

На правах рукописи

Сдобняков Николай Юрьевич

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМАХ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора физико-математических наук

Тверь – 2024

Работа выполнена на кафедре общей физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет»

Научный консультант Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, доктор физико-математических наук, профессор **Самсонов Владимир Михайлович**

Официальные оппоненты: Полухин Валерий Анатольевич
доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории гидрометаллургии

Рогачев Александр Сергеевич
доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией «Динамики микрогетерогенных процессов»

Твардовский Андрей Викторович
заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», исполняющий обязанности ректора, заведующий кафедрой общей физики

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Защита состоится «24» мая 2024 года в 12:30 час. на заседании диссертационного совета 24.2.411.03 (Д 212.263.09) при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Тверского государственного университета по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, д. 16/31 и в сети Интернет на сайте Тверского государственного университета <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан « ___ » _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 вариантностью 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 $Ti6Al4V$) 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 Ti_6Al_4V 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 Ti_6Al_4V 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 нанокпель. 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 РНФ № 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.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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 наночастиц, 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. В завершающей части главы 1 обоснованы основные задачи исследований, представленные во введении.

Во второй главе рассмотрены термодинамические подходы к прогнозированию свойств однокомпонентных металлических наночастиц и их стабильности/нестабильности.

Размерная зависимость удельной поверхностной энергии $\varepsilon(R)$, как и поверхностного натяжения $\sigma(R)$, может быть аппроксимирована двумя линейными участками (рис. 1):

$$\varepsilon(R) = \begin{cases} K_\varepsilon R, & R < R_{ch}^{(\varepsilon)} \\ \varepsilon_\infty, & R \geq R_{ch}^{(\varepsilon)} \end{cases}, \quad (1)$$

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. Используя соотношение Гиббса-Гельмгольца для значений K_ε и K_σ , будем иметь

$$K_\sigma(T) = K_\varepsilon(T) + T \frac{1}{R_{ch}^{(\varepsilon)}} \left(\frac{d\sigma_\infty}{dT} \right)^{bulk}, \quad (2)$$

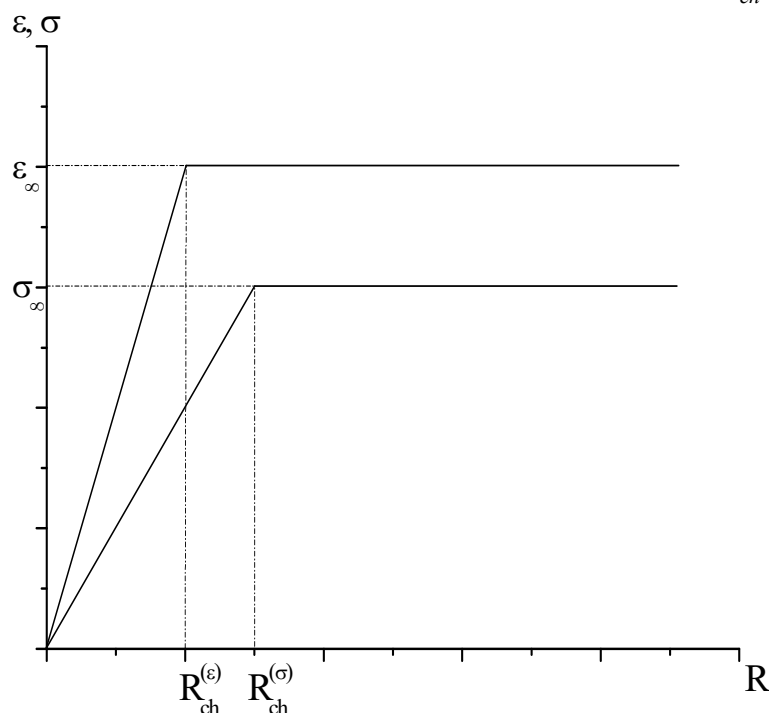


Рис. 1. Вид зависимостей удельной поверхностной энергии $\varepsilon(R)$ и поверхностного натяжения $\sigma(R)$ от радиуса малого объекта R .

здесь $\left(\frac{d\sigma_\infty}{dT} \right)^{bulk}$ – температурная производная поверхностного натяжения. Анализ результатов, представленных в Таблице 1, показывает, что для исследованных нами систем в температурном интервале $T < T_m$ должно выполняться неравенство $R_{ch}^{(\sigma)} > R_{ch}^{(\varepsilon)}$, поскольку $\varepsilon > \sigma$, $K_\sigma(T) < K_\varepsilon(T)$ (рис. 1). Интерес представляет сравнение величин K_ε, K_σ с экспериментальными значениями, оценки которых проведены в [12]. Однако, как было показано в диссертации, данные значения не являются вполне надежными.

Таблица 1. Расчеты параметра K для линейной зависимости поверхностного натяжения и удельной поверхностной энергии от R при температуре $T = 586$ 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	K_{exp} , 10 ¹⁰ мДж/м ³	K_σ / K_{exp}
Au	-52,6 [11]	15,1	68,6	66,6	1388	20,8	40 [12]	1,67
Cu	-67,0 [11]	11,0	128,6	125,0	1789	14,3	50 [12]	2,50
Al	-53,4 [11]	18,5	57,4	55,7	1133	20,3	25 [12]	2,23

Один из способов оценки параметра K отвечает использованию соотношения для скорости испарения наночастиц dr/dt (t – время испарения):

$$K = \left(\frac{k_B T}{2V_r}\right) \ln \left(\frac{(2\pi k_B T m)^{1/2} \left[\frac{dr}{dt} \right]}{\alpha P V_r} \right), \quad (3)$$

где α – коэффициент испарения, m – масса атома, k_B – постоянная Больцмана, P – давление насыщенного пара при температуре T , V_r – атомный объем.

Таблица 2. Оценка параметра K по скорости испарения наночастиц серебра.

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

* прочерк означает, что расчетная формула не дает положительных значений параметра K ; s1, s2 – отвечают двум различным наборам экспериментальных значений параметров $T, \sigma, dr/dt$.

Альтернативным способом оценки параметра K является использование соотношения для скорости усадки вакансионных пор dr/dt :

$$K = \left(\frac{k_B T}{2V_r}\right) \ln \left(1 - \frac{r}{D} \left[\frac{dr}{dt} \right] \right). \quad (4)$$

Здесь D – коэффициент самодиффузии. В Таблицах 2 и 3 представлены оценки параметра K для ряда металлов и с использованием различных экспериментальных данных (соответствующие ссылки на источники приведены в тексте диссертации, а также в [A40]).

Таблица 3. Оценка параметра K для наноразмерных пор в алюминии.

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

Представленные результаты (табл. 2, 3) свидетельствуют о том, что для величины коэффициента пропорциональности K_{σ} должен быть характерен интервал значений, отвечающий различным условиям эксперимента. Так, например, в зависимости от условий протекания процесса усадки вакансионных пор значения коэффициента пропорциональности K_{σ} могут изменяться в достаточно широком интервале значений. Очевидно, что представляет интерес оценка величин ε и σ на основе результатов атомистического моделирования, сравнение получаемых оценок с результатами [12], а также альтернативными теоретическими оценками (табл. 4).

Таблица 4. 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	Теоретические оценки	Результаты моделирования	Оценка Витоля [12]	Альтернативные теоретические оценки	
<i>Au</i>	25,7-157,9	55-66,6	40	129 [13]	120 [14]
<i>Al</i>	2,2-160,8	55,7	25	116 [14]	263 [15]

Условие устойчивости термодинамического равновесия (в рассматриваемом случае – механической стабильности) сводится к неотрицательности второй вариации свободной энергии:

$$\delta^2 F = \left[\frac{1}{\beta_1 V_1} + \frac{1}{\beta_2 V_2} - \left(\frac{2+12\nu}{3} \right) \frac{\sigma}{V_1 R} + \frac{4}{3V_1} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right) \right] (\delta V_1)^2 \geq 0, \quad (5)$$

где β_i – изотермическая сжимаемость i -той массивной фазы, $\nu = 2,67$. Для нанометрового диапазона размеров, т.е. для $R < R_{ch}$, условие (5) переписывается в виде

$$K \leq K_{ch} = \left(\frac{3}{12\nu - 2} \right) \frac{1}{\beta_1}, \quad (6)$$

где $K_{ch} = (3/(12\nu - 2))\beta_1^{-1}$ можно рассматривать как характерное значение параметра K , отвечающее пределу стабильности. В случае, когда нельзя пренебречь влиянием фазы 2 в системе «наночастица (фаза 1) – паро-газовая среда (фаза 2)», условие стабильности (5) должно быть переписано в виде

$$K \leq K_{ch}^p, \quad (7)$$

где $K_{ch}^p = K_{ch} (1 + \beta_1 V_1 / \beta_2 V_2)$ – переопределенное значение параметра K . Оба значения β_1 и β_2 положительные и, таким образом, можно заключить, что

$$K_{ch}^p \geq K_{ch}, \quad (8)$$

т.е. паро-газовая среда может рассматриваться как фактор стабильности для наночастиц (внешнее давление уменьшает величину R_{ch} , т.е. способствует стабильности наночастиц).

