

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования “Тверской государственный университет”

на правах рукописи

Романов Александр Андреевич

**ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В
НАНОЧАСТИЦАХ Pt, Pd И Pt-Pd: МОЛЕКУЛЯРНО-
ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук,
профессор Самсонов В.М.

Тверь 2022 г.

Оглавление

Перечень использованных в работе сокращений	4
Введение.....	5
Глава 1. Наночастицы платиновых металлов: структура, свойства, применение	16
1.1 Общая характеристика платиновых металлов и наночастиц платиновых металлов	16
1.2 Области применения наночастиц Pt, Pd и других платиновых металлов	18
1.3 Размерные зависимости термодинамических характеристик наночастиц Pt и Pd: эксперимент, теория, атомистическое моделирование	22
1.4 Бинарные наночастицы Pt-Pd: структура, свойства, применение	28
1.5 Поверхностная сегрегация в бинарных наночастицах: экспериментальные и теоретические данные	33
1.6 Выводы к главе 1	40
Глава 2. Алгоритмы, компьютерные программы и силовые поля, используемые при молекулярно-динамическом моделировании наночастиц Pt, Pd и Pt-Pd	43
2.1 Алгоритм изотермической молекулярной динамики.....	43
2.2 Многочастичные потенциалы.....	47
2.3 О компьютерных программах, использованных для молекулярно- динамического моделирования	50
2.4 Нахождение функций погружения для Pt и Pd	51
2.5 Апробирование функций погружения для Pt и Pd	57
2.5.1 Оценка упругих постоянных	57
2.5.2 Молекулярно-динамическое моделирование объемных фаз Pt и Pd	58
2.6 Основные результаты и выводы к главе 2.....	65
Глава 3. Атомистическое моделирование однокомпонентных наночастиц Pt и Pd	67
3.1 Методы и подходы к нахождению температур и теплот плавления и кристаллизации	67
3.2 Анализ структурных характеристик наночастиц	76

3.3 Сравнительное исследование размерных зависимостей температур плавления и затвердевания наночастиц Pt и Pd с использованием потенциала сильной связи и метода погружного атома	84
3.4 Размерные зависимости энтальпий плавления и кристаллизации	96
3.5 Размерная зависимость температуры плавления и закономерности процессов в металлических наночастицах и наносистемах	102
3.6 Основные результаты и выводы к главе 3.....	104
Глава 4. Молекулярно-динамическое моделирование бинарных наночастиц Pt-Pd	107
4.1 Вводные замечания	107
4.2 Молекулярно-динамическое моделирование сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd	108
4.3 Метод термодинамического моделирования сегрегации в бинарных наночастицах	118
4.4 Прогнозирование поверхностной сегрегации в наночастицах Pt-Pd с использованием термодинамического моделирования	123
4.5 Обсуждение результатов атомистического и термодинамического моделирования поверхностной сегрегации.....	126
4.6 Поверхностная сегрегация и проблема стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро-оболочка	135
4.7 Основные результаты и выводы к главе 4.....	142
Основные результаты и выводы	144
Приложение	146
Коэффициенты атомных волновых функций Рутхама-Хартли-Фока, использованные в наших расчетах функций погружения.	146
Список литературы	150

Перечень использованных в работе сокращений

МД – молекулярная динамика

НЧ – наночастица

МПА – метод погруженного атома

ПСС – потенциал сильной связи

МПГ – металлы платиновой группы

ГЦК – гранецентрированная кубическая структура

ГПУ – гексагональная плотноупакованная структура

ОЦК – объёмно-центрированная кубическая структура

УФ – ультрафиолетовый

LAMMPS - Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator
(Крупномасштабный атомно-молекулярный массивно-параллельный симулятор)

ТЕМ – transmission electron microscopy (просвечивающая электронная микроскопия)

Введение

Актуальность темы диссертационной работы. С научной точки зрения актуальность темы диссертации обуславливается тем, что имеющиеся в литературе экспериментальные данные по размерным зависимостям температуры плавления, энтальпии плавления и других термодинамических характеристик относятся лишь к наночастицам легкоплавких металлов (висмут, свинец) и относительно легкоплавких металлов (металлы подгруппы меди). Экспериментальные данные по температурам плавления наночастиц Pt и Pd в литературе практически отсутствуют. Это делает актуальным исследование структурных превращений в наночастицах Pt и Pd, связанных с их плавлением и затвердеванием, а также размерных зависимостей температур плавления и других термодинамических характеристик наночастиц этих металлов с использованием компьютерного моделирования. Первопринципное моделирование не позволяет исследовать кинетику процессов, в том числе процессов плавления и кристаллизации, а атомистическое моделирование по методу Монте-Карло не позволяет воспроизвести исследуемые процессы в режиме реального времени. С этой точки зрения, наиболее адекватным методом является метод атомистического молекулярно-динамического (МД) моделирования, необходимым условием осуществления которого является наличие апробированных многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия. Для металлических систем наиболее часто применяются потенциалы, отвечающие методу погружённого атома (МПА). Однако для Pt и Pd имеющиеся МПА параметризации являются менее апробированными и менее достоверными, чем для других ГЦК-металлов. В частности, нами было установлено, что достаточно широко применяющиеся МПА-параметризации, предложенные Жоу и соавторами [1] неадекватно предсказывают для Pd более высокую температуру плавления, чем для Pt. Это ставит под сомнение и все другие результаты, полученные для Pt и Pd с использованием этих параметризаций и функций погружения. Учитывая это, мы рассчитали и

апробировали функции погружения для Pt и Pd, следуя базовому алгоритму МПА, разработанному Доу и Баскесом. Затем найденные нами функции погружения применялись наряду с другими МПА – параметризациями для МД моделирования как однокомпонентных наночастиц Pt и Pd, так и бинарных наносплавов Pt-Pd. Для бинарных наночастиц (наносплавов) Pt-Pd не только экспериментальные данные, но и имеющиеся теоретические результаты являются ещё более ограниченными и противоречивыми. В частности, это касается сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd.

С точки зрения возможных практических применений как размерные зависимости температур плавления наночастиц Pt и Pd, так и закономерности поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd, а также стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt представляют интерес ввиду широкого применения наночастиц Pt и Pd, а также наносплавов Pt-Pd в катализе и других областях нанотехнологий. В частности, размерная зависимость температуры плавления наночастиц определяет размерную зависимость каталитической энергии активации (catalytic activation energy [2]). Кроме того от температуры плавления наночастиц существенно зависят закономерности и механизмы процессов спекания наночастиц [3, 4]. Процесс спекания целенаправленно применяется в порошковой металлургии. Вместе с тем, спекание нанокатализаторов рассматривается как одна из причин их деградации, т.е. потери или снижения каталитической активности [5].

Степень разработанности темы диссертации. К настоящему времени подготовлено и защищено несколько кандидатских диссертаций, посвящённых молекулярно-динамическому моделированию металлических наночастиц [6-9]. Однако результаты МД моделирования относятся в основном к наночастицам металлов подгруппы меди и, прежде всего, к наночастицам золота. Термодинамические и структурные свойства нанокластеров Pt и Pd моделировались в кандидатской диссертации И.С. Замулина [10]. В частности, были найдены размерные зависимости

температуры плавления наночастиц Pd и Pt. Однако в [10] использовались только потенциал сильной связи (ПСС) и программа, разработанная Р. Майером (Германия). В данном же исследовании размерные зависимости температур плавления Pt и Pd изучались с использованием альтернативных силовых полей и двух различных компьютерных программ: разработанной нашей исследовательской группой и известной открытой программы LAMMPS, разработанной и апробированной исследователями из Sandia National Laboratories (USA). Структурные превращения в бинарных наночастицах Pt-Pd, а также стабильность различных структурных модификаций наночастиц Pt-Pd изучались в работе Ю.Я. Гафнера и соавторов [11], а также в работе [12]. Однако закономерности и механизмы поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd ранее детально не исследовались с использованием атомистического и термодинамического моделирования.

Цель и задачи диссертационной работы.

Целью данной диссертационной работы являлось выяснение закономерностей и механизмов структурных превращений в однокомпонентных наночастицах Pt и Pd, а также в бинарных наночастицах Pt-Pd с использованием атомистического МД моделирования. Применительно к однокомпонентным наночастицам имеются в виду процессы плавления и затвердевания наночастиц, а применительно к бинарным наночастицам Pt-Pd – процессы сегрегации их компонентов. МД моделирование бинарных наночастиц было дополнено применением термодинамическим моделированием, основывающимся на решении уравнения Батлера.

Основные задачи исследования:

1. Расчет функций погружения для Pt и Pd в рамках алгоритма МПА, предложенного Доу и Баскесом [13, 14]; верификация найденных функций погружения через расчеты термодинамических, структурных и упругих характеристик объёмных фаз Pt и Pd;

2. Разработка и реализация алгоритмов нахождения температур плавления и затвердевания, энтальпий плавления и кристаллизации по результатам МД моделирования наночастиц Pt и Pd;

3. Нахождение размерных зависимостей температур плавления и затвердевания наночастиц Pt и Pd с использованием двух различных типов потенциалов межатомного взаимодействия: ПСС и различных параметризаций, отвечающих МПА;

4. Нахождение и анализ размерных зависимостей энтальпий плавления и кристаллизаций наночастиц Pt и Pd;

5. Прогнозирование поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd с использованием атомистического МД моделирования;

6. Разработка и реализация алгоритмов термодинамического моделирования поверхностной сегрегации в наночастицах Pt-Pd с использованием подхода, основывающегося на решении уравнения Батлера. Сравнение результатов атомистического и термодинамического моделирования, а также результатов, отвечающих различным приближениям термодинамического моделирования;

7. Выявление корреляций между спонтанной поверхностной сегрегацией в бинарных наночастицах Pt-Pd и стабильностью/нестабильностью наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt с использованием результатов атомистического и термодинамического моделирования;

Научная новизна подходов и полученных результатов.

1. Впервые для повышения достоверности результатов МД моделирования размерных зависимостей температуры и энтальпии плавления наночастиц Pt и Pd, а также закономерностей сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd были использованы два различных силовых поля (ПСС и МПА), а также две независимо разработанных компьютерных программы: программы, разработанной под руководством научного руководителя и известной открытой программы LAMMPS (Sandia National

Laboratories, USA), позволяющей осуществлять параллельные вычисления, что существенно повышает производительность компьютерных расчётов.

2. Также впервые в МД экспериментах температуры плавления наночастиц Pt и Pd регистрировались не только по скачку на температурной зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии, но и по резкому спаду до нуля степени кристалличности. В диссертационной работе [9] данный альтернативный подход был впервые применен к наночастицам металлов подгруппы Cu. Размерные зависимости температур и энтальпий плавления наночастиц Pt и Pd находились ранее в МД экспериментах [10], но с использованием только ПСС;

3. В рамках базового алгоритма МПА рассчитаны и апробированы функции погружения для Pt и Pd. В ходе численных расчётов локальной электронной плотности в объемных фазах Pt и Pd было учтено более 2000 атомов в окрестности выбранной точки. Обычно в работах по МД моделированию металлических систем авторы используют готовые, предложенные ранее МПА параметризации, не предпринимая попыток их верификации и уточнения. В отличие от параметризаций Жоу и соавторов [1], рассчитанные нами функции погружения адекватно воспроизводят соотношение между температурами плавления Pt и Pd;

4. Впервые для обработки результатов МД экспериментов предложен и реализован на примере наночастиц Pt и Pd новый алгоритм нахождения энтальпий плавления и кристаллизации для случая, когда форма петель гистерезиса плавления-кристаллизации заметно отличается от параллелограмма. В отличие от диссертации И. С. Замулина [10], полученные нами зависимости ΔH_m от r_0^{-1} являются линейными;

5. В отличие от диссертационной работы [10] мы находили и анализировали не температуру кристаллизации T_c , регистрация которой затруднительна, поскольку она отвечает полному переходу наночастицы в кристаллическое состояние, а температуру затвердевания T_f , отвечающую

появлению в охлаждаемой нанокляпле первых устойчивых кристаллических включений;

6. Впервые МД моделирование сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd дополнено применением термодинамического моделирования, основывающегося на решении уравнения Батлера. Результаты атомистического моделирования с использованием МПА-потенциалов и результаты термодинамического моделирования хорошо согласуются друг с другом, предсказывая поверхностную сегрегацию Pd, что согласуется также с имеющимися экспериментальными данными и результатами первопринципного моделирования [12], которые свидетельствуют о диффузии атомов Pd к поверхности бинарных наночастиц Pt-Pd. Сделан вывод о неадекватности теоретической модели [15] и МД результатов [16] демонстрирующих возможность кроссовера от поверхностной сегрегации Pd к поверхностной сегрегации Pt;

7. Впервые на примере альтернативных наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt в МД экспериментах подтверждена выдвинутая ранее научным руководителем гипотеза [17, 18] о взаимосвязи между более высокой стабильностью одной из двух альтернативных структур A@B и B@A со спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов бинарных наночастиц A-B.

Теоретическая и практическая значимость результатов.

Поскольку Pt и Pd характеризуются достаточно высокими температурами плавления, экспериментальные данные по размерным зависимостям свойств соответствующих наночастиц в литературе практически отсутствуют, что делает особо значимыми результаты атомистического моделирования, которые уже были востребованы нашей научной группой при исследовании закономерностей и механизмов процессов коалесценции и спекания [3], в том числе спекания наночастиц Pt и Pd [4]. Кроме того, как размерные зависимости температур плавления однокомпонентных наночастицах Pt и Pd, так и закономерности и механизмы

поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd представляют интерес с точки зрения разработки нанокатализаторов на основе Pt и Pd. Результаты, полученные автором, могут также открыть новые области применения наночастиц Pt, Pd и Pt-Pd.

Достоверность и обоснованность результатов подтверждается следующими характерными особенностями проведенных исследований:

1. Для МД моделирования применялись два различных типа силовых полей (ПСС и МПА), а также две независимо разработанных компьютерных программы;

2. Рассчитанные нами функции погружения Pt и Pd были тщательно апробированы на свойствах объёмных фаз Pt и Pd перед тем, как применяться для МД моделирования однокомпонентных наночастиц Pt и Pd, а также бинарных наночастиц Pt-Pd;

3. Размерные зависимости температур плавления наночастиц Pt и Pd сравнивались с результатами МД моделирования наночастиц Pt и Pd, полученными ранее в диссертации [10] с использованием ПСС, но другой, независимо разработанной компьютерной программы. Линейная зависимость T_m от r_0^{-1} согласуется с экспериментальными данными и результатами атомистического моделирования наночастиц других металлов, в том числе наночастиц Au;

4. МД результаты, свидетельствующие о сегрегации атомов Pd к поверхности бинарных наночастиц Pt-Pd согласуются, с имеющимися экспериментальными данными;

5. Более высокая стабильность наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd по сравнению с Pd@Pt согласуется с выдвинутой научным руководителем и подтверждённой ранее гипотезой о взаимосвязи стабильности одной из альтернативных наноструктур A@B и B@A со спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов в бинарных наночастицах A-B, а также с имеющимися экспериментальными данными [19].

Личный вклад автора.

Все основные результаты диссертационной работы, отражённые в диссертации и автореферате, получены при активном непосредственном участии автора. В частности, им осуществлялось МД моделирование однокомпонентных наночастиц Pt и Pd, а также бинарных наночастиц Pt-Pd с последующей обработкой результатов моделирования и подготовкой статей по результатам исследований. Атомистическое моделирование процессов коалесценции и спекания осуществлялось в основном другими соавторами работ [3] и [4]. Однако закономерности и механизмы процессов коалесценции и спекания не фигурируют в основных результатах и положениях, выносимые на защиту, поскольку автора данной диссертации эти процессы интересовали лишь как иллюстрация роли температуры плавления и её размерной зависимости в закономерностях и механизмах процессов, протекающих в наносистемах, состоящих из двух и более наночастиц. Детальное рассмотрение процессов в наносистемах выходит за рамки данной работы. Термодинамическое моделирование поверхностной сегрегации осуществлялось совместно со студентом магистратуры А. Ю. Картошкиным.

Научные положения, выносимые на защиту.

1. Результаты молекулярно-динамического моделирования, полученные как с использованием потенциала сильной связи (потенциала Гупты), так и метода погруженного атома, свидетельствует о том, что температуры плавления и затвердевания, а также энтальпии плавления мезоскопических наночастиц Pt и Pd, содержащих от 500 до 100000 атомов, уменьшается с ростом их обратного радиуса по линейному закону.

2. Как молекулярно динамическое, так и термодинамическое моделирование, основывающееся на решении уравнения Батлера, предсказывают поверхностную сегрегацию Pd в бинарных наночастицах Pt-Pd, т. е. поверхностную сегрегацию компонента, характеризующегося меньшими значениями как поверхностной энергии, так и энергии связи. Поверхностная сегрегация Pd, количественно охарактеризована

зависимостями мольной доли данного компонента в поверхностном слое наночастиц Pt-Pd от среднего значения мольной доли Pd в наночастице, характеризующий ее состав.

3. В соответствии с результатами атомистического и термодинамического моделирования, поверхностная сегрегация Pd в бинарных наночастицах Pt-Pd уменьшается с ростом температуры, что согласуется с теоретическими результатами и экспериментальными данными для наносплавов других металлов, бинарных металлических пленок и поверхностей объёмных сплавов.

4. Термодинамическое моделирование предсказывает эффект уменьшения поверхностная сегрегация Pd с уменьшением размера наночастиц Pt-Pd. Причиной уменьшения поверхностной сегрегации Pd с уменьшением размера наночастиц, является «эффект истощения» («depletion effect»), т.е. уменьшение содержания сегрегирующего компонента в центральной области (ядре) наночастицы по мере диффузии атомов Pd к поверхности бинарных наночастиц Pt-Pd. Соответственно, данный размерный эффект проявляется только в модели ограниченного источника сегрегирующего компонента, наиболее адекватной наноразмерным объектам, и не проявляется при переходе к модели неограниченного источника сегрегирующего компонента, более адекватной поверхности объёмного сплава.

5. В соответствии с результатами атомистического моделирования наноструктуры Pt@Pd с оболочкой из атомов Pd являются более стабильными, чем наноструктуры Pd@Pt с оболочкой из атомов Pt, что подтверждает гипотезу о более высокой стабильности наноструктуры, оболочка которой отвечает компоненту спонтанно сегрегирующему к поверхности бинарных наночастиц с исходным однородным распределением компонентов.

Апробация результатов исследования. Исследования по теме работы выполнялись в рамках государственного задания № 0817-2020-0007.

Основные результаты работы докладывались на следующих всероссийских и международных конференциях: IX Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2019), XII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 2022), Всероссийский симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 2022).

Основное содержание работы представлено в 7 работах, включая 5 статьях, опубликованных в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах данных WoS и Scopus.

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

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

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

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

Структура и объём работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 171 страницы основного текста, 57 рисунков, 9 таблиц, одно приложение, список литературы из 195 наименований.

Благодарности. Автор выражает признательность своему научному руководителю В.М. Самсонову, а также И.В. Талызину, С. А. Васильеву и В.В. Пуйтову, с участием которых был выполнен ряд исследований по теме диссертации, а также А. Ю. Картошкину, совместно с которым рассчитывались функции погружения для Pt и Pd и осуществлялось термодинамическое моделирование поверхностной сегрегации. Кроме того, автор и его научный руководитель выражают признательность Дж. Каптаю (Венгрия) за ценные консультации и справочные данные, связанные с применением метода термодинамического моделирования.

Глава 1. Наночастицы платиновых металлов: структура, свойства, применение

1.1 Общая характеристика платиновых металлов и наночастиц платиновых металлов

Свойства металлических наночастиц (НЧ) зависят от их размера, формы и структуры [20]. Соответственно, каталитические [21, 22], оптические [23], магнитные [24, 25], термодинамические [26, 27] и другие свойства НЧ могут быть существенно отрегулированы с учетом множества потенциальных применений в различных областях нанотехнологий. Например, НЧ металлов успешно применяются в биотехнологии, медицине и сельском хозяйстве [27- 29]. Кроме того, металлические НЧ вызывают интерес как структурные элементы сложных архитектур, включая наноструктурированные материалы, а спекание металлических нанопорошков широко используется для изготовления наноструктурированных металлов и некоторых узлов микроустройств [3]. Также стоит отметить, что развитие нанонауки выходит за рамки однокомпонентных НЧ, т.е. большой интерес представляют также бинарные и многокомпонентные НЧ (наносплавы). Их свойства можно дополнительно настраивать, варьируя состав, а также локальную, мезоскопическую и интегральную структуру [30, 31]. В частности, биметаллические конструкции ядро-оболочка привлекают внимание многих экспериментаторов и теоретиков [18, 31]. Среди материалов на основе металлов НЧ оксидов металлов также находят множество применений в промышленности, медицине и сельском хозяйстве. Например, НЧ диоксида титана, оксида железа и оксида меди обладают антимикробной активностью [32]. Интересно также, что НЧ оксида железа ниже критического размера 11 нм демонстрируют суперпарамагнитный характер с нулевой коэрцитивной силой [33-35]. НЧ ферритов некоторых металлов также ведут себя как наноразмерные суперпарамагнетики [36, 37].

Шесть металлов платиновой группы (МПП): рутений (Ru), родий (Rh), палладий (Pd), осмий (Os), иридий (Ir) и платина (Pt) – относятся к переходным металлам d-блока, групп от 8-й до 10-ой и периодами от 5-го до 7-го в периодической таблице элементов. Ru и Os имеют гексагональную плотноупакованную (ГПУ) структуру, в то время как другие имеют гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру. Эти элементы демонстрируют относительно сходные физические и химические свойства, такие как высокая температура плавления и высокая устойчивость к кислотам и основаниям. Также платиновые металлы обладают рекордно большой среди всех веществ плотностью.

НЧ данных металлов также имеют уникальные физико-химические свойства по сравнению с соответствующими объемными фазами: более высокие каталитические свойства, электропроводность, магнитные и оптические свойства, коррозионную стойкость. Платиновые металлы хорошо известны как вещества, способные к катализу в большом количестве реакций, происходящих на активных центрах, располагающихся как на поверхности металла в органических соединениях, так и в виде некоторых металлических структур, входящих в состав гетерогенных катализаторов [38]. В наноразмерном состоянии материалы могут проявлять свойства, которыми не обладает объемный материал, поэтому наночастицы способны катализировать те реакции, которые в обычных условиях были бы невозможны.

