

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ТВЕРСКОЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Талызин Игорь Владимирович

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КИНЕТИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ
ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
НАНОЧАСТИЦ**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук, профессор
Самсонов Владимир Михайлович

Тверь – 2019

Введение	4
Глава 1. Размерная зависимость температур плавления и кристаллизации металлических наночастиц	
1.1. Теоретические представления о плавлении и кристаллизации малых объектов	14
1.2. Экспериментальные данные о плавлении и кристаллизации наночастиц	19
1.3. Атомистическое моделирование	24
1.4. Заключение	33
Глава 2. Два варианта термодинамического подхода к нахождению размерной зависимости температур плавления и кристаллизации по результатам атомистического моделирования	
2.1. Алгоритмы и программы для молекулярно-динамического моделирования металлических наночастиц	
2.1.1. Метод молекулярной динамики: изотермическая МД, алгоритм скоростей Верле, термостаты	36
2.1.2. Потенциалы межатомного взаимодействия для металлических систем: метод погружённого атома и потенциал сильной связи	41
2.1.3. О программах для МД моделирования: программы LAMMPS и “CSEG”	43
2.2. Динамический вариант термодинамического подхода к нахождению размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации	45
2.3. Квазистатический вариант термодинамического подхода к регистрации температуры плавления наночастиц	55
2.4. Размерные зависимости теплот фазовых переходов	67
2.5. О специфических особенностях поведения теплоёмкости металлических наночастиц	72

2.6. О степени влияния природы химической связи на размерную зависимость температуры плавления	77
2.7. Плавление и мезоскопическая структура наночастиц	82
2.8. Основные результаты главы 2	87
Глава 3. Кинетический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления	
3.1. Коэффициент самодиффузии в наночастицах и методы его оценки по результатам МД экспериментов.....	89
3.2. Оценка коэффициента самодиффузии в наночастицах Ni	94
3.3. Нахождение температуры плавления наночастиц Ni по температурной зависимости коэффициента самодиффузии	100
3.4. Сравнение результатов кинетического и термодинамического подходов	101
3.5. Основные результаты главы 3	103
Глава 4. Явления в наночастицах и наносистемах, связанные с размерной зависимостью температуры плавления	
4.1. Вводные замечания	105
4.2. Роль размерной зависимости температуры плавления в явлениях коалесценции и спекания на наномасштабах	105
4.3. Размерные зависимости температур плавления однокомпонентных наночастиц и закономерности сегрегации в бинарных наночастицах того же размера.....	109
4.4. Размерная зависимость температуры плавления и смачивание на наномасштабах	113
4.5. Температура плавления и деградация нанорельефа твёрдой поверхности	121
4.6. Основные результаты главы 4	130
Основные результаты и выводы	131
Список цитируемой литературы	133

Введение

Актуальность темы диссертации. Актуальность атомистического моделирования наночастиц и наносистем, включая структурные превращения, индуцированные изменением температуры, обусловливается тем, что соответствующие экспериментальные исследования, как правило затруднительны и дорогостоящи. Прогностические возможности теоретических подходов к изучению наночастиц и наносистем также являются ограниченными. Это делает актуальным применение методов атомистического моделирования, прежде всего, – молекулярно-динамического (МД) моделирования для исследования структурных превращений в наночастицах, включая структурные превращения, интерпретируемые как плавление и кристаллизация. С фундаментальной точки зрения актуальность исследований по теме диссертации определяется тем, что интерпретация структурных превращений в наночастицах как фазовых переходов требует дополнительного обоснования, включая границы применимости понятий и концепций классической термодинамики при переходе к наносистемам. В частности, не выяснены в полной мере закономерности и механизмы гистерезиса плавления-кристаллизации, хотя вполне понятно, что само наличие такого гистерезиса свидетельствует о неравновесном характере процессов плавления и кристаллизации наночастиц. Остаётся открытым и вопрос о том, может ли гистерезис плавления-кристаллизации быть полностью устранённым или, по крайней мере, существенно уменьшенным. С прикладной точки зрения, знание закономерностей плавления и кристаллизации наночастиц, включая кинетические аспекты этих процессов, необходимо для разработки научно обоснованных подходов нанотехнологии, связанных с получением и применением наночастиц и наноструктур.

Степень разработанности темы диссертации. Размерная зависимость температуры плавления наночастиц различных металлов исследовалась ранее с использованием атомистического моделирования. Вместе с тем, размерная зависимость температуры кристаллизации, механизмы плавления и кристаллизации наночастиц, а также кинетические аспекты указанных фазовых переходов исследованы в гораздо меньшей степени.

Объекты и предметы исследования. В качестве основного объекта исследования будут выступать мезоскопические металлические наночастицы, прежде всего – наночастицы переходных металлов: Ni, Co, Cu, Au, Ag. Кроме того, в работе моделировались наночастицы Al и Pb. Выбор мезоскопических металлических наночастиц в качестве основного объекта исследования обуславливается как перспективами их практического применения, так и наличием надёжных параметризаций двух альтернативных типов многочастичных потенциалов: потенциала сильной связи (ПСС) и потенциалов, отвечающих методу погружённого атома (МПА). Под мезоскопическими мы понимаем наночастицы, содержащие от нескольких сотен до нескольких сотен тысяч атомов. В отличие от малых металлических нанокластеров, содержащих до 100 атомов, применение к мезоскопическим наночастицам методов *ab initio* представляется затруднительным. В качестве дополнительных объектов исследования, выбранных для выяснения степени влияния природы химической связи на плавление и кристаллизацию наночастиц, выступали молекулярные (леннард-джонсовские) наночастицы и наночастицы Si, отвечающие ковалентному типу связи. Для демонстрации влияния размерной зависимости температуры плавления однокомпонентных наночастиц на процессы в бинарных наночастицах и модельных наносистемах в качестве объектов исследования выступали также: 1) системы из двух наночастиц, для которых характерны явления коалесценции (для нанок капель) и спекания (для твёрдых наночастиц); 2) бинарные наночастицы, в которых наблюдаются явления сегрегации и разрушения биметаллических структур “ядро-оболочка”; 3) системы “наночастица-

твёрдая плоская поверхность”, в которых наблюдаются явления смачивания, в том числе – смачивания в твёрдом состоянии; 4) нанорельеф металлической поверхности. Наносистемы не являлись основными объектами исследования в данной работе, и соответствующие результаты следует рассматривать как иллюстрации роли размерной зависимости температуры плавления и влияние подложки на измеряемые значения температуры плавления.

Основным предметом исследования является размерная зависимость термодинамических характеристик наночастиц, включая кинетические аспекты этой зависимости. В частности, имеются в виду размерные зависимости температур плавления и кристаллизации, энтальпий плавления и кристаллизации, энтальпий испарения и сублимации. Основное внимание уделено выяснению влияния скорости изменения температуры на размерные зависимости указанных выше термодинамических характеристик наночастиц.

Цель работы: выяснение термодинамических и кинетических закономерностей плавления и кристаллизации наночастиц, разработка и реализация термодинамического и кинетического (диффузионного) подходов к регистрации температуры плавления и других термодинамических характеристик наночастиц в МД экспериментах.

Для достижения поставленной цели ставились следующие основные задачи исследования:

1. МД исследования размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, а также энтальпий фазовых переходов 1 рода в наночастицах с использованием двух альтернативных вариантов термодинамического подхода: в условиях гистерезиса плавления-кристаллизации и путём релаксации наночастиц при фиксированных температурах (квазистатический подход);
2. Выяснение влияния скоростей нагрева и охлаждения на гистерезис плавления и кристаллизации, включая их влияние на температуры плавления и кристаллизации, регистрируемые в МД экспериментах;

3. МД исследования поведения теплоёмкости наночастиц в окрестности температуры плавления;
4. Разработка и реализация кинетического (диффузионного) подхода к нахождению температуры плавления наночастиц по температурной зависимости коэффициента самодиффузии;
5. Выяснение степени влияния природы химической связи в наночастицах на размерную зависимость температуры плавления;
6. МД исследование влияния температуры плавления и её размерной зависимости на явления в наночастицах и наносистемах, включая сегрегационные явления в бинарных наночастицах, коалесценцию нанок капель и спекание твёрдых наночастиц, смачивание на наномасштабах и деградацию нанорельефа твёрдой поверхности.

Научная новизна работы.

В результате проведённых исследований были получены следующие новые результаты:

1. Впервые помимо температуры плавления T_m и температуры кристаллизации T_c , которые регистрируются в условиях гистерезиса плавления-кристаллизации, т.е. являются заведомо неравновесными, найдены и проанализированы размерные зависимости равновесной температуры плавления $T_m^{(eq)}$, которая находилась путём релаксации наночастиц при фиксированных температурах. В результате проведённого сравнительного исследования размерных зависимостей T_m , T_c и $T_m^{(eq)}$ для наночастиц Cu, Au, Ag, Ni, Co и Pb показано, что $T_c < T_m^{(eq)} < T_m$;
2. Установлено, что T_m и $T_m^{(eq)}$ уменьшаются с ростом обратного радиуса частицы по линейному закону, а размерная зависимость T_c является менее выраженной и не всегда может быть адекватно описана простым степенным законом (non-scalable behavior);
3. С использованием МД и двух альтернативных вариантов термодинамического подхода (динамического и квазистатического)

исследованы размерные зависимости энтальпий плавления и кристаллизации, энтальпий испарения и сублимации. Показано, что энтальпии плавления, испарения и сублимации уменьшаются с ростом обратного радиуса частицы. Для энтальпии кристаллизации также характерно нерегулярное поведение, т.е. её размерная зависимость не может быть описана степенным законом;

4. Впервые в МД экспериментах изучено влияние скорости нагрева на температуру плавления наночастиц и скорости охлаждения на температуру кристаллизации. Установлено, что увеличение скорости изменения температуры приводит к росту T_m и к уменьшению T_c , т.е. к росту гистерезиса плавления-кристаллизации, характеризуемому разностью между T_m и T_c ;

5. Показано, что природа химической связи не оказывает существенно влияния на вид размерной зависимости температуры плавления: T_m линейно уменьшается с ростом обратного радиуса частицы как для металлических наночастиц, так и для молекулярных (Ar) и и ковалентных (Si) нанокластеров;

6. Впервые на основе МД экспериментов показано, что в окрестности температуры плавления теплоёмкость мезоскопических наночастиц переходных металлов, т.е. частиц, содержащих от нескольких тысяч до 200000 атомов, может принимать отрицательные значения. Ранее отрицательные теплоёмкости наблюдались экспериментально лишь для малых нанокластеров натрия;

7. Разработан и реализован кинетический подход к нахождению температуры плавления металлических наночастиц по температурной зависимости коэффициента самодиффузии. Установлено, что результаты, полученные с помощью термодинамического и кинетического подходов хорошо согласуются друг с другом.

8. Выдвинута и обоснована гипотеза о взаимосвязи между температурой плавления однокомпонентных наночастиц и некоторыми явлениями в отдельных наночастицах и наносистемах. Гипотеза о данной корреляции

подтверждена применительно к сегрегации в бинарных наночастицах, коалесценции нанокапель и спеканию наночастиц, смачиванию на наномасштабах и деградации нанорельефа.

Теоретическая и практическая значимость работы. Кинетические аспекты плавления и кристаллизации наночастиц, а также влияние подложки на измеряемое значение температуры плавления наночастиц, необходимо исследовать для понимания закономерностей и механизмов фазовых переходов в наночастицах, а также для обоснования применимости понятий термодинамической фазы и фазового перехода к наноразмерным объектам для выяснения границ применимости этих понятий. Закономерности и механизмы фазовых превращений в наночастицах необходимо учитывать при разработке технологий получения наночастиц и наноструктурированных материалов, а также для определения температурных интервалов и других условий штатного функционирования устройств на основе наноразмерных элементов, а также степени стабильности наноструктурированных материалов.

Методы регистрации фазовых переходов в наночастицах (два варианта термодинамического метода и кинетический метод) могут найти применение как в компьютерных, так и в лабораторных экспериментах по изучению размерных зависимостей температур и энтальпий фазовых переходов.

Достоверность и обоснованность результатов. Ряд результатов наших компьютерных экспериментов и следствия их них согласуются с имеющимися экспериментальными данными, МД результатами других авторов и теоретическими результатами. Достоверность МД результатов обеспечивалась также применением двух различных компьютерных программ, одна из которых, условно названная CSEG, разрабатывалась в нашем университете, а другая – LAMMPS – в известной и авторитетной национальной лаборатории США (Sandia National Laboratories). Кроме того, нами использовались два различных силовых поля, отвечающие потенциалу сильной связи и методу погружённого атома, а также различные

параметризации этих потенциалов. Основные результаты и выводы подтверждаются при использовании обоих альтернативных потенциалов (ПСС и МПА). Полученные в диссертации результаты докладывались на международных и российских конференциях.

Личный вклад автора. Основные результаты диссертационной работы получены лично автором. Положения диссертационной работы опубликованы в соавторстве с научным руководителем и аспирантом С.А. Васильевым. Постановка задач, выбор методик расчёта осуществлялся совместно с научным руководителем. Автором лично проведены все молекулярно-динамические расчёты с использованием программы LAMMPS. Расчёты с использованием программы CSEG осуществлялись с участием С.А. Васильева. Кроме того, были самостоятельно разработаны программные коды для создания начальных конфигураций, обработки результатов МД экспериментов и нахождения характеристик нанокластеров и наносистем. Одна из этих программ, “Расчёт структурных и энергетических характеристик наночастиц” прошла государственную регистрацию (№ 2016617014 от 23.06.2016).

Диссертационная работа соответствует приоритетному направлению развития науки, технологии и техники РФ “03, Индустрия наносистем и материалов” и критической технологии РФ 07 – Компьютерное моделирование наноматериалов, наноустройств и нанотехнологий. Исследования по теме диссертационной работы выполнялись в рамках Госзадания № 3.5506.2017/БЧ и при поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00132 и № 18-43-690001).

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и библиографического списка, включающего 153 наименования. Материал изложен на 148 страницах и проиллюстрирован 61 рисунком и 3 таблицами.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности.

Полученные в диссертационной работе результаты соответствуют пп. 2, 3, 6 и 7 паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Апробация работы. Основные результаты и выводы, приведённые в диссертации, представлялись и докладывались на следующих международных и российских конференциях:

1. Международный междисциплинарный симпозиум “Физика поверхностных явлений межфазных границ и фазовые переходы”, Нальчик – Ростов-на-Дону – Грозный – пос. Южный, 16-21 сентября 2015 г.
2. VI Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика”, Тверь, Тверской государственный университет, 30 мая – 3 июня 2016 г.
3. XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016), St. Petersburg, Russia, September 16-23, 2016.
4. VIII International Conference on Material Technologies and Modeling MMT-2016, Ariel University, Israel, June 25-29, 2016.
5. DIMAT 2017 - International Conference on Diffusion in Materials, Haifa, Israel. PB-4. May 7-12, 2017.
6. 3-я Международная научно-практическая конференция “Физика и технология наноматериалов и структур”. Курск, Юго-Зап. гос. ун-т., 23-25 мая 2017 г.
7. IX Международная научно-техническая конференция “Микро- и нанотехнологии в электронике”. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2017 г.
8. 20-й Международный симпозиум “Упорядочение в минералах и сплавах” ОМА-20, Ростов-на-Дону – пос. Южный (п. “Южный”), 10-15 сентября 2017 г.
9. LI Школы ПИЯФ по физике конденсированного состояния (ФКС-2017). СПб: ФГБУ “ПИЯФ” НИЦ “Курчатовский институт”, 2017 г.
10. VIII Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика”, г. Тверь, ТвГУ, 28 мая – 1 июня 2018 г.

11. 21-й Международный междисциплинарный симпозиум “Упорядочение в минералах и сплавах”. ОМА-21, Ростов-на-Дону – пос. Шепси, 9-14 сентября 2018 г.

Публикации. По теме диссертационной работы с участием автора опубликовано 22 научных работы, включая 9 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Для регистрации температур плавления T_m и кристаллизации T_c , а также энтальпий фазовых переходов в МД экспериментах могут быть использованы два альтернативных варианта термодинамического подхода: первый из них отвечает нахождение T_m , и T_c , а также энтальпий фазовых переходов в условиях равномерного нагрева и охлаждения наночастиц, а второй – релаксации наночастиц при фиксированных температурах;
2. Температура плавления T_m и температура кристаллизации T_c существенно зависят от скорости изменения температуры \dot{T} ;
3. Уменьшением (по модулю) скорости изменения температуры можно существенно уменьшить гистерезиса плавления-кристаллизации, который, вместе с тем, не устраняется полностью даже при $\dot{T} \rightarrow 0$ К/с;
4. Метод нахождения температуры плавления наночастиц по температурной зависимости коэффициента самодиффузии;
5. Согласие результатов нахождения температур плавления металлических наночастиц с использованием термодинамического и кинетического (диффузионного) подходов;
6. Универсальность (линейность) зависимости T_m от обратного радиуса частицы r_0^{-1} , установленная в результате сравнения МД результатов для леннард-джонсовских, металлических и полупроводниковых наночастиц;
7. Изменение знака теплоёмкости мезоскопических наночастиц переходных металлов в окрестности температуры плавления (эффект отрицательной теплоёмкости);

8. Корреляции между температурой плавления наночастиц и качественным изменением сценариев явлений в наночастицах и наносистемах: сегрегации в бинарных наночастицах, коалесценции нанок капель и спекания твёрдых наночастиц, смачивания на наномасштабах, деградации нанорельефа твёрдой поверхности;
9. Установленный в МД экспериментах эффект более выраженной деградации (сглаживания) наноразмерного выступа по сравнению с углублением той же формы и тех же размеров на той же поверхности;
10. Твёрдая поверхность (подложка) может приводить к уменьшению измеренных значений температуры плавления металлических наночастиц по сравнению с температурой плавления свободных наночастиц, содержащих то же число атомов в следствие явления смачивания в твёрдом состоянии (СТС).

Автор выражает признательность своему научному руководителю В.М. Самсонову, С.А. Васильеву, который непосредственно участвовал в некоторых исследованиях по теме диссертации, а также П.В. Комарову за ряд ценных замечаний и пожеланий, которые были учтены при подготовке окончательного варианта работы.

Глава 1. Размерная зависимость температур плавления и кристаллизации металлических наночастиц

1.1. Теоретические представления о плавлении и кристаллизации малых объектов

Очевидно, В. Томсона можно считать основоположником нанотермодинамики, поскольку ещё в 1871 г. он предложил вывести формулу [1]

$$\lambda_0 \frac{T_0 - T_m}{T_0} = \frac{2\gamma_{sl}}{r_0} v_s \quad (1)$$

для температуры плавления T_m малых частиц. Здесь T_0 – макроскопическая температура фазового перехода первого рода, т.е. точка плавления, r_0 – радиус частицы, λ_0 – макроскопическая теплота плавления, γ_{sl} – межфазное натяжение на границе между кристаллом и собственным расплавом, v_s – удельный объём твёрдой фазы. Формула (1) предсказывает уменьшение T_m с ростом обратного радиуса частицы r^{-1} по линейному закону. Следует также отметить, что в (1) фигурирует межфазное натяжение γ_{sl} на границе между кристаллом и собственным расплавом, т.е. величина, которую достаточно трудно измерить экспериментально. Однако к настоящему времени имеются соответствующие экспериментальные данные, по крайней мере для металлов [2, 3]. Очевидно, скудость экспериментальных данных по межфазному натяжению является одной из причин того, что к настоящему времени был предложен ряд аналогов формулы Томсона [4, 5], в которых вместо межфазного натяжения γ_{sl} фигурируют поверхностные натяжения для твёрдой поверхности γ_s и для расплава γ_l .

Представляют интерес варианты формулы Томсона, отвечающие различным моделям плавления частицы. В [6] все три отмеченные авторами базовые модели представлены следующей формой записи формулы Томсона:

$$T_m(r_0) = 1 - 2\alpha/\rho_s\lambda_0r_0 ,$$

где ρ_s – плотность объёмной твёрдой фазы, α – параметр, зависящий от используемой модели. В [6] обсуждаются следующие модели плавления наночастицы:

1. Модель гомогенного плавления (homogeneous melting mode), для которой $\alpha \approx (\gamma_s - \gamma_l)$;
2. Модель жидкой оболочки (liquid-skin melting model), которой соответствует $\alpha \approx \gamma_{sl}$.
3. Модель жидкой нуклеации и роста с нестабильной жидкой оболочкой (liquid nucleation and growth model with an unstable liquid skin). Для этой модели $\alpha \approx 1,5(\gamma_s - \gamma_l)$ при низких температурах и $\alpha \approx \gamma_{sl}$ при высоких температурах, т.е. фазовый переход является размытым (smeared out).

Таким образом, исходная формула Томсона (1) отвечает модели 2. Формула Томсона следует из условия равенства химических потенциалов твёрдого ядра частицы и жидкой оболочки, толщина которой в конце-концов полагается равной нулю [7]. В работе [8] предложен более сложный вариант формулы Томсона, также отвечающий модели 2, но учитывающий отличие давления в жидкой оболочке от давления окружающего пара. Кроме того, авторы перешли от межфазного натяжения γ_{sl} к поверхностным натяжениям γ_s и γ_l . В результате получена довольно громоздкая формула, и нет полной уверенности в том, что она даёт более адекватные результаты, чем исходная формула Томсона (1). Отметим некоторые другие работы, связанные с развитием термодинамической теории плавления наночастиц. Неравновесный стационарный вариант этой модели плавления с жидкой оболочкой был рассмотрен в работах научного руководителя данной диссертации [9 – 11]. Эти работы основываются на анализе метастабильного равновесия между кристаллическим ядром и оболочкой расплава. В работах, выполненных совместно с Н.Ю. Сдобняковым [12, 13], учитывались некоторые другие факторы, которые могут повлиять на размерную

зависимость температуры плавления. К числу таких факторов относится температурная зависимость поверхностного натяжения.

В монографии В.П. Скрипова и В.П. Коверды [14] особое внимание уделено отклонению зависимости $T_m(r_0^{-1})$ от линейного закона. Это отклонение, наблюдавшееся экспериментально теми же авторами и их последователями (см., например [15]) при малых r_0 объясняется рядом факторов, в том числе флуктуационным механизмом и отклонением формы наночастиц от сферической. Очевидно, впервые в монографии [14] обсуждаются теоретические основы гистерезиса плавления-кристаллизации наночастиц. Суть гистерезиса плавления сводится к тому, что температура плавления T_m не совпадает с температурой кристаллизации малого объекта T_c ($T_c < T_m$). Авторы указанной монографии предлагают следующее простое объяснение гистерезиса плавления-кристаллизации. Поскольку поверхностное натяжение расплава γ_l меньше, чем поверхностное натяжение кристалла γ_s , то плавление начинается с поверхности частицы. В то же время, зародыши кристалла могут образовываться в любой части капли. Это и приводит к гистерезису плавления-кристаллизации. В [14] также отмечается, что размерная зависимость температуры плавления – эффект термодинамический, и он должен быть более выраженным. Что же касается размерной зависимости температуры кристаллизации, то это кинетический эффект и, соответственно, он менее существенен в количественном отношении, т.е. температура кристаллизации должна в меньшей степени зависеть от размера частиц. Схематично теоретические представления В.П. Скрипова и В.П. Коверды представлены на рис. 1. На этом рисунке T_k – температура плавления, определяемая формулой Томсона (1); T_m – температура плавления, отвечающая модифицированной формуле Томсона

$$\lambda_0 \frac{T_0 - T_m}{T_0} = \frac{2\gamma_{sl}}{r_0 - \delta} \nu_s,$$

в которой фигурирует толщина жидкой оболочки δ . Включение этого параметра в формулу Томсона приводит к нелинейности зависимости

$T_m(r_0^{-1})$. Наконец, в монографии [14] приводится ещё один вариант формулы Томсона

$$\lambda_0 \frac{T_0 - T_e}{T_0} = \frac{3\gamma_{sl}}{r_0} \nu_s,$$

который, согласно [14], отвечает равенству энергий Гиббса твёрдой частицы и капли того же размера (через T_e здесь обозначена температура плавления, которая находится с использованием данной формулы).

Если кривые плавления и кристаллизации действительно имеют разный наклон, то они должны иметь точку пересечения при некотором малом значении r_0 . На рисунке эта точка, следуя В.П. Скрипову и В.П. Коверде, обозначена символом “ i ”. Примечательно, что существование такой точки пересечения, не предсказываемой макроскопической теорией фазовых переходов 1 рода [16], не было впервые предсказано в монографии [14]. Действительно, впервые гистерезис плавления-кристаллизации металлических наночастиц наблюдал экспериментально Г.С. Жданов [17 – 19]. В этих работах фигурирует и точка пересечения зависимостей $T_m(r_0^{-1})$ и $T_c(r_0^{-1})$. Как будет отмечено в следующих пунктах, существование гистерезиса плавления-кристаллизации наночастиц подтверждается как более поздними прямыми экспериментами других авторов, так и результатами атомистического моделирования.

Как видно из рис. 1, В.П. Скрипов и В.П. Коверда полагали, что при $r_0 > r_0^{(i)}$, где $r_0^{(i)}$ – радиус частицы, отвечающий точке i , кривые плавления и кристаллизации сливаются. Однако, мы полагаем, что при столь малых размерах понятия температур плавления и кристаллизации теряют смысл [20]. Согласно [14] $r_0^{(i)} = 0,8 - 1,0$ нм.

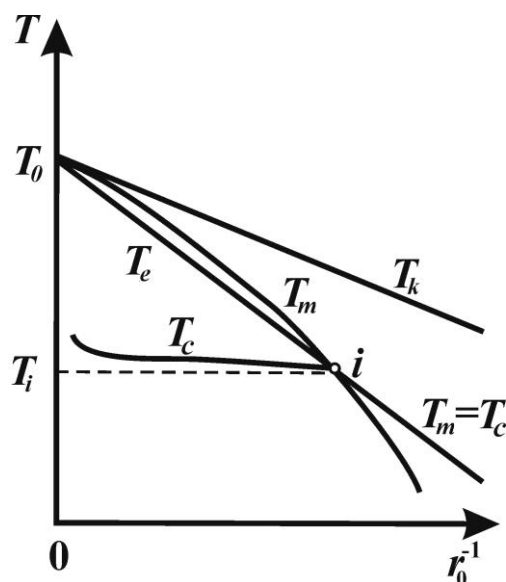


Рис. 1. Схематичное представление результатов термодинамической теории В.П. Скрипова и В.П. Коверды [14].

Очевидно, кристаллизация наноклапел является более сложным для теоретической интерпретации явлением, чем плавление наночастицы. Во всяком случае экспериментальных и теоретических работ, посвящённых исследованию кристаллизации малых объектов гораздо меньше. Фактически они являются единичными. Отметим также, что с точки зрения макроскопической теории фазовых переходов кривые плавления и кристаллизации должны сливаться в единственной точке, отвечающей $r_0 \rightarrow \infty$, т.е. макроскопической температуре фазового перехода первого рода T_0 . Иными словами, предсказание ещё одной точки пересечения кривых плавления и кристаллизации – результат нетривиальный и неожиданный. Вместе с тем, не ясно, почему рис. 1 и все имеющиеся экспериментальные и теоретические работы не демонстрируют слияния кривых плавления и кристаллизации при $r_0 \rightarrow \infty$.

Выше были рассмотрены теоретические представления о размерных зависимостях температур плавления и кристаллизации наночастиц. Что же касается размерных зависимостей других термодинамических свойств наночастиц, включая теплоты фазовых переходов, то к настоящему времени они исследованы в гораздо меньшей степени. В частности, в работе [21]

размерная зависимость теплоты плавления находилась исходя из корреляции с температурой плавления, предложенной для объёмной фазы. В результате было получено соотношение, предсказывающее, что энтальпия плавления ΔH_m и температура плавления T_m уменьшаются с уменьшением размера частиц по одному и тому же закону. Аналогичный результат получен в работе [22]. Однако, поскольку энтропия плавления ΔS_m находится как отношение ΔH_m к T_m , то результаты указанных выше работ эквивалентны заключению о том, что энтропия плавления наночастиц не зависит от их размера. Вместе с тем, в недавней работе [23] было показано, что этот вывод является неверным. Таким образом, адекватное теоретическое рассмотрение размерных зависимостей теплот фазовых переходов к настоящему времени, очевидно, отсутствует.

1.2. Экспериментальные данные о плавлении и кристаллизации наночастиц

Экспериментальные данные по фазовым приращениям в наночастицах являются достаточно ограниченными, поскольку соответствующие исследования связаны с рядом трудностей. Очевидно, впервые задача экспериментального получения размерной зависимости температуры плавления металлических наночастиц была поставлена ещё в 1966 г. Г.С. Ждановым [17], хотя в этой работе непосредственно экспериментальная размерная зависимость температуры плавления наночастиц ртути не была представлена. Лишь 10 годами позже Г.С. Жданов опубликовал работы [19, 24], где непосредственно представлены размерные зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц легкоплавких металлов: ртути, олова и индия. Примечательно также, что, в отличие от большинства более поздних работ, Г.С. Жданов исследовал размерные зависимости как T_m , так и T_c . Примечательно также, что Г.С. Жданов и ряд других авторов, включая Р. Кофмана [25] представляли размерные зависимости температуры плавления только в виде функций от r_0 или N . Соответственно, оставалось не

ясным, станут ли эти зависимости линейными, если их рассматривать как функцию от r_0^{-1} или $N^{-1/3}$. Помимо Г.С. Жданова, ранние экспериментальные исследования размерной зависимости температуры плавления металлических наночастиц были осуществлены В.П. Скриповым и его школой [14]. Следует при этом отметить мнения о том, что экспериментальные результаты 70-х гг. нельзя считать вполне достоверными. Вместе с тем, в целом эти результаты подтверждаются более поздними работами. На рис. 2 представлены экспериментальные результаты Р. Кофмана [25], полученные методом электронографии для наночастиц свинца. Эти результаты демонстрируют как гистерезис плавления-кристаллизации, так и наличие точки пересечения зависимостей $T_m(r_0)$ и $T_c(r_0)$ при $r_0^i = 2$ нм.

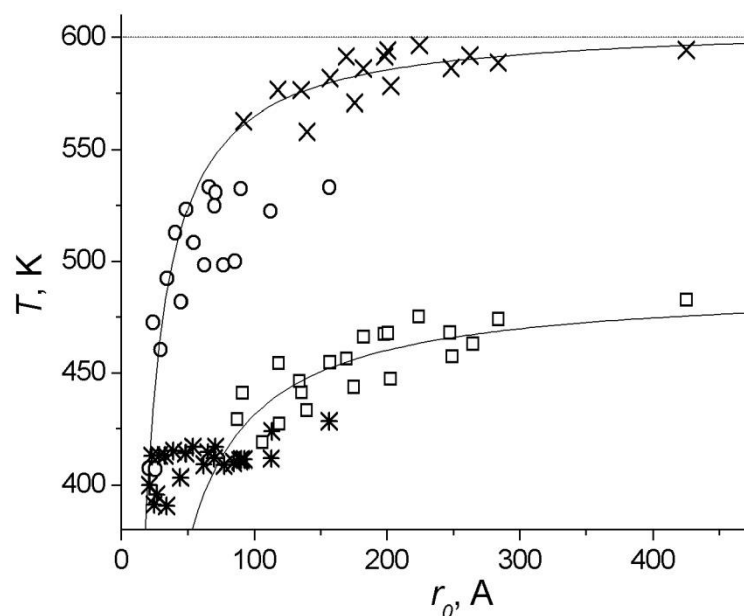


Рис. 2. Размерные зависимости температур плавления T_m и кристаллизации T_c для наночастиц Pb [25]. \circ – T_m определялась по началу плавления наночастицы, \times – T_m определялась по завершению плавления, $*$ – T_c определялась по началу плавления, \square – T_c определялась по завершению плавления.

Следует также отметить, что авторы указанной работы находили температуры начала и завершения плавления, а также начала и завершения затвердевания, а затем строили единую кривую плавления и единую кривую кристаллизации. На рис. 3 результаты Р. Кофмана и др. мы представили в виде зависимости T_m от r_0^{-1} . Здесь же приведена зависимость $T_m(r_0^{-1})$, построенная с использованием экспериментального значения числового множителя, фигурирующего в формуле [6]

$$T_m^*(d) = 1 - 0,62 nm/d, \quad (2)$$

где $d = 2r_0$ – диаметр частицы, $T_m^* = T_m/T_0$ – приведённая температура плавления. Видно, что прямая, отвечающая линейной аппроксимации результатов [25], лишь качественно согласуется с прямой, отвечающей эмпирической формуле (2). Вместе с тем, результаты [25] характеризуются очень большим разбросом. Соответственно, их нельзя рассматривать ни как подтверждение линейной зависимости T_m от r_0^{-1} , ни как подтверждение отклонения от такой зависимости.

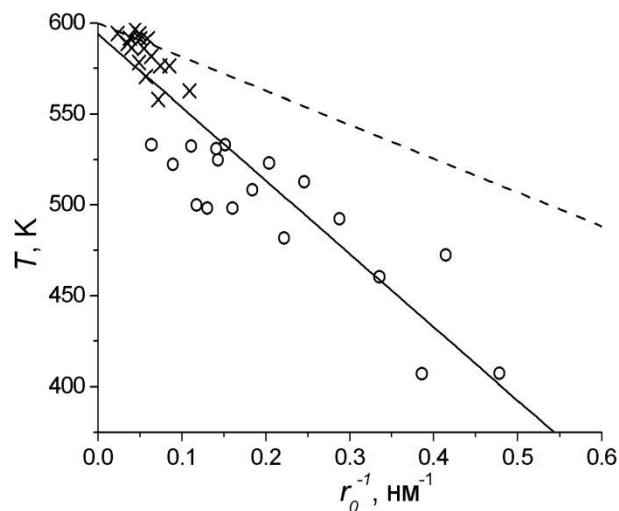


Рис. 3. Экспериментальные зависимости температуры плавления T_m наночастиц Pb от их обратного радиуса r_0^{-1} . Точки и сплошная линия отвечают экспериментальным результатам [25]. Экстраполяция к $r_0 \rightarrow \infty$ даёт $T_m^{(\infty)} = 594$ К. Пунктирная линия соответствует эмпирической формуле (2), отвечающей экспериментальным данным [6]. Температура плавления объёмной фазы $T_0 = 600$ К.

Если не принимать во внимание наночастицы легкоплавких металлов, то наибольшее число экспериментальных исследований относится к наночастицам золота. Очевидно, первое аккуратное экспериментальное исследование размерной зависимости температуры плавления наночастиц золота было выполнено Ф. Бюффа и Ж. Боррелем [8] с использованием метода дифракции рентгеновских лучей. На рис. 4 мы попытались представить все известные нам экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления наночастиц золота [8, 26, 27]. В работе [27] температура плавления регистрировалась по изменению формы наночастиц. Такой подход вызывает у нас некоторые сомнения, поскольку в соответствии с работами [28, 29] для твёрдых наночастиц должно быть характерно явление смачивания в твёрдом состоянии, т.е. они могут “оплывать” ещё до достижения температуры плавления. В [26] использовался метод дифференциального термического анализа, который должен быть более надёжным.

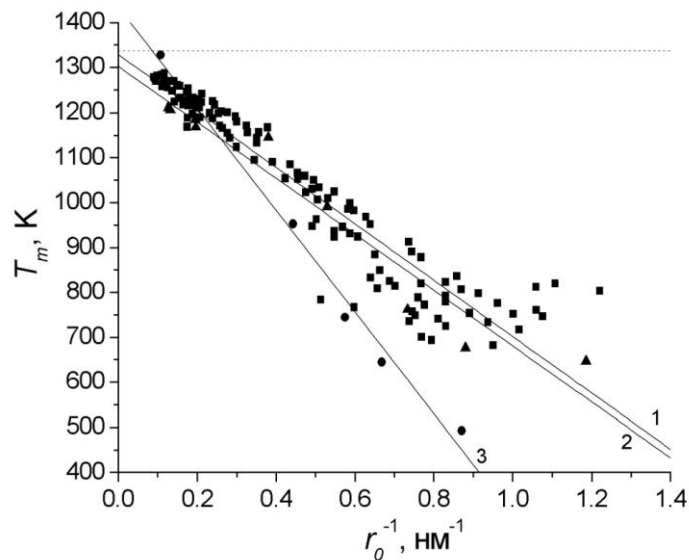


Рис. 4. Размерные зависимости для наночастиц Au, полученные в лабораторных экспериментах: точки ■ и прямая 1 – данные [8], точки ▲ и прямая 2 – [26], точки ● и прямая 3 – [27]. Экстраполяция данных для наночастицы бесконечного размера даёт температуры плавления $T_m^{(\infty)} = 1329$ К, $T_m^{(\infty)} = 1435$ К и $T_m^{(\infty)} = 1303$ К соответственно. Экспериментальная температура плавления объёмной фазы $T_0 = 1337$ К.

Имеются также экспериментальные данные [27] по размерной зависимости температуры плавления наночастиц серебра, представленные на рис. 5. Характерная особенность имеющихся экспериментальных данных для наночастиц серебра – очень низкие значения T_m по сравнению с точкой плавления объёмной фазы. Был даже введён термин “низкотемпературное плавление”. У нас столь низкие экспериментальные значения температуры плавления наночастиц серебра вызывают некоторые сомнения, поскольку экстраполяция зависимостей $T_m(r_0^{-1})$ даёт значения $T_m^{(\infty)}$, которые существенно занижены по сравнению с точкой плавления T_0 объёмной фазы серебра.

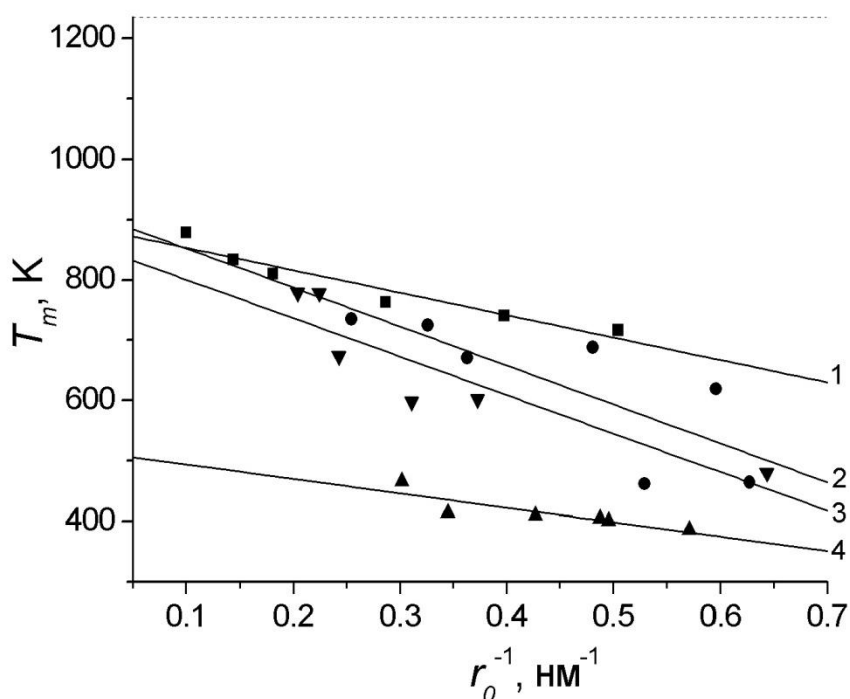


Рис. 5. Экспериментальная зависимость температуры плавления T_m наночастиц Ag от их обратного радиуса r_0^{-1} : точки ■ и прямая 1 – [30], точки ● и прямая 2 – [27], точки ▼ и прямая 3 – [31], точки ▲ и прямая 4 – [32]. Экстраполяция к $r_0 \rightarrow \infty$ даёт $T_m^{(\infty)} = 891$ К, $T_m^{(\infty)} = 917$ К, $T_m^{(\infty)} = 517$ К и $T_m^{(\infty)} = 864$ К, соответственно. Температура плавления объёмной фазы $T_0 = 1235$ К (пунктирная линия).

