

На правах рукописи



Талызин Игорь Владимирович

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

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь – 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования “Тверской государственный университет” на кафедре общей физики.

Научный руководитель доктор физико-математических наук, профессор,
Заслуженный работник высшей школы
Самсонов Владимир Михайлович

Официальные оппоненты: **Полухин Валерий Анатольевич**,
доктор физико-математических наук,
Заслуженный деятель науки РФ,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии
Уральского отделения РАН, ведущий научный
сотрудник

Проценко Павел Валерьевич,
кандидат химических наук,
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
“Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова”, ведущий научный
сотрудник кафедры коллоидной химии
химического факультета

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
“Северо-Кавказский горно-металлургический
институт (государственный технологический
университет)”.

Защита состоится «3» апреля 2019 г. в 15.30 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО “Тверской
государственный университет” по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок,
35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО “Тверской
государственный университет” по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская,
16/31 и на сайте ТвГУ <http://dissertations.tversu.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.263.02,
кандидат химических наук, доцент

 Феофанова М.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Экспериментальные исследования наночастиц и наносистем, включая протекающие в них структурные превращения, индуцированные изменением температуры, как правило затруднительны и дорогостоящи, а прогностические возможности теоретических подходов к их изучению также являются ограниченными. Всё 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 и уточнения границ применимости понятий и концепций классической термодинамики 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 соответствующих процессов. Остаётся открытым и вопрос о том, в какой степени гистерезис плавления-кристаллизации может быть уменьшен или полностью устранён. С прикладной точки зрения, знание закономерностей плавления и кристаллизации наночастиц, включая их кинетические аспекты, необходимо для разработки научно обоснованных подходов нанотехнологии, связанных с получением и применением наночастиц, наноструктур и наноструктурированных материалов.

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 выступали мезоскопические металлические наночастицы, прежде всего – наночастицы переходных металлов: Ni, Co, Cu, Au, Ag. Кроме того, моделировались наночастицы Al и Pb. Выбор объектов 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 500 до нескольких сотен тысяч атомов. В отличие от малых металлических нанокластеров, содержащих до 100 атомов, применение к мезоскопическим наночастицам методов *ab initio* является затруднительным. В качестве дополнительных объектов исследования, выбранных для выяснения степени влияния природы химической связи на плавление и кристаллизацию наночастиц, выступали молекулярные (ленnard-джонсовские) наночастицы и наночастицы Si как пример ковалентной системы.

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. Вместе с тем, наносистемы не являлись основными объектами исследования в данной работе, и соответствующие результаты следует рассматривать как иллюстрации роли размерной зависимости температуры плавления.

Основным предметом исследования являлись размерные зависимости термодинамических характеристик наночастиц, включая кинетические аспекты этих зависимостей. Прежде всего, 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 кинетических закономерностей плавления и кристаллизации наночастиц, разработка и реализация термодинамического и кинетического подходов к нахождению температуры плавления и других термодинамических характеристик наночастиц в МД экспериментах.

Для достижения поставленной цели ставились следующие основные задачи исследования:

1. МД исследование размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, а также энтальпий фазовых переходов 1 рода в наночастицах с использованием двух альтернативных вариантов термодинамического похода: в условиях гистерезиса плавления-кристаллизации (динамический вариант) и путём релаксации наночастиц при фиксированных температурах (квазистатический вариант);
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 исследование поведения теплоёмкости наночастиц в окрестности температуры плавления;
4. Разработка и реализация кинетического 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 $T_m^{(eq)}$, как и T_m , уменьшается с ростом обратного радиуса частицы по линейному закону;
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;
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 существенного влияния на вид размерной зависимости температуры плавления: T_m линейно уменьшается с ростом обратного радиуса частицы как для металлических наночастиц, так и для молекулярных (Ag) 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 в МД экспериментах отрицательные значения теплоёмкости обнаружены лишь для очень малых нанокластеров Ag, содержащих 856 атомов. Экспериментально отрицательные теплоёмкости наблюдались только 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 такой корреляции подтверждена рассмотрением сегрегации в бинарных наночастицах, коалесценции нанок капель и спекания наночастиц, смачивания в твёрдом состоянии (СТС) на наномасштабах и деградации нанорельефа.

Теоретическая и практическая значимость работы. Кинетические аспекты плавления и кристаллизации наночастиц необходимо исследовать для понимания закономерностей и механизмов фазовых переходов в наночастицах, для обоснования применимости понятий термодинамической фазы и фазового перехода к наноразмерным объектам, а также 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 из 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 Тверском госуниверситете, а другая – LAMMPS – в известной национальной лаборатории США (Sandia National Laboratories). Кроме того, нами использовались два различных силовых поля, отвечающие ПСС и МПА, а также различные параметризации этих потенциалов. Основные результаты и выводы подтверждаются при использовании обоих альтернативных многочастичных потенциалов. 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 и 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 выполнения Госзадания

№ 3.5506.2017/БЧ и при поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00132 и № 18-43-690001).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех 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, 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. PV-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 года.
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 Школа 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 научные работы, из которых 9 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, включая 6 статей в изданиях, индексируемый WoS и Scopus.

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 гистерезис 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, вследствие явления СТС.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы задачи исследования, отмечены практическая значимость и научная новизна полученных результатов.

В **первой главе** рассмотрены основные экспериментальные и теоретические результаты, а также результаты компьютерного моделирования, связанные с размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации, т.е. с гистерезисом плавления-кристаллизации наночастиц. В завершающей части главы на основе проведённого анализа имеющихся публикаций сделаны выводы и поставлены основные задачи исследования.

Во **второй главе**, занимающей центральное место в данной работе, излагаются теоретические основы метода молекулярной динамики и результаты его применения к металлическим наночастицам. В частности, обсуждаются

многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия, используемые при моделировании металлических систем. Основное содержание данной главы связано с применением двух альтернативных вариантов термодинамического подхода к исследованию размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации. Динамический вариант отвечает равномерному нагреву наночастиц для определения температуры плавления T_m и равномерному охлаждению с определённой скоростью изменения температуры \dot{T} для нахождения температуры кристаллизации T_c , а квазистатический – релаксации наночастиц при фиксированных температурах.