Помимо этого, выявляются новые свойства благодаря термодинамически нестабильным / метастабильным фазам наночастиц. Например, хотя объемная фаза Ru имеет только ГПУ структуру во всем диапазоне температур, новая ГЦК структура Ru показала превосходную окислительную активность по сравнению с обычными ГПУ структурами Ru [39-41].

Наночастицы металлов платиновой группы демонстрируют выраженные явления оптического поглощения, по-видимому, вследствие

когерентных колебаний электронов зоны проводимости в резонансе с электромагнитным УФ-видимым светом, известным как поверхностный плазменный резонанс [43–45]. Действие этих электронов проводимости регулирует физические и химические свойства металлических наночастиц, и понимание явлений оптического поглощения может дать ценную информацию о потенциальных применениях металлических наночастиц. Например, наночастицы серебра и золота диаметром 10 нм демонстрировали устойчивые пики поглощения с центрами около 415 и 520 нм соответственно. Однако имеющие результаты, связанные с оптическими спектрами поглощения наночастиц Pt, остаются неоднозначными. Ранее сообщалось, что наночастицы Pt в водном растворе имеют спектры поглощения, которые растянуты по всей области УФ-излучения [46]. Также сообщалось, что химически или электрохимически синтезированные наночастицы Pt демонстрировали единственный нестационарный пик поглощения в области УФ-спектра [42,47]. Сообщалось также о наночастицах Pt с двумя нестационарными пиками поглощения при 220 и 260 нм в области УФ-спектра [48–54]. Однако при увеличении времени индукции поглощение обоих пиков полностью исчезло, и в области видимого спектра появился новый пик поглощения при длине волны равной примерно 500 нм [55–57].

1.2 Области применения наночастиц Pt, Pd и других платиновых металлов

В наноразмерном состоянии частицы МПГ имеют большую площадь поверхности и высокую поверхностную реактивность. Каталитическая активность НЧ зависит от их размера, формы, структуры и других свойств, которые зависят от размера. Согласно [2] приведенная энергия каталитической активации $E_c/E_c^{(\infty)}$ должна быть равна приведенной температуре плавления НЧ $T_m/T_m^{(\infty)}$, где $E_c^{(\infty)}$ значение E_c для соответствующей объемной фазы, T_m – температура плавления наночастиц

данного размера, а $T_m^{(\infty)}$ — температура плавления объёмной фазы. Это одна из причин, по которой в последнее десятилетие особое внимание уделяется получению и свойствам наночастиц МПГ и наноструктурированных материалов на их основе [58-62].

Нанокатализаторы на основе МПГ оказались отличным выбором для преобразования и дезактивации широкого спектра распространенных загрязнителей окружающей среды таких как хлорорганические пестициды и хлорированные органические соединения. Регулярно сообщается о некоторых новых применениях новых типов катализаторов. В качестве примера можно отметить высокостабильный Pt-монолитный катализатор гидрирования растительного масла [63]. Основным потребителем МПГ является автомобильная промышленность. МПГ, такие как Pt, Rh и Pd, используются в качестве катализаторов в автомобильной промышленности для снижения уровня несгоревших углеводородов, окиси углерода (CO) и оксида азота, присутствующих в выхлопных газах. Обычно типичный автомобильный конвертер содержит 0,04% Pd, 0,005–0,007% и 0,08% Pt и Rh [64]. Иридий стал новым участником в этой области применения. Типичным примером является использование в двигателях прямого впрыска иридийсодержащих каталитических нейтрализаторов компанией Mitsubishi из Японии [65].

Типичным примером является также восстановление оксидов азота до азота, используемого в автомобильных выхлопных системах для снижения выбросов от бензиновых двигателей с высоким расходом топлива. Существует огромное количество сообщений об использовании родия, так как он является наиболее эффективным элементом в превращении оксидов азота в азот [66, 67].

Еще один пример отвечает очистке воды. Оксианионы такие, как BrO_3^- , ClO_3^- , NO_3^- , ClO_4^- , токсичны и широко распространены в питьевой воде. Эти оксианионы происходят как из антропогенных, так и из природных источников. Кроме того, они также производятся во время процессов очистки

воды, таких как озонирование, обессоливание, электрохимическая обработка и хлорирование [68-71]. Эти ионы оказывают мутагенное и канцерогенное действие, вызывают эндокринные нарушения [72, 73]. Ионный обмен и обратный осмос не могут полностью разложить эти оксианионы [73, 74]. Таким образом, было бы предпочтительно применять технологии разрушительной очистки на основе нанокатализаторов для обеспечения устойчивых процессов очистки питьевой воды [75]. Гетерогенный катализ на основе Pd привлек большое внимание в качестве потенциального решения для восстановления этих оксианионов и других сильно окисленных загрязнений, таких как галогенированные и нитроорганические соединения [76].

Микробное загрязнение и рост микроорганизмов на поверхностях представляют опасность для здоровья человека. Химические вещества, используемые для борьбы с микробами, такие как моющие средства, спирты и хлор, очень агрессивны и, следовательно, не являются экологически чистыми, кроме того, они неэффективны для длительной дезинфекции. Стали использоваться добавления к SnO_2 и TiO_2 наночастиц Pd для микробной инактивации кишечной палочки [77].

Нанокатализаторы на основе МПП широко используются органической химии, в том числе для окисления окиси углерода в водных растворах, гидрирования алкенов в органических или двухфазных растворах и гидросилилировании из олефинов в органических растворах [83]. Нанокатализаторы на основе МПП применяются в синтезе наночастиц на носителе и их использовании в качестве катализаторов при частичном гидрировании нитроаренов до арилгидроксиламинов [78]. Частицы были приготовлены восстановлением H_2PtCl_6 с помощью NaBH_4 в присутствии углеродного носителя. Гидрирование нескольких замещенных нитроаренов проводили в мягких условиях (10,15 °C, 1 бар H_2), чтобы способствовать образованию гидроксиламинов, показывая превосходную активность и селективность в этом превращении. Pd, нанесенный на C, также успешно

использовался в качестве катализаторов для превращения нитробензолов во вторичные амины.

Добавки рутения заметно повышают твердость, прочность и коррозионную стойкость различных сплавов. Рутений и его сплавы находят применение в качестве жаропрочных конструкционных материалов в аэрокосмической технике, и по прочности превосходят лучшие сплавы молибдена и вольфрама (имея преимущество также в высокой стойкости к окислению).

В электронике наночастицы рутения в сплаве с платиной используются для изготовления чрезвычайно износостойких электрических контактов. Диоксид рутения и рутенаты висмута используются в тонкоплёночных резисторах. Платиновые наночастицы могут быть использованы для легирования материалов оксида цинка (ZnO) для улучшения их проводимости. ZnO имеет несколько характеристик, которые позволяют использовать его в нескольких новых устройствах, таких как светоизлучающие сборки и солнечные элементы [79]. Однако поскольку ZnO имеет несколько более низкую проводимость, чем оксид металла и сплава индия-олова (ITO), он может быть легирован и гибридизован с металлическими наночастицами, такими как платина, для улучшения его проводимости [80]. Способ сделать это состоит в том, чтобы синтезировать НЧ ZnO с использованием восстановления метанолом и включать 0,25 ат.% наночастиц платины [81]. Это повышает электрические свойства пленок ZnO, сохраняя при этом его коэффициент пропускания для применения в прозрачных проводящих оксидах [81].

Отметим некоторые другие медицинские применения. Pt также оказывает слабое токсическое воздействие на клетки человека и используется для терапии рака [83, 58, 59]. С помощью наночастиц ядро-оболочка можно добиться избирательного воздействия на опухолевые клетки. Более детально свойства и применение бинарных наночастиц Pt-Pd обсуждается в п. 1.4.

1.3 Размерные зависимости термодинамических характеристик наночастиц Pt и Pd: эксперимент, теория, атомистическое моделирование

Фазовые переходы отвечают, прежде всего, изменениям в структуре системы. Базовое определение фазовых переходов первого и второго рода связано со скачкообразными изменениями термодинамических характеристик вещества. Вместе с тем, находят дальнейшее развития концепция поверхностного плавления [84] и непрерывного плавления [85], отвечающие отказу от представлений о скачкообразном изменении свойств при фазовом переходе. В частности, применительно к наночастицам, концепция поверхностного плавления обсуждалась в диссертации [9].

Основной фундаментальный подход к термодинамике наноразмерных объектов, был заложен еще Дж. В. Гиббсом [86] и развит позднее Р. Толменом [87] и его последователями. Он сводится к проблеме размерной зависимости поверхностного натяжения и других поверхностных характеристик [88]. Однако, размерные зависимости других физических характеристик, например, температуры плавления, представляют не меньший интерес, и эти размерные зависимости могут быть предсказаны даже без учета размерных зависимостей поверхностных характеристик. В частности, это касается известной формулы Томсона

$$\lambda_m \frac{T_m^{(\infty)} - T_m}{T_m^{(\infty)}} = \frac{2\gamma_{sl}}{r_0} v_s, \quad (1.1)$$

описывающей размерную зависимость температуры плавления T_m малых частиц. Здесь $T_m^{(\infty)}$ – макроскопическая температура фазового перехода первого рода, r_0 – радиус частицы, λ_m – макроскопическая теплота плавления, γ_{sl} – межфазное натяжение на границе между кристаллом и собственным расплавом, v_s – удельный объем твердой фазы. Следует отметить, что хотя в (1.1) фигурирует межфазное натяжение γ_{sl} , эта формула отвечает системе «частица-пар», а межфазное натяжение появляется в ее

правой части как следствие использования модели жидкой оболочки (liquid-skin melting model) [89-90].

Некоторые авторы полагают, что формула (1.1) была получена В. Томсоном в 1871 г. [91]. На самом же деле, как отмечается в [27] эта формула, которую также называют формулой Гибса-Томсона, была выведена в 1920 г. Ф. Мейснером [92]. Формула (1.1) предсказывает уменьшение температуры плавления наночастиц с уменьшением их обратного радиуса r_0^{-1} по линейному закону. Более строгое рассмотрение [93] предсказывает нелинейность зависимости $T_m(r_0^{-1})$. Однако, как будет отмечено ниже, имеющиеся экспериментальные данные и результаты компьютерного моделирования подтверждают линейную зависимость T_m от r_0^{-1} или $N^{-1/3}$ (N – число атомов, содержащихся в наночастице).

Поскольку формула (1.1) получена в рамках равновесной термодинамики, то, на первый взгляд, она должна описывать как размерную зависимость температуры плавления, так и размерную зависимость температуры кристаллизации. Иными словами, температура плавления T_m должна, с этой точки зрения, совпадать с температурой кристаллизации T_c , т. е. соответствовать равновесной температуре фазового перехода первого рода для наночастицы данного размера. Однако отмеченные выше модельные допущения приводят к тому, что формула (1.1) более адекватна именно температуре плавления. В частности, согласно [94], модель жидкой оболочки оправдывается тем, что плавление частицы должно начинаться с ее поверхности. Причиной этого является то обстоятельство, что поверхностное натяжение расплава всегда меньше поверхностного натяжения твердого тела. Напротив, кристаллизация может начинаться в любой области нанокapли, в том числе в ее центре.

Ранее предпринимались попытки термодинамического вывода аналогов формулы Томсона, но для температуры кристаллизации T_c [95-96]. Однако имеется мнение, что кристаллизация нанокapель является более сложным явлением, чем плавление наночастиц, т. е. кинетическим явлением

которое даже в принципе не описывается равновесной термодинамикой. Во всяком случае, как будет отмечено ниже, экспериментальных работ, посвященных исследованию кристаллизации малых объектов и работ, связанных с компьютерным моделированием этого явления, гораздо меньше. Фактически они являются единичными. В теоретическом плане ряд интересных теоретических результатов и идей в этой области принадлежит В.П. Скрипову и В.П. Коверде [97]. Схематично результаты В.П. Скрипова и В.П. Коверды представлены на рис. 1. Согласно рис. 1, температура плавления T_m убывает с ростом обратного радиуса r_0^{-1} по закону, близкому к линейному, но, все же, не вполне линейному (T_e – гипотетическая температура равновесия между фазами, одна из которых отвечает малому объекту).

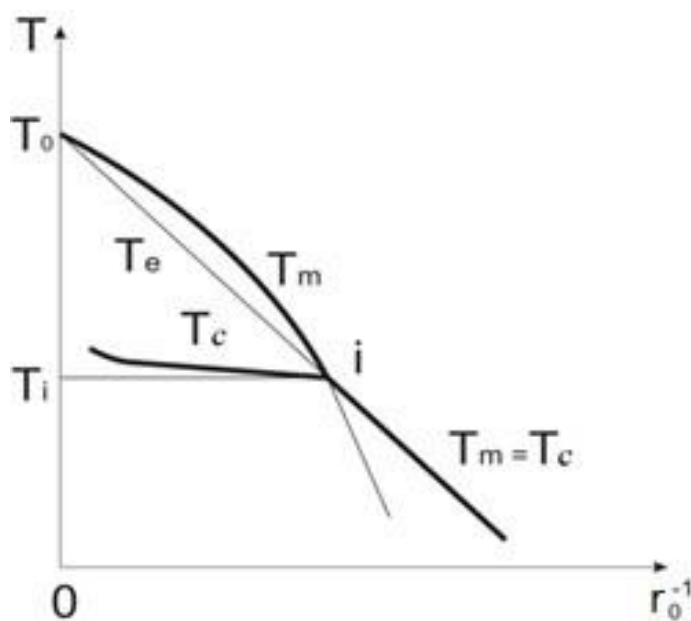


Рис. 1. Схематичное представление результатов термодинамической теории Скрипова и Коверды.

Далее в [97] отмечается, что зависимость температуры кристаллизации T_c от размера объекта должна быть гораздо более слабой, чем размерная зависимость температуры плавления. В [97] это заключение объясняется тем, что размерная зависимость температуры кристаллизации – эффект не

термодинамический, а кинетический. Как видно из рисунка, кривая плавления $T_m(r_0)$ и кривая кристаллизации $T_c(r_0)$ сливаются в некоторой характерной точке i (ей отвечают характерный радиус r_i и характерная температура T_i). С точки зрения макроскопической теории фазовых переходов, при $r_0 \rightarrow \infty$ кривые плавления и кристаллизации должны пересекаться в одной точке, отвечающей макроскопической температуре фазового перехода первого рода T_0 . Иными словами, предсказание еще одной точки пересечения кривых плавления и кристаллизации – результат нетривиальный и, на первый взгляд, неожиданный. В [96] представлена и оценка величины характерного радиуса: $r_i = (0,8 - 1,0)$ нм. Удивительно, но как предсказание пересечения кривых плавления и кристаллизации, так и величина r_i , согласуются с имеющимися немногочисленными результатами лабораторных и компьютерных экспериментов, в том числе наших компьютерных экспериментов. Напротив, предсказание слияния кривых плавления и кристаллизации при $r_0 < r_i$ (на рис. 1 – это прямолинейный отрезок, расположенный на прямой $T_e(r_0^{-1})$) вызывает вполне резонные сомнения: в соответствии с нашими компьютерными экспериментами, для столь малых частиц идентификация фазового состояния и надежное фиксирование фазового перехода становятся невозможными.

В близких по содержанию работах [98, 99] с использованием МД моделирования изучались размерные зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц Pt и Pd. С этой целью для МД моделирования использовался ПСС с параметризацией, предложенной Клери и Розато [100]. Моделирование осуществлялось с использованием алгоритма скоростей Верле с временным шагом 2 фс. В процессе моделирования температура системы T ступенчато изменялось в среднем на 50К, и при фиксированном значении T наночастицы выдерживались (отжигались) в течение 0,5 нс. Как и в более ранней работе по МД моделированию металлических наночастиц [101], температуры плавления и кристаллизации находились по скачкам на температурной зависимости потенциальной (когезионной) части и удельной

(в расчете на атом) внутренней энергии наночастицы. В соответствии с полученными в [98, 99], МД результатами, температура плавления T_m наночастицы Pt и температура кристаллизации T_c уменьшаются с ростом обратного радиуса наночастицы r_0^{-1} , а следовательно и $N^{-1/3}$, по линейному закону, причем $T_m > T_c$ вплоть до точки пересечения прямых $T_m(N^{-1/3})$ и $T_c(N^{-1/3})$, что согласуется с теоретическими предсказаниями Скрипова и Коверды [97].

Однако линейная экстраполяция зависимости $T_m(N^{-1/3})$ к $N^{-1/3} = 0$, т.е. $N \rightarrow \infty$, дает значение температуры плавления объёмной фазы Pt, равное 1600К, т. е. существенно заниженное по сравнению с экспериментальными значением $T_m^{(\infty)}$, равным 2045К [102]. Для наночастиц Pd найденной в [98] линейной зависимости T_m от $N^{-1/3}$ отвечает $T_m^{(\infty)} = 1300\text{К}$. Это значение на 527К ниже экспериментального значения, равного 1827К [102].

В работе [103] МД моделирование наночастиц Pt осуществлялось с использованием так называемого квантового силового поля Саттона-Чена [104]. ПСС и потенциал Саттона-Чена одностипны: это потенциалы типа Финниса-Синклера, и слово «квантовый» в названии последнего связано лишь с тем, что в этих потенциалах вклад энергии отталкивания аддитивен, а энергия притяжения находится как квадратный корень от некоторой аддитивной функции. В [103] наночастицы Pt нагревались от 300 до 2000К с инкрементом 100К. Вблизи температуры плавления инкремент изменения температуры уменьшался до 10К и 1К. Температура плавления T_m также регистрировалась по скачку на зависимости $u(T)$. В результате также, как и в [98-99], получена линейная зависимость T_m от $N^{-1/3}$. Найденные в [103] значения $T_m(N)$ представлены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость температуры плавления T_m наночастиц Pt от их размера: МД результаты [103].

N	$r_0, \text{нм}$	$T_m, \text{К}$
256	0.994	1300
456	1.205	1430
500	1.243	1460
864	1.491	1560
1372	1.740	1630
2048	1.988	1680
2916	2.237	1720
4000	2.486	1760
5324	2.734	1780
6912	2.983	1800
8788	3.231	1830
Экстраполяция к $N \rightarrow \infty$		2058

Как видно из таблицы 1, значение $T_m^{(\infty)}$, найденное с использованием экстраполяции, гораздо лучше согласуется с экспериментом, но является несколько завышенным. На наш взгляд, наименьшая степень эмпиризма среди наиболее часто применяемых для металлов силовых полей характерна для МПА. Более детально этот тип потенциалов обсуждается в главе 2. В литературных источниках МД результаты для размерной зависимости температур плавления наночастиц Pt и Pd, полученные с использованием МПА, нами не обнаружены. В МД экспериментах [11] и [12] изучалось плавление бинарных наночастиц Pt-Pd (см. также раздел 1.4). Для МД моделирования в указанных работах использовались параметризации МПА, предложенные в работе Жоу и соавторов [1]. В главе 3 представлены наши МД результаты для размерных зависимостей температур плавления

наночастиц Pt и Pd, найденные с использованием потенциалов [1]. Было установлено, что эти параметризации неадекватно предсказывают для наночастиц Pd более высокую температуру плавления, в том числе более высокое значение $T_m^{(\infty)}$, найденное экстраполяцией зависимости $T_m(N^{-1/3})$ к $N^{-1/3} = 0$.

Экспериментальные данные по плавлению и кристаллизации наночастиц Pt и Pd являются скудными. Большое число экспериментальных работ в основном посвящено различным методикам синтеза наночастиц Pt и Pd различного строения и изучению их каталитической активности. В экспериментах [105] плавление агломерированных нанокристаллов Pt (тетраэдров и кубов) со средним размером около 8 нм начиналось при температуре около 900К [105], что довольно хорошо согласуется с теоретическими предсказаниями. Экспериментальные данные для плавления наночастиц Pd представлены в [106]. Было найдено, что наночастицах палладия с размерами около 4 нм, температура плавления составляет 1591К.

1.4 Бинарные наночастицы Pt-Pd: структура, свойства, применение

Бинарные и, в частности, биметаллические наночастицы представляют большой интерес, так как они демонстрируют физические и химические свойства, которые отличаются от их монометаллических аналогов, и они отвечают либо комбинации свойств двух металлов, либо создают синергетический эффект. Под биметаллическими наночастицами мы понимаем бинарные наночастицы с полностью или частично сегрегированными компонентами, например структуры ядро-оболочка и Янус-структуры. Как известно, структура биметаллических наночастиц в основном зависит от методов синтеза и смешиваемости двух компонентов [107]. Экспериментально синтезированные Pt-Pd биметаллические наночастицы могут быть классифицированы в трех конфигурациях: Pt-сердечник / Pd-оболочка, Pd-сердечник / Pt-оболочка и Pt-Pd легированные наноструктуры [108-109] (см. рис 2).

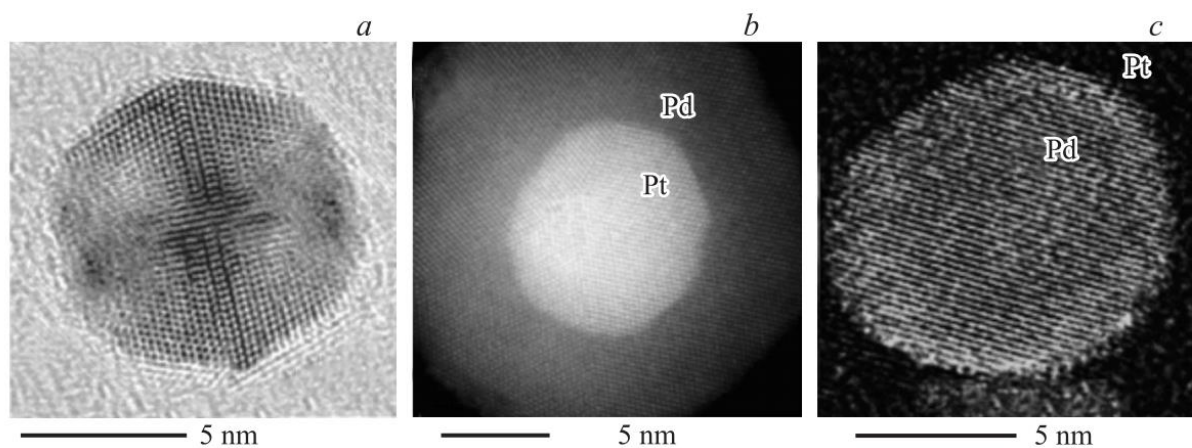


Рис. 2. ТЕМ изображения наночастиц платины и палладия различного строения. а — биметаллический сплав Pt–Pd, б — Pt-ядро@Pd-оболочка, с — Pd-ядро@Pt-оболочка.