Как уже отмечалось в предыдущем разделе, школа В.П. Скрипова делает особый акцент на нелинейности зависимости $T_m(r_0^{-1})$ при малых r_0 . Однако, представленные выше экспериментальные данные не могут рассматриваться как подтверждение такого рода нелинейности, поскольку эти данные характеризуются большим разбросом. Только в работе [15] представителями школы В.П. Коверды такого рода нелинейность демонстрируют экспериментальные данные по температуре плавления островковых плёнок алюминия. Очень выраженная нелинейность, не позволяющая, очевидно, аппроксимировать зависимость $T_m(N)$ степенной функцией (non-scalable behavior), наблюдалась экспериментально для нанокластеров натрия [5]. Однако в данной работе мы ограничиваемся в основном рассмотрением наночастиц переходных металлов. Для таких частиц заметное отклонение зависимости $T_m(N^{-1/3})$ от линейной очевидно не наблюдалась ни в лабораторных, ни в компьютерных экспериментах.

1.3. Атомистическое моделирование

Таким образом, механизмы фазовых переходов в наночастицах требуют дальнейшего более детального анализа. Согласно п. 1.1, теоретические представления в этой области ограничиваются в основном феноменологическим уровнем, но при этом остаётся ряд открытых вопросов. Как отмечал ещё в начале 80-х гг. Ю.И. Петров [33], статистическая физика предсказывает выраженные фазовые переходы только в очень больших системах, а статистическая теория фазовых переходов в малых объектах не разработана до сих пор. Экспериментальные данные по плавлению наночастиц являются достаточно скудными, характеризуются большим разбросом, а их надёжность вызывает некоторые сомнения. Что же касается работ по кристаллизации наноклапел, то они являются единичными. С учётом этого, особую актуальность приобретает применение атомистического моделирования для дальнейшего исследования структурных превращений в наночастицах.

Широкое распространение ЭВМ в 70-х гг. привело к началу исследований в этой области. В монографии [33] представлен обзор ранних работ, относящихся в основном к очень малым нанокластерам, содержащим от нескольких атомов до 100 атомов. Следует также отметить, что первоначально чаще применялся метод Монте-Карло (МК), от которого впоследствии отказались почти все исследователи в пользу метода молекулярной динамики (МД), отвечающего моделированию в режиме реального времени. В качестве исключения можно отметить кандидатскую диссертацию Д.Н. Соколова [34], выполненную под руководством Н.Ю. Сдобнякова, а также соответствующие публикации указанных авторов [35, 36]. Как в наших работах, так и в работах других авторов, связанных с применением метода МД, фазовый переход обнаруживался по излому (или изменению наклона) на калорической кривой, т.е. на зависимости потенциальной (когезионной) составляющей и удельной (в расчёте на один атом) внутренней энергии. Метод МК также предсказывает гистерезис плавления-кристаллизации и наличие точки пересечения соответствующих кривых. Однако мы полагаем, что метод МК даёт завышенные значения температур плавления и кристаллизации. Температуру плавления T_m мы регистрируем по началу проявления скачка (разрыва производной) от указанной величины или же находим как среднее значение температур начала и завершения плавления. В целом, такие подходы представляются вполне резонными и согласуются с определением фазового перехода первого рода. Действительно, к фазовым переходам первого рода относят переходы, сопровождающиеся скачками первых производных от химического потенциала (или энергии Гиббса). Скачки этих производных отвечают наличию теплового эффекта и скачка объёма. В допущении, что объём системы “частица-пар” не меняется при фазовом переходе, теплота перехода будет равна соответствующему изменению внутренней энергии. Далее, если используется изотермическая МД или метод МК (схема Метрополиса), то можно задать медленное повышение температуры вплоть до температуры,

заведомо превышающей макроскопическую температуру плавления. Тогда количество теплоты, затрачиваемое на плавление частицы, будут приблизительно равно скачку потенциальной части внутренней энергии.

Следует отметить, что, согласно [33], плавление кластеров обнаруживалось даже применительно к частицам, содержащим лишь 7 атомов. Иными словами, при $N < 7$ зависимости $u(T)$ не имели излома, а при $N \geq 7$ этот излом присутствовал. В настоящее время адекватность применения понятий плавления и кристаллизации к нанокластерам, содержащим лишь несколько десятков атомов, вызывает у нас вполне обоснованные сомнения.

В работе В. Полака [37] с использованием метода МК исследовались как плавление леннард-джонсовских кластеров, так и противоположенный плавлению фазовый переход. Однако для его описания автор использовал термин “замораживание” (“freezing”), а не “кристаллизация”. Работа [38], посвящённая исследованию кластеров никеля с использованием квантового многочастичного силового поля Ситтена-Чена – единственная известная нам серьёзная работа, связанная с МД моделированием фазовых переходов первого рода в нанокластерах, в которой фигурируют как термин “плавление”, так и термин “кристаллизация”. В [38], как и наших работах [39, 40] выполненных совместно с группой Ю.Я. Гафнера, на зависимости $u(T)$ был обнаружен гистерезис плавления-кристаллизации наночастиц. Также было обнаружено, что плавлению малых кластеров никеля, размер которых меньше некоторого характерного значения ($N = 400$), предшествует их переход в икосаэдрическую структуру. К сожалению, в работе [38] основное внимание было уделено плавлению наночастиц, а не их кристаллизации. В частности, в [38] не приведена размерная зависимость температуры кристаллизации.

Таким образом, правомерность использования понятий фазового перехода и термодинамической фазы к наночастицам подтверждается результатами имеющихся работ, посвящённых атомистическому

моделированию малых объектов. Однако в данной области исследований остаётся ещё ряд нерешённых проблем. По мнению А.И. Русанова [41] состояние наночастиц быстро меняется, что не позволяет интерпретировать их как термодинамическую фазу. Мы полагаем, что мнение А.И. Русанова в полной мере справедливо для очень маленьких частиц радиуса $r_0 < r_0^{(i)}$. Более того, даже понятия жидкого и твёрдого (кристаллического) состояний для таких частиц становится физически неадекватными. Более детально это обсуждается в работе [20]. Аналогичное мнение о том, что понятия термодинамической фазы и фазового перехода далеко не всегда применимы к наночастицам, высказывается в монографии [5]. В ещё большей степени у нас вызывают сомнения возможность и целесообразность введения в рассмотрение неких нанофаз внутри одной наночастицы. Так, в [42] рассмотрено статическое, переходное и динамическое сосуществование фаз в металлических нанокластерах. На самом же деле малые размеры наночастиц вряд ли дают возможность для формирования внутри них выраженных внутренних фаз, разделенных некоторой межфазной границей. Кроме того, в работах по компьютерному моделированию [35, 39, 40, 43, 44] такого рода “супернанофазы” не наблюдали. Вместе с тем, в нанокристаллах при постепенном повышении температуры и её приближении к макроскопической температуре плавления наблюдался жидкоподобный поверхностный слой толщиной в 1–3 монослоя, т.е. проявлялось поверхностное плавление. Однако такой граничный слой даже по канонам классической физики поверхностей нельзя считать самостоятельной термодинамической фазой. Поверхностное плавление наблюдалось и в наших МД экспериментах, что согласуется с термодинамической теорией Скрипова и Коверды [14]. Напротив, мнение этих авторов, что зародыш кристаллической фазы может формироваться в любой внутренней области наноклапты, в частности в её центре, не подтверждается результатами компьютерных экспериментов. Иными словами, какой-либо выраженный зародыш кристаллической фазы в наноклапте не образуется, и создаётся

впечатление, что кристаллизация начинается “обвальным” путём. По-видимому, это обусловливается очень малыми размерами наночапель, сравнимыми с характерными размерами критических зародышей. Возможно, речь нужно вести о неких прекурсорах зародышей новой фазы, поскольку размер зародыша кристалла в обычном понимании может превышать размер всей наночастицы. Применительно к объёмным металлическим фазам такого рода прекурсоры рассматриваются в обзоре [45] и монографии [46].

В серии компьютерных экспериментов [9, 47] на леннард-джонсовских системах исходное состояние наночастицы отвечало наночапеле с приведённой температурой $T^* = kT/\varepsilon = 0,65$ (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ε – энергетический параметр парного потенциала, т.е. глубина потенциальной ямы), превышающей макроскопическую температуру плавления $T^* = 0,60$ [4, 9, 47]. Затем капля медленно (квазиравновесно) охлаждалась до низкой температуры $T^* = 0,20$. После охлаждения наночастица медленно нагревалась до исходной температуры, т.е. осуществлялся цикл охлаждения и нагревания.

Аналогичные компьютерные эксперименты [39, 40] проводились на кластерах никеля и других переходных металлов с использованием многочастичного ПСС [48]. Соответствующая молекулярно-динамическая программа была разработана Р. Майером (Германия). В этой серии компьютерных экспериментов начальная конфигурация кластеров создавалась при низкой температуре и отвечала фрагменту кристаллической решётки соответствующей объёмной фазы (фрагменту ГЦК-решётки для нанокластеров Ni). Затем воспроизводились циклы медленного нагрева и охлаждения кластеров. Впоследствии компьютерная программа для моделирования металлических наночастиц с использованием потенциала сильной связи была разработана А.Г. Бембелем в ходе подготовки его кандидатской диссертации [49].

В РФ моделированием металлических наночастиц активно занимается научный коллектив, возглавляемый Ю.Я. Гафнером. В частности, в

диссертации Ж.В. Головенько [50], выполненной под его руководством, с использованием метода МД и ПСС моделировалось плавление наночастиц золота. На рис. 6 имеющиеся экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления наночастиц золота сравниваются с результатами атомистического моделирования. В основном (за исключением результатов, представленных в кандидатской диссертации Д.Н. Соколова [34] и отвечающих методу Монте-Карло) речь идёт о результатах МД моделирования.

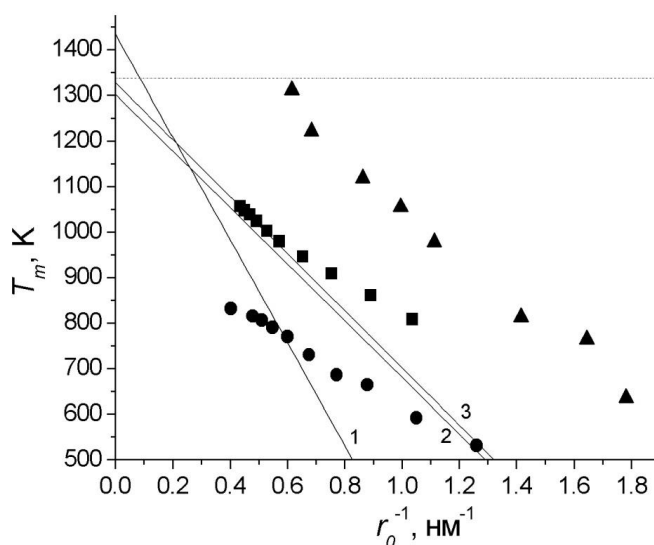


Рис. 6. Размерные зависимости для наночастиц Au, построенные по данным компьютерных экспериментов: точки ■ – [51] (МД), точки ● – [50] (МД), точки ▲ – [34] (МК). Экстраполяция к $r_0 \rightarrow \infty$ даёт $T_m^{(\infty)} = 1225$ К, $T_m^{(\infty)} = 986$ К и $T_m^{(\infty)} = 1597$ К соответственно. Экспериментальные размерные зависимости: [27] – линия 1, [26] – линия 2 и [8] – линия 3. Экспериментальная температура плавления объёмной фазы $T_0 = 1337$ К (пунктирная линия).

Рис. 7 соответствует аналогичному сравнению результатов прямого эксперимента и МД результатов для наночастиц серебра. Видно, что экспериментальные данные дают заметно более низкие значения по сравнению с МД результатами [52 – 54]. Обычно результаты прямого эксперимента рассматриваются как более достоверные. Однако, экспериментальные исследования фазовых превращений в наночастицах

связаны с рядом трудностей. В частности, как мы отмечали в работе [55], нет полной уверенности в том, что регистрируемая температура плавления точно соответствует температуре наночастиц серебра, т.е. металла, характеризующегося высокой теплопроводностью. Соответственно, в [55] мы высказали предположение, что в данном случае МД результаты могут оказаться более достоверными. Основанием для такого предположения является то обстоятельство, что экстраполяция экспериментальных данных к $N \rightarrow \infty$ даёт значения $T_m^{(\infty)}$, которые существенно занижены по сравнению с точкой плавления T_0 объёмной фазы серебра. В то же время, МД результаты [52] дают значения $T_m^{(\infty)}$, близкие к T_0 . Тем не менее, можно сделать вывод о целесообразности проверки результатов [52] в наших последующих МД экспериментах.

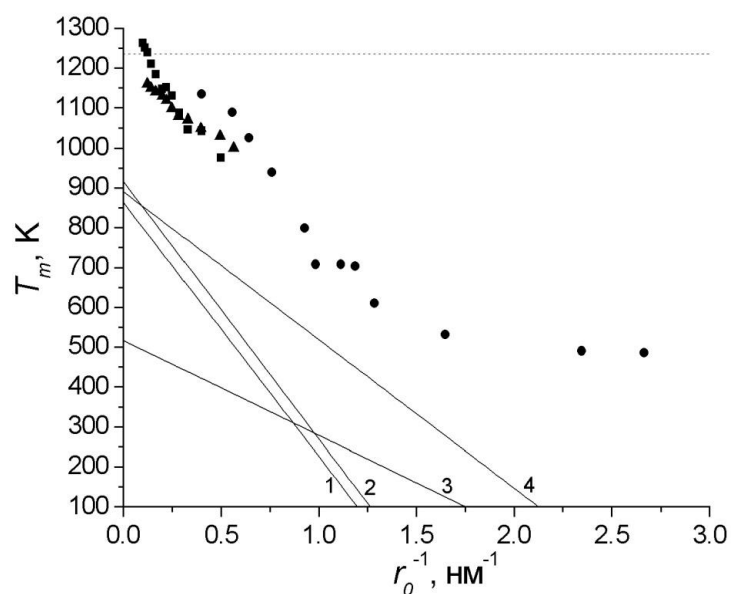


Рис. 7. Размерные зависимости для нанокластеров Ag, полученные в результате компьютерного моделирования: ■ – [52], ● – [53], ▲ – [54]. Сплошными линиями показаны размерные зависимости, полученные при помощи линейной аппроксимации результатов лабораторных экспериментов: линия 1 – [32], линия 2 – [27], линия 3 – [31] и линия 4 – [30].

По-видимому, для наночастиц металлов, характеризующихся более высокими температурами плавления, чем температуры плавления золота и

серебра, экспериментальные данные по размерным зависимостям температур плавления и кристаллизации отсутствуют, что делает ещё более актуальным изучение указанных зависимостей в компьютерных экспериментах. В частности, размерная зависимость температуры плавления наночастиц никеля исследовалась в работе [38] с использованием квантового многочастичного силового поля Саттона-Чена. В этой работе моделировались мезоскопические нанокластеры никеля, содержащие от 336 до 8007 атомов. Следует особо отметить, что полученные МД результаты демонстрируют идеально линейную зависимость T_m от $N^{-1/3}$. В отличие от работ других авторов, посвящённых МД моделированию плавления металлических наночастиц, в работе [38] обсуждается и размерная зависимость температуры кристаллизации. Однако, сама зависимость $T_c(N^{-1/3})$ в указанной работе не приводится. Очевидно впервые размерные зависимости как температуры плавления, так и температуры кристаллизации для леннард-джонсовских наночастиц, а также нанокластеров никеля и меди исследовались методом МД в работе [40]. Было установлено, что температура кристаллизации также уменьшается с уменьшением размера частиц, следуя линейной зависимости от r_0^{-1} и, соответственно, от $N^{-1/3}$. Было также показано, что размерная зависимость температуры кристаллизации является менее выраженной, чем размерная зависимость температуры плавления, и этот МД результат в полной мере согласуется с теоретическими предсказаниями В.П. Скрипова и В.П. Коверды [14]. МД результаты продемонстрировали также наличие точки пересечения кривых плавления и кристаллизации.

В работе [39] было предложено подразделить структурные переходы в наночастицах на два типа: 1) переходы, аналогичные фазовым переходам первого рода в макроскопических фазах (плавлению и кристаллизации); 2) специфические для наночастиц структурные переходы. В частности, при медленном нагревании и медленном охлаждении как леннард-джонсовских наночастиц, так и металлических кластеров (Ni, Cu и др.) обнаруживаются

некоторые характерные температуры \tilde{T}_m и \tilde{T}_c , при которых скачком уменьшается первое координационное число z_1 . В частности, при $N = 500$ для леннард-джонсовских кластеров $\tilde{T}_m^* = 0,45$. Этот скачок соответствует окончательному исчезновению признаков ГПУ-структуры, характерной для леннард-джонсовских наночастиц при низкой температуре. Скачок первого координационного числа соответствует скачку удельного объёма наночастицы. Вместе с тем, скачок обнаруживается также на температурной зависимости удельной внутренней энергии u , но при несколько более высокой температуре $T_m^* = 0,5$. Таким образом, имеют место оба основных признака фазового перехода первого рода, но при несколько различающихся температурах. Различие между T_m и \tilde{T}_m не имеет к настоящему времени адекватного объяснения, но обнаруженный нами эффект согласуется с результатами работы [37], в которой леннард-джонсовские кластеры моделировались по методу МК.

С одной стороны, пик интереса к проблеме размерной зависимости температуры плавления наночастиц, в том числе температуры плавления металлических нанокластеров, остался в прошлом. С другой стороны, для работ последних лет характерно возрастание интереса к этой тематике и попытки более глубокого понимания механизмов и закономерностей процесса плавления малых объектов. В частности, в работе [52] на примере наночастиц серебра выдвинута концепция трёх моделей (сценариев) плавления: 1) малые кластеры, размером 4 – 7 нм плавятся без образования жидкой оболочки, 2) плавление крупных частиц 12 – 20 нм сопровождается образованием и ростом жидкой оболочки и 3) промежуточный случай, отвечающий мезоскопическим размерам 8 – 10 нм. Очевидно, разные сценарии плавления могут наблюдаться и применительно к наночастицам других металлов, хотя целесообразность выделения третьего сценария плавления представляется проблематичной. Следует также отметить, что первый и второй сценарии отвечают двум обсуждавшимся выше

теоретическим моделям плавления, которым соответствуют разные варианты формулы Томсона.

1.4. Заключение

Таким образом, проблема размерной зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц, в том числе металлических нанокластеров, привлекала внимание как экспериментаторов, так и теоретиков. Вместе с тем, в этой области исследований остаётся ряд нерешённых проблем:

1. Нами уже обсуждался гистерезис плавления-кристаллизации как специфическая черта фазовых переходов 1 рода в наночастицах. Гистерезис всегда свидетельствует о неравновесном характере соответствующих процессов. Вместе с тем, остаётся не ясным, в какой степени скорость изменения температуры, т.е. скорости нагрева и охлаждения, влияют на размерные зависимости температур плавления и кристаллизации. Остаётся также не ясным, можно ли полностью исключить гистерезис плавления-кристаллизации;
2. В обзоре мы обсуждали способы регистрации температуры плавления в компьютерных экспериментах: по скачку на температурной зависимости потенциальной (когезионной) части внутренней энергии, по скачку первого координационного числа, по изменению формы наночастиц. Наиболее часто используется первый из указанных выше способов. Однако остаётся в полной мере не ясным, можно ли твёрдое состояние наночастиц интерпретировать как кристаллическое, а состояние выше T_m , найденной отмеченным выше термодинамическим методом, – как жидкое. Очевидно, основным критерием изменения фазового состояния при плавлении должно быть изменение подвижности атомов, которая, в свою очередь, характеризуется коэффициентом самодиффузии. Соответственно, представляет интерес разработка и реализация подхода к нахождению температуры плавления наночастиц по температурной зависимости

коэффициента самодиффузии и сравнение результатов такого подхода, который можно назвать кинетическим, с результатами, полученными по температурной зависимости внутренней энергии, т.е. с использованием подхода, который мы назвали термодинамическим;

3. Как уже отмечалось выше, размерные зависимости теплот фазовых переходов, т.е. теплот плавления и кристаллизации, испарения и конденсации, сублимации и десублимации исследованы в гораздо меньшей степени, чем размерная зависимость температуры плавления. Соответственно, целесообразно в той или иной степени восполнить указанный пробел;
4. Очевидно, ранее детально не анализировалось значение размерной зависимости температуры плавления для процессов, протекающих в наночастицах и наносистемах.

Учитывая отмеченные выше выводы, в данной работе были поставлены следующие основные задачи исследования:

1. Разработка и реализация нового варианта термодинамического подхода к регистрации температуры плавления наночастиц, отвечающего их релаксации при фиксированных температурах. В качестве равновесной температуры плавления $T_m^{(eq)}$ будет рассматриваться температура, при которой имеет место скачок потенциальной (когезионной) части внутренней энергии. Однако такой скачок уже не будет связан с гистерезисом плавления-кристаллизации;
2. Выяснение влияния скоростей нагрева/охлаждения металлических наночастиц на гистерезис плавления-кристаллизации;
3. Сравнительный анализ результатов, полученных для температуры плавления с использованием равновесного и неравновесного вариантов термодинамического подхода;
4. Выяснение влияния природы химической связи на размерную зависимость температуры плавления;

5. Нахождение и анализ размерных зависимостей теплот фазовых переходов: теплоты плавления, теплоты испарения и теплоты сублимации;
6. Разработка и реализация метода нахождения размерной зависимости температуры плавления наночастиц по МД результатам для температурной зависимости коэффициента самодиффузии;
7. Анализ роли и значения размерной зависимости температуры плавления наночастиц для явлений, протекающих в наночастицах и некоторых наносистемах.

Глава 2. Два варианта термодинамического подхода к нахождению размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации по результатам атомистического моделирования

2.1. Алгоритмы и программы для молекулярно-динамического моделирования металлических наночастиц

2.1.1. Метод молекулярной динамики: изотермическая МД, алгоритм скоростей Верле, термостаты

Метод молекулярной динамики достаточно хорошо известен, и он детально рассмотрен в монографиях [56 – 58]. В отличие от метода МК, который к настоящему времени применяется достаточно редко для атомистического моделирования, метод МД и его аналоги применяются наиболее часто. Очевидно, основная причина заключается в том, что этот метод отвечает моделированию в режиме реального времени. Мы также полагаем, что он даёт более адекватные результаты, чем схема Метрополиса в методе МК.

Метод МД основывается на решении системы уравнений второго закона Ньютона для всех атомов, входящих в состав моделируемой системы. Верхний предел числа атомов, входящих в состав моделируемого объекта или в ячейку моделирования при использовании периодических граничных условий, возрастает с расширением возможностей компьютерной техники. Например, 10 лет назад моделирование растекания металлических наночапель, состоящих из 65000 атомов, в работе [59] осуществлялось с использованием суперкомпьютера. В настоящее время наночастицы такого размера мы моделируем на серийных, но современных компьютерах с использованием параллельных вычислений на видеокартах.

Выделяют два основных варианта МД: адиабатическую и изотермическую. Первый из них в большей степени соответствует классической механике и исходит из того, что полная энергия моделируемой

системы является постоянной. Вместе с тем, этот вариант МД используется достаточно редко, поскольку он не учитывает диссипацию энергии, что, как правило, не вполне адекватно эволюции реальных систем. В изотермической МД механический алгоритм дополняется особым алгоритмом – термостатом, обеспечивающим поддержание заданной температуры. С одной стороны, такой алгоритм должен выполнять своё основное назначение. С другой стороны, он не должен отвечать заметному вмешательству в фазовую траекторию системы, т.е. не искажать сценарий её эволюции, предписываемый системой уравнений второго закона Ньютона:

$$\begin{aligned} a_{xi} &= \frac{dv_{xi}}{dt} = m^{-1}(\sum_{i \neq j} F_{xij} + \sum_i f_{xi}), \\ a_{yi} &= \frac{dv_{yi}}{dt} = m^{-1}(\sum_{i \neq j} F_{yij} + \sum_i f_{yi}), \\ a_{zi} &= \frac{dv_{zi}}{dt} = m^{-1}(\sum_{i \neq j} F_{zij} + \sum_i f_{zi}), \end{aligned} \quad (3)$$

где a_{xi} , a_{yi} и a_{zi} – компоненты вектора ускорения i -го атома, v_{xi} , v_{yi} и v_{zi} – компоненты вектора скорости, t – время, m – масса атома, F_{xij} , F_{yij} и F_{zij} – компоненты внутренних сил, действующих на атом i , а f_{xi} , f_{yi} и f_{zi} – компоненты внешних сил, равные нулю для свободной наночастицы. При реальном моделировании уравнения системы (3) заменяются конечно-разностными уравнениями путём разбиения интегрального временного интервала на малые конечные интервалы Δt , отвечающие моментам времени $t^{(2)}, t^{(3)}, \dots, t^{(n-1)}, \dots$. Предполагая, что координаты $x_i^{(n-1)}$ всех молекул в момент времени $t^{(n-1)}$ заданы, а в момент времени $t^{(n)}$ заданы координаты $x_i^{(n)}$, скорости $v_i^{(n)}$ и ускорения $a_i^{(n)}$, делается первое предсказание положений частиц в момент времени $t^{(n+1)}$:

$$x_i^{(n+1)} = x_i^{(n-1)} + 2\Delta t v_i^{(n)}.$$

Подставляя полученные таким способом координаты в (3), предсказываются значения ускорений $a_i^{(n+1)}$. С их помощью находятся координаты и скорости во втором приближении:

$$v_i^{(n+1)} = v_i^{(n)} + \frac{1}{2}\Delta t (\bar{a}_i^{(n+1)} + \bar{a}_i^{(n)}),$$

$$x_i^{(n+1)} = x_i^{(n)} + \frac{1}{2}\Delta t (v_i^{(n+1)} + v_i^{(n)}).$$

Описанную выше интерполяционную процедуру продолжают до тех пор, пока разность между приближениями $(n+1)$ и n не станет меньше заранее заданной величины, после чего аналогичные расчёты повторяются для момента времени $t^{(n+2)}$. Координаты, скорости и ускорения в заданные моменты времени сохраняются в памяти. Взаимно противоречащие требования точности решения и уменьшения времени счета приводят к компромиссному значению Δt порядка 10^{-15} с = 1 фс, принятому в настоящее время большинством авторов. При использовании более крупного временного шага образуются перекрывающиеся конфигурации частиц, которые затем разлетаются с большой скоростью, зависящей от конкретного вида потенциала межатомного отталкивания.

Как в диссертации [49], так и в данной работе, метод конечных разностей был реализован в виде так называемого “алгоритма предсказания и поправки” [56]. Рассмотрим сначала общую идею различных вариантов данного алгоритма. С этой целью будем исходить из разложения кинематических характеристик частицы в ряд Тейлора:

$$\vec{r}^{(p)}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{6}\vec{b}(t)(\Delta t)^3 + \dots,$$

$$\vec{v}^{(p)}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{b}(t)(\Delta t)^2 + \dots,$$

$$\vec{a}^{(p)}(t + \Delta t) = \vec{a}(t) + \vec{b}(t)\Delta t + \dots$$

Здесь верхний индекс p обозначает предсказанные (predicted) величины. Исходя из полученных таким образом новых координат, можно вычислить силы, действующие в системе в момент времени $(t + \Delta t)$, а из величин этих сил – значения ускорений $\vec{a}^{(c)}(t + \Delta t)$. Индекс c означает “правильный” (correct). Затем, исходя из вычисленной ошибки предсказаний на данном шаге, вносятся поправки в ускорение, координату и скорость частицы:

$$\begin{aligned}\Delta\vec{a}(t + \Delta t) &= \vec{a}^{(c)}(t + \Delta t) - \vec{a}^{(p)}(t + \Delta t), \\ \Delta\vec{r}^{(c)}(t + \Delta t) &= \vec{r}^{(p)}(t + \Delta t) + c_0\vec{a}(t + \Delta t), \\ \Delta\vec{v}^{(c)}(t + \Delta t) &= \vec{v}^{(p)}(t + \Delta t) + c_1\vec{a}(t + \Delta t),\end{aligned}$$

где c_0 и c_1 – поправочные коэффициенты.

Примером подобного алгоритма предсказания-поправки может служить алгоритм Рамана:

$$\begin{aligned}\vec{r}^{(p)}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t - \Delta t) + 2\Delta t\vec{v}(t), \\ \vec{v}(t + \Delta t) &= \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\Delta t[\vec{a}(t + \Delta t) + \vec{a}(t)], \\ \vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \frac{1}{2}\Delta t[\vec{v}(t + \Delta t) + \vec{v}(t)].\end{aligned}$$

Результаты, полученные при использовании данного алгоритма, достаточно точны, но его программная реализация достаточно сложна и требует значительного объёма памяти для хранения большого количества величин [56]. Поэтому на практике широко используется более удобный алгоритм Верле, основывающийся на следующих соотношениях:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &= 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)(\Delta t)^2, \\ \vec{v}(t) &= \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}.\end{aligned}$$

В данной работе применялся широко используемый в МД моделировании “модифицированный алгоритм скоростей Верле” [56]:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\Delta t)^2, \\ \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) &= \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t, \\ \vec{v}(t + \Delta t) &= \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t.\end{aligned}$$

В отличие от МК, в методе МД вероятностные представления не используются, за исключением некоторых вариантов выбора начальных значений координат и скоростей частиц.

Остановимся далее на проблеме термостатирования при использовании изотермической МД. К настоящему времени разработано много вариантов термостатирования [56]. В частности, пользуются методы, в которых

взаимодействие с тепловым резервуаром описывается дополнительной силой трения (weak coupling to an external bath). Однако в программе CSEG [49], разработанной А.Г. Бембелем под руководством В.М. Самсонова для поддержания постоянной температуры системы использовался термостат Берендсена [60]. В этом методе на каждом шаге моделирования скорости атомов перемасштабируются с использованием множителя

$$\chi = \sqrt{1 + \frac{\delta t}{t_T} \left(\frac{T}{T_{кин}} - 1 \right)}, \quad (4)$$

где T – заданная термодинамическая температура, $T_{кин}$ – текущая кинетическая температура системы, которая находится через среднюю кинетическую энергию теплового движения, t_T – заданная константа, имеющая размерность времени и отвечающая времени релаксации системы. Как видно из формулы (4), при больших значениях t_T (в предельном случае при $t_T \rightarrow \infty$) параметр χ будет близок к единице, что эквивалентно выключению термостата. Напротив, при $t_T = \delta t$ параметр χ будет равняться $\sqrt{T/T_{кин}}$, что эквивалентно грубому перемасштабированию скоростей, которое будет приводить к неадекватности результатов МД моделирования. Метод Берендсена имеет свои преимущества и недостатки. Плюсом является то, что температура непосредственно задаётся только в рамках этого метода. Это удобно, когда одной из целей является регистрация температур фазовых переходов. Недостаток метода связан с тем, что при его использовании могут возникать так называемые “горячие точки”. Соответственно, для их устранения в программе CSEG была предусмотрена дополнительная процедура, связанная с контролем возможного отклонения от максвеловского распределения скоростей. При использовании программы LAMMPS мы применяли термостат Нозе-Гувера [61], который используется гораздо чаще.

2.1.2. Потенциалы межатомного взаимодействия для металлических систем: метод погружённого атома и потенциал сильной связи

При моделировании металлических систем с использованием программы LAMMPS как правило применяются многочастичные потенциалы, отвечающие методу погружённого атома (embedded atom method) [58, 62]. В дальнейшем будет использовано сокращение МПА. К настоящему времени предложено много вариантов данного метода и ряд параметризаций используемых потенциалов. В этом методе потенциальная энергия i -го атома сорта β задаётся уравнением

$$E_i = F_\alpha(\sum_{j \neq i} \rho_\beta(r_{ij})) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}),$$

где F_α – энергия погружения, являющаяся функцией атомной электронной плотности $\rho_\beta(r_{ij})$, $\phi_{\alpha\beta}$ – потенциальная энергия парного взаимодействия между элементами сортов α и β . С целью ускорения расчётов для потенциала МПА, как и для потенциала сильной связи (ПСС), который применяется в программе CSEG, вводится радиус обрезки r_{cut} , за пределами которого энергия взаимодействия атомов полагается равной нулю. Оба суммирования в приведённой выше формуле производятся по всем атомам j , расстояние между которыми не превышает радиус обрезки потенциала r_{cut} . Многочастичный, а не парный характер потенциала МПА определяется членом, учитывающим энергию погружения. Среди многочастичных потенциалов, предложенных для описания межатомного взаимодействия в металлических системах, МПА наиболее адекватно учитывает то, что даже однокомпонентный металл представляет собой бинарную систему, т.е. состоит из ионного основания и электронного газа. Следует, вместе с тем, отметить, что каждому типу кристаллической решётки будет отвечать определённая функция погружения, т.е. один и тот же МПА потенциал не может использоваться для описания межатомного взаимодействия в металлах с разными типами кристаллической решётки. Различные варианты МПА потенциалов обсуждаются в монографии [58].

При использовании программы CSEG применялся ПСС (tight-binding potential), который также называют потенциалом Гупта, поскольку он впервые был предложен и использован в работе Р.П. Гупта [63]. Отметим специфические особенности и преимущества этого потенциала, который также используется при моделировании металлических систем, то, тем не менее, гораздо реже, чем МПА. Хотя ПСС является полуэмпирическим, он имеет квантовомеханическое обоснование, т.е. основывается на квантовомеханическом приближении сильной связи. В рамках этого подхода энергия i -того атома E_i рассматривается как функция расстояния до других атомов, т.е. не учитывает в виде отдельного вклада энергию электрон-ионного и электрон-электронного взаимодействий. При этом одна и та же потенциальная функция может применяться не только к ГЦК-металлам, но и к ОЦК-металлам. Сам Гупта показал, что предложенный им потенциал адекватно описывает межатомное взаимодействие не только в объёмной фазе, но и в поверхностном слое, что можно рассматривать как подтверждение адекватности данного потенциала для металлических наночастиц. Наиболее поздний и, очевидно, наиболее адекватный вариант параметризации данного потенциала был предложен в работе [48]. Данная параметризация была апробирована самими авторами применительно к расчётам энергии связи металлов и упругих постоянных. Было показано, что в среднем эта параметризация приводит к меньшим расхождениям с экспериментальными данными, чем более ранняя параметризация, предложенная теми же авторами.

Согласно [48], потенциальная часть внутренней энергии (когезионная энергия) системы E_c находится как сумма двух вкладов

$$E_c = \sum_i (E_R^i + E_B^i), \quad (5)$$

т.е. представляется в виде суммы вкладов E_R^i и E_B^i , отвечающих силам отталкивания и силам притяжения, соответственно. Нижний индекс R происходит от слова “repulsion” – отталкивание, а индекс B – от слова “binding” – связь, чем и объясняется название потенциала. Энергия

отталкивания и энергия притяжения для i -го атома, в свою очередь, вычисляются по уравнениям:

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)}, \quad (6)$$

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta} - 1)} \right\}^{1/2}. \quad (7)$$

где $A_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$ и $q_{\alpha\beta}$ – параметры, значения которых представлены в работе [48], $r_0^{\alpha\beta}$ – расстояние между ближайшими соседями, т.е. радиус первой координационной сферы. Одним из преимуществ ПСС, не отмеченным выше, является то обстоятельство, что уже в работе [48] авторы представили данный потенциал в такой форме, которая может быть использована для теоретических расчётов и атомистического моделирования не только однокомпонентных, но и бинарных металлических систем. Соответственно, индексы α и β отвечают компонентам α и β соответственно. Вместе с тем, те же соотношения (6) и (7) применимы к однокомпонентным системам, к которым, прежде всего и относятся параметризации, представленные в работе [48]: к переходным металлам (d- и f-металлам), а также к некоторым другим металлам (p-металлам), включая свинец. Как видно из формул (6) и (7), энергия отталкивания находится как сумма парных взаимодействий, а нахождение силы притяжения уже не соответствует модели парных взаимодействий.

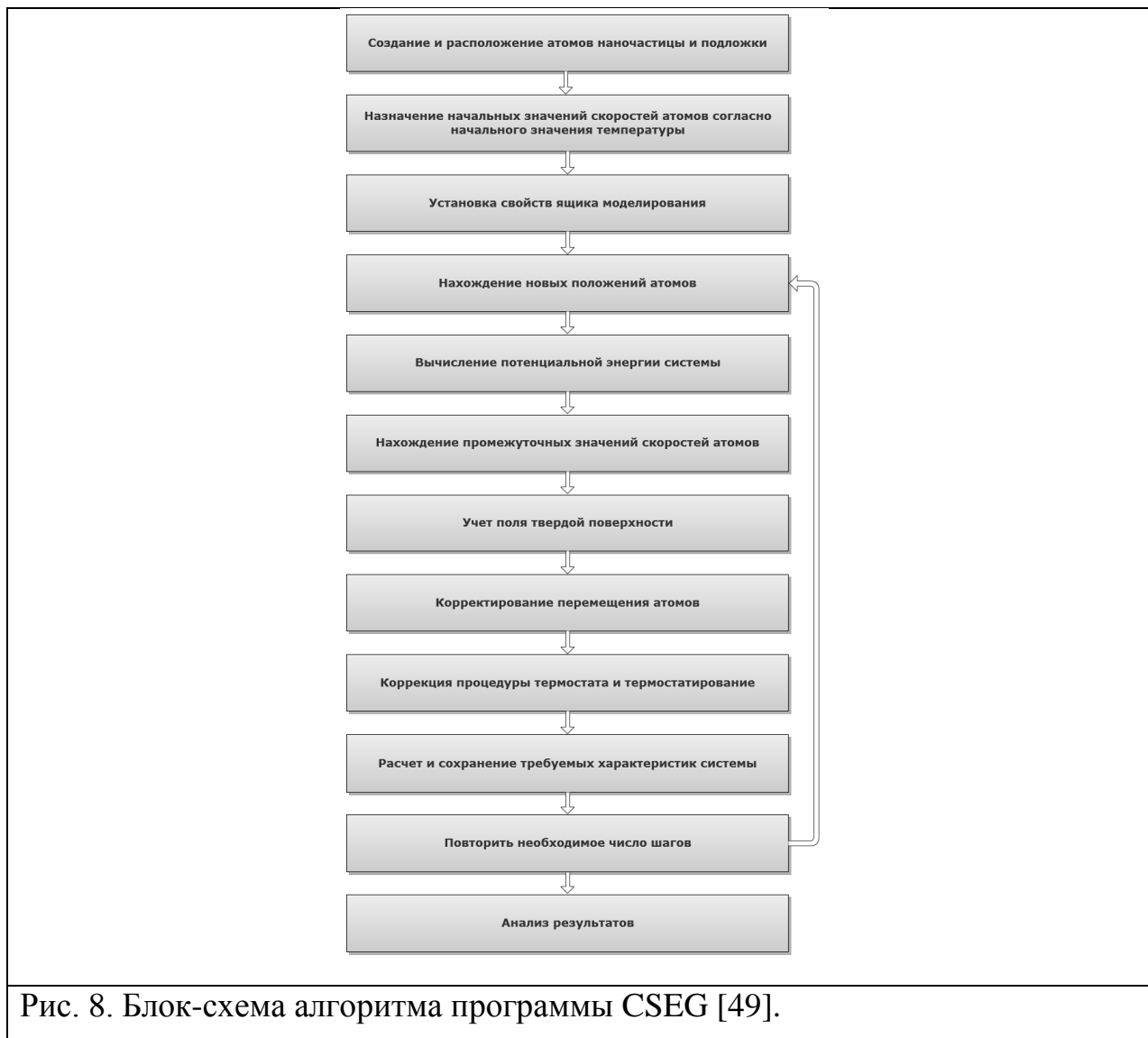
2.1.3. О программах для МД моделирования: программы LAMMPS и “CSEG”

В последние годы для МД моделирования металлических наночастиц мы стали использовать известную открытую и хорошо апробированную компьютерную программу LAMMPS, разработанную Sandia National Laboratories [62]. Программа LAMMPS позволяет использовать параллельные вычисления, в том числе вычисления на видеокартах, что существенно сокращает время, необходимое для расчётов, расширяет диапазоны

характерных размеров моделируемых объектов и характерные времена их эволюции, воспроизводимые в компьютерных экспериментах. Подробное описание данной программы представлено на указанном выше сайте.