Несмотря на ряд интересных теоретических концепций, а также результатов компьютерных экспериментов, закономерности и механизмы гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц остаются не вполне ясными. Наши результаты, представленные в данной работе, дают серьёзные основания для пересмотра ряда сделанных ранее выводов. В частности, любой гистерезис, включая гистерезис намагничивания и гистерезис смачивания, свидетельствует о неравновесном характере рассматриваемого процесса. Соответственно, температуры T_m и T_c , регистрируемые при нагревании и охлаждении наночастиц, нельзя рассматривать как равновесные. Первоначально в работе [1] 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. являлась равновесной температурой фазового перехода. Однако, с теоретической точки зрения [2], равновесная температура фазового перехода T_0 должна отвечать бесконечно протяжённой фазе. Кроме того, даже кристаллизация в объёмной фазе требует наличия некоторого переохлаждения, а плавление сопровождается некоторым перегревом кристалла, хотя в количественном отношении этот эффект менее существенен, чем эффект переохлаждения. Учитывая отмеченное выше, в нашей работе [3] мы пришли к выводу, что, температура плавления T_m и температура кристаллизации T_c зависят от скорости изменения температуры, но полностью гистерезис плавления-кристаллизации в компьютерных экспериментах, связанных с нагревом и охлаждением наночастиц, устранить невозможно.

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 [4] использовалось ступенчатое изменение температуры, т.е. температура изменялась скачкообразно на небольшую величину, затем частица релаксировала при постоянной температуре, а затем температура вновь изменялась скачком и т.д. Вместе с тем, легко показать, что средняя скорость изменения температуры и в этих компьютерных экспериментах составляла примерно 10^{12} K/c = 1 TK/c, т.е. была по обычным меркам очень высокой. В данной диссертационной работе исследовалось влияние скорости изменения температуры на гистерезис плавления-кристаллизации в наночастицах Ni, Au и Al. Первоначально эта задача решалась с использованием программы CSEG и

ПСС [5], а затем полученные результаты были подтверждены с использованием программы LAMMPS и МПА. При этом использовался тот же 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.

На рис. 1 представлены зависимости T_m и T_c для нанокластеров указанных металлов, полученные с использованием ПСС. Несмотря на ряд примечательных специфических особенностей, присущих нанокластерам различных металлов, рис. 1 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 ранее 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 уменьшается на порядок (до 10 К и менее) по сравнению с величиной $\Delta T \sim 100$ К.

Таким образом, наши последние МД результаты, включая зависимости T_m и T_c от скорости изменения температуры \dot{T} , свидетельствуют о том, что гистерезис плавления-кристаллизации определяется прежде всего неравновесными условиями нагрева и охлаждения наночастиц при их плавлении и кристаллизации, соответственно. Уменьшением $|\dot{T}|$ можно свести гистерезис до минимума, но не устранить его полностью. Аналогичные выводы делаются в работе [6]. Остаётся только не вполне ясным, почему заметный гистерезис плавления и кристаллизации наночастиц наблюдался и в прямых (лабораторных) экспериментах, где скорость изменения температуры была на много порядков меньше, т.е. составляла, очевидно, не более 1 К/с [7, 8]. Наиболее вероятной представляется систематическая ошибка, связанная с не вполне корректным определением температуры наночастиц при исследовании их плавления и кристаллизации.

Качественно, результаты, полученные с использованием программы LAMMPS и представленные на рис. 2, согласуются с результатами представленными на рис. 1, т.е. свидетельствуют о том, что 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. 2. 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 [9].

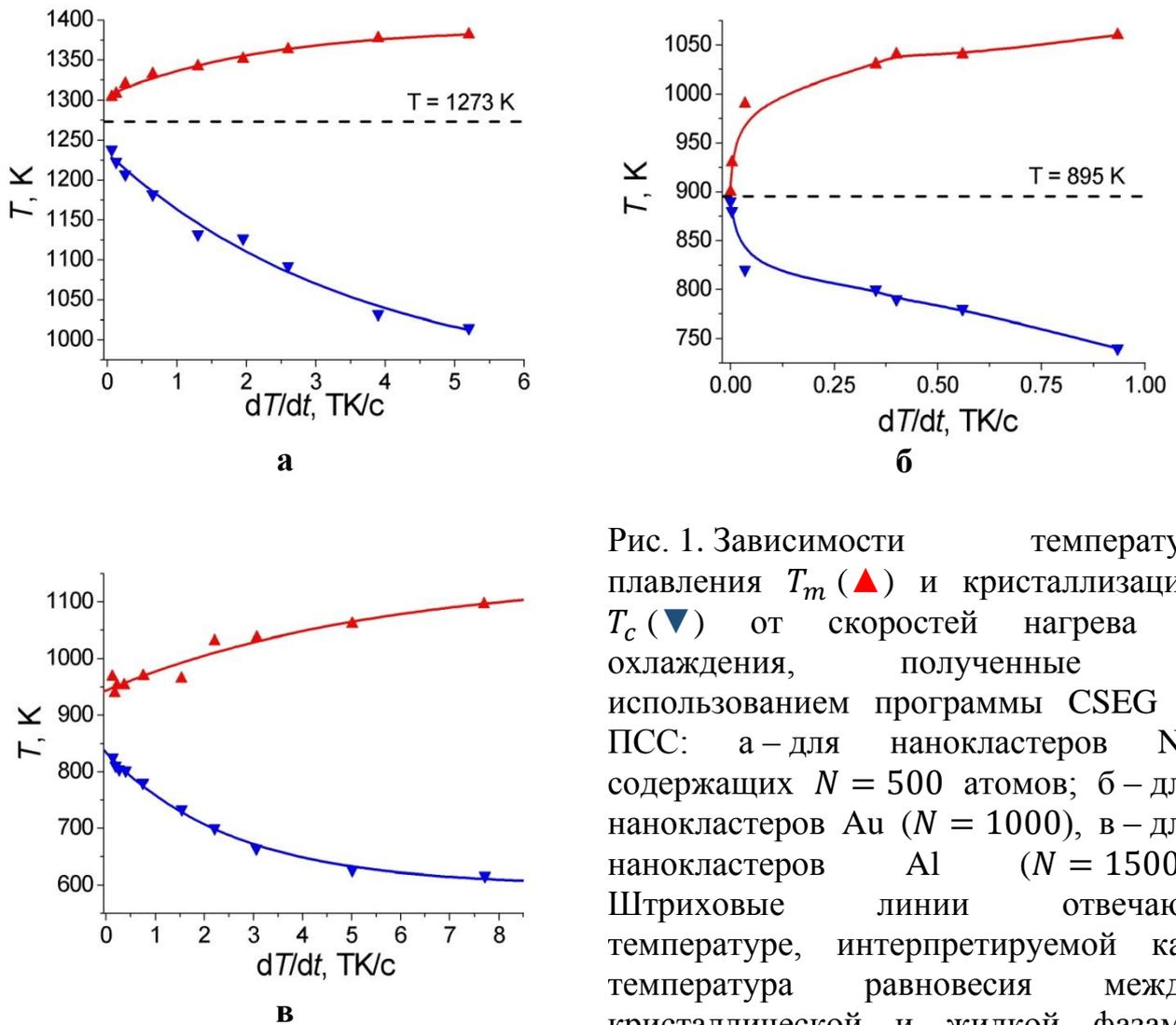


Рис. 1. Зависимости температур плавления T_m (\blacktriangle) и кристаллизации T_c (\blacktriangledown) от скоростей нагрева и охлаждения, полученные с использованием программы CSEG и ПСС: а – для нанокластеров Ni, содержащих $N = 500$ атомов; б – для нанокластеров Au ($N = 1000$), в – для нанокластеров Al ($N = 1500$). Штриховые линии отвечают температуре, интерпретируемой как температура равновесия между кристаллической и жидкой фазами $T_m = T_c = T_m^{(eq)}$.