Как уже отмечалось выше, платина является одним из лучших цельнометаллических катализаторов и используется главным образом в химической промышленности, нефтехимической промышленности, очистке выхлопных газов автомобилей, медицине из-за его превосходной реактивности и стабильности [38]. Поэтому катализ является ключевым вопросом при прогнозировании соответствующих областей применения. Вместе с тем, платина является очень дорогостоящим металлом. И постоянно происходит поиск способов уменьшения его содержания в различных областях, с сохранением характеристик. Как правило, есть два способа для снижения нагрузки Pt:

- применение монометаллических наночастиц Pt с высокой площадью поверхности [110]
- использование би- (или мульти-) металлических наночастиц на основе Pt [111].

Следует отметить, что синтез биметаллических наночастиц на основе Pt привлек значительное внимание из-за их высокой каталитической активности по сравнению с обычными Pt монометаллическими наночастицами [112–115]. Например, металлические наночастицы Pt-Au

проявляют более высокую электрокаталитическую активность и долговечность для восстановления реакций кислорода, чем Pt монометаллические катализаторы [112, 113]. Более того, превосходная активность как Pt-Ru, так и Pt-Rh биметаллических наночастиц также была установлена при преимущественном окислении CO в водороде [114, 115].

Нанокатализаторы Pt-Pd относятся к наиболее привлекательным биметаллическим системам благодаря их весьма перспективному применению в качестве катализатора окисления муравьиной кислоты и применению в топливных элементах [116–118]. Кроме того, нанокатализаторы Pt-Pd рассматриваются как предпочтительные заменители катализаторов Pt-Ru для низкотемпературной технологии прямого топливного элемента с муравьиной кислотой (DFAFC) благодаря гораздо более низкой цене Pd [118].

Также были созданы электродные материалы для использования в химических источниках тока (ХИТ). Электродные материалы являются композитом на базе пористого кремния с равномерно распределенными наноразмерными частицами Pt-Pd на поверхности и в глубине пористого слоя матрицы-носителя. Наночастицы Pt-Pd в соотношениях 1:1 и 1:5 были получены методом синтеза из обратнo-эмульсионных растворов [120].

Помимо этого, биметаллические наночастицы Pt-Pd нашли свое применение в энергетике, с потенциальным применением в передовых устройствах преобразования и хранения энергии (ECS), включая топливные элементы, фотоэлектрохимические элементы, расщепляющие воду, солнечные элементы, литий-ионные аккумуляторы, и суперконденсаторы [119].

В МД экспериментах [90] изучалось плавление наночастиц Pt-Pd диаметром менее 4 нм различного исходного строения: бинарный наносплав (с однородным распределенным компонентом) и двух типов альтернативных наноструктур ядро-оболочка (Pt@Pd и Pd@Pt). Для МД моделирования в [11] была использована программа LAMMPS и МПА (параметризация Жоу [1]). В

результате проведенных исследований было установлено, что наиболее термически устойчивыми являются указанные выше наносплавы диаметром свыше 2.0 нм и наноструктуры Pd@Pt.

В связи с проблемой стабильности/нестабильности наночастиц, в том числе бинарных наносплавов, следует отметить, что к настоящему времени отсутствует какой-либо общепринятых классификаций проявлений стабильности/нестабильности. Иными словами, разные авторы по-разному интерпретируют понятие стабильности/устойчивости. В [11] для изучения стабильности наночастицы Pt-Pd указанных выше типов нагревались в МД экспериментах от 100К до 2000К в течение 20 нс. В качестве первого проявления структурной неустойчивости рассматривалось возникновение небольших колебаний удельной потенциальной энергии $u(T)$. Такие колебания наблюдались как в наночастицах Pd₅₅@Pt₅₀₀, так и в нанокластерах Pt₂₄₉@Pd₃₀₆ при температуре приблизительно равной 850К. При дальнейшем увеличении температуры до 1090К диффузионные процессы приводили к формированию фасет, и при $T = 1150\text{К}$ форма первоначально сферических наночастиц окончательно изменялась на ромбическую. В [11] также отмечается, что, несмотря на изменение внешней формы наночастиц Pt₂₄₉@Pd₃₀₆, расположение атомов существенно не менялось с ростом температуры. Имеется в виду незначительное изменение локального порядка, характеризующегося функциями радиального распределения атомов $g_{ij}(r)$. Что же касается наночастиц Pd₅₅@Pt₅₀₀, то заметное изменение их формы не происходило вплоть до плавления. Соответственно, был сделан вывод о более высокой стабильности наноструктур Pd@Pt по сравнению с Pt@Pd.

В работах научного руководителя [17, 18] и нашей недавней публикации [121] под нестабильностью наноструктуры ядро-оболочка понималось исчезновение ее биметаллической структуры, т. е. возможности идентификации ядра и оболочки как отдельных структурных единиц наночастицы. В [17] была выдвинута и отчасти обоснована гипотеза о

взаимосвязи между стабильностью/нестабильностью одной из двух альтернативных наноструктур A@B или B@A со спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов в бинарной наночастице A-B с исходным однородным распределением компонентов. В соответствии с этой гипотезой, стабильной должна быть та из двух указанных выше наноструктур ядро-оболочка, оболочка которой представлена компонентом, который спонтанно сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц A-B с исходным однородным распределением компонентов. В более поздней работе [18] был сделан вывод о целесообразности подразделения стабильности наночастиц ядро-оболочка на термодинамическую и кинетическую. Термодинамическая стабильность – это стабильность, предсказываемая равновесной термодинамикой, и именно к ней относится сформулированная выше гипотеза. При низких температурах проявление термодинамической стабильности может отвечать бесконечно большому времени релаксации, т. е. преобладают кинетические факторы. Например, в наноструктуре Al@Ni оболочка из атомов Ni может вести себя как твердая корка, препятствующая сегрегации атомов Al к поверхности наночастиц, предсказываемой равновесной термодинамикой.

В [11] применительно к наноструктурам Pd@Pt и Pt@Pd роль поверхностной сегрегации не обсуждалась. Отмечено лишь, что после плавления наночастиц Pt₂₄₉@Pd₃₀₆ начинаются активные процессы диффузии атомов Pd на поверхность. Однако, как было показано в работах [17] и [18], с ростом температуры и уменьшением размера наночастиц равновесная поверхностная сегрегация уменьшается.

В работе [12] помимо сплава Pt-Pd и наноструктур ядро-оболочка моделировались также Янус-структуры Pt/Pd. В соответствии с результатами МД экспериментов, проведенными этими авторами, было установлено, что при нагреве Янус-структур Pt₃₀/Pd₉₀ от 300 до 700К, Янус структура разрушается и образуется наноструктура Pt₃₀@Pd₉₀ с оболочкой из атомов

Pd. Такой результат можно рассматривать как косвенное подтверждение отмеченной выше гипотезы.

1.5 Поверхностная сегрегация в бинарных наночастицах: экспериментальные и теоретические данные

Сегрегацией называют пространственное разделение компонентов в бинарном или многокомпонентном образце, например, в наночастице. Поверхностная сегрегация компонента отвечает скоплению данного компонента в наружном монослое или некотором полимолекулярном поверхностном слое. Термины «сегрегация» и «адсорбция» являются родственными. Однако традиционно под адсорбцией имеется в виду сгущение компонента в некотором поверхностном слое малой толщины, тогда как выраженной сегрегации могут отвечать такие предельные случаи, как наноструктуры ядро-оболочка $A@B$ и Янус структуры A/B , где, например, сферическая частица может состоять из двух полусфер, представленных различными компонентами. Такой случай соответствует сегрегации, но не соответствует адсорбции. Возможен и более сложный случай наноструктур ядро-оболочка $A@B@A$.

В обзоре [30] и монографии [122] отмечены следующие факторы, влияющие на поверхностную сегрегацию в бинарных наносплавах $A-B$:

1. Прочность связи, т. е. относительная сила связей $A-A$, $B-B$ и $A-B$ между атомами металла: компонент, образующий более прочные связи, должен иметь тенденцию к отделению от ядра, в то время как более сильные связи $A-B$ будут способствовать смешиванию. Очевидно, что прочность связи определяется энергиями связи компонентов A и B ;
2. Поверхностная энергия: металл с более низкой поверхностной энергией будет иметь тенденцию к сегрегации на поверхности наночастиц;
3. Размер атома: это относится к снятию эффектов напряжения в наночастице с более мелкими атомами, стремящимися к положению ядра;

4. Специфические электронные эффекты для некоторых металлов (направленность связи);

5. Перенос заряда между атомами: наиболее электроотрицательный атом будет стремиться занять место на поверхности.

В работах научного руководителя [17, 18] выдвинута и обоснована идея о том, что все факторы сегрегации взаимосвязаны, и основным фактором является разность поверхностных натяжений (поверхностных энергий) компонентов. Эта идея согласуется с теоретической моделью поверхностной сегрегации, основывающаяся на решении уравнения Батлера, рассмотренного в главе 4.

Знак и величина межатомных взаимодействий являются ключевыми факторами структурной природы равновесных объемных фаз в многоэлементной (бинарной, тройной и т. д.) системе, формирующейся в зависимости от температуры и общего состава (задокументированных в виде фазовых диаграмм). В частности, в случае эффективного притяжения двух элементов А и В бинарного сплава

$$V = V^{AB} = \frac{1}{2}(u^{AA} + u^{BB} - 2u^{AB}) > 0 \quad (1.2)$$

(u^{AA} , u^{BB} , u^{AB} — энергии взаимодействия между соответствующими атомами) довольно распространено образование упорядоченных металлических фаз («химические» или «интерметаллические» соединения с фиксированным составом или сплавы с определенным диапазоном концентраций) [123] . В таких упорядоченных сплавах атомы одного элемента стремятся быть окруженными атомами другого элемента в периодических кристаллических подрешетках.

В случае $V < 0$ энергетически предпочтительна связь одинаковых атомов, что в принципе приводит к разделению сплава на смесь фаз твердого раствора, богатых А и В, каждая из которых имеет почти гомоатомные кластеры, по сравнению с короткодействующими АВ смешанными или гетероатомными кластерами в первом случае ($V > 0$). Иными словами,

тенденция к упорядочению (или фазовому расслоению) проявляется в той или иной степени в большинстве твердых растворов,

Поверхностная сегрегация сплава – это обогащение поверхности одним из компонентов по сравнению с объемной концентрацией. Движущей силой этого эффекта является разница в поверхностных энергиях между составляющими компонентами сплава (при этом компонент с более низкой поверхностной энергией будет иметь тенденцию к сегрегации на поверхность), а также теплота растворения неосновного элемента в объеме. основного компонента (при этом компонент с положительной теплотой растворения будет стремиться к сегрегации на поверхность).

Эта тема привлекла большое научное внимание главным образом из-за прямого отношения к связанным с ней технологиям. Сегрегация связана со стойкостью к окислению/коррозии, катализом, электронными, магнитными и адгезионными свойствами.

Поверхностная сегрегация количественно характеризуется разностью в концентрациях между поверхностным слоем и объемом материала. Обычно поверхность определяется только как самый верхний атомный слой. Поверхностная энергия, энтальпия смешения и энергия упругой деформации — это лишь некоторые факторы, влияющие на движущую силу процесса сегрегации.

Для изменения энтальпии $\Delta H_{A \text{ in } B}^{surface \text{ segregation}}$ при переносе атома неосновного компонента А из объемного фазы металла В в поверхностный слой, можно получить следующее соотношение [124]:

$$\Delta H_{A \text{ in } B}^{surface \text{ segregation}} = \Delta H_{<A>}^{surface} - \Delta H_{}^{surface} - (1 - f_B^A) \Delta \bar{H}_{A \text{ in } B}^{sol}, \quad (1.3)$$

где $\Delta H^{surface}$ - поверхностная мольная энтальпия элемента поверхностных атомов. Для твердых растворов значение $f_B^A = 0.25$ получено с учетом влияния перестройки заряда и шероховатости поверхности в атомном масштабе. Поверхностная концентрация $c_A^{surface}$ связана с объемной концентрацией c_A при температуре T следующим образом:

$$\frac{c_A^{surface}}{c_A} = \exp\left(\frac{-\Delta H_{A in B}^{surface segregation}}{RT}\right),$$

где R – универсальная газовая постоянная. В соответствии с последним соотношением, большие отрицательные значения энтальпии поверхностной сегрегации приводят к сильному обогащению атомами А поверхности сплава А-В.

Еще один теоретический подход прогнозирования поверхностной сегрегации в наночастицах основывается на применении уравнения Батлера. Этот подход обсуждается в частности в работе Дж. Каптая [125] применительно как к поверхностной, так и зернограничной сегрегации. Более детально этот подход будет рассмотрен в главе 4. Здесь же отметим лишь что в качестве основного параметра термодинамической теории, основывающейся на применении уравнения Батлера выступает коэффициент сегрегации компонента А:

$$K_A^{(S)} = \exp\left[\frac{\omega\left(\sigma_B^{(0)} - \sigma_A^{(0)}\right)}{RT}\right], \quad (1.4)$$

где ω – среднее значение удельных парциальных поверхностей компонентов $\sigma_B^{(0)}$ и $\sigma_A^{(0)}$ – энергетические поверхностные натяжения (удельные свободные поверхностные энергии) для поверхностей соответствующих однокомпонентных материалов. В соответствии с рассматриваемой теорией, поверхностная сегрегация компонента А должна иметь место при $K_A^{(S)} > 1$. Согласно формуле (1.4), это условие будет выполняться при $\sigma_B^{(0)} > \sigma_A^{(0)}$. Иными словами, секретировать к поверхности должен компонент, характеризующийся меньшим значением удельной свободной поверхностной энергии.

Хотя поверхностная сегрегация зависит от ряда факторов, включая размер частиц, их состав, энергию Гиббса смешения, в работах научного руководителя [17, 18, 126] было показано что критерий поверхностной сегрегации, основывающийся на разности поверхностных энергий

компонентов выполняется для всех рассмотренных ранее наносплавов. В соответствии с обзором [127] поверхностное натяжение расплава Pd при температуре плавления $\sigma_{Pd}^{(0)} = 1475$ мДж/м² ниже, чем поверхностное натяжение Pt $\sigma_{Pt}^{(0)} = 1746$ мДж/м². К сожалению, для твердого состояния, в рассматриваемом обзоре представлены только значения 1940 мДж/м² отвечающие поверхности Pt. Таким образом, если принять что поверхностное натяжение Pt превышает поверхностное натяжение Pd, то теория, основывающаяся на подходе Батлера, будет предсказывать поверхностную сегрегацию Pd.

Экспериментальные данные по сегрегации в бинарных наносплавы являются весьма ограниченными и относятся в основном к металлам подгруппы Cu [128]. Например, согласно [129], в наносплавах Au–Cu на поверхности имеет место поверхностная сегрегация Au. В то же время, по-видимому, экспериментальные данные для наносплава Ag–Au в литературе отсутствуют, хотя Au и Ag – металлы той же подгруппы. Экспериментальные данные [130–132] свидетельствуют о значительной поверхностной сегрегации Cu на поверхности объемных сплав Cu–Ni. Все эти примеры подтверждают выполнимость критерия поверхностной сегрегации, основывающегося на рассмотрении коэффициента (1.4).

Для бинарных наносплавов Pt–Pd можно отметить работу [133]. В данной работе биметаллические кластеры Pd–Pt, нанесенные на аморфный углерод, были получены путем лазерного испарения различных объемных сплавов. Энергодисперсионный рентгеновский анализ и просвечивающая электронная микроскопия позволили определить поверхностные концентрации атомов компонентов, отличные от средних значений. В результате была выявлена сегрегация атомов Pd к поверхности наночастиц, содержащих от 201 до 2406 атомов (диаметр наночастиц от 1.8 до 4.2 нм). В работе [134] также наблюдалась сегрегация Pd к поверхности частиц Pt–Pd на подложке (цеолите). Эксперименты основывались на рентгеновской

фотоэлектронной спектроскопии и бомбардировка катионами аргона. В последней по хронологии экспериментальной работе [135] бинарные наночастицы Pt-Pd были получены методом химического синтеза из раствора. В основу обнаружения поверхностной сегрегации методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии (XAS) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) было положен тот факт, что поверхностные атомы Pd взаимодействуют с серой, а атомы Pt не взаимодействуют. В приведенных исследованиях была выявлена поверхностная сегрегация в наночастицах Pt-Pd размером 3.8, 4.5 и 4.8 нм.

В работе [19] экспериментально изучались структурные превращения в биметаллических наночастицах Pd@Pt, инкапсулированных в дендример. Сначала в жидкой среде формировалось ядро из атомов Pd, а затем на него наносилась оболочка из атомов Pt. Первоначально авторы работы предполагали, что именно наноструктуры Pd₁₄₇Pt₁₆₂, состоящие из 300 атомов (размером примерно 2 нм) окажутся более стабильными, чем наноструктуры с оболочкой из атомов Pd. Однако наблюдалась инверсия интегральной структуры, т.е. атомы Pd концентрировались на поверхности частицы, и в результате формировались наночастицы Pt₁₄₇Pd₁₆₂Pt₁₅. Результаты указанной работы, свидетельствуют о более высокой стабильности наноструктур Pt@Pd по сравнению с наноструктурами Pd@Pt и косвенно о поверхностной сегрегации Pd в бинарных наночастицах Pt-Pd.

Можно отметить лишь несколько работ, связанных с компьютерным моделированием поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd. В частности, в работе [133] помимо экспериментального исследования осуществлялось также атомистическое моделирование методом Монте-Карло поверхностной сегрегации в бинарных частицах Pt-Pd. Межатомное взаимодействие описывалось с использованием ПСС [100]. При этом, согласно [133, 136], параметры были взяты не из работы [100] а из нескольких старых работ. В результате атомистического моделирования в [133] была обнаружена поверхностная сегрегация атомов Pd, что согласуется

с экспериментальными данными тех же авторов. Более интересными и в некотором смысле интригующими являются результаты атомистического молекулярного динамического моделирования бинарных наночастиц Pd-Pd представленные в работе [16]. В данной работе межатомное взаимодействие описывалось с помощью потенциала Саттона и Чена [104], который близок по структуре к ПСС. Результаты атомистического моделирования частиц размером 2 нм не выявили признаков поверхностной сегрегации, когда для частиц 4 нм при малом содержании Pd наблюдалась поверхностная сегрегация Pt, а при большом содержании (молярная доля Pd выше 0.6) – незначительная поверхностная сегрегация Pd. Инверсия знака поверхностной сегрегации, обнаруженная в данной работе, не подтверждается отмеченными выше экспериментальными данными. Вместе с тем, в обзоре [15] со ссылкой на работу [16] и теоретическую модель [137], основывающуюся на методе разрыва связей, сделан вывод о том, что в бинарных наночастицах Pt-Pd, существует некий характерный (критический) размер приблизительно равный 1,5-1,7 нм (число атомов $N \approx 150$), ниже которого должна иметь место сегрегация Pt, а выше поверхностная сегрегация Pd. Вместе с тем авторы данного обзора отмечают, что данный характерный размер должен зависеть от формы и состава бинарных наночастиц. В главе 4 обосновывается некорректность рассматриваемой теории.

В работах Ю.Я. Гафнера и его коллег [11, 12] основное внимание было уделено плавлению бинарных наночастиц Pt-Pd и стабильности различных типов биметаллических наноструктур Pt-Pd включая наноструктуры ядро оболочка Pt@Pd и Pd@Pt. Поверхностная сегрегация в указанных работах рассматривалась лишь косвенно. В частности, в [11] было отмечено что результаты атомистического моделирования с использованием метода погруженного атома и параметризации [1] демонстрируют диффузию атомов Pd к поверхности наночастиц Pd@Pt. Поверхностную сегрегацию атомов Pd подтверждают и результаты первопринципного моделирования представленные в работе [12].

1.6 Выводы к главе 1

В соответствии с анализом литературы, связанной с экспериментальными данными и результатами атомистического моделирования процессов в наночастицах Pt, Pd и Pt-Pd, а также с термодинамическими подходами, можно сделать следующие выводы:

1. Имеющиеся экспериментальные данные по размерной зависимости температур плавления наночастиц Pt и Pd, а также результаты МД моделирования рассматриваемых объектов являются скудными и, в ряде случаев, противоречивыми.

2. Если в большей степени противоречивы результаты по размерной зависимости энтальпии плавления: одни авторы предсказывают ее линейную зависимость от обратного радиуса НЧ, другие – нелинейность данной зависимости.

3. МПА параметризация [1] предсказывают для Pd более высокую температуру плавления чем для Pt. Соответственно, можно ожидать, что МД результаты для наночастиц Pt, Pd и Pt-Pd, полученные с использованием таких потенциалов, будет не вполне адекватными.

4. Результаты прямых и компьютерных экспериментов по поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd также являются скудными и противоречивыми. В частности не нашел должного подтверждения вывод о том, что при $N < 2000$ может иметь место кроссовер от поверхностной сегрегации Pd к поверхностной сегрегации Pt.

5. Метод термодинамического прогнозирования поверхностной сегрегации, основывающийся на решении уравнения Батлера, к наночастицам Pt-Pd ранее не применялся.

6. Взаимосвязь между спонтанной поверхностной сегрегацией в бинарных металлических наночастицах Pt-Pd и стабильностью/нестабильностью наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt ранее не исследовалась.

7. Обычно автора работ по МД моделированию металлических наночастиц используют лишь один тип потенциала и единственную параметризацию. Целесообразно исследовать влияние выбора типа потенциала и его параметризации на результаты атомистического моделирования однокомпонентных и бинарных наночастиц.