Программа CSEG была разработана А.Г. Бембелем [49] на базе более ранней программы для молекулярно-динамического моделирования наночастиц, разработанной в рамках кандидатской диссертации В.В. Дронникова [62]. Эта программа была затем усовершенствована и приспособлена М. Ю. Пушкарем для моделирования процессов эпитаксиального роста [63]. Программа имеет блочную структуру, допускает возможность её дополнения другими вариантами потенциалов межчастичного взаимодействия и позволяет моделировать как свободные наночастицы, так и наночастицы, находящиеся в силовом поле твёрдой поверхности. На рис. 8 представлена блок-схема основного алгоритма, реализованного в программе CSEG. Можно выделить три основных этапа расчёта. На первом этапе задаются начальные конфигурации наночастицы и подложки. На втором этапе осуществляется непосредственно моделирование. Анализ полученных результатов производится на третьем этапе. Пользователем задаются геометрические параметры моделируемой системы, типы атомов, из которых состоят наночастица и подложка, температура системы, режим её изменения, а также потенциал взаимодействия.

На заключительном этапе “основного цикла” выполняются термостатирование и процедура коррекции термостата. При использовании программы CSEG термостатирование осуществлялось по методу Берендсена, который уже упоминался ранее. Для обнаружения и устранения “горячих точек”, которые могут появляться при использовании данного термостата, дополнительно применялась процедура контроля максвелловского распределения молекул по скоростям. Эта процедура подробно описывается в диссертациях В.В. Дронникова [64] и А.Г. Бембеля [49].



2.2. Динамический вариант термодинамического подхода к нахождению размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации

Несмотря на ряд интересных теоретических концепций, а также результатов компьютерных экспериментов, отмеченных в предыдущей главе, закономерности и механизмы гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц остаются не вполне ясными. Наши новые результаты, представленные в данной работе, дают серьёзные основания для пересмотра ряда сделанных ранее выводов. Прежде всего, любой гистерезис, включая гистерезис намагничивания, гистерезис смачивания и гистерезис плавления-кристаллизации, свидетельствует о неравновесном характере рассматриваемых процессов. Соответственно, температуры T_m и T_c ,

регистрируемые при нагревании и охлаждении наночастицы, нельзя рассматривать как равновесные. Первоначально в работе [66] мы сделали вывод, что уменьшением скорости изменения температуры наночастиц, т.е. скоростей их нагрева и охлаждения, можно в конечном счёте устранить гистерезис плавления-кристаллизации, т.е. добиться того, чтобы температура плавления T_m совпала с температурой кристаллизации T_c , т.е. стала равной равновесной температуре фазового перехода T_0 . Однако, с теоретической точки зрения [16], равновесная температура фазового перехода T_0 должна отвечать бесконечно протяжённой фазе. Кроме того, даже кристаллизация в объёмной фазе требует наличия некоторого переохлаждения, а, согласно [67] плавление также сопровождается некоторым перегревом кристалла, хотя в количественном отношении этот эффект менее существенен, чем эффект переохлаждения. Учитывая отмеченное выше, в нашей работе [68] мы пришли к выводу, что, как и следовало ожидать, температура плавления T_m и температура кристаллизации T_c действительно зависят от скорости изменения температуры, но полностью гистерезис плавления-кристаллизации в компьютерных экспериментах, связанных с нагревом и охлаждением наночастиц, устранить невозможно. Таким образом, для изучения закономерностей гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц необходимо было исследовать влияние скорости изменения температуры на T_m и T_c .

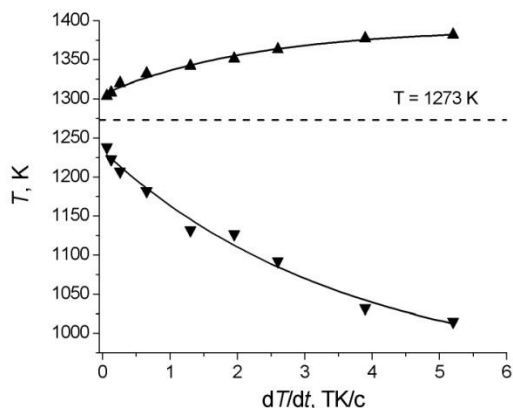
Очевидно, ранее в работах других авторов влияние скорости изменения температуры dT/dt на структурные превращения в нанокластерах и размерную зависимость температуры плавления не исследовалось, хотя, разумеется, интуитивно стремились уменьшить это влияние. Так, в работе [38] использовалось ступенчатое изменение температуры, т.е. температура изменялась скачкообразно на небольшую величину, затем частица релаксировала при постоянной температуре, а после завершения релаксации температура вновь изменялась скачком и т.д. Вместе с тем, легко показать, что средняя скорость изменения температуры в этих компьютерных

экспериментах составляла примерно 10^{12} К/с = 1 ТК/с, т.е. была по обычным меркам очень высокой. В работах В.М. Самсонова и др., отмеченных в главе 1, использовалось постепенное изменение температуры по линейному закону, но скорость её изменения также отвечала 1 ТК/с.

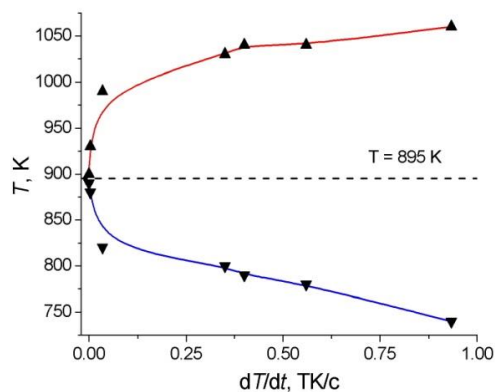
Учитывая отмеченное выше, была поставлена задача исследования влияния скорости изменения температуры на гистерезис плавления-кристаллизации в металлических наночастицах на примере наночастиц Ni, Au и Al. Первоначально эта задача решалась с использованием программы CSEG [66, 68]. При этом использовался способ регистрации температур плавления и кристаллизации по скачкам на температурной зависимости удельной когезионной энергии u . Такой подход можно назвать термодинамическим, а его вариант, отвечающий регистрации T_m и T_c в условиях постепенного изменения температуры – динамическим вариантом термодинамического подхода.

На рис. 9 представлены зависимости T_m и T_c от скорости изменения температуры \dot{T} для нанокластеров указанных выше металлов. Несмотря на ряд примечательных специфических особенностей, присущих нанокластерам различных металлов, рис. 9 демонстрирует общую закономерность: температура плавления T_m увеличивается, а температура кристаллизации T_c уменьшается с ростом (по модулю) скорости изменения температуры, причём при скоростях нагрева и охлаждения порядка 1 ТК/с, которые как мы, так и другие авторы считали приемлемыми для обеспечения квазиравновесного текущего состояния нанокластеров, различие между T_m и T_c превышает 100 К. Однако по мере уменьшения скоростей нагрева и охлаждения кривые плавления и кристаллизации начинают сближаться, демонстрируя тем самым, что при $|\dot{T}| \rightarrow 0$ различие между T_m и T_c должно либо полностью исчезнуть, либо, по крайней мере, уменьшиться на порядок (до 10 К и менее) по сравнению с величиной $\Delta T \sim 100$ К, которая ранее нами и

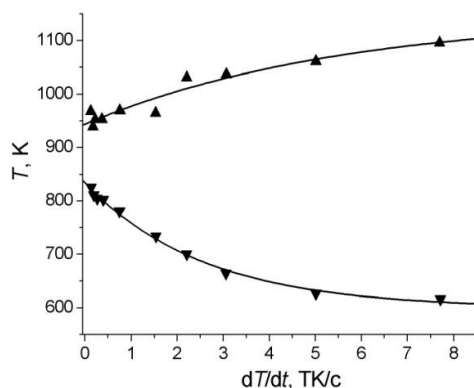
другими авторами считалась типичной для гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц.



а



б

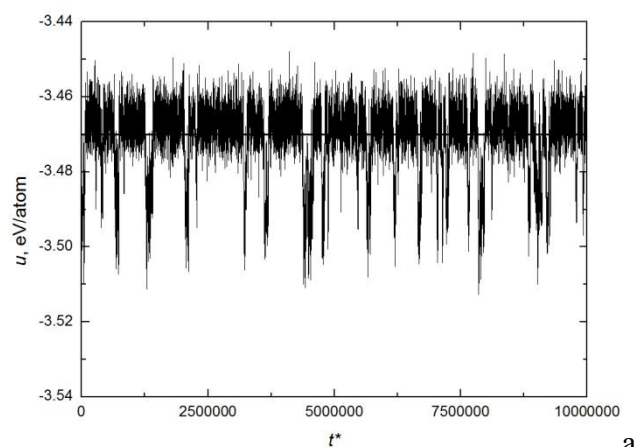


в

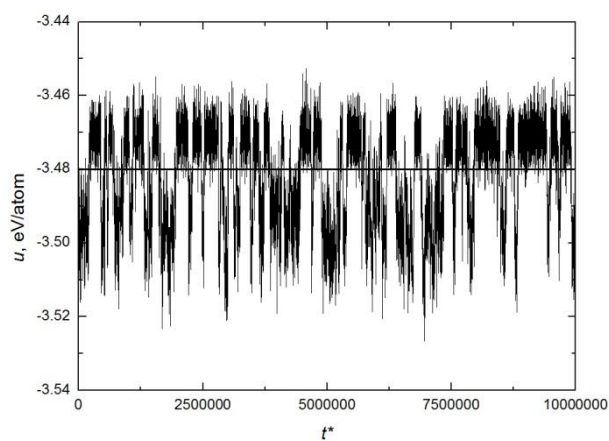
Рис. 9. Зависимости температуры плавления T_m и температуры кристаллизации T_c от скоростей нагрева и охлаждения, соответственно: а – для нанокластеров Ni, содержащих 500 атомов; б – для нанокластеров Au ($N = 1000$), в – для нанокластеров Al, содержащих 1500 атомов. Штриховая линия на рис. 9б отвечает температуре равновесия между кристаллической и жидкой фазами ($T_m = T_c = T_m^{(eq)}$), т.е. соответствует экстраполяции кривых для T_m и T_c к значению $T_m^{(eq)}$, отвечающему $|dT/dt| = 0$.

Более детально поведение зависимостей $T_m(\dot{T})$ и $T_c(\dot{T})$ при малых \dot{T} было исследовано для нанокластеров Au, которые уже при $\dot{T} = 0,7$ ТК/с начинают аморфизироваться. Было установлено, что при уменьшении скоростей нагрева и охлаждения до 0,35 ТК/с различие между T_m и T_c уменьшается до нескольких К, и экстраполяция кривых плавления и кристаллизации к значению $|\dot{T}| = 0$ К/с даёт значение $T_m = T_c = T_m^{(eq)} = 900$ К. Очевидно, значения $T_m^{(eq)}$ можно интерпретировать как равновесную температуру плавления, т.е. температуру равновесия между кристаллической фазой и расплавом. Но возникает вопрос о том, какой именно смысл следует вкладывать в понятие равновесия между твёрдой (кристаллической) и жидкой фазами, если речь идёт о наночастице. Для ответа на поставленный вопрос нами исследовалось поведение удельной внутренней энергии u наночастиц Au ($N = 1000$) в окрестности температуры $T_m^{(eq)} = 900$ К, отвечающей слиянию кривых $T_m(\dot{T})$ и $T_c(\dot{T})$. Как видно из рис. 10б, именно при указанной температуре флуктуации величины u относительно средней величины $\bar{u} = -3.48$ эВ/атом в сторону бóльших и меньших значений являются примерно равновероятными. При $T = 875$ К, меньшей T_0 всего на 25 К, среднее значение u уменьшается до -3.50 эВ/атом, т.е. значения, свойственного твёрдой фазе, хотя с заметной вероятностью отдельные значения $u(t)$ могут превышать $\overline{u(T_0)}$. Если же температура нанокластера $T = 925$ К, т.е. на 25 К превышает значение $T_m^{(eq)} = 900$ К, то область флуктуаций энергии смещается в сторону более высоких значений ($-3.46 \gtrsim u \gtrsim -3.48$ эВ/атом), хотя имеются отдельные пики, отвечающие её уменьшению до значения -3.52 эВ/атом, свойственного кристаллической фазе. Таким образом, если применительно к объёмным фазам равновесная температура фазового перехода плавления/кристаллизации отвечает равновесию контактирующих фаз в пространстве, то для наночастицы в окрестности $T = T_0$ характерна быстрая смена (“мерцание”) структур,

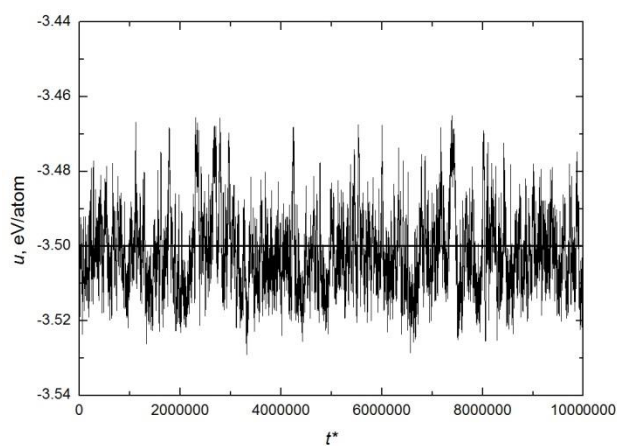
отвечающих кристаллическому и жидкому состояниям, и именно при $T = T_m^{(eq)}$ вероятности указанных фазовых состояний становятся одинаковыми.



а



б



в

Рис. 10. Флуктуации потенциальной части внутренней энергии u при отжиге нанокластера Au, содержащего $N = 1000$ атомов: а – $T = 875$ К; б – $T = T_m^{(eq)} = 900$ К; в – $T = 925$ К. Приведённое время t^* измеряется номером шага моделирования (одному шагу отвечает интервал времени $\Delta t = 10^{-15}$ с).

Вывод о быстром изменении структуры нанокластеров при $T = T_m^{(eq)}$ на протяжении очень малого времени порядка 10^{-12} с и вероятностном характере таких колебаний подтверждается как визуальным анализом соответствующих конфигураций (см. рис. 11), так и анализом распределений многогранников Вороного-Делоне, рассмотрение которого выходит за рамки данной работы.

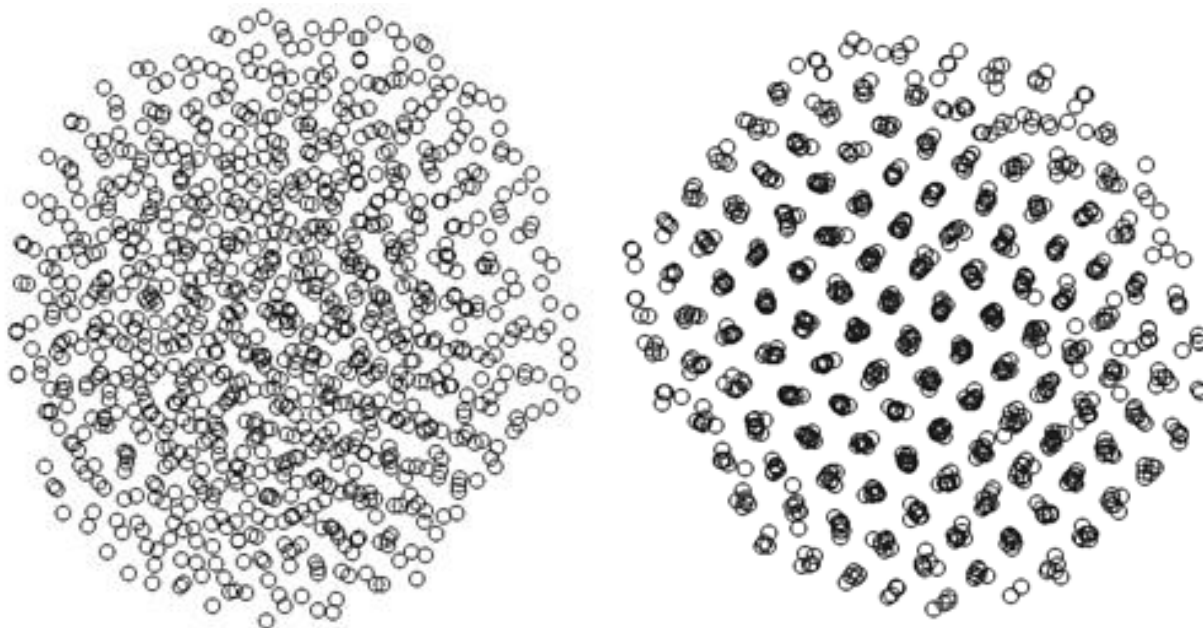


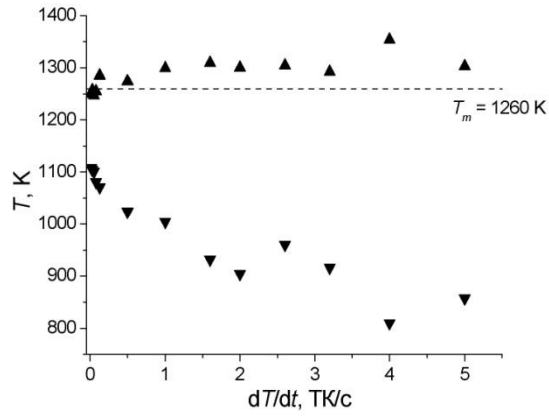
Рис. 11. Две конфигурации одного и того же нанокластера Au, содержащего $N = 1000$ атомов при $T = T_m^{(eq)} = 900$ К: а – кристаллический нанокластер с ГЦК-структурой и признаками ограничения ($u \approx -3.51$ эВ/атом); б – жидкоподобный нанокластер (нанокапля) без признаков позиционного дальнего порядка ($u \approx -3.46$ эВ/атом).

Остаётся только не вполне ясным, почему заметный гистерезис плавления и кристаллизации наночастиц (более 100 К) наблюдался и в прямых (лабораторных) экспериментах, где скорость изменения температуры была на много порядков меньше, т.е. составляла, очевидно, не более 1 К/с [19, 25, 69]. Наиболее вероятной представляется систематическая ошибка, связанная с не вполне корректным определением температуры наночастиц при исследовании их плавления и кристаллизации. Иными словами,

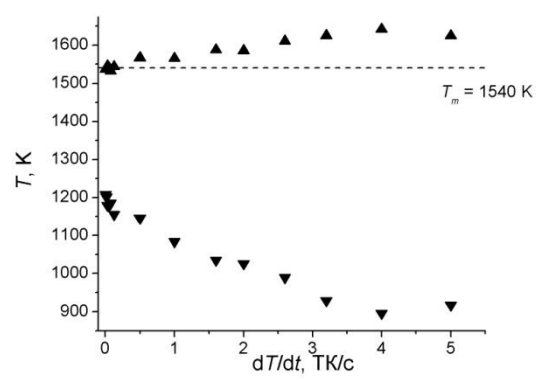
регистрируемая в экспериментах температура может не соответствовать в полной мере истинной температуре наночастиц.

Качественно, результаты, полученные с использованием программы LAMMPS согласуются с представленными выше результатами, полученными с использованием CSEG и ППС: гистерезис плавления-кристаллизации, т.е. характеризующая его разность температур $\Delta T_{mc} = T_m - T_c$ увеличивается с увеличением скорости изменения температуры. Однако, выявлены и некоторые специфические особенности, отвечающие использованию программы LAMMPS и МПА. На рис. 12. представлены зависимости $T_m(\dot{T})$ и $T_c(\dot{T})$ для наночастиц никеля, содержащих 531, 5017 и 50141 атомов. При моделировании использовалась МПА-параметризация [70].

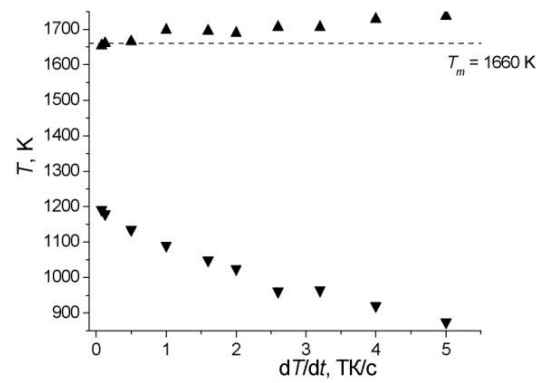
В соответствии с рис. 11 и 12, МПА предсказывает более слабую зависимость T_m от \dot{T} по сравнению с зависимостью T_c от \dot{T} . Вместе с тем, гистерезис плавления-кристаллизации не устраняется даже при очень низкой для МД экспериментов скорости изменения температуры, равной 0,08 ТК/с. Следует также отметить, что при заданном значении \dot{T} гистерезис, т.е. величина ΔT_{mc} , возрастает с ростом размера частиц. На рис. 13 сравниваются зависимости $T_m(\dot{T})$ и $T_c(\dot{T})$, найденные с использованием ПСС и МПА. Видно, что зависимости, полученные с использованием альтернативных многочастичных потенциалов и двух различных компьютерных программ, удовлетворительно согласуются друг с другом. При этом лучшее согласие имеет место для температур плавления.



а



б



в

Рис. 12. Зависимости $T_m(\dot{T})$ (▲) и $T_c(\dot{T})$ (▼) для наночастиц никеля, содержащих 531 (а), 5017 (б) и 50141 (в) атомов, полученные с использованием программы LAMMPS. Пунктирная линии отвечает равновесной температуре плавления $T_m^{(eq)}$ для наночастицы данного размера, отвечающей экстраполяции к $\dot{T} = 0$.

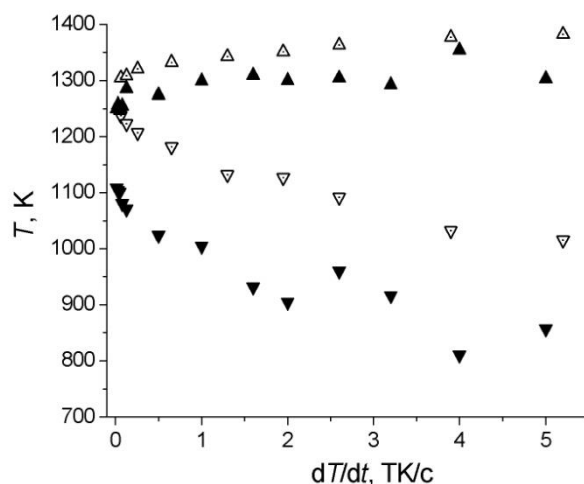


Рис. 13. Сравнение зависимостей $T_m(\dot{T})$ и $T_c(\dot{T})$, найденных с использованием ПСС и МПА для наночастиц никеля, содержащих 500 атомов. Точки \blacktriangle (ПСС) и \triangle (МПА) отвечают температуре плавления; точки \blacktriangledown (ПСС) и \triangledown (МПА) – температуре кристаллизации.

По-видимому, гистерезис плавления-кристаллизации для наночастиц, явно превышающий гистерезис плавления-кристаллизации для объёмной фазы, действительно обуславливаются причинами, отмеченными в монографии В.П. Скирипова и В.П. Коверды [14]: плавление начинается с поверхности частицы, тогда как для кристаллизации необходимо образование зародыша кристаллической фазы в объёме частицы. При этом, как уже отмечалось в главе 1, необходимо иметь в виду, что применительно к наночастицам некорректно использовать классическое представление о критическом зародыше, введённое Дж. Гиббсом [71], поскольку при небольших переохлаждениях размер критического зародыша должен превышать размер самой частицы. Очевидно, корректнее говорить о некотором прекурсор зародыша кристаллической фазы, т.е. о малом кластере, в котором расстояния между атомами и угловые координаты идеально соответствуют кристаллическому состоянию. Аналогичные представления были развиты в монографии В.А. Полухина и Н.А. Ватолина [46] Для проверки гипотезы о роли таких зародышей-прекурсоров кристаллической фазы нами был проведён компьютерный эксперимент,

связанный с помещением в центральную область наноклапни никеля, содержащей 531 атом, малого кластера-прекурсора, отвечающего фрагменту кристаллической ГЦК-структуры, содержащему от 13 до 55 атомов. На рис. 14 представлены соответствующие результаты, отвечающие наличию в центре наноклапни кристаллического прекурсора, состоящего из 13 атомов. Видно, что такого рода прекурсор резко уменьшает величину гистерезиса плавления-кристаллизации при малых \dot{T} по сравнению с ситуацией, отвечающей рис. 12а, причём уменьшение величины ΔT_{mc} действительно происходит за счёт роста температуры кристаллизации.

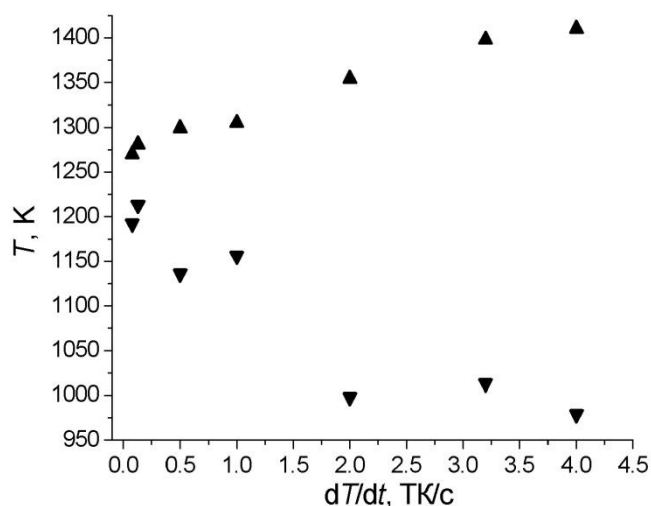


Рис. 14. Зависимости $T_m(\dot{T})$ (▲) и $T_c(\dot{T})$ (▼) для наночастиц никеля, содержащих 531 атом, в центре которых располагался кластер-прекурсор, состоящий из 13 атомов и отвечающий фрагменту кристаллической ГЦК-решётки.

2.3. Квазистатический вариант термодинамического подхода к регистрации температуры плавления наночастиц

В предыдущем разделе были представлены результаты для размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, полученные с использованием метода, который мы назвали термодинамическим, учитывая, что он аналогичен методу термометрии, используемому в лабораторном эксперименте. Кроме того, учитывая, что при использовании данного

подхода температура менялась с определённой заранее заданной скоростью, этот вариант термодинамического подхода мы назвали динамическим. Он связан с воспроизведением гистерезиса плавления-кристаллизации, т.е. с наблюдением петли гистерезиса (рис. 15). Вместе с тем, представляет интерес разработка и реализация альтернативного варианта термодинамического метода, не предполагающего воспроизведение гистерезиса плавления-кристаллизации в компьютерном эксперименте. Такой вариант термодинамического подхода был предложен в наших работах [72 – 74], посвящённых, прежде всего, МД моделированию бинарных металлических наночастиц. Такой подход, идея которого была предложена С.А. Васильевым, мы назвали квазиравновесным. Он предполагает релаксацию моделируемых объектов при фиксированных температурах и позволяет варьировать необходимое для этого время релаксации, т.е. позволяет обеспечить равновесное (или квазиравновесное) конечное состояние наночастицы. Для реализации данного подхода сферический фрагмент ГЦК-решётки подвергался релаксации в течении 1 – 100 нс, изменяя температуру с заранее заданным шагом δT (такое обозначение использовано для отличия данной величины от величины гистерезиса плавления-кристаллизации $\Delta T_{mc} = T_m - T_c$). Квазиравновесной температуре плавления $T_m^{(eq)}$ также будет отвечать скачок на температурной зависимости удельной когезионной энергии $u = U/N$. В окрестности температуры плавления осуществлялось моделирование с меньшим шагом δT и с увеличением времени релаксации. Иными словами, использовалась некоторая итерационная процедура. Мы назвали описанный выше подход квазистатическим, а температуру плавления $T_m^{(eq)}$ квазиравновесной по следующим причинам:

1. Несмотря на применение отмеченной итерационной процедуры и увеличение времени релаксации, нет полной уверенности в том, что

конечное состояние наночастиц идеально соответствует равновесному состоянию;

2. Само понятие термодинамического равновесия применительно к наночастицам имеет дискуссионный характер.

Следует также отметить, что, независимо от выбора варианта (динамического или квазистатического), термодинамический подход позволяет достаточно легко найти не только T_m , T_c и $T_m^{(eq)}$, но и теплоту (энтальпию) плавления ΔH_m , теплоёмкость C , теплоты испарения ΔH_{ev} и сублимации ΔH_{sub} . Таким образом, в рамках обработки результатов компьютерного моделирования, методы термического анализа и калориметрии основаны, прежде всего, на наблюдении скачков и разрывов на температурной зависимости удельной (на молекулу / атом) когезионной энергии u . В частности, положение выраженного скачка Δu , показанного на рис. 15, определяет значение T_m , а величина этого скачка соответствует удельной энтальпии плавления $\Delta h_m = \Delta H_m / N$. В свою очередь, производная du/dT определяет величину потенциального (когезионного) вклада в удельную теплоёмкость c наночастиц.

Температурные зависимости когезионной энергии для нанокластеров Ni, полученные путём релаксации в изотермических условиях с использованием программы LAMMPS, показаны на рис. 16. Эти зависимости действительно демонстрируют выраженные скачки, отвечающие квазиравновесной температуре плавления $T_m^{(eq)}$.

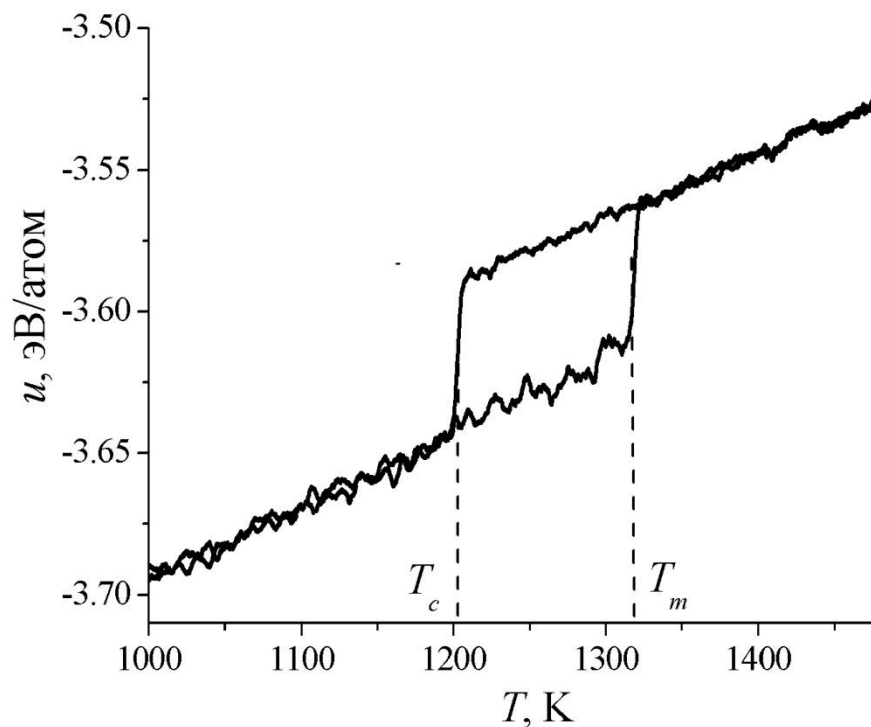


Рис. 15. Петля гистерезиса плавления-кристаллизации для наночастицы Ni, состоящей из 500 атомов. Скорость изменения температуры 1 ТК/с.

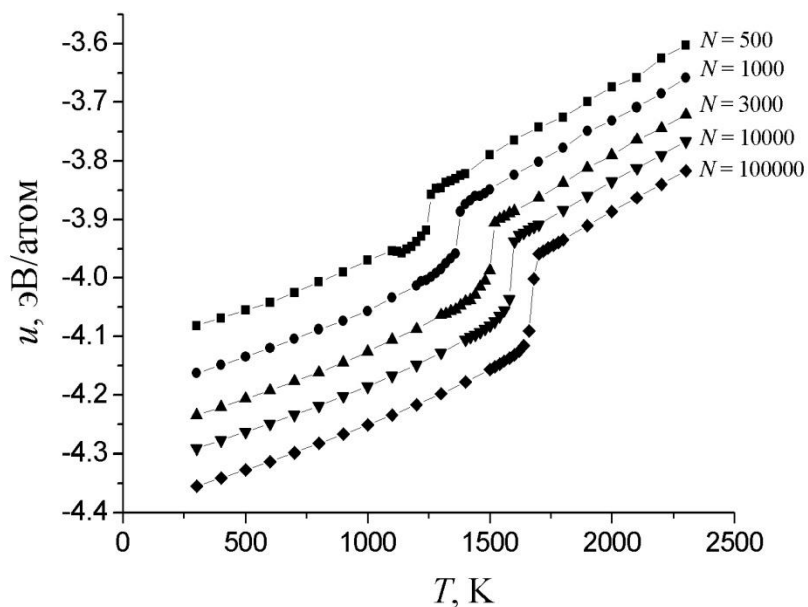


Рис. 16. Температурные зависимости когезионной энергии для нанокластеров Ni, состоящих из 500 (■), 1000 (●), 3000 (▲), 10000 (▼) и 100000 (◆) атомов, отрелаксированных в изотермических условиях. Температура плавления объёмной фазы никеля $T_0 = 1728\text{K}$.

На рис. 17 представлены размерные зависимости температур плавления T_m и кристаллизации T_c для наночастиц Ni, найденные при скоростях нагрева и охлаждения $\dot{T} = 0,14$ ТК/с. Здесь же представлена зависимость $T_m^{(eq)}(N^{-1/3})$, полученная с использованием альтернативного (квазиравновесного) варианта термометрии. Как уже отмечалось выше, величина $N^{-1/3}$ выбрана как независимая переменная, поскольку она пропорциональна обратному радиусу частицы r_0^{-1} . В свою очередь, формула Томсона (1) предсказывает пропорциональность между температурой плавления T_m и r_0^{-1} . Как видно из рис. 17, линейность присуща всем трём зависимостям: $T_m(N^{-1/3})$, $T_c(N^{-1/3})$ и $T_m^{(eq)}(N^{-1/3})$. Как и следовало ожидать, зависимость $T_m^{(eq)}(N^{-1/3})$ располагается между зависимостями для T_m и T_c . Пересечению прямых $T_m(N^{-1/3})$ и $T_c(N^{-1/3})$ соответствует значение $r_0^{(i)} \approx 1.5$ нм, которое согласуется по порядку величины как с теоретическими предсказаниями В.П. Скрипова и В.П. Коверды [14], так и имеющимся экспериментальным значением $r_0^{(i)} \approx 2$ нм для наночастиц Pb [25]. Очевидно, экспериментальные данные по размерным зависимостям температур плавления и кристаллизации наночастиц Ni в литературе отсутствуют. Однако предельное значение $T_m^{(eq, \infty)} = 1777$ К квазиравновесной температуры плавления $T_m^{(eq)}$, найденное путём линейной экстраполяции к $N^{-1/3} \rightarrow 0$, согласуется с экспериментальным значением макроскопической точки плавления никеля $T_0 = 1728$ К [75]. Такое согласие МД результатов с табличным значением температуры плавления никеля можно рассматривать как подтверждение достоверности результатов моделирования.

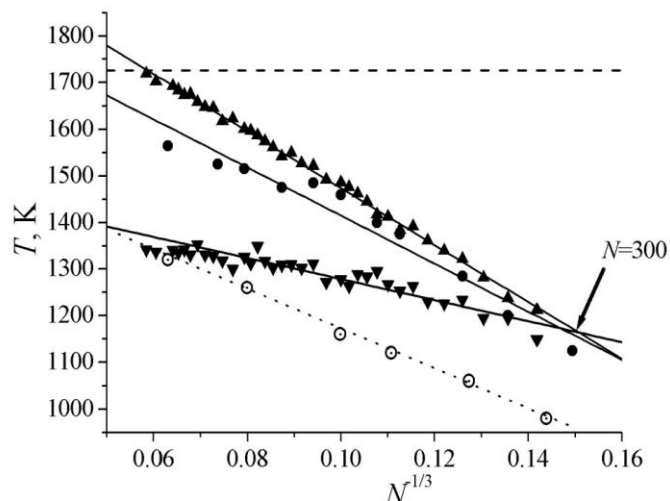


Рис. 17. Размерные зависимости температуры плавления T_m (\blacktriangle), температуры кристаллизации T_c (\blacktriangledown), и равновесной температуры плавления $T_m^{(eq)}$ (\bullet) для наночастиц Ni. Пунктирная линия представляет результаты МД моделирования других авторов [38]. Штриховая линия соответствует макроскопическая температура плавления $T_0 = 1726\text{K}$ [75].

Хотя никель не относится к тугоплавким металлам, он характеризуется достаточно высокой температурой плавления. Очевидно, по этой причине экспериментальные данные о размерных зависимостях температур плавления Ni, Co и, тем более, тугоплавких металлов (Pt, Pd) в литературе отсутствуют. Вместе с тем, имеются экспериментальные данные по температуре плавления наночастиц Au. На рис. 18 размерная зависимость равновесной температуры плавления наночастиц Au, полученная в наших МД экспериментах, сравнивается с имеющимися экспериментальными данными, обсуждавшимися в главе 1. Видно, что наши МД результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, особенно для наночастиц радиуса $r_0 < 1,7$ нм. Следует отметить, что экспериментальные данные характеризуются большим разбросом и, вместе с тем, не демонстрируют какого-либо достоверного отклонения зависимости $T_m(r_0^{-1})$ от линейной при малых r_0 . Такому отклонению от линейности уделяется заметное внимание в монографии [14], где оно объясняется наличием упомянутого выше

жидкоподобного поверхностного слоя, а также отклонением формы частиц от сферической.