На рис. 3 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. Лучшее согласие имеет место для температур плавления.

Вариант термодинамического подхода, называемый нами квазиравновесным (квазистатическим) и предусматривающий релаксацию моделируемых объектов при фиксированных температурах, позволяет варьировать необходимое время релаксации, т.е. обеспечить равновесное (или квазиравновесное) конечное состояние наночастиц. Для реализации данного подхода сферический фрагмент ГЦК-решётки подвергается релаксации в течение 1 - 100 нс, изменяя температуру с заранее заданным шагом δT (такое обозначение использовано для отличия обозначения температурного инкремента от величины гистерезиса плавления-кристаллизации ΔT_{mc}). Квазиравновесной температуре плавления $T_m^{(eq)}$ будет отвечать скачок на температурной зависимости удельной когезионной энергии $u = U/N$. При этом

в окрестности температуры плавления моделирование осуществлялось с меньшим шагом δT и с увеличением времени релаксации.

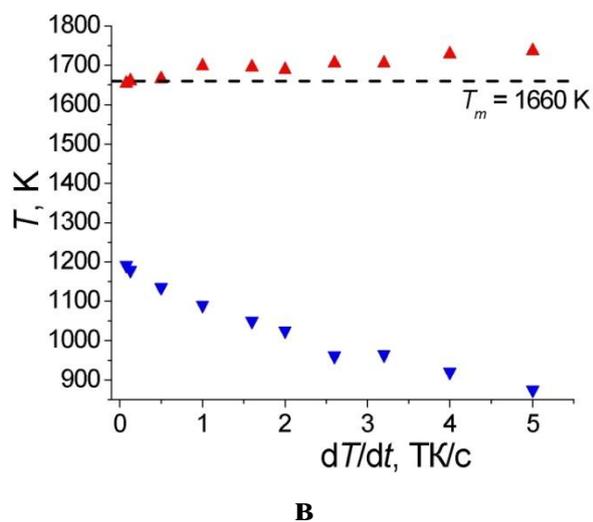
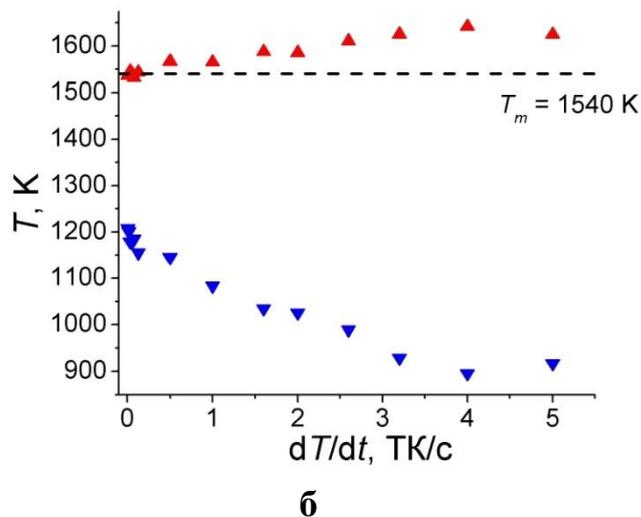
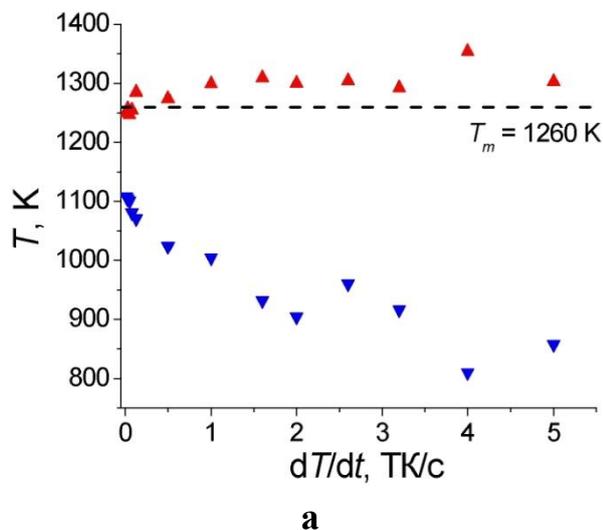


Рис. 2. Зависимости $T_m(\dot{T})$ (\blacktriangle) и $T_c(\dot{T})$ (\blacktriangledown) для наночастиц Ni, содержащих 531 (а), 5017 (б) и 50141 (в) атомов, полученные с использованием программы LAMMPS и МПА Штриховые линии отвечает равновесной температуре плавления $T_m^{(eq)}$ для наночастицы данного размера.

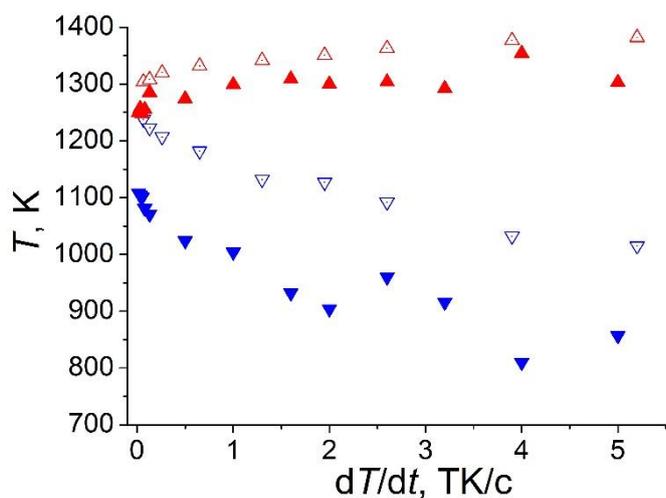


Рис. 3. Сравнение зависимостей $T_m(\dot{T})$ и $T_c(\dot{T})$ найденные с использованием ПСС и МПА для наночастиц никеля, содержащих 500 атомов. Точки \blacktriangle (ПСС) и \triangle (МПА) отвечают температуре плавления; точки \blacktriangledown (ПСС) и \triangledown (МПА) – температуре кристаллизации

На рис. 4 размерная зависимость равновесной температуры наночастиц золота, полученная в наших МД экспериментах с использованием программы LAMMPS и МПА, сравнивается с имеющимися экспериментальными данными. Видно, что наши МД результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, особенно для наночастиц радиуса $r_0 < 1,7$ нм.