С учетом сделанных выводов были поставлены следующие основные задачи исследований:

1. Расчет функций погружения для Pt и Pd в рамках алгоритма МПА, предложенного Доу и Баскесом [13, 14]; верификация найденных функций погружения через расчеты термодинамических, структурных и упругих характеристик объёмных фаз Pt и Pd;

2. Разработка и реализация алгоритмов нахождения температур плавления и затвердевания, энтальпий плавления и кристаллизации по результатам МД моделирования наночастиц Pt и Pd;

3. Нахождение размерных зависимостей температур плавления и затвердевания наночастиц Pt и Pd с использованием двух различных типов потенциалов межатомного взаимодействия: ПСС и различных параметризаций, отвечающих МПА;

4. Нахождение и анализ размерных зависимостей энтальпий плавления и кристаллизаций наночастиц Pt и Pd;

5. Прогнозирование поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd с использованием атомистического МД моделирования;

6. Разработка и реализация алгоритмов термодинамического моделирования поверхностной сегрегации в наночастицах Pt-Pd с использованием подхода, основывающегося на решении уравнения Батлера. Сравнение результатов атомистического и термодинамического моделирования, а также результатов, отвечающих различным приближениям термодинамического моделирования;

7. Выявление корреляций между спонтанной поверхностной сегрегацией в бинарных наночастицах Pt-Pd и

стабильностью/нестабильностью наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt с использованием результатов атомистического и термодинамического моделирования;

Глава 2. Алгоритмы, компьютерные программы и силовые поля, используемые при молекулярно-динамическом моделировании наночастиц Pt, Pd и Pt-Pd

2.1 Алгоритм изотермической молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики сводится к решению уравнений 2-го закона Ньютона для системы многих тел. При компьютерном моделировании уравнения Ньютона

$$\frac{dx_i}{dt} = v_i \quad (2.1)$$

$$\frac{dv_i}{dt} = a_{i=m-1} \sum_{j \neq i} F_{ij}(x_i, x_j) \quad (2.2)$$

заменяются конечно-разностными уравнениями путем разбиения временной шкалы на конечные интервалы δt . Предполагая, что координаты $x_i^{(n-1)}$ всех молекул в момент $t_{(n-1)}$ заданы, а в момент t_n заданы координаты x_i^n , скорости v_i^n и ускорения a_i^n , производится первое предсказание положений частиц в момент $t_{(n+1)}$:

$$x_i^{(n+1)} = x_i^{(n-1)} + 2\delta t v_i^n. \quad (2.3)$$

В (2.2) $F_{ij}(x_i, x_j)$ – компоненты сил действующих между атомами i и j .

Подстановкой полученных таким образом координат (2.3) в (2.2) вычисляются предсказываемые значения ускорений $a_i^{(n+1)}$. С помощью этих значений находятся координаты и скорости во втором приближении:

$$\begin{aligned} x_i^{(n+1)} &= x_i^n + \frac{1}{2}\delta t (v_i^{(n+1)} + v_i^n), \\ v_i^{(n+1)} &= v_i^n + \frac{1}{2}\delta t (\bar{a}_i^{(n+1)} + \bar{a}_i^n). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Описанную итерационную процедуру можно продолжать до тех пор, пока разность между предсказанными и исправленными значениями не станет меньше заранее заданных величин, после чего аналогичные расчеты повторяются для момента $t^{(n+2)}$. Все координаты, скорости и ускорения во все моменты времени сохраняются в памяти.

Траектория каждой частицы, участвующей в моделировании, рассматривается как последовательность дискретных линейных шагов, длина которых при заданной скорости прямо пропорциональна отрезкам времени δt . Взаимно противоречащие требования точности решения и уменьшения времени счета приводят к компромиссному принятому в настоящее время значению δt порядка $10^{-15} \text{ с} = 1 \text{ фс}$. При использовании более крупного временного шага образуются перекрывающиеся конфигурации частиц, которые затем разлетаются с большой скоростью, зависящей от конкретного вида потенциала межатомного отталкивания.

Метод конечных разностей может быть проиллюстрирован на примере так называемого «алгоритма предсказания и поправки». Общая идея алгоритма состоит в следующем. Разложим кинематические характеристики частицы в ряды Тейлора:

$$\begin{aligned}\vec{r}^p(t + \delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\delta t)^2 + \frac{1}{6}\vec{b}(t)(\delta t)^3 + \dots, \\ \vec{v}^p(t + \delta t) &= \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\delta t + \frac{1}{2}\vec{b}(t)(\delta t)^2 + \dots, \\ \vec{a}^p(t + \delta t) &= \vec{a}(t) + \vec{b}(t)\delta t + \dots\end{aligned}\tag{2.5}$$

Здесь верхний индекс p показывает, что эти величины предсказаны (predicted). Получив таким образом новые координаты, можно рассчитать силы, действующие в системе в момент времени $t + \delta t$, и по этим силам найти значения ускорений $\vec{a}^c(t + \delta t)$, где индекс c означает правильный (correct). После этого оценивается ошибка предсказания на шаге и вносятся поправки в остальные кинематические характеристики частицы

$$\begin{aligned}\Delta\vec{a}(t + \delta t) &= \vec{a}^c(t + \delta t) - \vec{a}^p(t + \delta t), \\ \vec{r}^c(t + \delta t) &= \vec{r}^p(t + \delta t) + c_0\Delta\vec{a}(t + \delta t), \\ \vec{v}^c(t + \delta t) &= \vec{v}^p(t + \delta t) + c_1\Delta\vec{a}(t + \delta t),\end{aligned}\tag{2.6}$$

где c_0 и c_1 – поправочные коэффициенты.

В качестве примера алгоритма предсказания-поправки приведем алгоритм Рамана:

$$\begin{aligned}\bar{r}^p(t + \delta t) &= \bar{r}(t - \delta t) + 2\delta t \bar{v}(t), \\ \bar{v}(t + \delta t) &= \bar{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t [\bar{a}(t + \delta t) + \bar{a}(t)], \\ \bar{r}(t + \delta t) &= \bar{r}(t) + \frac{1}{2}\delta t [\bar{v}(t + \delta t) + \bar{v}(t)].\end{aligned}\tag{2.7}$$

Алгоритм предсказания-поправки дает достаточно точные результаты, но его реализация на компьютере достаточно сложна и требует сохранения большого количества величин [138].

Более удобен алгоритм скоростей Верле [138], в основе которого лежат следующие формулы:

$$\begin{aligned}\bar{r}(t + \delta t) &= 2\bar{r}(t) - \bar{r}(t - \delta t) + \bar{a}(t)(\delta t)^2, \\ \bar{v}(t) &= \frac{\bar{r}(t + \delta t) - \bar{r}(t - \delta t)}{2\delta t}.\end{aligned}\tag{2.8}$$

В данной работе была использована следующая схема расчета, отвечающая алгоритму скоростей Верле:

$$\bar{r}(t + \delta t) = \bar{r}(t) + \bar{v}(t)\delta t + \frac{1}{2}\bar{a}(t)(\delta t)^2,\tag{2.9}$$

$$\bar{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \bar{v}(t) + \frac{1}{2}\bar{a}(t)\delta t,\tag{2.10}$$

$$\bar{v}(t + \delta t) = \bar{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + \frac{1}{2}\bar{a}(t + \delta t)\delta t.\tag{2.11}$$

Последовательное решение уравнений (2.9)-(2.11) составляет один элементарный шаг моделирования.

В методе молекулярной динамики не привлекаются вероятностные соображения, за исключением выбора начальных значений координат и скоростей частиц. Координаты задаются псевдослучайно, т.е. с дополнительным условием запрета перекрывающихся конфигураций, хотя в качестве начальной конфигурации можно выбрать периодическую структуру

кристаллической решетки. Скорости могут иметь случайные направления. Однако, в отсутствие внешних полей, импульс системы должен сохраняться:

$$\sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i = 0 \quad (2.12)$$

Абсолютные (размерные) значения скоростей следует определить таким образом, чтобы полная кинетическая энергия системы

$$K = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \vec{v}_i^2 \quad (2.13)$$

соответствовала заданной температуре.

Существуют два базовых варианта метода молекулярной динамики: адиабатическая МД и изотермическая МД. В первом случае фиксируется (контролируется) энергия системы, во втором - температура. В большинстве случаев изотермическая МД более адекватна реальным системам. Изотермическая молекулярная динамика предполагает использование какого-либо способа поддержания постоянства температуры системы (термостатирования). Термостатирование всегда искажает, в той или иной степени, сценарий эволюции системы, отвечающей классической механике Ньютона. Соответственно, проблема выбора термостата сводится к сочетанию двух требований: 1) поддержание постоянства температуры с достаточно высокой степенью точности; 2) минимальное искажение фазовой траектории системы. К настоящему времени разработано множество методов термостатирования [139-141].

Достаточно распространенным является термостат Берендсена. В соответствии с этим термостатом, скорости атомов на каждом шаге моделирования перемасштабируются при помощи множителя

$$\chi = \sqrt{1 + \frac{\delta t}{t_T} \left(\frac{T}{T_{кин}} - 1 \right)}, \quad (2.14)$$

где $T_{кин}$ – текущая кинетическая температура системы, δt – временной шаг, t_T – предопределенная временная константа (время релаксации). Обычно

полагают, что этот метод ведет систему к требуемому значению температуры T , в то же время лишь незначительно возмущая ее траекторию в фазовом пространстве. Однако необходимо отметить, что перемасштабирование скоростей происходит независимо от начальной скорости частицы, т.е. при появлении у молекулы скорости, значительно превосходящей скорости окружающих молекул, перемасштабирование приводит к еще большей разнице температур. Это порождает так называемые «горячие точки», наличие в системе которых неизбежно приводит к артефактам моделирования. Для устранения данного недостатка совместно с термостатом Берендсена в программе, разработанной А. Г. Бембелем под руководством научного руководителя данной работы [142], используется процедура контроля максвелловского распределения скоростей. При использовании программы LAMMPS термостатирование осуществлялось с использованием более совершенного термостата – термостата Нозе-Гувера [143-145], который не требует применения каких-либо дополнительных процедур, корректирующих появление горячих точек.

2.2 Многочастичные потенциалы

Потенциал сильной связи. Вид многочастичного потенциала сильной связи [100] обосновывается с использованием некоторых квантово-механических соображений. В его основе лежит достаточно простая идея о представлении атомов в качестве сфер постоянного диаметра и без обмена электронами. Он предназначен для описания межатомного взаимодействия в поверхностных слоях переходных металлов, но может быть использован и для описания ряда других металлов. Данный потенциал предсказывает адекватные значения энергии когезии, температур плавления, теплот испарения и упругих постоянных кристаллической структуры.

Согласно [100], энергия когезии системы E_c , совпадающая с потенциальной частью внутренней энергии U , рассчитывается по формуле

$$E_c = \sum_i (E_R^i + E_B^i), \quad (2.15)$$

т.е. представляется в виде суммы вкладов, отвечающих силам отталкивания E_R^i и силам притяжения E_B^i . В последнем случае нижний индекс B происходит от слова binding – связь, чем и объясняется название потенциала. В свою очередь, энергия отталкивания и энергия притяжения для i -го атома находятся по формулам:

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)}, \quad (2.16)$$

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right\}^{1/2}, \quad (2.17)$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j , $A_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ – постоянные, определяемые эмпирической подгонкой расчетных значений энергий связи и упругих постоянных к соответствующим экспериментальным значениям; $r_0^{\alpha\beta}$ – расстояние между ближайшими соседями сортов α и β . В случае однокомпонентной системы $r_0^{\alpha\beta}$ отвечает радиусу первой кондиционной сферы.

Как видно из представленных формул, энергия отталкивания находится как сумма парных взаимодействий, а нахождение силы притяжения уже не соответствует суммированию парных взаимодействий. Очевидно, то обстоятельство, что E_R^i находится как аддитивная величина, а E_B^i выражается через квадратный корень – единственный количественный результат основывающийся на квантовой механике, а именно – на соответствующей идее [146]. В работе [100] представлены значения всех постоянных, фигурирующий в формулах (2.15)-(2.17) как для переходных металлов (d-f-металлов), так и для ряда других металлов (p-металлов), включая свинец.

Адекватность применения этого потенциала к наночастицам обосновывается в частности адекватностью результатов, полученных Гуптой [147] для поверхностных слоев объёмных металлов. Кроме того, есть основание полагать, что потенциал сильной связи должен становиться более адекватным для малых наночастиц (нанокластеров) поскольку работа выхода

электрона возрастает с уменьшением размера наночастицы, что может рассматриваться как повышение адекватности приближения сильной связи [148].

Метод погружного атома. Метод погруженного атома (МПА) был разработан для описания межатомного взаимодействий в металлах [13, 14]. На наш взгляд, методу погруженного атома (МПА) присуще меньшая степень эмпиризма, т. е. более весомая квантово-механическая основа, чем для потенциала сильной связи и потенциала Саттона-Чена [104], который основывается на той же идее Финниса и Синклера. В МПА металл рассматривается как набор положительно заряженных ионов, встроенных в электронное облако. Таким образом, предполагается, что полная энергия системы обусловлена двумя источниками: энергией, получаемой в результате встраивания иона в облако электронов, и энергией, обусловленной отталкиванием между ионными ядрами. Согласно [14], энергия вложения эквивалентна электронной энергии системы и может быть записана, как функционал полной электронной плотности. В металле плотность электронов может быть представлен линейной суперпозицией вкладов от отдельных атомов. Это приводит к следующему приближению для полной энергии

$$U = \sum_i F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j(i \neq j)} \varphi(r_{ij}), \quad (2.18)$$

где $F(\rho_i)$ - энергия погружения, необходимая для встраивания атома i в электронную плотность ρ_i , $\varphi(r)$ - электростатическое взаимодействие на коротких расстояниях между ионами, а r - расстояние между ядрами.

Электронная плотность ρ_i аппроксимируется линейной суперпозицией атомных электронных плотностей соседних атомов:

$$\rho_i = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^a(r_{ij}), \quad (2.19)$$

где $\rho_j^a(r_{ij})$ является вкладом электронной плотности атома j .

Для того, чтобы рассчитать полную энергию в соответствии с формулой (2.18), парные взаимодействия, функции вложения и атомные электронные плотности должны быть известны. Как правило, они определяются для чистых металлов путем подгонки к экспериментальным данным, таким как константа равновесной решетки, энергия сублимации, константы упругости и энергия образования вакансий. Более детально проблемы нахождения параметров и апробации потенциалов МПА обсуждается в разделе 2.4.

2.3 О компьютерных программах, использованных для молекулярно-динамического моделирования

Все результаты, представленные в данной работе, получены с помощью программы разработанной А.Г. Бембелем [142] и программы LAMMPS. Программа [142] позволяет моделировать как свободные нанокластеры и наночастицы, так и наночастицы находящиеся в силовом поле твердой поверхности. Одной из ключевых особенностей данной программы является возможность использования одновременно нескольких термостатов. Так, при моделировании одновременно функционируют два термостата Берендсена. Первый работает только с модулями скоростей и обеспечивает нагрев или охлаждение системы в целом. Однако сам по себе он приводит к ряду артефактов моделирования, например, к нарушению закона сохранения импульса, что обуславливается дискретностью времени в МД моделировании. Для устранения этого явления второй термостат Берендсена корректирует скорости по координатное, выравнивая при этом сумму скоростей атомов так, чтобы ее значение равнялось нулю. Это, вместе с контролем максвелловского распределения скоростей позволяет перевести всю кинетическую энергию атомов в тепловую энергию самой частицы, т.е. лишить ее поступательного и вращательного движения, что является необходимым для определения термодинамических характеристик изолированной наночастицы.

В свою очередь программа LAMMPS свободный пакет для классической молекулярной динамики, созданный научной группой из Сандийских национальных лабораторий (США), который позволяет моделировать ансамбли частиц в жидком, твердом или газообразном состояниях. Эта программа позволяет моделировать атомные, полимерные, биологические, твердотельные (металлы, керамика, оксиды), гранулированные, крупнозернистые или макроскопические системы, используя различные межатомные потенциалы (силовые поля) и граничные условия. Можно моделировать 2D или 3D системы, содержащие от нескольких частиц до миллиона. В самом общем смысле LAMMPS объединяет уравнения движения Ньютона для совокупности взаимодействующих частиц. Отдельная частица может быть атомом, молекулой или электроном, крупнозернистым кластером атомов или мезоскопическим или макроскопическим скоплением материала. LAMMPS использует списки соседей для отслеживания соседних частиц. Списки оптимизированы для систем с частицами, которые отталкиваются на коротких расстояниях, так что локальная плотность частиц никогда не становится слишком большой.

2.4 Нахождение функций погружения для Pt и Pd

Коллективные (многочастичные) потенциалы обычно называют полуэмпирическими, что представляется весьма резонным. Действительно, частично эти потенциалы выводятся и параметризуются с использованием некоторых результатов квантовой механики, а частично путем подгонки рассчитанных физических величин к соответствующим экспериментальным значениям. Конечно, параметры парного потенциала, например потенциал Леннард-Джонса, можно формально скорректировать для получения адекватных значений энергии сублимации (энергия связи) $E_s = -U$, где U — потенциальный (когезионный) вклад во внутреннюю энергию системы, например кристаллического тела. Однако такой парный потенциал вряд ли даст адекватные значения упругих постоянных. Кроме того, парные

потенциалы не будут адекватно воспроизводить кристаллическую структуру выбранного металла, например ГЦК структуру.

Как уже упоминалось выше, в 80-х гг. Доу и Баскес [13, 14] разработали базовый вариант МПА, ставший наиболее популярной альтернативой парно-потенциальным подходам для металлов. В рамках МПА полная потенциальная энергия U металлического тела записывается в виде формулы (2.18). Для практического применения МПА необходимо найти функцию погружения $F_i(\rho_{h,i})$ и потенциал отталкивания $\varphi(r_{ij})$. Первый набор функций вложения и парных потенциалов для нескольких металлов был представлен в [149].

Следует также отметить, что существуют разные модификации МПА. Например, в [150] вместо фигурирующего в (2.18) потенциала отталкивания кулоновского типа член функции вложения был объединен с парным потенциалом типа Морзе. Однако мы попытались получить более адекватное описание межатомных взаимодействий в Pt и Pd, используя базовый алгоритм МПА Доу и Баскеса. В рамках МПА получение аналитического выражения для функции погружения $F_i(\rho_{h,i})$ вряд ли возможно (далее индексы i и h, i будут опускаться). Другими словами, $F(\rho)$ можно вычислить только численно. Как правило, в имеющихся публикациях отсутствуют подробности расчета функций погружения. Например, в [14, 149] не указывается количество координационных сфер, учитываемых при вычислении $F(\rho)$. В более поздней публикации [151] того же научного коллектива прежние функции МПА [149] были названы функциями FBD по именам авторов статьи [149]. В [151] предложен модифицированный набор AFW, подогнанный под несколько иные значения энергии образования вакансий для Ni, Pt и Pd.

Электронная плотность $\rho(r)$, фигурирующая в (2.18) как аргумент $F(\rho)$, может быть рассчитана следующим образом:

$$\rho(r) = n_s \rho_s(r) + n_d \rho_d(r) = n_s \rho_s(r) + (N_e - n_s) \rho_d(r) \quad (2.20)$$

где n_s и n_d — количество внешних электронов на s- и d-орбиталях соответственно, $\rho_s(r)$ и $\rho_d(r)$ — соответствующие вклады в электронную плотность,

$$N_e = n_s + n_d. \quad (2.21)$$

Вклады $\rho_s(r)$ и $\rho_d(r)$ s- и d-электронов в интегральную плотность атомных электронов $\rho(r)$ вычисляются следующим образом

$$\rho_{s,d}(r) = (\sum_i C_i R_i(r))^2 / 4\pi, \quad (2.22)$$

где

$$R_i(r) = \{(2\xi_i)^{(n_i+1/2)} r^{n_i-1} e^{-\xi_i r}\} / [(2n_i)!]^{1/2} \quad (2.23)$$

Согласно уравнениям (2.22) и (2.23), атомные электронные плотности равны сферически усредненным электронным концентрациям свободных атомов, рассчитанным с использованием теории Рутаама-Хартли-Фока. Значения параметров n_i , ξ_i и C_i зависят от выбора типа электрона (s или d). Эти значения, взятые из [152] для Pd и из [153] для Pt, приведены в таблице в Приложении. Для Pd в [152] указан единственный набор указанных выше параметров. Для Pt в [153] представлены волновые функции для синглетного и триплетного состояний атома. Мы апробировали оба набора параметров волновой функции и обнаружили, что синглетный набор дает более адекватные результаты для температуры плавления и других термодинамических свойств Pt. Соответственно все дальнейшие результаты, относящиеся синглетному набору параметров n_i , ξ_i и C_i . Результаты расчетов функций $\rho(r)$ для Pt и Pd представлены на рис. 3.

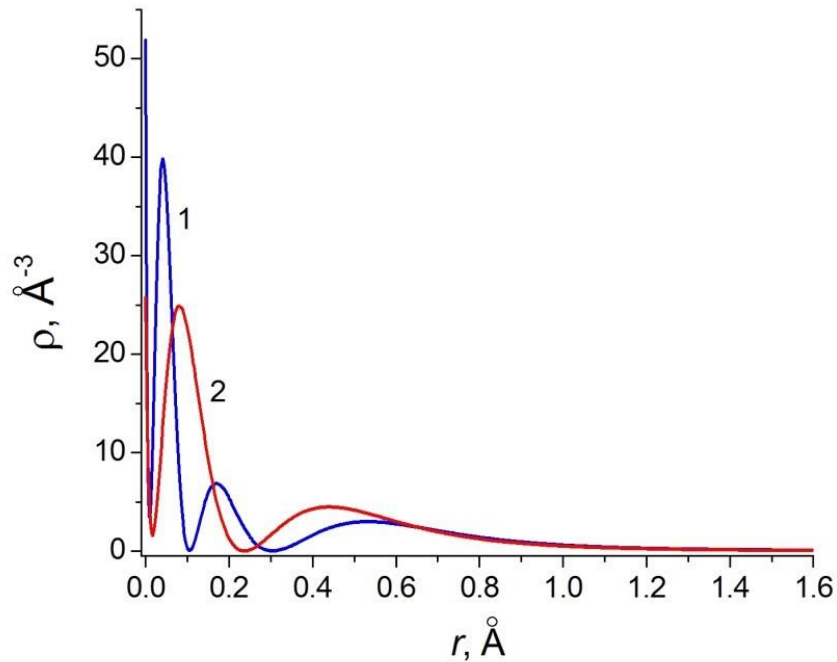


Рис. 3. Результаты расчетов функций $\rho(r)$ для Pt (кривая 1) и Pd (кривая 2).