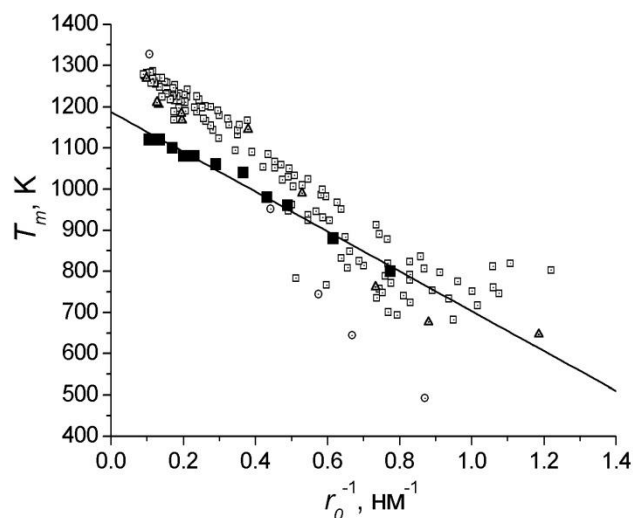


Рис. 18. Сравнение размерной зависимости равновесной температуры плавления наночастиц Au, найденной в наших МД экспериментах (сплошная линия и точки ■) с имеющимися экспериментальными данными: □ [8], ○ [27] и △ [26].

На рис. 19. представлены наши МД результаты по размерной зависимости температуры плавления наночастиц Pb. При моделировании использовалась МПА параметризация из работы [76]. Эту параметризацию можно рассматривать как уточнение более раннего варианта [77], который в дальнейшем был апробирован Э. Веббом III и др. как с помощью оценки температуры плавления свинца [59], так и при выводе потенциала межатомного взаимодействия Pb-Cu [78] и последующем моделировании растекания нанокapель свинца по поверхности меди [59]. Таким образом, использованная нами параметризация была достаточно хорошо обоснована и апробирована. Как видно из рис. 19, качественно наши МД результаты согласуются с экспериментальными данными, т.е. предсказывают уменьшение температуры плавления с уменьшением размера частицы. Однако, МД результаты завышены по сравнению с экспериментальными данными. Наилучшее согласие имеет место с экспериментальными данными [6], полученными с использованием метода дифракции рентгеновских лучей

и представленными в указанной работе в виде эмпирической линейной зависимости (2) температуры плавления от обратного диаметра частицы. Примечательно, что наша линейная зависимость (сплошная линия) и экспериментальная зависимость [6], представленная штриховой прямой, характеризуются близкими коэффициентами наклона. С одной стороны, как уже отмечалось выше, наши МД результаты являются несколько завышенными. С другой стороны, мы полагаем, что представленные на рисунке экспериментальные данные являются несколько заниженными. Очевидно, основной причиной этого является влияние подложки на экспериментально определяемые значения температуры плавления наночастиц и островковых плёнок. Обычно априори предполагается, что подложка играет роль только опоры и не оказывает заметного влияния на значения температуры плавления находящихся на ней наночастиц. Однако для наночастиц легкоплавких металлов, включая наночастицы свинца, влияние подложки должно быть более существенным, чем для наночастиц с более высокой температурой плавления, включая наночастицы золота, для которых имеет место лучшее согласие между результатами лабораторных и компьютерных экспериментов (рис. 18). В экспериментах для Au использовались подложки из аморфного углерода на золотой сетке [8], нержавеющей сталь [27], а также исследовались наночастицы Au, инкапсулированные в SiO₂ [26]. Таким образом, в [26], видимо, изучались почти сферические наночастицы. В [27] использовалась подложка, имеющая кристаллическую структуру.

В экспериментах [25] на наночастицах Pb использовалась подложка из углерода на медной сетке, тогда как в работе [6] наночастицы Pb помещались на окисленную грань (531) монокристаллического кремния. Кремний характеризуется меньшей энергией связи (4,64 эВ/атом) по сравнению с углеродом (7,36 эВ/атом) [79]. Окисление поверхности кремния делает подложку низкоэнергетической по сравнению с не окисленной поверхностью. Таким образом, мы полагаем, что в экспериментах [6]

подложка оказывала менее существенное влияние на измеряемые температуры плавления наночастиц Pb, чем и объясняется лучшее согласие этих экспериментальных данных с нашими МД результатами. К обсуждению влияния подложки на измеряемые значения температуры плавления мы вернёмся в главе 4.

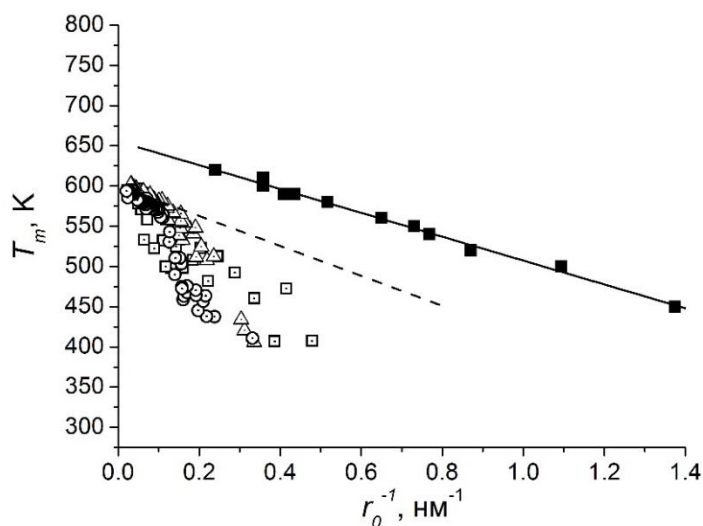


Рис. 19. Сравнение наших МД результатов по размерной зависимости температуры плавления наночастиц Pb (точки ■ и сплошная линия) с имеющимися экспериментальными данными: □ – [25], Δ – [80], ○ – [81]. Пунктирная линия соответствует экспериментальным данным [6], представленным авторами данной работы в виде эмпирической формулы (2).

Для наночастиц Cu экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления, очевидно, отсутствуют. Однако имеется работа [82], посвящённая нахождению размерной зависимости температуры плавления наночастиц Cu с использованием метода МД. Авторы использовали ту же программу LAMMPS и МПА, но более ранний вариант параметризации [70] по сравнению с параметризацией [76], использованной в данной работе. Следует также отметить, что в работе [82] не указывается, какой именно термостат использовали данные авторы. Как видно из рис. 20, наши МД результаты достаточно хорошо согласуются с МД результатами [82], но предсказывают более адекватное значение $T_m^{(\infty)} = 1352$ К, очень близкое к табличному значению температуры плавления

$T_0 = 1360$ К объёмной фазы Cu. Очевидно, причиной завышения результатов для T_m и $T_m^{(\infty)}$ в работе [82] является не отличие в параметризации, а высокая скорость изменения температуры $\dot{T} = 4$ К/пс = 4 ТК/с. Наши же результаты отвечают равновесной температуре плавления $T_m^{(eq)}$, которая, как уже отмечалось выше, должна быть ниже, чем температура плавления наночастиц, найденная в условия гистерезиса плавления-кристаллизации.

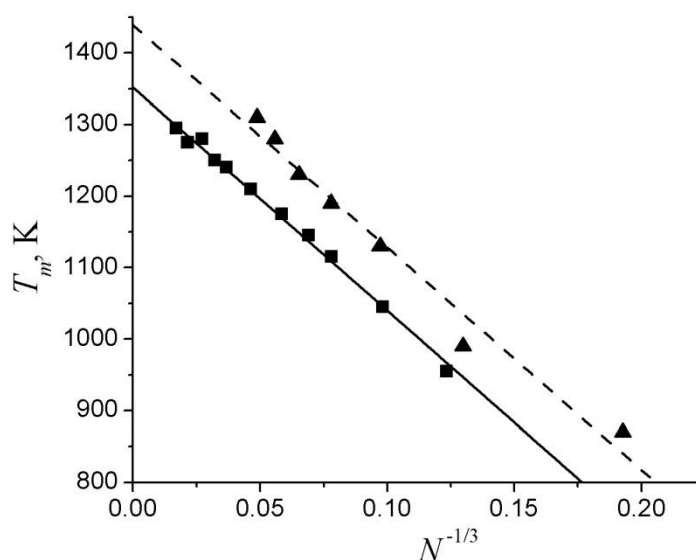


Рис. 20. Сравнение размерных зависимостей температуры плавления наночастиц Cu. ■ и сплошная линия – результаты наших МД экспериментов ($T_m^{(\infty)} = 1352$ К), ▲ и пунктирная линия – результаты [82] ($T_m^{(\infty)} = 1439$ К). Температура плавления объёмной фазы $T_0 = 1360$ К.

Размерные зависимости равновесных температур плавления $T_m^{(eq)}$ для наночастиц шести различных металлов Co, Ni, Cu, Ag, Au и Pb, построенные по результатам наших МД экспериментов, представлены на рис. 21. Примечательно, что этот рисунок не демонстрируют какого-либо заметного и достоверного отклонения зависимости $T_m(r_0^{-1})$ от линейной.

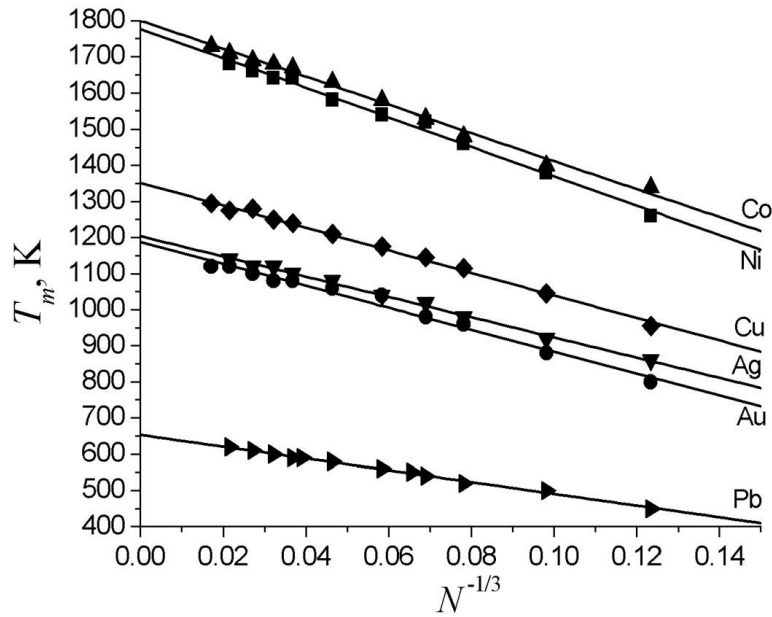


Рис. 21. Зависимости $T_m^{(eq)}$ от $N^{-1/3}$, полученные в результате МД моделирования наночастиц Co (\blacktriangle), Ni (\blacksquare), Cu (\blacklozenge), Ag (\blacktriangledown), Au (\bullet) и Pb (\blacktriangleright), содержащих от 531 до 200493 атомов.

Школа В.П. Скрипова делала особый акцент на отклонении зависимости $T_m(r_0^{-1})$ от линейной при малых r_0 . Так, в работе [15] электронографическим методом исследовалась размерная зависимость температуры плавления наночастиц Al и наблюдалось некоторое отклонение зависимости $T_m(r_0^{-1})$ от линейной при малых r_0 в сторону меньших значений T_m (рис. 22). Такое отклонение становится заметным при $r_0 < 3$ нм, т.е. при приближении к значению $r_0 = r_0^{(i)}$, ниже которого, по нашему мнению, уже нельзя вполне корректно интерпретировать наночастицы как кристаллические или жидкие. Однако, среди экспериментальных данных для наночастиц свинца, представленных на рис. 22, только результаты [80] демонстрируют именно такой характер отклонения зависимости $T_m(r_0^{-1})$ от линейной, который предсказывали В.П. Скрипов и В.П. Коверда [14]. Что же касается экспериментальных данных для наночастиц золота, представленных на рис. 18, то они не демонстрируют какого-либо достоверного отклонения зависимости $T_m(r_0^{-1})$ от линейной.

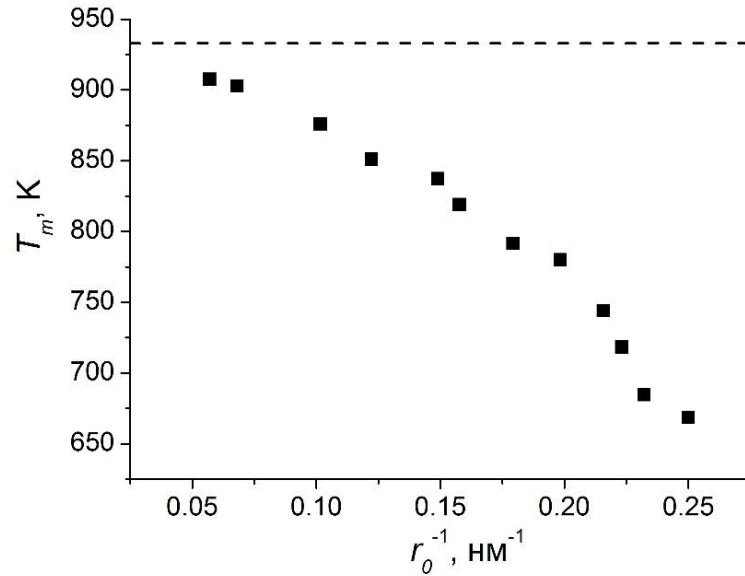


Рис. 22. Размерная зависимость температуры плавления для наночастиц Al, взятая из работы [15]. Штриховой линией показана температура плавления объёмной фазы $T_0 = 933$ К.

Остановимся в заключение на обсуждении погрешности наших МД результатов по размерной зависимости температуры плавления металлических наночастиц. По своей методологии атомистическое моделирование ближе к лабораторному эксперименту, чем к теории. Соответственно, можно вести речь об аналоге приборной погрешности для температуры плавления, которая составляет примерно 5 К. Соответственно, для металлических наночастиц относительная приборная погрешность составляет от 0,5 % до 1 %, и увеличивается для наночастиц легкоплавких металлов. Случайная погрешность, отвечающая разбросу МД результатов, составляет примерно 20 К в условиях гистерезиса плавления-кристаллизации и уменьшается до 5 К при нахождении равновесной температуры плавления путём релаксации наночастиц при постоянных температурах. Таким образом, можно сделать вывод, что относительная погрешность определения равновесной температуры плавления металлических наночастиц составляет примерно 1 %.

2.4. Размерные зависимости теплот фазовых переходов

Размерные зависимости энтальпий (теплот) фазовых переходов представляют самостоятельный интерес. Вместе с тем, в дальнейшем они могут быть использованы для нахождения энтальпий образования малых объектов и энтальпий химических реакций с их участием. Как правило, экспериментальные [83] и расчётные [84] данные по энтальпиям образования относятся к стандартному газообразному состоянию вещества. Прямое нахождение энтальпий образования и других термодинамических функций (энтропий и энергии Гиббса образования) для конденсированного состояния вещества затруднительно. Ещё более сложной является задача нахождения энтальпии образования для диспергированного состояния вещества. Однако, знание размерных зависимостей энтальпий испарения и сублимации позволит в перспективе решить данную задачу.

Рассмотрим сначала теоретические основы нахождения теплот фазовых переходов 1 рода для наночастиц. По определению, удельная теплота (энтальпия) испарения Δh_{ev} может быть найдена по формуле

$$\Delta h_{ev} = (u_v - u_l) + (p_v v_v - p_l v_l), \quad (8)$$

где p – давление, v – удельный объём (индексы v и l отвечают капле и пару, соответственно). Такое рассмотрение, в котором фигурирует средняя удельная энергия капли $u_l = U_l/N$, позволяет не рассматривать отдельно поверхностный вклад в энтальпию наночастицы. Поскольку $|u_v| \ll |u_l|$, а $v_v \gg v_l$ формулу (8) можно переписать в виде

$$\Delta h_{ev} \approx -u_l + p_v v_v.$$

Наконец, если для пара использовать приближение идеального газа, то окончательно находим

$$\Delta h_{ev} \approx -u_l + kT, \quad (9)$$

где k – постоянна Больцмана. Как показывают оценки, второе слагаемое в (9) составляет не более 10% от первого. В дальнейшем формула (9) будет использована для нахождения теплоты испарения при $T = T_m$. Для теплоты (энтальпии) сублимации получим аналогичное соотношение

$$\Delta h_{sub} \approx -u_s + kT, \quad (10)$$

где u_s – удельная когезионная энергия для наночастицы в твёрдом состоянии. Из формул (9) и (10) вытекают следующие соотношения для удельной теплоты плавления Δh_m и удельной теплоты кристаллизации Δh_c .

$$\Delta h_m(T_m) = u_l(T_m) - u_s(T_m), \quad (11)$$

$$|\Delta h_c(T_c)| = u_l(T_c) - u_s(T_c). \quad (12)$$

На рис. 23 показаны размерные зависимости молярных энтальпий плавления $\Delta H_m(N^{-1/3})$ и кристаллизации $\Delta H_c(N^{-1/3})$, а также равновесной теплоты плавления $\Delta H_m^{(eq)}(N^{-1/3})$. Её значение, отвечающее экстраполяции к $N \rightarrow \infty$, удовлетворительно согласуется с экспериментальным значением теплоты плавления для объёмного Ni.

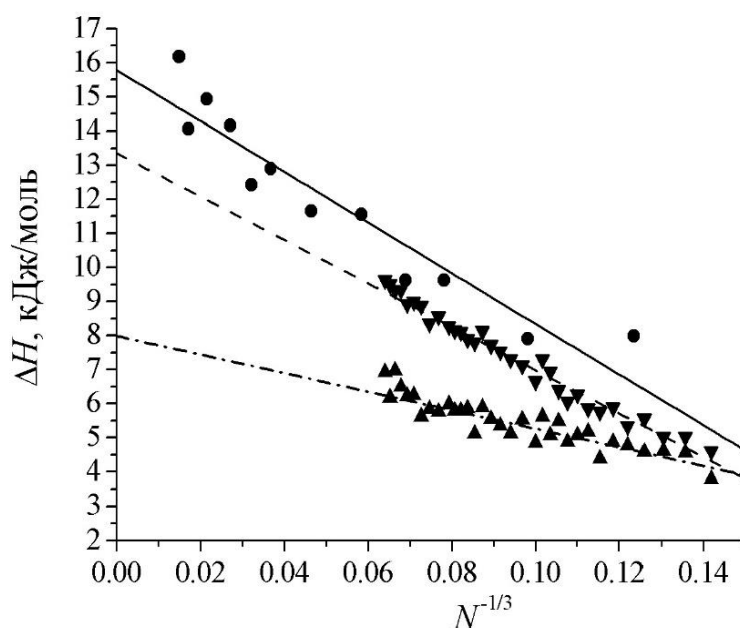


Рис. 23. Размерные зависимости энтальпии плавления ΔH_m (\blacktriangle), равновесной энтальпии плавления $\Delta H_m^{(eq)}$ (\bullet) и энтальпии кристаллизации ΔH_c (\blacktriangledown) для наночастиц Ni. Экспериментальное значение для объёмной фазы $\Delta H_m^0 = 17,5$ кДж/моль [86]. Линейная экстраполяция зависимости равновесной энтальпии плавления к $N \rightarrow \infty$ даёт значение $\Delta H_m^{(eq,\infty)} = 15,8$ кДж/моль.

Как видно из рис. 23, все графики, представленные на этом рисунке, отвечают линейной зависимости от $N^{-1/3}$. Ранее вывод о линейности

зависимости $\Delta H_m(N^{-1/3})$ для наночастиц Au и Cu был сделан в работе [85]. Метод нахождения равновесной энтальпии плавления поясняет рис. 24.

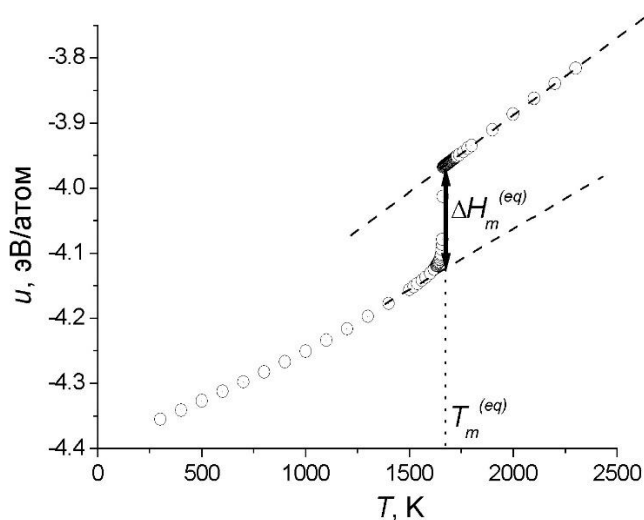
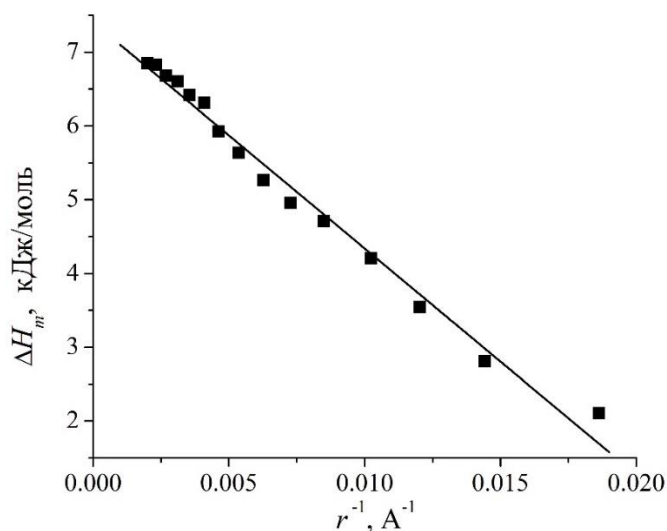


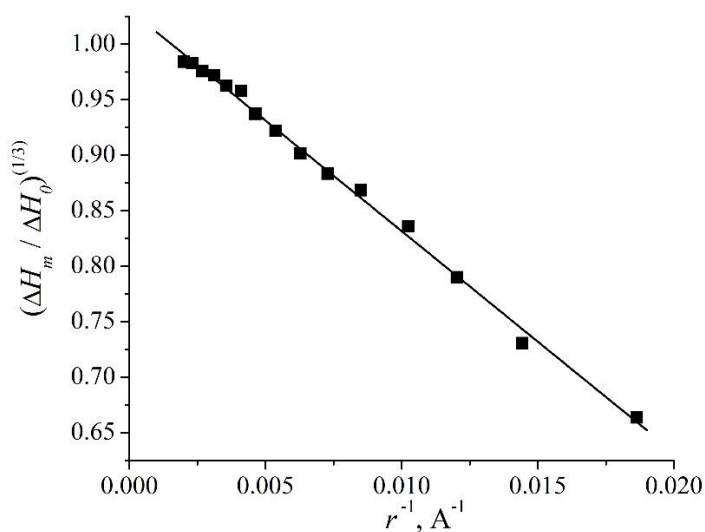
Рис. 24. К нахождению равновесной энтальпии плавления $\Delta H_m^{(eq)}$ при температуре $T = T_m^{(eq)}$.

Экспериментальные данные по размерным зависимостям энтальпий фазовых переходов, в том числе по энтальпии плавления, являются гораздо более скудными, чем по размерной зависимости температуры плавления. Достаточно детализированные экспериментальные данные по размерной зависимости энтальпий плавления имеются, очевидно, только для наночастиц Sn [87]. Вместе с тем, следует отметить, что сами авторы работы [87] предлагают для описания размерной зависимости энтальпии плавления использовать линейную зависимость $(\Delta H_m)^{1/3}$ от r_0^{-1} , а не зависимость ΔH_m от r_0^{-1} . Учитывая это, на рис. 25 мы представили экспериментальные данные [87] как в виде зависимости ΔH_m от r_0^{-1} , так и виде зависимости $(\Delta H_m/\Delta H_m^0)^{1/3}$ от r_0^{-1} , где ΔH_m^0 – энтальпия плавления объёмной фазы. Видно, что обе зависимости являются линейными, причём аппроксимации к бесконечному размеру наночастиц по обоим уравнениям даёт один и тот же результат $\Delta H_m^{(\infty)} = 7,41$ кДж/моль (значение энтальпии плавления для объёмной фазы $\Delta H_m^0 = 7,19$ кДж/моль). Таким образом, работа [87] никоим образом не противоречит сделанному ранее теоретическому предсказанию

линейной зависимости ΔH_m от r_0^{-1} и нашим МД результатам, подтверждающим такой характер размерной зависимости энтальпии плавления, обусловленный линейной зависимостью энергии связи от обратного радиуса частицы [5].



а



б

Рис. 25. Экспериментальные данные по размерной зависимости энтальпии плавления наночастиц олова [87]: а – аппроксимация экспериментальных данных при помощи зависимости вида ΔH_m от r_0^{-1} , б – при помощи зависимости вида $(\Delta H_m / \Delta H_m^0)^{1/3}$ от r_0^{-1} .

Размерные зависимости энтальпий испарения ΔH_{ev} и сублимаций ΔH_{sub} для наночастиц Ni при $T = T_m$ и $T = T_c$, соответственно, показанные на рис. 26, также линейны. Линейность, в некотором приближении, всех

энтальпий фазовых переходов от обратного радиуса частицы r^{-1} имеет довольно простое физическое объяснение. Действительно, все вышеупомянутые экстенсивные термодинамические свойства определяются, прежде всего, когезионными энергиями u_l и u_s . В свою очередь, их варианты составляющие определяются отношением поверхностной энергии $E^{(s)}$ к числу атомов N . Для мезоскопических наночастиц ($N \geq 500$) размерной зависимостью удельной (на единицу площади) поверхностной энергии ε можно пренебречь [88]. Соответственно, поверхностная энергия $E^{(s)}$ будет пропорциональна r_0^2 , а отношение $\varepsilon\omega/N$ – пропорционально r_0^{-1} , где $\omega = 4\pi r_0^2$ – площадь поверхности.

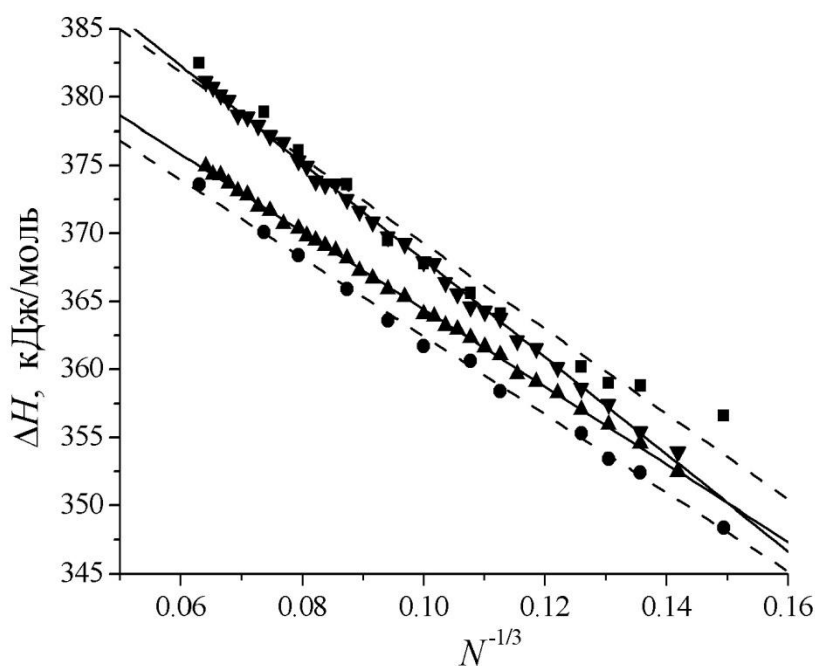


Рис. 26. Размерные зависимости теплот испарения ΔH_{ev} (▲) и сублимации ΔH_{sub} (▼) при температурах плавления T_m и кристаллизации T_c а также соответствующих равновесных теплот $\Delta H_{ev}^{(eq)}$ (●) и $\Delta H_{sub}^{(eq)}$ (■) для наночастиц Ni при $T = T_m^{(eq)}$.

В таблице 1 результаты экстраполяции $\Delta H_m^{(eq)}$, $\Delta H_{ev}^{(eq)}$ и $\Delta H_{sub}^{(eq)}$ к $N \rightarrow \infty$ сравниваются с экспериментальными значениями энтальпий плавления, испарения и сублимации объёмной фазы никеля. Видно, что расхождения с экспериментом не превышают нескольких процентов. Лучшее

согласие с экспериментом результатов экстраполяции энтальпий испарения и сублимации по сравнению с энтальпией плавления объясняется тем, что энтальпия плавления находится через разность энергий связи наночастицы в кристаллическом и жидком состояниях, что, соответственно, понижает точность соответствующей оценки.

Таблица 1.

Сравнение значений энтальпий плавления, испарения и сублимации для объёмного никеля, найденных по результатам МД экспериментов, с имеющимися экспериментальными данными.

$\Delta H^{(\infty)}$, кДж/моль	МД	Эксперимент [86]	Расхождение, %
$\Delta H_m^{(\infty)}$	15,8	17,5	-9,7
$\Delta H_{ev}^{(\infty)}$	391,2	398,4	-1,8
$\Delta H_{sub}^{(\infty)}$	400,7	415,9	-3,7

2.5. О специфических особенностях поведения теплоёмкости металлических наночастиц

На рис. 27 представлены температурная зависимость молярной изобарной теплоёмкости C_p нанокластеров Ni, содержащих $N = 1000$ атомов, полученная в наших МД экспериментах, сравнивается с экспериментальными данными для объёмных фаз. В качестве аргумента используется величина $\Delta T = T - T_m$, где берутся значения $T_m = T_0 = 1728$ К для объёмной фазы и $T_m = 1380$ К для наночастиц Ni данного размера.

Согласно [79], для конденсированных объёмных фаз изобарная теплоёмкость C_p должна быть очень близка к изохорической. Очевидно, такая закономерность должна быть характерна и для наночастиц.

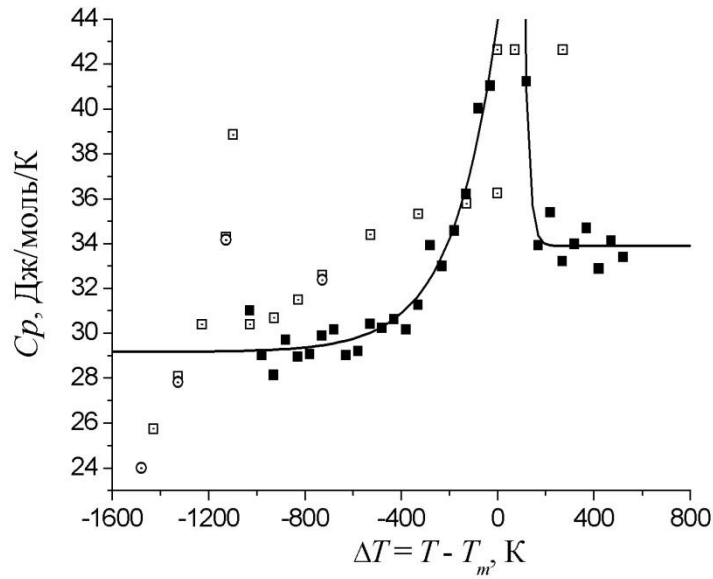


Рис. 27. Температурная зависимость изобарной теплоёмкости нанокластеров Ni состоящих из 1000 атомов, полученная в МД экспериментах (■) и экспериментальные данные для объёмной фазы Ni: (○) – [89], □ – [90].

Действительно, в окрестности температуры плавления влиянием давления пара можно пренебречь, и положить $(\partial u/\partial T)_V \simeq (\partial u/\partial T)_p = du/dT$. Соответственно, теплоёмкость находилась как сумма кинетического $(3/2)R$ и когезионного $N_A du/dT$ вкладов:

$$C_p = (3/2)R + N_A du/dT, \quad (13)$$

где N_A – число Авогадро, R – универсальная газовая константа. Из рис. 28 видно, что при $T < T_m^{(eq)}$ значения C_p , рассчитанные по формуле (13), удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными для объёмной твёрдой фазы. Когда температура приближается к $T_m^{(eq)}$ со стороны меньших или больших температур, C_p резко возрастает. При $T = T_m^{(eq)}$ теплоёмкость имеет разрыв, вызванный соответствующим скачком зависимости $u(T)$. Таким образом, температурная зависимость теплоёмкости наночастиц, полученная в наших МД экспериментах, имеет вид, типичный для фазовых переходов 1 и 2 родов и, в частности, она аналогична температурной зависимости теплоёмкости жидкого гелия в области перехода в сверхтекучее состояние, т.е. напоминает греческую букву Λ .

Следует также отметить, что наши МД результаты не выявили заметной размерной зависимости теплоёмкости мезоскопических металлических наночастиц (см. рис. 28). По некоторым экспериментальным данным (ссылки см. в работе [91]) удельная теплоёмкость наноструктурированных металлов может быть в 2 – 5 раз выше теплоёмкости обычных поликристаллических материалов. Однако как наши МД результаты, так и результаты работы [91], а также более поздний теоретический анализ [92, 93] показывают, что столь высокий избыток над объёмной величиной должен быть артефактом как для ансамблей свободных наночастиц, так и для наноструктурированных материалов.

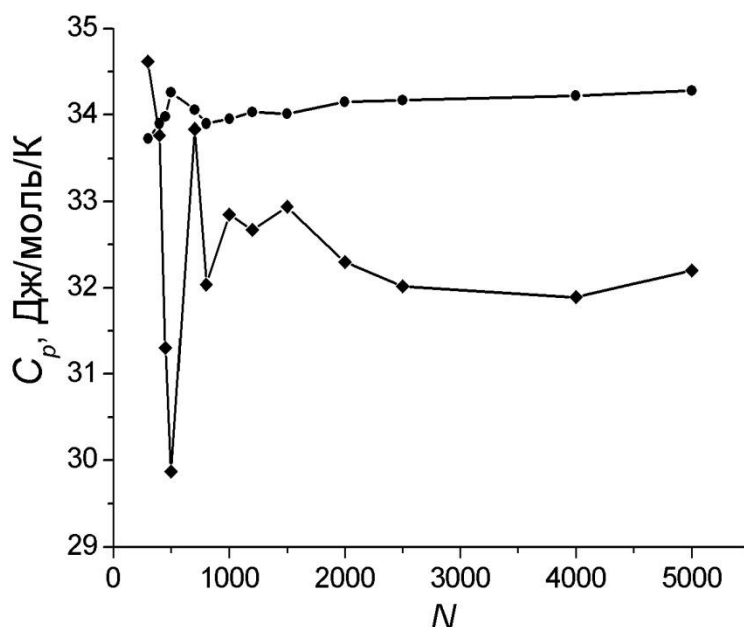


Рис. 28. Размерные зависимости средней изобарной теплоёмкости нанокластеров N_i в жидком (●) и кристаллическом (◆) состояниях, полученные в наших МД экспериментах.

Представленные выше результаты для температурной зависимости теплоёмкости наночастиц никеля получены с использованием изотермической МД. В целом они представляются вполне адекватными. Однако можно предположить, что некоторые тонкие эффекты, включая отмеченный в литературе эффект отрицательной теплоёмкости, в окрестности температуры фазового перехода, изотермическая МД в

принципе не может воспроизвести. Явление отрицательной теплоёмкости, заключающееся в уменьшении температуры наночастиц при подводе к ним тепла, зафиксировано в лабораторном эксперименте для нанокластеров натрия, состоящих из 147 атомов [94], а также в компьютерном МД эксперименте для наночастиц серебра [95]. Теоретическое объяснение этого эффекта дано в [96]. Очевидно, явление отрицательной теплоёмкости обусловлено расширением наночастицы при её плавлении и затратой энергии на это расширение. Аналогом этого феномена на космических масштабах является отрицательная теплоёмкость шарового скопления звёзд, проявляющаяся в том, что это скопление, теряя самые быстрые (“горячие”) звёзды, сжимается и приобретает дополнительную кинетическую энергию (становится “горячее”), и оставшиеся в нём звёзды начинают двигаться быстрее.

Таким образом, отрицательные теплоёмкости могут наблюдаться в том случае, когда по тем или иным причинам на рассматриваемых временных масштабах можно пренебречь теплообменом и окружающей её средой. В связи с этим для изучения температурной зависимости теплоёмкости наночастиц Ag мы воспользовались также адиабатическим вариантом МД, который был реализован с помощью программы LAMMPS [62] и МПА с параметризацией [70]. Через заданные промежутки времени к наночастице порциями мгновенно подводилось или отводилось тепло. Подвод и отвод тепла обеспечивался заданием определённой скорости изменения кинетической энергии системы, после чего наночастица адиабатически релаксировала при фиксированном значении энергии. Такой подход можно рассматривать как модификацию базового адиабатического варианта метода МД. Кинетика изменения температуры наночастицы в таком процессе для наночастиц Ag, состоящих из 1055 и 50141 атомов, исследованная в нашей работе [97], представлена на рис. 29. Видно, что вблизи температуры плавления добавление очередной порции кинетической энергии приводит не к росту, а к скачкообразному уменьшению температуры наночастицы. При

увеличении размеров наночастицы на графике появляется плато, а следующее за этим плато скачкообразное уменьшение температуры становится более плавным и меньшим по величине. Согласно теоретической работе [96], в пределе, т.е. при $N \rightarrow \infty$, данный скачок должен исчезать, и этот вывод подтверждается результатами наших МД экспериментов для зависимости величины скачка температуры от размера наночастиц Ag [97]. Результаты наших расчётов представлены в таблице 2. Таким образом, максимальный эффект отрицательной теплоёмкости проявляется для самых маленьких наночастиц серебра, однако его проявление ограничено и снизу размерами наночастицы: если она содержит порядка $N \sim 100$ атомов и менее, то скачок на температурной зависимости потенциальной энергии, связанный с плавлением наночастицы, становится неразличим на фоне скачков, обусловленных флуктуациями энергии. Мы полагаем, что возможно практическое применение эффекта отрицательной теплоёмкости, подобное по методологии применению буферных растворов в аналитической химии. Аналогично тому, что при добавлении некоторого количества кислоты или щёлочи буферные растворы сохраняют свой pH, полидисперсный, с небольшим разбросом по размерам, ансамбль металлических нанокластеров должен сохранять свою температуру, близкую к температуре плавления даже при подводе или отводе некоторого количества тепла. Например, при подводе тепла маленькие наночастицы будут расплавляться и при этом охлаждаться, а большие – нагреваться, что в итоге будет приводить к поддержанию приблизительно постоянной температуры всей системы в целом.

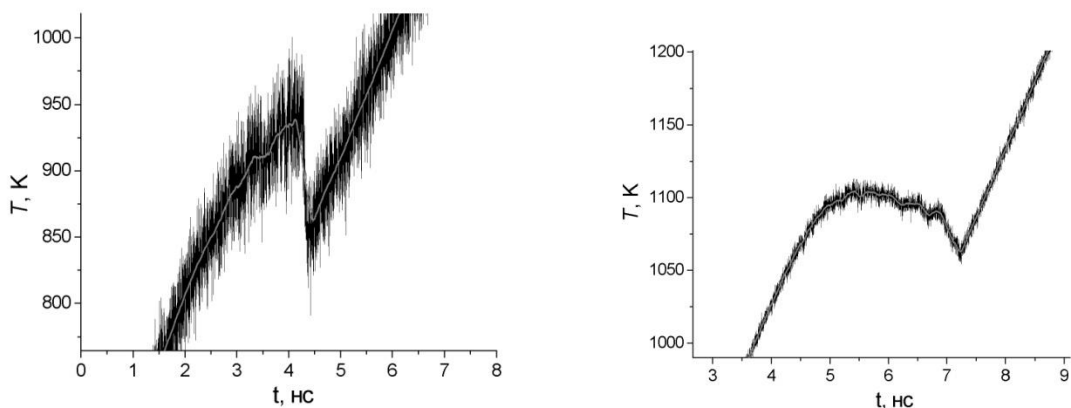


Рис. 29. Кинетические зависимости температуры вблизи точки плавления для наночастиц Ag, состоящих из 1055 (слева) и 50141 (справа) атомов. 10000 уровней энергии, релаксация на каждом уровне – 1000 МД шагов (0,001 нс).