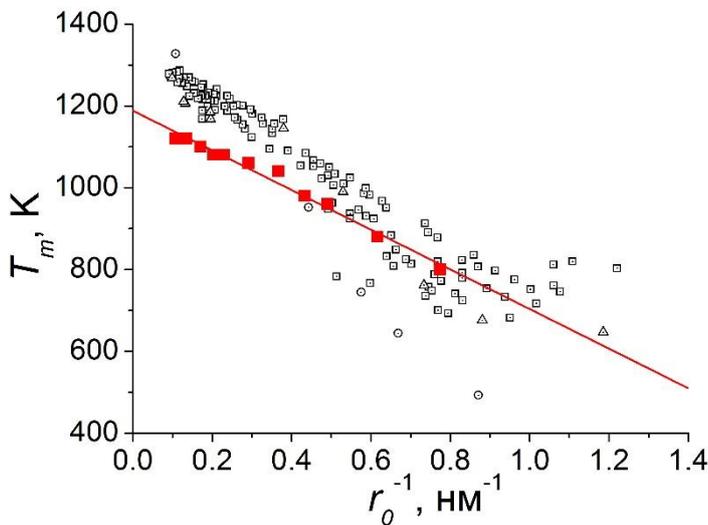


Рис. 4. Сравнение размерной зависимости равновесной температуры плавления наночастиц Au, найденной в наших МД экспериментах (сплошная линия и точки ■), с имеющимися экспериментальными данными: □ [10], ○ [11] и Δ [12].

Для наночастиц Ni экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления, очевидно, отсутствуют. На рис. 5 размерные зависимости температур плавления T_m и кристаллизации T_c , найденные нами в МД экспериментах при скоростях нагрева и охлаждения $\dot{T} = 0,14$ ТК/с сравниваются с зависимостью $T_m^{(eq)}(N^{-1/3})$, где N – число атомов, содержащихся в частице. Как и следовало ожидать, зависимость $T_m^{(eq)}(N^{-1/3})$ занимает промежуточное положение между зависимостями $T_m(N^{-1/3})$ и $T_c(N^{-1/3})$. Вместе с тем, все три зависимости являются линейными.

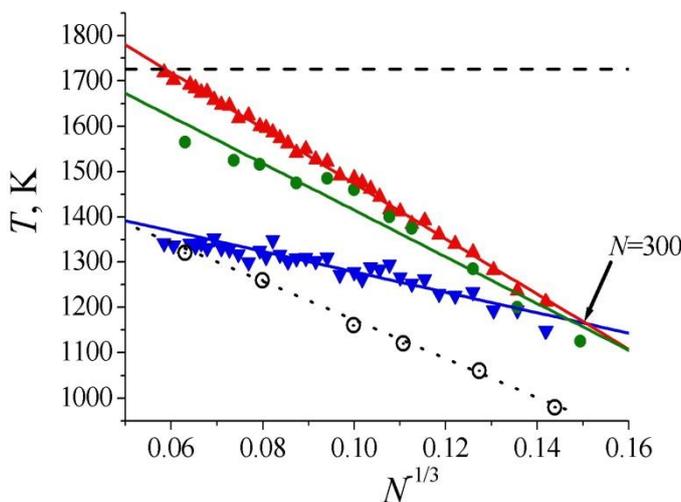


Рис. 5. Размерные зависимости температуры плавления T_m (▲), температуры кристаллизации T_c (▼) и равновесной температуры плавления $T_m^{(eq)}$ (●) для наночастиц Ni. Пунктирная линия представляет результаты МД моделирования других авторов [4]. Штриховая линия соответствует макроскопической температуре плавления $T_0 = 1728$ К [13].

Заметного отклонения от линейности не демонстрируют все размерные зависимости равновесных температур плавления $T_m^{(eq)}$ для наночастиц Co, Ni, Cu, Ag, Au и Pb, представленные на рис. 6.

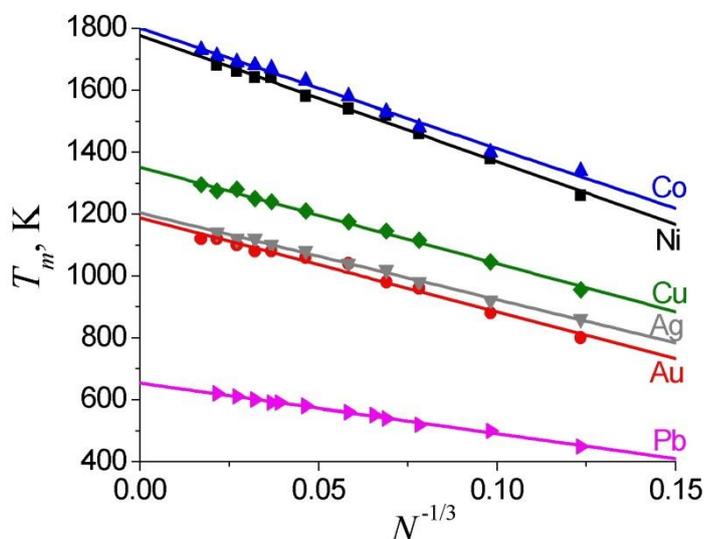


Рис. 6. Зависимости $T_m^{(eq)}$ от $N^{-1/3}$, полученные в результате МД моделирования наночастиц Co (\blacktriangle), Ni (\blacksquare), Cu (\blacklozenge), Ag (\blacktriangledown), Au (\bullet) и Pb (\blacktriangleright), содержащих от 531 до 200493 атомов. Программа LAMMPS, МПА.

На рис. 7 представлены 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 объёмной фазы Ni. Как видно из рисунка, все эти зависимости также линейны. Ранее вывод о линейности зависимости $\Delta H_m(N^{-1/3})$ для наночастиц Au и Cu был сделан в работе [14]. На рис. 8 показаны размерные зависимости энтальпий испарения и сублимации. Энтальпии фазовых переходов находились с использованием МД результатов для когезионной части внутренней энергии.