Потенциал парного взаимодействия (отталкивания) φ_{ij} можно записать в виде кулоновского потенциала [149]

$$\varphi_{i,j}^* = Z_i(r)Z_j(r)/r, \quad (2.24)$$

где $Z(r) = Z_0(1 + \beta r^\nu)e^{-\alpha r}$ — эффективный заряд, Z_0 — число внешних учитываемых электронов атома (зарядовое число), α, β , и ν — некоторые подгоночные параметры. Потенциал отталкивания φ в эВ равен $\varphi^* E_h r_B$, где $E_h = 27,2$ эВ — энергия Хартли, а $r_B = 0.529$ Å — радиус Бора. Поскольку, согласно [149], $\nu = 1$ предсказывает наиболее адекватные значения упругих постоянных для Pt и Pd, мы также принимаем это значение ν и значения трех других подгоночных параметров α, β , и n_s , предложенные в [149]. Эти значения представлены в таблице 2. Параметры α и β определяют эффективный заряд $Z(r)$, фигурирующий в потенциале отталкивания (2.24), тогда как n_s определяет значения функции вложения $F(\rho)$.

Значения параметров Z_0 , α , β , ν и n_s взяты из [149]

Металл	Pt	Pd
Z_0	10,0	10,0
α	1,2663	1,2950
β	0,1305	0,0595
ν	1	1
n_s	1,0571	0,8478
Атомная конфигурация	$5d^96s^1$	$4d^95s^1$

Электронные конфигурации атомов, представленные в табл. 2, учитываются при оценке $\rho_s(r)$ и $\rho_d(r)$. Зависимости $Z(r)$ для Pt и Pd представлены на рис. 4.

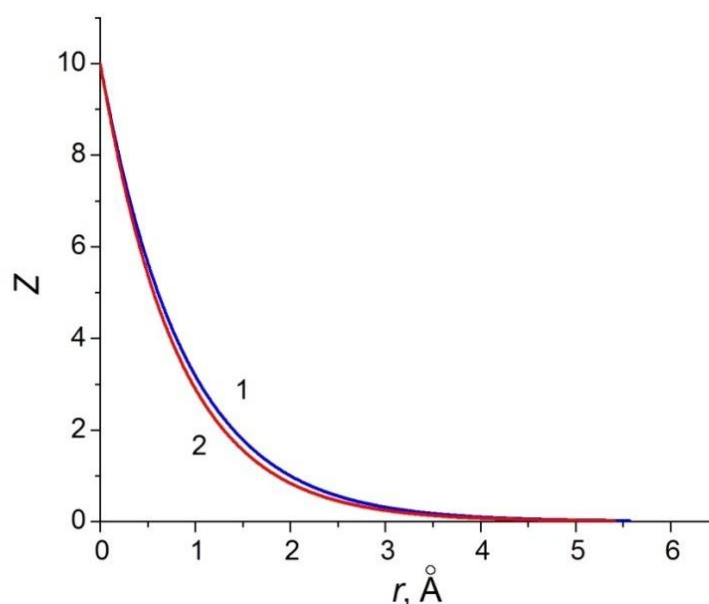


Рис. 4. Зависимости $Z(r)$ для Pt (кривая 1) и Pd (кривая 2).

Для вычисления функций погружения $F(\rho)$ используется также следующее уравнение [154]

$$E_s(a) = E_s^{(0)}(1 + a^*)e^{-a^*}, \quad (2.25)$$

которое связывает энергию сублимации (энергию связи) E_s с параметром решетки a . Здесь

$$a^* = (a/a_0 - 1) / (E_s^{(0)} / 9B\Omega)^{1/2} \quad (2.26)$$

приведенный параметр решетки, мера отклонения a от значения a_0 , соответствующего нулевым значениям абсолютной температуры T и давления P . В (2.25) и (2.26) $E_s^{(0)}$ — энергия связи при $T = 0$ K и $P = 0$ Па, B — объемный модуль, Ω — равновесный объем элементарной ячейки. Уравнение (2.25) представляет особый интерес, так как оно определяет энергию связи $E_s = -U$ как непрерывную функцию параметра решетки a . Приравнивая правую часть формулы (2.20) к $-E_s(a)$, можно вычислить $F(\rho(r))$ как непрерывную функцию от $\rho(r)$. При использовании уравнения (2.20) учитывалось около 2000 соседей выбранного атома, т.е. более 5 координационных сфер. Результаты расчетов функций погружения для Pt и Pd представлены на рис. 5.

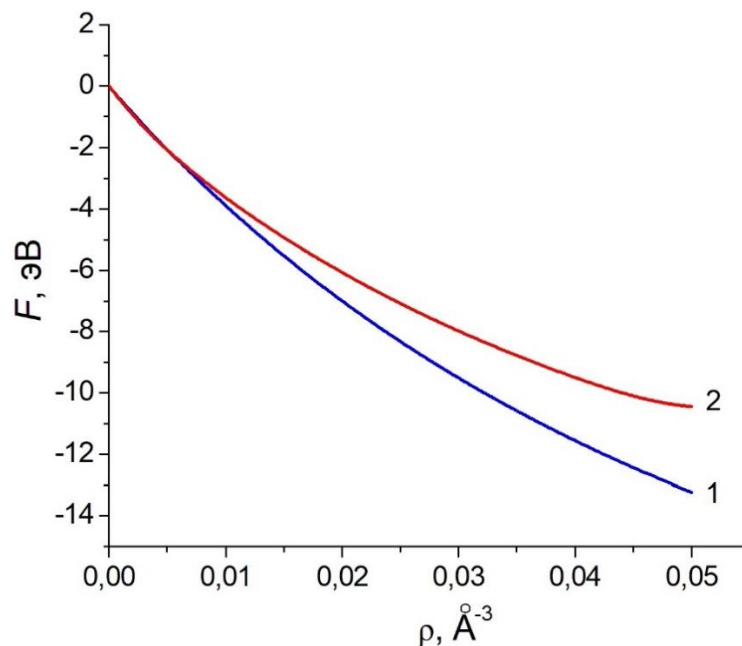


Рис. 5. Результаты расчета функций погружения для Pt (кривая 1) и Pd (кривая 2).

2.5 Апробирование функций погружения для Pt и Pd

2.5.1 Оценка упругих постоянных

Согласно [14] для упругих постоянных C_{11} , C_{12} и C_{44} кубических кристаллов в обозначениях Фойгта можно записать следующие формулы:

$$C_{11} = [B_{11} + F'(\bar{\rho})W_{11} + F''(\bar{\rho})(V_{11})^2]/\Omega, \quad (2.27)$$

$$C_{12} = [B_{12} + F'(\bar{\rho})W_{12} + F''(\bar{\rho})(V_{11})^2]/\Omega, \quad (2.28)$$

$$C_{44} = [B_{12} + F'(\bar{\rho})W_{12}]/\Omega. \quad (2.29)$$

В уравнениях (2.27) - (2.29) B_{11} и B_{12} — компоненты B_{1111} и B_{1122} , соответствующего тензора 4-го ранга

$$B_{ijkl} = 1/2 \sum_m [(\varphi_m'' - \varphi_m'/a^m) a_i^m a_j^m a_k^m a_l^m] / (a^m)^2.$$

Аналогичным образом, W_{11} и W_{12} обозначают компоненты W_{1111} и W_{1122} следующего тензора:

$$W_{ijkl} = \sum_m [(\rho_m'' - \rho_m'/a^m) a_i^m a_j^m a_k^m a_l^m] / (a^m)^2.$$

В приведенных выше уравнениях фигурирует ряд производных по a^m и $\bar{\rho}$, где a^m — расстояние до ближайших соседей, а $\bar{\rho} = \sum_m \rho(a^m)$. В частности,

$$\varphi_m' = [d\varphi(r)/dr]_{r=a^m},$$

$$\varphi_m'' = [d^2\varphi(r)/dr^2]_{r=a^m},$$

$$\rho_m' = [d\rho(r)/dr]_{r=a^m},$$

$$\rho_m'' = [d^2\rho(r)/dr^2]_{r=a^m}.$$

Кроме того, в (2.27) и (2.28) фигурируют компоненты V_{11} и V_{12} тензора 2-го ранга

$$V_{ij} = \sum_m (\rho_m' a_i^m a_j^m) / a^m,$$

где a_i^m — i -я компонента вектора \vec{a}^m , направленная к m -му соседу.

В таблице 3 рассчитанные значения упругих постоянных сравниваются с имеющимися экспериментальными данными и оценками, выполненными ранее в [149]. Экспериментальные данные также взяты из [149], где даны соответствующие ссылки. Достаточно хорошее согласие результатов наших расчетов с экспериментальными данными не удивительно, поскольку мы

использовали наши функции погружения, но значения параметров α and β , найденные в [14, 149] с учетом этих экспериментальных значений C_{ij} . Однако наши результаты для C_{11} и C_{12} гораздо лучше согласуются с экспериментальными данными. Расхождения между расчетными и экспериментальными значениями C_{44} выше, но того же порядка, что и расхождения между экспериментальными значениями и оценками [149].

Таблица 3

Сравнение расчетных и экспериментальных значений упругих констант.

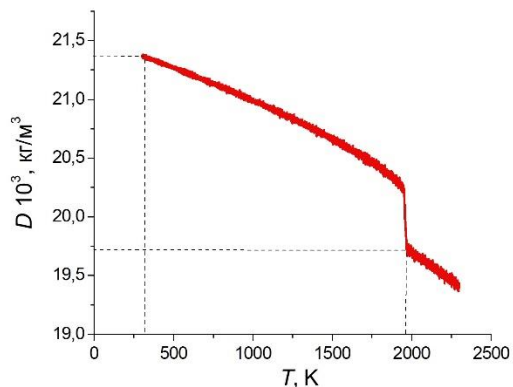
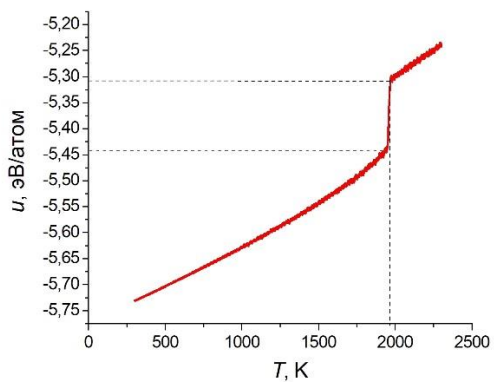
Металл	Константа	Значение упругих констант, ГПа		
		Расчетные значения		Экспериментальные данные [149]
		Наши результаты	[149]	
Pt	C_{11}	341	303	347
	C_{12}	259	273	251
	C_{44}	82	68	77
Pd	C_{11}	238	218	234
	C_{12}	175	184	176
	C_{44}	63	65	71

2.5.2 Молекулярно-динамическое моделирование объемных фаз Pt и Pd

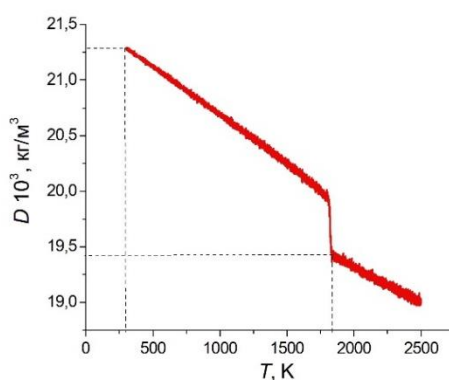
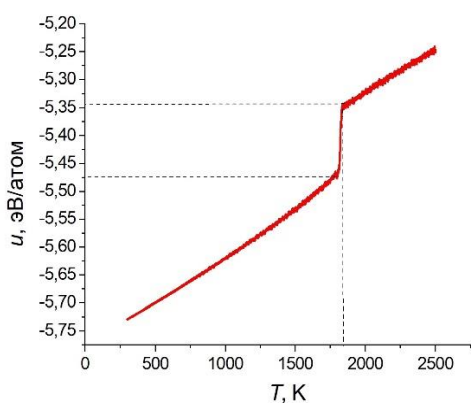
Для нахождения плотностей объемных фаз Pt и Pd, температур и теплот плавления в МД-экспериментах был воспроизведен процесс равномерного нагрева кубического кристалла Pt или Pd в ячейке моделирования со скоростью нагрева $dT/dt = 0.4 \text{ TK/c}$, достаточно низкой для МД экспериментов. Исходная конфигурация соответствовала образцу кубической формы размером L от 5 до 15 параметров элементарной ячейки a . Кристалл был предварительно отрелаксирован при 300 К, прежде чем было проведено моделирование в NPT-ансамбле с использованием периодических граничных условий. Мы обнаружили, что, начиная с $L/a = 10$, результаты моделирования практически не зависят от размера ячейки моделирования.

Соответственно, представленные ниже результаты относятся к $L/a = 15$ (количество атомов в ящике $N \approx 13500$). Для МД-моделирования использовалась программа LAMMPS, позволяющая выполнять высокопроизводительные вычисления на графических процессорах. Температурный контроль осуществлялся с помощью термостата Нозе-Гувера.

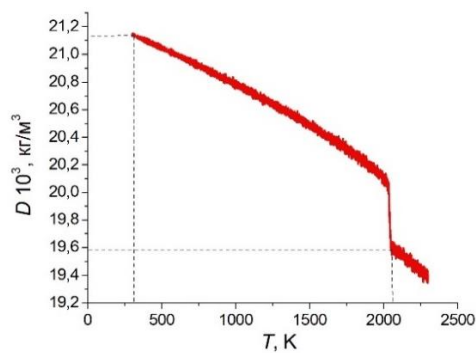
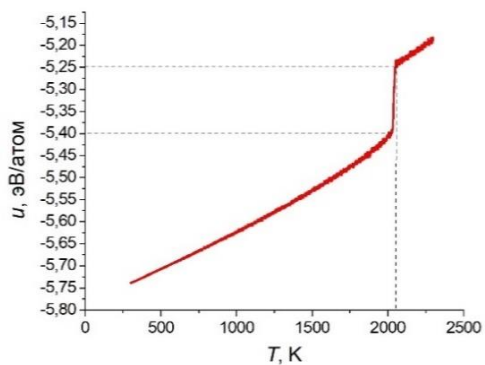
На рис. 6 и 7 представлены кривые нагрева Pt и Pd для удельной в расчете (на атом) энергии койгезии $u(T)$ и плотности $D(T)$, полученные в наших МД-экспериментах, где решетки Pt и Pd равномерно нагревались от $T = 300\text{ K}$ до температуры, заведомо превышающей температуру плавления выбранного металла. Температура плавления $T_m^{(\infty)}$ соответствует скачку вверх на калорической кривой, т. е. зависимости $u(T)$, и резкому спаду на зависимости $D(T)$. Необычное обозначение D используется, чтобы не смешивать D с плотностью электронов ρ . Рис. 6 и 7 соответствуют трем различным наборам функций МПА функций [1], [151] и нашему, описанному в разделе 2.4.



а

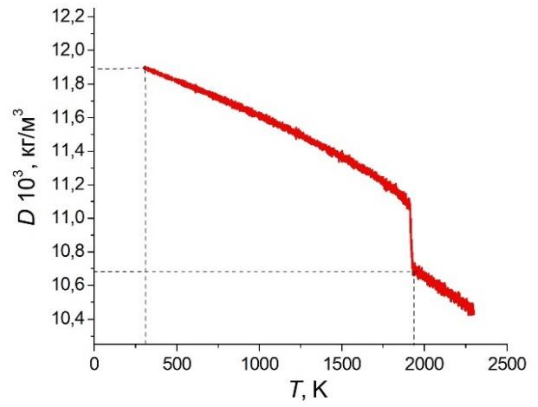
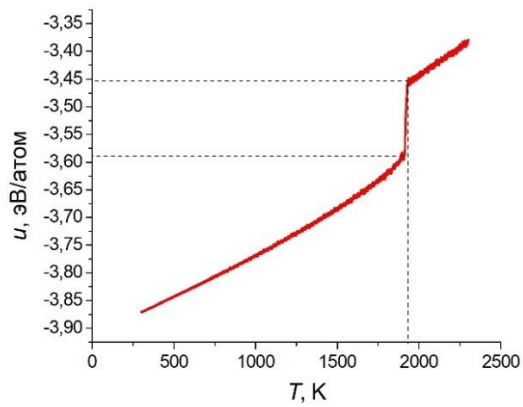


б

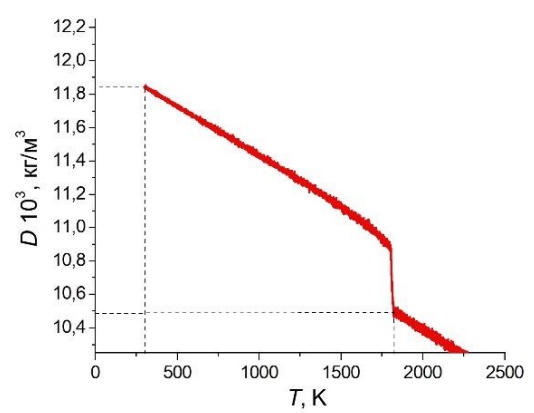
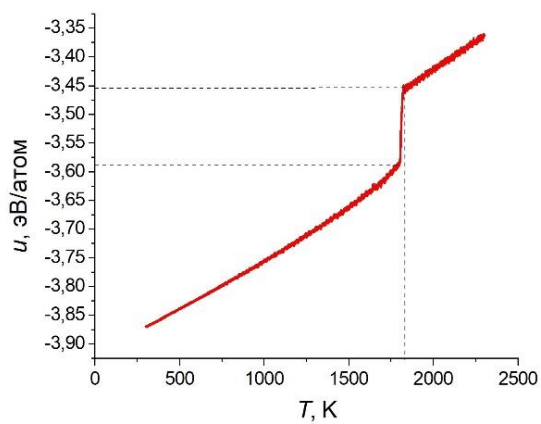


в

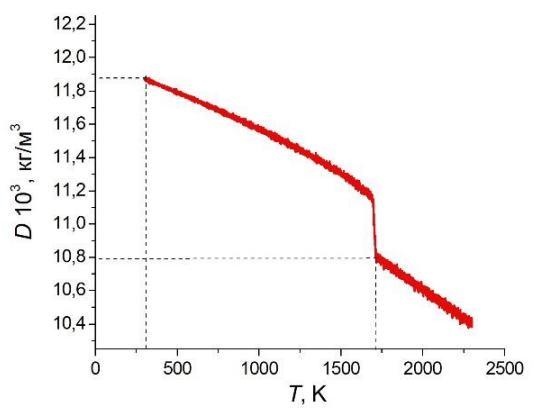
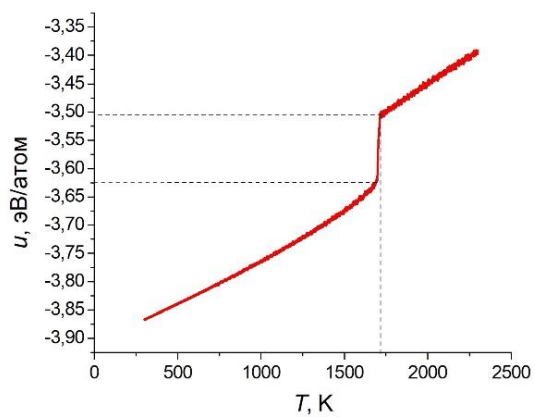
Рис. 6 Температурные МД зависимости удельной потенциальной энергии u и плотности D для объемной фазы Pt, полученные с использованием функций МПА [151] (а), [1] (б) и нашей (в).



а



б



в

Рис. 7 Температурные МД зависимости удельной потенциальной энергии u и плотности D для объемной фазы Pd, полученные с использованием функций МПА [151] (а), [1] (б) и наших (в).

Калорическая кривая также позволяет оценить удельную (в расчете на атом) энтальпию испарения при температуре плавления

$$\Delta h_{ev} = -u_l(T_m^{(\infty)}) + Pv_v \simeq -u_l(T_m^{(\infty)}) + kT_m^{(\infty)}, \quad (2.30)$$

где u_l — значение u для жидкой фазы, P — давление пара, v_v — удельный (на атом) объем пара. При температуре $T = T_m^{(\infty)}$ давление P очень низкое и, соответственно, $Pv_v = kT_m$, где k — постоянная Больцмана. Аналогично, удельная энтальпия сублимации Δh_{sub} может быть найдена следующим образом:

$$\Delta h_{sub} = -u_s(T_m^{(\infty)}) + kT_m^{(\infty)}, \quad (2.31)$$

где индекс s соответствует твердой (кристаллической) фазе. В уравнениях (2.30) - (2.31) мы учли, что при $T = T_m^{(\infty)}$ удельной потенциальной энергией пара u_v можно пренебречь по сравнению с u_l и u_s . Принимая во внимание уравнения (2.30) и (2.31), можно записать следующее уравнение для энтальпии плавления (теплоты плавления)

$$\Delta h_m = \Delta h_{sub} - \Delta h_{ev} = u_l - u_s. \quad (2.32)$$

Итак, кривая $u(T)$ позволяет оценить как $T_m^{(\infty)}$, так и Δh_m . В таблице 4 наши МД результаты для $T_m^{(\infty)}$ и молярной теплоты плавления $\Delta H_m = N_A \Delta h_m$ сравниваются с имеющимися экспериментальными данными (N_A — число Авогадро). В двух нижних строках таблице 4 также представлены разности $\Delta T_m^{(\infty)}$ и $\Delta(\Delta H_m)$ между соответствующими величинами для Pt и Pd.

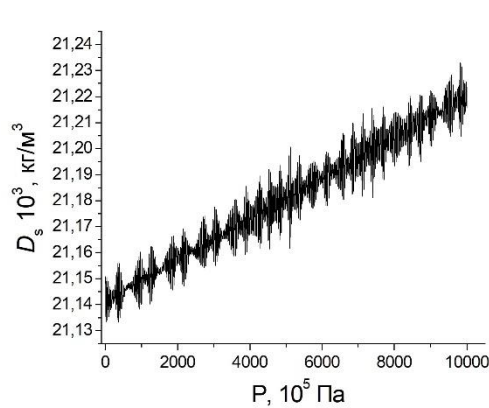
Таблица 4

Сравнение температур плавления и энтальпий плавления объёмных фаз Pt и Pd, полученных в наших экспериментах по МД моделированию с использованием трех различных наборов функций МПА.