Одной из важных проблем для оценки стабильности металлических наночастиц является проблема термодинамического прогнозирования закономерностей плавления и затвердевания. Еще Скрипов и Коверда [16] особое внимание уделяли 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 (рис. 2). Эти авторы объясняют такое поведение зависимости $T_m(R^{-1})$ гетерофазными флуктуациями.

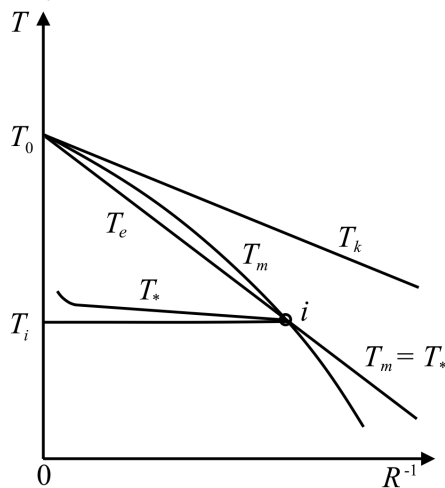


Рис. 2. Зависимость температуры плавления T_m и кристаллизации T_* от кривизны поверхности частицы: T_k – температура границы кинетической устойчивости кристаллической частицы, T_e – температура, при которой равны энергетические барьеры $W_m = W_*$, T_i – температура, при которой размерные зависимости температур плавления T_m и кристаллизации T_* пересекаются (сохранены обозначения [16]).

Традиционно считается, что плавление наночастиц может быть адекватно описано одной из трех существующих теоретических моделей: 1) модель гомогенного плавления (без жидкого слоя); 2) модель жидкой оболочки; 3) модель жидкого зародышеобразования и роста (с нестабильным слоем жидкости). Для

размерной зависимости температуры плавления $T_m(R)$ было получено соотношение:

$$T_m(R) = T_m^{(\infty)} \left(1 + \frac{\frac{2}{R} \left(\sigma_l (v_l - v_s) - \frac{5}{3} v_s \sigma_{sl} \right)}{\Delta H_m^{(\infty)} - \frac{2T_m^{(\infty)}}{R} \left[(v_l - v_s) \left(\frac{d\sigma_l}{dT} \right) - \frac{5}{3} v_s \left(\left(\frac{d\sigma_s}{dT} \right) - \left(\frac{d\sigma_l}{dT} \right) \right) \right]} \right), \quad (9)$$

где $T_m^{(\infty)}, \Delta H_m^{(\infty)}$ – температура и удельная теплота плавления объемной фазы, $\sigma_s, \sigma_l, \sigma_{sl}$ соответствующие поверхностные и межфазное натяжения, v_s, v_l – удельные объемы твердой и жидкой фаз соответственно. Согласно [17], размерные зависимости T_m и T_c связаны следующим соотношением

$$T_c(R) = T_m(R) \left(1 - \frac{v_s [\sigma_s(R) - \sigma_l(R)]}{\Delta H_m^{(\infty)} \delta} \right), \quad (10)$$

где δ – толщина поверхностного слоя. Кроме того, в целях проверки подхода по оценке размерной зависимости температуры кристаллизации на основе соотношения (10) в диссертации использовали соотношение [18]

$$T_c(R) = T_m(R) - \Delta T(R), \quad (11)$$

где $\Delta T(R)$ – размерная зависимость температуры переохлаждения («undercooling temperature»), которая определяется через размерную зависимость теплоты (энтальпии) плавления (такая методика была апробирована в [A18, A21]).

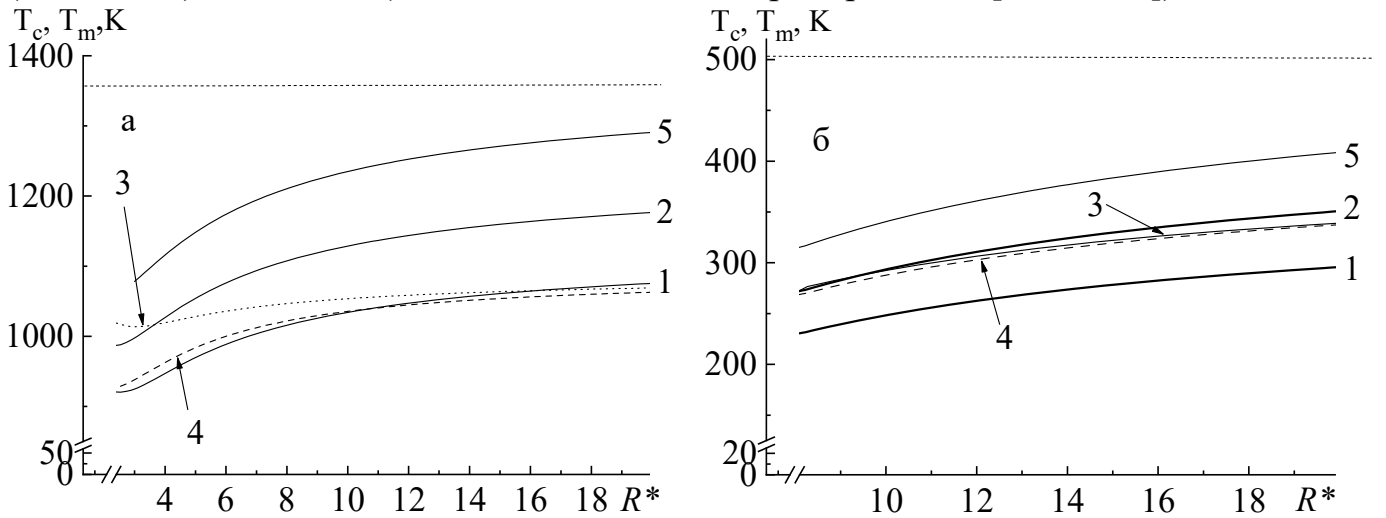


Рис. 3. Размерные зависимости температуры кристаллизации меди (а) и олова (б) $T_c(R^* = R/a)$, полученные на основе приближения (10) (кривые 1, 2) и приближения (11) (кривые 3, 4) поверхностный слой для рассматриваемых объектов составляет 1 и 2 нм соответственно, кривая 5 – размерная зависимость температуры плавления $T_m(R^* = R/a)$, найденная согласно (9). Горизонтальной пунктирной линией обозначено макроскопическое значение температуры кристаллизации.

На рис. 3 представлены в сравнении размерные зависимости температуры кристаллизации с использованием различных приближений, а также разной толщины поверхностного слоя. Анализ показывает, что в целом зависимости,

полученные с использованием различных приближений, достаточно хорошо согласуются. При этом как отмечалось еще в [16], размерная зависимость температуры плавления более выражена, чем соответствующие зависимости температуры кристаллизации для металлических наночастиц. Во-первых, приведенные результаты в очередной раз апробируют и подтверждают концепцию модели плавления с жидкой оболочкой для металлических наночастиц. Во-вторых, теоретическая оценка в данной работе для гистерезиса температур плавления и кристаллизации (рис. 3 б) дает значение $(T_m - T_c)/T_m \sim 0,14$ для наночастиц олова размером 12,6 нм; экспериментальные данные, описанные Скриповым [16], дают значение $(T_m - T_c)/T_m \sim 0,32$ для наночастиц олова размером 40 нм; экспериментальные данные [19] – $(T_m - T_c)/T_m \sim 0,25$ для наночастиц олова размером 45 нм, т.е. представленные оценки находятся в хорошем согласии друг с другом с учетом размерного эффекта.

Третья глава подробно описывает используемые методы и подходы к атомистическому моделированию металлических наночастиц. Описаны достоинства и недостатки используемых альтернативных методов атомистического моделирования: метода молекулярной динамики (МД, в основе метода лежит решение уравнений движения Ньютона в режиме реального времени) и метода Монте-Карло (МК, метод отвечает статистическому моделированию, в данной диссертации реализована схема Метрополиса). Показана целесообразность применения комплексного подхода к атомистическому моделированию металлических наночастиц, сочетающего применение методов МД и МК. Кроме того, обосновано применение для металлических наночастиц многочастичного потенциала сильной связи (ПСС), поскольку его применение позволяет описывать экспериментальные данные при оценке свойств точечных дефектов для ряда ГЦК (*Cu, Ni, Au, Ag, Pt*) и ГПУ (*Co, Zr*) металлов, вида их фотонного спектра, а также ряда физических характеристик (температуры плавления, теплоты перехода, теплоемкости, коэффициента теплового расширения, константы Грюнайзена и т.д.). Кроме того, ПСС адекватно воспроизводит свойства поверхностных слоев металлов, т.е. данное обстоятельство позволяет говорить об адекватности выбора данного потенциала для металлических наночастиц. В настоящее время ПСС активно используется как для описания свойств изолированных наночастиц, так и более сложных наносистем. Несмотря на то, что ПСС является полуэмпирическим, он имеет некоторое квантовомеханическое обоснование в рамках приближения сильной связи. ПСС является базовым потенциалом, использованным для получения результатов компьютерного эксперимента. Значение полной потенциальной энергии наночастиц (совпадающей с энергией когезии системы), содержащих N атомов имеет вид:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i, \quad U_i = \sum_{j=1, i \neq j}^N A_{\alpha\beta} \exp\left(-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^N \zeta_{\alpha\beta}^2 \exp\left(-2 \cdot q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1\right)\right)}. \quad (12)$$

Здесь r_{ij} – расстояние между атомами i и j в кластере. Смысл параметров A , ζ , r_0 , p , q для однородных связей и методика определения перекрестных параметров

подробно описаны в диссертации. Кроме того, в третьей главе изложен подход к нахождению ряда термодинамических характеристик металлических наночастиц по результатам атомистического моделирования (температур и теплот (энтальпий) фазовых переходов, отвечающих плавлению и кристаллизации, удельной избыточной поверхностной энергии, удельной теплоёмкости и т.д.). Проанализированы возможные подходы к адекватной идентификации локальной структуры и структурных превращений в металлических наночастицах, включая подходы, связанные с использованием ПО OVITO [8].