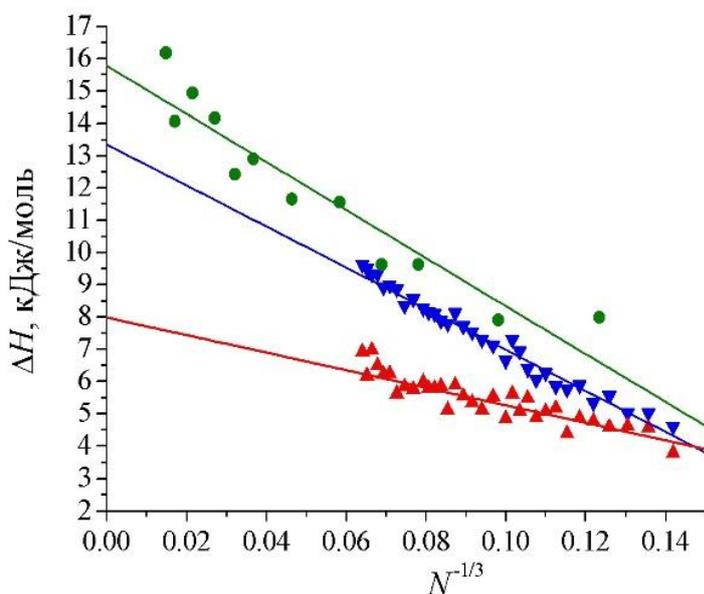


Рис. 7. Размерные зависимости энтальпии плавления ΔH_m (\blacktriangle), равновесной энтальпии плавления $\Delta H_m^{(eq)}$ (\bullet) и энтальпии кристаллизации ΔH_c (\blacktriangledown) для наночастиц Ni. Экспериментальное значение энтальпии плавления для объёмной фазы $\Delta H_m^{(0)} = 17,5$ кДж/моль.

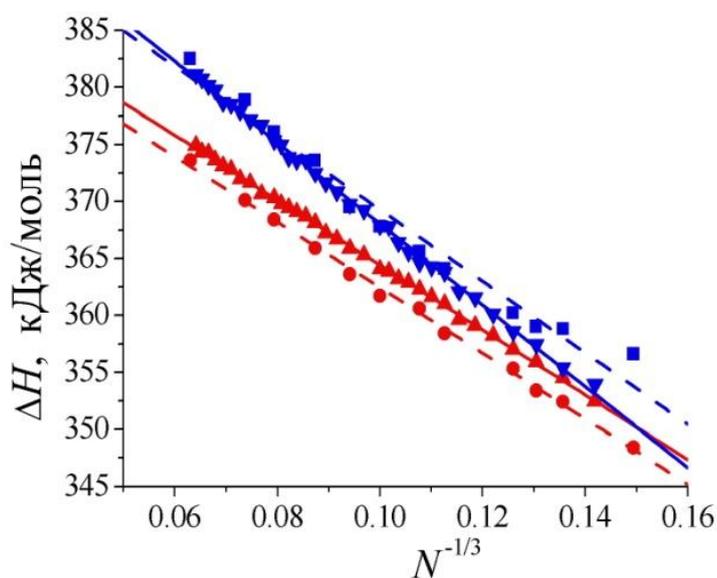


Рис. 8. Размерные зависимости теплот испарения ΔH_{ev} (\blacktriangle) и сублимации ΔH_{sub} (\blacktriangledown) при температурах плавления T_m и кристаллизации T_c , соответственно, а также равновесных теплот $\Delta H_{ev}^{(eq)}$ (\bullet) и $\Delta H_{sub}^{(eq)}$ (\blacksquare) для наночастиц Ni при $T = T_m^{(eq)}$. Экспериментальные значения энтальпий испарения и сублимации для объёмной фазы равны $\Delta H_{ev}^{(0)} = 398,4$ кДж/моль и $\Delta H_{sub}^{(0)} = 415,9$ кДж/моль, соответственно.

Помимо размерных зависимостей температур и энтальпий фазовых переходов исследовалось поведение теплоёмкости металлических наночастиц в окрестности температуры плавления и было обнаружено, что при сверхбыстром подводе тепла теплоёмкость металлических наночастиц может принимать отрицательные значения. На рис. 9 этот вывод подтверждается МД результатами для наночастиц Ag. В этих МД экспериментах малые порции тепла подводились к наночастицам, после чего они адиабатически релаксировали в течение заданного времени релаксации.

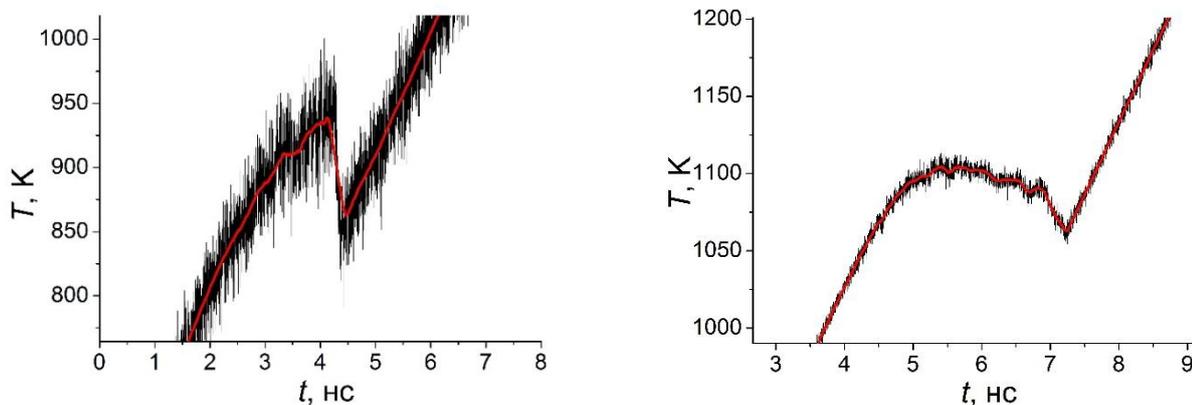


Рис. 9. Изменение температуры вблизи точки плавления для наночастиц Ag, состоящих из 1055 (слева) и 50141 (справа) атомов. Релаксация в течении 1000 МД шагов (1 пс) осуществлялась на каждом из 10000 выбранных уровней энергии.

