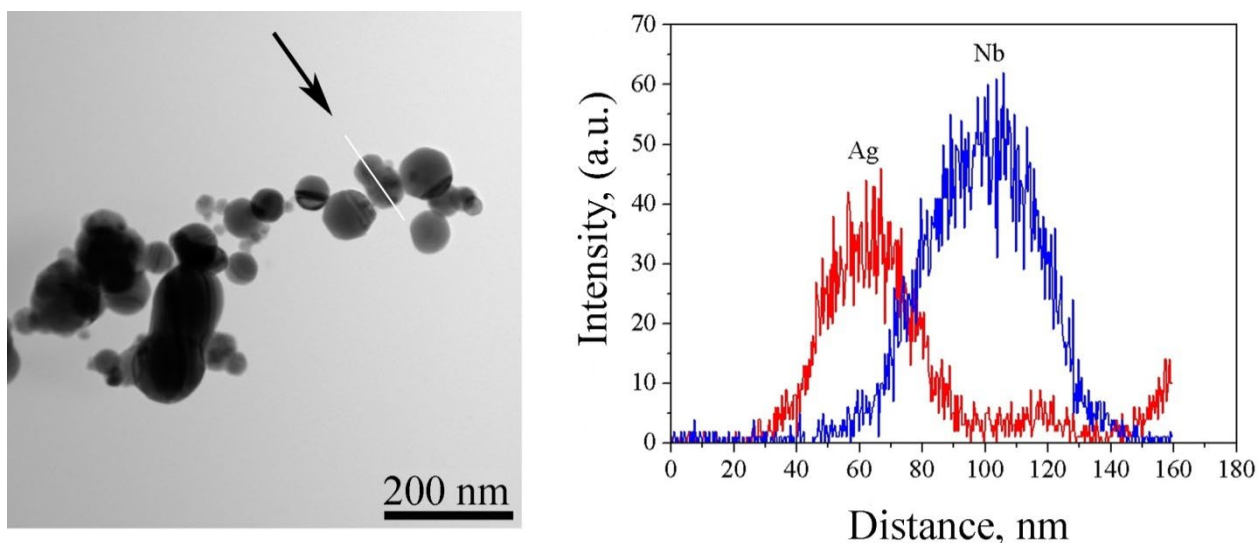


Рис. 5.26. Микрофотографии и элементный состав наночастиц $Nb - Ag$ (расстояние между проволочками при взрыве 0 и 1 см, эксперимент проведен Сулизов К.В. и Первиковым А.В., результаты опубликованы в совместной работе [121]).

Методы МД и МК на качественном уровне одинаково предсказывают тенденции структурообразования в наночастицах $Nb_{2964} - Ag_{2964}$ и $Nb_{2964} - Al_{2964}$ [121]. Было установлено, что в процессе коалесценции формируется более сложная структура, чем ядро-оболочка, а именно onion-like структура [81] (в качестве примера на рис. 5.27 приведены конечные конфигурации для $Nb_{2964} - Ag_{2964}$). Метод МД предсказывает завершение формирования onion-like структуры (все содержащие один сорт атомов области замкнуты), в то время как результаты МК моделирования методом показывают некоторое «запаздывание» в формировании сверхструктуры. Таким образом, именно комплексный подход к атомистическому моделированию наночастиц позволяет установить специфические сценарии структурообразования, которые могут фиксироваться в эксперименте.

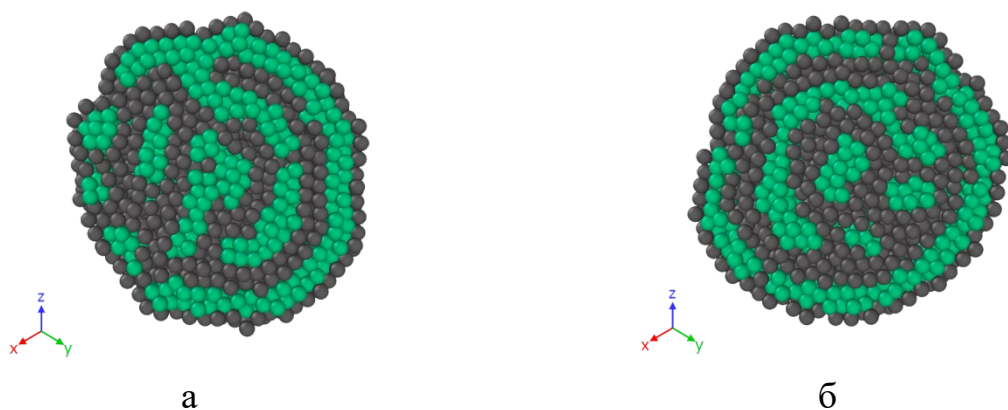


Рис. 5.27. Распределение компонентов наночастицы $Nb_{2964} - Ag_{2964}$ после охлаждения. Используемый метод моделирования: а – метод МК, б – метод МД. Атомы ниобия – зеленые, атомы серебра – серые.

На основании экспериментальных и расчетных данных [121] установлено, что коалесценция кластеров Nb и Al приводит к формированию частиц наносплавов. В эксперименте совместного электрического взрыва ограничение коалесценции, вызванное увеличением размеров кластеров/наночастиц Nb и Al и уменьшением их температуры, приводит к формированию отдельных биметаллических частиц $Nb - Al$, а основная масса частиц представлена сферическими частицами соответствующих металлов. Данные атомистического моделирования указывают на преобладание одной фазы (ГПУ) при кристаллизации частиц $Nb - Al$, что согласуется с данными диаграммы состояния $Nb - Al$, свидетельствующими о формировании фаз Nb_2Al и Al_3Nb с тетрагональной структурой.

Данные экспериментов о структурно-фазовом состоянии биметаллических наночастиц $Nb - Ag$ и результаты атомистического компьютерного моделирования коалесценции имеют противоречивый характер. Данное обстоятельство, по нашему мнению, обусловлено влиянием размерного фактора на стабильность структуры наночастиц $Nb - Ag$. В настоящее время в литературе отсутствуют данные экспериментальных исследований о стабильности наноразмерных частиц $Nb - Ag$, что вынуждает проводить сравнительный анализ с аналогичными бинарными

системами. Одной из таких систем является $Ni - Ag$. Результаты теоретических и экспериментальных исследований показали, что в системе $Ni - Ag$ существование однофазных метастабильных твердых растворов замещения наблюдается при размерах частиц < 7 нм [545]. При этом в работах [545] для системы $Ni - Ag$ получено абсолютное преобладание ГЦК структуры как наиболее стабильно и энергетически выгодной. Эти данные показывают, что в системах, подобных $Nb - Ag$ формирование твердых растворов возможно при малых размерах частиц. Эти данные косвенно подтверждают и результаты атомистического компьютерного моделирования.

Работы [120, 126, 511] посвящены синтезу бинарной наносистемы $Ni - Cu$ и изучению ее структуры. Если работа [120] была полностью посвящена эксперименту, а именно в данной работе изучена возможность получения биметаллических нанопорошков со структурой ядро-оболочка (с конечным массовым соотношением металлов никеля и меди 1:2 и 1:1) модифицированным методом горения в растворах. Так из анализа изображений, полученных с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей просвечивающей электронной микроскопией (СПЭМ), для исследуемых образцов показано, что при синтезе образуются гетерогенные композиты типа ядро-оболочка, где медь покрыта слоем из наночастиц никеля (пример на рис. 5.28). На снимке ПЭМ (см. рис. 5.28) можно отчетливо видеть присутствие слоистых частиц Cu , а также решетчатых полос кристаллических частиц Ni . С помощью изображений ПЭМ высокого разрешения были рассчитаны межплоскостные расстояния $d=0,20$ нм и $0,17$ нм. Данные значения хорошо согласуются с параметрами кубической кристаллической структуры Ni (111) и (200). Таким образом, мы можем заключить, что синтезированные нанопорошки представляют собой биметаллические частицы с коинтегрированными кристаллическими структурами никеля и меди.

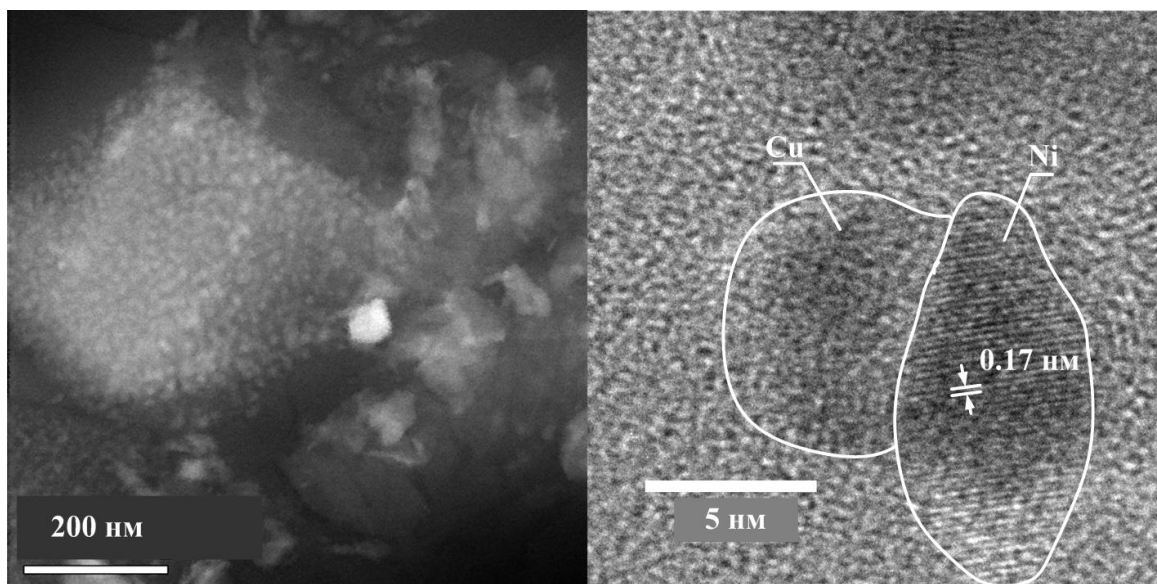


Рис. 5.28. СПЭМ и ПЭМ изображение образца с массовым соотношением металлов 1:2 (получено Романовским В.И. и соавторами в [120]).

В [126, 511] сочетание эксперимента и компьютерного моделирования позволили исследовать особенности процесса синтеза наночастиц $Ni-Cu$. Наночастицы синтезированы методом экзотермического горения в растворах. Рентгенофазовый анализ полученных материалов показал, что все образцы представляют собой чистые биметаллические нанопорошки с искаженной кубической кристаллической структурой каждого металла. МК методом в температурном диапазоне от 300 до 600 К установлены закономерности формирования манжеты для двух случаев начального расположения наночастиц меди и никеля: непосредственное соприкосновение и относительное смещение на величину 0,2 нм. Показана возможность тесной интеграции кристаллических структур в результате взаимодействия наночастиц Cu и Ni .

Результаты элементного анализа представлены как в виде линейного сканирования (см. рис. 5.29), в [511] был сделан вывод, что синтезированные нанопорошки (методом экзотермического горения в растворе) представляют собой биметаллические частицы с коинтегрированными кристаллическими структурами никеля и меди. Кроме того, скорость процесса синтеза обеспечивает высокую однородность распределения металлических наночастиц при формировании композитов $Ni-Cu$.

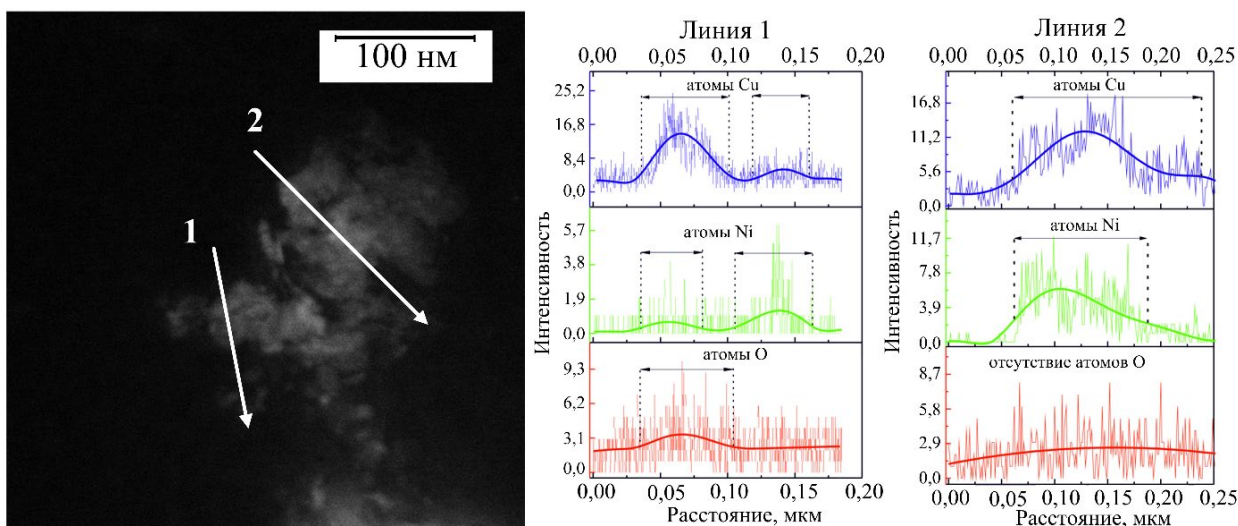


Рис. 5.29. Строчная развертка СПЭМ синтезированного образца методом экзотермического горения в растворе с элементным анализом (получены Романовским В.И. и сотрудниками в [511]).

В качестве примера на рис. 5.30 представлены мгновенные конфигурации системы наночастиц $Ni-Cu$ для различных начальных расстояний. Также даны экваториальные сечения наночастиц $Ni-Cu$ при различных температурах, для более детального изучения локальных структур, образованных в областях манжеты (см. рис. 5.31). Из рис. 5.30 и 5.31 видно, что на начальном этапе локальная ОЦК-фаза образуется с прослойкой локальной ГПУ-фазы (из-за несоответствия ориентации решетки).

Затем локальная ОЦК-фаза распространяется на все атомы Ni и часть внутренних атомов Cu . В то же время структура соответствующих систем довольно близки при 540 К. Т.е. можно сделать вывод, что расстояние между наночастицами $Ni-Cu$ незначительно влияет на конечные конфигурации. Однако это может повлиять на начальную и промежуточную стадии процесса образования манжеты. Как уже отмечалось выше образование зонных структур было обнаружено как в моделировании [66, 496], так и в экспериментальных исследованиях [509].

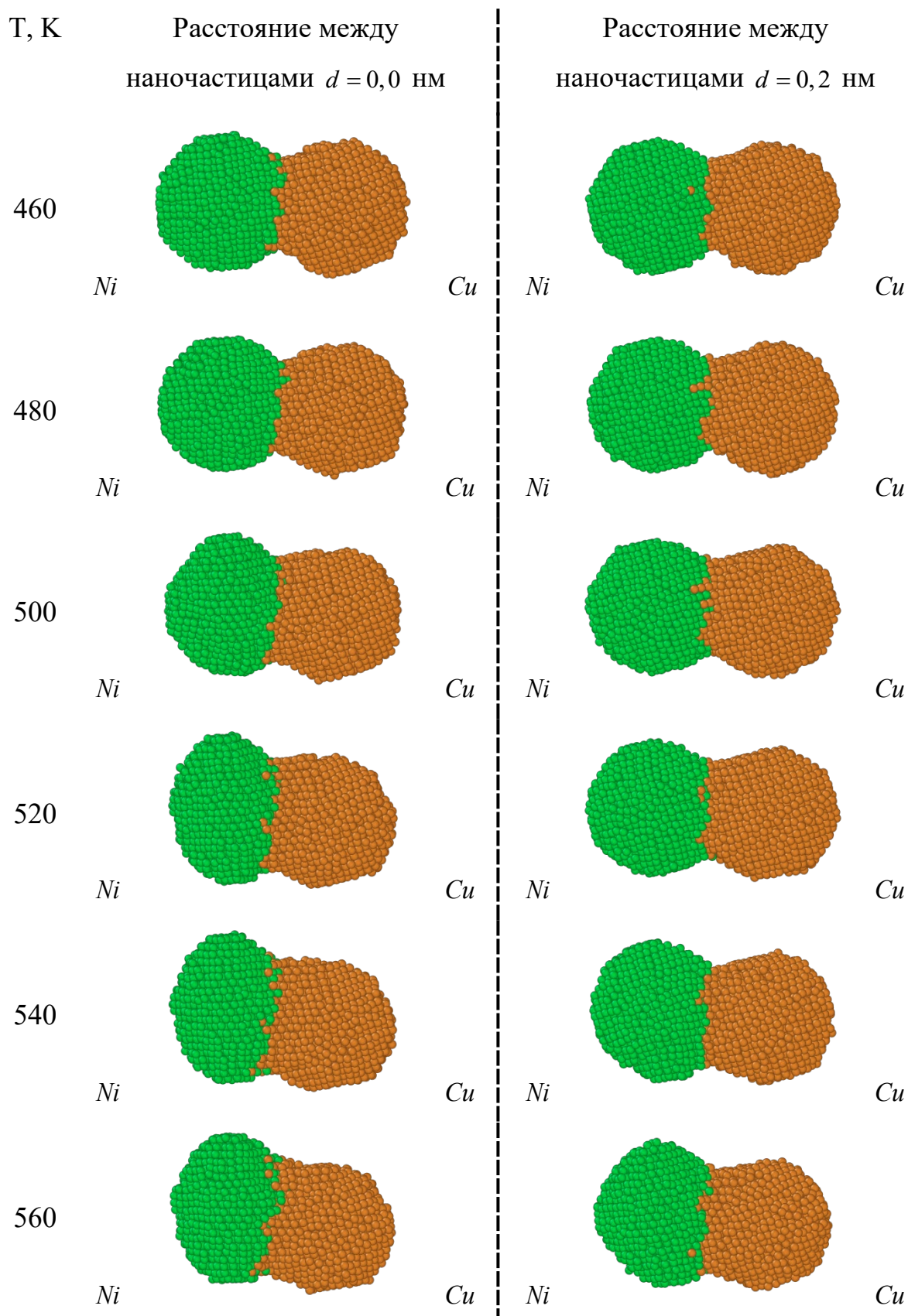


Рис. 5.30. Эволюция системы $Ni_{2491} - Cu_{2315}$ (показаны мгновенные конфигурации) при различных начальных расстояниях между наночастицами.

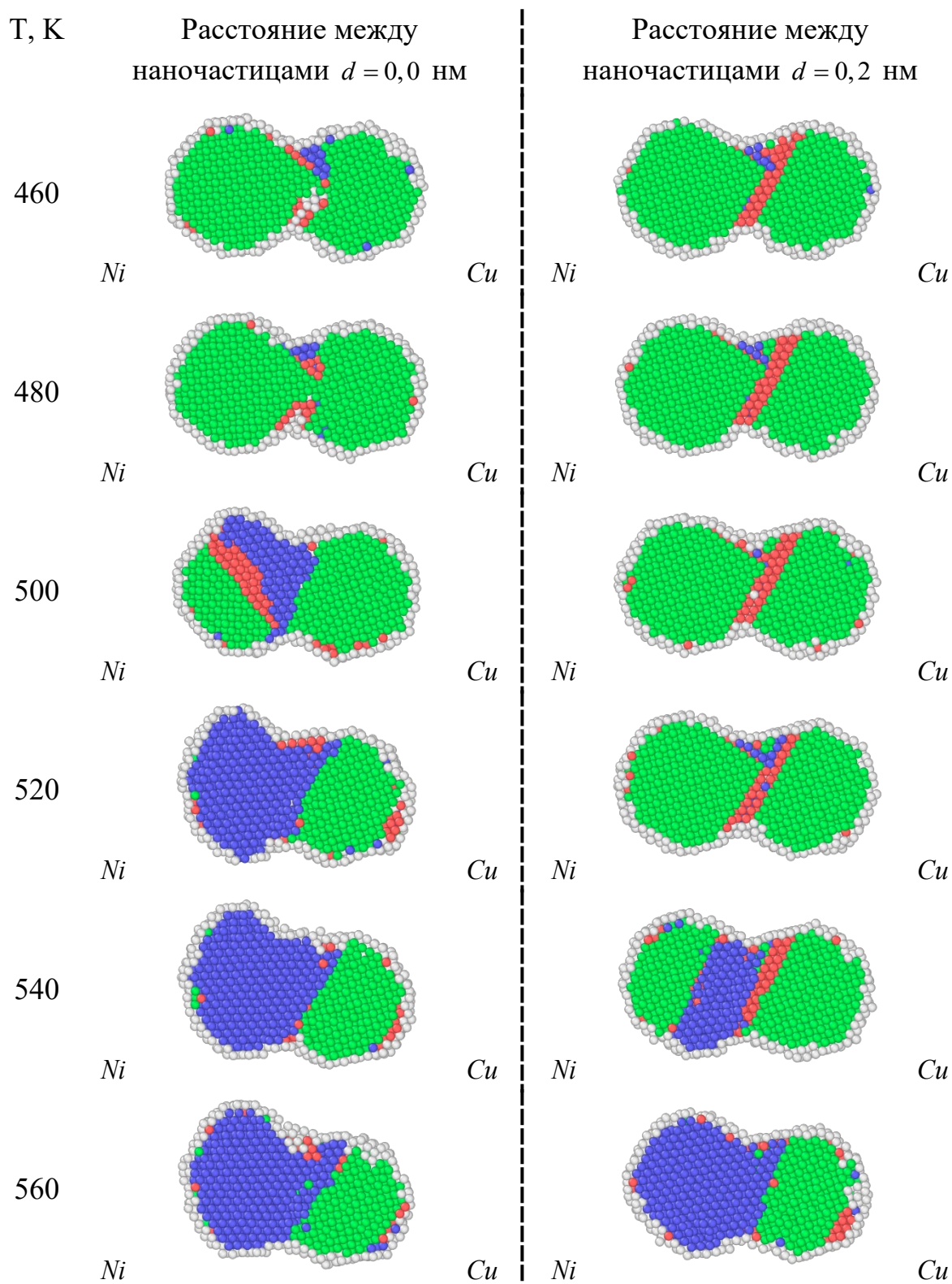


Рис. 5.31. Структура наночастиц $Ni_{2491} - Cu_{2315}$ при различных начальных расстояниях (показаны экваториальные сечения, анализ проведен в ПО [431]). Зеленые атомы отвечают локальной ГЦК структуре, красные – ГПУ, синие – ОЦК, белые – нераспознанные.

Данные моделирования (см. рис. 5.30) подтверждают отсутствие

значительного перемешивания в системе при температуре ниже 500 К в случае образования биметаллической наночастицы, начиная с двух отдельных наночастиц *Ni* и *Cu*. Полученные результаты по описанию возможности интеграции кристаллических структур *Cu* и *Ni* с образованием биметаллического сплава были подтверждены нами экспериментально в [126] (см. рис. 5.32).

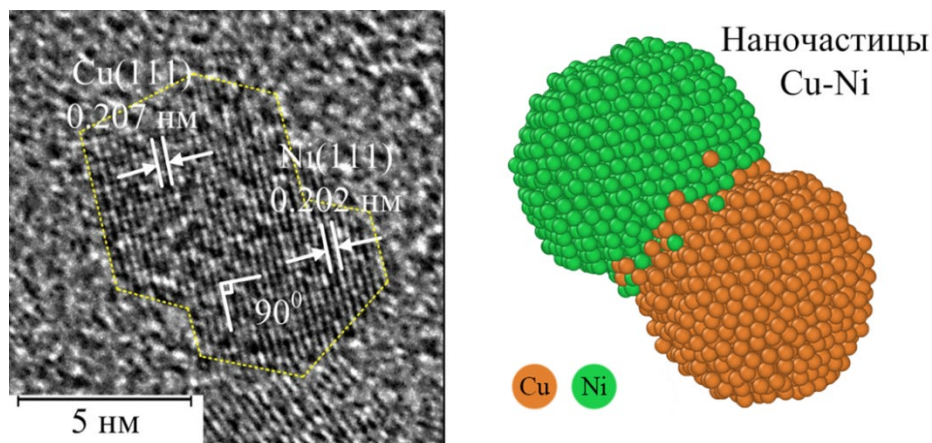


Рис. 5.32. Изображение синтезированного образца *Ni–Cu*, полученное методом электронной сканирующей спектроскопии высокого разрешения (получены Романовским В.И. и сотрудниками в [126]). Справа показано модельное изображение исследуемой системы.

Еще одним примером сравнения экспериментальных результатов и результатов компьютерного моделирования являются работы [125, 139], посвященные обоснованию и дальнейшему развитию подхода к анализу мезоскопической и интегральной структуры бинарных металлических наночастиц по радиальным распределениям локальной плотности компонентов. Под идентификацией интегральной структуры мы понимаем возможность отнесения данной бинарной наночастицы *A–B* к одному из двух альтернативных типов наноструктур ядро-оболочка *A@B* или *B@A*, или же к более сложным биметаллическим наноструктурам. В свою очередь, под идентификацией мезоскопической структуры понимается выявление сферических слоев с преобладающей долей одного из компонентов.

В качестве примера рассмотрены распределения локальной плотности Ni и Al , полученные с использованием результатов МД моделирования бинарных наночастиц $Ni-Al$ с исходным однородным распределением компонентов и икосаэдрических наноструктур ядро-оболочка $Ni@Al$. Оба паттерна демонстрируют сегрегацию атомов Al в ходе релаксации и последующей закалки исходных конфигураций, содержащих 5000 атомов в соотношении 1:1 (радиус наночастиц 3 нм). В процессе закалки температура наночастиц уменьшалась от 1000 К до 0,01 К с низкой для атомистического моделирования скоростью охлаждения (0,06 К/пс). Поскольку наночастицы $Ni-Al$ характеризуются большим различием энергий связи компонентов, размерным несоответствием атомов и склонностью к образованию интерметаллидов, для повышения достоверности результатов МД моделирования мы использовали два различных силовых поля, отвечающих применению ПСС [273] и МПА с параметризациями, предложенными для Ni и Al в работе [486].

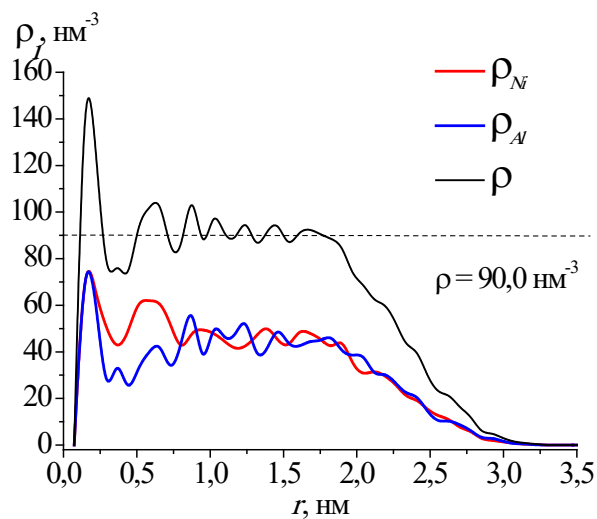
В [125] сравниваются, прежде всего, распределения плотностей компонентов в конечных конфигурациях наночастиц, полученных с использованием МПА и ПСС, но отвечающих одним и тем же начальным конфигурациям и условиям закалки (см. рис. 5.33). На наш взгляд анализ радиальных распределений плотностей отвечает наиболее адекватной идентификации наноструктур ядро-оболочка и сложных наноструктур глобулярной формы, представляет интерес и для анализа структур, получаемых в прямых (лабораторных) экспериментах. В частности, аналогами распределений $\rho_i(r)$ являются распределения интенсивностей, построенных по данным энергодисперсионного анализа при воздействии электронного пучка на образцы наночастиц $Ni-Al$.

Экспериментально бинарные наночастицы $Ni-Al$ радиуса порядка 100 нм (76 Ni :24 Al ат.%) были синтезированы методом электровзрыва проволок (см. рис. 1.7). Представлены и проанализированы экспериментальные распределения интенсивностей, полученных по данным

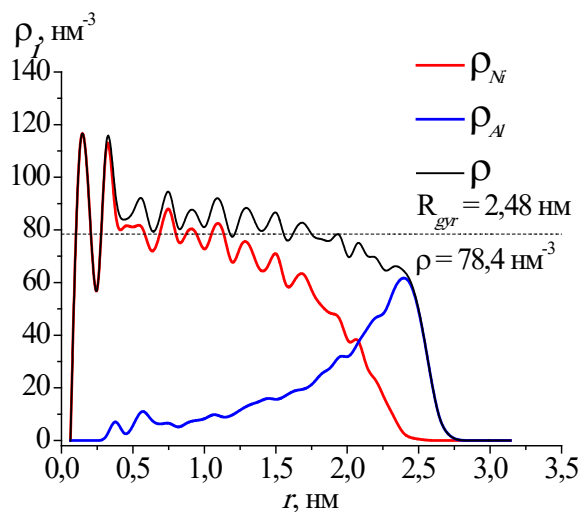
энергодисперсионного анализа при воздействии электронного пучка. Эти распределения в большей степени соответствуют начальным конфигурациям в МД экспериментах, т.е., очевидно, являются неравновесными. Вместе с тем, сделан вывод, что и конечные МД конфигурации также не являются в полной степени равновесными.

Несмотря на тот факт, что данные, представленные на рис. 5.33 отвечают не составу 50:50 ат.%, а составу $76 Ni:24 Al$ ат.%. Радиус синтезированных наночастиц (100 нм) на два порядка превышает радиус наночастиц в МД экспериментах (3 нм). Распределения на рис. 5.33 в сходны с начальным распределением компонентов, отвечающих МД моделям (см. рис. 5.33 а). В центральной части синтезированных наночастиц преобладают атомы Ni : их доля отвечает составу частиц. Однако, в поверхностном слое доля атомов Al становится сравнимой с долей атомов Ni . Необходимо отметить, что из-за разности атомных масс Ni и Al эффективность перевода Al в возбужденное состояние всегда меньше в сравнении с Ni , что способствует уменьшению интенсивности Al относительно реальных значений. При этом в центральной области наночастиц (расстояние от 100 до 175 нм) наблюдаются флуктуации плотности элементов, аналогичные данным рис. 5.33 в.

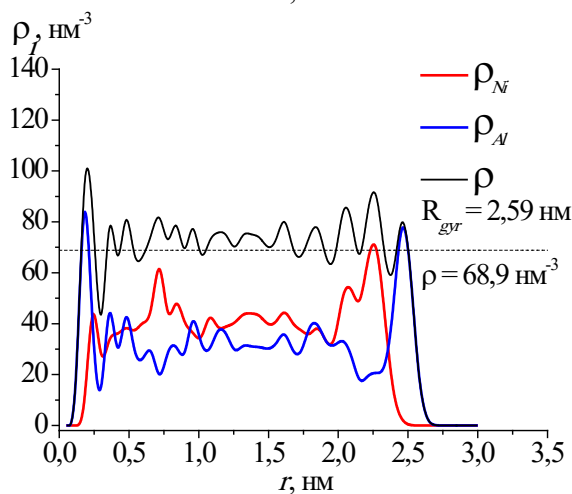
Таким образом, экспериментальные результаты подтверждают сегрегацию атомов Al к поверхности синтезированных наночастиц $Ni - Al$, но четко дифференцируемая структура $Ni@Al$ не образуется. Можно предположить, что наноструктуры, получаемые методом электровзрыва проволок, также не являются равновесными. Следует иметь в виду, что неравновесный характер наночастиц далеко не всегда препятствует практическому применению как ансамблей таких наночастиц, так и материалов на их основе. С точки зрения практических приложений во многих случаях вполне достаточно, чтобы микро- и наноструктуры были стабильными на характерных временах, необходимых для конкретного применения [546].



а



б



в

Рис. 5.33. Эволюция радиальных распределений плотности компонентов (*Ni* и *Al*) в результате кратковременной релаксации и последующей закалки бинарных наночастиц *Ni – Al* с исходным однородным распределением компонентов: а – распределение компонентов в начальной конфигурации, б, в – конечные распределения плотностей *Ni* и *Al*, найденные с использованием ПСС и МПА соответственно.

5.3. Атомистическое моделирование тернарных наносплавов

5.3.1. Методологические аспекты моделирования многокомпонентных наночастиц на примере исследования тернарной системы $Ti6Al4V$

Переход от изучения изолированных монометаллических и бинарных наночастиц к тернарным наночастицам и наносистемам существенно расширяет круг связанных с ними явлений и перспективы их практического применения за счет вариативности свойств вследствие вариативности составов. Как правило, второй и третий компоненты используются как допанты, обеспечивающие появление новых свойств или улучшения имеющихся характеристик. Однако возможны случаи, когда компоненты тернарных наночастиц содержатся в одинаковой или сопоставимой концентрации. В таких случаях физические свойства в большей степени будут зависеть от формирующейся структуры в процессе кристаллизации, т.е. от атомного упорядочения конкретного компонента в объеме тернарной наночастицы, способности компонентов к поверхностной или структурной сегрегации. В данной работе мы ограничимся рассмотрением первого случая. Типичным представителем такого тернарного наносплава является $Ti6Al4V$ (цифры в написании наносплава означают процентное соотношение компонентов, т.е. 6% атомов алюминия и 4% атомов ванадия).

Следует отметить, что основной проблемой, связанной с атомистическим моделированием многокомпонентных наночастиц и в частности наносплава $Ti6Al4V$, является выбор параметров потенциалов взаимодействия для различных сортов атомов металла. Это связано с тем, что результаты моделирования (сценарии структурообразования) в первую очередь зависят от значений, используемых для потенциалов межатомного взаимодействия. Более того, поведение потенциальной энергии системы (часто называемая полной энергией системы E_{tot} [376, 547]) должна быть правильно описана. Кроме параметров, описывающих взаимодействие между атомами одного сорта, необходимо определить перекрёстные параметры,

значения которых будут отвечать за возможность взаимного передвижения атомов разного сорта внутри наночастицы, а также способность к сегрегации компонентов. В нашем случае мы будем использовать ПСС [368]. В работах [526, 371] нами был выбран следующий набор параметров ПСС для монометаллических связей (см. Таблицу 5.7). Перекрестные параметры находились, как и ранее для бинарных наночастиц, в соответствии с правилом Лоренцо-Бертло [58, 225].