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 результаты по размерным зависимостям температур (в качестве примера приведены результаты для нанокластеров золота на рис. 4, 5), теплот (в качестве примера приведены результаты для нанокластеров золота и меди на рис. 6) и энтропий, отвечающих плавлению и кристаллизации.

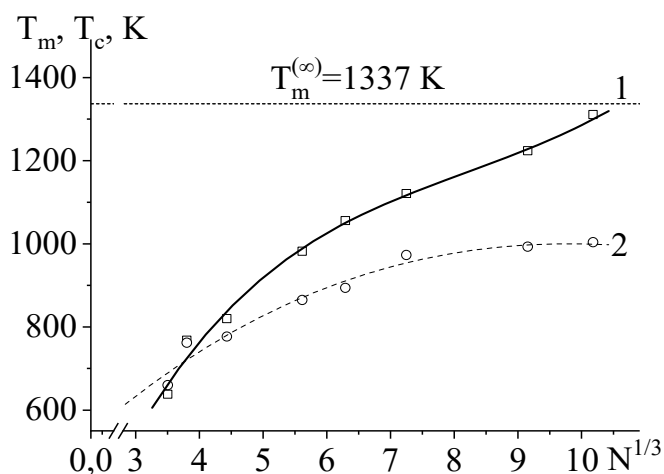


Рис. 4 Размерные зависимости температуры плавления (кривая 1) и кристаллизации (кривая 2) для нанокластеров *Au*. Горизонтальный пунктир – макроскопическая температура плавления *Au*.

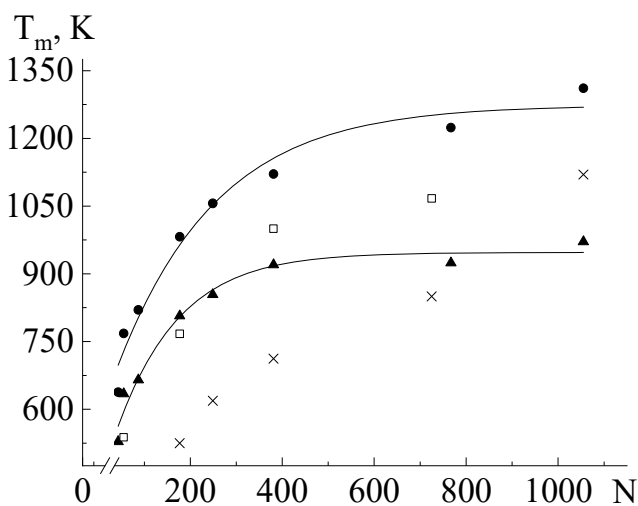


Рис. 5. Размерные зависимости температуры плавления, полученные нами для нанокластеров *Au*: \blacktriangle – метод МД, \bullet – метод МК, \times – МД результаты [20], \square – экспериментальные данные [21].

На рис. 5 представлены размерные зависимости температур плавления и кристаллизации, полученные с использованием компьютерного моделирования на основе методов МД и МК. Здесь же представлена экспериментальная зависимость $T_m(N)$, построенная на основе данных работы [21] 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. Установленные закономерности поведения термодинамических характеристик, в том числе для ряда наночастиц других металлов (алюминий, серебро, кобальт) сравниваются с теоретическими моделями, результатами атомистического

моделирования других авторов, а также с отдельными экспериментальными данными.

На основании анализа калорических кривых (для потенциальной части удельной внутренней энергии) нанокластеров золота и меди проведено 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 (рис. 6).

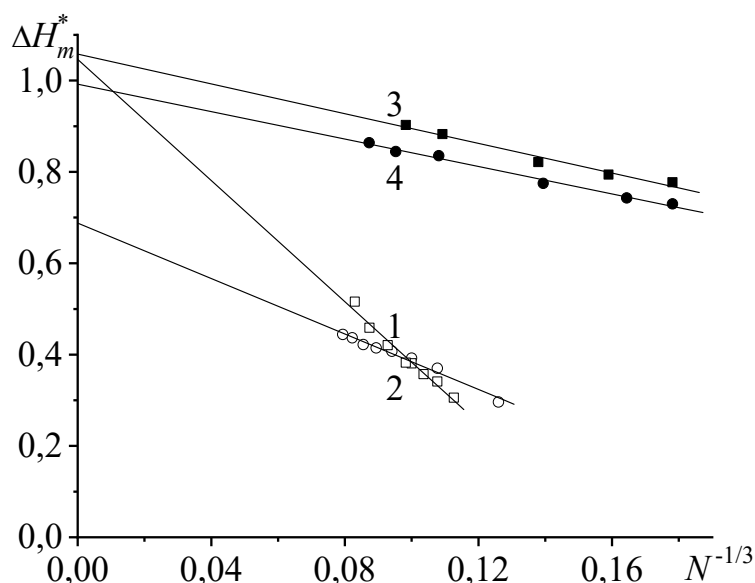


Рис. 6. Результаты сравнения размерных зависимостей приведенной теплоты плавления для нанокластеров *Au* и *Cu*: 1 и 2 – МД результаты для нанокластеров *Au* и *Cu*, соответственно; 3 и 4 – МК результаты для нанокластеров *Au* и *Cu*, соответственно.

Таблица 5. Оценка критического размера нанокластеров *Au* и *Cu* ($\Delta H_m^* = 0$).

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

Примечательно также, что линейная экстраполяция приведенных (к величине макроскопического значения $\Delta H_m^{(\infty)}$) зависимостей $\Delta H_m^*(N^{-1/3})$ к $N^{-1/3} \rightarrow 0$ для нанокластеров *Au* дает разумное значение, приблизительно равное 1,05 как по МД, так и по МК результатам. Для нанокластеров *Cu* 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 $\Delta H_m^* \sim 1$. Также 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 5. При

нахождении этих параметров на основании МК и МД результатов зависимость $\Delta H_m(R)$ целесообразно аппроксимировать двумя линейными участками. Как видно из Таблицы 5 оба метода (МД и МК) дают физически адекватные значения параметров R_{ch} и N_{ch} . 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.