В третьей главе на примере наночастиц никеля рассмотрен подход к оценке коэффициента самодиффузии в металлических наночастицах и его последующему применению для изучения размерной зависимости температуры плавления. Для МД моделирования самодиффузии в металлических наночастицах мы использовали компьютерную программу LAMMPS и МПА с параметризацией [9]. Коэффициенты самодиффузии D при различных

температурах находились с использованием формулы Эйнштейна $\langle(\Delta\vec{r})^2\rangle = 6Dt$ для среднего квадрата смещения атомов $\langle(\Delta\vec{r})^2\rangle$, где t – время наблюдения. На рис. 10 температурная зависимость коэффициента самодиффузии представлена как функция $\lg(D)$ от $\Delta T = T - T_m$. На этом рисунке десятичные логарифмы выбраны для того, чтобы было удобнее судить о порядке величины D , который очень сильно изменяется с изменением температуры. МД результаты представлены точками, а экспериментальные данные для коэффициента самодиффузии D в объёмных фазах в твёрдом (кривая 1) и жидком (кривая 3) состояниях, а также для коэффициента поверхностной самодиффузии (кривая 2) – линиями на этом же рисунке. 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. 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 предэкспоненциального фактора D_0 и энергии активации диффузии E , фигурирующих в известном соотношении

$$D = D_0 \exp(-E/RT), \quad (1)$$

которое применяют как к объёмной фазе, так и поверхности. Для твёрдого состояния эти значения взяты из [15], для поверхности Ni из [16] а для расплава Ni из [17].

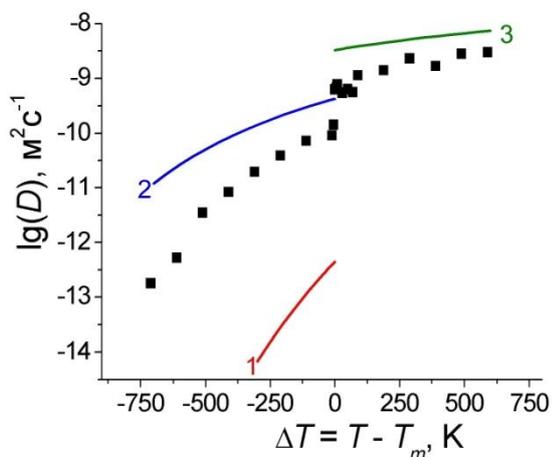


Рис. 10. Зависимость $\lg(D)$ от $\Delta T = T - T_m$. Кривая 1 соответствует объёмной твёрдой фазе Ni, кривая 2 – поверхности твёрдого Ni, кривая 3 – жидкой объёмной фазе Ni, ■ – результатам нашего МД моделирования наночастиц ($N=1500$).

В соответствии с уравнением (1), $\ln(D) = \ln(D_0) - (E/R)T^{-1}$, т.е. зависимость $\ln(D)$ от обратной температуры T^{-1} представлена на рис. 11, позволяет определить параметры D_0 и E . Видно, что для $\Delta T < 0$ и $\Delta T > 0$ зависимость линейна, и эта линейность подтверждает адекватность формулы (1) для наночастиц. При этом имеет место выраженный разрыв (скачок) при $T^{-1} = 0,0007$ К⁻¹, что соответствует $\Delta T = 0$, т.е. $T = T_m$.

В четвёртой главе проанализированы корреляции между температурой плавления наночастиц и закономерностями некоторых явлений в наночастицах и наносистемах, включая систему из двух наночастиц одинакового размера. Было установлено, что температуре плавления наночастиц соответствует резкий рост коэффициента сжатия χ , определяемого как $\chi = 1 - r_{AB}/r_{AB}^{(0)}$, где r_{AB} –

текущее расстояние между центрами масс наночастиц, $r_{AB}^{(0)}$ – начальное значение r_{AB} , отвечающее началу контакта между частицами.

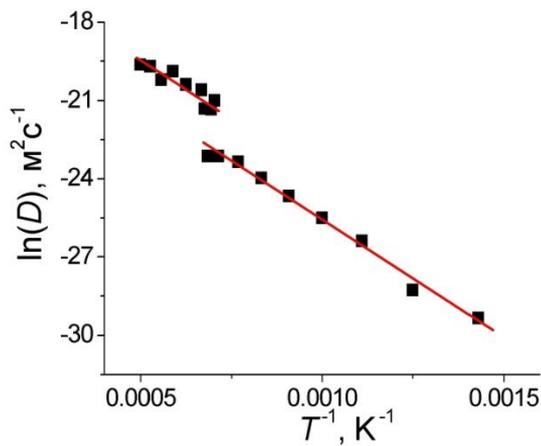


Рис. 11. МД зависимость $\ln(D)$ от T^{-1} для частиц Ni, содержащих 1500 атомов

На рис. 12 этот результат иллюстрируется на примере наночастиц Au: именно температуре плавления, найденной с учётом размерного эффекта, отвечает резкий рост величины χ , что позволяет разграничить процесс спекания твёрдых наночастиц ($T < T_m$) и процесс их коалесценции ($T > T_m$).

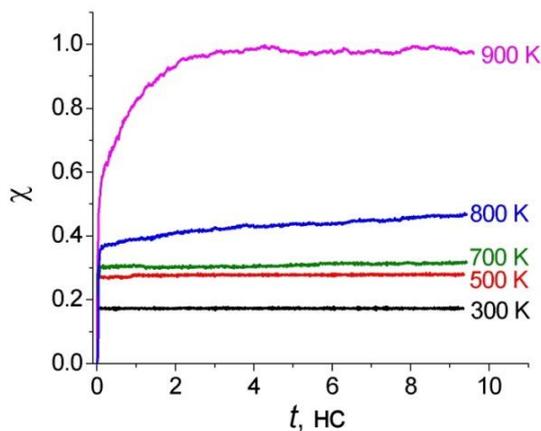


Рис. 12. Кинетические зависимости для коэффициента сжатия χ в изотермическом процессе слияния двух наночастиц Au, состоящих из 1000 атомов каждая. Температура плавления наночастиц такого размера $T_m^{(eq)} = 880$ К.

Ещё одно явление, имеющее непосредственное отношение к температуре плавления наночастиц – явление сегрегации в бинарных наночастицах. Поскольку проблема фазовой диаграммы для бинарных наночастиц далека ещё до своего решения, мы выдвинули гипотезу о том, что об агрегатном состоянии бинарной наночастицы можно судить по температурам плавления однокомпонентных наночастиц того же размера: при температурах, меньших минимальной из двух температур плавления, бинарная частица должна находиться в твёрдом состоянии, а при температурах, больших максимальной температуры плавления компонентов, – в жидком. Эта гипотеза подтверждается как структурным анализом МД конфигураций, так и величиной поверхностной сегрегации. Во втором случае, т.е. при температурах, превышающих температуру плавления однокомпонентных наночастиц того же размера, величина поверхностной сегрегации резко уменьшается. Температура плавления соответствует также разграничению между растеканием нанок капель по твёрдой поверхности и явлением СТС. Нами было показано, что переход к твёрдому состоянию ($T < T_m$) на порядок увеличивает характерное время

растекания металлических наночастиц по металлическим поверхностям, в том числе – характерное время растекания наночастиц свинца. В этой же главе выдвинута и обоснована гипотеза о том, что для наночастиц, находящихся на подложке, СТС может приводить к занижению экспериментально регистрируемых температур плавления по сравнению с температурами плавления свободных наночастиц.