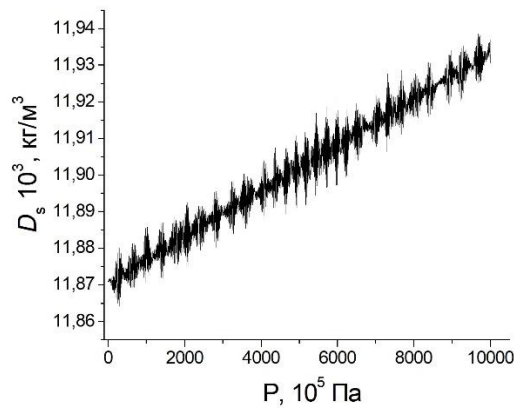
Металл	$T_m^{(\infty)}$, К				ΔH_m , кДж/моль			
	МПА функции			Эксперимент мент [102]	МПА функции			Эксперимент ент[102]
	[151]	[1]	Наши		[151]	[1]	Наши	
Pt	1976	1837	2295	2041	12	12	14	20
Pd	1934	1979	1717	1827	12	12	12	17
Разность значений	42	-142	578	214	0	0	2	3
	$\Delta T_m^{(\infty)}$, К				$\Delta(\Delta H_m)$, кДж/моль			

Согласно таблице 4, параметризация [151] и наши функции МПА адекватно предсказывают более для Pt высокую температуру плавления, хотя расхождения с имеющимися экспериментальными данными достаточно заметны. Результаты для ΔH_m согласуются с имеющимися экспериментальными данными только по порядку величины. В то же время только наши функции МПА адекватно предсказывают для Pt более высокое значение ΔH_m .

Результаты МД для плотностей в твердом D_s ($T = 300K$) и жидком D_l ($T = T_m^\infty$) состояниях представлены в таблице 5. Можно видеть, что все наборы функций МПА адекватно предсказывают плотности обоих металлов. На рис. 8 представлены изотермы, т.е. зависимости D_s от давления P при $T = 300K = const$. Зависимости $D_s(P)$ линейны, что позволяет оценить изотермические объёмные модули упругости B как $D_s(\Delta P/\Delta D_s)$. Результаты этих оценок представлены в таблице 6. Они демонстрируют достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными.



а



б

Рис. 8 МД-зависимости D_s от давления P для Pt (а) и Pd (б), найденные с использованием наших МПА функций ($T = 300K$).

Таблица 5

Плотности объемных фаз Pt и Pd в твердом D_s ($T = 300K$) и жидком D_l ($T = T_m^\infty$) состояниях, найденные в наших МД экспериментах.

Мет алл	$D_s, 10^3 \text{ кг/м}^3$				$D_l, 10^3 \text{ кг/м}^3$			
	МПА функция			Эксперим ент[102]	МПА функция			Эксперим ент[155]
	[151]	[1]	Наши		[151]	[1]	Наши	
Pt	21,3	21,2	21,1	21,1	19,7	19,4	19,6	18,9
Pd	11,8	11,8	11,8	12,0	10,6	10,5	10,8	10,5

Таблица 6

Изотермические объемные модули упругости B , оцененные с использованием МД-зависимостей $D_s(P)$, представленных на рис. 8

Металл	$B, \text{ ГПа}$	
	МД	Эксперимент [156]
Pt	305	359
Pd	198	181

2.6 Основные результаты и выводы к главе 2

1. Для повышения достоверности результатов атомистического моделирования целесообразно параллельное использование различных типов силовых полей и различных независимо разработанных компьютерных программ;

2. В результате МД моделирования объёмных фаз Pt и Pd, а также предварительного моделирования наночастиц указанных металлов было установлено, что широко используемые параметризации потенциалов для Pt и Pd, отвечающие применению МПА и предложенные Жоу и соавторами [1] неадекватно предсказывают для Pd более высокую температуру плавления, чем для Pt. Это ставит под сомнение адекватность всех других МД результатов, полученных с использованием указанных параметризаций как для объёмных фаз Pt и Pd, так и для наночастиц данных металлов, включая наносплавы;

3. С учетом вывода 2, нами было заново рассчитаны функции погружения для Pt и Pd, исходя из базового алгоритма МПА, предложенного в работах Доу и Баскеса [13, 14, 149]. По сравнению с другими авторами, при расчетах функций погружения было учтено большее число координационных сфер, окружающих атом;

4. В ходе апробирования найденных функций погружения были рассчитаны термодинамические (температуры и теплоты плавления), структурные (плотности) и упругие постоянные для объёмных фаз Pt и Pd. Результаты теоретических расчетов и молекулярно-динамического моделирования достаточно хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. В частности, найденные нами функции погружения вполне адекватно предсказывают температуры плавления Pt и Pd;

5. Функции погружения апробировались также на однокомпонентных НЧ Pt и Pd (размерные зависимости температуры и

теплоты плавления), а также на наносплавах Pt и Pd. Однако окончательные результаты рассматриваются в главах 3 и 4, соответственно.

Глава 3. Атомистическое моделирование однокомпонентных наночастиц Pt и Pd

3.1 Методы и подходы к нахождению температур и теплот плавления и кристаллизации

Как было показано в диссертационной работе [9], для плавления металлических наночастиц характерен эффект предплавления, т. е. поверхностного плавления [84]. Поверхностное плавление можно рассматривать как начальную стадию непрерывного плавления [85]. Поверхностное плавление сводится к тому, что при приближении к температуре плавления малого объекта на его поверхности образуется жидкий слой, толщина которого увеличивается по мере плавления частицы. В.П. Скрипов и В. П. Коверда еще в 80-х гг. отмечали что плавление наночастицы должно начинаться с ее поверхности, поскольку поверхностное натяжение жидкости ниже, чем поверхностное натяжение соответствующего тела [97].

Первый и наиболее широко применяющийся метод нахождения температуры плавления в компьютерных экспериментах (МД и Монте-Карло) [101, 157] отвечает регистрации скачка на калорической кривой, т. е. на температурной зависимости удельной (в расчете на атом) потенциальной (когезионной) составляющей внутренней энергии. Этот способ основывается на базовом определении фазового перехода первого рода, в соответствии с которым при таком переходе выделяется или поглощается теплота, а также имеет место скачок объёма. Скачок удельной энтальпии при плавлении можно представить следующим образом

$$\Delta h = \Delta u + (\bar{P}_l v_l - \bar{P}_s v_s), \quad (3.1)$$

где $\Delta u = u_l - u_s$ – разность значений когезионной энергии для жидкого (индекс l) и твердого (индекс s) состояний, \bar{P}_l – усредненное давление в наноклапте, \bar{P}_s – среднее давление в твердой наночастице, v_l и v_s соответствующие удельные объёмы. Как было показано в диссертации [8]

вклад первого слагаемого в правой части (3.1) существенно превышает вклад второго слагаемого. Впрочем, процентное соотношение между первым и вторым слагаемыми не принципиально для регистрации температуры плавления по скачку удельной потенциальной энергии, нахождение которого при атомистическом моделировании не связано с принципиальными трудностями.

Как будет показано выше, для наночастиц Pt и Pd эффект поверхностного плавления проявляется в большей степени чем для наночастиц других переходных металлов [9]. На рис. 9 представлена кривая нагрева наночастицы Pt, содержащей 50141 атомов, полученная в наших МД экспериментах, т.е. температурная зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии u . Иными словами, частица изменяет свою структуру постепенно, а не скачком, т.е. плавление происходит постепенно, что согласуется с концепцией непрерывного плавления [85].

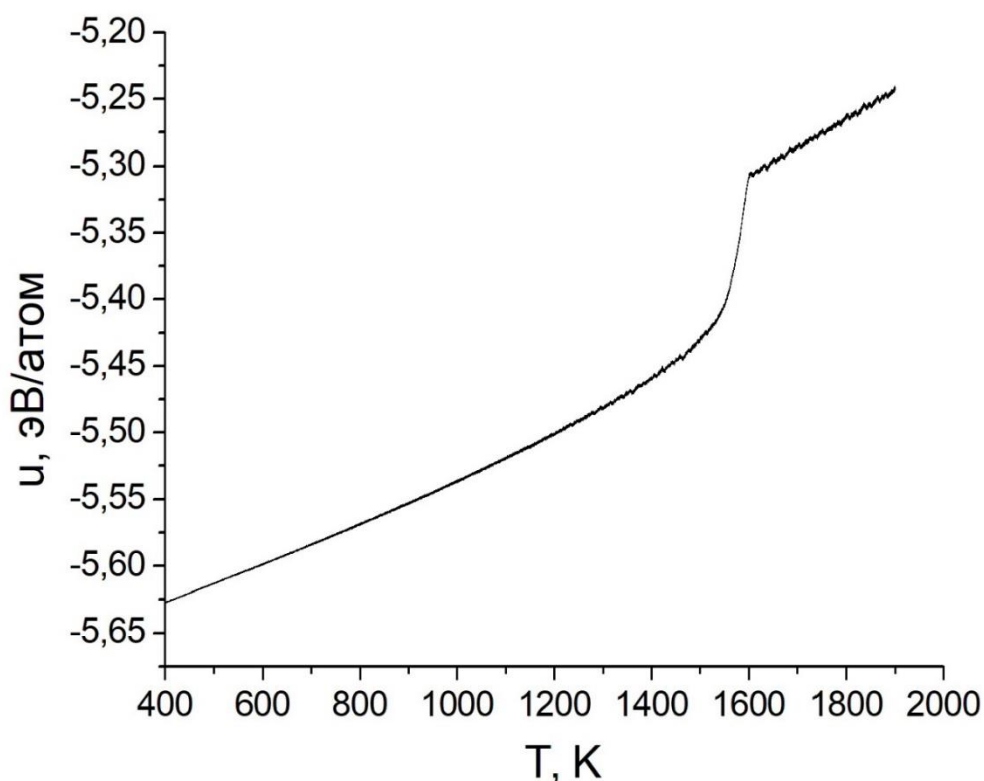


Рис. 9. Температурная зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии наночастицы Pt, содержащей 50141 атомов, полученная в МД экспериментах с использованием МПА потенциала [151].

Возможны различные варианты метода, основывающегося на анализе кривой нагрева. В частности, в работах научного руководителя использовался постепенный непрерывный нагрев наночастиц с постоянной скоростью dT/dt . В работе [157], а также в работах Ю. Я Гафнера и его коллег воспроизводилось ступенчатое изменение температуры, т.е. небольшие скачкообразные изменения температуры чередовались с кратковременной релаксацией. Однако в 90-х гг. ввиду ограниченных возможностей компьютерной техники во всех указанных выше подходах, средняя скорость изменения температуры составляла порядка $1 \text{ ТК/с} = 1 \text{ К/пс}$, т.е. была достаточно большой. В связи с этим, в диссертационной работе И. В. Талызина [8] был предложен другой вариант метода, отвечающего регистрации температуры плавления по калорической кривой: твердые наночастицы релаксировали (отжигались) при фиксированных температурах на протяжении достаточно большого для МД эксперимента времени (10 - 100 нс), и при некоторой температуре, интерпретируемой как равновесная температура плавления, имел место скачок удельной потенциальной энергии u . Как и следовало ожидать, равновесная температура плавления была несколько ниже, чем температура плавления, регистрируемая в условиях нагрева наночастиц. Однако в дальнейшем в рамках диссертационных работ [8, 9] было показано, что при скорости нагрева порядка 0.1 ТК/с , различия между температурами плавления, найденными в условиях нагрева наночастиц и путем их релаксации при фиксированных температурах становится несущественно. Вместе с тем, подход, основывающийся на последовательных релаксациях наночастиц при фиксированных температурах является очень трудоемким. В связи с этим, в данной работе температуры плавления металлических наночастиц находились путем их равномерного нагрева со скоростью $0,16 \text{ ТК/с}$. Адекватность воспроизведения кристаллизации наночастиц при скоростях охлаждения порядка $0,1 \text{ ТК/с}$, подтверждается тем, что критическая температура охлаждения, ниже которой невозможно их получение в аморфном состоянии

также составляет 0,1 ТК/с. Например, для Ni, согласно [158], критическая скорость охлаждения составляет $10^{10,5} \approx 0,1$ ТК/с. Еще один вариант «термодинамического подхода» к регистрации температуры плавления отвечает наблюдению резкого скачка на температурной зависимости теплоемкости. Для леннор-джонсовских нанокластеров, содержащих 55 до 923 атомов, такой подход применялся в работе [159] где при моделировании применялся метод Монте-Карла. В диссертации И. С. Замулина [10] такой подход применялся к наночастицам Pt и Pd. Однако подходы, отвечающие регистрации скачка, на зависимости $u(T)$ и пика теплоемкости представляются равноценными, поскольку теплоемкость выражается через производную du/dt .

Хотя метод регистрации температуры плавления, основывающийся на построении калорической кривой в наибольшей степени соответствует термодинамическому определению фазового перехода первого рода, суть фазового перехода отвечает некоторой принципиальной перестройке структуры объекта. Соответственно, фазовый переход может регистрироваться по некоторому существенному (скачкообразному) изменению структурных параметров. В работе [101], фазовый переход плавления регистрировался по резкому уменьшению (спаду) значения первого координационного числа z . При этом была выявлена следующая интересная закономерность: температуры плавления наночастицы, регистрируемые по скачку на кривой $u(T)$, и на зависимости $z(T)$ отвечают несколько различающимся значениям. Причины такого различия остаются не ясными. Более глубокий структурный анализ отвечает выявлению и анализу многогранников Вороного-Делоне (координационных многогранников), соответствующих различным локальным кристаллическим структурам, которые обнаруживаются с различной вероятностью. С этой точки зрения, фазовый переход можно рассматривать как резкое изменение распределений вероятностей появления тех или иных многогранников. Соответственно в работе [160] плавление леннор-джонсовских нанокластеров

регистрировалась и по скачку теплоемкости и по достаточно резкому спаду до нуля числа обнаруживаемых структурных единиц, отвечающих многогранникам Вороного-Делоне.

С появлением программы Ovito [161] возможности применения анализа координационных многогранников для регистрации структурных превращений в наночастицах существенно расширились. Соответственно в нашей работе [4] и в диссертации [9] было предложено использовать еще один параметр - степень кристалличности x_{cryst} , который напрямую связан со структурой. Для каждого отдельного атома в наночастице либо определяется локальная структура по первой координационной сфере атома, либо делается вывод об ее отсутствии. Следовательно, можно подсчитать долю атомов в наночастице, имеющих локальную кристаллическую структуру. Эту величину мы и называем степенью кристалличности. Однако для атомов, которые находятся на поверхностном слое, первая координационная сфера не заполнена даже в случае фрагмента идеальной кристаллической структуры, даже если частица является фрагментом идеальной кристаллической решетки, вырезанной из объемной фазы. Программа Ovito будет интерпретировать наружный слой такой частицы как некристаллический. Таким образом, мы приняли, что $x_{cryst} = 1$ отвечает не случаю, когда для всех атомов определено локальное кристаллическое окружение, а случаю, когда начальная конфигурация вырезана из объёмной фазы. На рис. 10 представлена зависимость x_{cryst} от температуры для наночастицы Pt, для которой на рис. 9 представлена $u(T)$. Видно, что уменьшение степени кристалличности до нуля и завершение скачка на температурной зависимости потенциальная части удельной внутренней энергии наночастицы происходит при одной и той же температуре $T = T_m = 1605 K$.

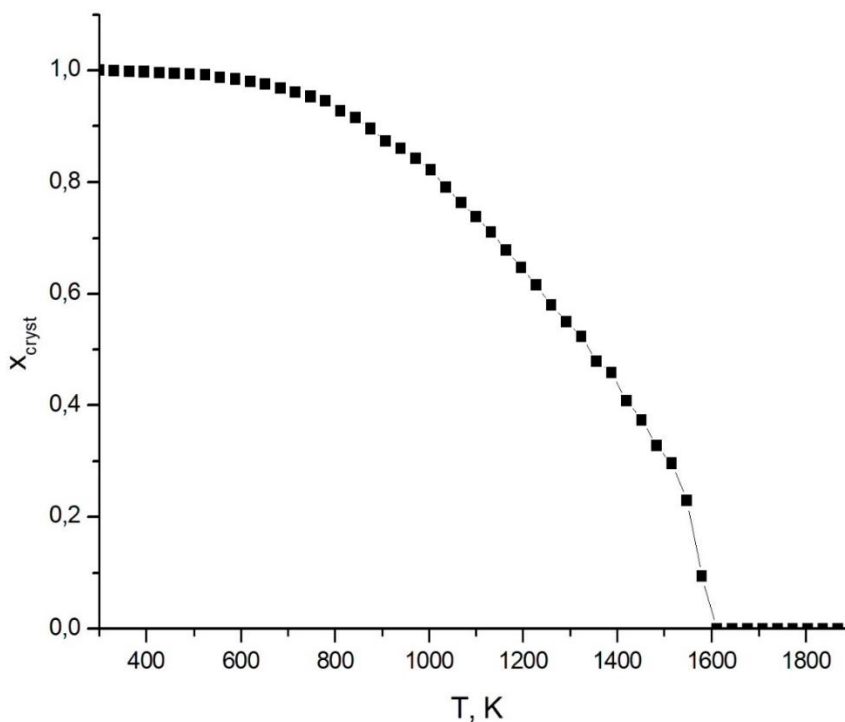


Рис. 10. Температурная зависимость степени кристалличности наночастицы Pt, содержащей 50141 атомов, воспроизведенной в МД эксперименте с использованием потенциала [151].

Следовательно, из отмеченного выше можно сделать вывод, что следует различать температуру предплавления или температуру поверхностного плавления при которой процесс плавления только начинается и температуру плавления наночастиц T_m , при которой завершается скачок на температурной зависимости потенциальной части внутренней энергии наночастицы u , а степень кристалличности x_{cryst} уменьшается до нуля. В соответствии с рис. 9, температура плавления составляет 1605 К, а температура предплавления – 1100К. Нахождение температуры предплавления по рис. 10 затруднительно, поскольку вблизи температуры плавления программа Ovito интерпретирует атомы с большой амплитудой колебаний как некристаллические. Для преодоления этого дефекта программы можно использовать процедуру оптимизации структуры (см. следующий раздел).

Для нахождения температуры затвердевания мы следуем аналогичным соображениям: частицу нельзя считать жидкой уже при появлении первых стабильных центров кристаллизации. Вместе с тем, в определенном диапазоне температур частица не будет полностью затвердевшей, так как будет иметь место поверхностный жидкий слой даже в точке слияния кривых охлаждения и нагрева (рис. 11). Из этого следует, что температурой затвердевания T_f следует считать температуру начала скачка на температурной зависимости потенциальной части внутренней энергии наночастицы.

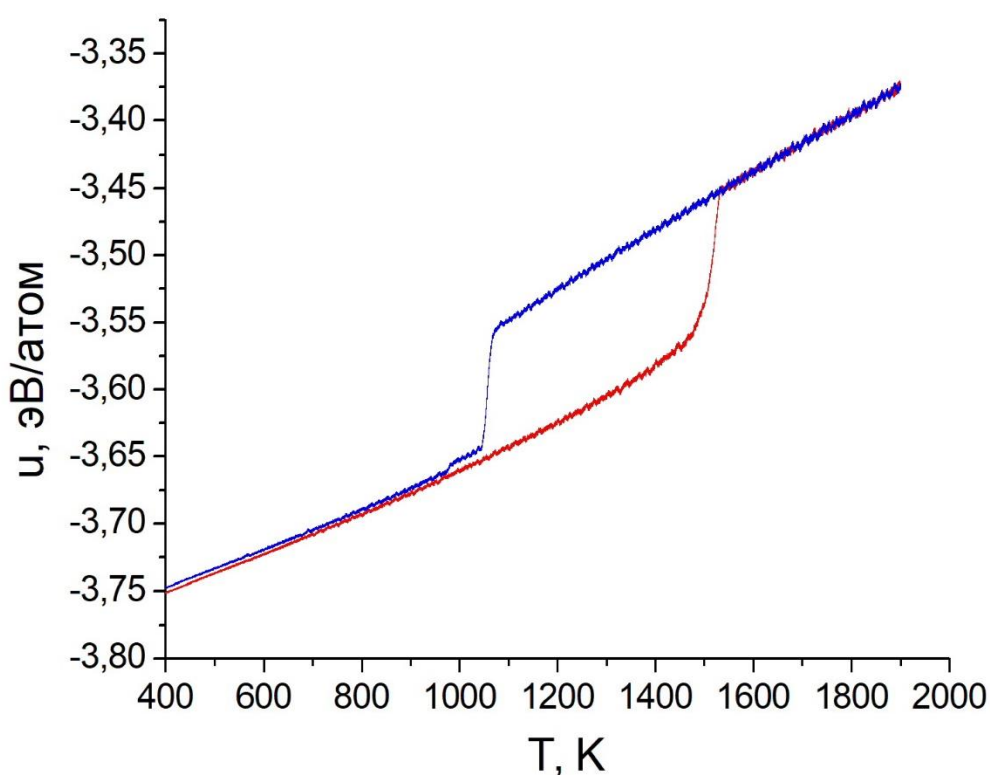


Рис. 11. Петля гистерезиса плавления-кристаллизации для наночастицы Pd, содержащей 20113 атомов, полученная в МД экспериментах с использованием потенциала [151]. Кривая 1 соответствует нагреву, кривая 2 – охлаждению наночастиц.

Как уже отмечалось выше, что плавление происходит постепенно. В отличие от петель гистерезиса наночастиц большинства других металлов, для наночастиц платины и палладия выраженные скачки отсутствуют, т.е.

переходы являются более плавными. Типичная петля гистерезиса плавления-кристаллизации характерная, например для наночастиц золота, показанная на рис. 12, имеет форму параллелограмма, с почти вертикальными сторонами 1 и 2, отвечающими температурам плавления T_m и кристаллизации T_c , соответственно. Для НЧ Pt и Pd под температурой кристаллизации T_c мы понимаем условную температуру завершения процесса кристаллизации наночапель. Впрочем, даже для НЧ Au понятие температуры кристаллизации менее определено, чем температура затвердевания T_f , отвечающая появлению первых признаков кристалличности.