Таблица 5.7. Параметры ПСС.

Металл	A , эВ	ζ , эВ	p	q	a , Å	r_0 , Å	r_{cut} , Å
Ti [273]	0,1519	1,8112	8,620	2,390	4,1733	2,951 ¹	6,598
						2,492 ²	5,572
Al [373]	0,1602	1,5074	7,5681	2,7456	4,0495	2,8634	6,402
V [373]	0,2572	2,3126	6,8543	2,1886	3,028	2,6223	5,846

Здесь r_{cut} – радиус обрезки ПСС (соответствует пятой координационной сфере). Смысл остальных параметров поясняется в пункте 3.1.

Следующим важным аспектом, требующим учета при МД моделировании многокомпонентных наночастиц, является влияние скорости изменения температуры на вариабельность структур. Этот фактор является более существенным, чем для однокомпонентных и бинарных наночастиц. Далее мы более подробно рассмотрим результаты моделирования для наночастиц $Ti6Al4V$, опубликованные в [373, 526], и проанализируем влияние скорости охлаждения на сценарии структурообразования.

Кроме того, для корректного распознавания локальной структуры в [431] необходимо выбрать значение параметра обрезания для RMSD (root-mean-square deviation). Как было показано в [373] с одной стороны изменение этого параметра влияет на количество распознанных локальных структур, с другой стороны позволяет выделять устойчивые центры кристаллизации,

¹ для бинарных наносплавов

² для тернарных наносплавов

вокруг которых формируется локальная упорядоченная структура.

Отметим, что, как правило, авторы исследуют распределение компонентов наночастиц или распределение локальных структур в наночастице. На наш взгляд сравнение таких распределений является более информативным для понимания закономерностей процессов структурообразования. Кроме того, для исследования закономерностей структурообразования в тернарных наночастицах, следует также хотя бы качественно исследовать аналогичные процессы в бинарных наночастицах. Так, например, для тернарного наносплава $Ti6Al4V$, в котором доминируют по составу атомы титана, целесообразно исследовать бинарные наночастицы $Ti-Al$ и $Ti-V$. Такие исследования термодинамических характеристик, в частности температуры кристаллизации, энергии смешения [518] и структурных превращений были предприняты нами в работах [548-551]. В частности, исследованы сценарии структурообразования бинарных нанокластеров на основе титана от скорости охлаждения (на примере оценки температуры стеклования) [550] и температурные зависимости коэффициента линейного расширения [551]. Таким образом, исследование свойств бинарных наночастиц позволяет прогнозировать свойства тернарных наночастиц, например, в том случае, если концентрация третьего компонента (допанта) невелика. Вместе с тем, интерес представляет «наследование» структурных свойств тернарными наночастицами от бинарных наночастиц с соответствующими компонентами.

В [550] была проведена серия МД экспериментов по охлаждению разупорядоченных биметаллических кластеров на основе титана ($Ti-Al$ и $Ti-V$), с использованием ПСС. Охлаждение проходило в температурном интервале от 900 К до 300 К со скоростями: 4,0; 2,0; 1,0; 0,5; 0,25; 0,125 К/пс. Рассмотренные наносплавы имели эквиатомные составы $Ti-Al$ и $Ti-V$ с общим числом атомов $N = 500$. Анализ температурных зависимостей изменения состава показывает принципиально разные сценарии структурных превращений для нанокластеров $Ti-Al$ и $Ti-V$. Для биметаллического

нанокластера $Ti - Al$ характерно доминирующее присутствие кристаллических фаз. Доля икосаэдрической фазы в этом случае прямо пропорционально скорости охлаждения. Для биметаллического нанокластера $Ti - V$ характерно доминирование ИК фазы при всех скоростях охлаждения. Установлено, что формирование ГПУ фазы для биметаллического нанокластера $Ti - V$ происходит «ступенчато». Доля ГПУ-ассоциированных атомов увеличивается с уменьшением скорости охлаждения, а ГЦК фаза имеет слабовыраженный максимум при скоростях охлаждения 0,125 К/пс и 1,0 К/пс при температуре 400 К. В данном случае ОЦК фаза практически не формируется. С использованием эмпирического критерия для биметаллических нанокластеров $Ti - Al$ и $Ti - V$ получена зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения. Установлено некоторое отклонение указанной зависимости от линейности. Таким образом, как мы увидим в следующем пункте диссертации именно эти особенности бинарных наночастиц будут проявляться в тех или иных сценариях структурообразования в тернарной системе $Ti6Al4V$. Заметим также, что в наносплавах титана, в которых концентрация титана не является абсолютно доминирующей (от 90% и выше) при высоких скоростях охлаждения (от 10 К/пс) не удастся идентифицировать температуру стеклования T_g (температура стеклования (glass formation temperature) определялась по соотношению глубины первого минимума радиальной функции распределения к высоте её первого пика, которое приравнивалось к 0,14; данный эмпирический критерий описан в работе [552]). В [548] исследовались эквивалентный и титан-обогащенный до 70% составы бинарных наночастиц $Ti - Al$ и $Ti - V$ при достаточно невысокой скорости охлаждения 1 К/пс. Было показано, что в результате охлаждения из состояния полного разупорядочения в наносплаве $Ti - Al$ образуется преимущественно кристаллическая α (ГПУ) + β (ОЦК) структура. Наблюдается значительная поверхностная сегрегация атомов Al . При этом наносплав $Ti - V$ имеет аморфную структуру (вне зависимости от содержания атомов ванадия), с

абсолютным преобладанием атомов, образующих ядра икосаэдрической симметрии. Атомы V практически не имеют выхода на поверхность. Закономерности сегрегации бинарных наночастиц $Ti-Al$ и $Ti-V$ в рамках условий компьютерного эксперимента [548] практически не зависят от доли атомов титана (50% или 70%). Соответствующие конечные конфигурации для титан-обогащенного наносплава приведены на рис. 5.34.

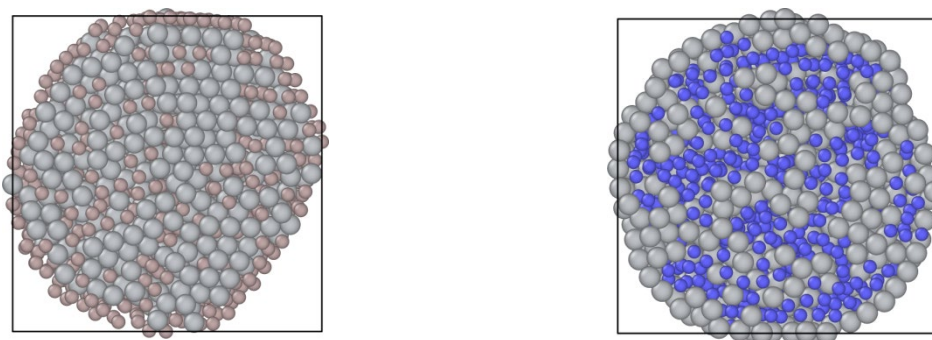


Рис. 5.34. Поперечное сечение охлажденных кластеров $Ti-Al$ (слева) и $Ti-V$ (справа). Атомы Ti показаны светло серым цветом; атомы Al и V уменьшены до относительного размера 70% и окрашены в коричневый и синий цвета соответственно.

По-видимому, такому эффекту способствует размер рассмотренной системы (2869 атомов), для которого размерный эффект для поверхностной энергии не меняет макроскопического соотношения поверхностных энергий компонентов $\sigma_V > \sigma_{Ti} > \sigma_{Al}$. Кроме того, как было показано в [515] размерное несоответствие атомов также влияет на закономерности структурообразования, в том числе поверхностной сегрегации. Отметим, что совместное исследование [553] энергетического спектра бинарных наночастиц $Ti-Al$ и $Ti-V$ позволяет оценивать их термическую стабильность, а значит прогнозировать проявления термической нестабильности в тернарной системе $TiAlV$. Для упрощения изучения структуры тернарных наночастиц в настоящее время активно применяются и другие методы, например, методы машинного обучения [554].

5.3.2. Результаты атомистического моделирования структурных превращений в тернарном наносплаве $TiAlV$

Для моделирования структурных превращений в наносплаве $Ti6Al4V$ мы рассматривали изолированные почти сферические тройные наночастицы одного размера с общим количеством 2869 атомов (включая 172 атома Al и 115 атомов V). Выбор размера был обусловлен тем фактом, что данный размер принадлежит множеству магических чисел для икосаэдрических симметрий [555]. В связи с этим исследование такого наноразмерного тройного сплава весьма интересно с точки зрения возможных практических применений. С одной стороны, размер этой наночастицы соответствует магическому числу атомов (то есть обладает особой термической стабильностью), а с другой стороны, он также относится к категории наносистем среднего диапазона размеров.

Для идентификации структуры тернарного наносплава $Ti6Al4V$ мы использовали метод сопоставления полиэдральных шаблонов, подробно описанный в главе 3 [456], для идентификации простых фаз: ГЦК, ГПУ, ОЦК и ИК. Для исследуемых наночастиц учитывалось различие атомных радиусов при разных температурах, то есть использовались значения RMSD от 0,145 при нулевой температуре до 0,155 при $T = 1500$ К. Более низкое значение RMSD обрезки приводило бы к чувствительности к возмущениям решетки, меньшему количеству структурных идентификаций и большему количеству ложных «нераспознанных» атомов.

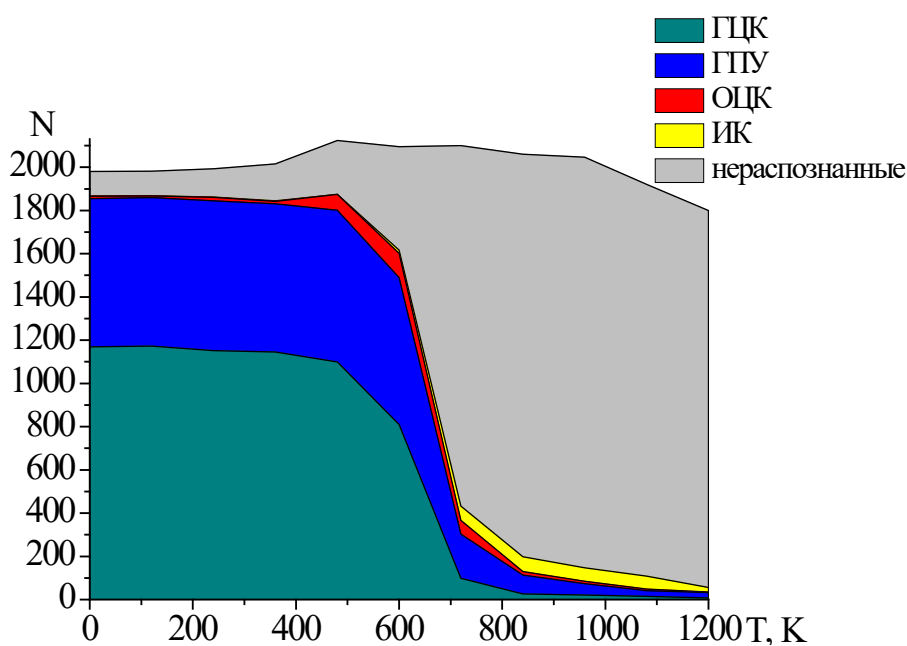
МД моделирования осуществлялось с использованием алгоритма скоростей Верле (velocity Verlet algorithm) [386, 426]. Этот метод расчета был реализован в ПО [393]. Были проведены серии МД экспериментов со следующими скоростями охлаждения 0,1 К/пс, 0,2 К/пс, 0,4 К/пс, 0,8 К/пс, 1,6 К/пс, 5 К/пс, 10 К/пс, 100 К/пс (подробно результаты для каждого значения описаны в [526]). Отметим, что аналогичный диапазон порядка скоростей охлаждения был использован в [556] для исследования

структурных и электронных свойств нанокластеров серебра с числом атомов 2869. Выбранный диапазон скорости охлаждения позволил нам проследить изменение структуры тройных наночастиц сплава $Ti6Al4V$ с изменением скорости охлаждения на два порядка. Полученные результаты позволили проанализировать эволюцию системы, выявить диапазоны скоростей охлаждения, в которых проявляются особенности тройных наночастиц $Ti6Al4V$ и, в частности, оценить температуры стеклования и кристаллизации наночастиц $Ti6Al4V$. Более подробно условия МД эксперимента были описаны в [526], параметры потенциала представлены в Таблице 5.7.

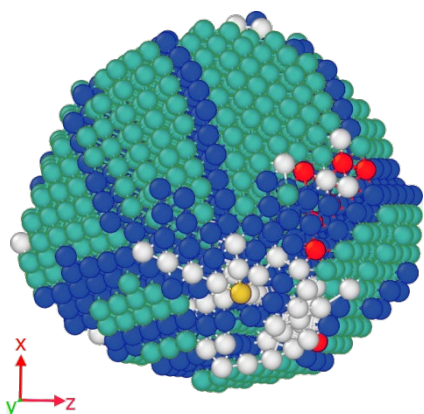
Ниже приведены примеры анализа атомной структуры с использованием метода сопоставления полиэдральных шаблонов [456]. На рис. 5.35 представлены результаты, отвечающие скорости охлаждения 1,6 К/пс. Как было установлено в [526] данная величина скорости является одним из пороговых значений, определяющих различные сценарии структурообразования, характерные для частиц тернарного наносплава $Ti6Al4V$, состоящих из 2869 атомов. Кристаллизация ядра начинается при температуре приблизительно 720 К. В этом случае доля атомов кристаллической фазы (от всех внутренних атомов наночастицы) уменьшается до 90%. Преобладающей фазой (около 60%) в ядре наночастицы является ГЦК-фаза. В конечной охлажденной структуре присутствует значительное количество (около 35%) атомов ГПУ структуры и отдельных атомов, отвечающих ОЦК-структуре. Здесь $\beta \rightarrow \alpha$ переход распространяется на весь температурный диапазон от начала кристаллизации (от 700 К).

Исследованные нами изменения в структуре ядра нанокластера тройного сплава $Ti6Al4V$, полученные при низких и средних для МД моделирования скоростях охлаждения, показывают, что механизмы формирования и количественные характеристики наблюдаемых структур могут существенно различаться. В [526] было установлено, что существует три диапазона скоростей: до 0,4 К/пс, от 0,4 К/пс до 1,6 К/пс и выше

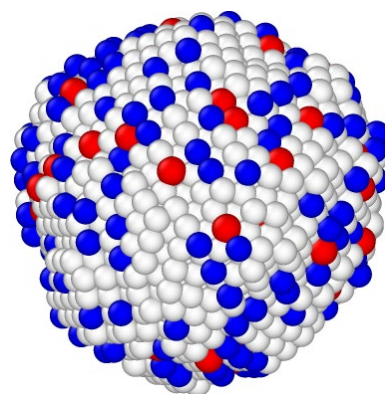
1,6 К/пс), для которых система ведет себя по-разному: нами эти режимы были названы соответственно режимом полной релаксации, режимом частичной релаксации и режимом аморфизации.



а



б



в

Рис. 5.35. а – изменение состава ядра нанокластера тройного сплава Ti_6Al_4V при охлаждении: скорость охлаждения 1,6 К/пс, б – внешний вид конечной конфигурации ядра нанокластера тройного сплава Ti_6Al_4V по распознанным структурам (цветная идентификация совпадает с вкладкой (а)), в – внешний вид всего нанокластера тройного сплава Ti_6Al_4V по сортам атомов (титан – серый, алюминий – синий, ванадий – красный).

Одним из важных аспектов процедуры идентификации структуры является зависимость от значения величины RMSD. В [371] были

проанализированы результаты распознавания структур до и после процесса кристаллизации при различных скоростях охлаждения. Были использованы следующие скорости охлаждения 0,1 К/пс, 0,4 К/пс. Установлено, что присутствуют две фазы, отсутствующие в обоих конечных наночастицах (при дальнейшем охлаждении до 0,001 К), но значимые на начальных этапах процесса кристаллизации: ядра икосаэдров, которые могут являться областями повышенной плотности и ОЦК области, формирующиеся на границах зерен наночастицы (пример для скорости охлаждения 0,1 К/пс представлен на рис. 5.36). Рис. 5.36 а демонстрируют структурную сегрегацию, отвечающую формированию полосовой структуры. Аналогичный тип структур наблюдался ранее в работе [509].

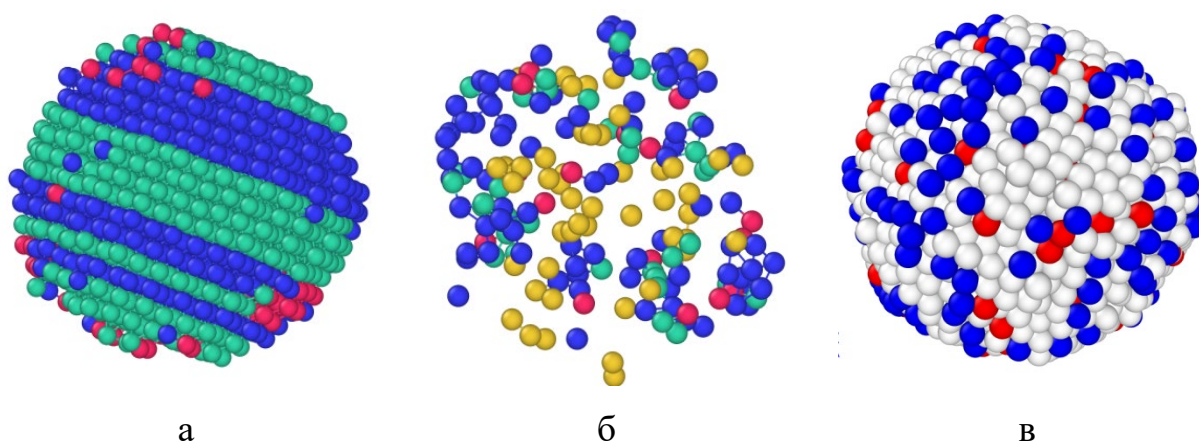


Рис. 5.36 Распознанные локальные структуры ядра тернарной наночастицы Ti_6Al_4V (здесь и далее: зеленые – ГЦК, синий – ГПУ, красный – ОЦК, желтый – ИК) при разных температурах: а – $T = 790$ К, б – $T = 810$ К; в – внешний вид всей наночастицы Ti_6Al_4V по сортам атомов (обозначения совпадают с рис. 5.35).

В качестве примера на рис. 5.37 представлены распознанные структуры ядра тернарной наночастицы Ti_6Al_4V при температуре 700 К при разном значении параметра обрезания для RMSD ξ . Изменение параметра ξ позволяет выявить структуры, распознаваемые в ядре наночастицы, и, следовательно, лучше предсказать физические и химические свойства, которые затем могут быть изучены в реальных (лабораторных)

экспериментах. Кроме того, рис. 5.37 а выявляет наиболее активные центрами кристаллизации, при этом распознанные структуры являются наиболее бездефектными с точки зрения применения метода полиэдрических шаблонов [456]. Заметим также, что рис. 5.35 в и 5.36. в показывают устойчивую тенденцию к поверхностной сегрегации атомов алюминия, в то время как атомы ванадия занимают место не на внешней поверхности наночастицы, а в при поверхностном слое (1-2 монослоя).

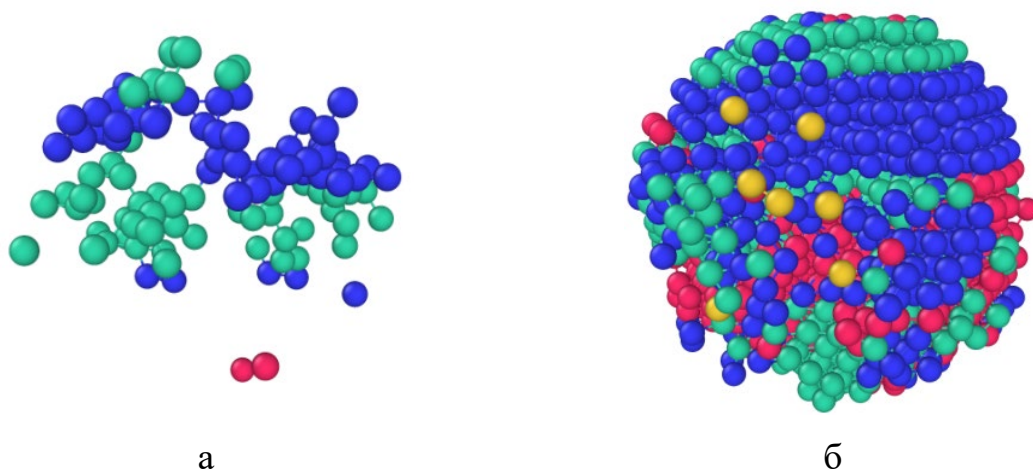


Рис. 5.37. Влияние параметра RMSD ξ на результат распознанных локальных структур ядра тернарной наночастицы $Ti6Al4V$: $\xi=0,06$ (а), $\xi=0,15$ (б).

На рис. 5.38 представлены диаграммы, описывающие изменения структуры ядра тернарной наночастицы $Ti6Al4V$. Видно, что фазовый состав наносплава зависит скорее от скорости охлаждения, чем от температуры (см. форму огибающей на рис. 5.38). В температурном диапазоне, соответствующем температуре кристаллизации, изменение скорости охлаждения позволяет предсказывать окончательную структуру тройной наночастицы (см. фазовый состав сразу после кристаллизации). На рис. 5.38 представлены распознанные структуры, которые образовались после кристаллизации при различных значениях скорости охлаждения. Мы обнаружили две нанофазы (ИК-ядра и ОЦК), отсутствующие в конечных конфигурациях наночастиц, охлажденных до 0,001 К. Эти фазы появляются на ранних стадиях кристаллизации и соответствуют ядрам икосаэдров с

более высокой плотностью, а также областям ОЦК структуры, сформированным на границе зерен внутри наносплава.

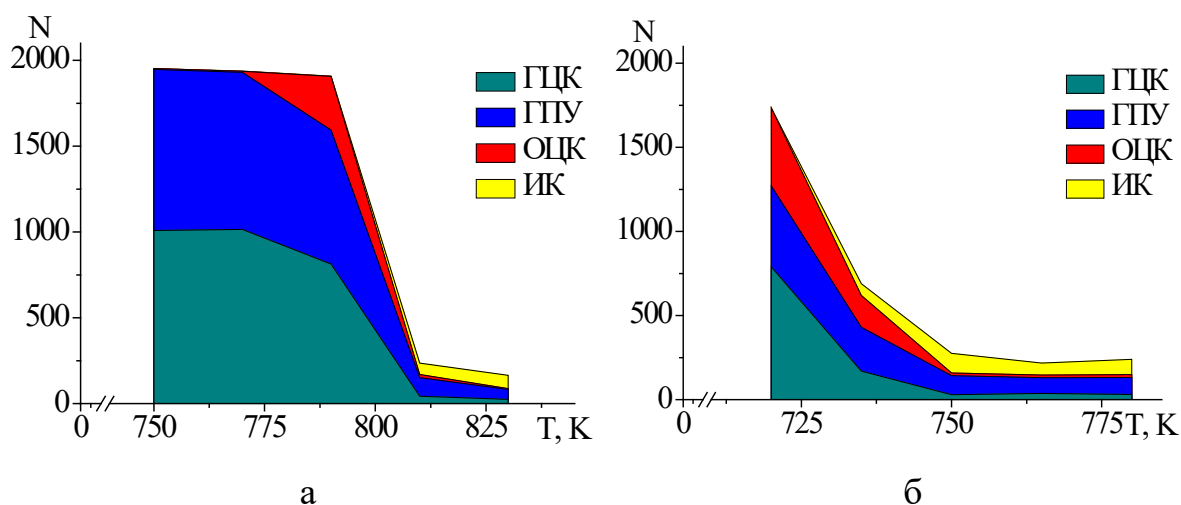


Рис. 5.38. Изменение состава тройных наночастиц *Ti6Al4V* при разных скоростях охлаждения: 0,1 К/пс (а) and 0,4 К/пс (б).

Как уже отмечалось ранее для исследования структурных превращений важной характеристикой является температура стеклования, определяемая на основе анализа функции радиального распределения используя эмпирический критерий, предложенный в [552]. Так в [552] определяли параметр $R_{wa} = g_{\min} / g_{\max}$ (где g_{\min} и g_{\max} обозначают величину первого минимума и первого максимума функции радиального распределения) и соответственно величина $R_{wa} = 0,14$ является пороговым значением для начала фазы стеклования.

На рис. 5.39 показано изменение параметра R_{wa} в зависимости от температуры во время охлаждения. На основании порогового критерия R_{wa} можно оценить температуру стеклования T_g для различных скоростей охлаждения наночастиц *Ti6Al4V*. Значение температуры стеклования равно $T_g = 1160 - 1200$ К, т.е. зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения для наночастиц *Ti6Al4V* выражена слабее, чем, например, для температуры плавления [141].

Для учета размерного фактора мы дополнительно рассмотрели также размеры наночастиц, содержащих 506, 1350 и 5083 атомов, которые не

относятся к «магическим».

Во-первых, был установлен относительно слабый размерный эффект для температуры кристаллизации ΔT_c порядка 60 К при скорости охлаждения 0,4 К/пс [557]. Во-вторых, установлено, что с увеличением размера тернарной наночастицы *Ti6Al4V* (сравнивались размеры, отвечающие 506 и 5083 атомам) происходит уменьшение доли ГПУ фазы в пользу ГЦК и ОЦК фаз. При этом имеется тенденция исчезновения двух типов структур (ИК-ядра и ОЦК), при охлаждении до 0,001 К. Эти структуры идентифицируются на ранних стадиях кристаллизации и соответствуют ядрам икосаэдров с более высокой плотностью, а также областям, содержащим ОЦК структуру, сформированную на границе зерен внутри наносплава *Ti6Al4V* [558].

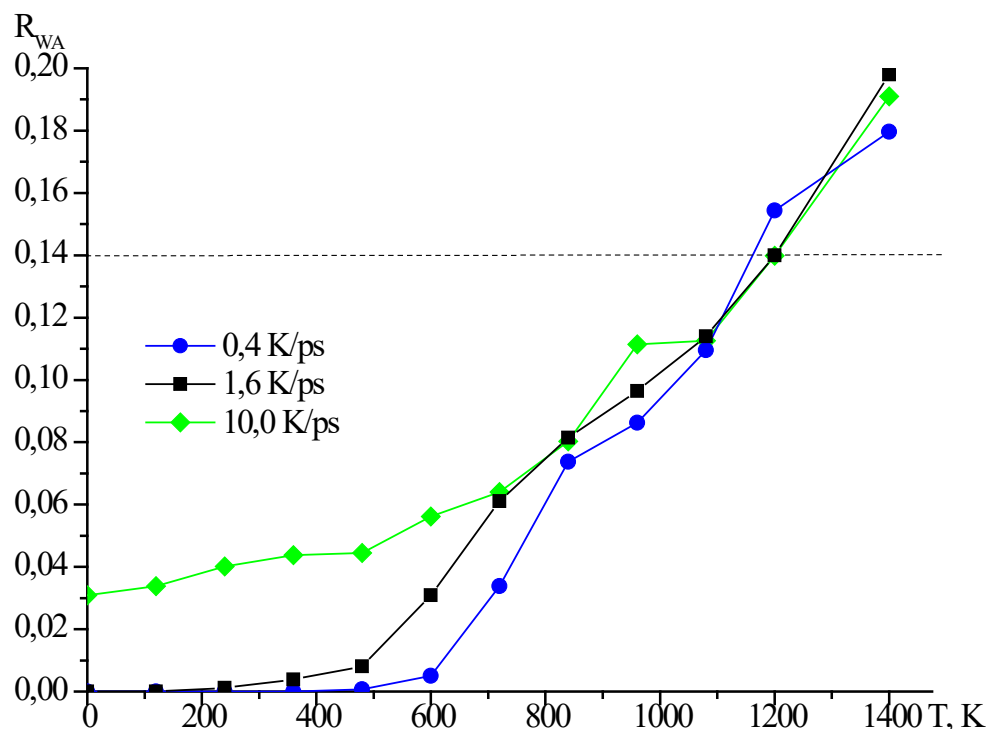


Рис. 5.39. К определению температуры стеклования с использованием эмпирического критерия R_{wa} .

5.4. Моделирование фазового перехода и структурных превращений в четырехкомпонентной наносистеме $Au - Cu - Pd - Pt$

Понимание структурных превращений в четырехкомпонентных наночастицах открывает возможности к исследованию более сложных многокомпонентных наночастиц. Алгоритмы отжига достаточно часто используются для исследования структурных превращений и закономерностей сегрегации в наночастицах [416, 417], в работе [235] такой алгоритм был применен к четырехкомпонентным наночастицам для исследования стабильности и закономерностей сегрегации сплава $Au - Cu - Pd - Pt$ с учетом размерного эффекта. Было установлено, что атомы Cu и Au стремятся занять поверхность, атомы Pt преимущественно занимают средние слои, а атомы Pd стремятся сегрегировать во внутренние слои. Кроме того, для атомов Au характерна более сильная поверхностная сегрегация, чем для атомов Cu .

Результаты данного раздела можно рассматривать как поисковые, поскольку многообразие сценариев структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах будет еще более варибельным по сравнению с уже имеющимися работами по изучению закономерностей структурообразования

В данном разделе метод МК [415] в реализации схемы Метрополиса [559] был применен для изучения закономерностей структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах $Au - Cu - Pd - Pt$. В отличие от работы [235], в которой взаимодействие описывалось многочастичным потенциалом Саттона-Чена (Sutton-Chen) в данной работе используется ПСС [368], параметры которого взяты из [273] (см. Таблицу 5.8). Для вычисления перекрестных параметров используется правило Лоренца-Бертло, предложенное и апробированное в [139, 225, 560].

С целью более точного определения температуры фазовых переходов, проводился анализ наличия кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК) методом

сопоставления полиэдрических шаблонов с помощью программы OVITO [431]. Для параметра обрезки RMSD (Root-mean-square deviation), используемого в этом методе, мы использовали значение 0,155.

Таблица 5.8. Параметры для потенциала Гупты [273].

Металл	A , эВ	ζ , эВ	p	q	r_0 , Å
<i>Au</i>	0,2061	1,790	10,229	4,036	2,8838
<i>Cu</i>	0,0855	1,224	10,960	2,278	2,5560
<i>Pd</i>	0,1746	1,718	10,867	3,742	2,7511
<i>Pt</i>	0,2975	2,695	10,612	4,004	2,7746
<i>Au – Cu</i>	0,1328	1,4802	10,595	3,157	2,7199
<i>Au – Pd</i>	0,1897	1,7536	10,548	3,889	2,8175
<i>Au – Pt</i>	0,2476	2,1964	10,421	4,020	2,8292
<i>Pd – Cu</i>	0,1222	1,4501	10,914	3,010	2,6536
<i>Pd – Pt</i>	0,2279	2,1518	10,740	3,873	2,7629
<i>Pt – Cu</i>	0,1595	1,8162	10,786	3,141	2,6653

Для исследования четырехкомпонентной наносистемы *Au – Cu – Pd – Pt* было предложено несколько конфигураций различного процентного состава компонентов и различного расположения атомов (рис. 5.40, 5.41). На рис. 5.40 представлены наносистемы типа ядро-оболочка размером порядка 4 нм. Данные наносистемы создавались с учетом размерного несоответствия их атомов ($r_{Cu} < r_{Pd} < r_{Pt} < r_{Au}$), а также с учетом интересующих стехиометрических составов на основе биметаллических систем. На рис. 5.41 представлены конфигурации эквиатомного состава размером 3 нм (а) и стехиометрического состава $Au_3CuPd_{12}Pt_4$ размером 2 нм (б).

Для всех исследуемых наносистем моделирование процессов плавления и кристаллизации производилось в температурном диапазоне от

размерное несоответствие составляющих наночастицу атомов значительно влияет на процессы сегрегации. В частности было установлено, что сегрегация атомов золота к поверхности более выражена, чем у остальных атомов, однако образование поверхностного монослоя не происходит. При этом стоит отметить, что атомы палладия и меди стремятся распределиться равномерно по всему объему наночастицы, в отличие от атомов платины, которые занимают внутреннюю и приповерхностную часть. Пример такого поведения наносистемы представлен на рис. 5.42 для эквиатомного состава.

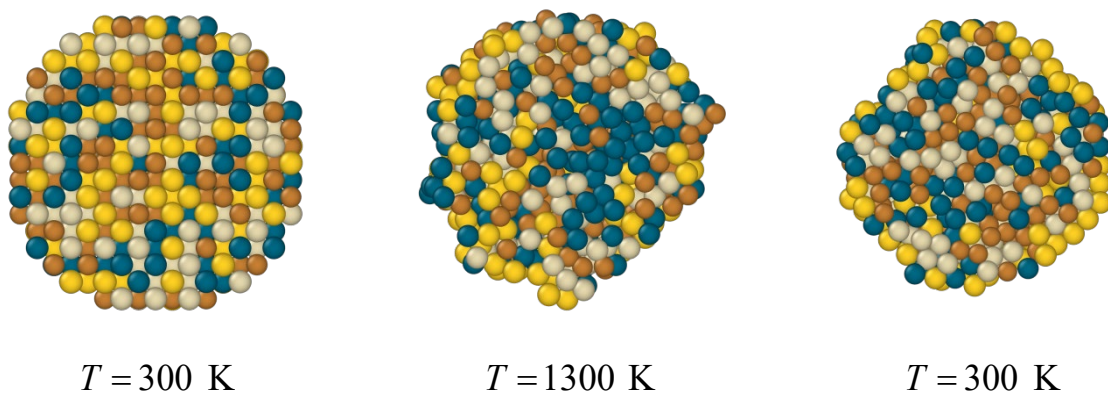


Рис. 5.42. Мгновенные конфигурации наночастицы $Au_{358}Cu_{358}Pd_{358}Pt_{358}$ в разрезе. Показана сегрегация атомов в наночастице на примере эквиатомного состава в начальной конфигурации при 300 К, после плавления 1300 К и после охлаждения до 300 К. Обозначения атомов соответствуют рис. 5.40.