Особое внимание в главе 4 уделено проблеме деградации нанорельефа, который, в отличие от микрорельефа, должен сглаживаться вследствие явления СТС. Для проверки гипотезы о роли СТС в деградации нанорельефа нами моделировалась эволюция наноразмерного 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. Температура плавления для свободных сферических наночастиц Си того же размера, отвечающих тому же значению $N = 2876$ ($N^{-1/3} = 0,0703$), равна $T_m^{(eq)} = 1130 \text{ К}$. На рис. 13 показаны мгновенные снимки МД конфигураций, отвечающих начальному моменту времени и моменту времени 1 нс от начала растекания. Видно, что при $T = 600 \text{ К}$ ($T_m^{(eq)} - T = 530 \text{ К}$) 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 $T = 900 \text{ К}$ ($T_m^{(eq)} - T = 230 \text{ К}$), т.е. при приближении к $T_m^{(eq)}$, выступ той же начальной формы быстро оплывает и его конфигурация спустя 1 нс приближается по форме к той же конечной конфигурации, что и конфигурация, отвечающая первоначально сферической твёрдой частице Си, растекающейся 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 $T_m^{(eq)}$, и, тем более, температуры плавления объёмного металла T_0 , первоначальная форма и размеры конического выступа остаются достаточно стабильными.

Рис. 14 иллюстрирует эволюцию углубления конической формы с теми же начальными геометрическими параметрами, что и у рассмотренного выше выступа. Видно, что при $T = 1000 \text{ К}$ ($T_m^{(eq)} - T = 130 \text{ К}$) форма углубления сглаживается, но понижение температуры до $T = 500 \text{ К}$ приводит к стабилизации исходной формы углубления: оно сохраняет исходную коническую форму. Таким образом, МД эксперименты подтвердили предположение о том, что эффект деградации выступа должен быть более выраженным, чем эффект деградации углубления той же формы и того же исходного размера. Причина заключается в том, что последний случай не связан непосредственно с реальным наноразмерным объектом и его температурой плавления.

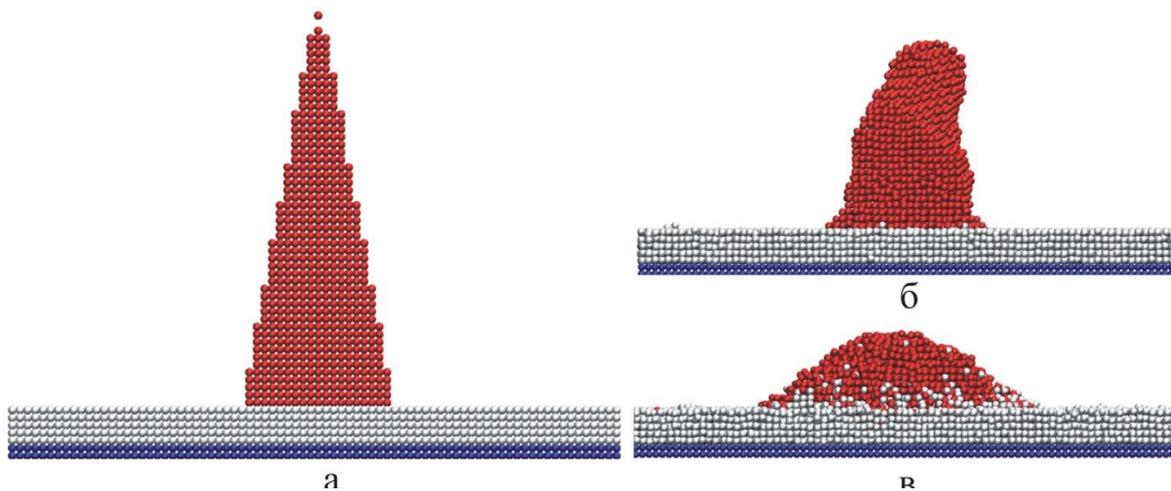


Рис. 13. Эволюция конического выступа Cu диаметром основания 1,8 нм и высотой 10,8 нм на поверхности Cu: а – начальная конфигурация, б – конфигурация спустя 1 нс при $T = 600$ К ($T_m^{(eq)} - T = 530$ К), в – спустя 1 нс при $T = 900$ К ($T_m^{(eq)} - T = 230$ К).

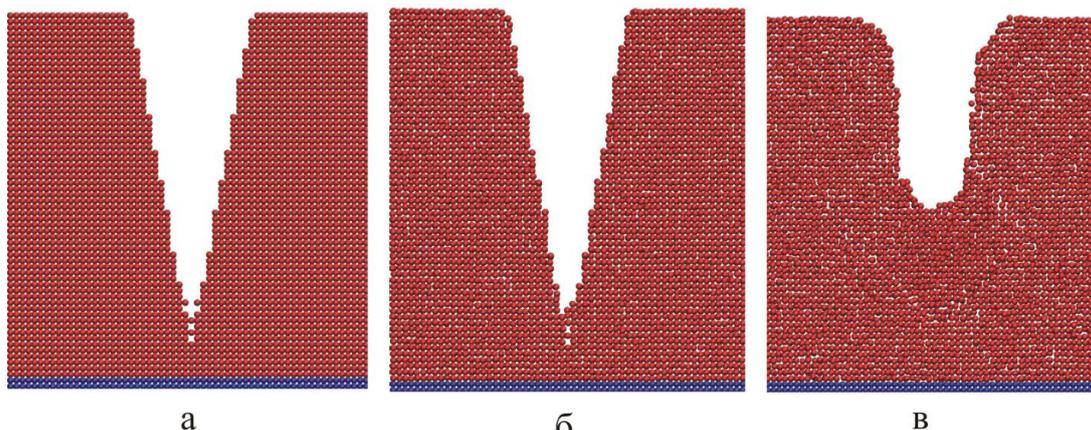


Рис. 14. Эволюция конического углубления диаметром 1,8 нм и глубиной 10,8 нм на поверхности Cu: а – начальная конфигурация, б – конфигурация спустя 1 нс при $T = 500$ К ($T_m^{(eq)} - T = 630$ К), в – спустя 1 нс при $T = 1000$ К ($T_m^{(eq)} - T = 130$ К).

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, СТС на наноразмерных масштабах, деградацию нанорельефа.

9. Изучены закономерности деградации наноразмерного конического выступа и конического углубления. Показано, что явление СТС, 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 вследствие СТС является более выраженным, чем эффект залечивания углубления той же формы и тех же размеров.

Цитированная литература

1. **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.