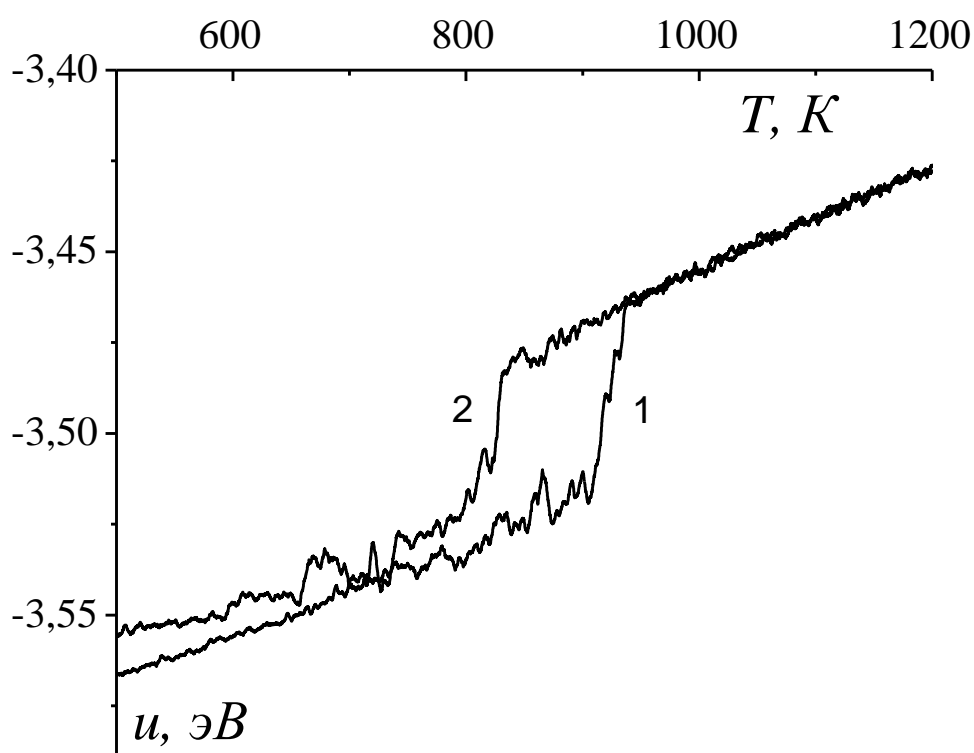


Рис. 12. Типичный гистерезис плавления-кристаллизации для наночастицы на примере наночастицы золота, содержащий 1000 атомов. Кривая 1 отвечает нагреву, кривая 2 – охлаждению.

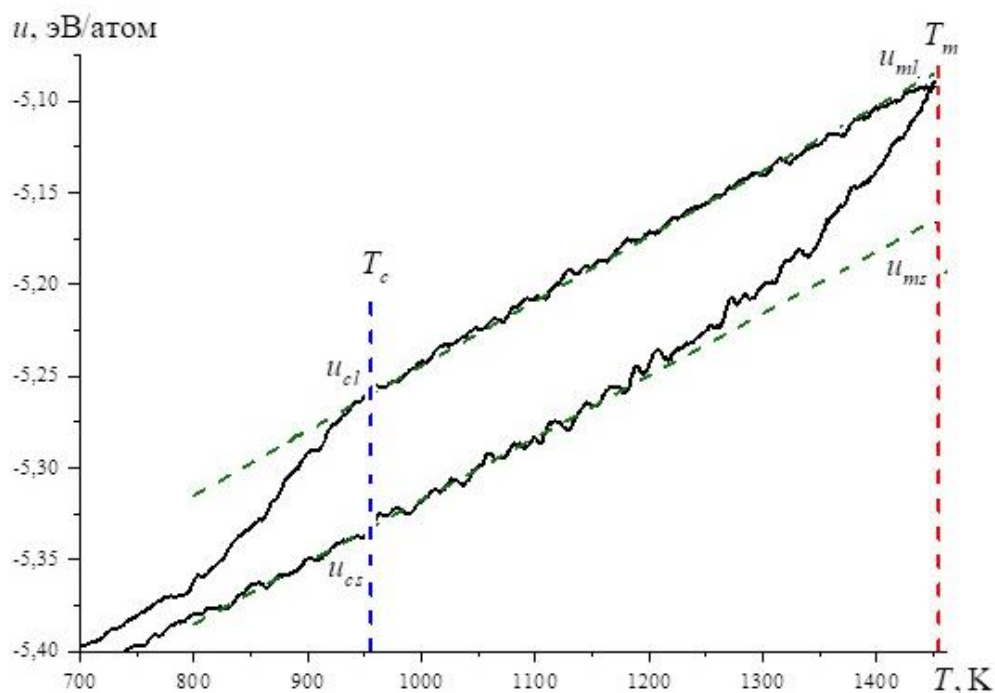


Рис. 13. Определение теплот фазовых переходов на примере петли гистерезиса для наночастицы Pt, содержащей 2000 атомов (индексы m и c обозначает плавлению и кристаллизации, индексы l и s – жидкой и твердой фазе).

Учитывая нетипичный вид кривых гистерезиса плавления-кристаллизации для наночастиц Pt и Pd, нахождение теплоты плавления при температуре плавления и теплоты кристаллизации при температуре кристаллизации является нетривиальной задачей. Мы находим уравнения прямых, отвечающих экстраполяции кривых нагрева и охлаждения. Эти прямые строятся по двум точкам, которые находятся на начальных участках кривых нагрева (400-700K) и охлаждения (2000-2100K). В точках отвечающих температурам плавления и кристаллизации производится оценка потенциальной энергии для твердой и жидкой фаз с помощью полученных уравнений. Такой подход иллюстрирует на рис. 13. После того как определена потенциальная энергия в расчете на один атом для жидкой фазы u_l и для твердой фазы u_s мы определяем теплоты. Удельная энтальпия

плавления определяется как $h_m = u_{ml} - u_{ms}$, а энтальпия кристаллизации - $h_c = u_{cl} - u_{cs}$ [162].

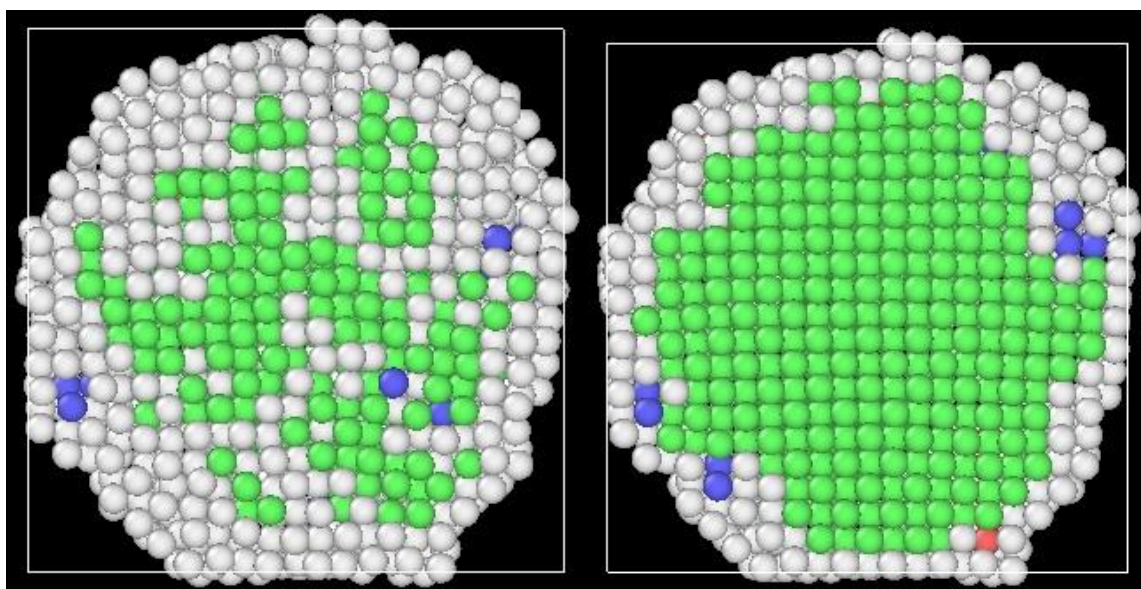
3.2 Анализ структурных характеристик наночастиц

При исследовании структуры наночастиц возникают две новых проблемы, которые препятствуют применению методов, которые применяются для анализа структуры объёмных фаз. Первая из этих проблем заключается в том, что в наночастицах отсутствует дальний порядок обычном смысле, который вкладывает в это понятие классическая кристаллография. Вторая состоит в том, в результате тепловых колебаний атомы отклоняются от равновесных положений (центров колебаний).

Учитывая первую проблему для наночастиц обычно анализируется лишь локальная структура, т. е. структура, отвечающая первой координационной сфере. Можно говорить, что атому соответствует ГЦК-структура, если первая координационная сфера атома соответствует первой координационной сфере ГЦК решетки. И если все атомы в определенной области наночастицы обладают одним типом структуры, то мы можем сделать вывод, что вся эта область соответствует определенной кристаллической структуре. Для поверхностных атомов невозможно построить завершённые кондиционные многогранники, и такие атомы всегда будут рассматриваться как не имеющие кристаллической структуры, даже если частица является фрагментом идеальной кристаллической решетки. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, для автоматического анализа конфигураций, получаемых в ходе МД экспериментов нами использовалась компьютерная программа OVITO [161] и процедура CNA (Common Neighbor Analysis), которая соответствует методу анализа локальной структуры с использованием многогранников Вороного-Делоне.

Если рассмотреть, например, структуру наночастицы Pd состоящей из 3043 атомов, то на рис. 14а присутствие кристаллического ядра не столь очевидно. В действительности, при использовании автоматического определения локальной структуры атомов мы видим, что большая часть ядра

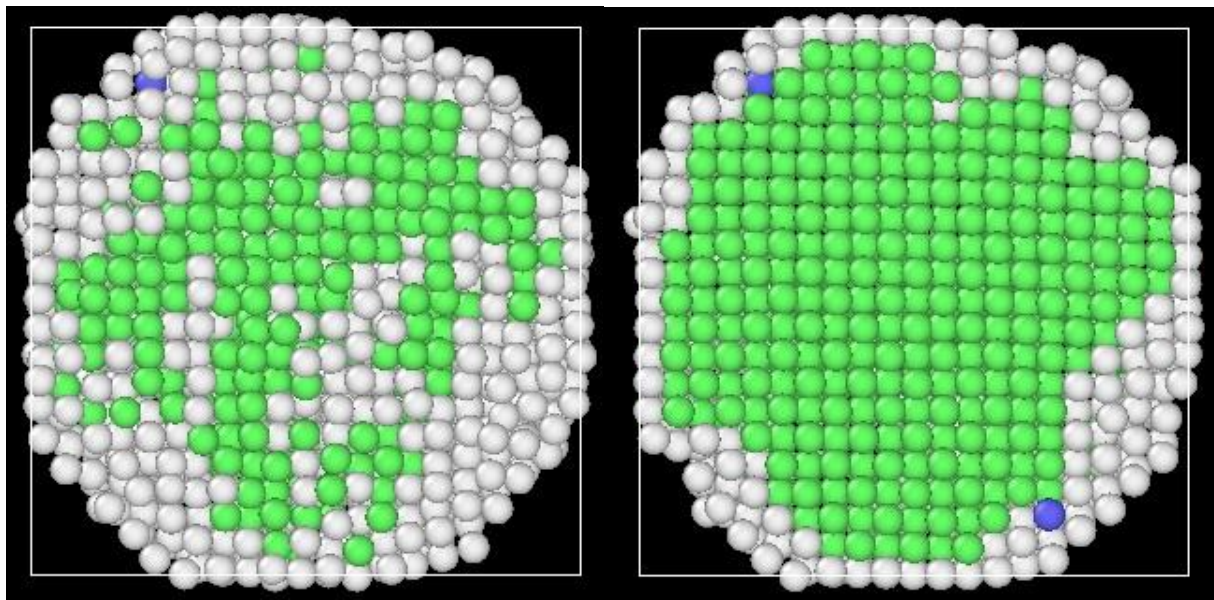
считается не имеющей кристаллической структуры, хотя мы также можем отчетливо видеть, что в целом атомы упорядочены в атомные ряды. Это связано с тем, что на представленном снимке запечатлена мгновенная структура, в которой атомы находятся в различных неравновесных положениях с большими отклонениями от центров колебаний, из-за чего при определении локальной структуры она идентифицируется как некристаллическая. Иными словами, при выбранной достаточно высокой температуре начинает выполняться критерий Линдемана (подробнее см. в диссертации [8]). Для проверки утверждения, что атомы находятся в неравновесном положении были проведены расчеты, которые отвечают процедуре минимизация энергии. Такую процедуру разработчики программы LAMMPS, называют оптимизацией структуры. При данной оптимизации атомы занимают положение равновесия. Такая минимизация применялась к результатам уже проведенных МД экспериментов. На рис. 14 представлены центральные сечения наночастиц палладия, содержащих по 3043 атомов до процесса оптимизации и после. Параметр оптимизации, значение которого 10^{-3} фигурирует в подписи к рис. 14, отвечает относительной невязки двух последовательных приближений.



а

б

Рис. 14. Центральное сечение наночастицы Pd_{3043} при $T = 1324$ К, полученной в процессе нагрева со скоростью $0,16$ ТК/с (потенциал [151], температура плавления наночастицы данного размера $T_m = 1380$ К.) а – неоптимизированная структура, б – структура, оптимизированная по энергии (параметр оптимизации $e_{tot} = 10^{-3}$). Белым цветом отмечены атомы, распознанные программой Ovito как не имеющие кристаллического окружения, зеленым и красным цветами – атомы, имеющие ГЦК и ГПУ локальное окружение, соответственно. Для определения локальной структуры использован алгоритм Ovito adaptive CNA (Common Neighbor Analysis).



а

б

Рис. 15. Центральное сечение наночастицы Pt_{3043} при $T = 1324$ К, полученной в процессе нагрева со скоростью $0,16$ ТК/с (потенциал [1], температура плавления наночастиц данного размера $T_m = 1377$ К). а – неоптимизированная структура, б – оптимизация структура ($e_{tot} = 10^{-3}$). Белым цветом отмечены атомы, распознанные программой Ovito как не имеющие кристаллического окружения, зеленым и красным цветами – атомы, имеющие ГЦК и ГПУ локальное окружение, соответственно. Для определения локальной структуры использован алгоритм Ovito adaptive CNA (Common Neighbor Analysis).

Как можно видеть из рисунков 14 и 15, применённая нами процедура минимизации энергии оказала большое влияние на результат анализа интегральной структуры наночастиц: только после оптимизации, хорошо различаются твердое ядро и жидкоподобная оболочка. Так как на рисунках 14 и 15 атомы всей оболочки, т.е. не только наружного монослоя, распознаются как не имеющие кристаллического окружения независимо от оптимизации, это дает основание рассматривать такую оболочку как жидкоподобную.

На рисунках 16 и 17 представлены размерные зависимости степени кристалличности для двух случаев: отсутствия минимизации и использования оптимизации структуры по энергии. Можно видеть, что оптимизация увеличивает степень кристалличности при предплавлении, но не влияет на величину температуры плавления, отвечающую $x_{cryst} = 0$.

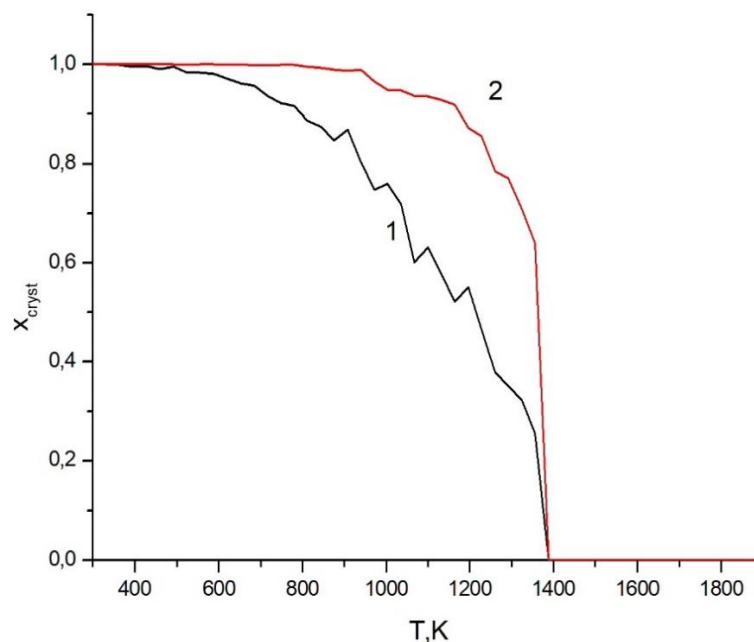


Рис. 16. Температурные зависимости степени кристалличности наночастиц Pd₃₀₄₃, полученные в процессе нагрева со скоростью 0.16 ТК/с (потенциал [151]). 1 – без оптимизации структуры, 2 – с оптимизацией структуры по энергии (параметр 10^{-3}).

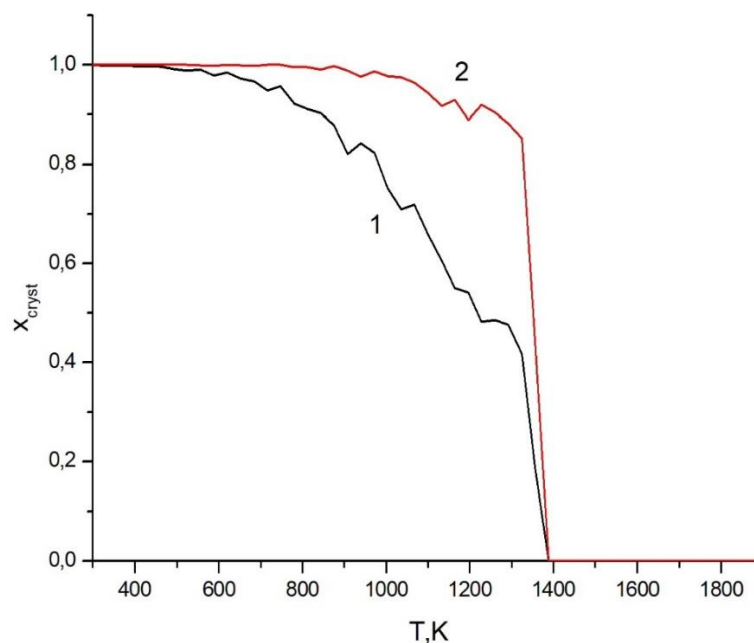


Рис. 17. Температурные зависимости степени кристалличности наночастиц Pt₃₀₄₃, полученные в процессе нагрева со скоростью 0.16 ТК/с (потенциал [1]). 1 – без оптимизации структуры, 2 – с оптимизацией структуры по энергии (параметр 10^{-3}).

На рисунках 18 и 19 для палладия представлены размерные зависимости степени кристалличности с оптимизацией структуры по энергии (параметр оптимизации 10^{-3}) для трех различных МПА параметризаций. Можно видеть, что характер изменения степени кристалличности для трех различных параметризаций одинаков.

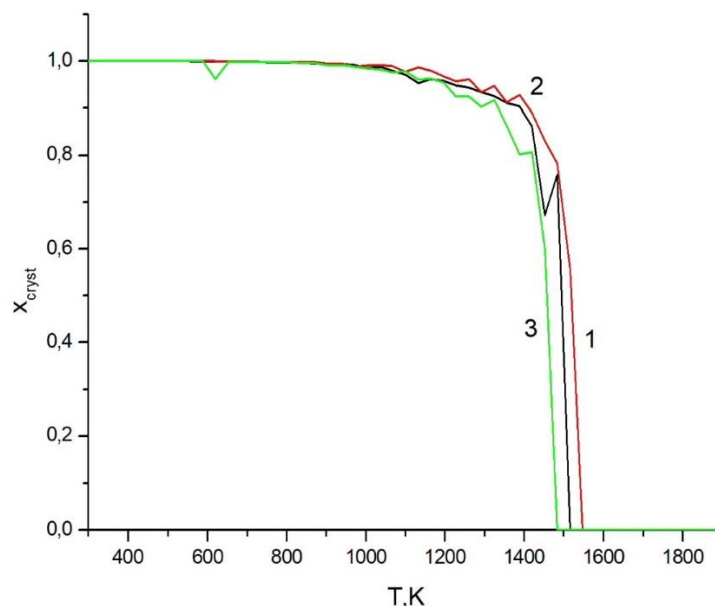


Рис. 18. Температурные зависимости степени кристалличности наночастиц Pd_{10005} , полученные в процессе нагрева со скоростью 0.16 TK/s с использованием различных МПА потенциалов: кривая 1(черная линия) – потенциал [151], кривая 2(красная линия) – потенциал [1], кривая 3 (зеленая линия) – наш потенциал (см. главу 2).

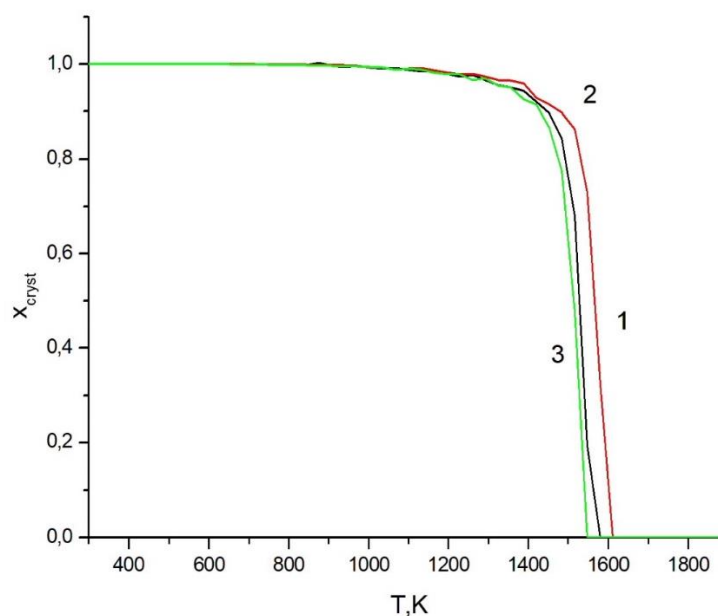


Рис. 19. Температурные зависимости степени кристалличности наночастиц Pd_{50141} , полученные в процессе нагрева со скоростью 0.16 TK/s с использованием различных МПА потенциалов: кривая 1(черная линия) – потенциал [151], кривая 2(красная линия) – потенциал [1], кривая 3 (зеленая линия) – наш потенциал (см. главу 2).

На рисунках 20 и 21 для наночастиц платины, содержащих различное число атомов (10005 и 50141), представлены размерные зависимости степени кристалличности, найденные с оптимизации структуры по энергии с использованием трех различных МПА параметризаций. В отличие от наночастиц палладия, в данном случае поведение степени кристалличности для нашей параметризации и параметризации [151] однотипны, а для параметризации [1] имеет место более резкое уменьшение степени кристалличности.