Отмеченные выше закономерности отчасти согласуются с результатами работы [235]. Результаты МК моделирования [235] показывают, что атомы меди и золота имеют тенденцию к поверхностной сегрегации, атомы платины преимущественно занимают средние слои в наночастице, а атомы палладия имеют тенденцию сегрегировать во внутренние слои – ядро наночастицы. При этом отмечается, что для атомов золота характерна более сильная поверхностная сегрегация, чем для атомов меди. Очевидно, что различия обусловлены использованием другого силового поля в [235] – многочастичного потенциала Саттона-Чена (Sutton–Chen many-body potential). Также в качестве начальных конфигураций были

выбраны тетрагексаэдрические наночастицы, обладающие гранями с высокими индексами.

Несмотря на качественное различие состава исследуемых наночастиц их температуры плавления лежат в одном диапазоне от 1100 К до 1250 К. Температуры плавления этих наносистем показаны в Таблице 5.9.

Таблица 5.9. Температуры плавления моделируемых наночастиц.

Наночастица*	Температура плавления, T_m К
$Au_{1766}Cu_{87}Pd_{372}Pt_{1142}$ (рис. 5.40 а)	1168±10
$Au_{87}Cu_{1862}Pd_{1070}Pt_{444}$ (рис. 5.40 б)	1233±12
$Au_{313}Cu_{314}Pd_{1186}Pt_{1187}$ (рис. 5.40 в)	1231±13
$Au_{1117}Cu_{1116}Pd_{383}Pt_{384}$ (рис. 5.40 г)	1141±11
$Au_{358}Cu_{358}Pd_{358}Pt_{358}$ (рис. 5.41 а)	1105±10
$Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$ (рис. 5.41 б)	1115±13

*В скобках указана ссылка на начальную конфигурацию наночастицы.

В процессе охлаждения наносистем типа ядро-оболочка не удалось получить кристаллическую структуру, так же, как и для смешанной системы эквиатомного состава. Однако кристаллизация была воспроизведена для стехиометрического состава $Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$. На рис. 5.43 приведена зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры для наночастицы $Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$ диаметра порядка 2 нм. Поведение наносистемы стехиометрического состава не отличается от других наносистем с точки зрения сегрегационных процессов.

Процесс формирования кристаллической фазы в наночастице $Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$ детальнее представлен на рис. 5.44. Процесс кристаллизации начинается в ядре наночастицы с атомов платины и меди. Это обосновывается тем, что у платины самая низкая потенциальная энергия среди всех металлов в составе и самая высокая температура плавления. Однако участие меди в начале образования кристаллической фазы может

объясняться тем, что за счет связи с платиной атомы меди понижают свою потенциальную энергию (поскольку она самая высокая в этой четырехкомпонентной системе), тем самым стабилизируя наночастицу в целом. Финальная структура наночастицы представляет собой ГЦК кристалл с включениями ГПУ фазы у поверхности.

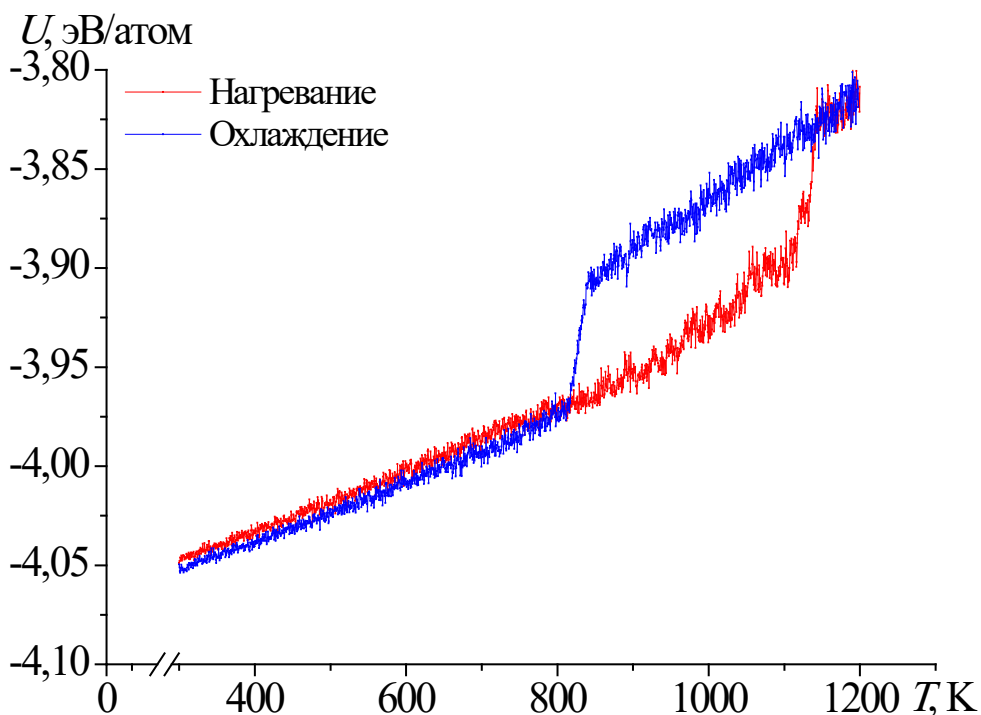


Рис. 5.43. Типичная зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры для наночастицы со стехиометрическим составом $Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$.

На рис. 5.45 представлена конечная конфигурация наночастицы $Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$ с распознанными локальными фазами. Анализ рис. 5.45 позволяет оценить тенденции к сегрегации атомов в наночастице. Так, можно отметить, что в связи с доминирующим числом атомов палладия распределены по всему объему наночастицы. На поверхности их доля также велика и они составляют конкуренцию атомам золота, которые практически полностью сегрегируют к поверхности. Атомы меди занимают центральную область наночастицы, а атомы платины занимают как центральную часть наночастицы, так периферические слои, избегая положения на поверхности, т.е. в первом монослое.

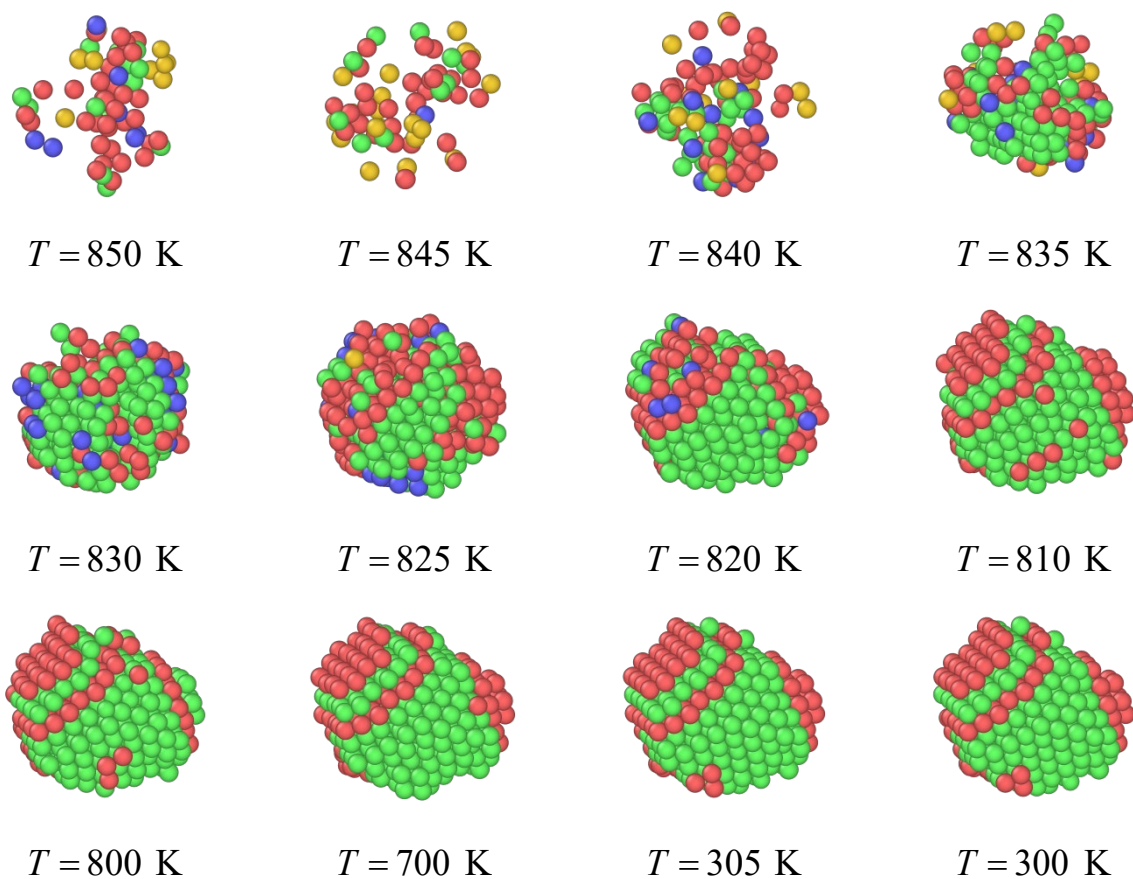


Рис. 5.44. Мгновенные конфигурации процесса кристаллизации наночастицы стехиометрического состава $Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$ с общим количеством атомов 887. Показаны распознанные локальные структуры: зеленые атомы – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра.

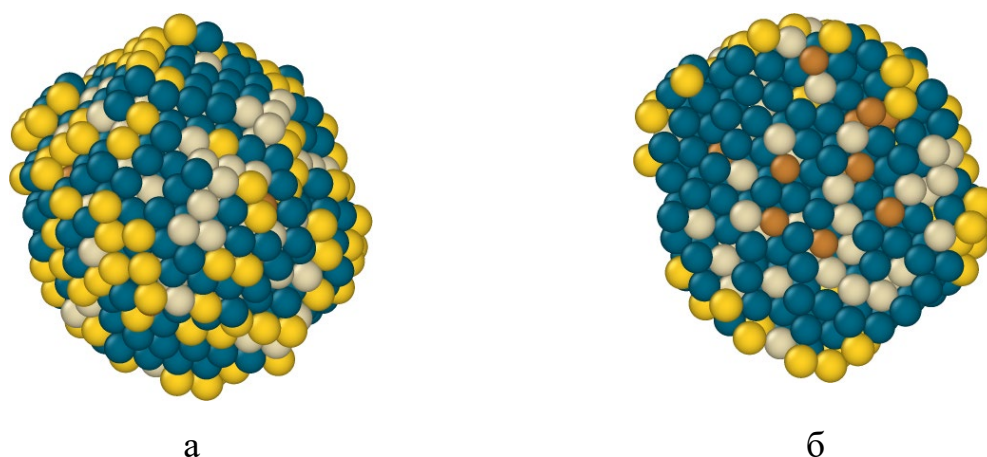


Рис. 5.45. Распределение атомов в наночастице стехиометрического состава $Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$ в конечной конфигурации после охлаждения до 300 К: а – наночастица в объеме, б – экваториальное сечение. Обозначения атомов соответствуют рис. 5.40.

Системный подход к исследованию четырехкомпонентных наночастиц предполагает проведение большого количества времязатратных компьютерных экспериментов с учетом использования различных размеров, составов исследуемых наносплавов, а также температурных интервалов. Очевидно, что данные результаты надо рассматривать как поисковое исследование, поскольку многообразие возможных начальных конфигураций, в том числе сложных структур ядро-оболочка, а также размерные эффекты могут оказывать влияние на процессы структурообразования, в частности на проявления сегрегации определенного сорта атомов. В заключение отметим, что даже для бинарной системы $Pd - Pt$ как показано в работах [561, 562] характер сегрегации, в том числе инверсия знака поверхностной сегрегации, может определяться размерным эффектом. Таким образом, можно ожидать, что многокомпонентные наночастицы, которые обогащены сортами данных атомов, могут проявлять аналогичные сценарии сегрегации.

5.5. Перспективы моделирования пятикомпонентных наночастиц, включая высокоэнтропийные наносплавы

На протяжении последнего десятилетия очень большой интерес проявляется к пятикомпонентным наносплавам. Основная причина заключается в том, что, в соответствии с существующими теоретическими представлениями, именно сплавы, состоящие из пяти и более компонентов могут проявлять свойства высокоэнтропийных сплавов, включая высокую механическую прочность [563]. В соответствии с выражением для конфигурационной энтропии [564], увеличение числа компонентов должно приводить к росту энтропии. Высокоэнтропийный сплав – сплав с хаотическим распределением компонентов, в некотором смысле – противоположность случаю выраженной сегрегации.

Вполне естественно, что рост интереса к объемным высокоэнтропийным сплавам стимулировал интерес к высокоэнтропийным наносплавам, т.е. высокоэнтропийным наночастицам [565]. Уже появились отдельные работы, связанные с атомистическим моделированием таких наносплавов [566]. Разумеется, с увеличением числа компонентов наносплава проблема адекватности результатов атомистического моделирования встает более остро, чем применительно к монометаллическим и бинарным системам. Это в первую очередь касается адекватного воспроизведения взаимодействий между атомами различных сортов.

На проблемы, связанные с МД моделированием многокомпонентных систем обращали, в частности, внимание авторы, которые применяли методы нейронных сетей [237, 567, 568]. Однако применение метода нейронных сетей связано с использованием тысяч подгоночных параметров, не имеющих физического смысла. Соответственно, мы полагаем, что попытки, в том числе успешные, развития новых подходов к моделированию не исключают целесообразности атомистического моделирования.

Комплексный подход к атомистическому моделированию (сочетание

методов МК и МД, применение альтернативных силовых полей) позволяет, на наш взгляд, преодолеть некоторые проблемы, связанные с атомистическим моделированием многокомпонентных наносплавов.

В качестве объекта исследования для изучения структуры пятикомпонентных наночастиц нами была выбрана наносистема $Ag - Au - Cu - Pd - Pt$ с равномерным распределением компонентов и общим количеством атомов $N = 2500$. Использовался ПСС (параметры представлены в Таблицах 5.10. и 5.11.).

В рамках МД моделирования осуществлялся нагрев до полного разупорядочения, после чего происходило охлаждение системы со скоростью 0,25 К/пс. Выбор скорости определялся возможностью идентифицировать кристаллические фазы в конечной конфигурации при температуре 300 К. На рис. 5.46 представлены калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии пятикомпонентной наночастицы $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$. Как было предложено в п. 3.4 для процессов плавления и кристаллизации выделены температуры, отвечающие началу и концу процесса. Видно, что величина $\Delta T_c = T_c^{start} - T_c^{end}$ существенно (практически втрое) превышает значение $\Delta T_m = T_m^{end} - T_m^{start}$, т.е. в отличие от однокомпонентных, бинарных, тернарных и даже четырехкомпонентных для пятикомпонентных металлических наночастиц характерен «долгий» процесс кристаллизации. Очевидно, что с одной стороны это связано с различными температурами фазового перехода, характерными для соответствующих макроскопических компонентов, с другой стороны, четырехкомпонентной и пятикомпонентной наносистеме требуется больший температурный интервал, чтобы атомы компонентов заняли соответствующие (энергетически выгодные) позиции при кристаллизации. С практической точки зрения такое поведение рассматриваемой наносистемы может играть роль положительного эффекта (возможность изменения условий кристаллизации с целью получения конфигураций, обладающих

определенной структурой). В тоже время, технологически может быть весьма затруднительно контролировать параметры эксперимента и соответственно реализацию определенного сценария структурообразования.

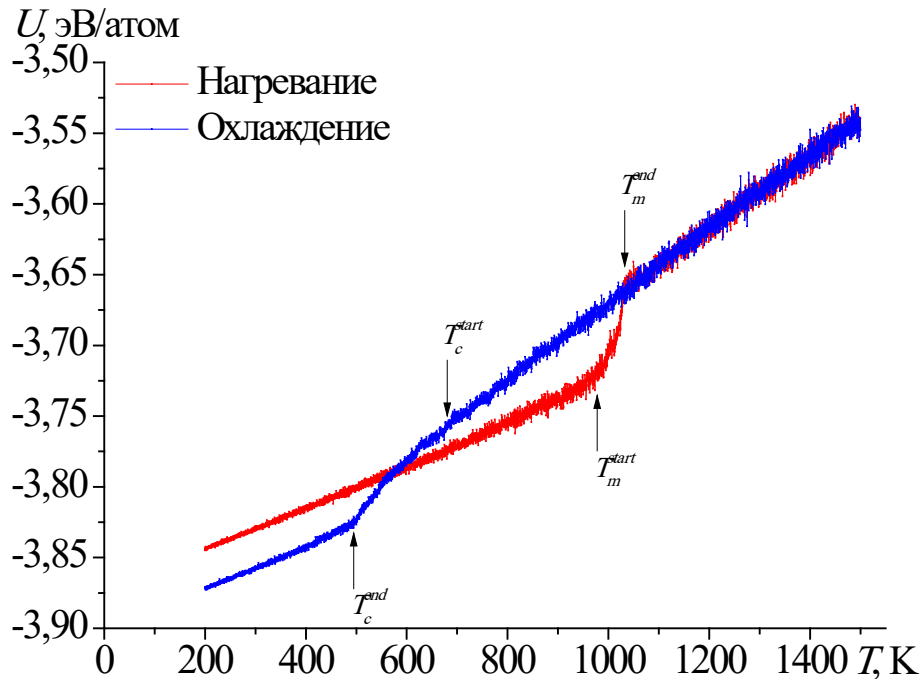


Рис. 5.46. Температурная зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии наночастицы $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$ в процессе нагревания и охлаждения: МД эксперимент.

Таблица 5.10. Параметры ПСС для наносистемы $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$ *.

Металл	A , эВ	ζ , эВ	p	q	r_0 , Å
Ag	0,1028	1,178	10,928	3,139	2,8890
$Ag - Au$	0,1456	1,4521	10,579	3,588	2,8864
$Ag - Cu$	0,0938	1,2008	10,944	2,709	2,7225
$Ag - Pd$	0,1340	1,4226	10,898	3,441	2,8201
$Ag - Pt$	0,1749	1,7818	10,770	3,572	2,8318

* Для остальных компонент параметры ПСС представлены в Таблице 5.8.

На рис. 5.47 представлены начальная (отвечающая равномерно распределенным компонентам) и конечная конфигурации (полученная при

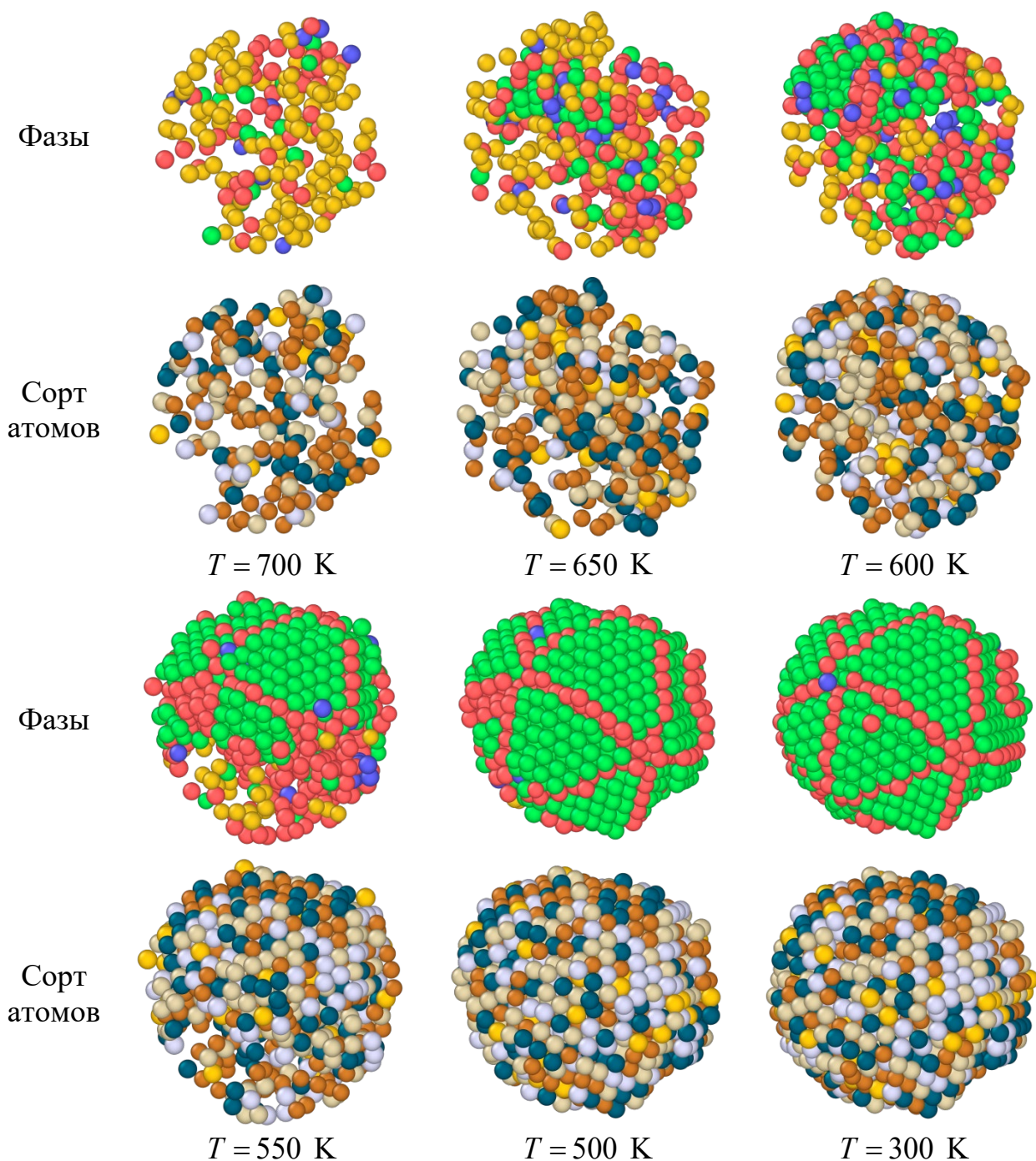


Рис. 5.48. Процесс кристаллизации пятикомпонентной наночастицы $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$. Показаны только распознанные фазы (зеленые атомы – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра), а также соответствующие им сорта атомов, участвующих в процессе кристаллизации. Цвета сортов атомов соответствуют рис. 5.47.

Интерес представляет более детальное изучение интервала температур $\Delta T_c = T_c^{start} - T_c^{end}$. На рис. 5.48 представлена эволюция структуры $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$ как по распознанным локальным фазам, так

и по сортам атомов. Видно, что в начальном этапе формируются ИК ядра, а также идентифицируется локальная ОЦК структура, но в процессе охлаждения они замещаются активно образующимися атомами ГЦК структуры. ПО OVITO [431] позволяет визуализировать в объеме наночастицы один или несколько сортов атомов, именно поэтому для более точной интерпретации результатов рис. 5.47 и 5.48 на вкладках рис. 5.49. представлен только один выбранный сорт атомов. Хорошо видно (с учетом одинакового масштаба), что именно атомы золота и серебра в основном образуют оболочку в исследуемой наночастице, в то время как именно атомы меди платины и палладия формируют ядро и периферийную часть.

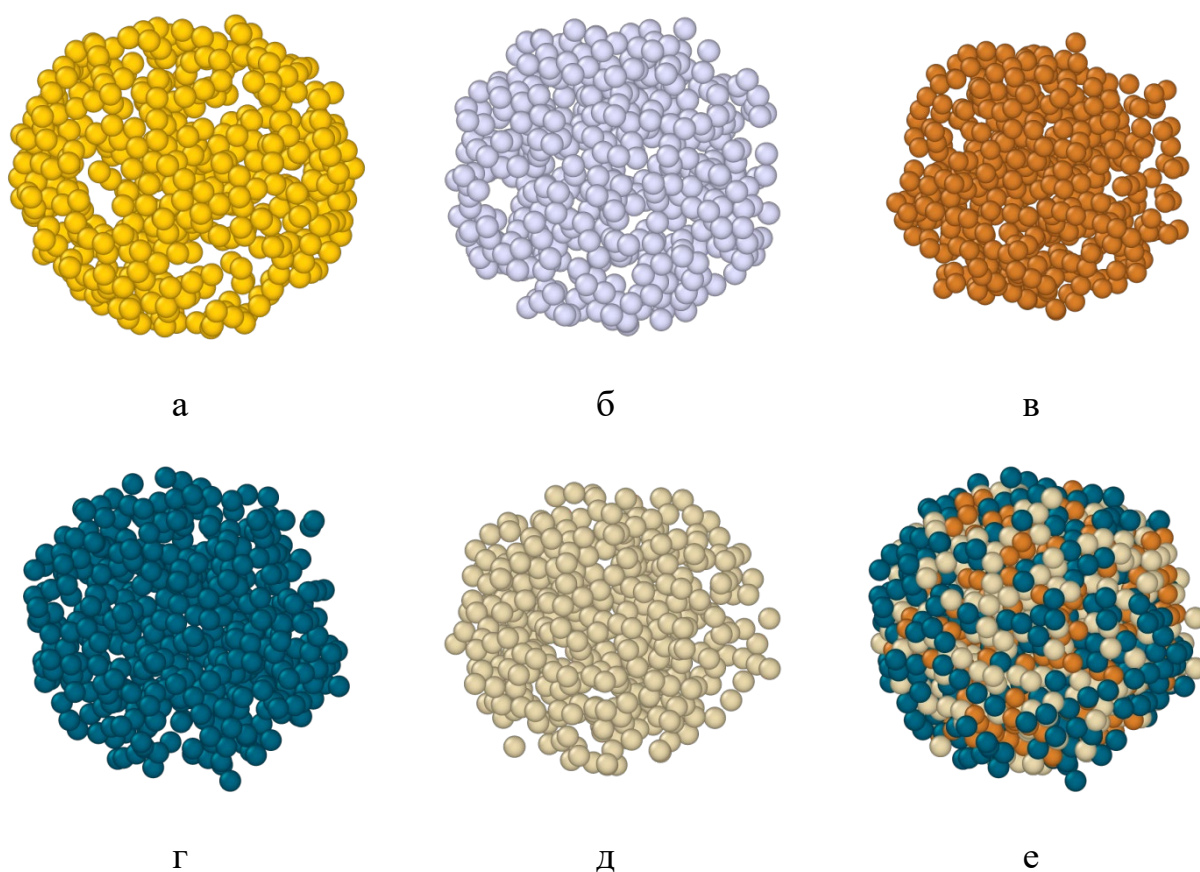


Рис. 5.49. Конечная конфигурация наночастицы эквиатомного состава $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$ с выделением определенного сорта атомов (а-д). На вкладке (е) – показано ядро наночастицы, где выделены только атомы, меди, платины и палладия. Цвета сортов атомов соответствуют рис. 5.47. Картинки построены в одинаковом пространственном масштабе.

В рамках МК моделирования на ПО Metropolis [415] также

воспроизводился нагрев и охлаждение наночастицы эквипотенциального состава $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$. На рис. 5.50 представлены соответствующие зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии. Отметим, что в целом рис. 5.46 и 5.50 находятся в хорошем согласии. Отличия как в температурах, отвечающих началу соответствующего фазового перехода (плавление, кристаллизация), так и в величинах $\Delta T_m = T_m^{end} - T_m^{start}$ и $\Delta T_c = T_c^{start} - T_c^{end}$ можно считать незначительными и обусловленными в основном выбором шага МК моделирования и скорости охлаждения в МД моделировании.

Соответствующие конфигурации с идентификацией по типам распознанных локальных фаз и сортов атомов представлены соответственно на рис. 5.51, 5.52. Полученные результаты в целом подтверждают закономерности сегрегации, отмеченные выше и выявленные в рамках МД моделирования.

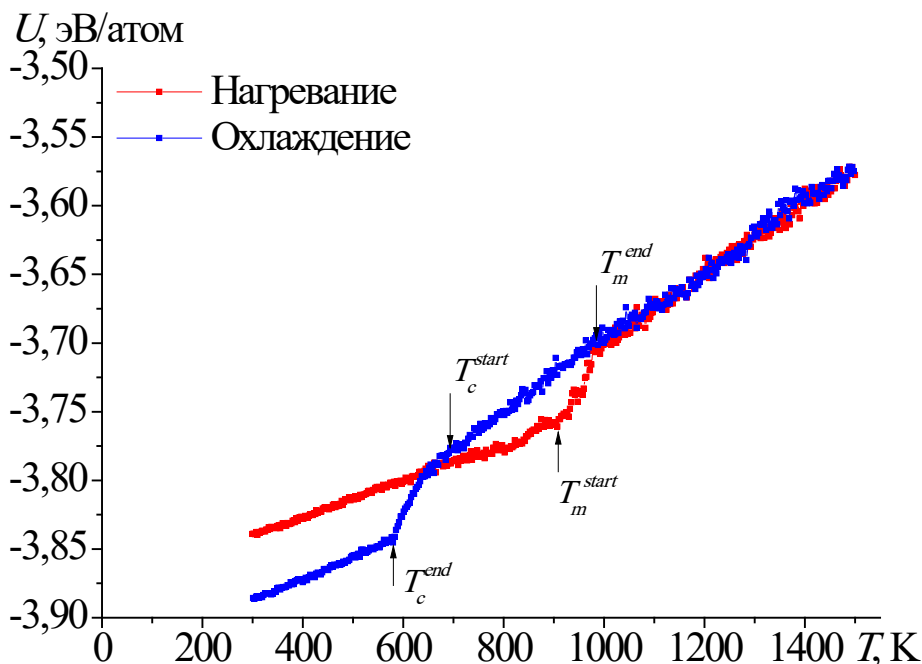


Рис. 5.50. Температурная зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии наночастицы $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$ в процессе нагревания и охлаждения: МК эксперимент.

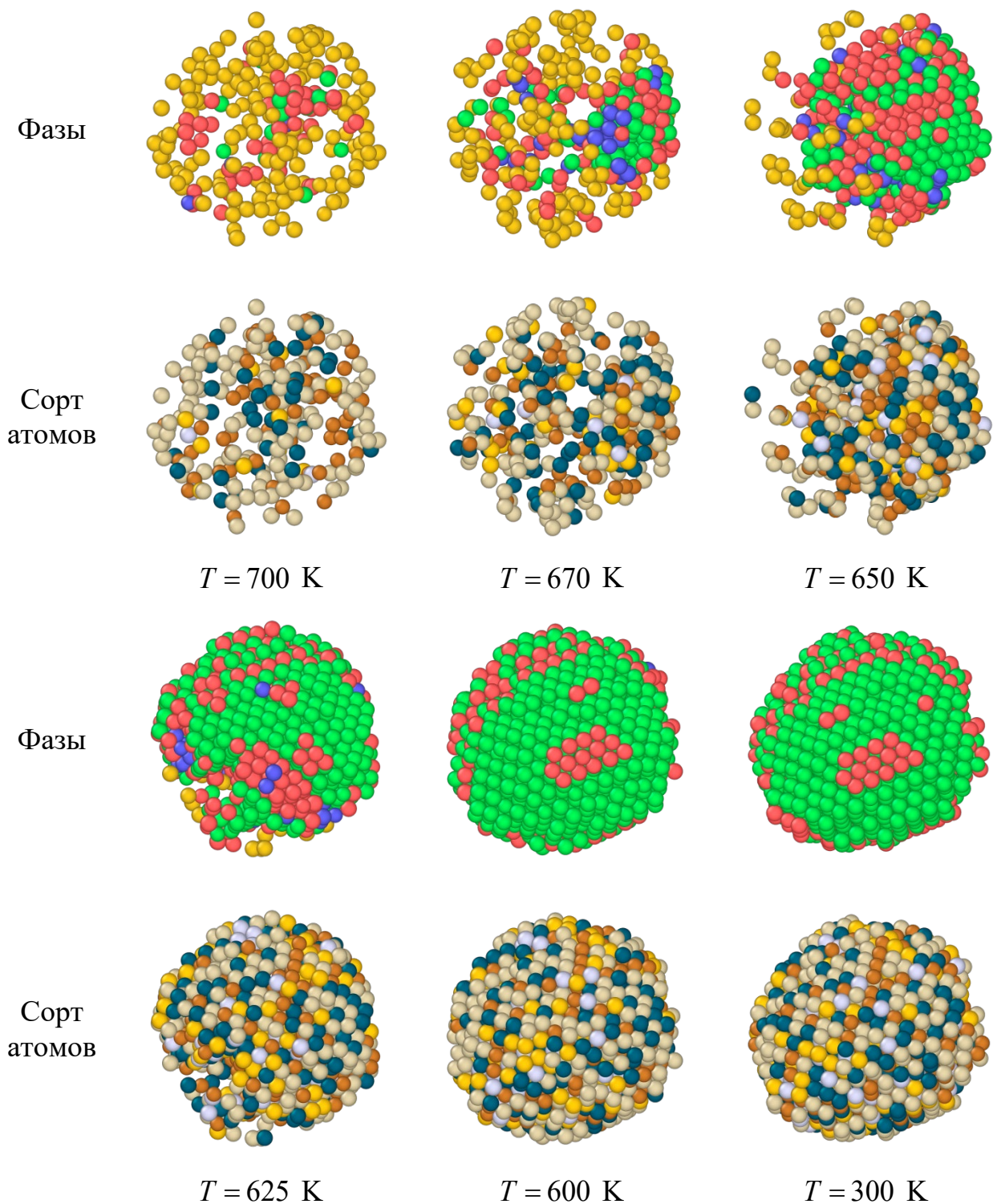


Рис. 5.51. Процесс кристаллизации пятикомпонентной наночастицы $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$. Показаны только распознанные фазы (зеленые атомы – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра), а также соответствующие им сорта атомов, участвующих в процессе кристаллизации. Цвета сортов атомов соответствуют рис. 5.47.