Таблица 2.

Температура плавления T_m и величина скачка температуры ΔT_m при плавлении, отвечающие завершению адиабатической релаксации наночастиц Ag.

N	T_m, K	$\Delta T_m, \text{K}$
1055	931	-76
2093	990	-80
3043	1006	-71
5017	1035	-67
10005	1050	-52
20113	1077	-49
30093	1088	-42
50141	1097	-33

2.6. О степени влияния природы химической связи на размерную зависимость температуры плавления

Согласно [98] по типу химической связи объёмные фазы в конденсированном состоянии делятся на 4 группы: 1) молекулярные; 2) металлические; 3) ионные; 4) ковалентные. Только для первого типа понятие молекулы имеет физический смысл. В частности, даже однокомпонентные металлы являются бинарными системами, представленными ионным остовом и электронным газом. Соответственно, адекватные потенциалы межатомного взаимодействия металлов должны корректно учитывать три вклада в энергию

связи: ион-ионное, электрон-ионное и электрон-электронное взаимодействия. Что же касается ионных и ковалентных систем, то для них весь кристалл следует рассматривать как некое подобие гигантской молекулы. Очевидно, указанная выше классификация может быть распространена и на наночастицы. Соответственно, возникает вопрос о том, в какой степени вид размерной зависимости температуры плавления определяется типом химической связи в наночастице.

Выше рассматривались размерные зависимости термодинамических характеристик металлических наночастиц. Перейдём к рассмотрению размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации леннард-джонсовских наночастиц, отвечающих простейшей, но адекватной модели молекулярных наночастиц. Потенциал Леннард-Джонса имеет вид

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (14)$$

где ε – энергетический параметр (глубина потенциальной ямы), а σ – расстояние r , для которого $\Phi(r) = 0$. Заметим, что минимум этой кривой, равный $r_{min} = \sqrt[6]{2}\sigma = 1,122\sigma$ приблизительно отвечает расстоянию между ближайшими атомами в кристаллической структуре, т.е. радиусу первой координационной сферы r_1 . Так, например, для аргона $r_{min} = 3,82$ А, а $r_1 = 3,71$ А. Если ввести приведённое расстояние $r^* = r/\sigma$ и приведённую температуру $T^* = kT/\varepsilon$, то потенциал (14) приобретает вид

$$\Phi^*(r^*) = \frac{\Phi}{\varepsilon} = 4(r^{*-12} - r^{*-6}) \quad . \quad (15)$$

Для леннард-джонсовских частиц, т.е. молекулярных систем, размерные зависимости температур плавления и кристаллизации уже изучались ранее руководителем данной работы как с использованием термодинамического подхода [9 – 11], так и атомистического моделирования [40]. На рис. 30 представлены размерные зависимости $T_m^*(r_0^{-1})$ и $T_c^*(r_0^{-1})$, взятые из работы [40]. Из рисунка видно, что зависимость $T_m^*(r_0^{-1})$ в некотором достаточно грубом приближении действительно является

линейной, хотя и отклонение от линейности при всех значениях r_0^{-1} также является весьма заметным. Наиболее заметное отклонение характерно для малых значений r_0^{-1} . Размерная зависимость температуры кристаллизации характеризуется большим разбросом значений, хотя T_c также уменьшается с ростом r_0^{-1} , т.е. с уменьшением размера частиц. Вместе с тем, поскольку в указанных выше работах моделировались только достаточно малые наночастицы, а результаты характеризуются большим разбросом и не вполне регулярном поведением, мы заново исследовали размерные зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц аргона, т.е. вещества, которое должно наиболее адекватно описываться леннард-джонсовской моделью межатомного взаимодействия.

Исследования были проведены с использованием программы LAMMPS для широкого диапазона размеров наночастиц, содержащих от 512 до 100281 атомов. Нами были использованы параметры потенциала (14) для аргона, предложенные в работе [99]: $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k_B = 119,8 \text{ K}$, откуда $\varepsilon = 0,238 \text{ ккал/моль}$. Размерные зависимости температур плавления и кристаллизации от обратного радиуса представлены на рис. 31. Видно, что температура плавления T_m линейно зависит от обратного радиуса наночастицы, линейная аппроксимация T_m для наночастиц бесконечного размера даёт $T_m^{(\infty)} = 84 \text{ K}$, что идеально совпадает с экспериментальным значением температуры плавления объёмной фазы аргона $T_0 = 84 \text{ K}$. Вместе с тем, температура кристаллизации очень слабо зависит от размера наночастиц. Таким образом, МД результаты для леннард-джонсовской системы также подтверждают вывод В.П. Скрипова и В.П. Коверды [14] о том, что температура кристаллизации должна характеризоваться гораздо менее выраженной размерной зависимостью, чем температура плавления.

Таким образом, результаты, представленные на рис. 31, соответствуют в целом результатам для металлических частиц (см. рис. 6 для наночастиц Au, рис. 7 для наночастиц Ag и рис. 17 для наночастиц Ni): температура

плавления T_m , уменьшается с ростом r_0^{-1} (или $N^{-1/3}$) по линейному закону, а размерная зависимость T_c является менее выраженной. Вместе с тем, примечательно, что леннард-джонсовские зависимости для $T_m(r_0^{-1})$ и $T_c(r_0^{-1})$ имеют точку пересечения при $r_0^{(i)} = 1$ нм, т.е. при значении $r_0^{(i)}$, предсказанном ещё в 80-х гг. В.П. Скриповым и В.П. Ковердой. Для металлических частиц наши МД результаты предсказывают примерно то же значение $r_0^{(i)}$. Экспериментальные данные Р. Кофмана и др. [25] для наночастиц свинца дают значение $r_0^{(i)} = 2$ нм, имеющее тот же порядок величины.

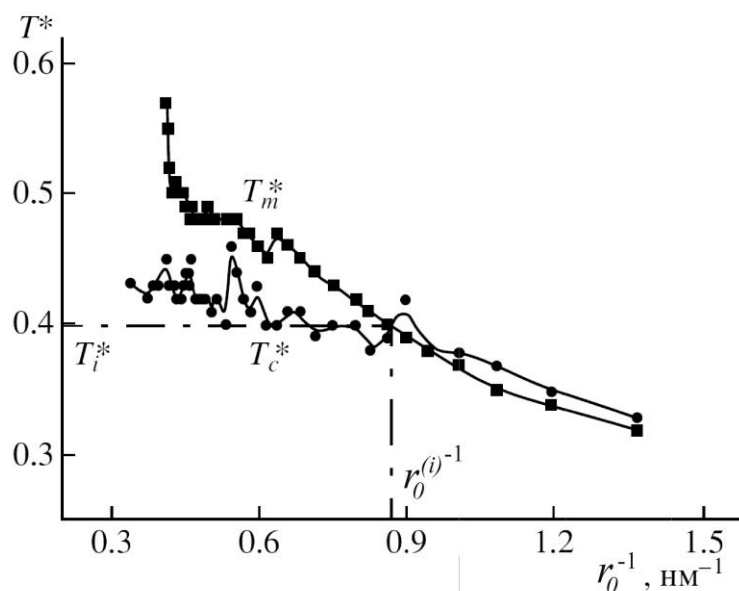


Рис. 30. Размерные зависимости приведённых температур плавления T_m^* и кристаллизации T_c^* для леннард-джонсовских наночастиц [40].

В качестве примера наночастиц с ковалентным типом химической связи мы выбрали наночастицы кремния. Для МД моделирования кремния используются потенциалы Терсоффа [100], ADP [101] и Стиллинджера-Вебера (СВ) [102]. Потенциал Терсоффа оказался неадекватным для наночастиц: его использование приводило к испарению (возгонке) наночастиц кремния ещё до их плавления. Этим образующийся при испарении пар состоял не из одиночных атомов, а из ассоциатов, содержащих 5 – 9 атомов.

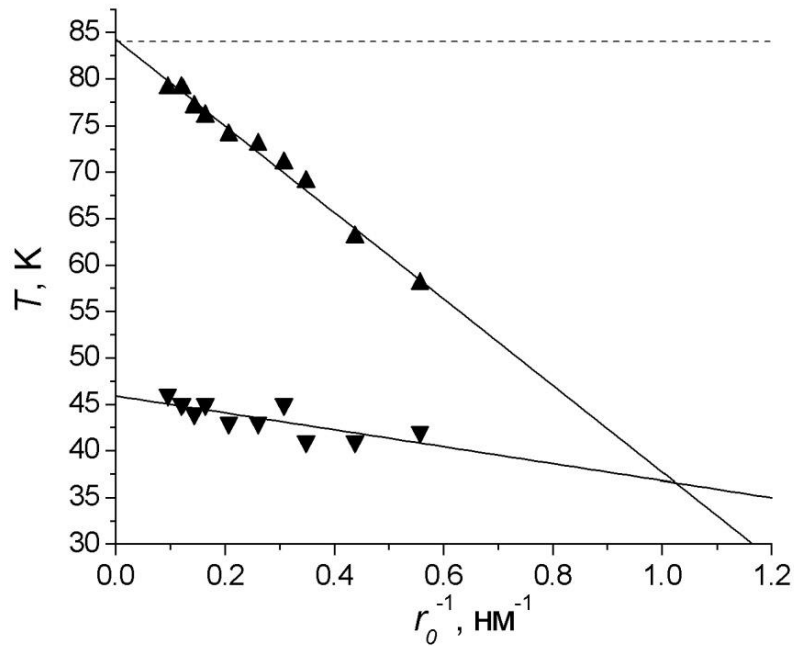


Рис. 31. Размерные зависимости температур плавления T_m (▲) и кристаллизации T_c (▼) по результатам нашего МД моделирования для наночастиц аргона. Линейная аппроксимация T_m к наночастицам бесконечного размера даёт $T_m^{(\infty)} = 84$ К. Температура плавления объёмной фазы $T_0 = 84$ К показана штриховой линией.

Потенциал ADP даёт удовлетворительное согласие с экспериментом, однако время счёта с его использованием на порядок превышало время счёта с другими потенциалами. В связи с этим, для проведения МД экспериментов в качестве основного был выбран потенциал СВ. Следует заметить, что использование даже очень низкой для МД экспериментов скорости охлаждения, равной 0,02 ТК/с, не приводило к кристаллизации, поэтому размерную зависимость $T_c(N)$ для наночастиц Si не удалось получить, а размерная зависимость $T_m(N^{-1/3})$ представлена на рис. 32. Видно, что МД моделирование с использованием потенциала APD даёт гораздо более низкие значения T_m , чем потенциал СВ. Вместе с тем, результаты как лабораторных, так и компьютерных экспериментов демонстрируют линейную зависимость T_m от $N^{-1/3}$. Таким образом, можно сделать вывод, что размерная зависимость температуры плавления имеет один и тот же вид для наночастиц с различным типом химической связи.

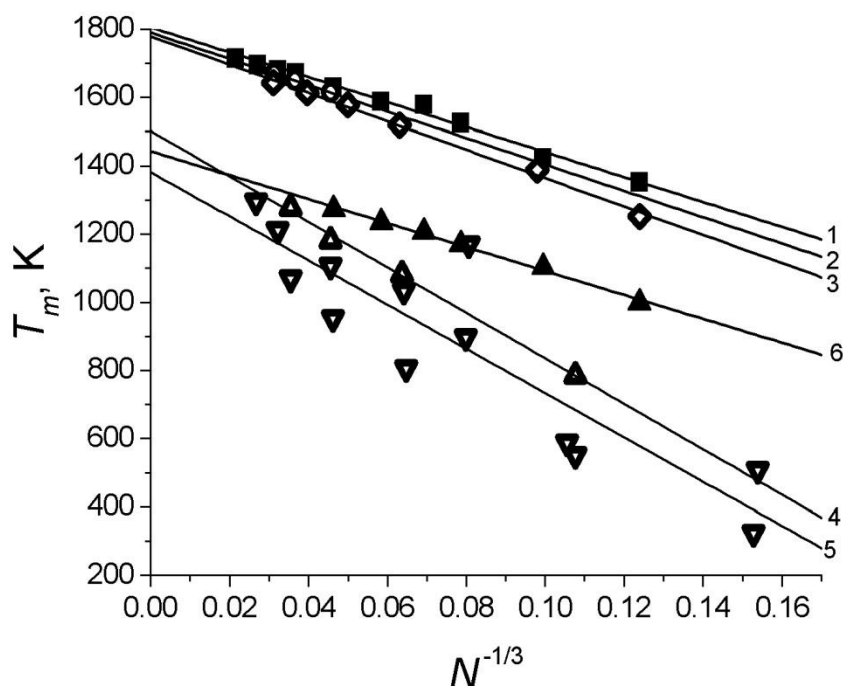


Рис. 32. Зависимость температуры плавления наночастиц кремния от числа содержащихся в них атомов. Температура плавления объёмной фазы $T_0 = 1688$ К. Линия 1 и \blacksquare – наши вычисления, потенциал СВ, $dT/dt = 0,2$ ТК/с, $T_m^{(\infty)} = 1805$ К. Линия 6 и \blacktriangle – наши вычисления, потенциал ADP, $T_m^{(\infty)} = 1443$ К. Линия 2 и \circ – [103], МД, потенциал SW, $T_m^{(\infty)} = 1790$ К. Линия 3 и \diamond – [104], МД, потенциал SW, $T_m^{(\infty)} = 1779$ К. Линия 4 и Δ – [105], лабораторный эксперимент, $T_m^{(\infty)} = 1502$ К. Линия 5 и ∇ – [106], лабораторный эксперимент, $T_m^{(\infty)} = 1382$ К.

2.7. Плавление и мезоскопическая структура наночастиц

Остановимся далее на взаимосвязи между плавлением и мезоскопической структурой наночастиц. Прежде всего, имеется в виду роль поверхностного плавления на наномасштабах. Возможность и даже необходимость поверхностного плавления обсуждалась ранее рядом авторов [6, 14, 107]. В частности, как уже упоминалось выше, В.П. Скрипов и В.П. Коверда [14] отмечали, что плавление наночастиц должно начинаться с их поверхности, поскольку поверхностное натяжение расплава меньше, чем поверхностное натяжение соответствующей твёрдой поверхности. В работах [6, 107] упоминаются три модели плавления, одна из которых отвечает

наличие жидкой оболочки, другая – её отсутствию, а третья имеет промежуточный характер. Возможно, именно поэтому в работе [52], посвящённой МД моделированию наночастиц Ag, отмечаются три возможных сценария плавления: наночастицы Ag диаметром 4 – 7 нм плавятся без образования жидкой оболочки, диаметром 12 – 20 нм – с образованием жидкой оболочки, а диапазон размеров 8 – 10 нм отвечает некоторому промежуточному случаю, целесообразность выделения которого является, на наш взгляд, дискуссионной. Аналогичные МД результаты получены для наночастиц Ag в недавней работе [54]. Ранее в работе [43] руководителя данной диссертации было установлено, что поверхностное плавление в модельных леннард-джонсовских наночастицах размером 1 – 2 нм отсутствует. Очевидно, как и в металлических системах, поверхностное плавление должно наблюдаться в леннард-джонсовских наночастицах большего размера. Вместе с тем, в обзорной работе [108] высказано предположение, что поверхностное плавление всегда должно иметь место в леннард-джонсовских наночастицах, и имеются некоторые МД подтверждения этого заключения. Но в этом же обзоре отмечается, что прямые экспериментальные данные по поверхностному плавлению в наночастицах инертных газов, которые наиболее адекватно описываются потенциалом Леннард-Джонса, по-видимому, отсутствуют. В [40] авторы отмечают, что плавление относительно небольшой наночастицы Ni, состоящей из 791 атома, (диаметр 2,5 нм) начинается с её поверхности и что с увеличением температуры толщина поверхностного слоя, находящегося в расплавленном состоянии, увеличивается. Однако скорость изменения температуры в этом МД эксперименте составляла около 50 ТК/с, т.е. была очень высокой. Это может свидетельствовать о том, что наблюдавшийся эффект был динамическим, т.е. никоим образом не соответствовал квазиравновесному состоянию частиц. Кроме того, вполне возможно, что указанный эффект в столь малых наночастицах следует интерпретировать с

точки зрения поверхностных дефектов, а не с точки зрения наличия жидкоподобного поверхностного слоя.

В данной работе мы не ставили задачу точного определения характерного размера наночастиц, отвечающего изменению сценария процесса плавления, но наблюдали как эффект поверхностного плавления в наночастицах Ag, Ni, Si (рис. 33 – 37) и Ar (рис. 38), так и изменение сценария плавления при увеличении размера частиц. На рис. 33 показаны экваториальные сечения наночастиц Ag, содержащих 1055 и 100281 атомов для нескольких температур вблизи T_m (диаметры этих наночастиц 3,3 нм и 14,8 нм соответственно). Видно, что при плавлении наночастицы Ag, состоящей из 1055 атомов, поверхностное плавление не наблюдается, в отличие от наночастицы Ag, состоящей из 100281 атома. Рис. 34 демонстрирует поверхностное плавление наночастицы Ni, состоящей из 100281 атомов и имеющей диаметр 12,8 нм, а рис. 37 – поверхностное плавление наночастицы Si, состоящей из 100153 атомов и имеющей диаметр 15,6 нм. Появление поверхностного жидкого слоя изменяет форму петли гистерезиса плавления-кристаллизации (см. рис. 35): участок, отвечающий плавлению наночастицы при наличии поверхностного плавления перестаёт быть вертикальным, т.е. плавление происходит в некотором диапазоне температур. Рис. 38 демонстрирует наличие явления поверхностного плавления для наночастиц аргона при их МД моделировании с использованием потенциала Леннард-Джонса. По сравнению с металлическими и ковалентными наночастицами, заметна большая степень их деформации вблизи T_m , а также наличие атомов пара. Из-за наличия пара форма петли гистерезиса для небольших наночастиц аргона (см. рис. 38а), т.е. леннард-джонсовских частиц, существенно отличается от аналогичной кривой для систем с металлической связью (рис. 35 и рис. 36). При увеличении/уменьшении температуры происходят испарение частицы и конденсация пара, что также отражается на форме кривой $u(T)$. Однако из рис. 39б видно, что и для леннард-джонсовских систем при увеличении

размера наночастицы отрезки на кривой $u(T)$, соответствующие плавлению наночастицы, перестают быть вертикальными, что свидетельствует о наличии поверхностного плавления. Таким образом, поверхностное плавление не является специфическим эффектом, характерным только для металлических наночастиц.

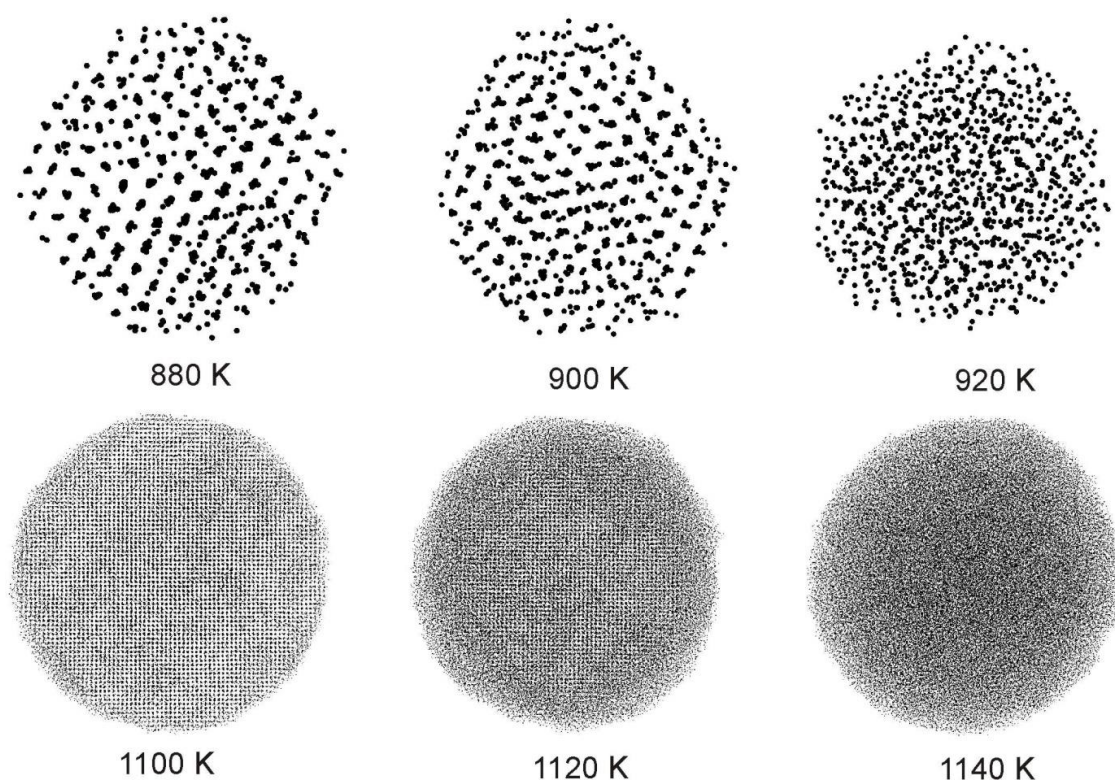


Рис. 33. Наночастицы Ag, содержащие 1055 атомов (вверху) и 100281 атомов (внизу) при различных температурах.

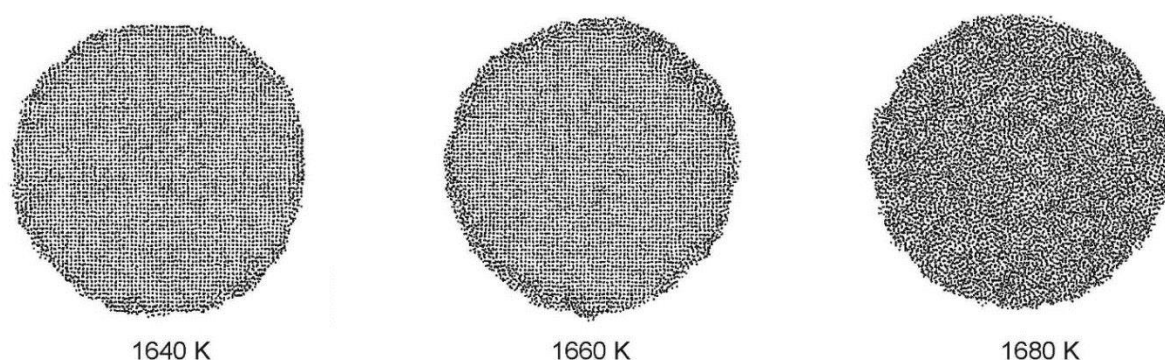
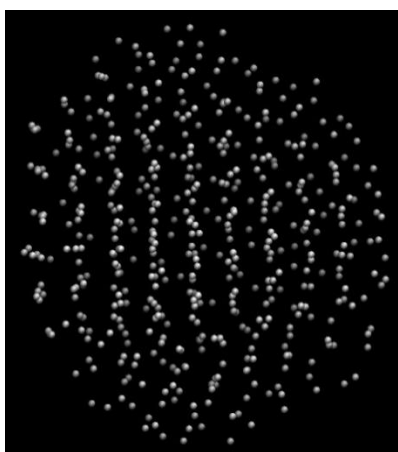
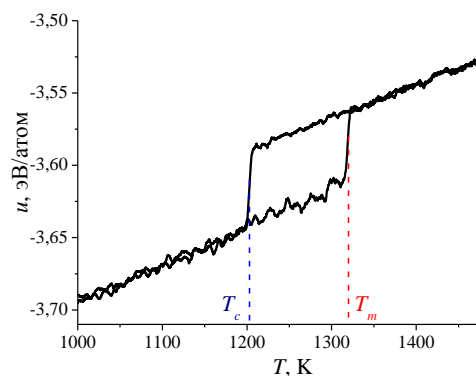


Рис. 34. Экваториальные сечения наночастицы Ni, содержащей 100281 атом при различных температурах.

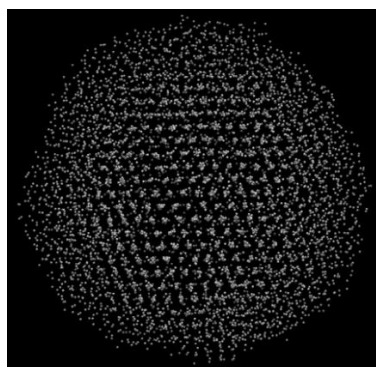


а

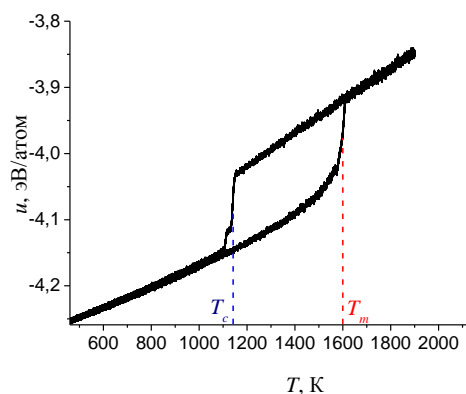


б

Рис. 35. Конфигурация наночастицы Ni, содержащей 500 атомов (2,2 нм) при $T = 1310$ К (а) и соответствующая петля гистерезиса плавления-кристаллизации (б). Программа LAMMPS, метод погружённого атома, потенциал [109].

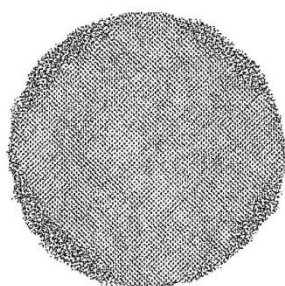


а

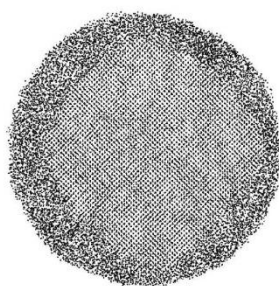


б

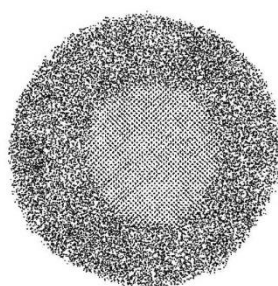
Рис. 36. Конфигурация наночастицы Ni, содержащей 7000 атомов (5,3 нм), при $T = 1580$ К (а) и соответствующая петля гистерезиса плавления-кристаллизации (б). Программа LAMMPS, метод погружённого атома, потенциал [109].



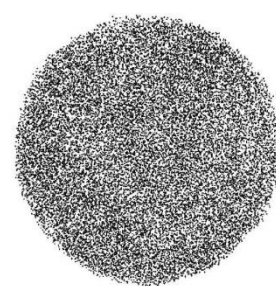
1680 К



1700 К



1720 К



1740 К

Рис. 37. Экваториальные сечения наночастицы Si, содержащей 100153 атома (диаметр наночастицы 15,6 нм) при различных температурах. Температура плавления наночастицы Si данного размера $T_m = 1730$ К.

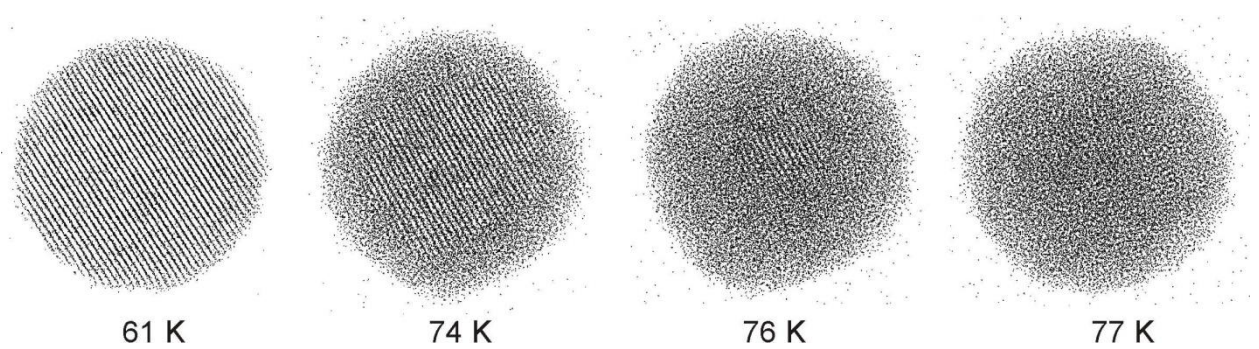


Рис. 38. Конфигурации наночастицы Ag, содержащей 30093 атома (диаметр наночастицы 14,0 нм) при различных температурах. Температура плавления наночастицы Ag данного размера $T_m = 77$ К.

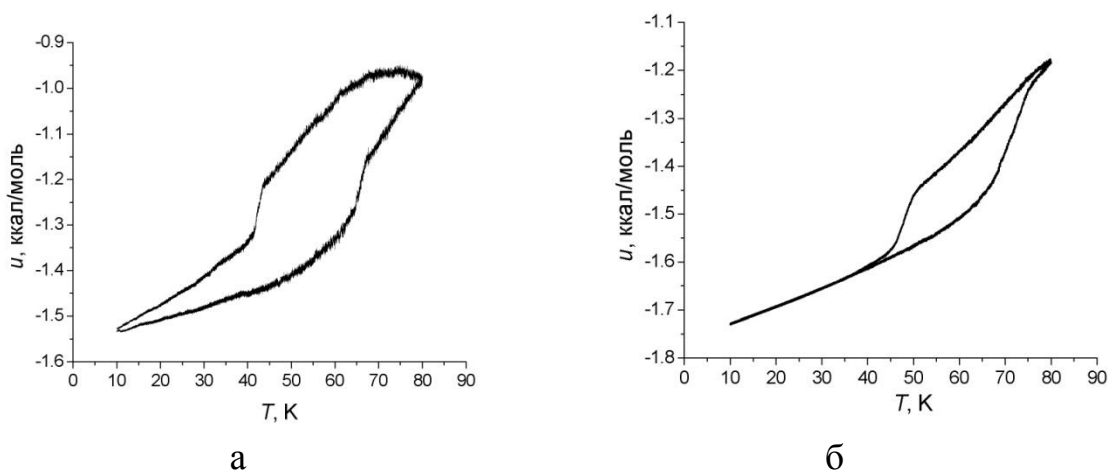


Рис. 39. Петли гистерезиса плавления-кристаллизации для наночастиц Ag, состоящих из 2093 (а) и 30093 (б) атомов. Скорость нагрева/охлаждения $dT/dt = 0,014$ ТК/с.

2.8. Основные результаты главы 2

1. На основе МД результатов, полученных с использованием двух альтернативных многочастичных потенциалов (ПСС и МПА), а также двух независимо разработанных компьютерных программ показало, что температура плавления металлических наночастиц T_m и температура кристаллизации T_c зависят от скорости изменения температуры: T_m увеличивается с увеличением скорости нагрева, а T_c уменьшается с ростом скорости охлаждения. Таким образом, величина гистерезиса плавления-кристаллизации, характеризующаяся разностью $\Delta T_{mc} = T_m - T_c$, увеличивается с ростом $|\dot{T}|$.

2. Размерные зависимости температур плавления и кристаллизации, а также энтальпий фазовых переходов (энтальпий плавления ΔH_m , испарения ΔH_{ev} и сублимации ΔH_{sub}) исследованы с использованием двух альтернативных вариантов термодинамического подхода: в условиях постепенного изменения температуры и путём релаксации при фиксированных температурах. Установлено, что найденная вторым способом температура плавления $T_m^{(eq)}$, названная равновесной температурой плавления, заключена в интервале между T_m и T_c , т.е. $T_c < T_m^{(eq)} < T_m$, где T_m и T_c – температуры плавления и кристаллизации, найденные в условиях гистерезиса плавления-кристаллизации.
3. Показано, что T_m и $T_m^{(eq)}$, ΔH_m , ΔH_{ev} и ΔH_{sub} уменьшаются с ростом обратного радиуса частицы по линейному закону.
4. На примере молекулярных (Ag), металлических (Ni, Au, Ag, Cu, Al, Pb) и ковалентных (Si) систем показано, что тип химической связи не оказывает существенного влияния на вид размерной зависимости температуры плавления.
5. Показано, что фазовый переход плавления металлических наночастиц сопровождается скачком теплоёмкости, причём в окрестности фазового перехода могут реализовываться состояния с отрицательной теплоёмкостью.

Глава 3. Кинетический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления

3.1. Коэффициент самодиффузии в наночастицах и методы его оценки по результатам МД экспериментов

Как наши результаты, представленные в предыдущей главе, так и результаты других авторов, отмеченные выше, подтверждают возможность и целесообразность интерпретации ряда структурных превращений в наночастицах как фазовых переходов. Вместе с тем, выше также было показано, что плавление и кристаллизация наночастиц характеризуются рядом специфических особенностей. Таким образом, по-прежнему возможность применения к наночастицам понятий термодинамической фазы и фазового перехода носит дискуссионный характер. В частности, А.И. Русанов [41] приводит убедительные примеры, когда интерпретация наночастицы как термодинамической фазы является явно неадекватной. В целом, его возражения против применения к наночастицам понятия термодинамической фазы сводятся к тому, что их состояние очень быстро меняется. Ряд соображений, свидетельствующих о том, что понятия термодинамической фазы и фазового перехода далеко не всегда применимы к наночастицам, высказываются также в монографии [5]. В частности, это касается случая, когда наночастица представлена единственной крупной молекулой. Вместе с тем, результаты наших компьютерных экспериментов свидетельствуют о возможности интерпретации металлических и полупроводниковых наночастиц с точки зрения термодинамической фазы, а противоположный случай, когда понятия термодинамической фазы и фазового перехода теряют смысл, отвечает очень малым наночастицам радиуса $r_0 < r_0^{(i)}$, где характерный радиус $r_0^{(i)}$, введённый в рассмотрение В.П. Скриповым и В.П. Ковердой [14] и отвечающий пересечению

зависимостей $T_m(r_0)$ и $T_c(r_0)$. Действительно, как отмечалось ранее в работе [20], при $r_0 < r_o^{(i)}$ интерпретация состояния наночастицы как жидкого или кристаллического становится невозможной. Кроме того, в работе [40] было показано, что леннард-джонсовские и металлические наночастицы малых размеров могут иметь икосаэдрическую структуру, не характерную для объёмной кристаллической фазы.

Таким образом, возможность и целесообразность интерпретации наночастиц как жидких и кристаллических фаз требует дополнительного обоснования, а границы применимости понятий термодинамической фазы и фазового перехода на наноразмерных масштабах – дальнейшего уточнения. Соответственно, было бы не вполне корректным ограничиваться лишь термодинамическим подходом к нахождению размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации. Один из альтернативных подходов отвечает регистрации фазового перехода плавления по скачку первого координационного числа [40, 110]. Вместе с тем, температурам плавления и кристаллизации должно соответствовать резкое изменение подвижности атомов и молекул. Именно с подвижностью молекул и её изменением при плавлении связан критерий Линдемана: плавление ожидается, когда среднеквадратическое значение амплитуды колебаний превышает некоторую пороговую величину [111 – 113]. Как отмечается в диссертации [114], справедливость критерия Линдемана для наночастиц была доказана экспериментально. На количественном уровне в качестве критерия Линдемана рассматривают относительное среднеквадратичное смещение атомов

$$\delta_i = \sqrt{\Delta r_i^2} / \bar{r}_1, \quad (16)$$

где \bar{r}_1 – расстояние между ближайшими соседями, т.е. радиус первой координационной сферы. Очевидно, указанная выше пороговая величина отвечает качественному изменению характера теплового движения атомов, т.е. переходу от колебательного характера теплового движения к более

сложному, отвечающему модели, впервые предложенной Я.И. Френкелем [115]. С этой точки зрения, более адекватный критерий плавления должен отвечать резкому увеличению коэффициента самодиффузии D при плавлении. Иными словами, коэффициент самодиффузии может рассматриваться как наиболее адекватная интегральная характеристика атомной подвижности как в однокомпонентных объёмных фазах, так и в наночастицах. Применительно к объёмным металлическим фазам два варианта МД подхода к нахождению коэффициента самодиффузии были реализованы В.А. Полухиным и Н.А. Ватолиным [57]. Первый из указанных подходов основывается на формуле Эйнштейна для среднеквадратичного смещения атома, а второй – на взаимосвязи между коэффициентами диффузии D и автокоррелятивной функцией скорости. Было показано, что оба подхода дают близкие результаты. В [46] те же авторы с помощью формулы Эйнштейна и МД результатов оценили коэффициенты самодиффузии в нанокластерах Ni, содержащих несколько сотен атомов.

Из эйнштейновской теории броуновского движения [116] следует, что коэффициент диффузии D определяет величину коэффициента пропорциональности между средним квадратом смещения атома $\langle(\Delta\vec{r})^2\rangle$ и временем t :

$$\langle(\Delta\vec{r})^2\rangle = 6Dt. \quad (17)$$

Если вместо $\langle(\Delta\vec{r})^2\rangle$ рассматривать средний квадрат приращения радиальной координаты r , то вместо (17) получим ту же формулу

$$\langle(\Delta r)^2\rangle = 2Dt, \quad (18)$$

что и для квадратов приращений декартовых координат.

Нами были разработаны алгоритм и компьютерная программа для нахождения коэффициента самодиффузии в металлических нанокластерах и их температуры плавления по результатам МД моделирования наночастиц. Для вычисления коэффициента самодиффузии D мы использовали формулу (17) для среднеквадратического смещения атомов $\langle(\Delta\vec{r})^2\rangle$ за времени t ,

вытекающую из уравнения Эйнштейна-Смолуховского [116 – 118]. Вместе с тем, следует отметить, что теория броуновского движения [117, 118] строго выполняется только для достаточно больших времен t . Иными словами, коэффициент самодиффузии в объёмной фазе должен определяться как $\lim_{t \rightarrow \infty} [\langle (\Delta \vec{r})^2 \rangle / 6t]$. Следовательно, прежде чем оценивать коэффициент самодиффузии для наночастицы, нужно построить зависимость $\langle (\Delta \vec{r})^2 \rangle$ от времени, чтобы доказать, что диффузионный закон (17) действительно выполняется точно или приближённо. Тогда коэффициент самодиффузии D может быть легко оценен через коэффициент наклона $6D$ этой зависимости. Для наночастиц применение уравнения (17) возможно только для $r < r_0$, где r – радиальная координата и r_0 – радиус частицы. Таким образом, применение формулы Эйнштейна для нахождения коэффициента самодиффузии в наночастицах носит дискуссионный характер, поскольку нет полной уверенности в том, что поведение среднеквадратичного смещения атомов за реализуемые на наномасштабах времена наблюдения будут в полной мере соответствовать диффузионному режиму, описываемому этой формулой.

На первый взгляд, явление самодиффузии намного проще, чем интердиффузия в многокомпонентных системах. Однако коэффициент интердиффузии можно интерпретировать с точки зрения неравновесной термодинамики как кинетический коэффициент в линейном феноменологическом соотношении, связывающем диффузионный поток \vec{J}_i компонента i и градиент $\nabla \mu_i$ химического потенциала μ_i [119]. Что же касается коэффициента самодиффузии D , то он является полностью кинетической характеристикой.