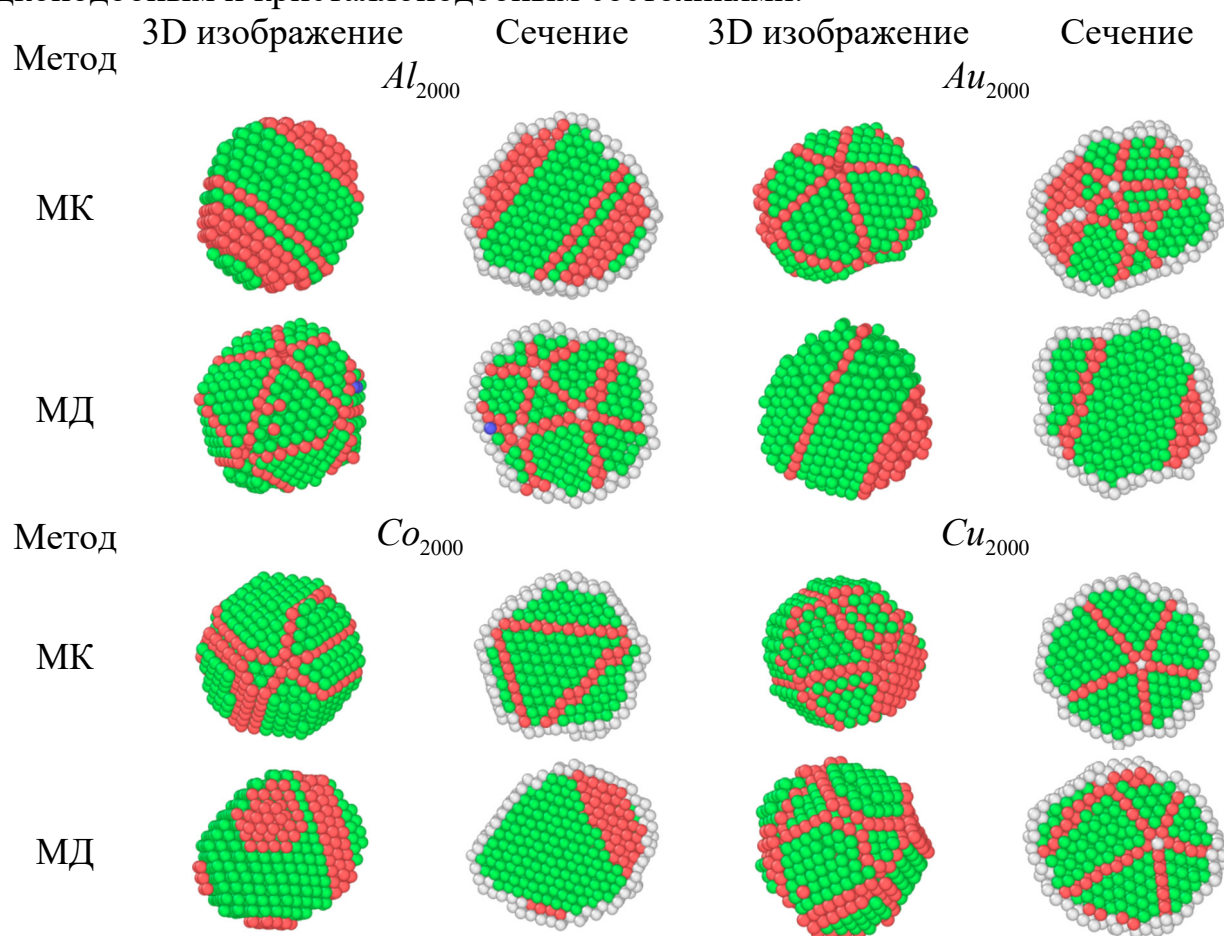


Рис. 7. Распознанные локальные структуры для нанокластера золота, меди, алюминия и кобальта (в объеме, но с исключением атомов нераспознанной структуры – справа, в разрезе – слева), полученные при кристаллизации из расплава. Здесь зелёный цвет – атомы формируют локальную ГЦК структуру, красный цвет – ГПУ структуру, синий цвет – ОЦК структуру, белый цвет – нераспознанные структуры.

В завершающей части четвертой главы исследованы закономерности структурной сегрегации в однокомпонентных металлических наночастицах. Обычно под сегрегацией в наночастицах понимают пространственное разделение компонентов в бинарных и многокомпонентных объектах. Однако в рамках данной работы был сделан вывод о том, что и применительно к монометаллическим наночастицам можно также использовать термин «сегрегация», если понимать под

этим структурную сегрегацию, т.е. процесс формирования отдельных зон, в которых представлена лишь одна определенная локальная кристаллическая структура. Была исследована температурная область, отвечающая кристаллизации и последующему охлаждению монометаллических наночастиц. Для идентификации локального окружения использовано ПО OVITO [8] с модификатором, отвечающим методу распределения по углам, 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. 7 представлена эволюция локальной структуры при охлаждении. Как и ранее были использованы два альтернативных метода атомистического моделирования (МД и МК) и ПСС. Оба метода предсказывают структурную сегрегацию, причем формируется два типа зон: полосовые структуры по типу экспериментально обнаруженных [22], а также «доменные» структуры, отвечающие большей степени локализации одной распознанной структуры.

Переход от однокомпонентных наночастиц к бинарным открывает более широкие перспективы в идентификации и описании структурных превращений. В пятой главе приведены результаты, полученные с помощью комплексного подхода к атомистическому моделированию структурных превращений в бинарных и многокомпонентных металлических наночастицах. Начинается глава с описания закономерностей сегрегации в бинарных металлических наночастицах. В частности, рассмотрены бинарные наносплавы с различным размерным несоответствием атомов компонентов. Типичным представителем бинарной металлической системы с малым размерным несоответствием атомов компонентов является система $Au - Ag$. В качестве примера на рис. 8 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). В качестве конкурирующих фаз в данном случае выступают ГЦК и ГПУ фазы. Отметим, что анализ концентрационных зависимостей энергии смешения 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 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.

Как правило, бинарные наносистемы характеризуются существенным размерным несоответствием атомов. В качестве таких наносистем были исследованы бинарные наночастицы $Ti - V$ и $Ti - Al$. Анализ конфигураций, представленных на рис. 9, 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 выраженная 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 [A79] было показано, что для наносистемы $Ti - Al$ концентрационные зависимости демонстрирует 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, ссылки на которые приведены в диссертации.

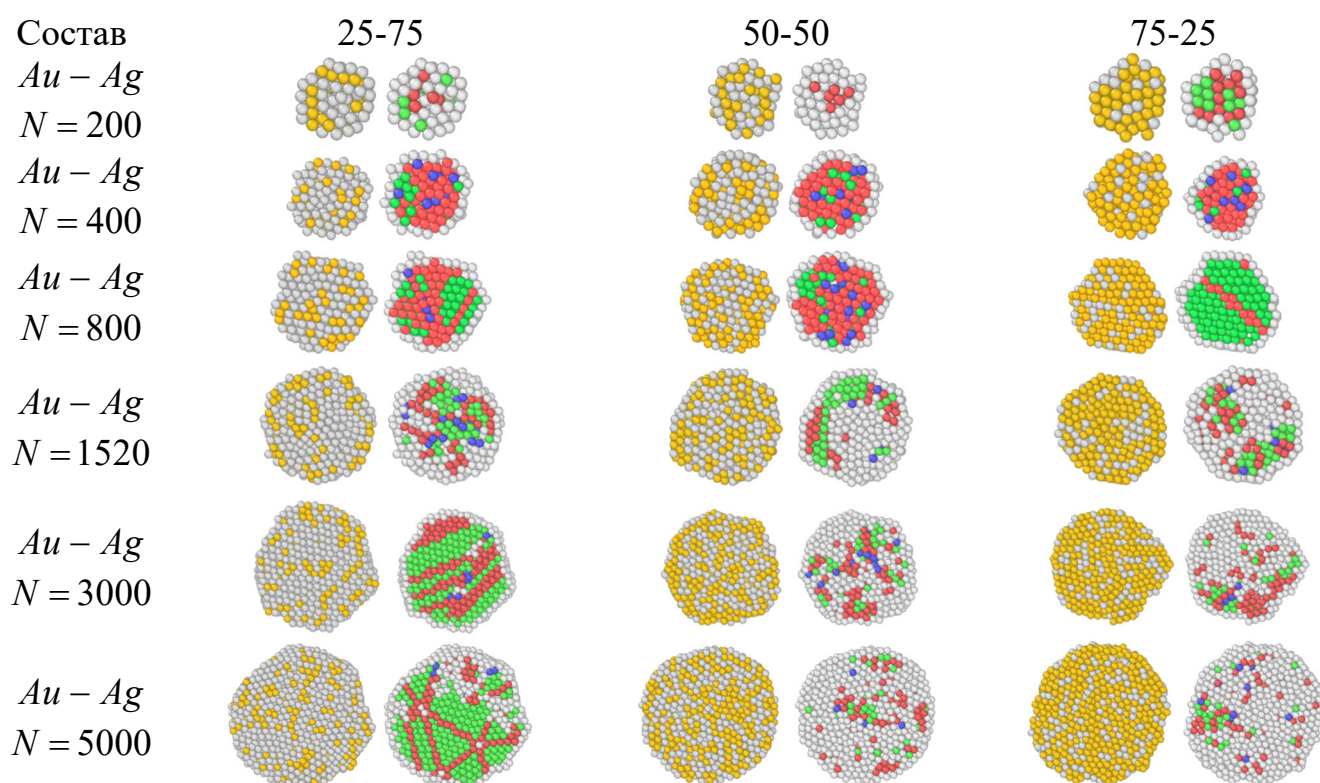


Рис. 8. Биметаллические наночастицы $Au - Ag$ (желтые атомы – золото, серые – серебро), полученные путем кристаллизации из расплава. Слева для каждой пары представлено распределение по составу компонент, справа – распределение по составу локальных фаз (зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные).

Ниже обсуждаются результаты атомистического моделирования процессов коалесценции и спекания как способа синтеза бинарных металлических наночастиц. При этом данные способы синтеза обеспечивают большую вариативность структур с

точки зрения пространственного разделения компонентов.