Анализ калорических зависимостей потенциальной части внутренней

энергии позволяет идентифицировать температуры начала процессов плавления и кристаллизации, а также температурный интервал, в котором для пятикомпонентных наночастиц эти процессы протекают (см. Таблицу 5.11). Видно, что полученные значения температур начала процессов плавления и кристаллизации при использовании альтернативных методов моделирования (МК и МД) согласуются друг с другом.

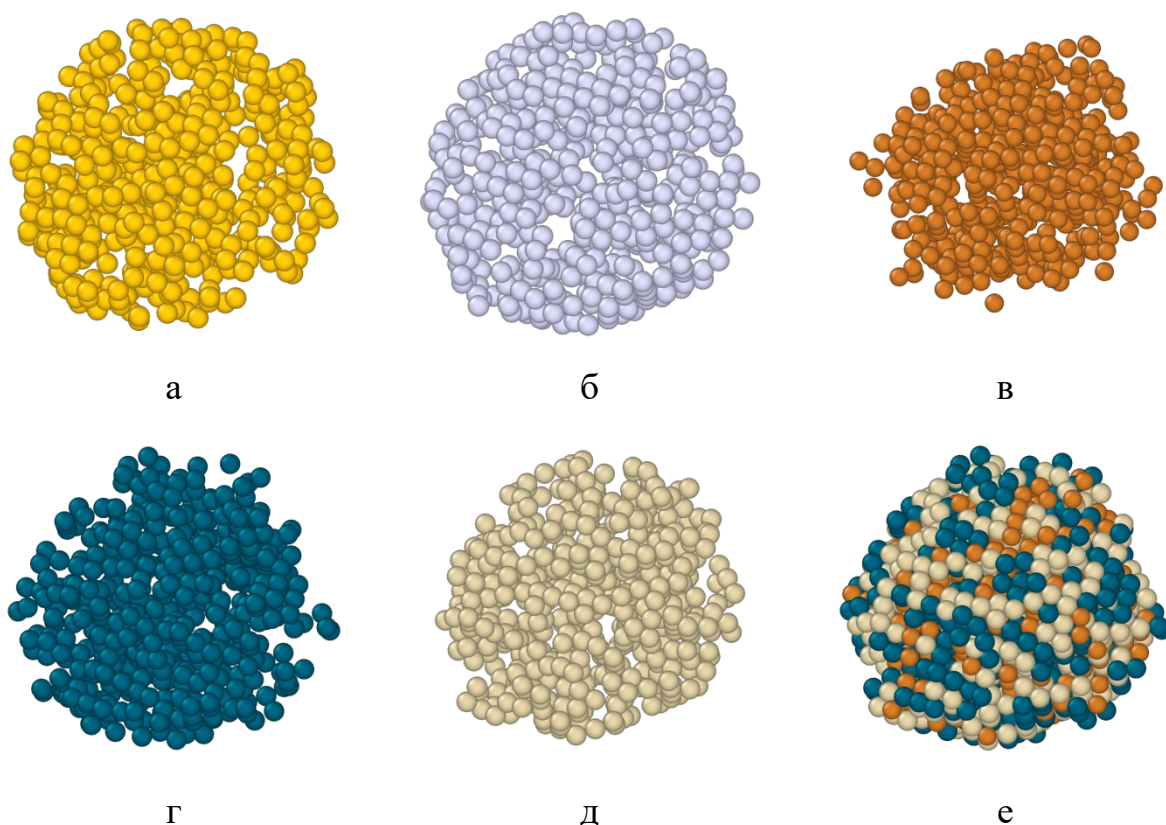


Рис. 5.52. Конечная конфигурация наночастицы эквиатомного состава $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$ с выделением определенного сорта атомов (а-д). На вкладке (е) показано ядро наночастицы, где выделены только атомы, меди, платины и палладия. Цвета сортов атомов соответствуют рис. 5.47. Картинки построены в одинаковом пространственном масштабе.

Однако отметим, что МК позволяет получить конечные конфигурации, отвечающие более низкой удельной потенциальной энергии, что говорит о большей термической стабильности получаемых пятикомпонентных наночастиц. Кроме того, в случае если величина удельной потенциальной энергии в начальной конфигурации существенно больше, чем в конечной это также указывает на тот факт, что начальная конфигурация не была

оптимальной. С одной стороны, мы не можем получить в процессе кристаллизации идеальную структуру, отвечающую начальной конфигурации, с другой стороны, полученные в процессе кристаллизации наночастицы будут в большей мере соответствовать структуре синтезируемых многокомпонентных наночастиц в прямом эксперименте.

Таблица 5.11. Температуры начала процессов плавления и кристаллизации, температурные интервалы протекания соответствующего фазового перехода для пятикомпонентной наночастицы $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$.

Метод	T_m^{start} , К	T_c^{start} , К	ΔT_m , К*	ΔT_c , К*
МД	994±20	679±12	39	177
МК	906±18	692±14	79	112

* приведены данные для конкретных зависимостей (рис. 5.46 и 5.50).

В качестве дальнейшего направления развития изучения структурных превращений в пятикомпонентных металлических наночастицах следует отметить как учет размерного фактора, вариативность составов и начальных конфигураций (причем «конкуренция» размерных эффектов для каждого из компонентов может определять некоторые специфические особенности, идентифицируемые только при некоторых составах или начальных конфигурациях). Кроме того, важно апробировать результаты для других силовых полей, например, с использованием потенциала погруженного атома [319, 376]. Отметим также, что развитие экспериментальных методов синтеза таких как, например, совместный электрический взрыв проволочек [121] и одновременное использование комплексного подхода к атомистическому моделированию позволяет получать и исследовать различные композиции многокомпонентных металлических наночастиц. При этом для анализа и идентификации мезоскопической и интегральной структуры многокомпонентных металлических наночастиц целесообразно использовать распределения радиальных плотностей компонентов [125, 139].

5.6. Выводы к главе 5:

1. Установлено, что сценарии структурообразования в бинарных металлических наночастицах в том числе определяются величиной размерного несоответствия атомов. Так, в системе с малым размерным несоответствием атомов (в нашем случае это бинарные наночастицы $Au - Ag$) пространственная сегрегация зависит от соотношения атомов того или иного сорта в исходной наночастице. Так, на поверхности бинарных наночастиц $Au - Ag$ идентифицируется как сегрегация атомов золота, так и сегрегация атомов серебра. В случае значительного размерного несоответствия атомов (бинарные наночастицы $Ti - V$, $Ti - Al$, $Co - Au$) наблюдается сегрегация одного из компонентов вне зависимости от их исходной концентрации компонентов. Конкретные закономерности сегрегации определяются различными факторами, описанными в данной главе. Основными факторами, на которые сделан акцент в нашем исследовании, в первую очередь являются различия в поверхностной энергии компонентов и степени размерного несоответствия атомов. Кроме того, установлена взаимосвязь между спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов бинарных наночастиц $A - B$ с первоначально равномерным, в некотором приближении, распределением компонентов и их стабильность/нестабильность на примере наноструктур $Co@Au$ и $Au@Co$. В некотором температурном диапазоне обе зеркальные структуры ($A@B$ и $B@A$) могут быть стабильными. Термически более стабильной можно считать ту из двух альтернативных структур, которая теряет стабильность при более высокой температуре.

2. Процессы коалесценции и спекания являются не только способами синтеза бинарных и многокомпонентных наночастиц, но и позволяют исследовать структуры с пространственно разделенными компонентами, в частности, например, структуры ядро-оболочка. Экспериментальные исследования по синтезу бинарных наночастиц (методы химического

синтеза, метод совместного электрического взрыва) позволили подтвердить отдельные закономерности структурообразования (образование бинарных наносплавов, сегрегация компонентов, формирование гантелеобразных наночастиц), которые были обнаружены и описаны в условиях компьютерного атомистического моделирования. При этом данный способ синтеза позволяет получать большую вариативность структур с точки зрения пространственного разделения компонентов по сравнению, например, с процессом избирательной коррозии [89-91].

3. На примере наночастиц $Ni - Al$ нами была рассмотрена возможность и подтверждена целесообразность использования радиальных плотностей компонентов для анализа и идентификации мезоскопической и интегральной структуры бинарных наносплавов. Было показано, что такого рода подход может применяться как для анализа результатов атомистического моделирования, так и для анализа структуры реальных бинарных наночастиц, включая металлические наносплавы [125]. Однако, в этом случае анализируются не радиальные распределения компонентов, а радиальные распределения интенсивностей рентгеновского излучения, рассеянного атомами компонентов. Однако, интенсивности рассеяния пропорциональны плотности, и, соответственно, подходы к анализу модельных и реальных наносплавов эквивалентны. Вполне возможно, что недостаточно выраженная поверхностная сегрегация Al в экспериментально синтезированных наночастицах $Ni - Al$ объясняется тем, что они не являются равновесными. В свою очередь, вполне возможно, что в компьютерных экспериментах скорость диффузии, т.е. скорость перехода атомов Al в поверхностный слой, была завышенной, поскольку параметризации использованных потенциалов межатомного взаимодействия получены без учета интерметаллической природы фазы $Ni - Al$ с эквиатомным соотношением компонентов.

4. При переходе к исследованию многокомпонентных наночастиц, особенно если добавление компонентов происходит в небольших концентрациях, как, например, для тернарного наносплава $Ti6Al4V$, с

прогностической точки зрения целесообразно первоначально исследовать термодинамические и структурные характеристики бинарных наночастиц на их основе. Это связано с тем, что часть свойств может быть «унаследована» в многокомпонентных наночастицах из соответствующих бинарных [548, 550]. Кроме того, термическая нестабильность бинарных наночастиц может быть определяющим фактором для проявления нестабильности в тернарных и многокомпонентных наночастицах.

5. Исследованы температурные зависимости доли распознанных локальных структур в тернарном наносплаве $Ti6Al4V$. В частности, $\beta \rightarrow \alpha$ переход наблюдался при понижении температуры. Кроме того, наблюдалась нестабильность образования зародышей различных фаз в процессе быстрого охлаждения. По нашим оценкам, пороговое значение скорости охлаждения составляет 1,6 К/пс. Этот параметр определяет принципиально разные сценарии процессов структурообразования. Отклонение величины выбранной скорости охлаждения от этого порогового значения (в сторону увеличения или уменьшения) приводит к резким изменениям плотности упаковки атомов, а также соотношения кристаллической и аморфной фаз. Интересно также, что атомы V , которые должны действовать как фазовый β – стабилизатор, по-видимому, теряют эту способность в случае наноразмерных сплавов, особенно это выражено при скоростях охлаждения 1,6 К/пс и ниже.

6. Для четырехкомпонентных наночастиц $Au - Cu - Pd - Pt$ размером 4-5 нм установлено отсутствие тенденции к формированию структуры ядро-оболочка, хотя атомы золота отчасти сегрегируют к поверхности. Проанализированы калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии и определена температура плавления исследуемых наносистем, значение которой изменяется в диапазоне от 1100 К до 1250 К вне зависимости от состава компонентов. Обнаружен один из стехиометрических составов исследуемых наночастиц ($Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$), для которого в процессе охлаждения формируются

кристаллические фазы – кристаллическая ГЦК структура с включениями ГПУ фазы. Однако данное обстоятельство не влияет на характер сегрегации атомов.

7. Для пятикомпонентных наночастиц $Ag - Au - Cu - Pd - Pt$ с исходным равномерным распределением компонентов ($N = 2500$) установлено, что температурный интервал ΔT_c , в котором происходит процесс кристаллизации, существенно шире, чем температурный интервал ΔT_m , отвечающий плавлению. Данный эффект обуславливает вариативность в конечных структурах наночастиц $Ag - Au - Cu - Pd - Pt$. Установлено, что одним из существенных факторов, влияющих на возможность образования кристаллических фаз, является скорость охлаждения. Выше некоторого порогового значения скорости охлаждения затруднительно четко идентифицировать как фазовый переход, отвечающий кристаллизации, так и локальную кристаллическую структуру (с параметрами для ПО OVITO [431], которые мы использовали в главах 3-5 для изучения однокомпонентных, бинарных, тернарных и даже четырехкомпонентных металлических наночастиц). Результаты (как величины температур, отвечающие началу соответствующего фазового перехода, так и конечные конфигурации, представленные на рис. 5.10 е и 5.13 е), отвечающие использованию альтернативных методов моделирования (МК и МД), хорошо согласуются друг с другом.

8. Показано, что в отличие от бинарных и тернарных наночастиц, в четырех- и пятикомпонентных наночастицах можно идентифицировать три типа атомов с точки зрения их участия в сегрегационных процессах: 1) атомы, проявляющие тенденцию к поверхностной сегрегации; 2) атомы, формирующие ядро наночастицы, а также ее периферийные области; 3) атомы, индифферентные к процессам сегрегации (их распределение либо остается тем же, что в начальной конфигурации, либо становится однородным по всему объему наночастицы). Результаты данных исследований опубликованы в [91, 569, 570].

Выводы по диссертации:

1. Реализована концепция диссертационной работы по разработке комплексного подхода, сочетающего применение двух альтернативных методов атомистического моделирования (молекулярная динамика и Монте-Карло), а также термодинамического моделирования. С использованием данной методологии установлены закономерности и механизмы термоиндуцированных структурных превращений в однокомпонентных, бинарных и многокомпонентных металлических наночастицах.

2. С использованием термодинамического и атомистического моделирования показано, что удельная свободная поверхностная энергия σ наночапель и нанокристаллов, отвечающая эквимолекулярной разделяющей поверхности, уменьшается с уменьшением радиуса малого объекта R , причем при малых R выполняется линейная зависимость $\sigma = KR$, что согласуется с линейной формулой Русанова, полученной ранее для поверхности натяжения. Впервые проведены детальные теоретические оценки коэффициента пропорциональности K , с использованием имеющихся экспериментальных данных по скорости испарения металлических наночастиц и скорости усадки вакансионных пор.

3. С использованием условия механической стабильности малого объекта, т.е. стабильности по отношению к спонтанному распаду, обусловленному флуктуациями объема частицы, проанализировано влияние внешнего давления на механическую стабильность наночастиц. Установлено, что стабильность малых объектов должна возрастать с ростом внешнего давления.

4. В рамках модели плавления с жидкой оболочкой получено и проанализировано термодинамическое соотношение, описывающее размерную зависимость температуры плавления наночастиц. В отличие от имеющихся аналогов это соотношение учитывает температурные зависимости поверхностных натяжений и межфазного натяжения на границе между твердым телом и расплавом. Кроме того, были учтены размерные

зависимости поверхностных натяжений твердой и жидкой фаз.

5. В рамках термодинамического подхода рассмотрена и проанализирована взаимосвязь между температурой плавления наночастиц T_m и температурой кристаллизации T_c . Показано, что размерная зависимость T_c является менее выраженной, чем размерная зависимость T_m , что согласуется как с имеющимися экспериментальными данными, так и с теоретическими предсказаниями В.П. Скрипова и В.П. Коверды, которые исходили из кинетической модели процесса кристаллизации.

6. С использованием комплексного подхода к атомистическому моделированию металлических наночастиц, сочетающего применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло, найдены и проанализированы размерные зависимости термодинамических характеристик металлических наночастиц: температур плавления и кристаллизации, теплот (энтальпий) указанных фазовых переходов, энтропий фазовых переходов. Результаты, полученные с использованием альтернативных методов компьютерного моделирования и альтернативных силовых полей (потенциала сильной связи и метода погруженного атома) удовлетворительно согласуются друг с другом. Расхождение может в некоторых случаях рассматриваться как доверительный интервал для сравнения с имеющимися экспериментальными данными, а также с результатами атомистического моделирования других авторов с различными параметризациями потенциала взаимодействия.

7. Впервые введено в рассмотрение и проанализировано понятие структурной сегрегации в монометаллических наночастицах, которая отвечает формированию областей (зон или полосовых структур), в которых формируется и идентифицируется одна определенная локальная кристаллическая структура. Установлено, что структурная сегрегация характеризуется наличием размерного эффекта.

8. Установлено, что сценарии структурообразования в бинарных металлических наночастицах в значительной степени определяются

величиной размерного несоответствия атомов. Так, в системах с малым размерным несоответствием (например, в бинарных наночастицах $Au - Ag$) пространственная сегрегация зависит от соотношения доли атомов того или иного сорта в исходной наночастице. В случае значительного размерного несоответствия атомов (бинарные наночастицы $Ti - V, Ti - Al, Co - Au$) наблюдается сегрегация одного из компонентов вне зависимости от их исходной концентрации.

9. Результаты, связанные с атомистическим моделированием процессов коалесценции и спекания как методов синтеза бинарных и многокомпонентных наночастиц, согласуются с экспериментальными данными по синтезу бинарных наночастиц с использованием методов химического синтеза и совместного электрического взрыва проволок. В частности, это касается процессов образования бинарных наносплавов, сегрегации компонентов и формирования гантелеобразных наночастиц. Показано, что методы, основывающиеся на коалесценции и спекании, отвечают большой вариативности структур с точки зрения пространственного разделения компонентов.

10. На примере тернарного наносплава Ti_6Al_4V с малым содержанием атомов алюминия и ванадия показано, что некоторые закономерности структурообразования в многокомпонентных наночастицах могут быть «унаследованы» от соответствующих бинарных наносплавов. Более того, термическая нестабильность бинарных наночастиц, может быть определяющим фактором нестабильности тернарных и многокомпонентных наночастиц. В соответствии с результатами для наночастиц Ti_6Al_4V в зависимости от скорости охлаждения возможны принципиально разные сценарии структурообразования.

11. На примере четырехкомпонентных наночастиц $Au - Cu - Pd - Pt$ размером 4-5 нм установлено отсутствие тенденции к формированию структуры ядро-оболочка, хотя атомы золота отчасти сегрегируют к поверхности. В соответствии с полученными калорическими зависимостями

для потенциальной части удельной внутренней энергии установлено, что температура плавления рассматриваемых наночастиц заключена в пределах 1100-1250 К вне зависимости от соотношения компонентов. Обнаружен один из стехиометрических составов исследуемых наночастиц ($Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$), для которого в процессе охлаждения формируются кристаллические фазы – кристаллическая ГЦК структура с включениями ГПУ фазы. Однако данное обстоятельство не влияет на характер сегрегации атомов.

12. На примере пятикомпонентных наночастиц $Ag - Au - Cu - Pd - Pt$ с исходным равномерным распределением компонентов ($N = 2500$) установлено, что температурный интервал ΔT_c , в котором происходит процесс кристаллизации, существенно шире, чем температурный интервал ΔT_m , отвечающий плавлению наночастиц. Этот эффект обуславливает вариативность конечной структуры наночастиц $Ag - Au - Cu - Pd - Pt$. Установлено, что одним из существенных факторов, определяющих возможность образования кристаллических фаз, является скорость охлаждения. Полученные результаты (включая температуры начала и завершения фазового перехода, а также конечные конфигурации), найденные с использованием альтернативных методов атомистического моделирования (МК и МД) хорошо согласуются друг с другом.

13. Показано, что в отличие от бинарных и тернарных наночастиц, в четырех- и пятикомпонентных наночастицах можно идентифицировать три типа атомов с точки зрения их поведения в сегрегационных процессах: 1) атомы, проявляющие тенденцию к поверхностной сегрегации; 2) атомы, формирующие ядро наночастицы, а также ее периферийные области; 3) атомы, индифферентные к процессам сегрегации (их распределение либо остается тем же, что и в начальной конфигурации, либо становится однородным по всему объему наночастицы).

Список публикаций:

Статьи, входящие в перечень ВАК и/или индексируемые в международных базах данных Web of Science и Scopus

1. Базулев А.Н., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. Применение термодинамической теории возмущений к расчету межфазного натяжения малых объектов // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 11. – С. 2057-2061 (Bazulev A.N., Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu. Thermodynamic perturbation theory calculations of interphase tension in small objects // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – V. 76. – № 11. – P. 1872-1876).
2. Самсонов В.М., Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю. О линейной формуле Русанова для поверхностного натяжения малых объектов // Доклады Академии Наук. – 2003. – Т. 389. – № 2. – С. 211-213 (Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N. Yu. Rusanov's linear formula for the surface tension of small objects // Doklady Physical Chemistry. – 2003. – V. 389. – I. 1-3. – P. 83-85).
3. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. On thermodynamic stability conditions for nanosized particles // Surface Science. – 2003. - V. 532-535. – P. 526-530.
4. Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N.Yu. Surface tension in small droplets and nanocrystals // Journal of Physical Chemistry. – 2003. – V. 77. – Suppl. 1. – P. 158-161.
5. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. Size dependence of the surface tension and the problem of Gibbs thermodynamics extension to nanosystems // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – V. 239. – P. 113-117.
6. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. Об условиях термодинамической стабильности наночастиц // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 2. – С. 73-78.
7. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M. On the size dependence of the surface

tension in the range of melting temperature to the critical point // Central European Journal of Physics. – 2005. – V. 1. – I. 2. – P.247-257.

8. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Кульпин Д.А. Размерная зависимость термодинамических характеристик нанок капель // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9. – № 2. – С. 156-160.

9. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Кульпин Д.А. О поверхностном натяжении нанокристаллов различной природы // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9. – № 3. – С. 250-255.

10. Самсонов В.М., Хашин В.А., Сдобняков Н.Ю. Применение метода самосогласованного поля к расчету локальной плотности и поверхностного натяжения малых капель простого флюида // Известия ВУЗов серия «Физика». – 2007. – №8. – С. 55-61 (Samsonov V.M., Khashin V.A., Sdobnyakov N.Yu. Application of the method of a self-consistent field to the calculation of the local density and surface tension of small drops in a simple fluid // Russian Physics Journal. – 2007. – V. 50. – № 8. – P. 803-811).

11. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Кульпин Д.А. О размерной зависимости температуры плавления наночастиц // Известия РАН. Серия Физическая. – 2008. – Т. 72. – № 10. – С.1448-1450 (Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Bazulev A.N., Kulpin D.A. On the dependence of the melting temperature of nanoparticles // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2008. – V. 72. – № 10. – P.1371-1373).

12. Сдобняков Н.Ю., Кульпин Д.А., Самсонов В.М., Зубков В.В., Базулев А.Н. Применение термодинамической теории возмущений к расчету удельной избыточной свободной энергии и расклинивающего давления в смачивающем слое неполярной жидкости с выпуклой границей раздела // Известия РАН, Серия физическая. – 2009. – Т. 73. – № 11. – С. 1652-1656 (Sdobnyakov N.Yu., Kulpin D.A., Samsonov V.M., Zubkov V.V., Bazulev A.N. The applicability of thermodynamic perturbation theory to the evaluation of the

specific excess free energy and disjoining pressure in a wetting layer of nonpolar liquid with convex interface // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2009. – V. 73. – № 11. – P. 1552-1555).

13. Сдобняков Н.Ю., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Кульпин Д.А., Соколов Д.Н. Исследование удельной свободной поверхностной энергии нанок капель алюминия с использованием потенциала Шоммерса // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – № 6. – С. 1223-1228 (Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N., Samsonov V.M., Kul'pin D.A. and Sokolov D.N. Study on the free surface energy per unit area of aluminum nanodroplets using the Schommers potential // Journal of Structural Chemistry. – 2009. – V. 50. – № 6. – P. 1171-1176).

14. Сдобняков Н.Ю., Зыков Т.Ю., Кульпин Д.А., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Соколов Д.Н. Зависимость минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 10. – С. 86-89.

15. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Кульпин Д.А., Базулев А.Н. Применение термодинамической теории возмущений к расчету удельной избыточной свободной энергии и линейного натяжения линзы жидкости на твердом сферическом ядре // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2010. – № 2. – С. 59-62.

16. Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Самсонов В.М. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22 (Sdobnyakov N.Yu., Komarov P.V., Sokolov D.N., Samsonov V. M. Study of the thermodynamic characteristics of gold nanoclusters using a Gupta multiparticle potential // The Physics of Metals and Metallography. – 2011. – Vol. 111. – I. 1 – P. 13-20).

17. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Bazulev N.A., Kulpin D.A., Sokolov D.N. Investigation of size dependence of surface tension and evaporation heat of metallic droplets using different pair potentials // Functional Materials. – 2011. – Т. 18. – № 1. – С. 101-106.

18. Сдобняков Н.Ю., Репчак С.В., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Кульпин Д.А., Соколов Д.Н. О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 5. – С. 109-112 (Sdobnyakov N.Yu., Repchak S.V., Samsonov V.M., Bazulev A.N., Kul'pin D.A., Sokolov D.N. Correlation between the size-dependent melting and crystallization temperatures of metal nanoparticles // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2011. – V. 5. – I. 3. – P. 508-511.
19. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Кульпин Д.А., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Цветкова Е.А. Исследование проблемы термодинамической устойчивости манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13. – № 2. – С. 196-202.
20. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Кульпин Д.А., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Цветкова Е.А. О проблеме термодинамической устойчивости манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами металлов // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.25. – №7. – С. 29-34.
21. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Зыков Т.Ю., Антонов А.С. О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц // Расплавы. – 2012. – №5. – С. 88-94 (Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Bazulev A.N., Samsonov V.M., Zыkov T.Yu., Antonov A.S. Relation between the size dependences of the melting and crystallization temperatures of metallic nanoparticles // Russian Metallurgy (Metally). – 2013. – No. 2. – P. 100-105).
22. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Самсонов В.М., Комаров П.В. Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта // Металлы. – 2012. – №2. – С. 48-54 (Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Samsonov V.M., Komarov P.V. Gupta multiparticle potential study of the hysteresis of the melting and

solidification of gold nanoclusters // Russian Metallurgy (Metally). – 2012. – № 3. – P. 209-214).

23. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В. О температурном интервале технологического использования наночастиц металлов и их энергетических поверхностных свойствах // Нанотехника. – 2012. – №2 (30). – С. 11-15.

24. Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Колосов А.Ю., Новожилов Н.В., Соколов Д.Н., Кульпин Д.А. Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 337-344.

25. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Колосов А.Ю. Исследование изменения формы наночастиц золота при фазовом переходе кристалл-жидкость // Ученые записки Орловского государственного университета. – 2013. – №3 (53). – С. 85-90.

26. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bembel A.G., Sokolov D.N., Novozhilov N.V. Size dependence of the melting temperature of metallic films: two possible scenarios // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2013. – V. 5. – No 4. – P. 04005-1-04005-3.

27. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Колосов А.Ю., Антонов А.С., Базулев А.Н., Новожилов Н.В. О влиянии формы манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами на размерные зависимости термодинамических характеристик // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 75-77.

28. Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Новожилов Н.В., Хашин В.А., Соколов Д.Н. Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 65-71.

29. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Бембель А.Г., Соколов Д.Н., Комаров П.В., Васильев С.А., Шакуло О.В. Комплексный подход к компьютерному моделированию плавления и кристаллизации нанокластеров золота // Вестник национального исследовательского ядерного университета

«МИФИ». – 2013. – Т. 2. – №4. – С. 448-451.

30. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Бембель А.Г., Соколов Д.Н., Новожилов Н.В. Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 960-963 (Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bembel A.G., Sokolov D.N., Novozhilov N.V. Thermodynamic approach to the size dependence of the melting temperatures of films // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2014. – V. 78. – No. 8. – P. 733-736).

31. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Козлова Е.М., Неверова Т.М., Колосов А.Ю. Математическая модель манжеты жидкости между двумя твёрдыми сферическими частицами одинакового радиуса // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Прикладная математика». – 2014. – № 1. – С. 5-19.

32. Сдобняков Н.Ю., Ванюшева Т.А., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Новожилов Н.В., Михайлов А.С., Андрийчук А.П., Карташов И.В. О влиянии поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия при плавлении // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 2. – С. 60-68 (Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Sokolov D.N., Novozhilov N.V., Mikhailov A.S., Andriyuchuk A.P., Kartashov I.V. On the influence of surface and bulk defects on the thermodynamic and structural characteristics of Al nanoparticles during melting // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – V. 9. – I. 1. – P. 164-171).

33. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Самсонов М.В., Новожилов Н.В. Термодинамическая модель плавления тонких металлических пленок // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 8. – С. 76-80 (Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Samsonov M.V., Sokolov D.N., Novozhilov N.V. Thermodynamic Model of the Melting of Thin Metal Films // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015.

– V. 9. – № 4. – P. 831-835).

34. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., and Bazulev A.N. Estimation of the proportionality coefficient in the Rusanov formula for the surface tension of nanoparticles // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* – 2015. – V. 9. – № 5. – P. 968-973.

35. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Васильев С.А., Соколов Д.Н. О размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2016. – Т. 80. – № 5. – С. 547-550 (Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Vasil'ev S.A., Sokolov D.N. On the size dependence of the heats of melting of metal nanoclusters // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics.* – 2016. – V. 80. – №. 5. – P. 494-496).

36. Самсонов В.М., Чернышова А.А., Сдобняков Н.Ю. О размерной зависимости поверхностной энергии и поверхностного натяжения металлических наночастиц // *Известия РАН. Серия Физическая.* – 2016. – Т. 80. – № 6. – С. 768-771 (Samsonov V.M., Chernyshova A.A., Sdobnyakov N.Yu. Size dependence of the surface energy and surface tension of metal nanoparticles // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics.* – 2016. – V. 80. – No. 6. – P. 698-701).

37. Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Анизотропия поверхностной энергии и направленный рост модельных ГЦК-нанокристаллов // *Известия высших учебных заведений. Физика.* – 2016. – Т. 59. – № 7/2. – P. 175-179.

38. Kolosov A.Yu., Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., Sokolov D.N. Investigation into the structure and features of the coalescence of differently shaped metal nanoclusters // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* – 2016. – V. 10. – № 6. – P. 1292–1299.

39. Myasnichenko V.S., Razavi M., Outokesh M., Sdobnyakov N.Yu., Starostenkov M.D. Molecular dynamic investigation of size-dependent surface energy of icosahedral copper nanoparticles at different temperature // *Letters on materials.* – 2016. – V. 6. – I. 4. – P. 266-270.

40. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Новожилова Д.А. Оценка коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения по кинетике испарения наночастиц и усадки вакансионных пор // Известия РАН. Серия физическая. – 2017. – Т. 81. – № 3. – С. 409-411 (Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Bazulev A.N., Novozhilova D.A. Estimating the proportionality coefficient in Rusanov's formula for surface tension using kinetic data on the rates of nanoparticle evaporation and vacancy pore shrinkage // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2017. – V. 81. – I. 3. – P. 380-383).
41. Kolosov A.Yu., Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Komarov P.V., Bogdanov S.S., Bogatov A.A., Myasnichenko V.S. Estimation of the dihedral angle between metal nanoparticles during their coalescence // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – V. 9. – № 5. – P. 05042-1 - 05042-4.
42. Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю. Изучение условий для формирования фаз Лавеса в ультратонких биметаллических плёнках // Известия КБГУ. – 2017. – Т. VII. – № 3. С. 58-61.
43. Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Богатов А.А., Богданов С.С. Изучение механизма и условий коалесценции наночастиц металлов различной геометрии // Известия КБГУ. – 2017. – Т. VII. – № 3. С. 62-70.
44. Sdobnyakov N.Yu., Veselov A.D., Ershov P.M., Sokolov D.N., Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Myasnichenko V.S. Size dependence of the entropies of melting and crystallisation of metal nanoparticles // Computational Materials Science. – 2018. – V. 153. – P. 153-158.
45. Романовский В.И., Хорт А.А., Подболотов К.Б., Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н. Одностадийный синтез полиметаллических наночастиц в воздушной среде // Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология». – 2018. – № 9-10. – С. 42-47.
46. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Талызин И.В., Кулагин В.В., Васильев С.А., Бембель А.Г., Картошкин А.Ю., Соколов Д.Н.

Сравнительный анализ размерной зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц серебра: молекулярная динамика и метод Монте-Карло // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 12. – С. 65-69 (Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., Talyzin I.V., Kulagin V.V., Vasilyev S.A., Bembel A.G., Kartoshkin A.Yu., Sokolov D.N. A Comparative analysis of the size dependence of the melting and crystallization temperatures in silver nanoparticles via the molecular dynamics and Monte-Carlo methods // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2018. – V. 12. – No. 6. – P. 1206-1209).

47. Иванов Д.В., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю., Шиманская А.Н., Романовская Е.В., Афанасьев М.С. О «технологических» свойствах наноразмерных пленок никеля и меди // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 291-303.

48. Ершов П.М., Колосов А.Ю., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Хорт А.А., Богданов С.С., Шиманская А.Н., Сдобняков Н.Ю. Исследование размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации и удельной избыточной поверхностной энергии наночастиц никеля вблизи фазового перехода плавление/кристаллизация // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 242-251.

49. Колосов А.Ю., Мясниченко В.С., Богданов С.С., Романовский В.И., Непша Н.И., Щербатых К.Р., Сдобняков Н.Ю. О закономерностях формирования моно- и биметаллических наночастиц в процессе коалесценции // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 359-367.

50. Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Ершов П.М., Давыденкова Е.М., Сдобняков Н.Ю. Расчёт поверхностной энергии медных нитевидных нанокристаллов различной толщины и ориентации // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.

– 2018. – Вып. 10. – С. 477-484.

51. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н. Размер металлических наночастиц как фактор их стабильности // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 576-583.

52. Myasnichenko V., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S., Sdobnyakov N. Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization // In: Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2017. Studies in Computational Intelligence; ed. by K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev. – 2019. – V. 793. – P. 277-289.