Подход к нахождению размерной зависимости температуры плавления с использованием температурной зависимости коэффициента самодиффузии в компьютерных экспериментах к настоящему времени, практически не представлен в литературе (см. ниже). Чаще применительно к наночастицам

рассматривается критерий Линдемана. В качестве примера можно отметить работу [103], где было предложено использовать критерий Линдемана (16) для интерпретации плавления наночастиц кремния. Однако такой подход не отражает качественное изменение характера теплового движения атомов, т.е. даже заметное увеличение амплитуды колебаний ещё не свидетельствует о диффузионном смещении атомов. Кроме того, критерий Линдемана не конкретизирует время наблюдения за диффундирующим атомом.

Как уже отмечалось, имеются лишь отдельные работы, в которых для наночастиц коэффициент диффузии находится с использованием лабораторного или компьютерного эксперимента. Так, в экспериментальной работе [120] на основе анализа смещений (перескоков) одиночных атомов, наблюдавшихся на последовательных изображениях наночастиц, сделанных с использованием электронной микроскопии (с интервалом от нескольких единиц до нескольких сотен секунд), вычислен коэффициент поверхностной самодиффузии для наночастиц золота размером до 10 нм. При комнатной температуре его значения заключены в интервале $10^{-13} - 10^{-12}$ м²/с. В данной работе исходили из формулы Эйнштейна, однако затем от среднеквадратичного смещения атомов перешли к частоте перескоков атомов из одного положения в другое. Вместе с тем, достаточно очевидно, что дифференциация между поверхностной и объёмной диффузией применительно к наночастицам затруднительна.

В работе [121], посвящённой МД моделированию наночастиц золота диаметром до 5,3 нм (содержащих 5425 атомов) с использованием трёх силовых полей (Sutton-Chen, PCFF и COMPASS) коэффициент самодиффузии D вычислялся по формуле Эйнштейна. В результате установлено, что D скачкообразно увеличивается при температуре плавления. В работе [122] методом МД с использованием потенциала Саттона-Чена находились критерий Линдемана, среднеквадратичное смещение и коэффициент самодиффузии для наночастиц меди диаметром до

10 нм. Также найдены предэкспоненциальный множитель D_0 и энергия активации самодиффузии E .

В данной работе для нахождения коэффициента самодиффузии в металлических наночастицах нами было предложено использовать ту же методику проведения компьютерных экспериментов, что и для нахождения температурной зависимости удельной когезионной энергии и равновесных конфигураций наночастицы. Иными словами, коэффициенты самодиффузии находились для отрелаксированных при заданных температурах конфигураций.

Экспериментальные данные о диффузии в объёмной фазе и на поверхностях обычно представляют как данные о предэкспоненциальном факторе D_0 и энергии (теплоте) активации диффузии E [123], фигурирующие в известном уравнении

$$D = D_0 \exp(-E/RT), \quad (19)$$

где R – универсальная газовая постоянная. В рамках данной работы была поставлена задача нахождения параметров D_0 и E для наночастиц Ni путём построения зависимости $\ln(D)$ от T^{-1} . Для наночастиц других металлов в МД экспериментах наблюдались аналогичные закономерности.

3.2. Оценка коэффициента самодиффузии в наночастицах Ni

Для МД моделирования самодиффузии в металлических наночастицах мы использовали компьютерную программу LAMMPS и МПА с параметризацией [70], представленной на веб-сайте LAMMPS [62]. Примечательно, что работа [70] посвящена исследованию диффузии в объёмной фазе, т.е. указанная параметризация была апробирована на примере диффузионных процессов. Использование программы LAMMPS, а не программы CSEG, обуславливается тем, что нахождение коэффициента самодиффузии требует большего объёма расчётов, которые было целесообразно выполнять с использованием параллельных вычислений. Первоначально сферическая, в некотором приближении, конфигурация

частицы соответствовала сферическому фрагменту идеальной объёмной ГЦК-решётки. Начальная конфигурация подвергалась релаксации в течение нескольких наносекунд при заданной температуре T .

Зависимости среднеквадратичных смещений $\langle(\Delta\vec{r})^2\rangle$ от времени t для наночастиц Ni содержащих 1500 атомов представлены на рис. 40 для достаточно широкого диапазона температур, который включает температуру плавления частиц $T_m^{(eq)} = 1410$ К, которая определялась ранее термодинамическим методом (глава 2). На данном рисунке МД результаты представлены точками без аппроксимирующей линии. Видно, что при температурах $T < T_m^{(eq)}$ (1300 и 1400 К) указанная зависимость в некотором приближении является линейной. При $T_m = T_m^{(eq)} = 1410$ К заметное отклонение от линейной зависимости имеет место для моментов времени $t < 0,20$ нс. В интервале $0,20 < t < 0,30$ нс зависимость становится линейной. Следует также отметить, что при $T = T_m^{(e)}$ зависимость $\langle(\Delta\vec{r})^2\rangle$ от времени t вогнутая, т.е. изгибается в направлении оси t . Для $T > T_m^{(e)}$ (1500 и 1600 К) зависимость становится выпуклой. Однако отклонение от линейности не является выраженным. Аналогичные закономерности наблюдались для наночастиц золота другими авторами [121].

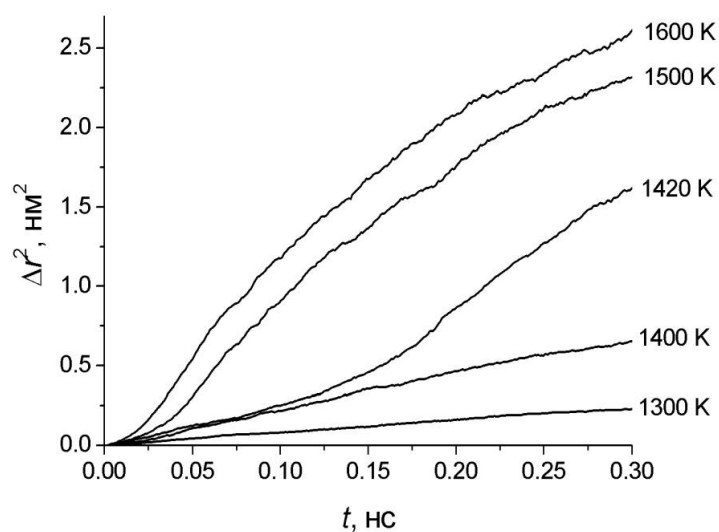


Рис. 40. Среднеквадратичное смещение атомов в наночастицах никеля, состоящих из 1500 атомов, как функция времени для различных температур.

На рис. 41 температурная зависимость коэффициента самодиффузии представлена как функция $\lg(D)$ от $\Delta T = T - T_m$. В данном случае десятичные логарифмы выбраны для того, чтобы было удобнее судить о порядке величины коэффициента самодиффузии, который очень сильно изменяется при изменении температуры. МД результаты представлены точками, а линиями – экспериментальные данные для коэффициента самодиффузии в объёмной фазе в твёрдом (кривая 1) и жидком (кривая 3) состояниях, а также для коэффициента поверхностной самодиффузии (кривая 2). Следует отметить, что для объёмной фазы величина $\Delta T = T - T_m$ интерпретировалась как $T - T_0$, где $T_0 = 1728$ К – табличное значение температуры плавления никеля [75]. Иными словами, мы исходили из того, что следует сравнивать значения коэффициента самодиффузии, отвечающие одному и тому же значению ΔT . Все приведённые ниже экспериментальные кривые были построены с использованием экспериментальных значений параметров D_0 и E . Для твёрдого состояния эти значения взяты из [123], для поверхности Ni из [124] и для расплава Ni из [125].

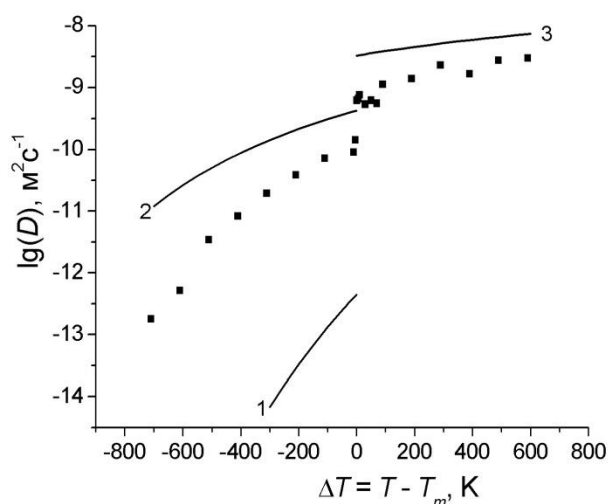


Рис. 41. Зависимость $\lg(D)$ от $\Delta T = T - T_m$. Кривая 1 соответствует объёмной твёрдой фазе Ni [123], кривая 2 – поверхности твёрдого Ni [124], кривая 3 – жидкой объёмной фазе Ni [125], точки – результатам нашего МД моделирования ($N=1500$).

Следует сделать некоторые дополнительные замечания, касающиеся кривой 3 на рис. 41. Согласно названию статьи [125], она посвящена экспериментальному исследованию самодиффузии в жидких металлах. Однако температурная зависимость D построена для температур $T > T_m^{(\infty)} - 200$ К, т.е. относится и к температурам, на 200 К меньшим, чем температура плавления Ni. При этом кривая 3, воспроизводящая экспериментальные результаты [125], не демонстрирует какого-либо скачка при $T = T_m = T_0$. Как будет показано ниже, соответствующий скачок уменьшается и в МД экспериментах по мере роста размера наночастиц. Следует также отметить, что в экспериментальной работе [125] коэффициент самодиффузии измерялся не непосредственно для объёмной фазы, а для поверхностного слоя толщиной в несколько атомов.

Из рис. 41 видно, что, как и следовало ожидать, значения D для поверхностной диффузии (кривая 2) больше, чем для твёрдого Ni (кривая 1). В свою очередь, значения коэффициента самодиффузии для объёмной жидкой фазы Ni (кривая 3) превышают значения для твёрдой поверхности (кривая 2). Для $\Delta T < 0$ наши МД результаты соответствуют некоторому промежуточному положению между кривыми 1 и 2. Для $\Delta T > 0$ результаты МД моделирования отвечают более низким значениям D по сравнению с экспериментальными данными [125] для объёмной жидкой фазы Ni (кривая 3). Однако наши МД результаты для частиц Ni и экспериментальные данные [125] близки друг к другу. Следует также отметить, что наклон зависимостей, представленных на рис. 41, уменьшается в ряду *объёмная твёрдая фаза Ni* → *твёрдые наночастицы Ni* → *твёрдая поверхность Ni* → *жидкие наночастицы Ni* ($\Delta T > 0$) → *жидкая объёмная фаза Ni*.

Как уже отмечалось выше, с использованием формулы Эйнштейна и МД результатов, В.А. Полухин и Н.А. Ватолин [46] оценивали коэффициенты самодиффузии в малых нанокластерах Ni с различными исходными структурами (ГЦК, ОЦК и ИК), содержащих 309 атомов. Для

наночастиц с исходной ГЦК-структурой при $T = 1500$ К было найдено значение $D = 0,53 \cdot 10^{-9}$ м²/с. В наших МД экспериментах минимальные по размеру наночастицы Ni содержали 531 атом. Как видно из рис.21, для наночастиц Ni данного размера $T_m = 1220$ К, т.е. температура $T = 1500$ К отвечает их жидкому состоянию, и при данной температуре нами было найдено значение $D = 0,8 \cdot 10^{-9}$ м²/с, которое согласуется по порядку величины с оценками В.А. Полухина и Н.А. Ватолина. Вместе с тем, следует отметить, что для нанокластеров, содержащих 309 атомов, температура $T = 1500$ К также должна отвечать их жидкому состоянию. Следовательно, их отрелаксированное состояние и, соответственно, коэффициент самодиффузии, не должны зависеть от выбора исходной кристаллической структуры.

В соответствии с уравнением (19),

$$\ln(D) = \ln(D_0) - (E/R)T^{-1} \quad (20)$$

т. е. зависимость $\ln(D)$ от обратной температуры T^{-1} представленная на рис. 42, позволяет определить параметры D_0 и E . Видно, что как для $\Delta T < 0$, так и для $\Delta T > 0$ зависимость линейна, и эта линейность подтверждает адекватность формулы (19) для наночастиц. При этом имеет место выраженный разрыв (скачок) при $T^{-1} = 0,0007$ К⁻¹, что соответствует $\Delta T = 0$, т.е. $T = T_m$.

Значения параметров D_0 и E представлены в таблице 3. Для твёрдых частиц Ni ($T < T_m$), содержащих 1500 атомов, результаты для D_0 и E представляются вполне адекватными: эти значения очень близки к значениям для поверхности твёрдого Ni. Что же касается температур $T > T_m$, то значение $2 \cdot 10^{-7}$ м²/с для D_0 является промежуточным между значениями, соответствующими объёмным твёрдым и жидким фазам Ni. В то же время, величина 76 кДж/моль для E при $T < T_m$ близка к значению 75 кДж/моль для твёрдой поверхности Ni. Таким образом, как и можно было бы ожидать, что энергия активации E для жидких частиц ($T > T_m$) меньше, чем для твёрдых

($T < T_m$). Однако для очень маленьких частиц, состоящих из 500 атомов, значение E больше при $T > T_m$, и мы пока не можем предложить адекватное объяснение этому результату.

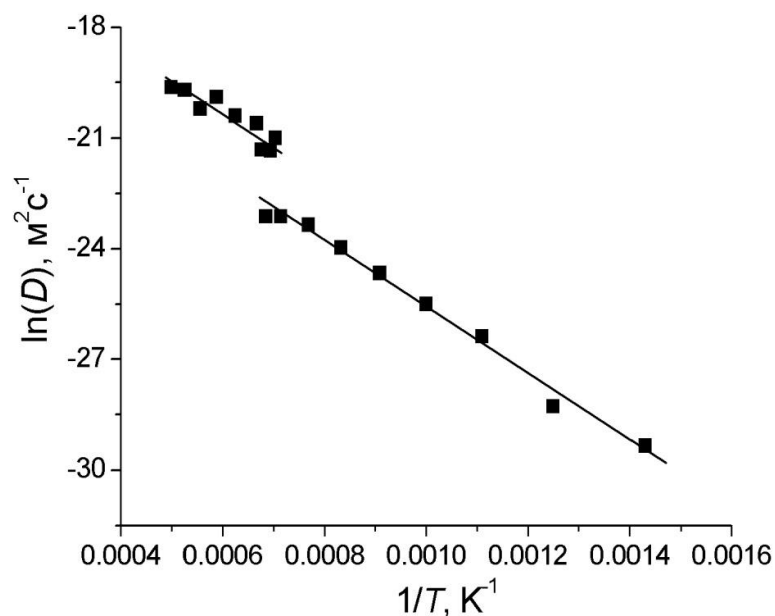


Рис. 42. МД зависимость $\ln(D)$ от T^{-1} для частиц Ni, содержащих 1500 атомов.

Таблица 3

МД результаты для параметров D_0 и E

Система	$D_0, \text{ м}^2/\text{с}$	$E, \text{ кДж/моль}$
Твёрдая объёмная фаза Ni	$1,9 \cdot 10^{-4}$	285
Поверхность твёрдого Ni	$8 \cdot 10^{-8}$	75
Жидкая объёмная фаза Ni	$7,7 \cdot 10^{-8}$	45
Ni ₁₅₀₀ , $T < T_m$	$7,8 \cdot 10^{-8}$	76
Ni ₁₅₀₀ , $T > T_m$	$2 \cdot 10^{-7}$	68
Ni ₅₀₀ , $T < T_m$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	36
Ni ₅₀₀ , $T > T_m$	$7 \cdot 10^{-8}$	52

3.3. Нахождение температуры плавления наночастиц Ni по температурной зависимости коэффициента самодиффузии

Согласно нашим МД результатам, разрыв (скачок) на температурной зависимости коэффициента самодиффузии для наночастиц Ni имеет место только при температуре $T_m^{(eq)}$, найденной ранее по скачку на температурной зависимости удельной (на атом) когезионной энергии $u(T)$. Таким образом, в ходе наших исследований было установлено, что для металлических наночастиц приблизительно выполняются формулы (19) и (20).

Полученные результаты показывают, что состояние наночастиц при температурах $T < T_m^{(eq)}$ действительно может интерпретироваться как твёрдое (кристаллическое), а при $T > T_m^{(eq)}$ – как жидкое. Однако, при температурах $T < T_m^{(e)}$ наночастицы характеризуются гораздо большими значениями D и, соответственно, более высокой атомной подвижностью, чем соответствующая объёмная твёрдая фаза. Как следствие, при $T > T_m^{(eq)}$ полученные значения D для наночастиц Ni достаточно близки к экспериментальным значениям D для жидкого Ni. Таким образом, мы показали, что в компьютерных экспериментах температура плавления наночастиц может быть зафиксирована путём наблюдения скачка на температурной зависимости коэффициента самодиффузии D . Однако, как уже отмечалось выше, для наночастиц понятие коэффициента самодиффузии приобретает несколько условный характер, поскольку применимость формулы Эйнштейна к наночастицам не является в полной мере обоснованной с теоретической точки зрения. Кроме того, определение температуры плавления частиц в компьютерных экспериментах через температурную зависимость коэффициента самодиффузии является достаточно трудоемким и ресурсоемким. Соответственно, предложенный нами диффузионный подход вряд ли сможет заменить более традиционные методы, основанные на анализе зависимости $u(T)$ и структурных характеристик наночастиц.

Значение коэффициента диффузии при температуре, незначительно превышающей температуру плавления, равно примерно $0,4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ для для жидкого состояния наночастиц Ni всех размеров. Аналогичная закономерность наблюдалась в МД экспериментах на наночастицах золота [121]. Скачок коэффициента самодиффузии, рассчитанный по формуле (17), уменьшается с ростом размера частицы, что согласуется с экспериментальными результатами [125] для объёмной фазы расплава Ni. Однако скачок коэффициента диффузии, найденный по формуле (18), учитывающей смещение атомов только в радиальном направлении, является ярко выраженным и для частиц относительно большого размера, содержащих 9000 атомов. Соответственно, по этому скачку также можно регистрировать плавление частицы (рис. 43).

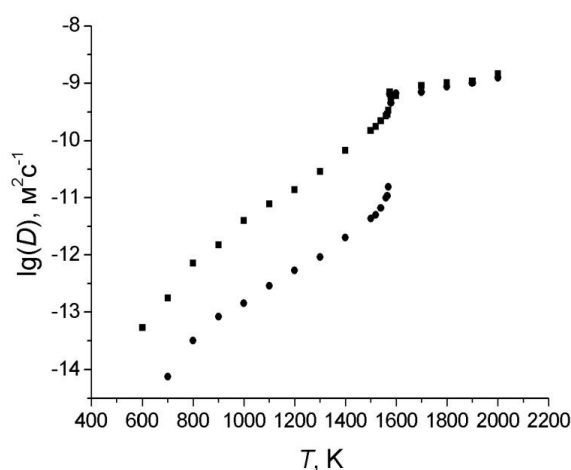


Рис. 43. Зависимости $\lg(D)$ от T для частиц Ni, содержащих 9000 атомов, найденные по формуле (17), учитывающей смещение атомов по всем трём координатам (■) и по формуле (18), учитывающей только радиальное смещение атомов (●).

3.4. Сравнение результатов кинетического и термодинамического подходов

На рис. 44 и 45 сравниваются температуры плавления, найденные по скачку когезионной энергии и по скачку коэффициента самодиффузии для наночастиц никеля, содержащих 1500 и 9000 атомов. Видно, что в обоих

случаях скачок происходит при одной и той же температуре $T_m = T_m^{(eq)} = 1410\text{K}$ и $T_m = T_m^{(eq)} = 1575\text{K}$, соответственно.

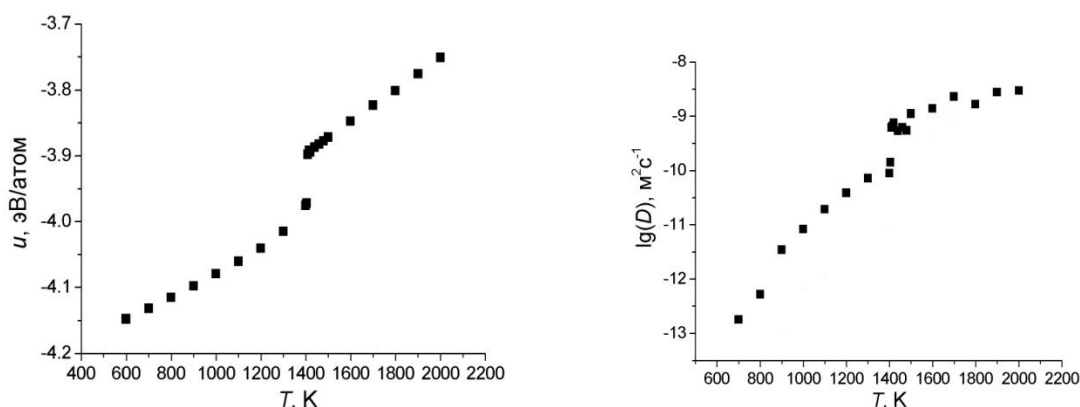


Рис. 44. МД результаты для температурных зависимостей u (слева) и $\lg(D)$ (справа) для частиц Ni, содержащих 1500 атомов. Скачок отвечает $T_m^{(eq)} = 1410$ K.

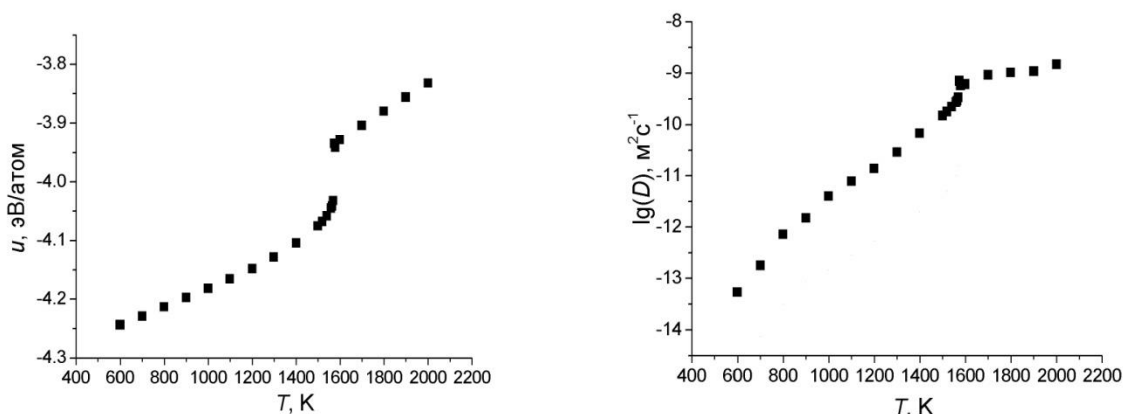


Рис. 45. МД результаты для температурных зависимостей u (слева) и $\lg(D)$ (справа) для частиц Ni, содержащих 9000 атомов. Скачок отвечает $T_m^{(eq)} = 1575$ K.

На рис. 21 были представлены размерные зависимости температур плавления для наночастиц свинца, золота, серебра, меди, никеля и кобальта. Температуры плавления, найденные по скачку потенциальной энергии и по скачку коэффициента диффузии, совпадают в пределах ошибки измерения, равной, как отмечалось во второй главе, 5 K. По этой причине зависимости, найденные термодинамическим и кинетическим методами, не приводятся по отдельности.

Таким образом, температура плавления наночастицы в компьютерном МД или МК эксперименте может быть найдена несколькими способами: по скачку потенциальной энергии и по изменению координационного числа. Кроме того, T_m может быть определена по изменению локальной атомной структуры и по изменению вида радиальной функции распределения. Однако в ряде случаев применение перечисленных методов может оказаться затруднительно. В частности, скачок потенциальной энергии может не происходить, если скорость охлаждения недостаточно мала для кристаллизации данного вещества, и при охлаждении оно переходит частично или полностью в аморфное состояние. Скачкообразное изменение потенциальной энергии может быть связано с изменением формы наночастицы или с переходом её из аморфного состояния в кристаллическое при нагреве. Скачкообразное изменение потенциальной энергии бинарных наночастиц может быть связано и с явлением сегрегации одного из компонентов. Отслеживание изменений локальной атомной структуры и парной корреляционной функции также может быть затруднительно для наночастиц неправильной формы, частично аморфных частиц, а также для бинарных наночастиц. Мы полагаем, что предложенный нами кинетический метод определения T_m может найти применение в отмеченных случаях, когда использование других подходов связано с теми или иными трудностями.

3.5. Основные результаты главы 3

1. Разработаны алгоритм и программа для нахождения коэффициента самодиффузии D в наночастицах с использованием формулы Эйнштейна, связывающей D со среднеквадратичным смещением атомов.
2. Проведены оценки коэффициентов самодиффузии в металлических наночастицах, в том числе в наночастицах Ni. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными для объёмных фаз (в твёрдом и жидком состояниях), а также с данными по поверхностной самодиффузии.

3. Предложен кинетический подход к регистрации температуры плавления в компьютерных экспериментах по температурной зависимости коэффициента самодиффузии.

4. Установлено, что значения температуры плавления, найденные по коэффициентам самодиффузии, согласуются со значениями, найденными с использованием термодинамического подхода.

Глава 4. Явления в наночастицах и наносистемах, связанные с размерной зависимостью температуры плавления

4.1. Вводные замечания

Размерная зависимость температуры плавления имеет непосредственное отношение к ряду явлений в наночастицах и наносистемах. Данная работа не ставит целью детальное изучение этих явлений. Соответственно, результаты, представленные в последующих разделах данной главы, следует рассматривать как иллюстрации, подтверждающие роль температуры плавления и её размерной зависимости. Более детально будут рассмотрены закономерности деградации нанорельефа, поскольку, очевидно, мы впервые поставили и отчасти решили соответствующую задачу исследования. Кроме того, мы полагаем, что явление смачивания в твёрдом состоянии (СТС) может приводить к занижению экспериментально определяемых значений температуры плавления наночастиц по сравнению с температурой плавления свободных наночастиц, поскольку практически во всех экспериментальных исследованиях наночастицы располагались на некоторой подложке или же были инкапсулированы в некоторую матрицу (см. главу 1).

4.2. Роль размерной зависимости температуры плавления в явлениях коалесценции и спекания на наномасштабах

Применительно к макро- и микрообъектам, коалесценцией называют процесс слияния двух капель, а спеканием – процесс образования агломерата из двух твёрдых частиц. Уже из этого определения следует важность температуры плавления для разграничения между этими двумя явлениями и установления степени различия в их закономерностях и механизмах. Если для макро- и микрочастиц температуру плавления можно рассматривать как постоянный параметр, то для наночастиц температура плавления, а,

следовательно, температурные интервалы, отвечающие коалесценции и спеканию, будут зависеть от размера частиц.

Взаимосвязь между температурой плавления и коалесценцией уже отмечалась в научной литературе [126]. Нами также моделировался процесс слияния двух наночастиц золота, состоящих из 1000 атомов каждая при различных температурах с использованием изотермической МД. Следуя авторам работ [126] и [127], в качестве критериев степени завершенности процесса слияния мы использовали коэффициент сжатия (shrinkage ration)

$$\chi = 1 - \frac{r_{AB}}{r_{AB}^{(0)}} \quad (21)$$

и радиус инерции (gyration radius) r_G . В (21) r_{AB} – текущее расстояние между центрами масс наночастиц, $r_{AB}^{(0)}$ – начальное значение r_{AB} , отвечающее началу контакта между частицами.

Из рис. 46 и 47 видно, что при температуре 900 К, превышающей температуру плавления свободных наночастиц золота, содержащих 1000 атомов ($T_m = 880$ К), наблюдается резкое уменьшение времени слияния, по сравнению с твёрдыми частицами.

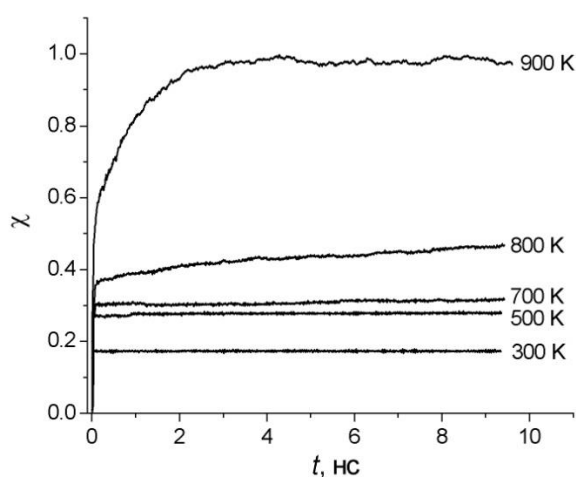


Рис. 46. Кинетическая зависимость коэффициента сжатия χ в изотермическом процессе слияния двух наночастиц Au, состоящих из 1000 атомов каждая, для различных температур.

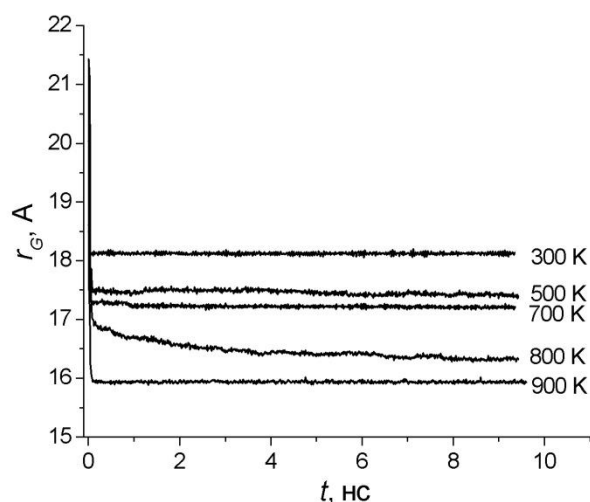
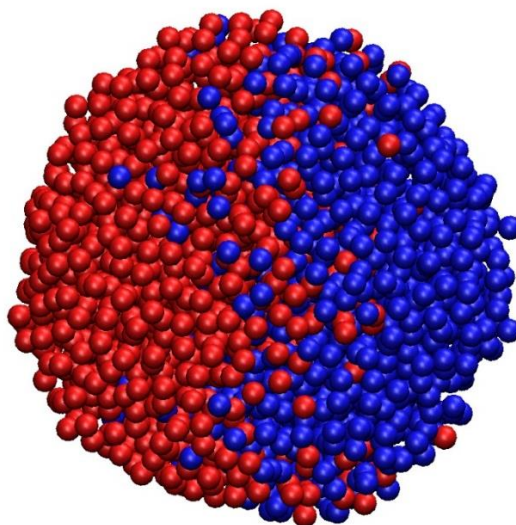


Рис. 47 – Кинетические зависимости для радиуса инерции r_G в изотермическом процессе слияния двух наночастиц Au, состоящих из 1000 атомов каждая, отвечающие различным температурам.

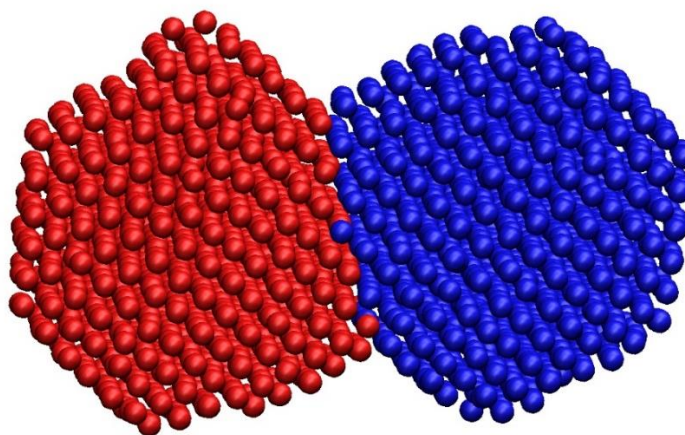
Коэффициент сжатия быстро асимптотически приближается к единице, а радиус инерции асимптотически уменьшается до минимального значения. В итоге две исходные нанокapли сливаются в одну сферическую каплю, т.е. имеет место коалесценция.

На рис. 48а показан результат полного слияния (коалесценции) наночастиц Au, содержащих 1000 атомов, которое происходит при $T = 900$ К. Здесь представлена мгновенная конфигурация системы, отвечающая времени 5 нс от начала процесса коалесценции. Видно, что из двух исходных нанокapель образовалась одна шарообразная капля большего размера, однако при этом атомы, изначально входившие в разные нанокapли, ещё не перемешались. В дальнейшем это перемешивание происходит по диффузионному механизму. Локальная атомная структура образовавшейся нанокapли также отвечает жидкому состоянию. На рис. 48б показан процесс неполного слияния (спекания) наночастиц того же размера и того же металла, происходящий при $T = 300$ К. Видно, что процесс слияния остановился при коэффициенте сжатия $\chi < 1$, при этом атомы исходных наночастиц не перемешались, а их локальная атомная структура остаётся кристаллической. Коэффициент сжатия χ увеличивается с ростом температуры (см. рис. 49) и

$\chi \rightarrow 1$ при $T \geq T_m$. Соответственно, приближение χ к единице может служить критерием завершения полного слияния наночастиц. Таким образом, температура плавления частицы T_m действительно отвечает изменению сценария взаимодействия двух наночастиц: при $T < T_m$ этот процесс следует интерпретировать как спекание, поскольку он протекает аналогично спеканию микрочастиц [128], а при $T > T_m$ наночастицы ведут себя как капли, и их взаимодействие следует интерпретировать как процесс коалесценции наноклапель.



а



б

Рис. 48 Мгновенная конфигурация системы, образовавшейся из двух сливающихся наночастиц Au, содержащих 1000 атомов каждая, спустя 5 нс после начала процесса слияния для двух различных температур: а – полное слияние ($T = 900$ К), б - неполное слияние ($T = 300$ К). Шарики (бусинки) отвечают атомам одного и того же металла, и различные цвета использованы, чтобы различить атомы, изначально относящиеся различных частиц.

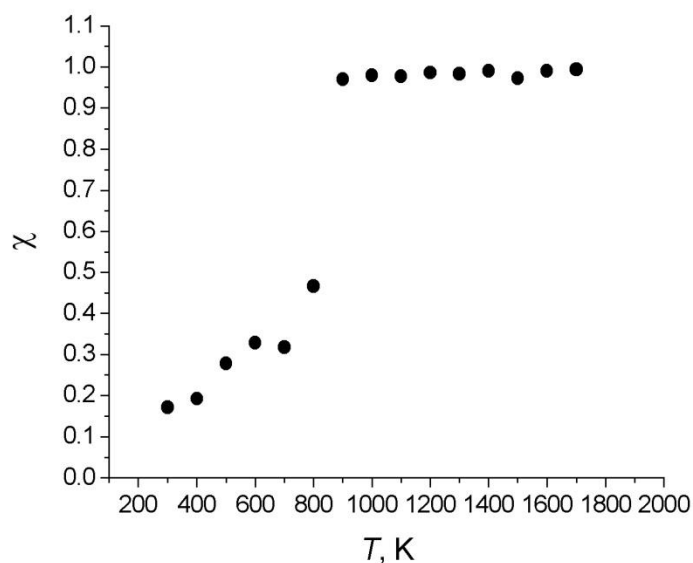


Рис. 49. Температурная зависимость предельного (асимптотического) значения коэффициента сжатия χ при изотермическом слиянии двух наночастиц Au, состоящих из 1000 атомов каждая.

4.3. Размерные зависимости температур плавления однокомпонентных наночастиц и закономерности сегрегации в бинарных наночастицах того же размера

В работах [73, 74] мы исследовали закономерности и механизмы сегрегации в бинарных металлических наночастицах с использованием комплексного подхода, сочетающего термодинамическое и атомистическое моделирование. Кроме того, в работе [74] рассматривалась проблема стабильности/нестабильности структур ядро-оболочка, т.е. наночастиц, центральная часть которых (ядро) представлена атомами одного металла, а оболочка – атомами другого металла. В дальнейшем для таких структур будет использоваться обозначение металл1(ядро)/металл2(оболочка) или просто металл1/металл2, например Ni/Cu. Было установлено, что результаты моделирования как наночастиц с первоначально равномерным распределением компонентов, так и структур ядро-оболочка, существенно зависят от агрегатного состояния наночастиц. Было бы корректнее судить о состоянии наночастиц по их фазовой диаграмме. Однако, поскольку

проблема фазовой диаграммы для наночастиц к настоящему времени далека от своего решения, необходимо использовать хотя бы приближённый подход для надёжной дифференциации между твёрдым и жидким состояниями бинарных наночастиц. В некотором приближении жидкому состоянию будут отвечать температуры, превышающие температуры плавления соответствующих однокомпонентных наночастиц того же размера, а твёрдому состоянию – бинарные наночастицы при температурах, более низких, чем температуры плавления соответствующих однокомпонентных наночастиц того же размера. Этот вывод согласуется с видом фазовых диаграмм для объёмных металлов [129]. Вместе с тем, правомерность такого подхода была подтверждена изучением структурных характеристик наночастиц.

Поскольку в наших работах [73, 74] исследовались наносплавы Ni-Cu, Au-Ag и Co-Au, мы предварительно исследовали размерные зависимости температур плавления всех компонентов этих наносплавов. Соответствующие МД результаты представлены на рис. 21. На рис. 50 представлены зависимости для мольной доли $x_{Au}^{(s)}(x_{Au})$ Au в поверхностном слое бинарных наночастиц Co-Au, состоящих из 5000 атомов для температур 400 К, 800 К и 1800 К. Последняя превышает температуры плавления однокомпонентных частиц Au и Co данного размера. Следовательно, можно сделать вывод, что температура $T = 1800$ К, соответствует бинарным наночастицам. Этот вывод подтверждается структурными исследованиями наночастиц, основывающимися на анализе радиальных функций распределения и координационных многогранников. Из рис. 50 видно, что при переходе от твёрдых бинарных наночастиц (400 К и 800 К) к бинарным наночастицам сегрегация Au резко уменьшается, тогда как температурам 400 К и 800 К соответствуют очень близкие значения $x_{Au}^{(s)}(x_{Au})$.

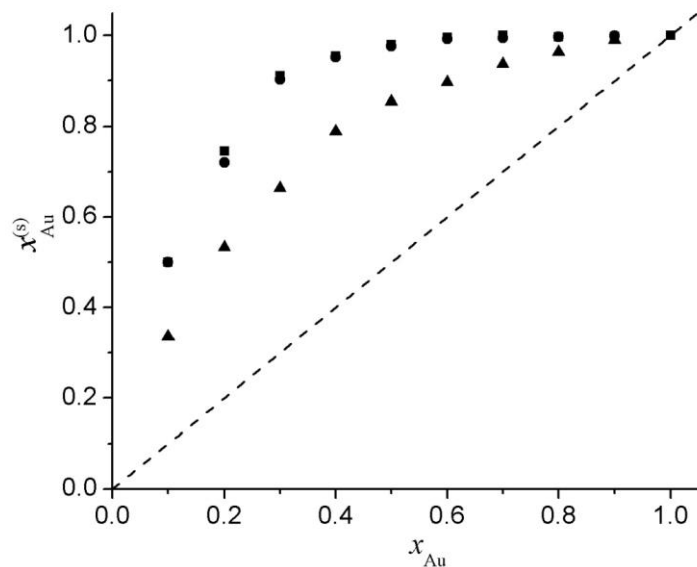


Рис. 50. Результаты нашего атомистического моделирования по сегрегации Au в наружном монослое плоской границы раздела наночастиц сплава Au-Co, состоящих из 5000 атомов при различных температурах: ■ – 400 К, ● – 800 К и ▲ – 1800 К. Температуры плавления наночастиц Au и Co, состоящих из 5000 атомов, $T_m = 1040$ К и $T_m = 1580$ К соответственно. Штриховая линия отвечает предельному случаю отсутствия сегрегации.