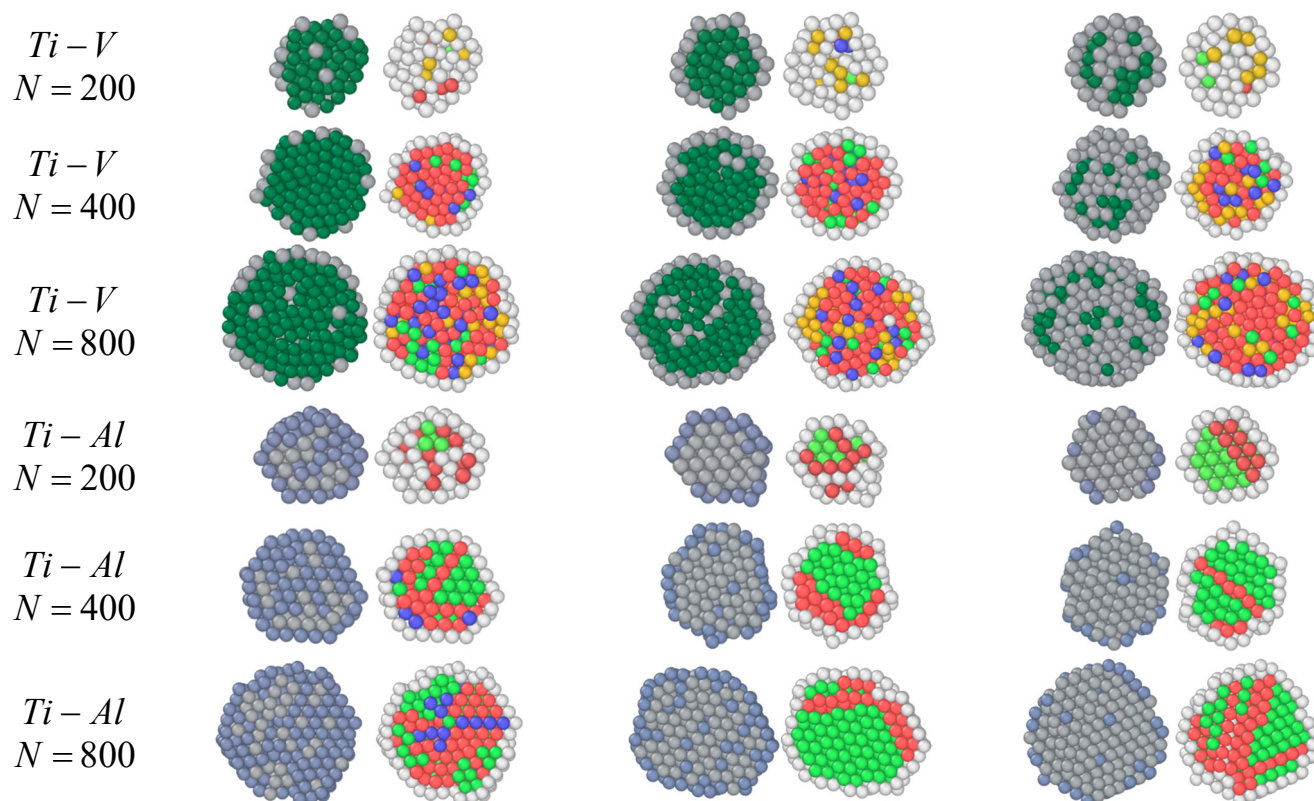


Рис. 9. Биметаллические наночастицы $Ti - V$ (темно-серые атомы – титан, темно-зеленые – ванадий) и $Ti - Al$ (темно-серые атомы – титан, серо-голубые – алюминий), полученные путем кристаллизации из расплава. Слева для каждой пары представлено распределение по составу компонент, справа – распределение по составу локальных фаз (окраска локальных фаз соответствует рис. 8).

На рис. 10 приведены мгновенные конфигурации, отвечающие различным температурам и качественно дающие возможность проследить эволюцию структуры сферических биметаллических наночастиц для системы $Ni - Cu$ при различном начальном расстоянии между наночастицами d . Также даны экваториальные сечения наночастиц $Ni - Cu$ при различных температурах для более детального изучения локальных структур, образованных в областях манжеты (рис. 11). Из рис. 10 и 11 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, структуры соответствующих систем довольно близки при 540 К. Таким образом, 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 таких зонных структур было обнаружено как при моделировании, так и в экспериментальных исследованиях. Данные моделирования (рис. 10) 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 [А65] (рис. 12).

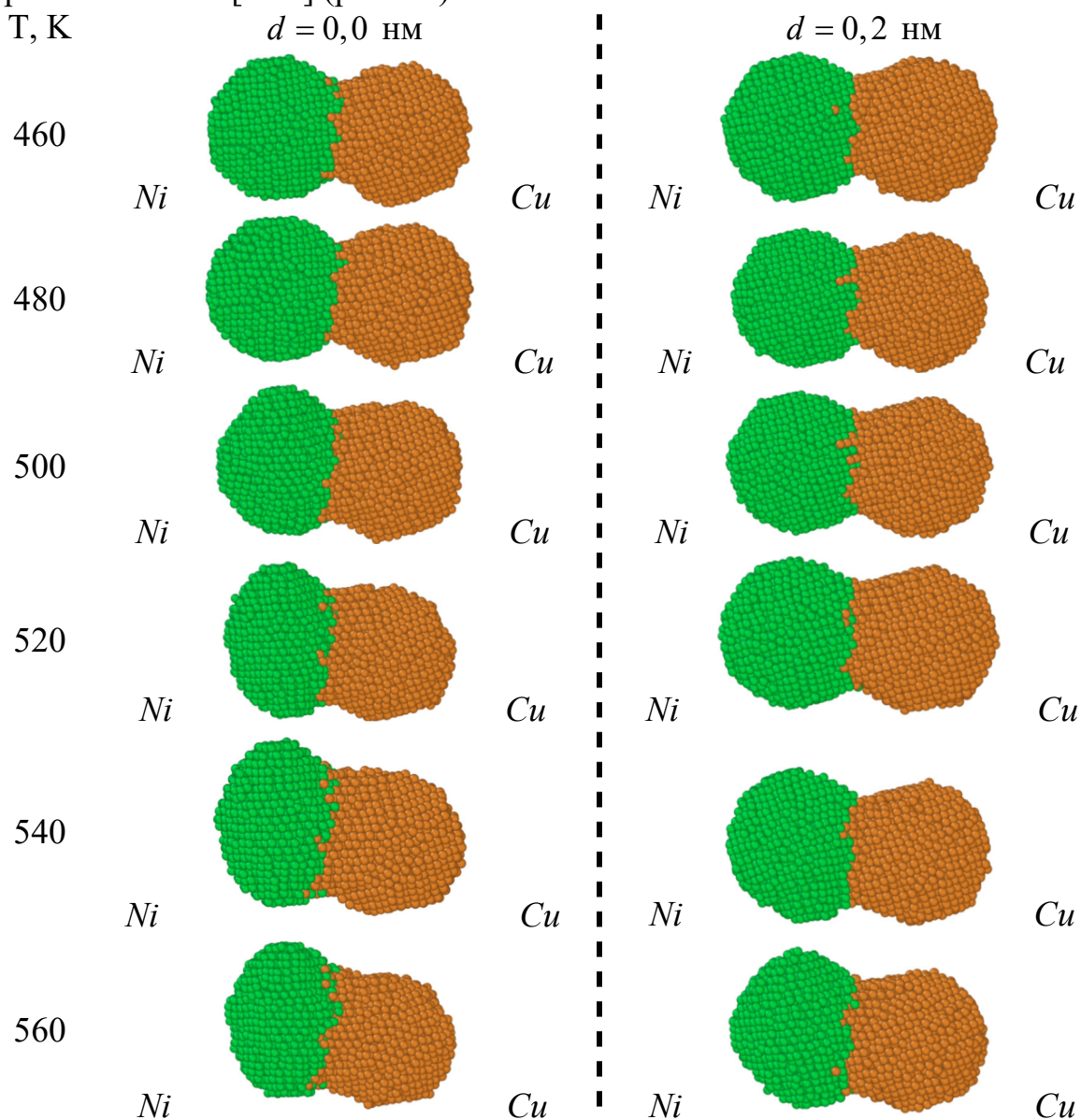


Рис. 10. Эволюция системы $Ni_{2491} - Cu_{2315}$ (показаны мгновенные конфигурации) при различных начальных расстояниях между наночастицами: коричневым цветом показаны атомы меди, зеленым цветом – никеля.

Переход от бинарных к тернарным системам порождает еще большую вариативность свойств за счет существования различных композиций по составу, а также использованию различных условий охлаждения. Для МД моделирования таким ключевым параметром является скорость охлаждения. Далее представлены результаты структурообразования в тернарном наносплаве *Ti6Al4V*. 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 [А54]).

На рис. 13 представлены результаты, отвечающие скорости охлаждения 1,6 К/пс. Данная величина скорости является одним из пороговых значений,

определяющих различные сценарии структурообразования, характерные для частиц тернарного наносплава $Ti6Al4V$, содержащего 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).