53. Myasnichenko V., Sdobnyakov N., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S. Monte Carlo approach for modeling and optimization of one-dimensional bimetallic nanostructures // Lecture Notes in Computer Science. Conference paper: International Conference on Numerical Methods and Applications, 20-24 August 2018. Borovets, Bulgaria. – 2019. – V. 11189. – P. 133–141.

54. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., Cheng-Hung San, Yu-Tsung Chiu, Ershov P.M., Ivanov V.A., Komarov P.V. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 238. – Art. No 121895. – 9 p.

55. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Талызин И.В., Соколов Д.Н., Мясниченко В.С., Васильев С.А., Колосов А.Ю. Комплексный подход к атомистическому моделированию размерных зависимостей температуры и теплоты плавления наночастиц кобальта: молекулярная динамика и метод Монте-Карло // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 12. – С. 31-35 (Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Talyzin I.V., Sokolov D.N., Myasnichenko V.S., Vasilyev S.A., Kolosov A.Yu. Complex approach to atomistic simulation of the size dependences of the temperature and the heat of melting of Co nanoparticles: molecular dynamics and Monte Carlo method // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2019. – V. 13. – No. 6. – P. 1185-1188).

56. Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Богданов С.С., Соколов Д.Н., Колосов А.Ю., Акимова Ю.Н. Выбор оптимального потенциала для моделирования плавления и кристаллизации наночастиц никеля // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т. IX. – № 4. – С. 5-9.
57. Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Давыденкова Е.М., Антонов А.С., Комаров П.В., Ершов П.М. О структурных превращениях в наночастицах титан–алюминий // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т. IX. – № 4. – С. 13-16.
58. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Bazulev A.N. On the mechanical stability conditions for nanoparticles in vacuum and under an external pressure // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1352. – № 1. – P. 012045-1-012045-4.
59. Богданов С.С., Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Акимова Ю.Н., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю. Особенности процесса кристаллизации в биметаллических наноструктурах под внешним давлением // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 422-430.
60. Мясниченко В.С., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Бембель А.Г., Васильев С.А., Колосов А.Ю., Савина К.Г., Ершов П.М., Соколов Д.Н. Компьютерные модели процесса избирательной коррозии бинарных металлических наночастиц // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 487-499.
61. Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Щербатых К.Р., Сдобняков Н.Ю. Моделирование диффузии вблизи раздела металлов в наносплавах Co – M (M = Au, Cu, Pt) // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 500-510.
62. Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Колосов А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д. К проблеме стабильности/нестабильности биметаллических структур Co (ядро)/ Au

(оболочка) и Au (ядро)/ Co (оболочка): атомистическое моделирование // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 520-534.

63. Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Ershov P.M., Sokolov D.N., Kolosov A.Yu., Davydenkova E.M. Simulation of crystalline phase formation in titanium-based bimetallic clusters // Journal of Nano Research. – 2020. – V. 61. – P. 32-41.

64. Myasnichenko V., Sdobnyakov N., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S. Structural instability of gold and bimetallic nanowires using Monte Carlo simulation. In: Fidanova S. (eds) Recent Advances in Computational Optimization. Studies in Computational Intelligence. Springer, Cham, 2020. – V. 838. – P. 133-145.

65. Sdobnyakov N., Khort A., Myasnichenko V., Podbolotov K., Romanovskaia E., Kolosov A., Sokolov D., Romanovski V. Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles // Computational Materials Science. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936. – 12 p.

66. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Nebyvalova K.K., Talyzin I.V., Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Alymov M.I. Melting temperature and binding energy of metal nanoparticles: size dependences, interrelation between them, and some correlations with structural stability of nanoclusters // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – V. 22. – Art. № 247. – 15 p.

67. Мясниченко В.С., Ершов П.М., Соколов Д.Н., Колосов А.Ю., Давыденкова Е.М., Сдобняков Н.Ю. Зависимость температуры стеклования биметаллических кластеров на основе титана от скорости охлаждения // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2020. – Т. 17. – № 3. – С. 355-362.

68. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S., Savina K.G., Vasilyev S.A., Ershov P.M., Grigoryev R.E., Bogdanov S.S., Sokolov D.N. Computer simulation of dealloying in Cu-Pt nanoparticles // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1658. – Art. № 012048. – 6 p.

69. Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Базулев А.Н., Ершов П.М., Давыденкова Е.М. Размерные зависимости коэффициента линейного расширения и модуля упругости моно- и биметаллических наночастиц // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 260-273.
70. Мясниченко В.С., Ершов П.М., Богданов С.С., Савина К.Г., Матренин П.В., Сдобняков Н.Ю. Кристаллизация биметаллических наночастиц: влияние размерного несоответствия атомов и внешнего давления // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 274-283.
71. Романовский В.И., Колосов А.Ю., Хорт А.А., Мясниченко В.С., Подболотов К.Б., Савина К.Г., Соколов Д.Н., Романовская Е.В., Сдобняков Н.Ю. Особенности синтеза наночастиц Cu-Ni: эксперимент и компьютерное моделирование // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 293-309.
72. Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Савина К.Г., Колосов А.Ю., Веселов А.Д., Базулев А.Н., Григорьев Р.Е., Соколов Д.Н. Исследование внутренней нанопористой структуры и внешней поверхности биметаллических наночастиц // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 504-515.
73. Myasnichenko V., Fidanova S., Mikhov R., Kirilov L., Sdobnyakov N. Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling // Advances in High Performance Computing. HPC 2019. In: Studies in Computational Intelligence; ed. by I. Dimov, S. Fidanova. – Cham: Springer, 2021. – V. 902. – P. 61-72.
74. Matrenin P., Myasnichenko V., Sdobnyakov N., Sokolov D., Fidanova S., Kirilov L., Mikhov R. Generalized swarm intelligence algorithms with domain-specific heuristics // IAES International Journal of Artificial Intelligence (IJ-AI). – 2021. – V. 10. – № 1. – P. 157-165.
75. Mikhov R., Myasnichenko V., Fidanova S., Kirilov L., Sdobnyakov N.

Influence of the temperature on simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization // *Advanced Computing in Industrial Mathematics*. BGSIAM 2018. In: *Studies in Computational Intelligence*; ed. by In: I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova. – Cham: Springer, 2021. – V. 961. – P. 278-290.

76. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д., Богданов С.С. О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2021. – Т. 85. – № 9. – С. 1239-1244 (Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A., Myasnichenko V.S., Sokolov D.N., Savina K.G., Veselov A.D., Bogdanov S.S. Factors of the stability/instability of bimetallic core–shell nanostructures // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2021. – V. 85. – I. 9. – P. 950-954).

77. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Myasnichenko V.S., Ershov P.M., Bazulev A.N., Veresov S.A., Bogdanov S.S., Savina K.G. Effect of cooling rate on structural transformations in Ti-Al-V nanoalloy: molecular dynamics study // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – V. 2052. – Art. № 012038. – 4 p.

78. Мясниченко В.С., Матренин П.В., Сдобняков Н.Ю. Предсказание энергии связи по структурным дескрипторам металлических наносплавов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 495-502.

79. Мясниченко В.С., Ершов П.М., Савина К.Г., Веселов А.Д., Богданов С.С., Сдобняков Н.Ю. Закономерности структурообразования в биметаллических наночастицах с разной температурой кристаллизации // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 568-579.

80. Сдобняков Н.Ю., Богданов С.С., Веселов А.Д., Савина К.Г., Непша Н.И., Колосов А.Ю., Мясниченко В.С. Влияние размерного эффекта на закономерности структурообразования в биметаллических наночастицах

Au-Co // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 612-623.

81. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Савина К.Г., Колосов А.Ю., Мясниченко В.С. Новые возможности высокопроизводительных расчетов наносистем с использованием программного обеспечения Metropolis // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 624-638.

82. Myasnichenko V., Mikhov R., Kirilov L., Sdobnykov N., Sokolov D., Fidanova S. Simulation of diffusion processes in bimetallic nanofilms // Recent Advances in Computational Optimization. In: Studies in Computational Intelligence; ed. S. Fidanova. Springer, Cham. – 2022. – V. 986. – P. 221-233.

83. Mikhov R., Myasnichenko V., Kirilov L., Sdobnyakov N., Matrenin P., Sokolov D., Fidanova S. On the problem of bimetallic nanostructures optimization: an extended two-stage Monte Carlo approach // Recent Advances in Computational Optimization. In: Studies in Computational Intelligence; ed. S. Fidanova. Springer, Cham. – 2022. – V. 986. – P.235-250.

84. Suliz K.V., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S., Nepsha N.I., Sdobnyakov N.Yu., Pervikov A.V. Control of cluster coalescence during formation of bimetallic nanoparticles and nanoalloys obtained via electric explosion of two wires // Advanced Powder Technology. – 2022. – V. 33. – I 3. – Art. № 103518. – 15 p.

85. Bogdanov S., Samsonov V., Sdobnyakov N., Myasnichenko V., Talyzin I., Savina K., Romanovski V., Kolosov A. Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core-shell nanostructures with binary Ni–Al nanoparticle quenching // Journal of Materials Science. – 2022. – V. 57. – I. 28. – P.13467-13480.

86. Непша Н.И., Веселов А.Д., Савина К.Г., Богданов С.С., Колосов А.Ю., Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю. Вариабельность структурных превращений в биметаллических наносплавах Cu-Ag // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022.

– Вып. 14. – С. 211-226.

87. Талызин И.В., Богданов С.С., Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Григорьев Р.Е., Первиков А.В., Мишаков И.В. Идентификация сложных наноструктур ядро-оболочка по радиальным распределениям локальной плотности компонентов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 307-320.

88. Вересов С.А., Савина К.Г., Веселов А.Д., Серов С.В., Колосов А.Ю., Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н. К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 371-382.

89. Колосов А.Ю., Митинев Е.С., Тактаров А.А., Мясниченко В.С., Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю. Закономерности структурных превращений в биметаллических наночастицах Pd-Pt // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 419-434.

90. Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Базулев А.Н., Непша Н.И., Ершов П.М., Сдобняков Н.Ю. Построение решеточной Монте-Карло модели послойного роста биметаллических наночастиц // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 468-478.

91. Савина К.Г., Галузин И.Р., Колосов А.Ю., Богданов С.С., Веселов А.Д., Сдобняков Н.Ю. О процессах сегрегации и стабильности биметаллических наночастиц Ni@Ag и Ag@Ni // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 499-511.

92. Myasnichenko V.S., Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Ershov P.M., Nepsha N.I., Veselov A.D., Veresov S.A., Mikhov R., Kirilov L. Adaptation of the Monte-Carlo method for modeling layer-by-layer growth of clusters and nanoalloys // St. Petersburg State Polytechnical University Journal. Physics and Mathematics. – 2023. – Vol. 16. – No. 1.1. – P. 225-230.

93. Мясниченко В.С., Ершов П.М., Вересов С.А., Базулев А.Н., Сдобняков Н.Ю. Размерный эффект и структурные превращения в тернарных наночастицах $Ti_x-Al_{96-x}-V_4$ // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 495-506.
94. Savina K., Grigoryev R., Myasnichenko V., Sokolov D., Bogdanov S., Kolosov A., Sdobnyakov N., Romanovski V., Samsonov V. Dealloying in Pt-based nanoalloys as a way to synthesize bimetallic nanoparticles: Atomistic simulations // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2023. – V. 34. – Art. no. 100977. – 7 p.
95. Колосов А.Ю., Савина К.Г., Вересов С.А., Серов С.В., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю. Сценарии структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах: атомистическое моделирование // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 432-443.
96. Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Базулев А.Н., Вересов С.А., Серов С.В. Комплексный подход к моделированию плавления и кристаллизации в пятикомпонентных металлических наночастицах: молекулярная динамика и метод Монте-Карло // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 589-601.

Свидетельства о регистрации программ на ЭВМ

1. Свидетельство № 2017615289 Российская Федерация. Программа моделирования термодинамических характеристик сложных наносистем: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2017612145; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.05.2017. – 1 с.
2. Свидетельство № 2017615290 Российская Федерация. Программа

моделирования термодинамических характеристик однородных нанокластеров: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2017612146; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.05.2017. – 1 с.

3. Свидетельство № 2017615319 Российская Федерация. Оболочка управления вычислительными процессами: свидетельство о государственной регистрации для ЭВМ / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов, А.С. Антонов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2017612141; заявл. 16.03.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 12.05.2017. – 1 с.

4. Свидетельство № 2017616448 Российская Федерация. Программа для расчета удельной избыточной свободной энергии линзы жидкости на твердом сферическом ядре / Н.Ю. Сдобняков, Д.А. Кульпин, А.Н. Базулев; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2017613407; заявл. 13.04.2017; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 7.06.2017. – 1 с.

5. Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – 1 с.

6. Свидетельство № 2021613406 Российская Федерация. NanoDiffusion / А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов, П.М. Ершов, С.С. Богданов, К.Р. Щербатых; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2021612618; заявл. 04.03.2021; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 09.03.2021. – 1 с.

7. Свидетельство № 2021613522 Российская Федерация. DihAngle /

А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов, А.Д. Веселов, С.С. Богданов, Е.М. Давыденкова; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2021612603; заявл. 04.03.2021; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 10.03.2021. – 1 с.

Монографии

1. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование. Монография. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2018. – 176 с.
2. Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Богданов С.С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – 168 с.
3. Богданов С.С., Сдобняков Н.Ю. Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2023. – 144 с.

Список цитируемой литературы:

1. **Rusanov, A.I.** Surface thermodynamics revisited / A.I. Rusanov // Surface Science Reports. – 2005. – V. 58. – I. 5-8. – P. 111-239.
2. **Самсонов, В.М.** Нанотермодинамика на примере металлических наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин и др. // Журнал физической химии. – 2023. – Т. 97. – № 8. – С. 1167-1177.
3. **Самсонов, В.М.** Прогнозирование сегрегации в бинарных металлических наночастицах: термодинамическое и атомистическое моделирование / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, А.Ю. Картошкин, М.В. Самсонов // Физика металлов и металловедение. – 2019. – Т. 120. – № 6. – С. 630-636.
4. **Шебзухова, М.А.** Межфазное натяжение на границе двух конденсированных фаз в бинарной системе с учетом наноразмерных эффектов / М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – № 6. – С. 788-791.
5. **Huang, R.** Tunable thermodynamic stability of Au–CuPt core–shell trimetallic nanoparticles by controlling the alloy composition: insights from atomistic simulations / R. Huang, G.-F. Shao, Y.-H. Wen, S.-G. Sun // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2014. – V. 16. – I. 41. – P. 22754-22761.
6. **Wang, C.** Facet-controlled synthesis of platinum-group-metal quaternary alloys: the case of nanocubes and {100} facets / C. Wang, Z. Huang, Y. Ding et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2023. – V. 145. – I. 4. – P. 2553-2560.
7. **Kazakov, A.M.** Effect of segregation on deformation behaviour of nanoscale CoCrCuFeNi high-entropy alloy / A.M. Kazakov, A.V. Yakhin, E.Z. Karimov et al. // Applied Sciences. – 2023. – V. 13. – I. 6. – Art. № 4013. – 12 p.
8. OVITO Open Visualization Tool. – Режим доступа: <https://www.ovito.org/windows-downloads/>. – 10.10.2023.
9. **Гафнер, Ю.Я.** Анализ процессов структурообразования малых кластеров серебра с целью применения их в плазмонике / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер,

Л.В. Редель // *Расплавы*. – 2019. – № 3. – С. 243-257.

10. **Полухин, В.А.** Формирование среднего порядка в металлических стеклах и дальнего в нанокристаллических сплавах с учетом характера связи и трансформации ближнего порядка расплава / В.А. Полухин, Э.Д. Курбанова, Н.А. Ватолин // *Расплавы*. – 2017. – № 5. – С. 337-363.

11. **Сергеев, Г.Б.** Нанохимия металлов / Г.Б. Сергеев // *Успехи химии*. – 2001. – Т. 70. – Вып. 10. – С. 915-933.

12. **Li, Y.** Emerging metal single-atom materials: from fundamentals to energy applications / Y. Li, Y. Zhou, C. Shang et al. // *Accounts of Materials Research*. – 2022. – V. 3. – I. 11. – P. 1160-1172.

13. **Kłębowski, B.** Applications of noble metal-based nanoparticles in medicine / B. Kłębowski, J. Depciuch, M. Parlińska-Wojtan, J. Baran // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2018. – V. 19. – I. 12. – Art. № 4031. – 17 p.

14. **Hitesh, C.** Green metallic nanoparticles: biosynthesis to applications / C. Hitesh, B. Shabana, S. Inderbir et al. // *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. – 2022. – V. 10. – Art. № 874742. – 29 p.

15. **Jacob, K.** Nanoparticles of molecular conductors and superconductors: Progress over the last ten years // K. Jacob, D. de Caro, C. Faulmann, L. Valade // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2020. – V. 2020. – I. 45. – P. 4237-4246.

16. **Noguez, C.** Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment / C. Noguez // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111. – I. 10. – P. 3806-3819.

17. **Matsui, I.** Nanoparticles for electronic device applications: a brief review / I. Matsui // *Journal of chemical engineering of Japan*. – 2005. – V. 38. – I. 8. – P. 535-546.

18. **Shnoudeh, A.J.** Characterization, and applications of metal nanoparticles synthesis / A.J. Shnoudeh, I. Hamad, R. W. Abdo et. al. // In book: *Advances in pharmaceutical product development and research, biomaterials and bionanotechnology*; ed. by R.K. Tekade. – London: Academic Press, 2019.

– Ch. 15. – P. 527-612.

19. **Гусев, А.И.** Нанокристаллические материалы методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 115 с.

20. **Гусев, А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.

21. **Суздаев, И.П.** Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.

22. **Родунер, Э.** Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. – М.: Техносфера, 2010. – 352 с.

23. **Yu, X.** The effects of the size of nanocrystalline materials on their thermodynamic and mechanical properties / X. Yu, Z. Zhan // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – V. 9. – P. 516-1-516-6.

24. **Vanithakumari S.C.** A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles / S.C. Vanithakumari, K.K. Nanda // *Physics Letter A*. – 2008. – V. 372. – I. 46. – P. 6930-6934.

25. **Samsonov, V.M.** Melting temperature and binding energy of metal nanoparticles: size dependences, interrelation between them, and some correlations with structural stability of nanoclusters / V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, K.K. Nebyvalova et al. // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2020. – V. 22. – Art. № 247. – 15 p.

26. **Юров, В.М.** Поверхностное натяжение твердых тел / В.М. Юров // *Вестник КарГУ. Серия «Физика»*. – 2007. – № 1 (45). – С. 23-29.

27. **Jurov, V.M.** Superficial tension of pure metals / V.M. Jurov // *Eurasian Physical Technical Physics*. – 2011. – V. 8. – I. 1 (15). – P. 10-14.

28. **Jamkhandea, P.G.** Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications / P.G. Jamkhandea, N.W. Ghuleb, A.H. Bamerc, M.G. Kalaskard // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. – 2019. – V. 53. – P. 101174-101200.

29. **Ullah, M.** Surfactant-assisted ball milling: a novel route to novel materials with

controlled nanostructure-a review / M. Ullah, M. Ali, S.B. Hamid // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2014. – V. 37. – I. 1. – P. 1-14.

30. **Светличный, В.А.** Синтез наночастиц металлов при лазерной абляции твердых тел в жидкостях наносекундным излучением 2-й гармоники Nd-YAG лазера / В.А. Светличный, Т.И. Изаак, О.В. Бабкина, А.В. Шабалина // *Известия вузов. Физика*. – 2009. – Т. 52. – № 12-2. – С. 110-115.

31. **Vanecht, E.** Stability of sputter-deposited gold nanoparticles in imidazolium ionic liquids / E. Vanecht, K. Binnemans, S. Patskovsky et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2012. – V. 14. – I. 16. – P. 5662-5671.

32. **Lachebi, I.** Morphological and optical properties of aluminum nanoparticles deposited by thermal evaporation on heated substrates / I. Lachebi, A. Fedala, T. Djenizian et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – V. 343. – P. 160-165.

33. **Gingery, D.** Formation of gold nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes by thermal evaporation / D. Gingery, P. Bühlmann // *Carbon*. – 2008. – V. 46. – I. 14. – P. 1966-1972.

34. **Назаренко, О.Б.** Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / О.Б. Назаренко. – Томск: Изд-во ТПУ, 2005. – 148 с.

35. **Назаренко, О.Б.** Процессы получения нанодисперсных тугоплавких неметаллических соединений и металлов методом электрического взрыва проводников: дисс. ... д-ра техн. наук: 05.17.08, 05.17.11 / Ольга Брониславовна Назаренко. – Томск: ТПУ, 2006. – 288 с.

36. **Gusev, A.I.** Nanocrystalline materials / A.I. Gusev, A.A. Rempel. – Cambridge: Cambridge International Science Publishing, 2004. – 351 p.

37. **Maicu, M.** Synthesis and deposition of metal nanoparticles by gas condensation process / M. Maicu, R. Schmittgens, D. Hecker et al. // *Journal of Vacuum Science & Technology A*. – 2014. – V. 32. – I. 2. – P. 02B113-1-02B113-9.

38. **Patelli, N.** One-step synthesis of metal/oxide nanocomposites by gas phase condensation // N. Patelli, A. Migliori, V. Morandi, L. Pasquini // *Nanomaterials*.

– 2019. – V. 9. – I. 2. – Art. № 219. – 15 p.

39. **Пушкарь, М.Ю.** Молекулярно-динамическое моделирование процесса роста наноструктур из атомного пучка: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Максим Юрьевич Пушкарь. – Тверь: ТвГУ, 2006. – 130 с.

40. **Бембель, А.Г.** Молекулярно-динамическое исследование закономерностей и механизмов конденсационного роста островковых пленок / А.Г. Бембель, В.М. Самсонов, М.Ю. Пушкарь // Известия РАН. Серия Физическая. – 2009. – Т. 73. – № 8. – С. 1203-1205.

41. **Пушкарь, М.Ю.** Сравнительное молекулярно-динамическое исследование процессов эпитаксиального роста методом молекулярно-лучевой эпитаксии из атомного пучка и кристаллизации наночастиц / М.Ю. Пушкарь, В.В. Дронников // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2005. – № 2. – С. 169-175.

42. **Иванов, Д.В.** Моделирование процесса формирования фрактальных металлических пленок / Д.В. Иванов, С.А. Васильев, Н.Ю. Сдобняков и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 424-437.

43. **Liu, Z.** Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells / Z. Liu, L.M. Gan, L. Hong et al. // Journal of Power Sources. – 2005. – V. 139. – I. 1-2. – P. 73-78.

44. **Peng, S.** A facile synthesis of monodisperse Au nanoparticles and their catalysis of CO oxidation / S. Peng, Y. Lee, C. Wang et al. // Nano Research. – 2008. – V. 1. – I. 3. – P. 229-234.

45. **Otnes, G.** Towards high efficiency nanowire solar cells / G. Otnes, M.T. Borgström // NanoToday. – 2017. – V. 12. – P. 31-45.

46. **Sannicolo, T.** Metallic nanowire-based transparent electrodes for next generation flexible devices: a review / T. Sannicolo, M. Lagrange, A. Cabos, et al. // Small. – 2016. – V. 12. – I. 44. – P. 6052-6075.

47. **Luo, M.** Towards flexible transparent electrodes based on carbon and metallic materials / M. Luo, Y. Liu, W. Huang et al. // Micromachines. – 2017. – V. 8. – I. 1.

– Art. № 12. – 16 p.

48. **Yao, Y.** Synthesis of air-sinterable copper nanoparticles for die-attachment / Y. Yao, L. Xu, P. Zhu et al. // 22nd International Conference on Electronic Packaging Technology, 14-17 September 2021, Xiamen, China. – 2021. – P. 1-4.

49. **Zhang, Y.** Reconstructing more sinterable surfaces for copper nanoparticles to form high-strength Cu-Cu joints in air atmosphere / Y. Zhang, C. Wang, Y. Yao et al. // 72nd Electronic Components and Technology Conference, 31 May - 03 June 2022, San Diego, CA, USA. – 2022. – P. 1668-1673.

50. **Singhal, S.** Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties / S. Singhal, J. Kaur, T. Namgyal, R. Sharma // Physica B: Condensed Matter. – 2012. – V.407. – I. 8. – P. 1223-1226.

51. **Chen, K.J.** The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles / K.J. Chen, T.H. Fang, F.Y. Hung et al. // Applied Surface Science. – 2008. – V. 254. – I. 18. – P. 5791-5795.

52. **Park, B.H.** Ex-solution of Ni nanoparticles in a $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ alternative anode for solid oxide fuel cell / B.H. Park, G.M. Choi // Solid State Ionics. – 2014. – V. 262. – P. 345-348.

53. **Beach, D.B.** Solid-state combustion of metallic nanoparticles: new possibilities for an alternative energy Carrier / D.B. Beach, A.J. Rondinone, B.G. Sumpter et al. // Journal of Energy Resources Technology. – 2007. – V. 129. – I. 1. – P. 29-32.

54. **Zhang, X.-F.** Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches / X.-F. Zhang, Zh.-G. Liu, W. Shen, S. Gurunathan // International Journal of Molecular Sciences. – 2016. – V. 17. – I. 9. – Art. № 1534. – 34 p.

55. **Li, C.** Plasmonics yields efficient electron transport via assembly of shell-insulated Au nanoparticles / C. Li, D. Cahen, P. Wang et al. // iScience. – 2018. – V. 8. – P. 213-221.

56. **Singh Sekhon, J.** Refractive index sensitivity analysis of Ag, Au, and Cu nanoparticles / J. Singh Sekhon, S. Verma // Plasmonics. – 2011. – V. 6. – I. 2. – P. 311-317.

57. **Андриевский, Р.А.** Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 192 с.
58. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов. – Тверь: Изд-во ТвГУ, 2021. – 168 с.
59. **Колосов, А.Ю.** Изучение механизма и условий коалесценции наночастиц металлов различной геометрии / А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков и др. // Известия КБГУ. – 2017. – Т. VII. – № 3. С. 62-70.
60. **Колосов, А.Ю.** О закономерностях формирования моно- и биметаллических наночастиц в процессе коалесценции / А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко, С.С. Богданов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 359-367.
61. **Самсонов, В.М.** О механизмах коалесценции наночастиц и спекания твердых наночастиц // В.М. Самсонов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, М.И. Алымов // Доклады Академии наук. – 2019. – Т. 489. – № 5. – С. 465-468.
62. **Самсонов, В.М.** О механизмах коалесценции наночастиц и спекания твердых наночастиц / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, М.И. Алымов // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82. – № 5. – С. 618-629.
63. **Grammatikopoulos, P.** Computational modeling of nanoparticle coalescence / P. Grammatikopoulos, M. Sowwan, J. Kioseoglou // Advanced Theory and Simulations. – 2019. – V. 2. – I. 6. – P. 1900013-1-1900013-26.
64. **Chen, G.** Molecular dynamics simulation of the coalescence and melting process of Au and Cu nano-clusters / G. Chen, C.J. Wang, P. Zhang // International Journal of Modern Physics B. – 2018. – V. 32. – № 6. – P. 1850061-1-1850061-12.
65. **Sdobnyakov, N.Yu.** Gupta multiparticle potential study of the hysteresis of the melting and solidification of gold nanoclusters / N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov, V.M. Samsonov, P.V. Komarov // Russian Metallurgy (Metally). – 2012. – №. 3. – P. 209-214.

66. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Изд-во ТвГУ, 2018. – 176 с.
67. **Самсонов, В.М.** О фазовых переходах первого рода в кластерах никеля / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, О.В. Шакуло // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2011. – Вып. 13. – С. 82-93.
68. **Губанов, П.Ю.** Кинетика коалесценции в твердых растворах: роль различных механизмов роста зерна: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Павел Юрьевич Губанов. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2007. – 100 с.
69. **Palasantzas, G.** Coalescence aspects of cobalt nanoparticles during in situ high-temperature annealing / G. Palasantzas, T. Vystavel, S.A. Koch, J.Th.M. De Hosson // Journal of applied physics. – 2006. – V. 99. – I. 2. – P. 024307-1-024307-5.
70. **Arcidiacono, N.R.** On the coalescence of gold nanoparticles / N.R. Arcidiacono, S. Bieri, D. Poulikakos, C.P. Grigoropoulos // Science Direct International Journal of Multiphase Flow. – 2004. – V. 30. – I. 7-8. – P. 979-994.
71. **Дзидзигури, Э.Л.** Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием / Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, В.В. Ленина, Е.Н. Сидорова // Перспективные материалы. – 2000. – № 6. – С. 87-92.
72. **Чаусов, Ф.Ф.** Коалесценция и предельный размер кристаллов карбоната кальция в водном растворе в присутствии нитрилотриметилфосфоната кальция / Ф.Ф. Чаусов, Р.М. Закирова, С.П. Кузькина // Химия и химическая технология. – 2008. – Т. 51. – Вып. 6. – С. 56-60.
73. **Сдобняков, Н.Ю.** Зависимость минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Межвузовский сборник научных трудов «Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел и

деталей технологического и энергетического оборудования». – Тверь: ТГТУ, 2008. – Вып. 1. – С. 32-34.

74. **Сдобняков, Н.Ю.** Об оценке температурной зависимости минимального размера наночастиц металлов при спонтанной коалесценции / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2009. – Вып. 5. – С. 78-90.

75. **Сдобняков, Н.Ю.** Зависимость минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, Д.А. Кульпин, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.Н. Соколов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – № 10. – С. 86-89.

76. **Toshima, N.** Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications / N. Toshima, T. Yonezawa // New Journal of Chemistry. – 1998. – V. 22. – I. 11. – P. 1179-1201.

77. **Андриевский, Р.А.** Термическая стабильность консолидированных металлических наноматериалов / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – Вып. 4. – С. 365-375.

78. **Pellicer, E.** Grain boundary segregation and interdiffusion effects in the nickel-copper alloys: an effective means to improve the thermal stability of nanocrystalline nickel / E. Pellicer, A. Varea, K.M. Sivaraman et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2011. – V. 3. – I. 7. – P. 2265-2274.

79. **Sato, K.** Surface-segregation-induced phase separation in epitaxial Au/Co nanoparticles: Formation and stability of core-shell structures / K. Sato, Y. Matsushima, T.J. Konno // AIP Advances. – 2017. – V. 7. – I. 6. – P. 065309-1-065309-6.

80. **Samsonov, V.M.** Surface segregation in binary Cu–Ni and Au–Co nanoalloys and the core–shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev // Applied Nanoscience. – 2019. – V. 9. – I. 1. – P.119-133.

81. **Eom, N.** General trends in core–shell preferences for bimetallic

- nanoparticles / N. Eom, M.E. Messing, J. Johansson, K. Deppert // ACS Nano. – 2021. – V. 15. – I. 5. – P. 8883-8895.
82. **Sharma, G.** Revolution from monometallic to trimetallic nanoparticle composites, various synthesis methods and their applications: A review / G. Sharma, D. Kumar, A. Kumar et al. // Materials Science and Engineering: C. – 2017. – V. 71. – P. 1216-1230.
83. **Liao, H.** Surface segregation in bimetallic nanoparticles: a critical issue in electrocatalyst engineering / H. Liao, A. Fisher, Z.J. Xu // Small. – 2015. – V. 11. – I. 27. – P. 3221-3246.
84. **Rick, J.** Biosensors incorporating bimetallic nanoparticles / J. Rick, M.C. Tsai, B.J. Hwang // Nanomaterials (Basel). – 2015. – V. 6. – I. 1. – Art. № 5. – 30 p.
85. **Kovalenko, V.** Investigation of characteristics of double Ni–Co and ternary Ni–Co–Al layered hydroxides for supercapacitor application / V. Kovalenko, V. Kotok // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. – 2019. – V. 2. – № 6. – P. 58-66.
86. **Tramontina, D.R.** Probing radiation resistance in simulated metallic core–shell nanoparticles / D.R. Tramontina, O.R. Deluigi, R. Pinzón et al. // Computational Materials Science. – 2023. – V. 227. – Art. № 112304.
87. **El-Toni, A.M.** Design, synthesis and applications of core–shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures / A.M. El-Toni, M.A. Habila, J.P. Labis et al. // Nanoscale. – 2016. – V. 8. – I. 5. – P. 2510-2531.
88. **Poochai, C.** The influence of copper in dealloyed binary platinum–copper electrocatalysts on methanol electrooxidation catalytic activities / C. Poochai, W. Veerasai, E. Somsook, S. Dangtip // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – V. 163. – P. 317-330.
89. **Sdobnyakov, N.Yu.** Computer simulation of dealloying in Cu–Pt nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, A.Yu. Kolosov et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1658. – Art. № 012048. – 6 p.
90. **Savina, K.** Dealloying in Pt-based nanoalloys as a way to synthesize

bimetallic nanoparticles: Atomistic simulations / K. Savina, R. Grigoryev, V. Myasnichenko et al. // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2023. – V. 34. – Art. no. 100977. – 7 p.

91. **Мясниченко, В.С.** Компьютерные модели процесса избирательной коррозии бинарных металлических наночастиц / В.С. Мясниченко, В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –2019. – Вып. 11. – С. 487-499.

92. **Thongthai, K.** Ag/Au/Pt trimetallic nanoparticles with defects: preparation, characterization, and electrocatalytic activity in methanol oxidation / K. Thongthai, P. Pakawanit, N. Chanlek et al. // Nanotechnology. – 2017. – V. 28. – № 37. – Art. № 375602. – 11 p.

93. **Qiao, P.** Sub-10 nm Au-Pt-Pd alloy trimetallic nanoparticles with a high oxidation-resistant property as efficient and durable VOC oxidation catalysts / P. Qiao, S. Xu, D. Zhang et al // Chemical Communications. – 2014. – V. 50. – I. 79. – P. 11713-11716.