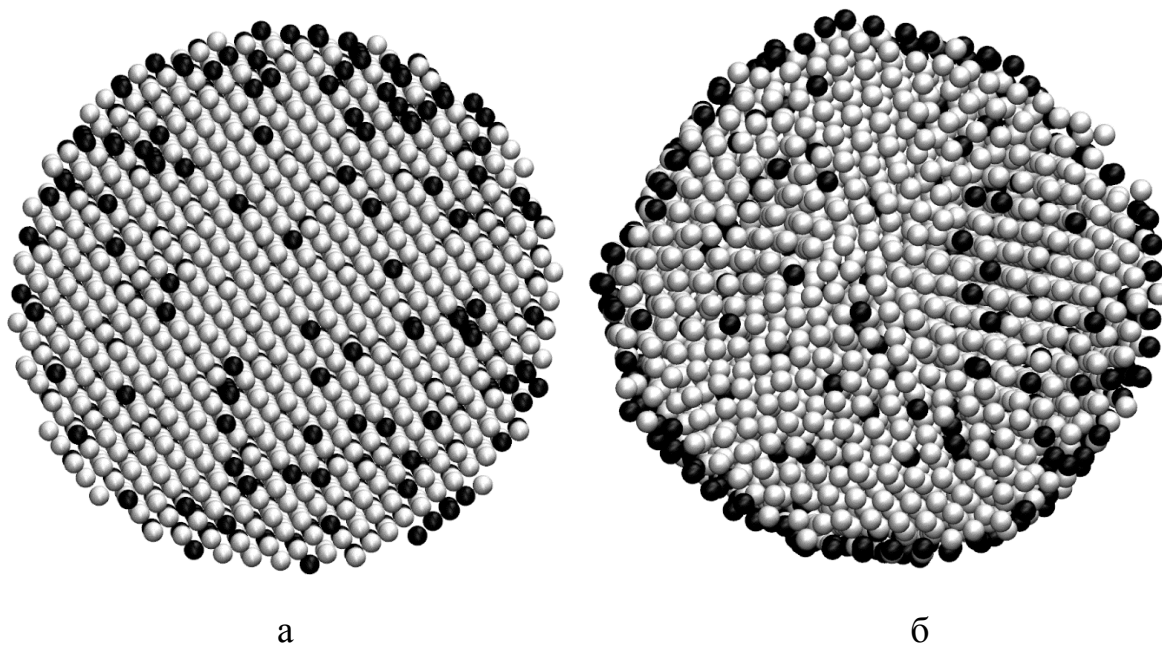


Рис. 51. Экваториальные сечения начальной (а) и конечной (б) конфигураций наночастицы Au-Co с первоначально случайным распределением компонентов ($N = 5000$, $x_{Au} = 0.2$, начальная температура $T = 300$ К, конечной отрелаксированной конфигурации отвечает температура $T = 800$ К. Атомы Au представлены чёрными сферами, атомы Co – светлыми.

Сделанные выводы подтверждают наблюдения конфигураций наночастиц, полученных в компьютерных экспериментах. Рис. 51б демонстрирует заметную поверхностную сегрегацию атомов Au в наночастицах Co-Au при $T = 800$ К. Вместе с тем, при $T = 1800$ К визуальная сегрегация Au уже не наблюдается (рис. 52).

Максимальное значение из двух температур плавления компонентов бинарной наночастицы отвечает также границе стабильности структур ядро-оболочка. При МД исследованиях проблемы стабильности таких структур изначально создавалась конфигурация, в которой центральная часть (ядро) представлено одним компонентом, а оболочка – другим (рис. 53а). При температурах, более низких, чем температуры плавления компонентов, структура ядро-оболочка сохраняет свою стабильность, хотя атомы Co проникают в оболочку, представленную атомами Au (рис. 53б). Вместе с тем, при $T = 1800$ К структура ядро-оболочка полностью разрушается, т.е. получается конечная конфигурация со случайным распределением компонентов, визуальна такая же, как и конфигурация, показанная на рис. 52 и отвечающая наночастице с первоначально равномерным и случайным распределением компонентов.

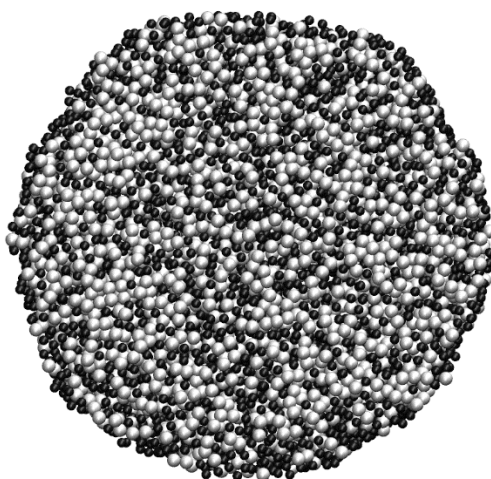


Рис. 52. Экваториальное сечение конечной (отрелаксированной) конфигурации бинарной наночастицы Co-Au ($T = 1800$ К, $N = 30000$, $x_{Au} = 0,5$). Темным шариками представлены атомы Au.

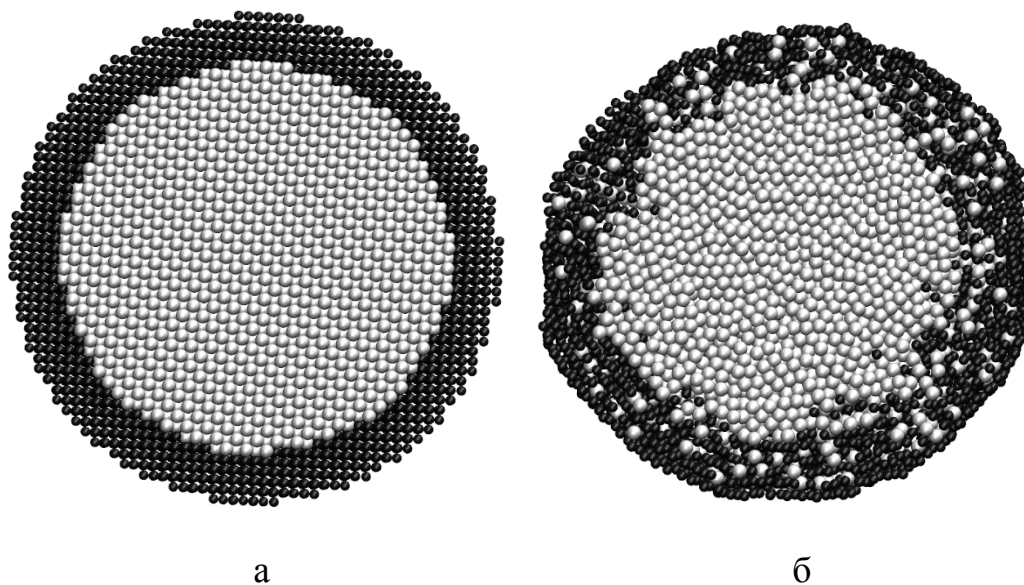


Рис. 53. Экваториальные сечения начальной (а) и конечной (б) конфигураций наночастиц Co(ядро)/Au(оболочка) ($T = 800$ К, $N = 30000$, $x_{Au} = 0,5$).

4.4. Размерная зависимость температуры плавления и смачивание на наномасштабах

Обычно, рассматривая явление смачивания, имеют в виду конечный результат растекания каплей по твёрдой поверхности. Вместе с тем, для микрочастиц характерно сравнительно малоизвестное явление – смачивание в твёрдом состоянии (СТС). Это явление было открыто Кучинским ещё в 1949 г. на примере твёрдых микрочастиц меди, помещенных на медную подложку [130]. В.М. Самсоновым и др. [28] была выдвинута гипотеза, что для твёрдых наноразмерных частиц, это явление должно быть характерно в ещё большей степени. СТС относится к той интересной группе явлений, которые демонстрируют относительность дифференциации между твёрдым и жидким состояниями, поэтому данное явление интересно не только с прикладной, но и с научной точек зрения. СТС играет важную роль в обработке композитных материалов (W-Cu, W-Ni-Fe, W-Co), порошковой металлургии и в других микромасштабных технологиях. Вместе с тем, это явление накладывает серьёзные ограничения на ряд нанотехнологических проектов, в частности на проекты создания микророботов с наноразмерными

металлическими узлами. Более детально явление СТС для микрочастиц меди на поверхности меди, было экспериментально изучено в работе [131]. В нашей работе [29] растекание твёрдых наночастиц Cu по поверхности Cu было исследовано с использованием компьютерного МД эксперимента. Таким образом, в работах [28] и [29] было показано, что явление СТС действительно наблюдается на наномасштабах, и характерное время этого явления на много порядков меньше, чем для микрочастиц. Вместе с тем, для наночастиц дифференциация между твёрдым и жидким состояниями представляет отдельную проблему. Вполне естественно, что в указанных выше работах было принято, что при температурах $T < T_m$ мы имеем дело с явлением СТС, а при $T \geq T_m$ – с растеканием наноразмерных капель. Под T_m понимается температура плавления свободных наночастиц данного размера. В связи с этим в работах [28] и [29] перед моделированием явления СТС исследовалась размерная зависимость температуры плавления соответствующих наночастиц.

Вместе с тем, в работах [28] и [29] непосредственно растекание нанокapель и твёрдых наночастиц не сравнивались. Можно ожидать, что для явления СТС должны быть присущи гораздо большие характерные времена. Ранее растекание нанокapель Pb по поверхности меди исследовалось в работе Э. Вебба III и др. [59]. Результаты МД моделирования, взятые из этой работы, для нанокapель Pb, состоящих из 65000 атомов, растекающихся по различным граням меди при $T = 700$ К представлены на рис. 54.

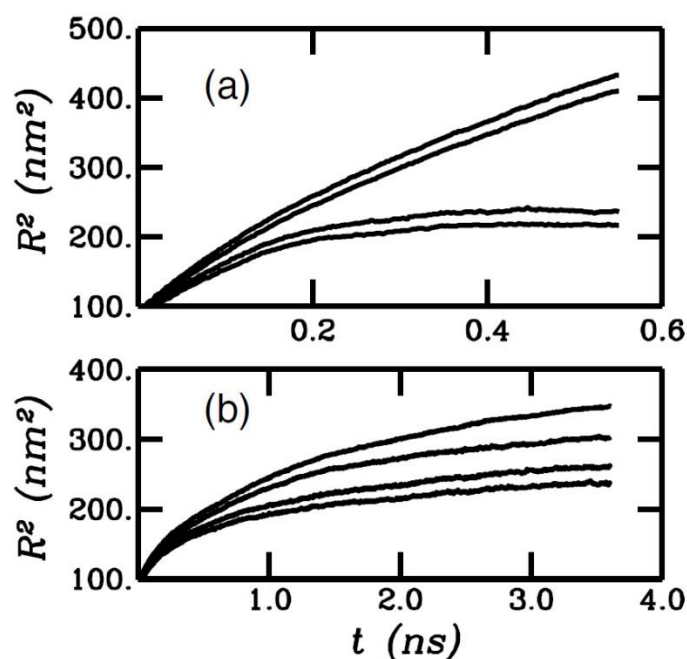


Рис. 54. Кинетические зависимости квадратов для радиусов четырёх нижних атомных слоёв при растекании нанокapель Pb, состоящих из 65000 атомов, по граням Cu (111) (a) и Cu (100) (b) при 700 К [59].

Тогда, т.е. более 10 лет назад, наночастицы такого размера, помещенные на подложку, атомы которой также участвовали в МД эволюции, можно было воспроизвести только с помощью суперкомпьютера. Вместе с тем, мы полагаем, что в работе [59] равновесное состояние растекающихся нанокapель не было достигнуто. Учитывая это, нами была поставлена задача проведения аналогичного МД исследования, т.е. повторения МД экспериментов Э. Вебба III для нанокapель того же размера, а также задача МД моделирования твёрдых наночастиц Pb несколько меньшего размера, состоящих из 16756 атомов на поверхности Cu, но с воспроизведением гораздо большего времени эволюции, чем в работе [59]. Для наночастиц такого размера мы провели сравнительное исследование растекания нанокapель и твёрдых наночастиц Pb по граням Cu (100), Cu (110) и Cu (111). Отметим, что МД эксперименты [59] уже повторяли для более широкого набора граней в работах [132] и [133]. Согласно рис. 21 для сферических наночастиц Pb, состоящих из 16756 атомов, температура плавления T_m равна 590 К. Исходя из этого, для МД моделирования растекания твёрдых

(кристаллических) наночастиц Pb данного размера были выбраны температуры $T = 535$ К и $T = 573$ К, а растекание наночастицы Pb моделировалось при температуре $T = 700$ К, при которой наночастицы должны заведомо находиться в жидком состоянии. Одна из мгновенных конфигураций твёрдой наночастицы Pb, растекающейся по грани Cu (100), приведена на рис. 55.

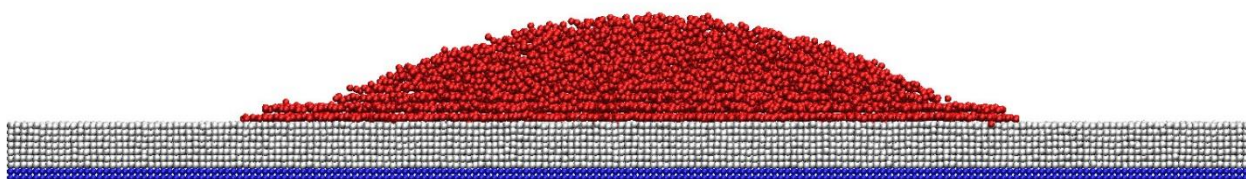


Рис. 55. Мгновенная конфигурация системы, отвечающая растеканию наночастицы Pb, содержащей 16756 атомов, по грани Cu (100) при 573 К ($T < T_m$) спустя 4 нс после начала растекания.

Обычно кинетику растекания малых, но макроскопических капель, характеризуют степенным законом [134]

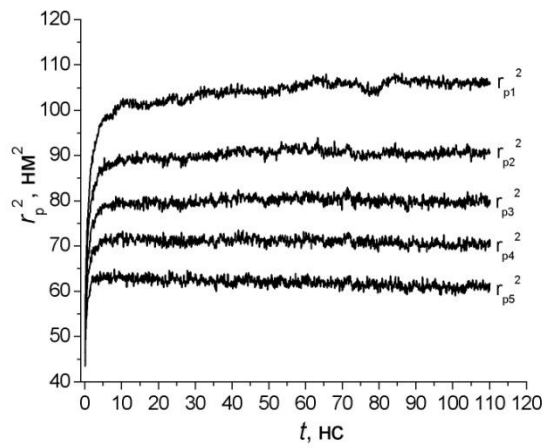
$$r_p = At^n$$

для радиуса периметра смачивания r_p . Здесь A и n – постоянные, характерные для каждого режима растекания. Как отмечается в обзоре [135], при атомистическом моделировании растекания наноразмерных капель традиционно принято отождествлять r_p с радиусом первого (нижнего) монослоя растекающейся капли r_{p1} . Однако такое отождествление не вполне корректно. Действительно, даже применительно к макроскопическим каплям равновесный угол смачивания θ_e определяют на некотором расстоянии (высоте) от подложки, превышающем радиус действия поверхностных сил. Некоторыми авторами вводится в рассмотрение микроскопический угол смачивания, и в монографии [134] обсуждается отличие концепций обычно измеряемого угла смачивания и микроскопического угла. Некорректность отождествления r_{p1} с радиусом периметра смачивания r_p становится

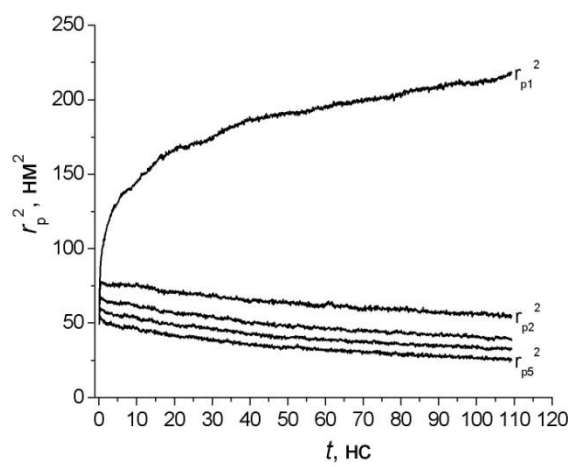
особенно очевидной, если при растекании формируется выраженный прекурсионный слой. Применительно к нанокляпям речь может идти о моно- и бислое. Соответственно, при наличии прекурсионного слоя радиус периметра смачивания должен находиться как радиус вышележащего слоя. Учитывая это, в данной работе мы находили радиусы пяти нижних монослоёв.

С этой целью нами был разработан и реализован в виде компьютерной программы алгоритм вычисления радиусов пяти нижних атомных слоёв при растекании наночастицы по поверхности подложки. Очевидно, из аналогичных соображений в работе [59] находились радиусы четырёх нижних монослоёв. Рассмотрение квадратов радиусов монослоёв как функции времени, а не самих радиусов, обуславливается предположением, что механизм растекания нанокляпель и твёрдых наночастиц отвечает поверхностной диффузии. Соответственно, линейная зависимость r_{p1} от времен растекания t будет рассматриваться как подтверждение данного механизма растекания. На рис. 5б представлены кинетические зависимости для квадратов радиусов пяти нижних монослоёв, отвечающие твёрдым наночастицам, т.е. температуре $T = 573$ К, меньшей, чем температура плавления наночастиц данного размера. Рис. 5ба демонстрирует ступенчатое, но равномерное изменение при переходе к соседним монослоям. Соответственно, он отвечает случаю отсутствия прекурсионного слоя, рис. 5бб – образованию прекурсионного монослоя, а рис. 5бв – прекурсионного бислоя. Примечательно, что, в отличие от нанокляпель, для твёрдых наночастиц вышележащие монослои (начиная с третьего), могут не увеличивать, а уменьшать свой радиус. Таким образом, хотя, как отмечалось выше, радиус первого (нижнего) монослоя не следует интерпретировать как радиус периметра смачивания, тем не менее целесообразнее сравнивать кинетику изменения радиуса нижнего монослоя для наночастиц в жидком и твёрдом состояниях.

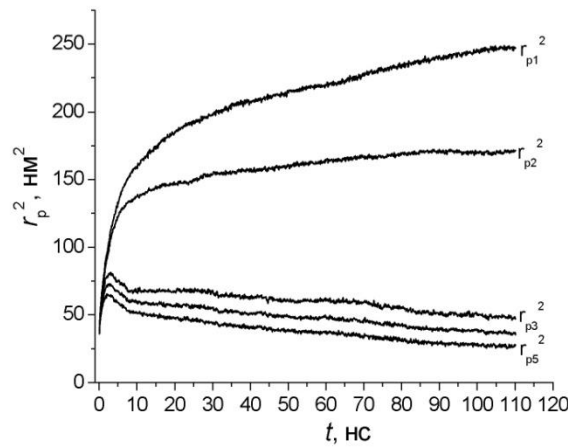
Результаты МД моделирования и последующих вычислений квадратов радиусов смачивания первого слоя при растекании наночастицы Pb по различным граням Cu для трёх различных температур приведены на рис. 57. Видно, что скорость растекания и равновесные значения радиусов r_{pi} скачкообразно увеличиваются при переходе от кристаллических наночастиц к нанокляпьям Pb, что подтверждает гипотезу о существенном влиянии температуры плавления и её размерной зависимости на растекание наночастиц. В соответствии с рисунком, для случая нанокляпель ($T > T_m$) достигаются большие значения квадрата радиуса нижнего монослоя. Примечательно также, что время растекания по грани (110), равное по порядку величины 10 нс, характерно как для нанокляпель, так и для твёрдых наночастиц. В то же время, при растекании по граням (100) и (111) характерное время растекания кляпель остаётся по порядку величины тем же, а характерное время растекания твёрдых наночастиц становится равным по порядку величины 100 нс. Таким образом, мы показали, что применительно к процессу растекания наночастиц по твёрдой поверхности температура плавления, найденная с учётом размерного эффекта, действительно является важным управляющим параметром процесса.



а

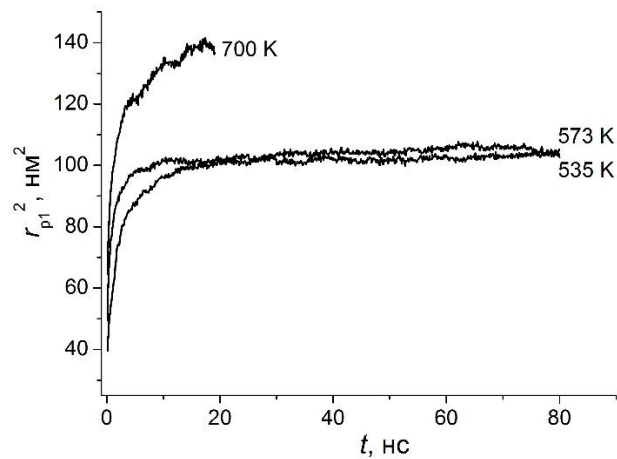


б

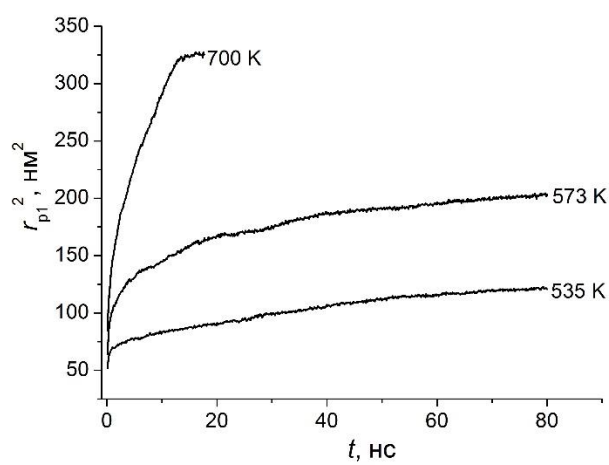


в

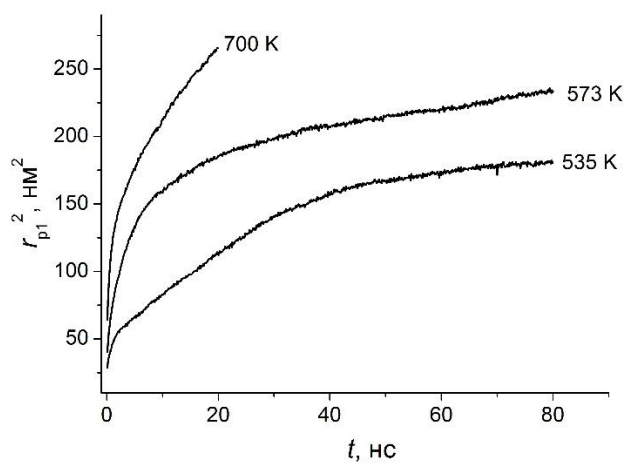
Рис. 56. Кинетические зависимости для квадратов радиусов r_{pi} пяти нижних атомных слоёв при растекании наночастиц Рб, состоящих из 16756 атомов, по граням Cu (110) (а), Cu (111) (б) и Cu (100) (в) при $T = 573$ К.



а



б



в

Рис. 57. Кинетические зависимости для квадрата радиуса первого (нижнего) атомного слоя при растекании наночастиц Рb, состоящих из 16756 атомов, по граням Cu (110) (а), Cu (111) (б) и Cu (100) (в) при трёх различных температурах.

С точки зрения целей и задач данной работы, явление СТС представляет особый интерес, поскольку оно свидетельствует о том, что даже в твёрдом состоянии наночастицы, помещённые на твёрдую поверхность, не сохраняют свою первоначальную сферическую форму, т.е. с реологической точки зрения ведут себя подобно каплям жидкости. Вполне возможно, что в некоторых экспериментах эффект СТС мог ошибочно интерпретироваться как понижение температуры плавления наночастиц по сравнению с температурой плавления соответствующих свободных нанокластеров.

Обычно авторы экспериментальных работ, посвящённых изучению размерной зависимости температуры плавления, полагают, что подложка играет роль лишь опоры, т.е. не оказывает заметного влияния на измеренные значения T_m (см. главы 1 и 2). Имеются лишь единичные работы, где специально рассматривается проблема влияния подложки на размерную зависимость температуры плавления помещённых на неё наночастиц. В частности, в работе [136] был сделан вывод о том, что низкоэнергетическая поверхность практически не влияет на температуру плавления помещённых на неё наночастиц, тогда как высокоэнергетическая подложка приводит к понижению температуры плавления. Однако по нашему мнению, эффекты понижения T_m и СТС трудно отделить друг от друга: СТС будет восприниматься как понижение температуры плавления наночастиц. Очевидно, именно явлением СТС обусловлены более низкие экспериментальные значения T_m для наночастиц легкоплавких металлов, включая наночастицы Рb, по сравнению с МД результатами для свободных наночастиц.

4.5. Температура плавления и деградация нанорельефа твёрдой поверхности

Рельеф твёрдых поверхностей и его характеристики имеют принципиальное значение с точки зрения практического применения этих поверхностей. Наиболее часто применяемыми способами управления

рельефом являются операции шлифовки и полировки. Корни практического применения операций шлифовки и полировки уходят в глубокую древность, а научные подходы к данной проблеме также имеют достаточно давнюю историю, начинающуюся в 20-х – 40-х гг. XX столетия [137]. Однако основные приемы шлифовки и полировки разработаны в основном эмпирически и остаются неизменными на протяжении десятилетий, несмотря на то, что качество твёрдых поверхностей может иметь принципиальное значение для машиностроения, в том числе в связи с проблемами трибоники [138], и с применением процесса растекания жидкости по шероховатым, а также структурированным поверхностям [134, 139 – 141]. В некоторых случаях наличие рельефа и структурированности твёрдой поверхности является благоприятным фактором с точки зрения технических приложений, но, как правило, желательным результатом обработки является получение поверхности с наименьшей степенью шероховатости. Это, в частности, относится к оптическим поверхностям, поскольку свойства оптических элементов определяются не только характеристиками соответствующего материала, например коэффициентом поглощения, но и рассеянием света на поверхности. Степень шероховатости поверхности имеет принципиальное значение не только для видимого диапазона длин волн, но и для инфракрасной оптики, включая оптические изделия из германия. Закономерности и механизмы рассеяния были рассмотрены ранее в ряде работ [142 – 146]. В нашей работе [147] впервые для характеристики и сравнения полированных поверхностей нами предложен оригинальный вариант применения понятия размерности подобия [148]. Данный теоретический подход был апробирован на примере изучения микро- и нанорельефа оптических поверхностей монокристаллического германия.

Проблеме смачивания шероховатых поверхностей также давно уже уделяется большое внимание [134, 140], поскольку реальные поверхности редко отвечают модели идеально гладкой поверхности. Вместе с тем, равновесный угол смачивания θ_e можно рассматривать в качестве основной

характеристики смачивания как гладкой, так и шероховатой твёрдой поверхности жидкостью или расплавом. Значение краевого угла смачивания, отвечающее гладкой поверхности в дальнейшем будем обозначать символом $\theta_e^{(\infty)}$. В соответствии с уравнением Юнга

$$\cos\theta_e^{(\infty)} = \frac{\sigma_{sg} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lg}}, \quad (23)$$

величина $\theta_e^{(\infty)}$ определяется поверхностным натяжением жидкости σ_{lg} , поверхностным натяжением σ_{sg} границы раздела твёрдое тело – газ и межфазным натяжением σ_{sl} на границе раздела между твёрдой поверхностью и жидкостью. Здесь и в дальнейшем индексы l , s и g отвечают жидкости, твёрдому телу и газу, соответственно. Из уравнения (23) следует, что угол смачивания должен быть очень чувствительным к изменению поверхностных и межфазного натяжений, причём с практической точки зрения могут оказаться желательными как уменьшение, так и увеличение θ_e .

Для шероховатых поверхностей ещё в 30-е – 40-е гг. было получено уравнение [139, 149]

$$\cos\theta_e = K \cos\theta_e^{(\infty)}, \quad (24)$$

которое называют уравнением Венцеля-Дерягина [134, 140]. Здесь θ_e – значение угла смачивания, отвечающее реальной (шероховатой) твёрдой поверхности, K – коэффициент шероховатости, определяемый как отношение фактической площади поверхности к площади её проекции на горизонтальную плоскость.

На протяжении последних 10 – 15 лет большое внимание уделяется проблеме создания супергидрофобных (несмачиваемых) поверхностей. Применительно к низкотемпературным (молекулярным) жидкостям эта проблема в значительной степени уже решена. В частности, можно отметить технологии получения несмачиваемых стекол для транспортных средств, которые не требуют применения механических стеклоочистителей. Можно также отметить качественно новый тип плащевых тканей, которые не только не смачиваются, но и не загрязняются даже красителями. Одним из основных

способов получения супергидрофобных поверхностей является создание шероховатой текстуры с периодическим чередованием выступов и впадин. Период таких структур составляет от 10 нм до нескольких мкм. Разумеется, технологии получения этих поверхностей являются достаточно дорогими, а сама идея таких поверхностей заимствована из природы: супергидрофобными являются листья некоторых растений, например лотоса, кактуса, капусты и камыша.

В процессе изучения смачивания структурированных поверхностей, включая отмеченную выше поверхность с искусственным периодическим рельефом, выяснилось, что краевой угол θ_e не является исчерпывающей характеристикой степени смачиваемости / несмачиваемости такой поверхности, поскольку капля на супергидрофобной поверхности может находиться в двух основных состояниях: состоянии Касси, когда, находясь на вершинах неоднородностей, она имеет высокую латеральную мобильность (рис. 58а), и состоянии Венцеля (рис. 58б), когда капля внедряется в текстуру подложки и прикрепляется к ней. В свою очередь, отмеченные состояния также являются мобильными, и возможен переход между ними [150]. Очевидно, что в той или иной степени эффекты Касси и Венцеля могут проявляться и на обычных шероховатых поверхностях без искусственно созданной периодической текстуры.

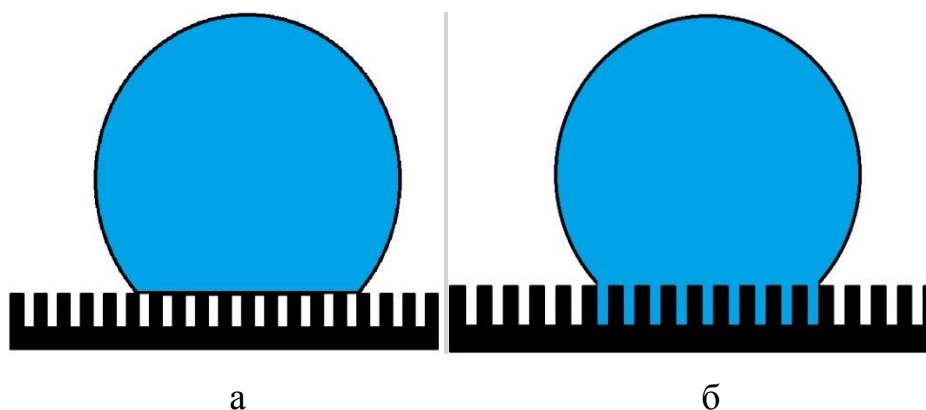
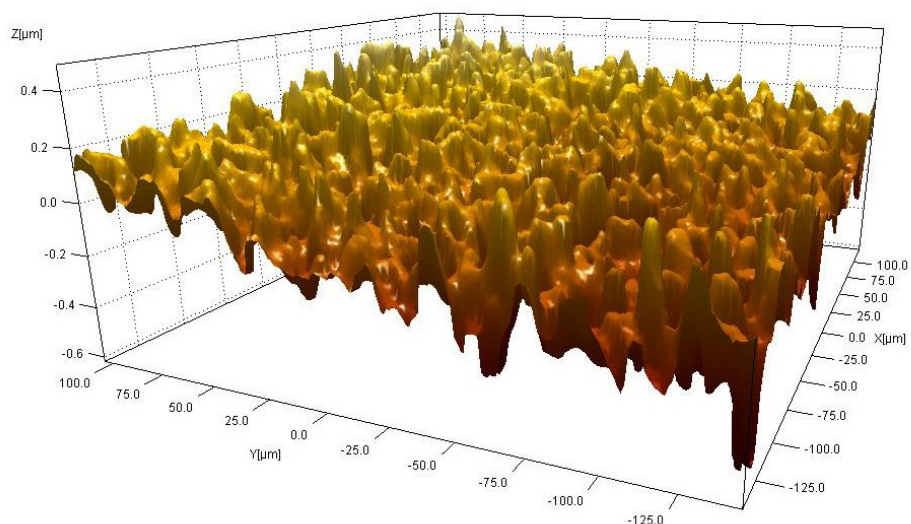
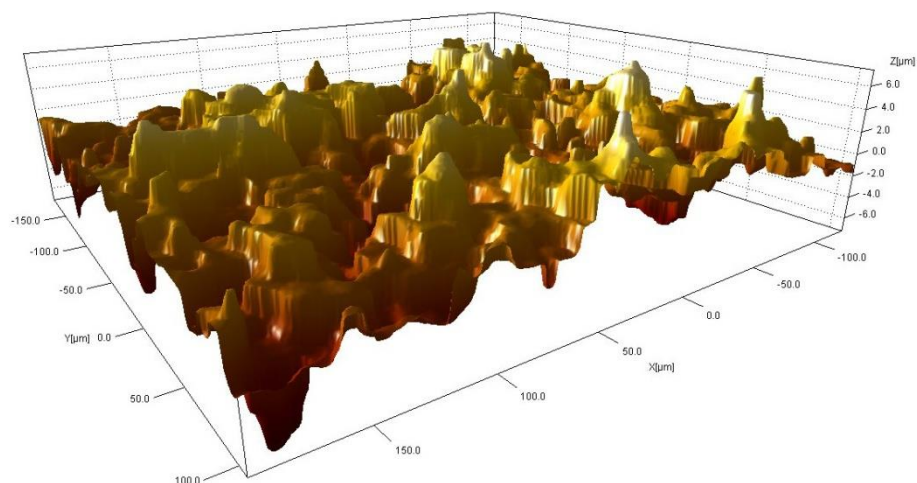


Рис. 58. Основные состояния капли на супергидрофобной поверхности: а – состояние Касси; б – состояние Венцеля. Шероховатая поверхность моделируется периодической структурой, представленной микро- или наностолбиками.

Для высокотемпературных расплавов проблема создания несмачиваемых поверхностей находится ещё на начальной стадии её постановки. Очевидно, соответствующая технология должна быть ещё более сложной. Соответственно, на данном этапе представляет интерес поиск относительно простых методов управления смачиванием в высокотемпературных системах. В наших работах [151, 152] проблема управления смачиванием в высокотемпературных системах была рассмотрена на примере капель германия на твёрдой поверхности, прежде всего на поверхности плавленого кварца с различной степенью шероховатости. С прикладной точки зрения эта проблема представляет интерес, поскольку кварц является перспективным, хотя и достаточно дорогим материалом для изготовления тиглей, в которых из соответствующего расплава выращиваются монокристаллы германия, изделия из которых используются в инфракрасной оптике и полупроводниковой электронике. Более дешёвый тигельный материал – графит – даже будучи химически чистым, загрязняет выращиваемые монокристаллы углеродом. В свою очередь, кварцевые тигли заметно повреждаются при извлечении из них выращенного монокристалла. В результате проведённых исследований было установлено, что, в зависимости от способа обработки, краевой угол изменяется в довольно широких пределах: от 147° до 164° . На основе полученных результатов сделан вывод о том, что для рассматриваемых систем уравнение Венцеля-Дерягина, связывающее краевые углы смачивания для гладкой и шероховатой поверхности, не выполняется. Результаты измерений краевых углов смачивания сравнивались с результатами других авторов [153], отвечающими иным способам подготовки поверхности плавленого кварца.



а



б

Рис. 59. Профили поверхностей плавленого кварца после их шлифовки водной суспензией с размером абразивных частиц 10 мкм (а) и 75 мкм (б), полученные с помощью профилометра NanoMap 1000 WLI (изображения были получены С.А. Третьяковым).

Обычно, рассматривая шероховатые оптические поверхности и шероховатые смачиваемые подложки полагают, что характерные размеры деталей рельефа составляют по порядку величины не менее 0,1 мкм. В частности, оптически полированные поверхности воспринимаются как идеально гладкие, если указанный характерный размер не превышает длину волны оптического или ИК диапазона (в ИК-оптике). В работах [151, 152], посвящённых изучению смачиваемости поверхности плавленого кварца каплями германия, характерный размер неоднородностей в нормальном к

подложке направлении составлял от 0,1 мкм до 10 мкм, а характерный размер деталей рельефа в латеральном направлении, т.е. характерный размер выступов и впадин, составлял по порядку величины от 10 до 100 мкм. На рис. 59а представлен пример трёхмерного изображения поверхности кварца с характерным размером деталей рельефа в нормальном направлении, равным по порядку величины 0,1 мкм, а на рис. 59б – с характерным размером порядка 10 мкм. Разумеется, морфология рельефа и его геометрические параметры определяются характером подготовки поверхности.

Обычно микрорельеф твёрдых поверхностей, обсуждавшийся выше, является вполне стабильным, т.е. спонтанно не меняется на временных масштабах, отвечающих практическому применению этих поверхностей. Вместе с тем, закономерности и механизмы формирования и эволюции нанорельефа, т.е. поверхностей с характерным размером выступов и впадин порядка 1 нм, к настоящему времени практически не изучены. Учитывая явление СТС, можно ожидать, что наноразмерные детали рельефа могут растекаться подобно сферическим твёрдым наночастицам, помещенным на твёрдую поверхность. Очевидно также, что этот процесс должен быть сверхбыстрым при температурах, близких к температуре плавления свободной частицы того же характерного размера. Вместе с тем, поскольку наноразмерные детали рельефа являются частями объёмной фазы, то окисление должно в меньшей степени препятствовать СТС по сравнению со случаем, когда сферические наночастицы помещаются на твёрдую поверхность. Таким образом, мы высказываем гипотезу о том, что СТС будет приводить к деградации наноразмерных деталей рельефа, т.е. выравниванию твёрдой поверхности: наноразмерные выступы должны растекаться по поверхности подобно сферическим наночастицам, а углубления – залечиваться за характерные времена порядка 1 нс. Вместе с тем, можно ожидать, что впадины, которые являются не аналогами свободных наночастиц, а, скорее, наноразмерными дефектами в поверхностном слое

объёмной фазы, должны залечиваться в меньшей степени и за большие характерные времена.

Для проверки отмеченной выше гипотезы о роли СТС в деградации нанорельефа нами моделировалась эволюция наноразмерных выступа конической формы, представленного атомами Си, и конического углубления (ямки) на поверхности Си. В качестве модельного выступа рассматривался конус диаметром основания $1,8 \text{ нм} = 5a_0$, где a_0 – параметр решётки, и высотой $10,8 \text{ нм} (30a_0)$. Такой конус содержит $N = 2876$ атомов ($N^{-1/3} = 0,0703$). В соответствии с рис. 21, температура плавления для свободных наночастиц Си данного размера, т.е. содержащих то же число атомов равна $T_m = 1130 \text{ К}$. На рис. 60 показаны мгновенные снимки МД конфигураций, отвечающих начальному моменту времени и моменту времени 1 нс от начала растекания. Видно, что при $T = 600 \text{ К}$ ($T_m - T = 530 \text{ К}$) спустя 1 нс конический выступ теряет свою исходную правильную форму и уменьшается по высоте примерно в 2 раза, но, тем не менее, сохраняет форму деформированного (оплывшего) конуса. Вместе с тем, при $T = 900 \text{ К}$ ($T_m - T = 230 \text{ К}$) выступ той же начальной формы быстро оплывает и его конфигурация спустя 1 нс приближается по форме к той же конечной конфигурации, что и первоначально сферическая твёрдая частица Си, растекающаяся по твёрдой поверхности того же металла. Таким образом, эффект растекания существенно зависит от температуры: при $T \leq 500 \text{ К}$, т.е. при температурах, много меньших T_m , и, тем более, температуры плавления T_0 объёмного металла, первоначальная форма и размеры конического выступа остаются достаточно стабильными.