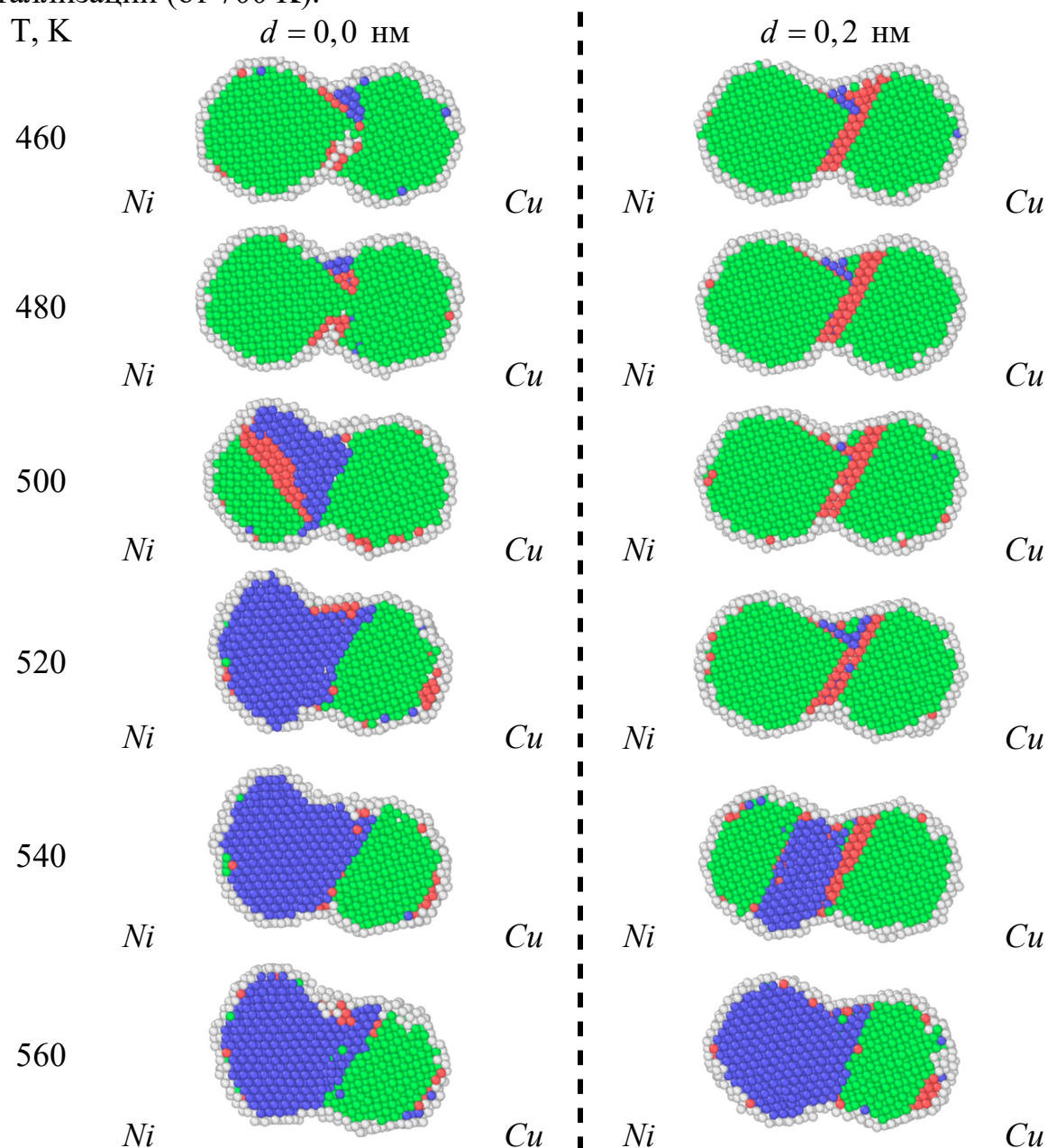


Рис. 11. Структура наночастиц $Ni_{2491} - Cu_{2315}$ (экваториальные сечения) при различных начальных расстояниях (анализ проведен в ПО [8]). Зеленые атомы отвечают локальной ГЦК структуре, красные – ГПУ, синие – ОЦК, белые – нераспознанные.

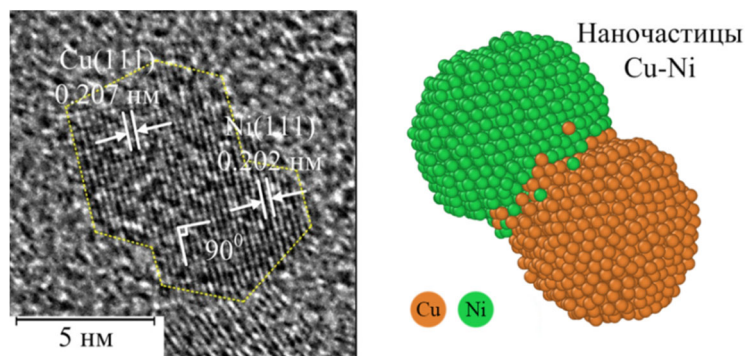
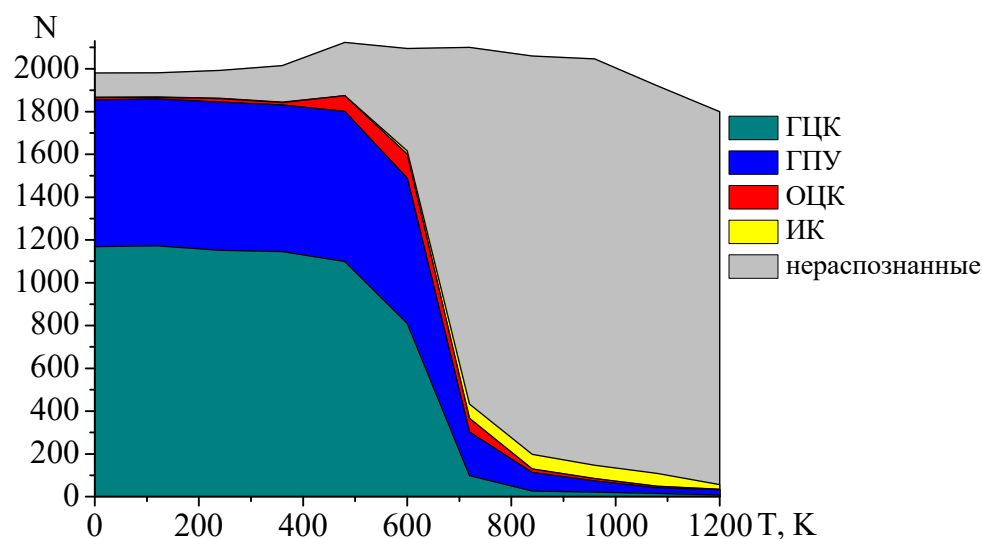
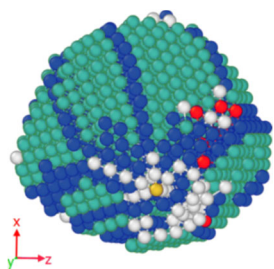


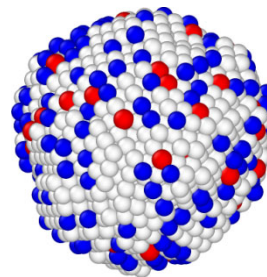
Рис. 12. Изображение синтезированного образца $Ni - Cu$, полученное методом электронной сканирующей спектроскопии высокого разрешения [А65]. Справа показано модельное изображение исследуемой системы.



а



б



в

Рис. 13. 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).

Перейдем к описанию результатов исследования фазового перехода и структурных превращений в четырехкомпонентной наносистеме $Au - Cu - Pd - Pt$, а также перспектив изучения структуры пятикомпонентных наночастиц на примере наносистемы $Au - Ag - Cu - Pd - Pt$. Для исследования четырехкомпонентной наносистемы $Au - Cu - Pd - Pt$ было выбрано несколько конфигураций различного

процентного состава компонентов и различного расположения атомов (рис. 14, 15). На рис. 14 представлены наносистемы типа ядро-оболочка размером порядка 4 нм ($N = 3000$). 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. 15 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 300 К до 1300 К с учетом размерного эффекта. Для всех исследуемых наносистем количество МК шагов составляло 10^8 . Шаг по температуре составлял 0,5 К. Анализируя структуру мгновенных конфигураций (включая конечную конфигурацию – (в)), представленных на рис. 16, можно сделать вывод, что 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. 16 для эквиатомного состава.

Отмеченные выше закономерности отчасти согласуются с результатами работы [23]. Результаты МК моделирования [23] 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 [23] – 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 6.

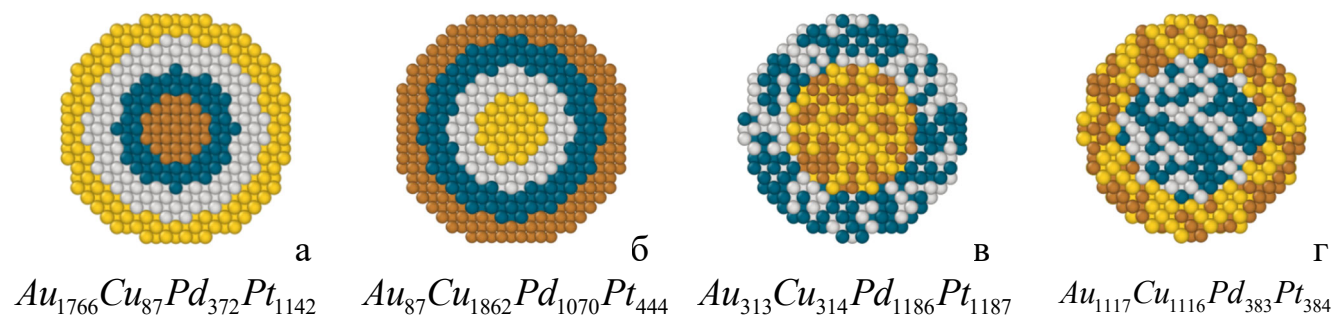


Рис. 14. Экваториальные сечения начальных конфигураций наносистем $Cu - Au - Pd - Pt$ типа ядро-оболочка размером порядка 4 нм. Желтые атомы – золото, коричневые – медь, серые – платина, темно-зеленые – палладий.



Рис. 15. Внешний вид начальных конфигураций наносистем $Au - Cu - Pd - Pt$, а – эквиатомный состав ($Au_{358}Cu_{358}Pd_{358}Pt_{358}$), б – стехиометрический состав $Au_3CuPd_{12}Pt_4$ ($Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$). Обозначения атомов соответствуют рис. 14.