94. **Kang, S.W.** One-pot synthesis of trimetallic Au@PdPt coreshell nanoparticles with high catalytic performance / S.W. Kang, Y.W. Lee, Y. Park et al. // ACS Nano. – 2013. – V. 7. – I. 9. – P. 7945-7955.

95. **Ye, X.** One-pot synthesized Cu/Au/Pt trimetallic nanoparticles with enhanced catalytic and plasmonic properties as a universal platform for biosensing and cancer theranostics / X. Ye, X. He, Y. Lei et al. // Chemical Communications. – 2019. – V. 55. – I. 16. – P. 2321-2324.

96. **Kim, Y.J.** Solid-state conversion chemistry of multicomponent nanocrystals cast in a hollow silica nanosphere: morphologycontrolled syntheses of hybrid nanocrystals / Y.J. Kim, J.K. Choi, D.-G. Lee et al. // ACS Nano. – 2015. – V. 9. – I. 11. – P. 10719-10728.

97. **Koo, W.-T.** The design and science of polyelemental nanoparticles / W.-T. Koo, J.E. Millstone, P.S. Weiss, Il-DooKim // ACS Nano. – 2020. – V. 14. – I. 6. – P. 6407-6413.

98. **Mao, A.** Plasma arc discharge synthesis of multicomponent Co-Cr-Cu-Fe-Ni nanoparticles / A. Mao, H. Xiang, X. Ran et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 775. – P. 1177-1183
99. **Kumar, N.** Preparation of nanocrystalline high-entropy alloys via cryomilling of cast ingots / N. Kumar, C.S. Tiwary, K. Biswas // *Journal of Materials Science*. – 2018. – V. 53. – I. 19. – P. 13411-13423.
100. **Niu, B.** Sol-gel autocombustion synthesis of nanocrystalline high-entropy alloys / B. Niu, F. Zhang, H. Ping et al. // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – Art. № 3421. – 7 p.
101. **Löffler, T.** Toward a paradigm shift in electrocatalysis using complex solid solution nanoparticles / T. Löffler, A. Savan, A. Garzón-Manjón et al. // *ACS Energy Letters*. – 2019. – V. 4. – I. 5. – P. 1206-1214.
102. **Yang, Y.** Aerosol synthesis of high entropy alloy nanoparticles / Y. Yang, B. Song, X. Ke et al. // *Langmuir*. – 2020. – V. 36. – I. 8. – P. 1985-1992.
103. **Park, J.H.** Electrochemical synthesis of multimetallic nanoparticles and their application in alkaline oxygen reduction catalysis / J.H. Park, H.S. Ahn // *Applied Surface Science*. – 2020. – V. 504. – Art. № 144517. – 7 p.
104. **Lin, Z.** Rapid synthesis of metallic and alloy micro/nanoparticles by laser ablation towards water / Z. Lin, J. Yue, L. Liang et al. // *Applied Surface Science*. – 2020. – V. 504. – I. 28. – Art. № 144461. – 8 p.
105. **Yao, Y.** Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles / Y. Yao, Z. Huang, P. Xie et al. // *Science*. – 2018. – V. 359. – I. 6383. – P. 1489-1494.
106. **Викарчук, А.А.** Пентагональные кристаллы меди: многообразие форм роста и особенности внутреннего строения / А.А. Викарчук, А.П. Воленко // *Физика твердого тела*. – 2005. – Т. 47. – Вып. 2. – С. 339-344.
107. **Pietrobon, B.** Synthesis of size-controlled faceted pentagonal silver nanorods with tunable plasmonic properties and self-assembly of these nanorods / B. Pietrobon, M. McEachran, V. Kitaev // *ACS Nano*. – 2009. – V. 3. – I. 1.

– P. 21-26.

108. **Антонов, А.С.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 23.03.2018; утв. 13.08.2018 / Александр Сергеевич Антонов. – Тверь: ТвГУ, 2018. – 198 с.

109. **Сдобняков, Н.Ю.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. – Тверь: ТвГУ, 2019. – 168 с.

110. **Ivanov, D.V.** Determination of the fractal size of titanium films at different scales / D.V. Ivanov, A.S. Antonov, E.M. Semenova et al. // Journal of Physics: Conference Series. VIII International Conference «Functional Nanomaterials and High-Purity Substances FNM (2020)». – 2021. – V. 1758. – P. 012013-1-012013-

111. **Антонов, А.С.** Исследование фрактальных свойств наноразмерных пленок золота, серебра и меди: атомно-силовая и туннельная микроскопия / А.С. Антонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.В. Иванов и др. // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 473-486.

112. **Иванов, Д.В.** Различные схемы получения фрактального рельефа наноразмерных пленок платины / Д.В. Иванов, А.С. Антонов, Е.М. Семенова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 156-165.

113. **Soh, H.T.** Scanning probe lithography / H.T. Soh, K.W. Guarini, C.F. Quate. – Dordrecht: Kluwer Academic/Plenum Publ., 2001. – 224 p.

114. **Makarov, S.V.** Nanoscale generation of white light for ultrabroadband nanospectroscopy / S.V. Makarov, I.S. Sinev, V.A. Milichko et al. // Nano Letters. – 2018. V. 18. – I. 1. – P. 535-539.

115. **Штанский, Д.В.** Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях / Д.В. Штанский // Российский химический журнал. – 2002. – Т. XLVI. – № 5. – С. 81-89.

116. **Liu, Y.** In situ transmission electron microscopy investigation of melting/evaporation kinetics in anisotropic gold nanoparticles / Y. Liu, H. Yuan,

- H. Wang, Z. Wang // *Materials* (Basel). – 2021. – V. 14. – I. 23. – Art. № 7332. – 9 p.
117. **Gunawan, L.** Specific heat, melting, crystallization, and oxidation of zinc nanoparticles and their transmission electron microscopy studies / L. Gunawan, G.P. Johari // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – I. 51. – P. 20159-20166.
118. **Синдо, Д.** Аналитическая просвечивающая электронная микроскопия / Д. Синдо, Т. Оикава. – М.: Техносфер», 2006. – 256 с.
119. **Kryshtal, A.** Direct imaging of surface melting on a single Sn nanoparticle / A. Kryshtal, S. Bogatyrenko, O. Khshanovska // *Nano Letters*. – 2023. – V. 23. – I. 14. – P. 6354–6359.
120. **Романовский, В.И.** Одностадийный синтез полиметаллических наночастиц в воздушной среде / В.И. Романовский, А.А. Хорт, К.Б. Подболотов и др. // *Известия высших учебных заведений. Серия «Химия и химическая технология»*. – 2018. – № 9-10. – С. 42-47.
121. **Suliz, K.V.** Control of cluster coalescence during formation of bimetallic nanoparticles and nanoalloys obtained via electric explosion of two wires / K.V. Suliz, A.Yu. Kolosov, V.S. Myasnichenko et al. // *Advanced Powder Technology*. – 2022. – V. 33. – I 3. – Art. № 103518. – 15 p.
122. **Langlois, C.** HAADF-STEM imaging of CuAg core-shell nanoparticles / C. Langlois, Z.W. Wang, D. Pearmain et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2009. – V. 241. – Art. № 012043. – 4 p.
123. **Herzing, A.A.** Energy dispersive X-ray spectroscopy of bimetallic nanoparticles in an aberration corrected scanning transmission electron microscope / A.A. Herzing, M. Watanabe, J.K. Edwards et al. // *Faraday Discussions*. – 2008. – V. 138. – P. 337-351.
124. **Davari, S.A.** Rapid elemental composition analysis of intermetallic ternary nanoalloys using calibration-free quantitative laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) / S.A. Davari, S. Hu, E.L. Ribeiro, D. Mukherjee // *MRS Advances*. – 2017. – V. 2. – I. 55. – P. 3371-3376.

125. **Талызин, И.В.** Идентификация сложных наноструктур ядро-оболочка по радиальным распределениям локальной плотности компонентов / И.В. Талызин, С.С. Богданов, В.М. Самсонов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 307-320.
126. **Sdobnyakov, N.** Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles / N. Sdobnyakov, A. Khort, V. Myasnichenko et al. // Computational Materials Science. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936. – 12 p.
127. **Ремпель, А.А.** Материалы и методы нанотехнологий / А.А. Ремпель, А.А. Валеева. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. – 136 с.
128. **Гмошинский, И.В.** Наноматериалы и нанотехнологии: методы анализа и контроля / И.В. Гмошинский, С.А. Хотимченко, В.О. Попов и др. // Успехи химии. – 2013. – Т. 82. – Вып. 1. – С. 48-76.
129. **Zhang, X.** Detection methods of nanoparticles synthesized by gas-phase method: a review / X. Zhang, X. Zhao, H. Li et al. // Frontiers in Chemistry. – 2022. – V. 10. – Art. № 845363. – 11 p.
130. **Сдобняков, Н.Ю.** Размер металлических наночастиц как фактор их стабильности / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 576-583.
131. **Сдобняков, Н.Ю.** Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц и проблема их термодинамической устойчивости: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 16.10.03: утв. 16.01.04 / Николай Юрьевич Сдобняков. – Тверь: ТвГУ, 2003. – 217 с.
132. **Samsonov, V.M.** A Thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Central European Journal of Physics. – 2003. – V. 1. – I. 2. – P. 344-354.
133. **Samsonov, V.M.** On thermodynamic stability conditions for nanosized particles / Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N. // Surface Science.

– 2003. - V. 532-535. – P. 526-530.

134. **Андриевский, Р.А.** Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы / Р.А. Андриевский. – 3-е изд. (эл.). – М.: Лаборатория знаний, 2017. – 255 с.

135. **Андриевский, Р.А.** Термическая стабильность наноматериалов / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – Вып. 10. – С. 967-981.

136. **Андриевский, Р.А.** Синтез и свойства пленок фаз внедрения / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 1997. – Т. 66. – Вып. 1. – С. 57-77.

137. **Русанов, А.И.** Термодинамика поверхностных явлений / А.И. Русанов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1960. – 181 с.

138. **Samsonov, V.M.** Surface tension in small droplets and nanocrystals / V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, N.Yu. Sdobnyakov // Journal of Physical Chemistry. – 2003. – V. 77. – Suppl. 1. – P. 158-161.

139. **Bogdanov, S.** Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core-shell nanostructures with binary Ni–Al nanoparticle quenching / S. Bogdanov, V. Samsonov, N. Sdobnyakov et al. // Journal of Materials Science. – 2022. – V. 57. – I. 28. – P.13467-13480.

140. **Мясниченко, В.С.** Влияние внешнего давления на температуру фазовых переходов в биметаллических серебросодержащих наночастицах / В.С. Мясниченко, В.В. Кулагин, Д.Н. Соколов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 259-265.

141. **Самсонов, В.М.** О влиянии скоростей нагрева и охлаждения на плавление и кристаллизацию металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, М.В. Самсонов Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 6. – С. 149-152.

142. **Ferrando, R.** Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles / R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston // Chemical Reviews. – 2008. – V. 108. – I. 3. – P. 845-910.

143. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в

моно- и биметаллических наносистемах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 25.12.2020; утв. 04.06.2021 / Андрей Юрьевич Колосов. – Тверь: ТвГУ, 2020. – 200 с.

144. **Rodríguez-López, J.L.** Size effect and shape stability of nanoparticles / J.L. Rodríguez-López, J.M. Montejano-Carrizales, J.P. Palomares-Báez et al. // Key Engineering Materials. – 2010. – V. 444. – P. 47-68.

145. **Карькина, Л.Е.** Фасетирование наночастиц ГЦК-металлов. результаты МД-моделирования / Л.Е. Карькина, И.Н. Карькин, Ю.Н. Горностырев // Физика металлов и металловедение. – 2010. – Т. 109. – № 3. – С. 227-236.

146. **Chen, X.** Shape stability of metallic nanoplates: a molecular dynamics study / X. Chen, R. Huang, T.-M. Shih, Y.-H. Wen // Nanoscale Research Letters. – 2019. – V. 14. – Art. № 357. – 9 p.

147. **El Koraychy, E.Y.** Growth mechanisms from tetrahedral seeds to multiply twinned Au nanoparticles revealed by atomistic simulations / E.Y. El Koraychy, C. Roncaglia, D. Nelli et al. // Nanoscale Horizons. – 2022. – V. 7. – I. 8. – P. 883-889.

148. **Самсонов, В.М.** О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2021. – Т. 85. – № 9. – С. 1239-1244.

149. **Kumar, S.** Structural evolution of iron-copper (Fe-Cu) bimetallic Janus nanoparticle during solidification: an atomistic investigation / S. Kumar // The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – V. 124. – I. 1. – P. 1053-1063.

150. **Huang, R.** Diverse melting modes and structural collapse of hollow bimetallic core-shell nanoparticles: a perspective from molecular dynamics simulations / R. Huang, G.-F. Shao, X.-M. Zeng, Y.-H. Wen // Scientific Reports. – 2014. – V. 4. – Art. № 7051. – 7 p.

151. **Chushak, Y.** Molecular dynamics simulations of the freezing of gold nanoparticles / Y. Chushak, L.S. Bartell // The European Physical Journal D. – 2001. – V. 16. – I. 1-3. – P. 43-46.

152. **Iijima, S.** Structural instability of ultrafine particles of metals / S. Iijima, T. Ichihashi // *Physical Review Letters*. – 1986. – V. 56. – I. 6. – P. 616-619.
153. **Sugano, S.** What are microclusters? / S. Sugano, H. Koizumi // In: *Microcluster Physics*. Springer Series in Materials Science. – V. 20. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1998, pp. 1-15.
154. **Moriarty, P.** Nanostructured materials / P. Moriarty // *Reports on Progress in Physics*. – 2001. – V. 64. – № 3. – P. 297-381.
155. **Kofman, R.** Melting of clusters approaching 0D / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereah, A. Stella // *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*. – 1999. – V. 9. – I. 1. – P. 441-444.
156. **Gould, A.L.** Understanding the thermal stability of silver nanoparticles embedded in a-Si / A.L. Gould, S. Kadkhodazadeh, J.B. Wagner et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – V. 119. – I. 41. P. 23767-23773.
157. **Kalishyn, Ye.Yu.** Synthesis and thermal stability of palladium nanoparticles supported on γ -Al₂O₃ / Ye.Yu. Kalishyn, V.V. Ordynskiy, M.V. Ishchenko et al. // *Current Nanomaterials*. – 2020. – V. 5. – I. 1. – P. 79-90.
158. **Tang, L.** Electrochemical stability of elemental metal nanoparticles / L. Tang, X. Li, R.C. Cammarata et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132. – I. 33. – P. 11722-1172.
159. **Карькин, И.Н.** Влияние химического взаимодействия на устойчивость металлических кластеров ГЦК-металлов / И.Н. Карькин, Л.Е. Карькина, Ю.Н. Горностырев // *Физика металлов и металловедение*. – 2008. – Т. 106. – № 3. – С. 270-275.
160. **Dobbrow, C.** Improvement of the oxidation stability of cobalt nanoparticles / C. Dobbrow, A.M. Schmidt // *Journal of Nanotechnology*. – 2012. – V. 3 – P. 75-81.
161. **Cao, X.** Abnormal thermal stability of sub-10 nm Au nanoparticles and their high catalytic activity / X. Cao, J. Zhou, H. Wang et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2019. – V. 7. – I. 18. –P. 10980-10987.
162. **Mayoral, A.** Nanoparticle stability from the nano to the meso interval /

- A. Mayoral, H. Barron, R. Estrada-Salas et al. // *Nanoscale*. – 2010. – V. 2. – I. 3. – P. 335-342.
163. **Phan, H.T.** What does nanoparticle stability mean? / H.T. Phan, A.J. Haes // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – V. 123. – I. 27. – P. 16495-16507.
154. **Петров, Ю.И.** Физика малых частиц / Ю.И. Петров – М.: Наука, 1982. – 359 с.
165. **Belonoshko, A.B.** Quasi-Ab Initio molecular dynamic study of Fe melting / A.B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 84. – I. 16. – P. 3638-3641.
166. **Belonoshko, A.B.** Quasi ab initio molecular dynamic study of Cu melting / A.B. Belonoshko, R. Ahuja, O. Eriksson, B. Johansson // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61. – I. 6. – P. 3838-3844.
167. **Бандин, А.Е.** Влияние размера и формы наночастиц металлов на их температуру плавления в различных матрицах конденсированного состояния: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Антон Евгеньевич Бандин. – Барнаул: Алт. гос. техн. ун-т, 2013. – 114 с.
168. **Степанов, А.Л.** Плавление наночастиц серебра в матрице стекла при лазерном отжиге / А.Л. Степанов, В.Ф. Валеев, В.И. Нуждин и др. // *Письма в Журнал технической физики*. – 2008. – Т. 34. – Вып. 23. – С. 39-46.
169. **Сторожев, В.Б.** Численное моделирование процесса плавления наночастицы металла, заключенной в матрицу / В.Б. Сторожев // *Коллоидный журнал*. – 2010. – Т. 72. – № 6. – С. 830-838.
170. **Poletaev, G.M.** Melting temperature of Ti and TiAl nanoparticles in vacuum and in Al matrix depending on their diameter: molecular dynamics study / G.M. Poletaev, A.A. Sitnikov, V.Yu. Filimonov // *Letters on Materials*. – 2021. – V. 11. – № 2 (42). – P. 204-208
171. **Brown, D.** A molecular dynamics study of a model nanoparticle embedded in a polymer matrix / D. Brown, P. Mélé, S. Marceau, N.D. Albérola // *Macromolecules*. – 2003. – V. 36. – I. 4. – P. 1395-1406.
172. **Fantoni, A.** A simulation study of surface plasmons in metallic nanoparticles:

dependence on the properties of an embedding a-Si:H matrix / A. Fantoni, M. Fernandes, Yu. Vygranenko et al. // *Physica Status Solidi*. – 2017. – V. 215. – I. 3. – Art. № 1700487. – 7 p.

173. **Qi, Y.** Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Çağın, W.L. Johnson, W.A. Goddard III // *The Journal of Chemical Physics*. – 2001. – V. 115. – I. 1. – P. 385-394.

174. **Polak, W.** Size dependence of freezing temperature and structure instability in simulated Lennard-Jones clusters / W. Polak // *The European Physical Journal D*. – 2006. – V. 40. – I. 2. – P. 231-242.

175. **Lewis, L.J.** Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters / L.J. Lewis, P. Jensen, J.-L. Barrat // *Physical Review B*. – 1997. – V. 56. – I. 4. – P. 2248-2257.

176. **Соколов, Д.Н.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Денис Николаевич Соколов. – Тверь: ТвГУ, 2016. – 239 с.

177. **Бембель, А.Г.** Молекулярно-динамическое моделирование структурных и фазовых превращений в свободных нанокластерах и наночастицах на поверхности твердого тела: дисс. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Алексей Глебович Бембель. – Тверь: ТвГУ, 2012. – 175 с.

178. **Васильев, С.А.** Молекулярно-динамическое моделирование термоиндуцированных структурных превращений в наночастицах металлов подгруппы меди: дисс. ... канд. физ.-мат. наук : 1.3.8. / Сергей Александрович Васильев. – Тверь: ТвГУ, 2021. – 110 с.

179. **Талызин, И.В.** Молекулярно-динамическое исследование термодинамических и кинетических аспектов плавления и кристаллизации металлических наночастиц: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 02.00.04 / Игорь Владимирович Талызин. – Тверь: ТвГУ, 2019. – 148 с.

180. **Самсонов, В.М.** О влиянии скоростей нагрева и охлаждения на

плавление и кристаллизацию металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, М.В. Самсонов // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 6. – С. 149-152.

181. **Самсонов, В.М.** Сравнительное молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации нанокластеров никеля и золота / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, О.В. Шакуло, С.А. Васильев // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – № 4. – С. 641-647.

182. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое исследование размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, А.Г. Бембель и др. // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – Вып. 12. – С. 2289-2292.

183. **Гафнер, Ю.Я.** Возможные механизмы роста теплоемкости в наноструктурированных металлах / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, И.С. Замулин, и др. // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 10. – С. 2026-2034.

184. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер и др. // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 563-569.

185. **Головенько, Ж.В.** Анализ особенностей формирования структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Жанна Викторовна Головенько. – Абакан: Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова, 2012. – 125 с.

186. **Гафнер, С.Л.** Моделирование методом молекулярной динамики процессов структурообразования нанокластеров никеля и меди в рамках потенциала сильной связи: дисс. ... док. физ.-матю наук : 01.04.07 / Светлана Леонидовна Гафнер. – Барнаул: Алт. гос. техн. ун-т, 2011. – 344 с.

187. **Chepkasov, I.V.** Changing of the shape and structure of Cu nanoclusters generated from a gas phase: md simulations / I.V. Chepkasov, Y.Y. Gafner, S.L. Gafner // Journal of Aerosol Science. – 2016. – V. 91. – P. 33-42.

188. **Чепкасов, И.В.** Конденсация наночастиц Cu из газовой фазы / И.В. Чепкасов, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, С.П. Бардаханов // Физика

металлов и металловедение. – 2016. – Т. 117. – № 10. – С. 1037-1047.

189. **Гафнер, Ю.Я.** Использование фазовых переходов в нанокластерах Ni и Cu при процессах записи информации / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2015. – Т. 79. – № 6. – С. 864-866.

190. **Гафнер, Ю.Я.** Влияние разупорядоченности на структуру малых кластеров алюминия в процессе термической обработки / Ю.Я. Гафнер, В.С. Байдышев, С.Л. Гафнер // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 1. – С. 176-184.

191. **Байдышев, В.С.** Формирование структур в нанокompактированном алюминии в процессе термической обработки / В.С. Байдышев, Ю.Я. Гафнер // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2014. – Т. 11. – № 3. – С. 326-333.

192. **Головенько, Ж.В.** Термическая стабильность структуры в малых кластерах золота / Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель // Физика металлов и металловедение. – 2013. – Т. 114. – № 12. – С. 1121.

193. **Замулин, И.С.** Особенности термостабильности в нанокластерах металлов платиновой группы / И.С. Замулин, М.Д. Старостенков // Наноматериалы и наноструктуры - XXI век. – 2015. – Т. 6. – № 4. – С. 7-11.

194. **Замулин, И.С.** Анализ компьютерного моделирования некоторых физических свойств нанокластеров Pt и Pd с исследованием методом молекулярной динамики / И.С. Замулин, М.Д. Старостенков // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2015. – Т. 15. – № 1. – С. 85-87.

195. **Замулин, И.С.** Исследование термической стабильности в нанокластерах некоторых металлах платиновой группы / И.С. Замулин, М.Д. Старостенков // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2015. – Т. 15. – № 1. – С. 110-113.

196. **Aish, M.M.** Modeling and simulation of Ni nanofilm using Morse pair potential / M.M. Aish, M.D. Starostenkov // Materials Physics and Mechanics.

– 2015. – V. 24. – I. 2. – P. 139-144.

197. **Starostenkov, M.D.** Features of deformation and breaking for Ni nanowire // M.D. Starostenkov, M.M. Aish // Letters on Materials. – 2014. – V. 4. – № 2 (14). – P. 89-92.

198. **Халиков, А.Р.** Моделирование методом Монте-Карло процессов диффузии в трехкомпонентных сплавах / А.Р. Халиков, Е.А. Шарапов, Е.А. Корзникова и др. // Известия вузов. Физика. – 2019. – Т. 62. – № 4 (736). – С. 119-124.

199. **Кузьмин, В.И.** Строение кластеров серебра с магическими числами атомов по данным молекулярной динамики / В.И. Кузьмин, Д.Л. Тытик, Д.К. Белащенко, А.Н. Сиренко // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70. – № 3. – С. 316-329.

200. **Тытик, Д.Л.** Структурные превращения в наночастицах серебра / Д.Л. Тытик, Д.К. Белащенко, А.Н. Сиренко // Журнал структурной химии. – 2008. – Т. 49. – № 1. – С. 115-122.

201. **Sirenko, A.N.** Thermodynamic properties of silver nanoclusters / A.N. Sirenko, D.K. Belashchenko // Inorganic Materials. – 2012. – V. 48. – I. 4. – P. 332-336.

202. **Белащенко, Д.К.** О геометрии и термодинамике нанокластеров / Д.К. Белащенко // Журнал физической химии. – 2015. – Т. 89. – № 3. – С. 517-532.

203. **Полухин, В.А.** Исследование размерных эффектов, термостабильности нанокластеров d-металлов (Ni, Pd) и кремния на основе молекулярно-динамического моделирования / В.А. Полухин, Э.Д. Курбанова, Л.К. Ригмант и др. // Перспективные материалы. – 2009. – № 4. – С. 13-21.

204. **Полухин, В.А.** Сравнительный анализ терморазмерных эффектов изолированных и депозированных на графене кластеров переходных металлов. МД-моделирование / В.А. Полухин, Ю.Я. Гафнер, И.В. Чепкасов, Э.Д. Курбанова // Расплавы. – 2013. – № 6. – С. 3-22.

205. **Полухин, В.А.** Молекулярно-динамическое моделирование

- термоактивированных процессов формирования интерфейсных структур слоистых композитов состава 3D Me/C / В.А. Полухин, Р.М. Белякова, Э.Д. Курбанова, А.Е. Галашев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2012. – Вып. 4. – С. 248-256.
206. **Галашев, А.Е.** Компьютерное моделирование тонких пленок никеля на однослойном графене / А.Е. Галашев, В.А. Полухин // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 11. – С. 2250-2255.
207. **Shim, J.H.** Thermal stability of unsupported gold nanoparticle: a molecular dynamics study / J.H. Shim, B.J. Lee, Y.W. Cho // Surface Science. – 2002. – V. 512. – I. 2. – P. 262-268.
208. **Honeycutt, J.D.** Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters / J.D. Honeycutt, H.C. Andersen // Journal of Physical Chemistry. – 1987. – V. 91. – I. 19. – P. 4950-4963.
209. **Wang, L.** Melting of Cu nanoclusters by molecular dynamics simulation / L. Wang, Y. Zhang, X. Bian, Y. Chen // Physics Letters A. – 2003. – V. 310. – I. 2-3. – P. 197-202.
210. **Qiao, Zh.** Molecular dynamics simulations on the melting of gold nanoparticles / Zh. Qiao, H. Feng, J. Zhou // Phase Transitions. – 2014. – V. 87. – I. 1. – P. 59-70.
211. **Baletto, F.** Molecular dynamics simulations of surface diffusion and growth on silver and gold clusters / F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando // Surface Science. – 2000. – V. 446. – I. 1-2. – P. 31-45.
212. **Valkealahti, S.** Melting of copper clusters / S. Valkealahti, M. Manninen // Computational Materials Science. – 1993. – V. 1. c I. 2. – P. 123-134.
213. **Sun, J.** Molecular dynamics simulations of melting iron nanoparticles with/without defects using a Reaxff reactive force field / J. Sun, P. Liu, M. Wang, J. Liu // Scientific Reports. – 2020. – V. 10. – Art. № 3408. – 11 p.
214. **Alavi, S.** Molecular dynamics simulations of the melting of aluminum nanoparticles / S. Alavi, D.L. Thompson // The Journal of Physical Chemistry A. – 2006. – V. 110. – I. 4. – P. 1518-1523.

215. **Fahdiran, R.** Melting of gold nanoparticle: study on structural evolution / R. Fahdiran, E. Handoko, I. Sugihartono et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1402. – I. 6. – Art. № 066009. – 5 p.
216. **Delgado-Callico, L.** A universal signature in the melting of metallic nanoparticles / L. Delgado-Callico, K. Rossi, R. Pinto-Miles et al. // Nanoscale. – 2021. – V. 13. – I. 2. – P. 1172-1180.
217. **Haouas, H.** Size and temperature effects on surface energy of Au and Fe nanoparticles from atomistic simulations / H. Haouas, L. El Atouani, K. Sbiaai, A. Hasnaoui // Computational Materials Science. – 2022. – V. 214. – Art. № 111695. – 9 p.
218. **Ndolomingo, M.J.** Review of supported metal nanoparticles: synthesis methodologies, advantages and application as catalysts / M.J. Ndolomingo, N. Bingwa, R. Meijboom // Journal of Materials Science. – 2020. – V. 55. – I. 15. – P. 6195-6241.
219. **Jaiswal, R.L.** Modeling for the study of thermophysical properties of metallic nanoparticles / R.L. Jaiswal, B.K. Pandey // SN Applied Sciences. – 2021. – V. 3. – Art. № 466. – 9 p.
220. **Guisbiers, G.** Advances in thermodynamic modelling of nanoparticles / G. Guisbiers // Advances in Physics: X. – 2019. – V. 2019. – I. 1. – Art. № 1668299. – P. 968-988.
221. **Богданов, С.С.** Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 1.3.8 / Сергей Сергеевич Богданов. – Тверь: ТвГУ, 2023. – 195 с.
222. **Cuba-Supanta, G.** An atomistic study on the structural and thermodynamic properties of Al-Fe bimetallic nanoparticles during melting and solidification: The role of size and composition / G. Cuba-Supanta, J. Guerrero-Sanchez, J. Rojas-Tapia et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2022. – V. 282. – Art. № 125936. – 14 p.
223. **Ferrando, R.** Symmetry breaking and morphological instabilities in core-

- shell metallic nanoparticles / R. Ferrando // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2015. – V. 27. – № 1. – Art. № 013003. – 35 p.
224. **Ferrando, R.** Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters / R. Ferrando, A. Fortunelli, G. Rossi // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72. – I. 8. – P. 085449-1-085449-9.
225. **Paz-Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz-Borbón. – Berlin: Springer-Verlag, 2011. – XVI, 156 p.
226. **Samsonov, V.M.** Molecular dynamics and thermodynamic simulations of segregation phenomena in binary metal nanoparticles / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, A.Yu. Kartoshkin et al. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – V. 133. – I. 2. – P. 1207-1217.
227. **Samsonov, V.M.** Prediction of segregation in binary metal nanoparticles: thermodynamic and atomistic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, M.V. Samsonov // *Physics of Metals and Metallography*. – 2019. – V. 120. – I. 6. – P. 578-583.
228. **Cui, M.** Phase diagram of continuous binary nanoalloys: size, shape, and segregation effects / M. Cui, H. Lu, H. Jiang et al. // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – Art. № 41990. – 10 p.
229. **Guisbiers, G.** Cu–Ni nano-alloy: mixed, core–shell or Janus nano-particle? / G. Guisbiers, S. Khanal, F. Ruiz-Zepeda, et al. // *Nanoscale*. – 2014. – V. 6. – I. 24. – P. 14630-14635.
230. **Samsonov, V.M.** On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: Molecular dynamics and thermodynamic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin et al. // *Computational Materials Science*. – 2021. – V. 199. – Art. №110710. – 11 p.
231. **Gonzalez, B.** Competition between crystalline and icosahedral order during crystal growth in bimetallic systems / B. Gonzalez, S. Bechelli, I. Essafri, V. Piquet et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 2017. – V. 478. – P. 22-27.
232. **Amodeo, J.** Out-of-equilibrium polymorph selection in nanoparticle freezing / J. Amodeo, F. Pietrucci, J. Lam // *The Journal of Physical Chemistry Letters*.

– 2020. – V. 11. – I. 19. – P. 8060-8066.

233. **Brault, P.** Molecular dynamics simulations of ternary $Pt_xPd_yAu_z$ fuel cell nanocatalyst growth / P. Brault, C. Coutanceau, P. Jennings et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – V. 41. – I. 47. – P. 22589-22597.

234. **Zhang, X.** Atomic simulation of melting and surface segregation of ternary Fe-Ni-Cr nanoparticles / X. Zhang, B. Li, H.X. Liu et al. // *Applied Surface Science*. 2019. V. 465. P. 871-879.

235. **Lu, X.-Z.** Structural optimization and segregation behavior of quaternary alloy nanoparticles based on simulated annealing algorithm / X.-Z. Lu, G.-F. Shao, L.-Y. Xu et al. // *Chinese Physics B*. – 2016. – V. 25. – № 5. – P. 053601-1-053601-8.

236. **Dahale, C.** Surface segregation in AgAuCuPdPt high entropy alloy: insights from molecular simulations / C. Dahale, S. Srinivasan, S. Mishra et al. // *Molecular Systems Design & Engineering*. – 2022. – V. 7. – I. 8. – P. 878-888.

237. **Балякин, И.А.** Атомистический расчет температуры плавления высокоэнтропийного сплава Кантора CoCrFeMnNi / И.А. Балякин, А.А. Ремпель // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. – 2022. – Т. 502. – С. 71-78.

238. **Gibbs, J.W.** *The Collected Works, Vol. 1. Thermodynamics*. – New York, London, Toronto: Longmans, Green and Co, 1928. XIII, 434 p.

239. **Tolman, R.C.** The effect of droplet size on surface tension / R.C. Tolman // *Journal of Chemical Physics*. – 1949. – V. 17. – I. 2. – P. 333-337.

240. **Hill, T.L.** *Thermodynamics of small systems* / T.L. Hill. – New York, Amsterdam, W.A. Benjamin, Inc., Publishers, Part 1, 1963. – 171 p.; Part 2, 1964. – 210 p.

241. **Щербаков, Л.М.** О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем / Л.М. Щербаков // *Доклады Академии Наук СССР*. – 1966. – №2. – С. 388-391.

242. **Самсонов, В.М.** Условия применимости термодинамического описания высокодисперсных и микрогетерогенных систем / В.М. Самсонов // *Журнал*

физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 11. – С. 2047-2051.

243. **Samsonov, V.M.** Nanothermodynamics on the example of metallic nanoparticles // V.M. Samsonov, S.A. Vasilev, I.V. Talyzin et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2023. – V. 97. – No. 8. – P. 1751-1760.

244. **Tovbin, Yu.K.** Small systems and fundamentals of thermodynamics / Yu.K. Tovbin. – Boca Raton: CRC Press, 2020. 436 p.

245. **Tovbin, Yu.K.** Second law of thermodynamics, Gibbs' thermodynamics, and relaxation times of thermodynamic parameters / Yu.K. Tovbin // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2021 – V. 95. – I. 4. – P. 637-658.