2. **Ландау, Л.Д.** Теоретическая физика. Т. 5. Статистическая физика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц – М.: Наука, 1976. – Ч. 1. – 583 с.

3. **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.

4. **Qi, Y.** Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115. – P. 385-394.
5. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48. – N 1. – P. 22–33.
6. **Chamati, H.** Crystallization of nickel nanoclusters by molecular dynamics / H. Chamati, K. Gaminchev // *Journal of Physics: Conference Series.* – 2012. – V. 398. – P. 012042.
7. **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.
8. **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.
9. **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.
10. **Buffat, Ph.** Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J.P. Borel // *Phys. Rev. A.* – 1976. – V. 13. – N 6. – P. 2287–2297.
11. **Castro, T.** Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters / T Castro., R. Reifengerger // *Physical Review B.* – 1990. – V. 42. – N 13.
12. **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. – N. 10.
13. Физические величины. Справочник / И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов (ред.) // М.: “Энергоатомиздат”, 1991. – 1232 с.
14. **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.
15. **Adda, Y.** La diffusion dans les solides / Y Adda., J Philibert. // Paris: Press Universitaires de France. – 1966. – V. 2.
16. **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.
17. **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.

Публикации по теме диссертации

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК России.

1. **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.
2. **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.

3. **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.
4. **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.
5. **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, – N 2, – P. 1207-1217.
6. **Самсонов, В.М.** Сравнительный анализ размерной зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц серебра: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, И.В. Талызин, В.В. Кулагин, С.А. Васильев, А.Г. Бембель, А.Ю. Картошкин, Д.Н. Соколов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2018. № 12. С. 65-69.
7. **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.
8. **Талызин, И.В.** Молекулярно-динамическое исследование размерной зависимости температуры плавления наночастиц кремния / И.В. Талызин, М.В. Самсонов, С.А. Васильев, М.Ю. Пушкарь, В.В. Дронников, В.М. Самсонов // *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. – 2018. – Вып. 10. – С. 618-627.
9. **Бембель, А.Г.** Смачивание в твердом состоянии и динамика нанорельефа твердой поверхности/ А.Г. Бембель, И.В. Талызин, В.М. Самсонов// *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. – 2018. – Вып. 10. – С. 83-92.

Статьи по материалам конференций

1. **Самсонов, В.М.** О природе гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, Ю.А. Рыжков // *Труды международного междисциплинарного симпозиума “Физика поверхностных явлений межфазных границ и фазовые переходы”* 16-21 сентября 2015 г., Нальчик–Ростов-на-Дону–Грозный–пос.Южный. Вып. 5. – С. 215-218.
2. **Талызин, И.В.** Метод быстрой калориметрии в компьютерных экспериментах на металлических наночастицах / И.В. Талызин, А.Г. Бембель,

В.М. Самсонов // VI Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник научных трудов. Тверь, Тверской государственный университет, 30 мая – 3 июня 2016 г. – С. 263-264.

3. **Самсонов, В.М.** Методы термического анализа и калориметрии в атомистическом моделировании фазовых превращений в наночастицах / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, И.В. Талызин, С.А. Васильев // International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016) (September 16-23, 2016, St. Petersburg, Russia): Proceedings – St. Petersburg, SPbPU Publisher. – 2016. – V. II. – P. 272-275.

4. **Samsonov, V.M.** Structural transitions in metal nanoparticles in the course of melting and crystallization hysteresis: molecular dynamics simulation / V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, I.V. Talyzin, A.G. Bembel // Proceedings of The Ninth International Conference on Material Technologies and Modeling MMT-2016, Ariel University, Israel. – P. 4-66-4-76

5 **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое моделирование растекания твердых металлических наночастиц / В.М. Самсонов, И.В. Попов, А.В. Чирков, И.В. Талызин, А.Г. Бембель // Физика и технология наноматериалов и структур: сборник научных статей 3-й Международной научно-практической конференции (23-25 мая 2017 года); Юго-Зап. гос. ун-т., в 2-х томах, Курск: ЗАО “Университетская книга”. – 2017. – Т. 2. – С. 138-141.

6. **Самсонов, В.М.** Зависимость температур плавления и кристаллизации от размера и формы наночастиц / Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Талызин И.В., Кулагин В.В., Васильев С.А., Бембель А.Г., Картошкин А.Ю., Соколов Д.Н. // 20-й Международный симпозиум “Упорядочение в минералах и сплавах” ОМА-20, Ростов-на-Дону – пос. Южный (п. “Южный”), 10-15 сентября 2017 г., Труды симпозиума. Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. – 2017. – Вып. 20. – Т. 1. – С. 199-201.

7. **Дьякова, Е.В.** Сравнительное молекулярно-динамическое моделирование плавления 0D и 1D металлических наноструктур / Е.В. Дьякова, И.В. Талызин // VIII Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика”: Сборник научных трудов /под ред. Орлова Ю.Д. – Тверь, Тверской государственный университет. – 2018. – С. 125-126.

8. **Картошкин, А.Ю.** Атомистическое моделирование сегрегации в бинарных металлических наночастицах / А.Ю. Картошкин, И.В. Талызин, В.М. Самсонов // VIII Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика”: Сборник научных трудов /под ред. Орлова Ю.Д. – Тверь, Тверской государственный университет. – 2018. – С. 155-156.

9. **Самсонов, В.М.** Смачивание в твердом состоянии: атомистическое моделирование и диффузионный подход / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, И.В. Талызин, 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. 322-323.

10. **Талызин, И.В.** Термодинамический и кинетический подходы к размерной зависимости температуры плавления / 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. 361-362.

11. **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.

12. **Самсонов, В.М.** Комплексный подход к атомистическому моделированию размерных зависимостей температуры и теплоты плавления наночастиц кобальта: молекулярная динамика и Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, И.В. Талызин, Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, С.А. Васильев, А.Ю. Колосов. // 21 Международный междисциплинарный симпозиум “Упорядочение в минералах и сплавах”. ОМА-21, Ростов-на-Дону – пос.Шепси, 9-14 сентября 2018 г. Труды симпозиума. – Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. – 2018 г. – Вып. 21. – Т. 1. – С. 123-127.

13. **Бембель, А.Г.** Смачивание в твёрдом состоянии в наносистемах Cu/Cu и Pb/Cu / А.Г. Бембель, И.В. Талызин, В.М. Самсонов // 21 Международный междисциплинарный симпозиум “Упорядочение в минералах и сплавах”. ОМА-21, Ростов-на-Дону – пос.Шепси, 9-14 сентября 2018 г. Труды симпозиума. – Ростов-на-Дону, Фонд науки и образования. – 2018 г. – Вып. 21. – Т. 1. – С. 128-132.