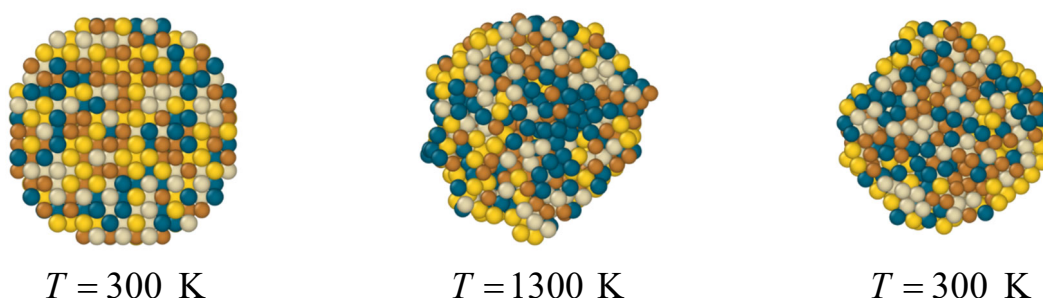


Рис. 16. Мгновенные конфигурации наночастицы $Au_{358}Cu_{358}Pd_{358}Pt_{358}$ в разрезе. Показана сегрегация атомов в наночастице на примере эквиатомного состава в начальной конфигурации при 300 К, после плавления 1300 К и после охлаждения до 300 К. Обозначения атомов соответствуют рис. 14.

Таблица 6. Температуры плавления моделируемых наночастиц.

Наночастица*	Температура плавления, T_m К
$Au_{1766}Cu_{87}Pd_{372}Pt_{1142}$ (рис. 14 а)	1168±10
$Au_{87}Cu_{1862}Pd_{1070}Pt_{444}$ (рис. 14 б)	1233±12
$Au_{313}Cu_{314}Pd_{1186}Pt_{1187}$ (рис. 14 в)	1231±13
$Au_{1117}Cu_{1116}Pd_{383}Pt_{384}$ (рис. 14 г)	1141±11
$Au_{358}Cu_{358}Pd_{358}Pt_{358}$ (рис. 15 а)	1105±10
$Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$ (рис. 15 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. 17 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.

На рис. 18 представлена конечная конфигурация наночастицы $Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$ с распознанными локальными фазами. Можно отметить, что в

связи с доминирующим числом атомов палладия они 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 и периферические слои, избегая положения на поверхности, т.е. в первом монослое. Более подробно результаты для четырехкомпонентных наночастиц описаны в [A88, A95].

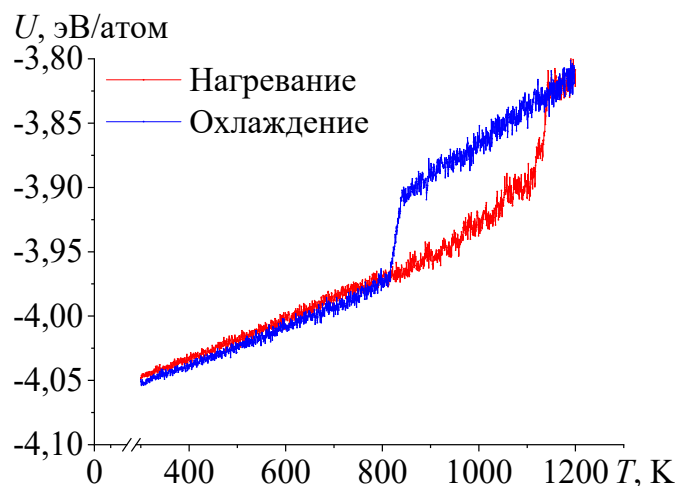


Рис. 17. Типичная зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры для наночастицы со стехиометрическим составом $Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$.

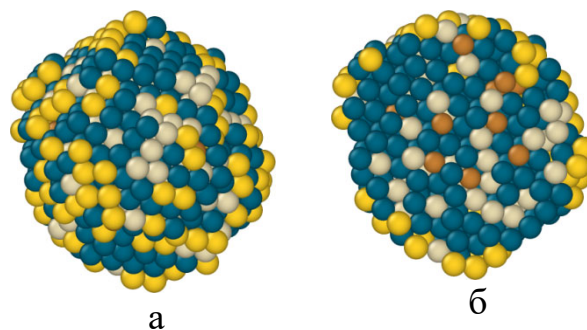


Рис. 18. Распределение атомов в наночастице стехиометрического состава $Au_{134}Cu_{44}Pd_{532}Pt_{177}$ в конечной конфигурации после охлаждения до 300 К: а – наночастица в объеме, б – экваториальное сечение. Обозначения атомов соответствуют рис. 14.

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 $N = 2500$ [A96]. 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. 19 представлены калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии пятикомпонентной наночастицы $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$. 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 компонент, с другой стороны,

четырёхкомпонентной и пятикомпонентной наносистеме требуется большой температурный интервал, чтобы атомы компонент 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 весьма затруднительно контролировать параметры эксперимента и соответственно реализацию определенного сценария структурообразования.

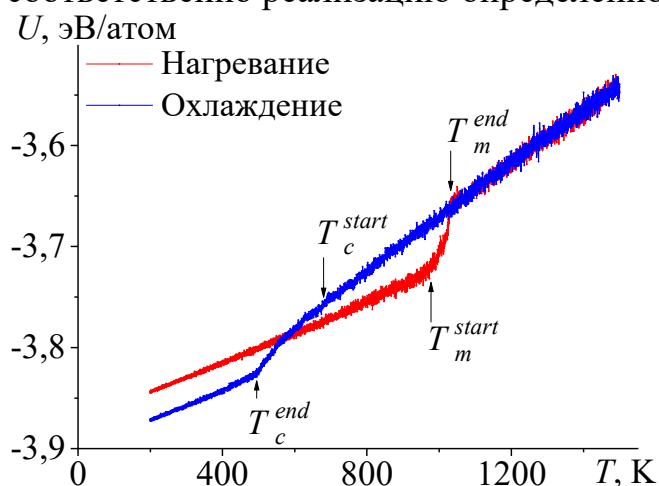


Рис. 19. Температурная зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии наночастицы $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$ в процессе нагревания и охлаждения: МД эксперимент.

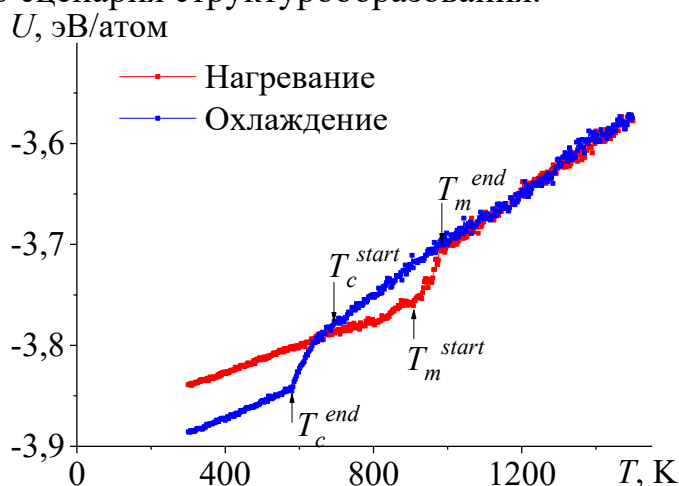


Рис. 20. Температурная зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии наночастицы $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$ в процессе нагревания и охлаждения: МК эксперимент.

В рамках МК моделирования также воспроизводился нагрев и охлаждение наночастицы эквиатомного состава $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$. На рис. 20 представлены соответствующие зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии. Отметим, что в целом рис. 19 и 20 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 несущественными и обусловленными в основном выбором шага МК моделирования и скорости охлаждения в МД моделировании (табл. 7).

Таблица 7. 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. 19 и 20).

Соответствующие конфигурации с идентификацией по типам распознанных

локальных фаз и сортов атомов представлены соответственно на рис. 21, 22. Полученные результаты в целом подтверждают закономерности сегрегации, отмеченные выше и выявленные в рамках МД моделирования.