246. **Schmelzer, J.** The curvature dependence of surface tension of small droplets / J. Schmelzer // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. – 1986. – V. 82. – I. 5. – P. 1421-1428.

247. **Schmelzer, J.** General formulae for the curvature dependence of droplets and bubbles / J. Schmelzer, R. Mahnke // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. 1. – 1986. – V. 82. – I. 5. – P. 1413-1420.

248. **Щербаков, Л.М.** Применение термодинамической теории возмущений к расчету избыточной свободной энергии малых систем. 1. Исследование размерной зависимости удельной свободной энергии малых капель / Л.М. Щербаков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66. – № 6. – С. 844-849.

249. **Bazulev, A.N.** Thermodynamic perturbation theory calculations of interphase tension in small objects / A.N. Bazulev, V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – V. 76. – I. 11. – P. 1872-1876.

250. **Samsonov, V.M.** On applicability of Gibbs thermodynamics to nanoparticles / V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, N.Yu. Sdobnyakov // Central European Journal of Physics. – 2003. – V. 1. – I. 3. – P. 474-484.

251. **Samsonov, V.M.** Size dependence of the surface tension and the problem of Gibbs thermodynamics extension to nanosystems / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.N. Bazulev // Colloids and Surfaces A: Physicochemical

- and Engineering Aspects. – 2004. – V. 239. – P. 113-117.
252. **Samsonov, V.M.** Investigation of the microdrop surface tension and the linear tension of the wetting perimeter on the basis of similarity concepts and thermodynamic perturbation theory / V.M Samsonov, L.M. Scherbakov. A.R. Novoselov, A.R. Lebedev // *Colloids and Surfaces*. – 1999. – V. 160. – I. 2. – P. 117-121.
253. **Ландау, Л.Д.** Теоретическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1976. – Т. 5: Статистическая физика. Часть I. – 584 с.
254. **Sdobnyakov, N.Yu.** On the size dependence of the surface tension in the range of melting temperature to the critical point / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov // *Central European Journal of Physics*. – 2005. – V. 1. – I. 2. – P. 247-257.
255. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
256. **Schiff D.** Computer experiments on liquid metals / D. Schiff // *Physical Review Series II*. – 1969. – V. 186. – № 1. – P. 151-159.
257. **Быков, Т.В.** Поверхностное натяжение, длина Толмена и эффективная константа жесткости поверхностного слоя капли с большим радиусом кривизны / Т.В. Быков, А.К. Щекин // *Неорганические материалы*. – 1999. – Т.35. – № 6. – С. 759-763.
258. **Самсонов, В.М.** О линейной формуле Русанова для поверхностного натяжения малых объектов / В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // *Доклады Академии Наук*. – 2003. – Т. 389. – № 2. – С. 211-213.
259. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц на основе термодинамической теории возмущений / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов // *Известия ВУЗов: Химия и химическая технология*. – 2003. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 90-94.
260. **Русанов, А.И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.

261. **Щербаков, Л.М.** Оценка избыточной свободной энергии малых объектов / Л.М. Щербаков // Исследования в области поверхностных сил. – М.: Наука, 1964. – С. 17-25.
262. **Сдобняков, Н.Ю.** Размерная зависимость термодинамических характеристик нанокнопель / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9. – № 2. – С. 156-160.
263. **Сдобняков, Н.Ю.** О поверхностном натяжении нанокристаллов различной природы / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9. – № 3. – С. 250-255.
264. **Сдобняков, Н.Ю.** Оценка коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения на основе результатов компьютерного моделирования наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Новожилова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2015. – Вып. 7. – С. 431-443.
265. **Самсонов, В.М.** Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц / В.М. Самсонов, С.Д. Муравьев, А.Н. Базулев // Журнал физической химии. – 2000. – Т. 74. – № 11. – С. 1971-1976.
266. **Магомедов, М.Н.** О зависимости поверхностной энергии от размера и формы кристалла / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 928-937.
267. **Хоконев, Х.Б.** Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии / Х.Б. Хоконев // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Кишинев: Штиница, 1994. – С. 190-261.
268. **Витоль, Э.Н.** Определение зависимости поверхностного натяжения металлов от кривизны поверхности раздела фаз / Э.Н. Витоль // Коллоидный

журнал. – 1992. – Т. 54. – № 3. – С. 21-22.

269. **Базулев, А.Н.** Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц: теория и компьютерный эксперимент: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 14.11.02: утв. 17.01.03 / Анатолий Николаевич Базулев. – Тверь: ТвГУ, 2002. – 112 с.

270. **Самсонов, В.М.** Об условиях термодинамической стабильности наночастиц / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 2. – С. 73-78.

271. **Самсонов, В.М.** Флуктуационный подход к проблеме применимости термодинамики к наночастицам / В.М. Самсонов, Д.Э. Деменков, В.И. Карачаров, А.Г. Бембель // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т. 75. – № 8. – С. 1133-1137.

272. **Самсонов, В.М.** О размерной зависимости поверхностной энергии и поверхностного натяжения металлических наночастиц / В.М. Самсонов, А.А. Чернышова, Н.Ю. Сдобняков // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – № 6. – С. 768-771.

273. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.

274. **Шебзухов, З.А.** Межфазное натяжение и параметр Русанова на сильно искривленных поверхностях с различным характером кривизны // З.А. Шебзухов, М.А. Шебзухова, А.А. Шебзухов // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т. 73. – № 7. – С. 983-986.

275. **Sambles, J.R.** An electron microscope study of evaporating gold particles: Kelvin equation for liquid gold and the lowering of melting point of solid gold particles / J.R. Sambles // Proceedings of The Royal Society A. – 1971. – V. 324. – P. 339-351.

276. **Brandes, E.A.** Smithells Metals Reference book: 7-th ed. / E.A. Brandes, G.D. Brook. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. – P. 8-54.

277. **Alcock, C.B.** Vapor pressure of metallic elements: 298–2500 K / C.B. Alcock // Canadian Metallurgical Quarterly: The Canadian Journal of Metallurgy and

- Materials Science. – 1984. – V. 23. – I. 3. – P. 309-313.
278. **Geiger, F.** The vapor pressure of indium, silver, gallium, copper, tin, and gold between 0.1 and 3.0 bar / F. Geiger, C.A. Busse, R.I. Loehrke // International Journal of Thermophysics. 1987. V. 8. № 4. P. 425-436.
279. **Фомин, Д.В.** Экспериментальные методы физики твердого тела / Д.В. Фомин. – М.-Берлин: Директ-Медиа, 2014. – 186 с.
280. **Sambles, J.R.** An electron microscope study of evaporating small particles: Kelvin equation for liquid lead and the mean surface energy of solid silver / J.R. Sambles, L.M. Skinner, N.D. Lisgarten // Proceedings of The Royal Society A. – 1970. – V. 318. – P. 507-522.
281. **Несмеянов, А.Н.** Давление пара химических элементов / А.Н. Несмеянов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 397 с.
282. Справочник химика: в 3 т. / под ред. Б.И. Никольский. М.-Л.: Изд-во «Химия», 1966. – Т. 1. – 1072 с.
283. Краткий справочник физико-химических величин. 10-е изд., исп. и доп. / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – СПб: «Иван Федоров», 2003. – С. 29.
284. **Bowden, H.G.** Measurements of self-diffusion coefficients in copper from the annealing of voids / Bowden H.G., Balluffi R.W. // Philosophical Magazine. – 1969. – V. 19. – I. 161. – P. 1001-1014.
285. **Edington, J.W.** Faulted dislocation loops in quenched aluminium / J.W. Edington, R.E. Smallman // Philosophical Magazine. – 1965. – V. 11. – I. 114. – P. 1109-1123.
286. **Violin, T.E.** Annealing kinetics of voids and the self-diffusion coefficient in aluminum / T.E. Violin, R.W. Balluffi // Physica status solidi. – 1968. – V. 25. – P. 163-173.
287. **Westmacott, K.H.** The annealing of voids in quenched aluminium and the determination of the surface energy / K.H. Westmacott, R.E. Smallman, P.S. Dobson // Metals Science Journal. – 1968. – V. 2. – № 1. – P. 177-181.
288. **Dobson, P.S.** Climb kinetics of dislocation loops in aluminium / P.S. Dobson,

- P.J. Goofhew, R.E. Smallman // *Philosophical Magazine*. 1967. – V. 16. – I. 139. – P. 9-22.
289. **Burke, J.** Self-diffusion in aluminum at low temperatures / J. Burke, T.R. Ramachandran // *Metallurgical Transactions*. – 1972. – V. 3. – I. 1. – P. 149-155.
290. **Tartour, J.-P.** On the annealing of dislocation loops by climb / J.-P. Tartour, J. Washburn // *Philosophical Magazine*. – 1966. – V. 13. – I. 123. – P. 1257-1267.
291. **Seidman, D.N.** Climb kinetics of dislocation loops in aluminium / D.N. Seidman, R.W. Balluffi // *Philosophical Magazine*. – 1968. – V. 18. – I. 156. – P. 649-654.
292. **Fradin, E.I.** NMR measurement of the diffusion coefficient of pure aluminum / E.I. Fradin, T.J. Rowland // *Applied Physics Letters*. – 1967. – V. 11. – I. 6. – P. 207-209.
293. **Сдобняков, Н.Ю.** Оценка коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения по кинетике испарения наночастиц и усадки вакансионных пор / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Новожилова // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2017. – Т. 81. – № 3. – С. 409-411.
294. **Самсонов, В.М.** О размерной зависимости поверхностной энергии металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, А.А. Чернышова // *Коллоидный журнал*. – 2016. – Т. 78. – № 3. – С. 365-373.
295. **Нейман, Д.** Теория самовоспроизводящихся автоматов / Д. Нейман. – М.: Мир, 1971. – 284 с.
296. **Feynman, R.P.** There's plenty of room at the bottom / R.P. Feynman. *Engineering and Science*. – 1960. – V. 23. – I. 5. – P. 22-36.
297. **Malakhovskii, A.V.** Ejection of cluster ions as a result of electron impact ionization of argon / A.V. Malakhovskii // *Journal of Chemical Physics*. – 2001. – V. 270. – I. 3. – P. 471-481.
298. **Байдаков, В.Г.** Поверхностное натяжение границ раздела жидкость–пар для критических зародышей / В.Г. Байдаков, Г.Ш. Болтачев // *Журнал*

- физической химии. – 1995. – Т.69. – № 3. – С. 515-520.
299. **Семенченко, В. К.** Поверхностные явления в металлах и сплавах / В.К. Семенченко – М: ГИТТЛ, 1957. – 492 с.
300. **Щербаков, Л.М.** Условия равновесия монодисперсной однокомпонентной системы / Л.М. Щербаков // Ученые записки Кишиневского Гос. Университета. – 1949. – Т. 1. – Вып. 2. –С. 11–21.
301. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель – М.: Наука, 1978. – 791 с.
302. **Hall, В.О.** Multiply twinned structures in unsupported ultrafine silver particles observed by electron diffraction / В.О. Hall, В. Flueli, R. Monot, J.-P. Borel // Physical Review B. – 1991. – V. 43. – I. 5.– P. 3906-3917.
303. **Ляхно, В.Д.** Кластеры в физике, химии и биологии / В.Д. Ляхно. – Москва-Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001. – 256 с.
304. **Самсонов, В.М.** Применение квазигидростатической теории поверхностного натяжения к установлению корреляций между акустическими и поверхностными характеристиками нормальных жидкостей / В.М. Самсонов // Вопросы физики формообразования и фазовых превращений. – Калинин: Изд.-во Калининского университета, 1981. – С. 98-107.
305. **Baletto, F.** Reentrant morphology transition of free silver nanoclusters / F. Baletto, С. Mottet, R. Ferrado // Physical Review Letters. – 2000. – V. 84. – I. 24. – P. 5544-5547.
306. **Сдобняков, Н.Ю.** Оценка коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения по кинетике испарения наночастиц и усадки вакансионных пор / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Новожилова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –2016. – Вып. 8. – С. 337-344.
307. **Шебзухов, З.А.** Размерная зависимость поверхностного натяжения и поверхностной энергии металлических наночастиц на границах жидкость-пар и твёрдое-жидкость: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.15 / Заур Азмет-

- Гериевич Шебзухов. – Нальчик: КБГУ, 2014. – 193 с.
308. **Gilbert, B.** Compressibility of zinc sulfide nanoparticles / B. Gilbert, H. Zhang, B. Chen et al. // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74. – I. 11 – P. 115405-1-115405-7.
309. **Sdobnyakov, N.Yu.** On the mechanical stability conditions for nanoparticles in vacuum and under an external pressure / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, A.N. Bazulev // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – V. 1352. – № 1. – P. 012045-1-012045-4.
310. **Богданов, С.С.** Особенности процесса кристаллизации в биметаллических наноструктурах под внешним давлением / С.С. Богданов, В.С. Мясниченко, А.Ю. Колосов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. –2019. – Вып. 11. – С. 422-430.
311. **Ji, M.** Ab initio molecular dynamics simulation on nano-system under external pressure/ M. Ji, D.Y. Sun, X-G. Gong // *Science in China. Series A Mathematics*. – 2004. – V. 47. – I. 7. – P. 92-100.
312. **Garip, A.K.** The local atomic pressures in 79 atom Pd-Ag-Pt truncated octahedron structure / A.K. Garip, T. Göcen // *European Physical Journal Applied Physics*. – 2022. – V. 97. – Art. no. 30. – 7 p.
313. **Сдобняков, Н.Ю.** Оценка критерия термодинамической стабильности металлических наночастиц с использованием доверительных интервалов для коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев и др. // *Вестник Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого. Серия Технические науки*. – 2017. – № 5 (103). – С. 43-48.
314. **Гордон, А.** Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
315. **Alchagirov, A.B.** Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended Values / A.B. Alchagirov, B.B. Alchagirov, T.M. Taova, Kh.B. Khokonov // *Transitions JWRI*. – 2001. – V. 30. – P. 287-291.

316. **Marcus, Y.** On the compressibility of liquid metals / Y. Marcus // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2016. – V. 109. – P. 11-15.
317. **Nanda, K.K.** Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model / K.K. Nanda // Pramana. – 2009. – V. 72. – № 4. – P. 617-628.
318. **Peters, K.F.** Melting of Pb nanocrystals / K.F. Peters, J.B. Cohen, Y.W. Chung // Physical Review B. 1998. – V. 57. – I. 21. – P. 13430-13438.
319. **Samsonov, V.M.** On surface pre-melting of metallic nanoparticles: molecular dynamics study / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, S.A. Vasilyev et al. // Journal of Nanoparticle Research. – 2023. – V. 25. – I. 6. – Art. № 105. – 15 p.
320. **Pawlow, P.Z.** Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers (Zusatz) / P.Z. Pawlow // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1909. – V. 65U. – I. 1. – P. 1-35.
321. **Hanszen, K.-J.** Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kügelchen / K.-J. Hanszen // Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei. – 1960. – V. 157. – I. 5. – P. 523-553.
322. **Wronski, C.R.M.** The size dependence of the melting point of small particles of tin / C.R.M. Wronski // British Journal of Applied Physics. – 1967. – V. 18. – I. 12. – P. 1731-1737.
323. **Coombes, C.J.** The melting of small particles of lead and indium / C.J. Coombes // Journal of Physics F: Metal Physics. – 1972. – V. 2. – I. 5. – P. 441-449.
324. **Rahman, M.S.** In situ microscopy of the melting point of small crystallites of tin Rahman / M.S. Rahman // Micron. – 1982. – V. 13. – I. 3. – P. 273-274.
325. **Allen, G.L.** Small particle melting of pure metals / G.L. Allen, R.A. Bayles, W.W. Gile, W.A. Jesser // Thin Solid Films. – 1986. – V. 144. – I. 2. – P. 297-308.
326. **Samsonov, V.M.** Thermodynamic model of crystallization and melting of small particles / V.M. Samsonov, O.A. Malkov // Central European Journal of Physics. – 2004. – V. 2. – I. 1. – P. 90-103.

327. **Самсонов, В.М.** Зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера / В.М. Самсонов, В.В. Дронников, О.А. Мальков // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78. – № 7. – С. 1203-1207.
328. **Сдобняков, Н.Ю.** О размерной зависимости температуры плавления наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Известия РАН. Серия Физическая. – 2008. – Т. 72. – № 10. – С.1448-1450.
329. **Сдобняков, Н.Ю.** Размерная зависимость поверхностного натяжения нанок капель инертных газов и металлических расплавов в широком температурном интервале / Н.Ю. Сдобняков, Е.В. Сидорова // Межвузовский сборник научных трудов «Механика и физика фрикционных контактов и граничных слоев». – Тверь: ТГТУ, 2004. – С. 103-109.
330. **Сдобняков, Н.Ю.** Размерная зависимость поверхностного натяжения нанок капель натрия, алюминия и меди в широком температурном интервале / Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин, Д.М. Соловьев // Межвузовский сборник научных трудов «Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел и деталей машин». – Тверь: ТГТУ, 2007. – С. 40-45.
331. **Gladkich, N.T.** Nachweis groBer Schmelzpunktserniedrigungen bei dunnen Metallschichten / N.T. Gladkich, R. Niedermayer, K. Spiegel // Physica status solidi B. – 1966 – V. 15. – I. 1. – P. 181-192.
332. **Скрипов, В.П.** Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие / В.П. Скрипов, М.З. Файззулин. – М.: Физматлит, 2003. – 160 с.
333. **Гладких, Н.Т.** Поверхностные явления и фазовые превращения в пленках / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь и др. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.
334. **Kai, H.Y.** Nanocrystalline materials. A study of their preparation and characterization. PhD Thesis / H.Y. Kai. – Amsterdam, Netherlands: Universiteit van Amsterdam, 1993. – 113 p.
335. **Миссол, В.** Поверхностная энергия раздела фаз в металлах / В. Миссол.

- М.: Металлургия, 1978. С. 90, 108.
336. **Магомедов, М.Н.** О зависимости поверхностной энергии от размера и формы кристалла / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 928-937.
337. **Дигилов, Р.М.** Измерение поверхностного натяжения тугоплавких металлов в твердом состоянии / Р.М. Дигилов, С.Н. Задумкин, В.К. Кумыков, Х.Б. Хоконов // Физика металлов и металловедение. – 1976. – Т. 41. – № 5. – С. 979-982.
338. **Turnball, D.** Isothermal rate of solidification of small droplets of mercury and tin / D. Turnball // The Journal of Chemical Physics. 1950. – V. 18. – I. 5. – P. 768-769.
339. **Скрипов, В.П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
340. **Lai, S.L.** Size-dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements / S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova et al. // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77. – I. 1. – P. 99-102.
341. **Дик А.А.** Размерная зависимость температуры плавления островковых пленок алюминия / А.А. Дик, В.Н. Скоков, В.П. Коверда // В сборнике: Термодинамические свойства метастабильных систем и кинетика фазовых превращений. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. – С. 27-29.
342. **Zhang, M.** Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements / M. Zhang, M.Y. Efremov, F. Schiettekatte et al. // Physical Review B. – 2000. – V. 62. – I. 15. – P. 10548-10557.
343. **Krausch, G.** Growth and melting behaviour of thin In films on Ge(100) / G. Krausch, T. Detzel, H.N. Bielefeldt et al. // Applied Physics A. – 1991. – V. 53. – I. 4. – P. 324-329.
344. **David, T.B.** Solid-liquid transition in ultra-fine lead particles / T.B. David, Y. Lereah, G. Deutscher et al. // Philosophical Magazine A. – 1995. – V. 71. – I. 5. – P. 1135-1143.
345. **Самсонов, В.М.** Термодинамический подход к проблеме размерной

зависимости температуры плавления тонких пленок / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 960-963.

346. **Samsonov, V.M.** Size dependence of the melting temperature of metallic films: two possible scenarios / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.G. Bembel et al. // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2013. – V. 5. – No 4. – P. 04005-1-04005-3.

347. **Шебзухова, М.А.** Поверхностные явления и фазовые равновесия в одно- и двухкомпонентных нано- и макросистемах: дисс. ... д-ра физ.-мат. наук : 01.04.15 / Мадина Азметовна Шебзухова. – Нальчик: КБГУ, 2019. – 321 с.

348. **Валов, П.М.** Размерные эффекты в энергии экситонов и фазовых переходах первого рода в нанокристаллах CuCl в стекле / П.М. Валов, В.И. Лейман // Физика твердого тела. – 1999. –Т. 4. – № 2. – С. 310-318.

349. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев и др. // Расплавы. – 2012. – № 5. – С. 88-94.

350. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 5. – С. 109-112.

351. **Zhang, Z.** Size effect on the freezing temperature of lead particles / Z. Zhang, J.C. Li, Q. Jiang // Journal of Materials Science Letters. – 2000. – V. 19. – I. 21. – P. 1893-1895.

352. **Kofman, R.** Surface melting enhanced by curvature effects / R. Kofman, P. Cheyssac, A. Aouaj et al. // Surface Science. – 1994. – V. 303. – P. 231-246.

353. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22.

354. **Белов, Г.В.** Термодинамическое моделирование методы, алгоритмы, программы / Г.В. Белов. – М.: Научный мир, 2002. – 183 с.
355. **Смирнов, Б.М.** Скейлинг в атомной и молекулярной физике / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 2001. – V. 171. – Вып. 12. – С. 1291-1315.
356. **Лахно, В.Д.** Кластеры в физике, химии, биологии / В.Д. Лахно. – М.-Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001. – 256 с.
357. **Kanhaiya, K.** Accurate simulation of surfaces and interfaces of ten FCC metals and steel using Lennard–Jones potentials / K. Kanhaiya, S. Kim, W. Im, H. Heinz // NPJ Computational Materials. – 2021. – V. 7. – Art. № 17. – 15 p.
358. **Aldossary, O.M.** Generalized non-integer Lennard-Jones potential function vs. generalized Morse potential function for calculating cohesive energy and melting point of nanoparticles / O.M. Aldossary // Journal of King Saud University. – Science. – 2021. – V. 33. – I. 2. Art. № 101316. – 14 p.
359. **Al Rsheed, A.** The size and shape effects on the melting point of nanoparticles based on the Lennard-Jones potential function / A. Al Rsheed, S. Aldawood, O.M. Aldossary // Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – I. 11. – Art. № 2916. – 12 p.
360. **Полетаев, Г.М.** Потенциалы Морзе для гцк металлов при учете взаимодействия пяти координационных сфер / Г.М. Полетаев, М.Д. Старостенков, И.В. Зоря // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2017. – Т. 14. – № 1. – С. 70-75.
361. **Schommers, W.** The effect of van de Waals-type interactions in metals: a pseudopotential model / W. Schommers // Zeitschrift fur Physik B. – 1976. – V. 24. – P. 171-175.
362. **Schommers, W.** Disorder effects at the Al(100) surface / W. Schommers, C. Mayer, H. Cobel, P. Blanckenhagen // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1995. – V. 13. – I. 3. – P. 1413-1415.
363. **Rieth, M.** Modelling in der nanophysik / M. Rieth, W. Schommers, S. Baskoutas, C. Politis // Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe. – 1999.

– V. 31. – № 2-3. – S. 137-148.

364. **Egelstaff, P.A.** An Introduction to the liquid state: 2nd ed. / P.A. Egelstaff. – Oxford: Clarendon Press, 1994. – 408 p.

365. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование удельной свободной поверхностной энергии наноккапель алюминия с использованием потенциала Шоммерса / Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов и др. // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – № 6. – С. 1223-1228.

366. **Rudyak, V.Y.** The interaction potential of nanoparticles / V.Y. Rudyak, S.L. Krasnolutskii, D.A. Ivanov // Doklady Physics. – 2012. – V. 57. – I. 1. – P. 33-35.

367. **Liepold, C.** Pair and many-body interactions between ligated Au nanoparticles / C. Liepold, A. Smith, B. Lin // The Journal of Chemical Physics. – 2019. – V. 150. – I. 4. – P. 044904-1-044904-14.

368. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.

369. **Chamati, H.** Second-moment interatomic potential for gold and its application to molecular-dynamics simulations / H. Chamati, N.I. Papanicolou // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – V. 16. – I. 46. – P. 8399-8407.

370. **Guevara, J.** Model potential based on tight-binding total-energy calculations for transition-metal systems / J. Guevara, A.M. Llois, M. Weissmann // Physical Review B. – 1995. – V. 52. – I. 15. – P. 11509-11516.

371. **Sdobnyakov, N.Yu.** Effect of cooling rate on structural transformations in Ti-Al-V nanoalloy: molecular dynamics study / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, V.S. Myasnichenko et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 2052. – Art. № 012038. – 4 p.

372. **Вересов, С.А.** К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах / С.А. Вересов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 371-382.

373. **Karolewski, M.A.** Tight-binding potentials for sputtering simulations with

fcc and bcc metals / M.A. Karolewski // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2001. – V. 153. – I. 3. – P. 239-255.

374. **Wood, D.M.** Classical size dependence of the work function of small metallic spheres / D.M. Wood // Physical Review Letters. — 1981. – V. 46. – I. 11. – P. 749.

375. **Massen, C.** Geometries and segregation properties of platinum–palladium nanoalloy clusters / C. Massen, T.V. Mortimer-Jones, R.L. Johnston // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 2002. – I. 23. – P. 4375-4388.

376. **Daw, M.S.** Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / M.S. Daw, M.I. Baskes // Physical Review B. – 1984. – V. 29. – I. 12. – P. 6443-6453.

377. **Adams, J.B.** Self-diffusion and impurity diffusion of FCC metals using the 5-frequency model and the embedded atom method / J.B. Adams, S.M. Foiles, W.G. Wolfer // Journal of Materials Research. – 1989. – V. 4. – I. 1. – P. 102-112.

378. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. – Режим доступа: www.url: http://lammmps.sandia.gov. – 15.09.2023.

379. **Романов, А.А.** Термоиндуцированные структурные превращения в наночастицах Pt, Pd и Pt-Pd: молекулярно-динамическое моделирование: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 1.3.8. / Александр Андреевич Романов. – Тверь: ТвГУ, 2022. – 171 с.

380. **Сдобняков, Н.Ю.** Выбор оптимального потенциала для моделирования плавления и кристаллизации наночастиц никеля / Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, С.С. Богданов и др. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т. IX. – № 4. – С. 5-9.

381. **Клавсюк, А.Л.** Процессы формирования и свойства металлических одномерных атомных структур: дисс. ... докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Андрей Леонидович Клавсюк. – М.: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2021. – 238 с.

382. **Lim, J.S.** Evolution of metastable structures at bimetallic surfaces from microscopy and machine-learning molecular dynamics / J.S. Lim, J. Vandermause,

- M.A. van Spronsen et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2020. – V. 142. – I. 37. – P. 15907-15916.
383. **Talyzin, I.V.** Molecular dynamics of solid state spreading in a Pb (nanoparticle)/Cu (substrate) system / I.V. Talyzin, V.M. Samsonov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2019. – V. 83. – I. 6. – P. 736-739.
384. **Nakamura, N.** Restructuring in bimetallic core-shell nanoparticles: Real-time observation / N. Nakamura, K. Matsuura, A. Ishii, H. Ogi // Physical Review B. – 2022. – V. 105. – I. 15. – Art. № 125401. – 5 p.
385. **Beeman, D.** Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations / D. Beeman // Journal of Computational Physics. – 1976. – V. 20. – I. 2. – P. 130-139.
386. **Verlet, L.** Computer «Experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard–Jones molecules / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103.
387. **Allen, M.P.** Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – New York: Oxford University Press, 1987. – 385 p.
388. **Young, P.** The leapfrog method and other «symplectic» algorithms for integrating Newton’s laws of motion: Lecture notes / P. Young. – Santa Cruz: University of California, 2014. – 16 p. – Режим доступа: [www.url: https://young.physics.ucsc.edu/115/leapfrog.pdf](https://young.physics.ucsc.edu/115/leapfrog.pdf). – 15.09.2023.
389. **Чередниченко, А.И.** Анализ ЕАМ И МЕАМ потенциалов для моделирования локализованных состояний кристаллов Ni₃Al И Pt₃Al / А.И. Чередниченко, П.В. Захаров, М.Д. Старостенков и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2021. – Т. 18. – № 2. – С. 188-195.
390. **Finnis, M.W.** A simple empirical N-body potential for transition metals / M.W. Finnis, J. E. Sinclair // Philosophical Magazine A. – 1984. – V. 50. – I. 1. – P. 45-55.
391. **Sutton, A.P.** Long-range Finnis–Sinclair potentials / A.P. Sutton, J. Chen // Philosophical Magazine Letters. – 1990. – V. 61. – I. 3. – P. 139-146.

392. The DL_POLY Molecular Simulation Package. – Режим доступа: www.url:https://www.scd.stfc.ac.uk/Pages/DL_POLY.aspx. – 15.09.2023.
393. Свидетельство № 2011615692 РФ. Молекулярнодинамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн): свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В.С. Мясниченко; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20.06.2011. – 1 с.
394. **Berendsen, H.J.C.** Molecular dynamics with coupling to an external bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak // The Journal of Chemical Physics. – 1984. – V. 81. – I. 8. – P. 3684-3690.
395. **Andersen, H.C.** Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature / H.C. Andersen // The Journal of Chemical Physics. – 1980. – V. 72. – I. 4. – P. 2384-2393.
396. **Nosé, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nosé // The Journal of Chemical Physics. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519.
397. **Leimkuhler, B.** A gentle stochastic thermostat for molecular dynamics / B. Leimkuhler, E. Noorizadeh, F. Theil // Journal of Statistical Physics. – 2009. – V. 135. – I. 2. – P. 261-277.
398. **Landau, L.D.** On the theory of sound dispersion / L.D. Landau, E. Teller // Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion. – 1936. – V. 10. – No. 1. – P. 34-43.
399. **Hoover, W.G.** Kinetic moments method for the canonical ensemble distribution / W.G. Hoover, B.L. Holian // Physics Letters A. – 1996. – V. 211. – I. 5. – P. 253-257.
400. **Вахрушев, А.В.** Численный анализ изменения модуля упругости кристаллических наночастиц металлов под действием разных типов нагрузки / А.В. Вахрушев, Л.Л. Вахрушева, А.А. Шушков // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. – 2011. – Вып. 3.

– C. 137-150.

401. **Parinello, M.** Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method / M. Parinello, A. Rahman // *Journal of Applied Physics*. – 1981. – V. 52. – I. 12. – P. 7182-7190.

402. **Hoover, W.G.** Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // *Physical Review A*. – 1985. – V. 31, – I. 3. – P. 1695-1697.

403. **Surblys, D.** Application of atomic stress to compute heat flux via molecular dynamics for systems with many-body interactions / D. Surblys, H. Matsubara, G. Kikugawa, T. Ohara // *Physical Review E*. – 2019. – V. 99. – I. 5. – P. 051301-1-051-301-6.

404. **Ji, M.** Ab-initio molecular dynamics simulation on nano-system under external pressure / M. Ji, D.Y. Sun, X-G. Gong // *Science in China. Series A Mathematics*. – 2004. – V. 47. – I. 7. – P. 92-100.

405. **Sedghi, M.** Molecular dynamics of wetting layer formation and forced water invasion in angular nanopores with mixed wettability / M. Sedghi, M. Piri, L. Goual // *The Journal of Chemical Physics*. – 2014. – V. 141. – I. 19. – P. 194703-1-194703-12.

406. **Hu, D.** Thermal kinetic and mechanical behaviors of pressure-assisted Cu nanoparticles sintering: A molecular dynamics study / D. Hu, Z. Cui, J. Fan et al. // *Results in Physics*. – 2020. – V. 19. – Art. № 103486. – 10 p.

407. **Metropolis, N.** Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth et al. // *Journal of Chemical Physics*. – 1953. – V. 21. – I. 6. – P. 1087-1092.

408. **Rosenbluth, M.N.** Further results on Monte Carlo equations of state / M.N. Rosenbluth, A.W. Rosenbluth // *Journal of Chemical Physics*. – 1954. – V. 22. – I. 5. – P. 881-884.

409. **Wood, W.W.** Monte Carlo equation of state of molecules interacting with the Lennard-Jones potential. I. A supercritical isotherm at about twice the critical temperature / W.W. Wood, F.R. Parker // *Journal of Chemical Physics*. – 1957. – V. 27. – I. 3. – P. 720-733.