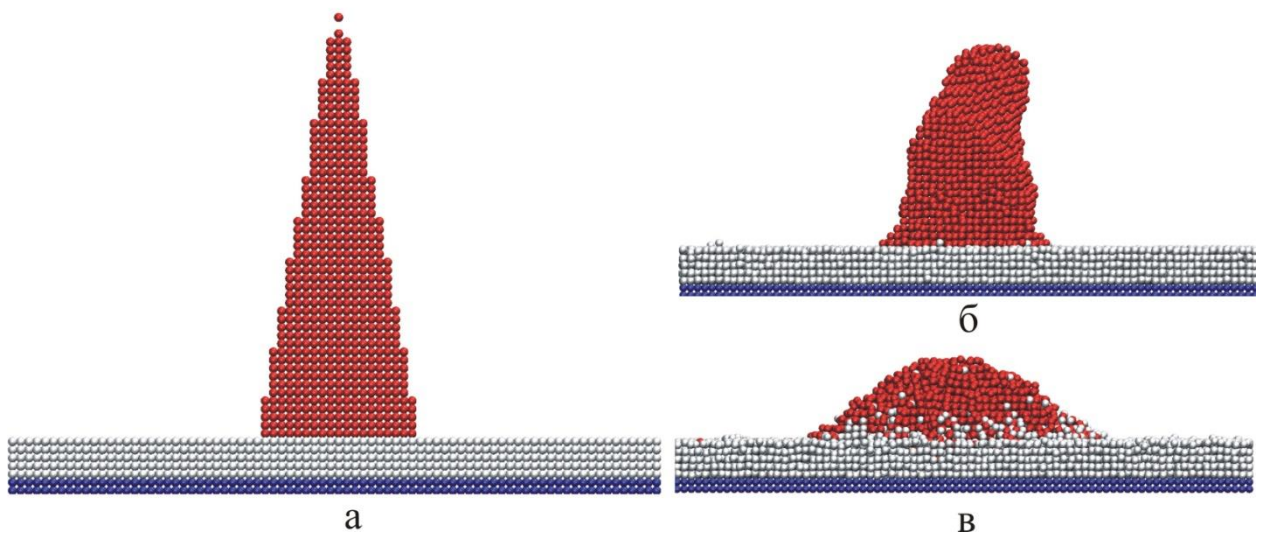


Рис. 60. Эволюция конического выступа Cu диаметром основания 1,8 нм и высотой 10,8 нм на поверхности Cu: а – начальная конфигурация, б – конфигурация спустя 1 нс при $T = 600$ К, в – спустя 1 нс при $T = 900$ К.

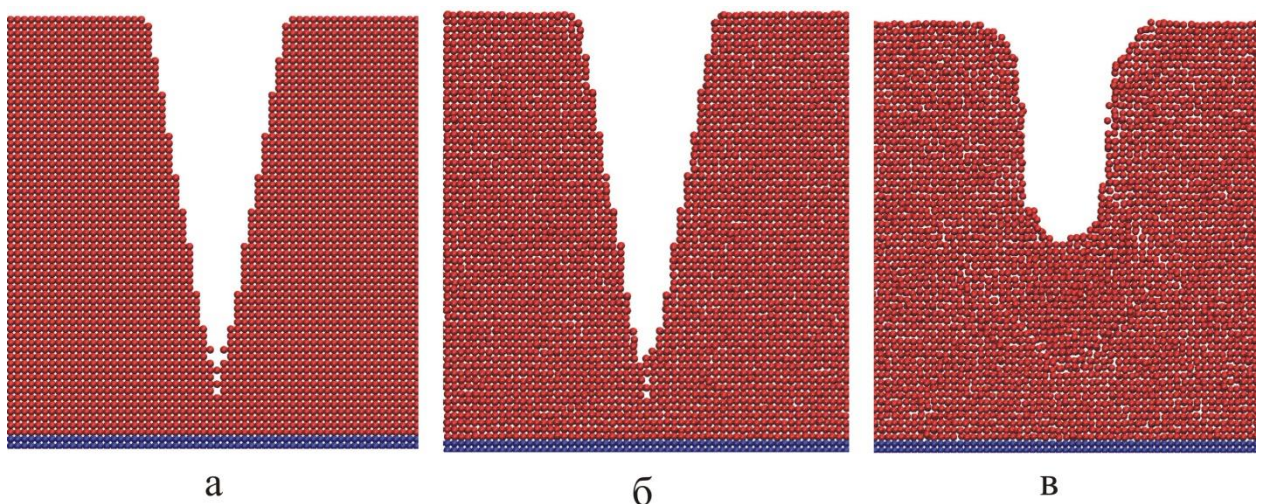


Рис. 61. Эволюция конического углубления диаметром 1,8 нм и глубиной 10,8 нм на поверхности Cu: а – начальная конфигурация, б – конфигурация спустя 1 нс при $T = 500$ К, в – спустя 1 нс при $T = 1000$ К

Рис. 61 иллюстрирует эволюцию углубления конической формы с теми же начальными геометрическими параметрами, что и у рассмотренного выше выступа. Видно, что при $T = 1000$ К ($T_m - T = 130$ К) форма углубления быстро сглаживается и частично залечивается, но понижение температуры до $T = 500$ К приводит к стабилизации углубления: оно практически сохраняет исходную коническую форму. Таким образом, МД

эксперименты показали, что эффект деградации выступа является более выраженным, чем эффект деградации углубления той же формы и того же исходного размера.

4.6. Основные результаты главы 4

1. С использованием результатов МД моделирования показано, что явление СТС может приводить к изменению исходной формы наночастицы, помещённой на твёрдую поверхность даже при температурах $T < T_m$, где T_m – температура плавления, найденная для свободной наночастицы. Выдвинута гипотеза о том, что именно СТС может приводить к занижению экспериментальных значений T_m по сравнению со значениями, найденными в компьютерных экспериментах для свободных наночастиц того же размера, т.е. содержащих такое же число атомов.

2. С использованием МД моделирования показано, что температура плавления наночастиц и её размерная зависимость существенно влияют на закономерности явлений как в отдельных наночастицах, так и наносистемах: на коалесценцию и спекание, на сегрегацию в бинарных наночастицах, смачивание в твёрдом состоянии на наноразмерных масштабах, деградацию нанорельефа.

3. С использованием МД моделирования изучены закономерности деградации наноразмерного конического выступа и конического углубления. Показано, что явление смачивания в твёрдом состоянии, наблюдающееся при температурах $T < T_m$, должно приводить к сглаживанию наноразмерных деталей рельефа за характерное время порядка 1 нс.

4. Установлено, что эффект сглаживания наноразмерного выступа конической формы в следствии СТС является более выраженным, чем эффект залечивания углубления той же формы и тех же размеров.

Основные результаты и выводы

1. С использованием результатов МД экспериментов показано, что температуры плавления T_m и кристаллизации T_c металлических наночастиц зависят от скоростей их нагрева и охлаждения \dot{T} : увеличение $|\dot{T}|$ приводит к росту величины гистерезиса плавления-кристаллизации, т.е. величины $\Delta T_{mc} = T_m - T_c$. Результаты, полученные с использованием потенциала сильной связи, подтверждены результатами МД экспериментов с использованием альтернативных многочастичных потенциалов, отвечающих МПА.
2. Размерные зависимости температур плавления и кристаллизации, а также энтальпий фазовых переходов (энтальпий плавления ΔH_m , испарения ΔH_{ev} и сублимации ΔH_{sub} исследованы с использованием двух альтернативных вариантов термодинамического подхода: в условиях постепенного изменения температуры и путём релаксации при фиксированных температурах. Установлено, что найденная вторым способом температура плавления $T_m^{(eq)}$, названная равновесной температурой плавления, заключена в интервале между T_m и T_c , т.е. $T_c < T_m^{(eq)} < T_m$, где T_m и T_c – температуры плавления и кристаллизации, найденные в условиях гистерезиса плавления-кристаллизации.
3. Показано, что T_m и $T_m^{(eq)}$, ΔH_m , ΔH_{ev} и ΔH_{sub} уменьшаются с ростом обратного радиуса частицы по линейному закону.
4. На примере молекулярных (Ar), металлических (Ni, Au, Ag, Cu, Al, Pb) и ковалентных (Si) систем показано, что тип химической связи не оказывает заметного влияния на вид размерной зависимости температуры плавления.
5. Предложен кинетический подход к регистрации температуры плавления в компьютерных экспериментах по температурной зависимости коэффициента самодиффузии в наночастицах. Установлено, что значения температуры плавления, найденные по коэффициентам самодиффузии, согласуются со значениями, найденными с использованием термодинамического подхода.

6. Показано, что фазовый переход плавления металлических наночастиц сопровождается скачком теплоёмкости, причём в окрестности фазового перехода могут реализовываться состояния с отрицательной теплоёмкостью.
7. Выдвинута и обоснована гипотеза о том, что вследствие СТС экспериментальные значения температуры плавления, найденные для наночастиц на твёрдой поверхности, могут быть заниженными по сравнению с температурой плавления свободных наночастиц, содержащих то же число атомов.
8. С использованием МД моделирования показано, что температура плавления наночастиц и её размерная зависимость существенно влияют на закономерности явлений как в отдельных наночастицах, так и наносистемах: на коалесценцию и спекание, на сегрегацию в бинарных наночастицах, смачивание в твёрдом состоянии на наноразмерных масштабах, деградацию нанорельефа.
9. Изучены закономерности деградации наноразмерного конического выступа и конического углубления. Показано, что явление смачивания в твёрдом состоянии, наблюдающееся при температурах $T < T_m$, приводит к сглаживанию наноразмерных деталей рельефа за характерное время порядка 1 нс.
10. Установлено, что эффект сглаживания наноразмерного выступа конической формы в следствии СТС является более выраженным, чем эффект залечивания углубления той же формы и тех же размеров.

Список цитируемой литературы

1. **Thomson, W.** On the equilibrium of a vapour at a curved surface of liquid / W Thomson // *Philos. Mag.* – 1871. – V. 42. – № 2. – P. 448-452.
2. **Eustathopoulos, N.** Energetics of solid/liquid interfaces of metals and alloys / N Eustathopoulos // *International metals reviews.* – 1983. – V. 28. – № 4. – P.189-210.
3. **Шебзухова, М.А.** Межфазное натяжение кристаллической наночастицы в жидкой материнской фазе в однокомпонентной металлической системе / М.А. Шебзухова, З.А. Шебзухов, А.А.Шебзухов // *Физика твердого тела.* – 2012. – Т. 54. – Вып. 1. – С. 173-181.
4. **Гусев, А.И.** Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев – Екатеринбург: УрО РАН, 1998.
5. **Родунер, Э.** Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер – М.: Техносфера, 2010. – 352 с.
6. **Peters, K.F.** Melting of Pb nanocrystals / K.F. Peters, J.B. Cohen, Y.W. Chung // *Phys. Rev. B.* – 1998. – V. 57. – P. 13430-13438.
7. **Самсонов, В.М.** Комплексное применение атомистического и термодинамического моделирования к исследованию размерной зависимости температуры плавления металлических наночастиц / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, А.Ю. Картошкин // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова.* Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2017. – Вып. 9. – С. 411-421.
8. **Buffat, Ph.** Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J.P. Borel // *Phys. Rev. A.* – 1976. – V. 13. – № 6. – P. 2287-2297.
9. **Самсонов, В.М.** Зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера / В.М. Самсонов, В.В. Дронников, О.А. Мальков // *Журнал физической химии.* – 2004. –Т. 78. – № 7. – С. 1203-1207.

10. **Самсонов, В.М.** Термодинамическая модель кристаллизации и плавления малой частицы / В.М. Самсонов, О.А. Мальков // *Расплавы*. – 2005. – № 2. – С. 71-79.
11. **Самсонов, В.М.** О перспективах применения в нанотехнологиях растекания нанок капель и взаимодействия нанокластеров с твердыми поверхностями / В.М. Самсонов, В.В. Дронников, М.Ю. Пушкарь, Е.В. Никифорова, Д.Г. Зыков // *Физико-химические основы новейших технологий XXI века*. – М.: 2005. – Т. 1. – Ч. 1. – С. 402.
12. **Сдобняков, Н.Ю.** О размерной зависимости температуры плавления наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2008. – Т. 72. – № 10. – С. 1448-1450.
13. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2011. – № 5. – С. 109-112.
14. **Скрипов, В.П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда – М.: Наука, 1984. – 232 с.
15. **Дик, А.А.** Термодинамические свойства мета-стабильных систем и кинетика фазовых превращений / А.А. Дик, В.Н. Скоков, В.П. Коверда – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985. – 85 с.
16. **Ландау, Л.Д.** Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика. Ч. 1. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М.: Наука, 1976. – 583 с.
17. **Жданов, Г.С.** Непосредственное наблюдение процессов конденсации и кристаллизации ртути / Г.С. Жданов, В.Н. Верцнер // *Физика твёрдого тела*. – 1966. – Т. 8. – № 4. – С. 1021-1027.
18. **Жданов, Г.С.** Поверхностное плавление мельчайших металлических кристаллов / Г.С. Жданов // *Кристаллография*. – 1976. – Т. 21. – Вып. 6. – С. 1220-1221.

19. **Жданов, Г.С.** Кинетика плавления и кристаллизации островковых металлических пленок / Г.С. Жданов // Изв. АН СССР, сер. физ. – 1977. – Т. 41. – Вып. 5. С. 1004-1008.
20. **Самсонов, В.М.** Гистерезис плавления и кристаллизации нанокластеров: термодинамика и компьютерный эксперимент / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель // Ядерная физика и инжиниринг – 2013. – Т. 4. – № 6. – с. 1–12.
21. **Qi, W.H.** Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles // Materials Chemistry and Physics / W.H. Qi, M.P. Wang // Materials Chemistry and Physics. – 2004. – V. 88. – P. 280-284.
22. **Kumar, R.** Effect of size on cohesive energy, melting temperature and Debye temperature of nanomaterials / R. Kumar, M. Kumar // Indian Journal of Pure & Applied Physics. – 2012. – V. 50. – P. 329-334.
23. **Sdobnyakov, N.Yu.** Size dependence of the entropies of melting and crystallisation of metal nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, A.D. Veselov, P.M. Ershov, D.N. Sokolov, V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, V.S. Myasnichenko // Computational Materials Science. – 2018. – V. 153. – P. 153-158.
24. **Жданов, Г.С.** Кинетика фазовых переходов в тонких плёнках ртути и олова / Г.С. Жданов // Кристаллография. – 1976. – Т. 21. – Вып. 6. – С. 1415-1418.
25. **Kofman, R.** Melting of clusters approaching 0D / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereach, A. Stella // Eur. Phys. J. D. – 1999. – V. 9. – P. 441-444.
26. **Dick, K.** Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles / K. Dick, T. Dhanasekaran, Zh. Zhang, D. Meisel // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124. – №. 10. – P. 2312-2317.
27. **Castro, T.** Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters / T Castro., Reifengerger R. // Physical Review B. – 1990. – V. 42. – № 13. – P. 8548-8556.

28. **Самсонов, В.М.** О реологическом поведении наночастиц в силовом поле твердой поверхности: нанотехнологические аспекты / Самсонов В.М., А.Г. Бембель, А.Г. Самсонов, И.В. Попов, С.А. Васильев // Российские нанотехнологии. – 2016. – Т. 11. – № 9-10. – С. 26-32.
29. **Samsonov, V.M.** Solid-state wetting at the nanoscale: molecular dynamics and surface diffusion approach / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, I.V. Popov, S.A. Vasilyev, I.V. Talyzin // Surface Innovations. – 2017. – V. 5(3). – P. 161-169.
30. **Asoro, M.A.** Size Effects on the Melting Temperature of Silver Nanoparticles: In-situ TEM Observations / M.A. Asoro, J Damiano, P.J. Ferreira // Microscopy and Microanalysis. – 2009. – 15(SUPPL. 2). – P. 706-707.
31. **Kim, N.H.** Preparation of Silver Nanoparticles Having Low Melting Temperature Through a New Synthetic Process without Solvent / N.H. Kim, Ju.Y. Kim, K.Jin. Ihn // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2007. – V. 7. – P. 3805-3809.
32. **Little, S.A.** Optical detection of melting point depression for silver nanoparticles via in situ real time spectroscopic ellipsometry / S.A. Little, T. Begou, R.W. Collins, S. Marsillac // Applied Physics Letters. – 2012. – V. 100. – P. 051107.
33. **Петров, Ю.И.** Физика малых частиц / Ю.И. Петров – М.: Наука, 1982. – 359 с.
34. **Соколов, Д.Н.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование / Д.Н. Соколов Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Тверь, 2016. – 239 с.
35. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Сдобняков, Д.Н. Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 1-8.

36. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // *Металлы*. – 2012. – № 2. – С. 48-54.
37. **Polak, W.** Size dependence of freezing temperature and structure instability in simulated Lennard-Jones clusters / W. Polak // *Eur. Phys.* – 2006. – V. 40. – P. 231-242.
38. **Qi, Y.** Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, Y. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115. – P. 385-394.
39. **Гафнер, С.Л.** Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, В.М. Самсонов, В.М. Харечкин // *Письма в ЖЭТФ*. – 2009. – Т. 89. – Вып. 7. – С. 425-431.
40. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // *Кристаллография*. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 530-536.
41. **Русанов, А.И.** Удивительный мир наноструктур / А.И. Русанов // *Журнал общей химии*. – 2002. – Т. 72. – Вып. 4. – С. 532-549.
42. **Schebarchov, D.** Transition from Icosahedral to Decahedral Structure in a Coexisting Solid-Liquid Nickel Cluster / D. Schebarchov, S.C. Hendy // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 123. – P. 104701.
43. **Самсонов, В.М.** Сравнительное молекулярно-динамическое исследование процессов нанокристаллизации в однокомпонентных и бинарных системах / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, Р.П. Барбасов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2006. – Т. 70. – № 7. – С. 1004-1007.
44. **Самсонов, В.М.** О структурных переходах в наночастицах / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер, Ж.В. Головенько // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2010. – Т. 74. – № 5. – С. 707-710.

45. **Полухин, В.А.** Моделирование наноструктуры и прекурсионных состояний. Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 208 с.
46. **Полухин В.А.,** Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаза Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 463 с.
47. **Samsonov, V.M.** Thermodynamic model of crystallization and melting of small particles / V.M. Samsonov, O.A. Malkov // Cenral European Journal of Physics. – 2004. – № 1. – P. 1-14.
48. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – № 1. – P. 22-33.
49. **Бембель, А.Г.** Молекулярно-динамическое моделирование структурных и фазовых превращений в свободных нанокластерах и наночастицах на поверхности твердого тела / А.Г. Бембель. Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Тверь, 2011. – 173 с.
50. **Головенько, Ж.В.** Анализ особенностей формирования структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации / Ж.В. Головенько. Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Барнаул, 2012. – 123 с.
51. **Samsonov, V.M.** Molecular Dynamics Simulation of Melting and Freezing of Gold Nanoclusters / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, S.A. Vasilyev // Proceedings of the international conference nanomaterials: applications and properties. – 2013. – V. 2. – № 2. – 02PCN11(3pp).
52. **Alarifi, H.A.** Determination of Complete Melting and Surface Premelting Points of Silver Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulation / H.A. Alarifi, M. Atiş, C. Özdoğan, A. Hu, M. Yavuz, Y. Zhou // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – V. 117(23). – P. 12289-12298.
53. **Zhao, S.J.** Three Distinctive Melting Mechanisms in Isolated Nanoparticles / S.J. Zhao, S.Q. Wang, D.Y. Cheng, H.Q. Ye // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105. – P. 12857-12860.
54. **Liang, T.** Size-dependent melting modes and behaviours of Ag nanoparticles: a molecular dynamics study / T. Liang, D. Zhou, Zh. Wu, P. Shi // 2017. – V 28. – № 27. – P. 485704.

55. **Samsonov, V.M.** A Comparative Analysis of the Size Dependence of the Melting and Crystallization Temperatures in Silver Nanoparticles via the Molecular Dynamics and Monte-Carlo Methods / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, I.V. Talyzin, V.V. Kulagin, S.A. Vasil'ev, A.G. Bembel', A.Yu. Kartoshkin, D.N. Sokolov // *Poverkhnost'*. – 2018. – № 12. – P. 65-69.
56. **Allen, M.P.** Computer Simulation of Liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. New York: Oxford University Press, 1987. – 385 p.
57. **Полухин, В.А.** Моделирование аморфных металлов / В.А. Полухин, Н.А. Ватолин. М.: Наука, 1985. – 288 с.
58. **Гельчинский, Б.Р.** Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров / Б.Р. Гельчинский, А.А. Мирзоев, А.Г. Воронцов. М: Физматлит, 2011. – 200 с.
59. **Webb III, E.B.** Precursor Film Controlled Wetting of Pb on Cu / E.B. Webb III, G.S. Grest, D.R. Heine // *Phys. Rev. Lett.* 2003. – V. 91(23). – P. 236102.
60. **Berendsen, H.J.C.** Molecular dynamics with coupling to an external bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 81. – P. 3684-3690.
61. **Nose, S.A.** Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble / S.A. Nose // *Molec. Phys.* – 1984. – V. 52. – P. 255-268.
62. <http://lammmps.sandia.gov/>
63. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V. 23. – № 12. – P. 6265-6270.
64. **Дронников, В.В.** Молекулярно-динамическое моделирование растекания нанометровых капель простых и полимерных жидкостей по структурированной поверхности твердого тела / В.В Дронников. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тверь, 2003. – 190 с.

65. **Пушкарь, М.Ю.** Молекулярно-динамическое моделирование процесса роста наноструктур из атомного пучка / М.Ю. Пушкарь Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тверь, 2006. – 130 с.
66. **Самсонов, В.М.** О влиянии скоростей нагрева и охлаждения на плавление и кристаллизацию металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, М.В. Самсонов // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 6. – С. 149-152.
67. **Данилов, В.И.** Строение и кристаллизация жидкости / В.И. Данилов Изд-во АН УССР, Киев, 1956. – 568 с
68. **Самсонов, В.М.** О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, Ю.А. Рыжков // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – Т. 103. – Вып. 2. – С. 100-105.
69. **Chamati, H.** Crystallization of nickel nanoclusters by molecular dynamics / H. Chamati, K. Gaminchev // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – V. 398. – P. 012042.
70. **Foiles, S.M.** Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // Phys. Rev. – 1986. – V 33. – P. 7983-7991.
71. **Гиббс, Дж.В.** Термодинамические работы / Дж.В. Гиббс. – М.: Л.: ГИТТЛ, 1950. – С. 303-305.
72. **Самсонов, В.М.** Комплексное применение атомистического и термодинамического моделирования к исследованию размерной зависимости температуры плавления металлических наночастиц / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, А.Ю. Картошкин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2017. – Вып. 9. – С. 411-421.
73. **Samsonov, V.M.** Molecular dynamics and thermodynamic simulations of segregation phenomena in binary metal nanoparticles / V.M. Samsonov,

- A.G. Bembel, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev, I.V. Talyzin // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – V. 133. – № 2. – P. 1207-1217.
74. **Samsonov, V.M.** Surface segregation in binary Cu-Ni and Au-Co nanoalloys and the core-shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations // V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev // Applied Nanoscience. – 2018. – DOI: 10.1007/s13204-018-0895-5.
75. **Григорьев, И.С.** Физические величины. Справочник / И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов (ред.). – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
76. **Zhou, X.W.** Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers / X.W. Zhou, R.A. Johnson, H.N.G. Wadley // Physical Review B. – 2004. – V. 69. – P. 144113.
77. **Lim, H.S.** Stability of face-centered cubic and icosahedral lead clusters / H.S. Lim, C.K. Ong, F Ercolessi. // Surface Science. – 1992. – V. 269-270. – P. 1109–1151.
78. **Hoyt, J.W.** An embedded atom method interatomic potential for the Cu–Pb system / J.W. Hoyt, E.B. Garvin, M. Webb III // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2003. – V. 11. – P.287-299.
79. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель– М.: Наука, 1978. – 791 с.
80. **Coombes, C.J.** A thesis entitled the melting point of small crystals / C.J. Coombes Ph. D. Thesis. – London, 1969. – 259 с.
81. **David, T.B.** Solid-liquid transition in ultra-fine lead particles / T.B. David, Y. Lereah, G. Deutscher, R. Kofman, P. Cheyssac // Philosophical Magazine A. – 1995. – V. 71(5). – P. 1135-1143.
82. **Wang, L.** Melting of Cu nanoclusters by molecular dynamics simulation / L. Wang, Y. Zhang, X. Bian, Y. Chen // Physics Letters A. – 2003. – V. 310. – P. 197-202.
83. **Сталл, Д.** Химическая термодинамика органических соединений / Д. Сталл, Э Вестрам, Г. Зинке – М.: Мир, 1971. – 806 с.

84. **Смоляков, В.М.** Влияние невалентных взаимодействий на термодинамические свойства: теоретико-графовый подход / В.М. Смоляков, М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов, М.Н. Поляков, Т.И. Чернова, И.В. Талызин, М.Н. Салтыкова // Журн. физ. химии. – 1995. – Т. 69. – № 1. – С. 162-165.
85. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое исследование размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, А.Г. Бембель, Т.Е. Самсонов, В.Л. Скопич // Физика твёрдого тела. – 2014. – Т. 56. – Вып. 12. – С. 2289-2292.
86. **Regel, A.R.** Periodic Law and Physical Properties of Electronic Melts / A.R. Regel, V.M. Glazov – Moscow: Nauka, 1978. (in Russian).
87. **Lai, S.L.** Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements / S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77(1). – P. 99-102.
88. **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.
89. **Hultgren, R.** Selected values of the thermodynamic properties of the elements / R. Hultgren. Metals Park, Ohio, American Society for Metals, 1973. – 635 p.
90. **Зиновьев, В.Е.** Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник. / В.Е. Зиновьев – М.: Metallurgy, 1989. – 384 с.
91. **Gafner, S.L.** Peculiar features of heat capacity for Cu and Ni nanoclusters / S.L. Gafner, L.V. Redel, Yu.Ya. Gafner, V.M. Samsonov J. Nanoparticle Res. – 2011. – V. 13. – P. 6419-6425.
92. **Samsonov, V.M.** On the Conundrum of the Heat Capacity of Metallic Nanoclusters / V.M. Samsonov, Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner, I.S. Zamulin // Eurasian Chem Tech J. – 2012. – V. 14. – P. 305-311.
93. **Гафнер, Ю.Я.** Возможные механизмы роста теплоемкости в наноструктурированных металлах / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер,

- И.С. Замулин, Л.В. Редель, В.М. Самсонов // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 10. – С. 2026-2033.
94. **Schmidt, M.** Negative Heat Capacity for a Cluster of 147 Sodium Atoms / M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. von Issendorff, H. Haberland // *Phys.Rev.Lett.* – 2001. – V. 86. – P. 1191.
95. **Cui, J.** Molecular Dynamics Simulation Study of the Melting of Silver Nanoparticles / J. Cui, L. Yang, Y. Wang // *Integrated Ferroelectrics.* – 2013. – V. 145. – P. 1-9.
96. **Carignano, M.A.** Negative heat capacity of small systems in the microcanonical ensemble / M.A. Carignano, I. Gladich // *A Letter Journal Exploring the Frontier of Physics.* – 2010. – V. 90. – P. 63001.
97. **Талызин, И.В.** Отрицательная теплоемкость металлических наночастиц / И.В. Талызин, В.М. Самсонов, С.А. Васильев // VIII Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика”: Сборник научных трудов /под ред. Орлова Ю.Д. – Тверь, Тверской государственный университет. – 2018. – С. 363-364.
98. **Яцимирский, К.Б.** Химическая связь / К.Б. Яцимирский, В.К. Яцимирский Киев: Вища школа, 1975. – 304 с.
99. **White, J.A.** Lennard-Jones as a model for argon and test of extended renormalization group calculations / J.A. White // *Journal of chemical physics.* – 1999. – V. 111. – № 20. – P. 9352-9356.
100. **Tersoff, J.** New empirical approach for the structure and energy of covalent systems / J. Tersoff // *Physical Review B.* – 1988. – V. 37. – P. 6991-7000.
101. **Starikov, S.V.** Atomistic simulation of Si-Au melt crystallization with novel interatomic potential / S.V. Starikov, N.Yu. Lopanitsyna, D.E. Smirnova, S.V. Makarov // *Comp. Mater. Sci.* – 2018. – V. 142. – P. 303-311.
102. **Stillinger, F.H.** Computer simulation of local order in condensed phases of silicon / F.H. Stillinger, T.A. Weber // *Phys. Rev.B.* – 1985. – V. 31. – № 8. – P. 5262-5271.

103. **Hang, N.T.T.** Size dependent melting of silicon nanoparticles / N.T.T. Hang // Communications in Physics. – 2014. – V. 24. – N. 3. – P. 207-215.
104. **Sementa, L.** Melting and Sintering: a comparison of different force fields and computational models / L. Sementa, G. Barcaro S. Monti, V. Carravetta // Molecular Dynamics Simulations of Si Nanoparticles. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2017. – V. 20(3). – P. 1707-1715.
105. **Hirasawa, M.** Size-dependent crystallization of Si nanoparticles / M. Hirasawa, T. Orii, T. Seto // Appl. Phys. Lett. – 2006. – V. 88. – P. 093119.
106. **Goldstein, A.N.** The melting of silicon nanocrystals: Submicron thin-film structures derived from nanocrystal precursors / A.N. Goldstein // Applied Physics A Materials Science & Processing. – 1996. – V. 62(1). – P. 33-37.
107. **Nanda, K.K.** Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model / K.K. Nanda // Indian Academy of Sciences. – 2009. – V. 72. – N. 4. – P. 617-628.
108. **Tartaglino, U.** Melting and nonmelting of solid surfaces and nanosystems / U. Tartaglino, T. Zykova-Timan, F. Ercolessi, E. Tosatti // Physics Reports. 2005. – V. 411(5). – P. 291-321.
109. **Adams, J.B.** Self-diffusion and impurity diffusion of FCC metals using the 5-frequency model and the Embedded Atom Method/ J.B. Adams, S.M. Foiles, W.G. Wolfer // Journal of Materials Research. – 1989. – V. 4. – P. 102-112.
110. **Polak, W.** Local structures in medium-sized Lennard-Jones clusters: Monte Carlo simulations / W. Polak. // Physical review B. – 2003. – V. 67. – P. 115402.
111. **Уббелоде, А.** Плавление и кристаллическая структура / А. Уббелоде – М.: Мир, 1969. – 419 с.
112. **Cho, S.-A.** Role of lattice structure on the Lindemann fusion theory of metals S.-A. Cho // J. Phys. F: Met. Phys. – 1982. – V. 12. – P. 1069-1083.
113. **Ивлев, И.И.** Температура плавления малых частиц в модели с параметром Линдемана / И.И. Ивлев // Физика твердого тела. 1991. – Т. 33. – № 5. – С. 1610-1612.

114. **Чернышев, А.П.** Термоактивируемые физические процессы с размерными эффектами в твердом теле / А.П. Чернышев Дисс. доктора. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2014. – 304 с.
115. **Френкель, Я.И.** Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
116. **Леонтович, М.А.** Введение в термодинамику. Статистическая физика / М.А. Леонтович – М.: Наука, 1983 – С. 356-363.
117. **Einstein, A.** Zur Theorie der Brownschen Bewegung / A. Einstein // Annals of Physics. – 1906. – V. 19. – S. 371-381.
118. **Einstein, A.** Untersuchungen über die Theorie der Brownschen Bewegung / A. Einstein, M. von Smoluchowski. Harri Deutsch: Abhandlung über die Brownsche Bewegung und verwandte Erscheinungen, 1997 (имеется перевод в сборнике Эйнштейн А., Смолуховский М. Броуновское движение: Пер. с нем. – М.: ОНТИ, 1936).
119. **Герцрикен, С.Д.** Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе / С.Д. Герцрикен, И.Я. Дехтяр – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1960. – С. 14-21.
120. **Surrey, A.** Quantitative Measurement of the Surface Self-Diffusion on Au Nanoparticles by Aberration-Corrected Transmission Electron Microscopy / A. Surrey, D. Pohl, L. Schultz, B. Rellinghaus. // Nanoletters. – 2012. – V. 12(12). – P. 6071-6077.
121. **Qiao, Zh.** Molecular dynamics simulations on the melting of gold nanoparticles / Zh. Qiao, H. Feng, J. Zhou. // Phase Transitions. – 2014. – V. 87(1). – P. 59-70.
122. **Kart, H.H.** Physical properties of Cu nanoparticles: A molecular dynamics study / H.H. Kart, H. Yildirim, S.O. Kart, T. Cagin. // Materials Chemistry and Physics. – 2014. – V. 147 – P. 204-212.
123. **Adda, Y.** La diffusion dans les solides / Y. Adda, J. Philibert – Paris: Press Universitaires de France. – 1966. – V. 2.

124. **Bonzel, H.P.** Surface diffusion tables / H.P. Bonzel // in: H. Mehrer (Ed.), Landolt-Börnstein Group III: Condensed Matter Volume 26 Diffusion in Solid Metals and Alloys. – Berlin: Springer, 1990.
125. **Meyer, A.** The measurement of self-diffusion coefficients in liquid metals with quasielastic neutron scattering / A. Meyer // EPJ Web of Conferences. – 2015. – V. 83. – P. 01002.
126. **Lewis, L.J.** Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters / L.J. Lewis, P. Jensen, J.-L. Barrat // Physical review B. – 1997. – V. 56. – N 4. – P.2248-2257.
127. **Song, P.** Experimental and Numerical Study of Nanoparticles for Potential Energy Applications / P. Song // A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at University of London, 2010. – 320 p.
128. **Гегузин, Я.Е.** Физика спекания / Я.Е. Гегузин – М.: Наука, 1984. – 312 с.
129. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник: в 3 т. / под ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996.
130. **Kuczynski, G.C.** Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles / G.C. Kuczynski Trans. AIME. – 1949. – V. 185. – P. 169-178.
131. **Missiaen, J.M.** Solid state spreading in the Cu/Cu system / J.M. Missiaen, R. Voytovych, B. Gilles, N. Eustathopoulos // Journ. of Materials Science. – 2005. – V 40. – № 9. – P. 2377-2381.
132. **Timoshenko, V.** Anisotropy of Wetting and Spreading in Binary Cu-Pb Metallic System: Experimental Facts and MD Modeling / V. Timoshenko, V. Bochenkov, V. Traskine, P. Protsenko // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2012. – V. 21(5). – P. 575-584.
133. **Timoshenko, V.** Adsorption Effect on Wetting in a Copper/Lead System / V. Timoshenko, V. Traskine, S. Zhevnenko, P. Protsenko // Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – V. 120(14). – P. 7662-7669.
134. **Сумм Б.Д.,** Физико-химические основы смачивания и растекания / Б.Д. Сумм, Ю.В. Горюнов. – М.: Химия. 1976. – 232 с.

135. **Samsonov, V.M.** On computer simulation of droplet spreading / V.M. Samsonov // Current opinion in colloid and interface science. – 2011. – V. 16. – P. 303-309.
136. **Luo, W.** Substrate effect on the melting temperature of gold nanoparticles / W. Luo, K. Su, Q. Liao, Q. Hu, M. Tia // Journal of Chemical Physics. – 2012. – V. 136. – P. 234704(1-6).
137. **Адам, Н.К.** Физика и химия поверхностей / Н.К. Адам – М.-Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1947. – С. 225.
138. **Мур, Д.** Основы и применение трибоники / Д. Мур – М.: Мир, 1978. – С. 19.
139. **Дерягин, Б.В.** / Б.В. Дерягин // Докл. АН СССР. – 1946. – Т. 51 – С. 357.
140. **Быховский, А.И.** Растекание / Быховский А.И. – Киев: Наукова думка, 1983. – С. 52.
141. **Samsonov, V.M.** Molecular dynamical simulation of structure formation after nanodroplet spreading over heterogeneous surfaces / V.M. Samsonov, V.V. Dronnikov, A.A. Volnukhina, S.D. Muravyev // Surface Science. – 2003. – V. 532-535. – P. 560-566.
142. **Зайдель, А.Н.** Техника и практика спектроскопии / А.Н. Зайдель, Г.В. Островская, Ю.И. Островский – М.: Наука, 1976. – 375 с.
143. **Burrell, C.F.** Two-Photon Absorption and Stimulated Raman Scattering on Excited Helium Atoms in a Plasma / C.F. Burrell, H.-J. Kunze // Phys. Rev. Lett. – 1972. – V. 29. – P. 1445.
144. **Иванов, А.П.** Оптика рассеивающих сред / А.П. Иванов – Минск: Наука и техника, 1969. – С. 56.
145. **Калинушкин, В.П.** / В.П. Калинушкин // Тр. ИОФАН СССР. – 1986. – Т. 4. – С. 3.
146. **Каплунов, И.А.** Измерение коэффициентов ослабления света кристаллами германия и парателлурита / И.А. Каплунов,

- А.И. Колесников, И.В. Талызин, Л.В. Седова, С.Л. Шайович // Оптический журнал. – 2005. – Т. 72. – С. 76-84.
147. **Самсонов, В.М.** Размерность подобия как характеристика рельефа твердой поверхности / В.М. Самсонов, И.А. Каплунов, И.В. Талызин, Е.В. Дьякова, Ю.В. Кузнецова // Поверхность. Рентгеновские, Синхротронные и Нейтронные Исследования. – 2017. – № 3. – С. 73–80.
148. **Федер, Е.** Фракталы. / Е. Федер – М.: Мир, 1991. – 254 с.
149. **Wenzel, R.N.** Resistance of solid surfaces to wetting by water / R.N. Wenzel. Ind. Eng. Chem. – 1936. – V. 28(8). – P. 988-994.
150. **Patankar, N.A.** Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces / N.A. Patankar // Langmuir. – 2004. – V. 20 (17). – P. 7097-7102.
151. **Самсонов, В.М.** К проблеме взаимосвязи между углом смачивания и коэффициентом шероховатости поверхности: смачиваемость кварца расплавом германия / В.М. Самсонов, И.А. Каплунов, А.М. Иванов, И.В. Талызин, С.А. Третьяков // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – № 3. – С. 315-323.
152. **Самсонов, В.М.** Влияние обработки поверхности кварца на ее смачивание расплавом германия / В.М. Самсонов, И.А. Каплунов, А.М. Иванов, И.В. Талызин, С.А. Третьяков, М.Ю. Пушкарь // Известия РАН. Серия физическая. – 2018. – Т. 82. № 7. – С. 159-162.
153. **Kaiser, N.** Wetting angle and surface tension of germanium melts on different substrate materials / N. Kaiser, A. Cröll, F.R. Szofran, S.D. Cobb, K.W. Benz // Journal of Crystal Growth. – 2001. – V. 231. – P. 448-457.