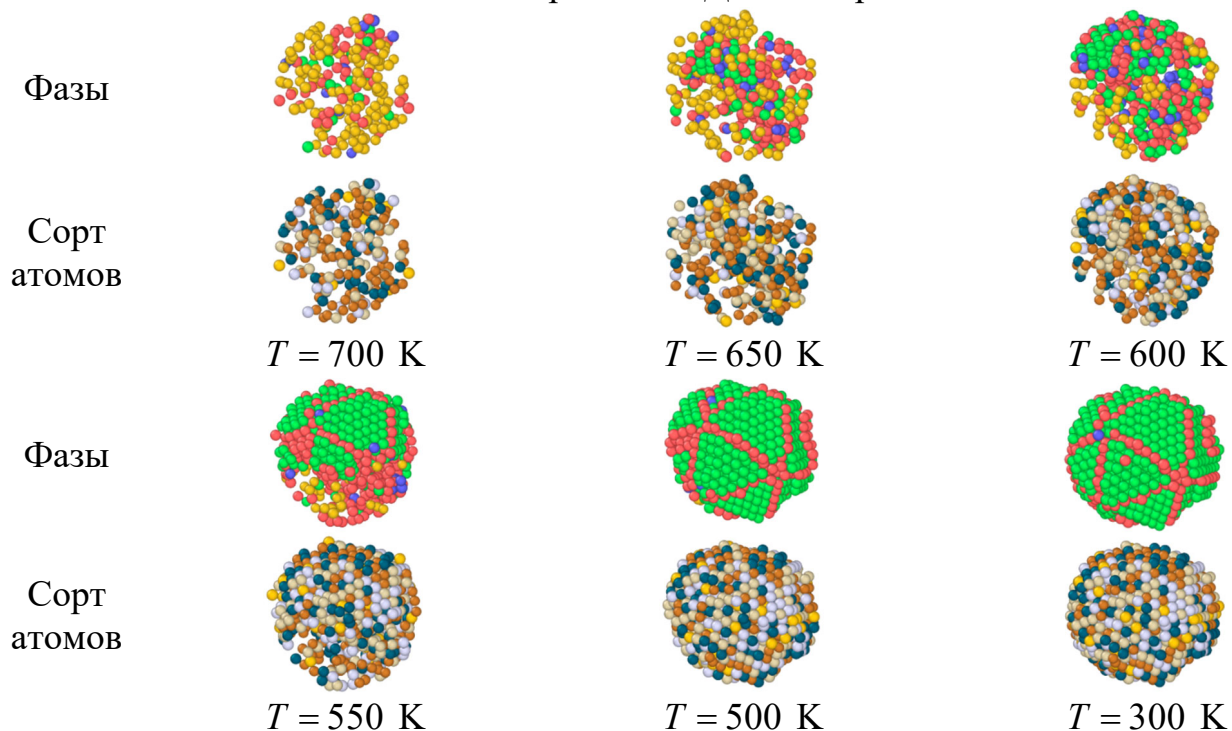


Рис. 21. Процесс кристаллизации пятикомпонентной наночастицы $Ag_{500} - Au_{500} - Cu_{500} - Pd_{500} - Pt_{500}$: МД эксперимент. Показаны только распознанные фазы (зеленые атомы – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра) и соответствующие им сорта атомов, участвующих в процессе кристаллизации (белые атомы – Ag , желтые – Au , коричневые – Cu , синие – Pd , серые – Pt).

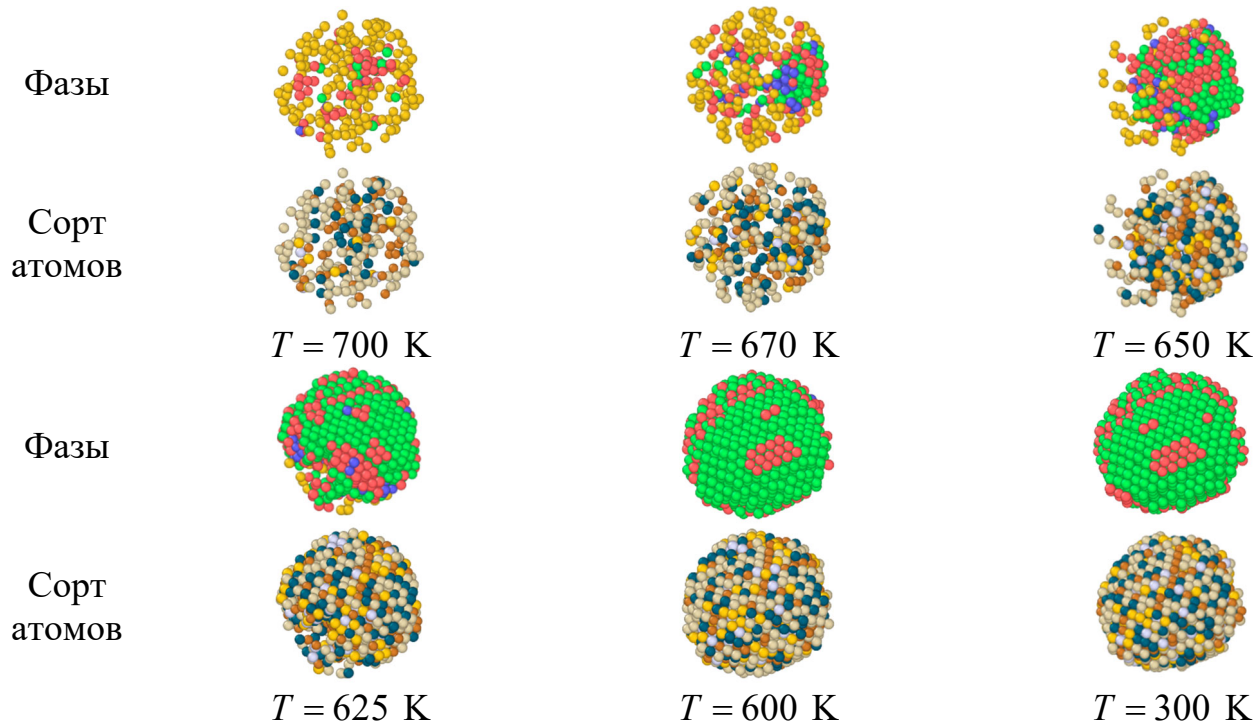


Рис. 22. То же: МК эксперимент. Обозначения атомов и локальных структур соответствуют рис. 21.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

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 эквивалентной 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 наносплав 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 в начальной конфигурации, либо становится однородным по всему объему наночастицы).

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи в журналах из перечня ВАК или индексируемых в МБД Web of Science и Scopus:

A1. 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).

A2. 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).

A3. 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.

A4. 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.

A5. 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.

A6. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю. Об условиях термодинамической стабильности наночастиц // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2004. – № 2. – С. 73-78.

A7. **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.

A8. 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.

A9. 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.

A10. 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).

A11. 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).

A12. 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).

A13. 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).

A14. 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.

A15. **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.

A16. **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).

A17. **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.

A18. **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).

A19. **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.

A20. **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.

A21. **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., Zykov 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).

A22. **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).
- A23. 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.
- A24. **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.
- A25. 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.
- A26. 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.
- A27. **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.
- A28. 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.
- A29. 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.
- A30. 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).
- A31. **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.
- A32. **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., Andriychuk 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).
- A33. 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).
- A34. **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.
- A35. 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).
- A36. 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).
- A37. 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.
- A38. 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.
- A39. 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.
- A40. **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).
- A41. 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.
- A42. 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.
- A43. 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.
- A44. **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.
- A45. 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.
- A46. 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).
- A47. 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.
- A48. 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.

- A49. 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.
- A50. 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.
- A51. **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.
- A52. 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.
- A53. 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.
- A54. **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.
- A55. 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).
- A56. **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.
- A57. **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.
- A58. **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.

A59. 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.

A60. 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.

A61. 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.

A62. **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.

A63. 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.

A64. Myasnichenko V., **Sdobnyakov N.**, Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S. Structural instability of gold and bimetallic nanowires using Monte Carlo simulation. In: *Recent Advances in Computational Optimization. Studies in Computational Intelligence*; ed. by S. Fidanova. Springer, Cham, 2020. – V. 838. – P. 133-145.

A65. **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.

A66. 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.

A67. 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.

A68. **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.

A69. 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. – Вып. 12. – Тверь: Тверской государственный университет, 2020. – Вып. 12. – С. 260-273.

A70. 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.

A71. 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.

A72. **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.

A73. 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.

A74. 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.

A75. 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 I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova. – Cham: Springer, 2021. – V. 961. – P. 278-290.

A76. 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).

A77. **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.

A78. 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.

A79. 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.

A80. **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.

A81. 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.

A82. 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.

A83. 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.

A84. 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.

A85. 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.

A86. 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.
- A87. 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.
- A88. 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.
- A89. 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.
- A90. 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.
- A91. 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.
- A92. 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. – V. 16. – No. 1.1. – P. 225-230.
- A93. 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}-V₄ // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 495-506.
- A94. 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.
- A95. 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.
- A96. **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,

Свидетельства о регистрации программ на ЭВМ:

Б1. Свидетельство № 2017615289 РФ. 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.

Б2. Свидетельство № 2017615290 РФ. 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.

Б3. Свидетельство № 2017615319 РФ. 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.

Б4. Свидетельство № 2017616448 РФ. 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.

Б5. Свидетельство № 2019661915 РФ. 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.

Б6. Свидетельство № 2021613406 РФ. 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.

Б7. 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.

Монографии:

В1. **Сдобняков Н.Ю.**, Соколов Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации:

теория и компьютерное моделирование. Монография. – Тверь: Изд-во ТвГУ, 2018. – 176 с.

В2. **Сдобняков Н.Ю.**, Колосов А.Ю., Богданов С.С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография. – Тверь: Изд-во ТвГУ, 2021. – 168 с.

В3. Богданов С.С., **Сдобняков Н.Ю.** Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование. – Тверь: Изд-во ТвГУ, 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. **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.

12. **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.
13. **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.
14. **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.
15. **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.
16. **Скрипов, В.П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
17. **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.
18. **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.
19. **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.
20. **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.
21. **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.
22. **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, 7-8 December 1994; ed. by N. Ridley. – London: CRC Press, 1995. – P. 51-59.
23. **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.

Подписано в печать 21.02.2024. Формат 60 x 84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. 2,79. Тираж 100 экз. Заказ № 30.

Издательство Тверского государственного университета.

170100, г. Тверь, Студенческий пер., 12, корпус Б.

Тел. (4822) 35-60-63.