410. **Wood, W.W.** Preliminary results from a recalculation of the Monte Carlo equation of state of hard spheres / W.W. Wood, J.D. Jacobson // *Journal of Chemical Physics*. – 1957. – V. 27. – I. 5. – P. 1207-1208.
411. **Wood, W.W.** Recent Monte Carlo calculations of the equation of state of Lenard-Jones and hard sphere molecules / W.W. Wood, F.R. Parker, J.D. Jacobson // *Il Nuovo Cimento (1955-1965)*. – 1958. – V. 9. – Suppl. I. 1. – P. 133-143.
412. **Биндер, К.** Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике / К. Биндер, Д.В. Хеерман; пер. с англ. В.Н. Задкова. – М.: Наука, Физматлит, 1995. – 144 с.
413. **Landau, D.P.** A guide to Monte Carlo simulations in statistical physics: 4th ed. / D.P. Landau, K. Binder. – Cambridge: Cambridge University Press, 2014. – xviii+519 p.
414. **Newman, M.E.J.** Monte Carlo methods in statistical physics / M.E.J. Newman, G.T. Barkema. – Oxford: Clarendon Press, 1999. – 496 p.
415. Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – 1 с.
416. **Myasnichenko, V.** Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization / V. Myasnichenko, L. Kirilov, R. Mikhov et al. // In: *Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2017. Studies in Computational Intelligence*; ed. by K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev. – 2019. – V. 793. – P. 277-289.
417. **Myasnichenko, V.** Monte Carlo approach for modeling and optimization of one-dimensional bimetallic nanostructures / V. Myasnichenko, N. Sdobnyakov, L. Kirilov et al. // *Lecture Notes in Computer Science. Conference paper: International Conference on Numerical Methods and Applications, 20-24 August 2018. Borovets, Bulgaria*. – 2019. – V. 11189. – P. 133-141.
418. **Myasnichenko, V.** Structural instability of gold and bimetallic nanowires

- using Monte Carlo simulation / V. Myasnichenko, N. Sdobnyakov, L. Kirilov et al. // In: Recent Advances in Computational Optimization. Studies in Computational Intelligence; ed. by S. Fidanova. – Cham: Springer, 2020. – V. 838. – P. 133-145.
419. **Myasnichenko, V.** Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling / V. Myasnichenko, S. Fidanova, R. Mikhov et al. // Advances in High Performance Computing. HPC 2019. In: Studies in Computational Intelligence; ed. by I. Dimov, S. Fidanova. – Cham: Springer, 2021. – V. 902. – P. 61-72.
420. **Mikhov, R.** Influence of the temperature on simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization / R. Mikhov, V. Myasnichenko, S. Fidanova et al. // Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2018. In: Studies in Computational Intelligence; ed. by In: I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova. – Cham: Springer, 2021. – V. 961. – P. 278-290.
421. **Hadjisavvas, G.C.** Advances in Monte Carlo simulations of nanostructured materials / G.C. Hadjisavvas, P.C. Kelires // In: Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics XVIII: proceedings of the Eighteenth Workshop, Athens, GA, USA, March 7-11, 2005; ed. by D.P. Landau, S.P. Lewis, H.-B. Schüttler. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. – V. 105. – P. 58-70.
422. **Viswanathan, V.** Monte Carlo-based approach for simulating nanostructured catalytic and electrocatalytic systems / V. Viswanathan, F. Wang, H. Pitsch // Computing in Science & Engineering. – 2012. – V. 14. – I. 2. – P. 60-69.
423. **Zhu, R.** Atomistic simulation of nanostructured materials / R. Zhu. Doctoral dissertation. – Akron: University of Akron, 2006. – 130 p.
424. **White, R.** Kinetic Monte Carlo simulation of vapor-liquid-solid nanostructure growth // R. White, M.E. Welland // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 102. – I. 10. – P. 104301-1-104301-7.
425. **Kumar, P.V.** Smart Monte Carlo for accurate simulation of rare-event dynamics: diffusion of adsorbed species on solid surfaces / P.V. Kumar, J.S. Raut, S.J. Warakomski, K.A. Fichthorn // The Journal of Chemical Physics. – 1996. – V. 105. – I. 2. – P. 686-695.

426. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // *Physical Review*. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103.
427. **Соколов, Д.Н.** Новые возможности высокопроизводительных расчетов наносистем с использованием программного обеспечения Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, К.Г. Савина и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 624-638.
428. **Гафнер, С.Л.** Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько и др. // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2009. – Т. 89. – Вып. 7. – С. 425-431.
429. **Wang, S.** Modified Z method to calculate melting curve by molecular dynamics / S. Wang, H. Liu, H. Song // *The Journal of Chemical Physics*. – 2013. – V. 138. – I. 13. – P. 134101-1-134101-6.
430. **Luo, S.-N.** Nonequilibrium melting and crystallization of a model Lennard-Jones system / S.-N. Luo, A. Strachan, D.C. Swift // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – V. 120. – I. 24. – P. 11640-1-11640-11.
431. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool / A. Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2010. – V. 18. – Art. no. 015012. – 7 p.
432. **Самсонов, В.М.** О размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, С.А. Васильев, Д.Н. Соколов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2016. – Т. 80. – № 5. – С. 547-550.
433. **Schmidt, M.** Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters / M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland // *Nature*. – 1998. – V. 393. – P. 238-240.
434. **Соколов, Д.Н.** Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров //

Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2011. – Вып. 3. – С. 229-238.

435. **Сдобняков, Н.Ю.** Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 337-344

436. **Сдобняков, Н.Ю.** Расчет размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, А.Н. Базулев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. – Вып. 6. – С. 342-348.

437. **Самсонов, В.М.** Комплексный подход к атомистическому моделированию размерных зависимостей температуры и теплоты плавления наночастиц кобальта: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, И.В. Талызин и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 12. – С. 31-35.

438. **Васильев, С.А.** Изучение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации нанокластеров платины и палладия методом молекулярной динамики / С.А. Васильев, С.А. Романов, Н.В. Востров и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 436-442.

439. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение размерных зависимостей энтропий плавления и кристаллизации наночастиц меди / Н.Ю. Сдобняков, А.Д. Веселов, П.М. Ершов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 345-353.

440. **Sdobnyakov, N.Yu.** Size dependence of the entropies of melting and crystallisation of metal nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, A.D. Veselov, P.M. Ershov et al. // Computational Materials Science. – 2018. – V. 153. – P. 153-158.

441. **Самсонов, В.М.** Об альтернативных подходах к определению радиуса и

других геометрических характеристик наночастиц / В.М. Самсонов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2015. – Вып. 7. – С. 413-424.

442. **Соколов, Д.Н.** О размерной зависимости удельной полной поверхностной энергии наночастиц металлов / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // Мониторинг. Наука и технологии. – 2011. – № 3. – С. 91-95.

443. **Ершов, П.М.** Исследование размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации и удельной избыточной поверхностной энергии наночастиц никеля вблизи фазового перехода плавление/кристаллизация / П.М. Ершов, А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 242-251.

444. **Сдобняков, Н.Ю.** О влиянии поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия при плавлении / Н.Ю. Сдобняков, Т.А. Ванюшева, А.Ю. Колосов и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 2. – С. 60-68.

445. **Gafner, S.L.** Peculiar features of heat capacity for Cu and Ni nanoclusters / S.L. Gafner, L.V. Redel, Yu.Ya. Gafner, V.M. Samsonov // Journal of Nanoparticle Research. – 2011. – V. 13. – I. 12. – P. 6419-6425.

446. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1978. – 791 с.

447. **Yu, X.** Kinetics of nonequilibrium shape in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // Physical Review B. – 1999. – V. 52. – I. 3. – P. 2102-2106.

448. **Лихачёв, В.Н.** Аномальная теплоёмкость наночастиц / В.Н. Лихачёв, Т.Ю. Астахова, Г.А. Виноградов, М.И. Алымов // Химическая физика. – 2007. – Т. 26. – № 1. – С. 89-93.

449. **Tschöpe, A.** On the origin of enhanced specific heat in nanocrystalline platinum / A. Tschöpe, R. Birringer // Philosophical Magazine B. – 1993. – V. 68.

– I. 2. – P. 223-229.

450. **Самсонов, В.М.** Термодинамический подход к загадке теплоемкости наноструктурированных материалов / В.М. Самсонов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2011. – Вып. 3. – С. 200-205.

451. **Sdobnyakov, N.Yu.** Investigation of size dependence of surface tension and evaporation heat of metallic droplets using different pair potentials / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, N.A. Bazulev et al. // Functional Materials. – 2011. – V. 18. – № 1. – P. 101-106.

452. **Соколов, Д.Н.** О температурном интервале технологического использования наночастиц металлов и их энергетических поверхностных свойствах / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // Нанотехника. – 2012. – №2 (30). – С. 11-15.

453. **Мясниченко, В.С.** Анизотропия поверхностной энергии и направленный рост модельных ГЦК-нанокристаллов / В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 7/2. – P. 175-179.

454. **Myasnichenko, V.S.** Molecular dynamic investigation of size-dependent surface energy of icosahedral copper nanoparticles at different temperature / V.S. Myasnichenko, M. Razavi, M. Outokesh et al. // Letters on materials. – 2016. – V. 6. – I. 4. – P. 266-270.

455. **Polak, W.Z.** Efficiency in identification of internal structure in simulated monoatomic clusters: Comparison between common neighbor analysis and coordination polyhedron method / W.Z. Polak // Computational Materials Science. – 2022. – V. 201. – Art. № 110882. – 8 p.

456. **Larsen, P.M.** Robust structural identification via polyhedral template matching modelling / P.M. Larsen // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 24. – № 5. – Art. № 055007. – 18 p.

457. **Соколов, Д.Н.** Исследование изменения формы наночастиц золота при фазовом переходе кристалл-жидкость / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков,

- П.В. Комаров, А.Ю. Колосов // Ученые записки Орловского государственного университета. – 2013. – №3 (53). – С. 85-90.
458. **Duane, S.** Hybrid Monte Carlo / S. Duane, A.D. Kennedy, B.J. Pendleton, D. Roweth // Physics Letters B. – 1987. – V. 195. – I. 2. – P. 216-222.
459. **Самсонов, В.М.** Комплексный подход к компьютерному моделированию плавления и кристаллизации нанокластеров золота / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель и др. // Вестник национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». – 2013. – Т. 2. – №4. – С. 448-451.
460. **Самсонов, В.М.** Сравнительный анализ размерной зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц серебра: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 12. – С. 65-69.
461. **Buffat, Ph.** Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J-P. Borel // Physical Review A. – 1976. – V. 13. – I. 6. – P. 2287-2298.
462. **Свидетельство № 2013610101 РФ.** Компьютерная программа для молекулярно-динамического моделирования нанокластеров: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, М.Ю. Пушкарь; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет». – № 2013610101; заявл. 08.11.2012; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 09.01.2013. – 1 с.
463. **Самсонов, В.М.** Об особенностях поведения размерной зависимости температуры плавления нанокластеров золота и меди: методы Монте-Карло и молекулярной динамики / Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В. и др. // Труды четвертого международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». 16-21 сентября 2014, пос. Южный. – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – С. 90-92.
464. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и

кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Сдобняков Н.Ю., Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // *Металлы*. – 2012. – № 2. – С. 48-54.

465. **Todorov, I.T.** DL_POLY_3: the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations / I.T. Todorov, W. Smith // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. –2004. – V. 362. – I. 1822. – P. 1835-182.

466. **Samsonov, V.M.** When mechanisms of coalescence and sintering at the nanoscale fundamentally differ: Molecular dynamics study / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, V.V. Puytov et al. // *Journal of Chemical Physics*. – 2022. – V. 156. – I. 21. – P. 214302-1-214302-15.

467. **Foster, D.M.** Atomic-resolution imaging of surface and core melting in individual size-selected Au nanoclusters on carbon / D.M. Foster, T. Pavloudis, J. Kioseoglou et al. // *Nature Communications*. – 2019. – V. 10. – Art. № 2583. – 8 p.

468. **Duan, H.** Influence of size on melting thermodynamics of nanoparticles: mechanism, factors, range, and degree / H. Duan, Y. Xue, Z. Cui et al. // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2018. – V. 35. – I. 8. – Art. № 1800156. – 6 p.

469. **Lei, H.** Melting of free copper clusters / H. Lei // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2001. – V. 13. – № 13. – P. 3023-3030.

470. **Соколов, Д.Н.** Изучение нанокластеров меди в процессе плавления и кристаллизации / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2010. – Вып. 2. – С. 129-138.

471. **Alarifi, H.A.** Determination of complete melting and surface premelting points of silver nanoparticles by molecular dynamics simulation / H.A. Alarifi, M. Atiş, C. Özdoğan, A. Hu, M. Yavuz, Y. Zhou // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – I. 23. – P. 12289-12298.

472. **Luo, W.** Size effect on the thermodynamic properties of silver nanoparticles / W. Luo, W. Hu S. Ziao // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2008. – V. 112. – I. 7. – P. 2359-2369.

473. **Kim, N.H.** Preparation of silver nanoparticles having low melting temperature through a new synthetic process without solvent / N.H. Kim, J.-Y. Kim, K.J. Jin // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2007. – V. 7. – № 11. – P. 3805-3809.
474. **Asoro, M.A.** Size effects on the melting temperature of silver nanoparticles: In-situ TEM observations / M.A. Asoro, J Damiano, P.J. Ferreira // *Microscopy and Microanalysis*. – 2009. – V. 15. – Suppl. 2. – P. 706-707.
475. **Asoro, M.A.** Scale effects on the melting behavior of silver nanoparticles / M.A. Asoro, D. Kovar, J. Damiano, P.J. Ferrera // *Microscopy and Microanalysis*. – 2010. – V. 16. – Suppl. S2. – P. 1802-1803.
476. **Little, S.A.** Optical detection of melting point depression for silver nanoparticles via in situ real time spectroscopic ellipsometry / S.A. Little, T. Begou, R.W. Collins, S. Marsillac // *Applies Physics Letters*. – 2012. – V. 100. – I. 5. – P. 051107-1-051107-4.
477. **Castro, T.** Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters / T. Castro, R. Reifengerger // *Physical Review B*. – 1990. – V. 42. – I. 13. – P. 8548-8556.
478. **Шебзухова, М.А.** Межфазное натяжение кристаллической наночастицы в жидкой материнской фазе в однокомпонентной металлической системе / М.А. Шебзухова, З.А. Шебзухов, А.А. Шебзухов // *Физика твердого тела*. – 2012. – Т. 54. – Вып. 1. – С. 173-181.
479. **Самсонов, В.М.** Размерная зависимость температуры плавления металлических нанокластеров с позиций термодинамического подобия / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, А.Г. Бембель // *Физика металлов и металловедение*. – 2016. – Т. 117. – № 8. – С. 775-781.
480. **Yang, C.C.** Investigation of cohesive energy effects on size-dependent physical and chemical properties of nanocrystals / C.C. Yang, S. Li // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75. – I. 16. – P. 165413-1-165413-5.
481. **Цюй, Я.Д.** Размерные зависимости энергии когезии, температуры плавления и температуры Дебая сферических металлических частиц /

Я.Д. Цюй, С.Л. Лян, С.Ц. Кун, В.Ц. Чжан // Физика металлов и металловедение. – 2017. –Т. 118. – № 6. – С. 558-564.

482. **Сао, L.F.** Thermal stability of Fe, Co, Ni metal nanoparticles / L.F. Cao, G.Y. Xu, D. Xie et al. // Physica Status Solidi (B). – 2006. – V. 243. – I. 12. – P. 2745-2755.

483. Химическая энциклопедия в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Изд-во Советская энциклопедия, 1990. –Т. 2. – 673 с.

484. **Новакова, А.А.** Структура частиц металлического кобальта, формирующихся при восстановлении микросфер Co_3O_4 , полученных методом пиролиза ультразвуковых аэрозолей / А.А. Новакова, А.В. Должикова, Н.В. Шатрова, В.В. Левина // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2017. – № 4. – С. 22-26.

485. **Kozinkin, Y.A.** Structure of cobalt nanoparticles as studied by X-ray absorption spectroscopy / Y.A. Kozinkin, V.V. Pryadchenko, L.A. Bugaev // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2011. – V. 75. – I. 12. – P. 1674-1675.

486. **Zhou, X.W.** Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers / X.W. Zhou, R.A. Johnson, H.N.G. Wadley // Physical Review B. – 2004. – V. 69. – I. 14. – P. 144113-1-144113-10.

487. **Sun, J.** The melting behavior of aluminum nanoparticles / J. Sun, S.L. Simon // Thermochemica Acta. – 2007. –V. 463. – I. 1-2. – P. 32-40.

488. **Lai, S.L.** Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: Nanocalorimetry measurements / S.L. Lai, J.R.A. Carlsson, L.H. Allen // Applied Physics Letters. – 1998. – V. 72. – № 2. – P. 1098-1100.

489. **Fedorov, A.V.** Mathematical modeling of melting of nano-sized metal particles / A.V. Fedorov, A.V. Shulgin // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2011. – V. 47. – I. 2. – P. 147-152.

490. **Bedarev, I.A.** Study of the dependence of the melting temperature of aluminum nanoparticles on the particle size / I.A. Bedarev, S.A. Lavrik // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2022. – V. 95. – I. 7. – P. 1672-

1676.

491. **Breaux, G.A.** Hot and solid gallium clusters: too small to melt / G.A. Breaux, R.C. Benirschke, T. Sugai, B.S. Kinnear, M.F. Jarrold // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 91. – I 21. – P. 215508-1-215508-4.

492. **Wilson, N.T.** A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy cluster / N.T. Wilson, R.L. Johnson // *Journal of Material Chemistry*. – 2002. – V. 12. – P. 2913-2922.

493. **Zhan, L.** Fast stochastic global optimization methods and their applications to cluster crystallization and protein folding / L. Zhan // A thesis presented to the University of Waterloo in fulfilment of the thesis requirement for the degree of Doctor of Philosophy in Physics. – Waterloo, Ontario, Canada, 2005. – 137 p.

494. **Bachels, T.** Melting of isolated tin nanoparticles / T. Bachels, H.J. Guntherodt, R. Schafer // *Physical Review Letter*. – 2000. – V. 85. – I. 6. – P. 1250-1253.

495. **Turnball, D.** Formation of crystal nuclei in liquid metals / D. Turnball // *Journal of Applied Physics*. – 1950. – V. 21. – I. 10. – P. 1022-1028.

496. **Соколов, Д.Н.** Исследование структурных характеристик нанокластеров металлов в процессе плавления/кристаллизации с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, А.П. Андрийчук, М.А. Харитоновна и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2013. – Вып. 5. – С. 301-316.

497. **Самсонов, В.М.** Гистерезис плавления и кристаллизации нанокластеров: термодинамика и компьютерный эксперимент / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель // *Ядерная физика и инжиниринг*. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 578-589.

498. **Qi, W.H.** Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles / W.H. Qi, M.P. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – V. 88. – I. 2-3. – P. 280-284.

499. **Kumar, R.** Effect of size on cohesive energy, melting temperature and Debye temperature of nanomaterials / R. Kumar, M. Kumar // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. – 2012. – V. 50. I. 5. – P. 329-334.

500. **Qi, W.** Nanoscopic thermodynamics / W. Qi // *Accounts of Chemical Research.* – 2016. – V. 49. – I. 9. – P. 1587-1595.
501. **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. – Вып. 5. – С. 899-916.
502. **Delogu, F.** Structural and energetic properties of unsupported Cu nanoparticles from room temperature to the melting point: molecular dynamics simulation / F. Delogu // *Physical Review B.* – 2005. – V. 72. – I. 20. – P. 205418-1-205418-9.
503. **Сдобняков, Н.Ю.** Влияние структуры и симметрии на термодинамические свойства наночастиц с «магическим» числом атомов / Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, А.П. Андрийчук, Д.Н. Соколов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2014. – Вып. 6. – С. 362-369.
504. **Zhang, Z.** Modelling for size-dependent and dimension-dependent melting of nanocrystals / Z. Zhang, J.C. Li, Q. Jiang // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2000. – V. 33. – № 20. – P. 2653-2656.
505. **Delogu, F.** Thermodynamic on the nanoscale / F. Delogu // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2005. – V. 109. – I. 46. – P. 21938-21941.
506. **Attarian Shandiz, M.** Melting entropy and enthalpy of metallic nanoparticles / M. Attarian Shandiz, A. Safaei // *Materials Letters.* – 2008. – V. 62. – I. 24. – P. 3954-3956.
507. **Singh, M.** Effects of size and shape on the specific heat, melting entropy and enthalpy of nanomaterials / M. Singh, S. Lara, S. Tlali // *Journal of Taibah University for Science.* – 2017. – V. 11. – I. 6. – P. 922-929.
508. **Wang, N.** Melting, solidification and sintering/coalescence of nanoparticles: PhD thesis / N. Wang. – Ohio: The Ohio State University, 2010. – 221 p.
509. **Perevezentsev, V.N.** The theory of evolution of the microstructure of superplastic alloys and ceramics / V.N. Perevezentsev // In: *Superplasticity.*

60 years after Pearson: proceedings of the conference organized on behalf of the Superplastic Forming Committee of the Manufacturing Division of the Institute of Materials and Held at the University of Manchester Institute of Science and Technology, 7-8 December 1994; ed. by N. Ridley. – London: CRC Press, 1995. – P. 51-59.

510. **Ackland, G.J.** Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation / G.J. Ackland, A.P. Jones // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – I. 5. – P. 054101-1-054104-7.

511. **Романовский, В.И.** Особенности синтеза наночастиц Cu-Ni: эксперимент и компьютерное моделирование / В.И. Романовский, А.Ю. Колосов, А.А. Хорт и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 293-309.

512. **Жданов, Г.С.** Кинетика плавления и кристаллизации островковых металлических пленок / Г.С. Жданов // *Известия АН СССР. Серия физическая*. – 1977. – Т. 41. – Вып. 5. – С. 1004-1008.

513. **Yeshchenko, O.A.** Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles embedded in a silica matrix / O.A. Yeshchenko, I.M. Dmitruk, A.A. Alexeenko, A.M. Dmytruk // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75. – I. 8. – P. 085434-1-085434-6.

514. **Li, G.G.** Overcoming the interfacial lattice mismatch: geometry control of gold–nickel bimetallic heteronanostructures / G.G. Li, D.A. Blom, S. Pandey, et al. // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2017. – V. 35. – I. 5. – Art. № 1700361. – 7 p.

515. **Мясниченко, В.С.** Кристаллизация биметаллических наночастиц: влияние размерного несоответствия атомов и внешнего давления / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, С.С. Богданов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 274-283.

516. **Huang, J.** Highly catalytic Pd–Ag bimetallic dendrites / J. Huang, S. Vongehr, S. Tang et al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010.

– V. 114. – I. 35. – P. 15005-15010.

517. **Guo, S.** Tuning nanoparticle catalysis for the oxygen reduction reaction / S. Guo, S. Zhang, S. Sun // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – V. 52. – I. 33. – P. 8526-8544.

518. **Мясниченко, В.С.** Закономерности структурообразования в биметаллических наночастицах с разной температурой кристаллизации / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, К.Г. Савина и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 568-579.

519. **Uesugi, T.** Enthalpies of solution in Ti-X (X=Mo, Nb, V and W) alloys from first-principles calculations / T. Uesugi, S. Miyamae, K. Higashi // *Materials Transactions*. – 2013. – V. 54. – № 4. – P. 484-492.

520. **Skripnyak, N.V.** Mixing enthalpies of alloys with dynamical instability: bcc Ti-V system / N.V. Skripnyak, A.V. Ponomareva, M.P. Belov et al. // *Acta Materialia*. – 2000. – V. 188. – P. 145-154.

521. **Souvatzis, P.** Entropy driven stabilization of energetically unstable crystal structures explained from first principles theory / P. Souvatzis, O. Eriksson, M.I. Katsnelson, S.P. Rudin // *Physical Review Letters*. – 2008. – V. 100. – I. 9. – Art. № 095901. – 4 p.

522. **Skripnyak, N.V.** Ab initio calculations of elastic properties of alloys with mechanical instability: application to bcc Ti-V alloys / N.V. Skripnyak, A.V. Ponomareva, M.P. Belov, I.A. Abrikosov // *Materials & Design*. – 2018. – V. 140. – P. 357-365.

523. **Сдобняков, Н.Ю.** Влияние размерного эффекта на закономерности структурообразования в биметаллических наночастицах Au-Co / Н.Ю. Сдобняков, С.С. Богданов, А.Д. Веселов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 612-623.

524. **Palomares-Baez, J.-P.** Nanoscale effects on phase separation / J.-P. Palomares-Baez, E. Panizon, R. Ferrando // *Nano Letters*. – 2017. – V. 17.

- I. 9. – P. 5394-5401. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b01994.
525. **Srinoi, P.** Bimetallic nanoparticles: enhanced magnetic and optical properties for emerging biological applications / P. Srinoi, Y.-T. Chen, V. Vittur, M.D. Marquez, T.R. Lee // *Applied Sciences*. – 2018. – V. 8. – I. 7. – Art. № 1106. – 32 p.
526. **Sdobnyakov, N.Yu.** Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, C.-H. San et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 238. – Art. № 121895. – 9 p.
527. **Train, C.** Spectroscopic PMOKE evidence of Au/Co segregation in a Au₅₀Co₅₀ cover layer deposited on Co(0001)/Au(111) with perpendicular anisotropy / C. Train, M.N. Nývlt, B. Bartenlian et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1997. – V. 165. – I. 1-3. – P. 417-420.
528. **Еременко, Н.К.** Синтез и морфология биметаллических наночастиц Co/Au структурой ядро-оболочка / Н.К. Еременко, В.Г. Додонов, Ю.А. Захаров и др. // *Вестник Кемеровского государственного университета*. – 2014. – Т. 3. – № 3. – С. 189-194.
529. **Samsonov, V.M.** Surface segregation in binary Cu-Ni and Au-Co nanoalloys and the core-shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev // *Applied Nanoscience*. – 2019. – V. 9. – I. 1. – P. 119-133.
530. **Tiwari, K.** Phase transformation behavior in nanoalloys / K. Tiwari, M.M. Devi, K. Biswas, K. Chattopadhyay // *Progress in Materials Science*. – 2021. – V. 121. – Art. № 100794. – 77 p.
531. **Сдобняков, Н.Ю.** К проблеме стабильности/нестабильности биметаллических структур Co (ядро)/ Au (оболочка) и Au (ядро)/ Co (оболочка): атомистическое моделирование / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Ю. Колосов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2019. – Вып. 11. – С. 520-534.
532. **Комаров, П.В.** Компьютерное моделирование самосборки нанопровода

на макромолекулах ДНК / П.В. Комаров, П.С. Кутилин, Л.В. Жеренкова и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2011. – Вып. 3. – С. 96-105.

533. **Сдобняков, Н.Ю.** Компьютерное моделирование самосборки нанопровода на матрице ДНК / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Л.В. Жеренкова и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 165-172.

534. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование внутренней нанопористой структуры и внешней поверхности биметаллических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Мясниченко В.С., К.Г. Савина и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 504-515.

535. **Bhattarai, N.** Structure and composition of Au/Co magneto-plasmonic nanoparticles / N. Bhattarai, G. Casillas, S. Khanal, et al. // MRS Communications. – 2013. – V. 3. – I. 3. – P. 177-183.

536. **Соколов, Д.Н.** О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин и др. // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 78-80.

537. **Сдобняков, Н.Ю.** Математическая модель манжеты жидкости между двумя твёрдыми сферическими частицами одинакового радиуса / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Е.М. Козлова и др. // Вестник ТвГУ. Серия «Прикладная математика». – 2014. – № 1. – С. 5-19.

538. **Kolosov, A.Yu.** Investigation into the structure and features of the coalescence of differently shaped metal nanoclusters / A.Yu. Kolosov, N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, D.N. Sokolov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – V. 10. – № 6. – P. 1292-1299.

539. **Asoro, M.A.** Coalescence and sintering of Pt nanoparticles: in situ observation by aberration-corrected HAADF STEM / M.A. Asoro, D. Kovar, Y. Shao-Horn, L.F. Allard, P.J. Ferreira // Nanotechnology. – 2010. – V. 21.

– Р. 025701-1-025701-6.

540. **Свидетельство № 2021613522 РФ.** DihAngle / А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов, А.Д. Веселов, С.С. Богданов, Е.М. Давыденкова; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет». – № 2021612603; заявл. 04.03.2021; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 10.03.2021. – 1 с.

541. **Богданов, С.С.** Сценарии структурообразования в биметаллических наночастицах Au-Co / С.С. Богданов, А.Д. Веселов, К.Г. Савина и др. // XII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 16-20 мая 2022, Тверь: сборник научных трудов. – Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2022. – С. 71-72.

542. **Колосов, А.Ю.** Об оценке двугранного угла между наночастицами металлов в процессе коалесценции / А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 172-179.

543. **Christensen, A.** Size dependence of phase separation in small bimetallic clusters / A. Christensen, P. Stoltze, J.K. Nørskov // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1995. – V. 7. – № 6. – P. 1047-1057.

544. **Smithells Metals Reference Book** / ed. by E.A. Brandes, G.D. Brook, 7-th Edition. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. – 1800 p.

545. **Srivastava, C.** Size dependent microstructure for Ag–Ni nanoparticles / C. Srivastava, S. Chithra, K.D. Malviya et al. // Acta Materialia. – 2011. – V. 59. – I. 16. – P. 6501-6509.

546. **Чистяков, Ю.Д.** Физико-химические основы технологии микроэлектроники / Ю.Д. Чистяков, Ю.П. Райнова. – М.: Металлургия, 1979, 408 с.

547. **Foiles, S.M.** Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // Physical Review B. – 1986. – V. 33. – I. 12. – P. 7983-7991.

548. **Myasnichenko, V.S.** Simulation of crystalline phase formation in titanium-

based bimetallic clusters / V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov, P.M. Ershov et al. // Journal of Nano Research. – 2020. – V. 61. – P. 32-41.

549. **Сдобняков, Н.Ю.** О структурных превращениях в наночастицах титан–алюминий / Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, Е.М. Давыденкова и др. // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т. IX. – № 4. – С. 13-16.

550. **Мясниченко, В.С.** Зависимость температуры стеклования биметаллических кластеров на основе титана от скорости охлаждения / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, Д.Н. Соколов и др. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2020. – Т. 17. – № 3. – С. 355-362.

551. **Мясниченко, В.С.** О температурной зависимости коэффициента линейного расширения и структурных превращениях в титансодержащих биметаллических нанокластерах / В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, П.М. Ершов и др. // 1-й междисциплинарный научный конгресс «Фазовые переходы и Новые материалы», 1-10 сентября 2020, пос. Шепси: труды конгресса. – Ростов-на-Дону: Фонд науки и образования, 2020. – С. 270-272.

552. **Wendt, H.R.** Empirical criterion for the glass transition region based on Monte Carlo simulations / H.R. Wendt, F.F. Abraham// Physical Review Letters. – 1978. – V. 41. – I. 18. – P.1244-1246.

553. **Соколов, Д.Н.** Моделирование методом Монте-Карло структурнофазовых превращений титансодержащих нанокластерах при кристаллизации / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, и др. // VIII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», 5-9 октября 2020, Суздаль: сборник материалов. – М: ИМЕТ РАН, 2020. – С. 114-115.

554. **Myasnichenko, V.** Application of machine learning to the structure classification of ternary metal nanoparticles / V. Myasnichenko, P. Matrenin, N. Sdobnyakov, D. Sokolov // AIP Conference Proceedings. Modern approaches in

engineering and natural sciences: MAENS-2021, 10 September 2021, Tver, Russia. – 2023. – V. 2526. – P. 020018-1–020018-8.

555. **Wang, Y.** Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations / Y. Wang, S. Teitel, C. Dellag // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 122. – I. 21. – P. 214722-1-214722-16.

556. **Lobato, I.** Atomic and electronic structure transformations of silver nanoparticles under rapid cooling conditions / I. Lobato, J. Rojas, C.V. Landauro, J. Torres // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2009. – V. 21. – I. 5. – P. 055301-1-055301-7.

557. **Мясниченко, В.С.** Размерный эффект при кристаллизации тернарных наночастиц сплава Ti6Al4V / В.С. Мясниченко, П.С. Ершов, А.Н. Базулев и др. // Тринадцатая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 15-29 мая 2023 г., Великий Новгород: сборник научных трудов. – Великий Новгород:, 2023. – С. 232-234.

558. **Мясниченко, В.С.** О закономерностях структурообразования в тернарной системе Ti6Al4V / В.С. Мясниченко, П.С. Ершов, А.Н. Базулев и др. // XII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», 18-22 сентября 2023 г., Иваново: тезисы конференции. – Иваново:, 2023. – С. 141-142.

559. **Metropolis, N.** The Monte Carlo method / N. Metropolis, S. Ulam // *Journal of the American Statistical Association*. – 1949. – V. 44. – I. 247. – P. 335-341.

560. **Мясниченко, В.С.** Моделирование процессов структурообразования в биметаллических наносплавах различного состава / В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 323-329.

561. **Mendoza-Pérez, R.** Bimetallic Pt–Pd nano-catalyst: size, shape and composition matter / R. Mendoza-Pérez, G. Guisbiers // *Nanotechnology*. – 2019. – V. 30. – № 30. – Art. № 305702. – 31 p. DOI: 10.1088/1361-6528/ab1759.

562. **Колосов, А.Ю.** Закономерности структурных превращений в биметаллических наночастицах Pd-Pt / А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко, Е.С. Митинев и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 419-434.
563. **Шайсултанов, Д.Г.** Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu): дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.01 / Дмитрий Георгиевич Шайсултанов. – Белгород: УрФУ, 2015. – 142 с.
564. **Рогачев, А.С.** Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов / А.С. Рогачев // Физика металлов и металловедение. – 2020. – Т. 121. – № 8. – С. 807-841.
565. **Poliakov, M.** Amorphous/nanocrystalline high-entropy CoCrFeNiTi_x thin films with low thermal coefficient of resistivity obtained via magnetron deposition / M. Poliakov, D. Kovalev, S. Vadchenko et al. // Nanomaterials. – 2023. – V. 13. – I. 3. – Art. № 2004. – 15 p.
566. **Barbero, A.** Synthesis and structural properties of high-entropy nanoalloys made by physical and chemical routes / A. Barbero, C.M. Da Silva, N.O. Pena et al. // Faraday Discussions. – 2023. – V. 242. – P. 129-143.
567. **Ryltsev, R.E.** Deep machine learning potentials for multicomponent metallic melts: Development, predictability and compositional transferability / R.E. Ryltsev, N.M. Chtchelkatchev // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – V. 349. – Art. № 118181.
568. **Balyakin, I.A.** Ab initio molecular dynamics and high-dimensional neural network potential study of VZrNbHfTa melt / I.A. Balyakin, A.A. Yuryev, B.R. Gelchinski, A.A. Rempel // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2020. – V. 32. – № 21. – Art. № 214006. – 15 p.
569. **Колосов, А.Ю.** Сценарии структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах: атомистическое моделирование / А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, С.А. Вересов, С.В. Серов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров,

наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 432-443.

570. **Сдобняков, Н.Ю.** Комплексный подход к моделированию плавления и кристаллизации в пятикомпонентных металлических наночастицах: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина, А.Н. Базулев, С.А. Вересов, С.В. Серов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 589-601.