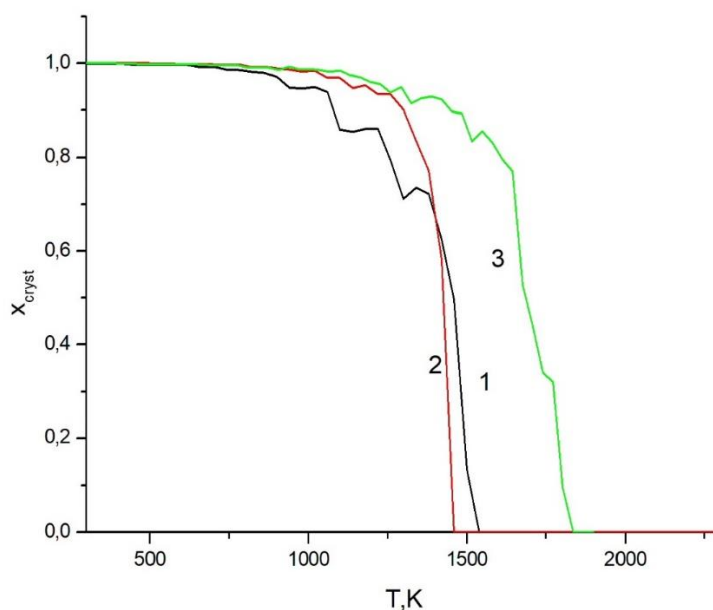


Рис. 20. Температурные зависимости степени кристалличности наночастиц Pt_{10005} , полученные в процессе нагрева со скоростью 0.16 ТК/с с использованием различных МПА потенциалов: кривая 1(черная линия) – потенциал [151], кривая 2(красная линия) – потенциал [1], кривая 3 (зеленая линия) – наш потенциал (см. главу 2).

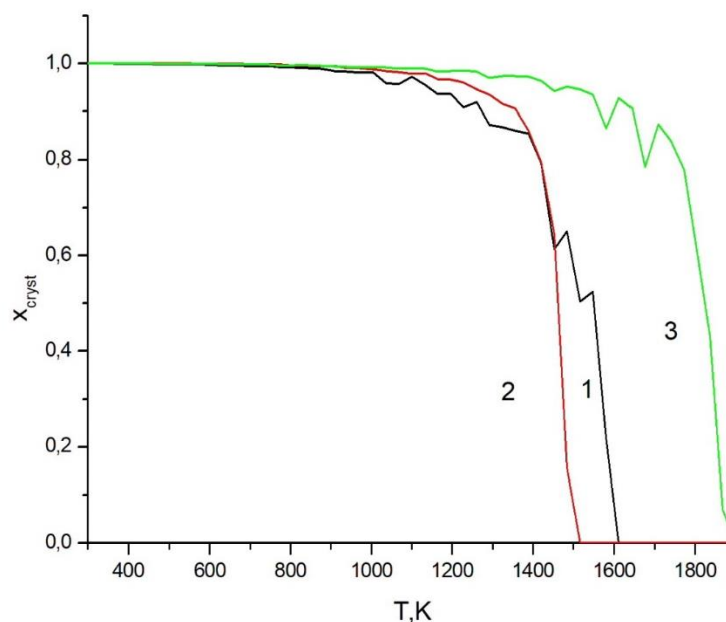


Рис. 21. Температурные зависимости степени кристалличности наночастиц Pt₅₀₁₄₁, полученные в процессе нагрева со скоростью 0.16 ТК/с с использованием различных МПА потенциалов: кривая 1(черная линия) – потенциал [151], кривая 2(красная линия) – потенциал [1], кривая 3 (зеленая линия) – наш потенциал (см. главу 2).

3.3 Сравнительное исследование размерных зависимостей температур плавления и затвердевания наночастиц Pt и Pd с использованием потенциала сильной связи и метода погружного атома

Понятие наночастицы связывают с нанометровым диапазоном размеров. В рекомендациях IUPAC [163] – Международного союза теоретической и прикладной химии в качестве определения наночастицы применяется частица любой формы, чей эквивалентный диаметр примерно равен 1 – 100 нм. Как правило, если идет обсуждение результатов прямых исследований удобнее использовать диаметр D_0 или радиус r_0 наночастиц, а для описания результатов компьютерного эксперимента – число атомов N в частице. Поскольку N пропорционально r_0^3 , то зависимости параметров наночастиц от r_0^{-1} и $N^{-1/3}$ будут иметь один и тот же вид. Значения параметров N и D_0 для наночастиц Pt и Pd, а также значения $N^{-1/3}$ и D_0^{-1} представлены в таблице 7.

Таблица 7

Взаимосвязь между диаметром D наночастиц Pt и Pd и числом атомов N , содержащихся в наночастицах

N	$N^{-1/3}$	Pt		Pd	
		D_0 , нм	D_0^{-1} , нм $^{-1}$	D_0 , нм	D_0^{-1} , нм $^{-1}$
531	0,123	2,50	0,400	2,50	0,400
1055	0,098	2,90	0,345	2,90	0,345
2093	0,078	3,70	0,270	3,70	0,270
3043	0,069	4,50	0,222	4,50	0,222
5017	0,058	5,30	0,189	5,30	0,189
10005	0,046	6,50	0,154	6,40	0,156
20113	0,037	8,40	0,119	8,30	0,120
30093	0,032	9,60	0,104	9,50	0,105
50141	0,027	11,10	0,090	11,00	0,091
100281	0,022	14,30	0,070	14,20	0,070

Как уже отмечалось в главе 2, при моделировании применялись две независимо разработанных программы: известная открытая программа LAMMPS, наиболее удобная для использования МПА, и программа, разработанная в кандидатской диссертации А. Г. Бембея [142]. Эта программа была хорошо апробирована с использованием потенциала сильной связи. При использовании программы LAMMPS в нашей работе МД моделирование осуществлялось с использованием трех МПА потенциалов:

потенциалов, предложенных в работе [1], потенциалов [151], также потенциалов, полученных нами и подробно описанных в главе 2.

При молекулярно-динамическом моделировании мы осуществляли последовательные циклы нагрева (от температуры 300К до 1900К) и последующего охлаждения наночастиц с размерами, представленными в таблице 7, т.е. воспроизводили гистерезис плавления-кристаллизации. Верхняя температурная граница превышает температуру плавления как наночастиц Pd, так и наночастиц Pt всех выбранных размеров. Каждому циклу нагрева-охлаждения отвечало время, равное 20 нс (10 нс нагрев и 10 нс охлаждение). Как уже отмечалось в главе 2, выбранный нами шаг моделирования 1 фс, соответствует общепринятому выбору в современных работах, посвященных МД моделированию. Соответственно, как нагреву, так и охлаждению отвечало 10^7 шагов моделирования. В разделе 3.1 уже отмечалось, что использованные нами скорости нагрева и охлаждения (0.16 ТК/с) достаточно малы по сравнению со скоростями нагрева и охлаждения, использовавшимися при воспроизведении гистерезиса плавления-кристаллизации в МД экспериментах 90-хначале 2000-х гг. Температура плавления наночастиц T_m регистрировалась двумя способами: как температура, при которой завершается скачок на температурной зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии наночастицы u , и как температура при которой степень кристалличности x_{cryst} обращается в нуль. Первый из двух указанных способов был реализован ранее в нашей работе [164]. Результаты, отвечающие двум указанным способам, совпадают друг с другом, т. е. расхождение между ними (порядка 10 К) не заметно на представленных ниже графиках.

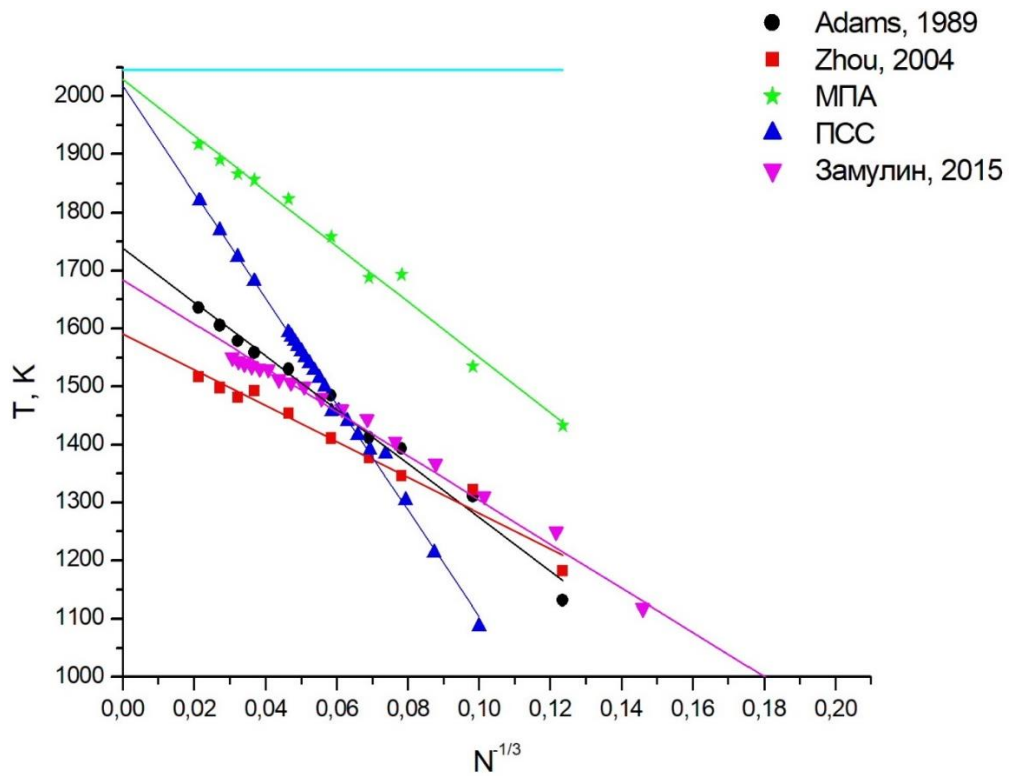


Рис. 22. Размерная зависимость температуры плавления наночастиц платины: ●, ■, ★ – наши МД результаты, полученные с использованием МПА и трех различных параметризаций (● - параметризации [151], ■ - параметризации [1], ★ - наша параметризации); ▲, ▼ – МД результаты полученные с использованием ППС (▲ – наши МД результаты, ▼ - результаты И. С. Замулина [10]); горизонтальная линия отвечает экспериментальному значению температуры плавления объёмной фазы $T_m^{(\infty)} = 2045\text{K}$ [102].

Как видно из рис. 22, все представленные здесь МД результаты отвечают линейной зависимости T_m от $N^{-1/3}$. Линейная зависимость T_m от $N^{-1/3}$, а следовательно, и r_0^{-1} предсказывается известной формулой Томсона (1.1), вывод которой обсуждается в работе [27]. В свое время В. П. Скрипов, В. П. Коверда и их коллеги большое внимание уделяли возможной нелинейности зависимости $T_m(r_0^{-1})$ при малых r_0 [97, 165]. Нелинейность зависимости $T_m(r_0^{-1})$ предсказывается также теоретически в докторской диссертации М. А. Шебзуховой [93]. Тем не менее, МД результаты данной

работы и предыдущие МД результаты для наночастиц других металлов [8, 9] нелинейности указанной зависимости не демонстрируют.

Экстраполяция линейных зависимостей $T_m(N^{-1/3})$ к $N^{-1/3} = 0$, т.е. к $N \rightarrow \infty$ отвечает альтернативной оценке температуры плавления объёмной фазы Pt по сравнению с оценкой в главе 2. Результаты такой оценки, полученные с использованием нашей МПА параметризации (2029 К) и значение, найденное с использованием ПСС (2017 К) согласуются друг с другом и очень хорошо согласуются с экспериментальным значением температуры плавления Pt (2045 К). Остальные результаты, представленные на рис. 22, отвечают заниженным значениям температуры плавления объёмной фазы.

МД результаты для размерной зависимости температуры плавления наночастиц Pt, полученные с использованием нашей МПА параметризации, можно аппроксимировать следующей линейной зависимостью:

$$T_m = (2028,9 - 4785N^{-1/3}), \text{ К}, \quad (3.2)$$

а результаты, полученные с использованием ПСС – формулой:

$$T_m = (2017 - 9127,1N^{-1/3}), \text{ К}. \quad (3.3)$$

В соответствии с формулой (3.2), предельному значению температуры плавления $T_m = 0\text{К}$, отвечает $N = 13$, а в соответствии с формулой (3.3) значению $T_m = 0\text{К}$, отвечает $N = 92$. Эти значения N можно рассматривать как верхние пределы применимости понятия плавления к наночастицам. Оба найденных значения представляются вполне резонными: о неадекватности полученных размерных зависимостей свидетельствовали бы значения, меньшие единицы или большие нескольких сотен атомов. Но, на данный момент сделать вывод о том, какой из двух коэффициентов наклона более адекватен, затруднительно. Отметим, что всем остальным МД результатам соответствует примерно тот же коэффициент наклона зависимости $T_m(N^{-1/3})$, что и зависимостям, полученным с использованием нашей МПА параметризации.

Вместе с тем, необходимо отметить, что в данной работе моделировались только мезоскопические металлические наночастицы, содержащие от 500 до 100000 атомов. Применение понятий плавления и кристаллизации к наночастицам, содержащим менее 100-300 атомов становится некорректным. В частности, в работе [27] отмечалось, что нанокластеры Au могут иметь различные структурные модификации при одной и той же температуре, т.е. существовать в виде различных изомеров. Мы полагаем, что переходу к области метастабильных изомеров отвечает точка i на рис. 1, в которой пересекаются кривые плавления и кристаллизации.

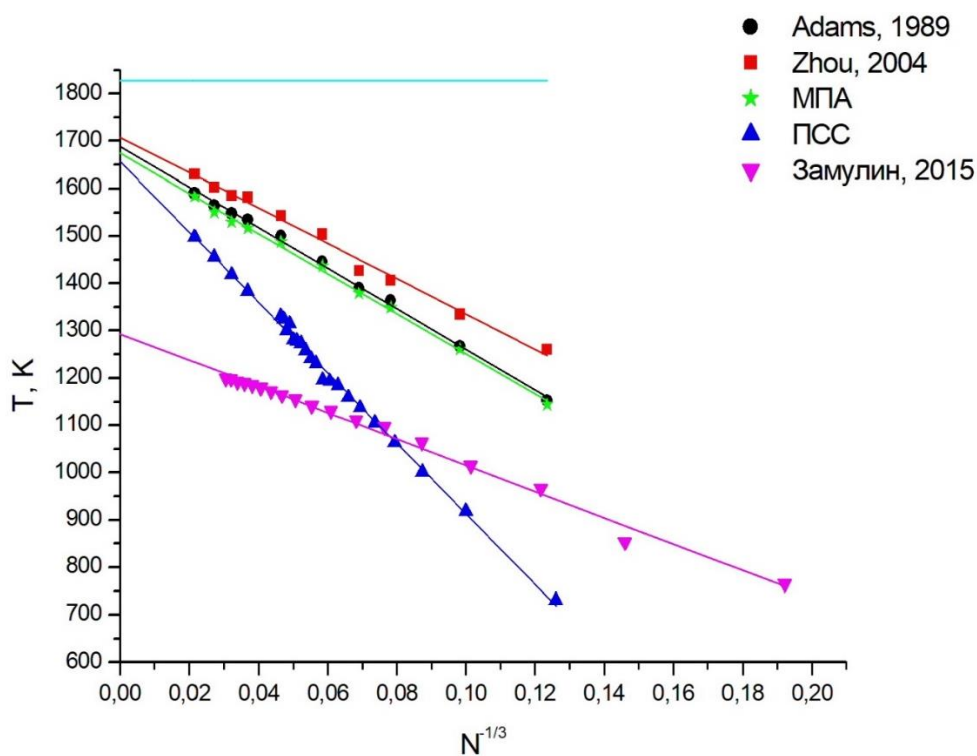


Рис. 23. Размерная зависимость температуры плавления наночастиц палладия: ● , ■ , ★ - наши МД результаты, полученные с использованием МПА и трех различных параметризаций (● - параметризации [151], ■ - параметризации [1], ★ - нашей параметризации); ▲ , ▼ – МД результаты полученные с использованием ППС (▲ – наши МД результаты, ▼ - результаты И. С. Замулина [10]). Горизонтальная линия отвечает экспериментальному значению температуры плавления объемной фазы $T_m^{(\infty)} = 1827\text{K}$ [102].

Для наночастиц Pd все использованные МПА параметризации дали близкие результаты, отвечающие примерно одному и тому же коэффициенту наклона и одному и тому же предельному (при $N \rightarrow \infty$) значению 1700 К, заниженному, но лишь на 127 К по сравнению с экспериментальным значением температуры плавления объёмной фазы Pd (1827 К). Результаты И. С. Замулина [10] отвечают существенно заниженному значению температуры плавления объёмной фазы Pd (1300 К).

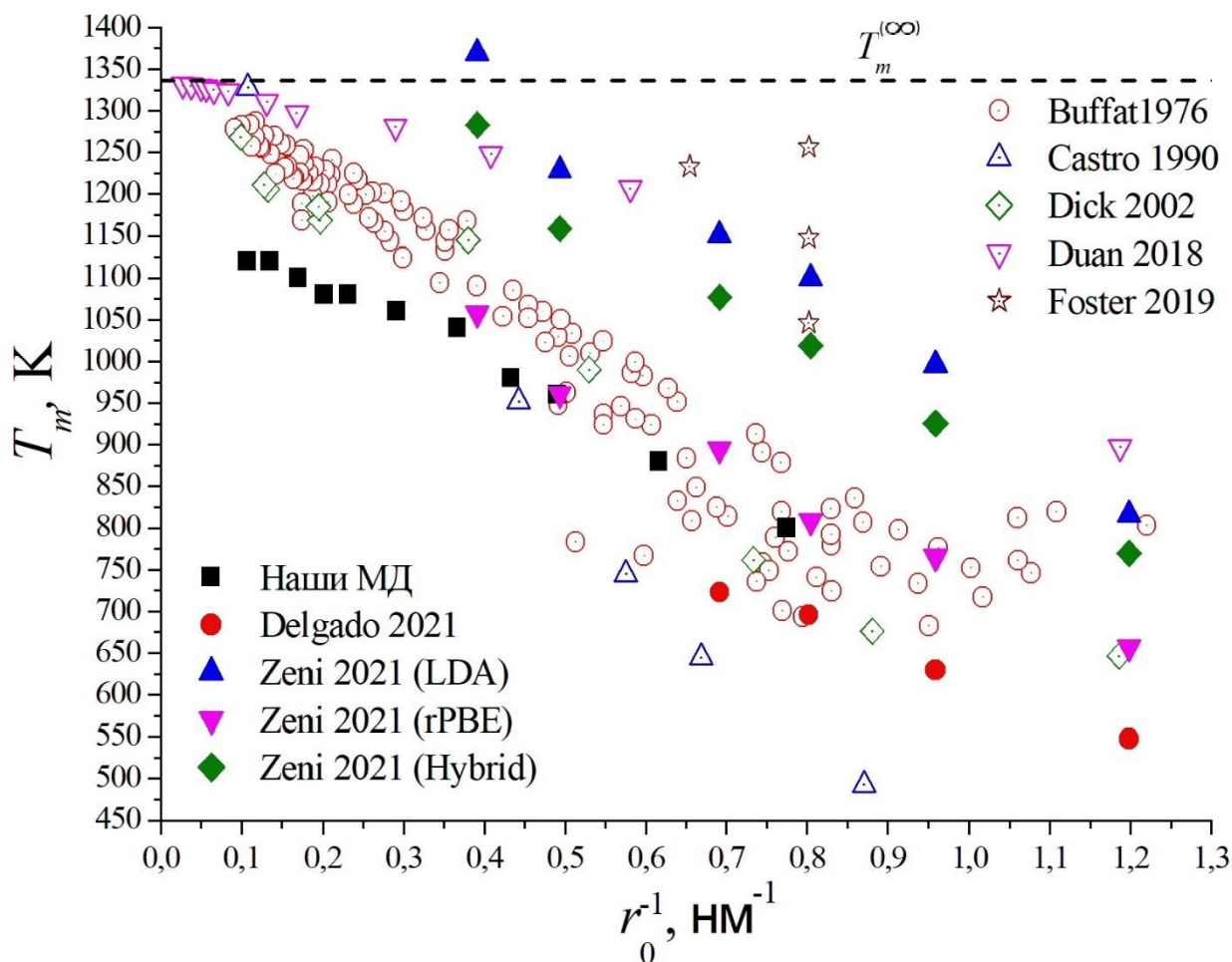


Рис. 24. Экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления наночастиц Au и недавние результаты МД моделирования, включая классическую МД и гибридные подходы, объединяющие МД и первопринципное моделирование: открытые (полые) символы – эксперимент, закрашенные символы – результаты моделирования. Остальные комментарии представлены на самом рисунке и в тексте диссертации.

Как уже отмечалось выше, экспериментальные данные по размерным зависимостям температур плавления наночастиц Pt и Pd в литературе отсутствуют, однако имеются экспериментальные результаты для наночастиц Au, представленные на рис. 24 и полученные с использованием различных методов. Плюсы и минусы этих методов обсуждаются в диссертации С. А. Васильева [9]. Видно, что экспериментальные данные характеризуются большим разбросом значений, но все они, кроме результатов Фостера [166], также предсказывают линейную зависимость T_m от r_0^{-1} , и эти экспериментальные данные согласуются с нашими представленными на этом же рисунке МД результатами, полученными с использованием программы LAMMPS и МПА параметризации [151]. Сравнительно недавние экспериментальные результаты Фостера вообще не демонстрируют заметной размерной зависимости температуры плавления. Кроме того, по его данным одному и тому же размеру могут соответствовать до трех различных экспериментальных точек. Автор работы [166] использовал для регистрации плавления метод электронной микроскопии высокого разрешения, вполне возможно, что он находил не температуру плавления, а температуру поверхностного плавления. Результаты гибридных подходов к моделированию, сочетающих МД и первопринципное моделирование, также характеризуются большим разбросом в зависимости от выбранного приближения (более детальную расшифровку сокращений, отвечающих различным приближениям см. в работе Зени [167]).

На рисунках 26 и 27 представлены размерные зависимости для температуры затвердевания T_f наночастиц Pt и Pd, соответственно. Как уже отмечалось выше, некоторые авторы [158], включая научного руководителя [101], называли температуру начала резкого спада на кривой охлаждения $u(T)$ температурой кристаллизации, другие же авторы [159] – температурой затвердевания (temperature of freezing). В данной работе мы используем эти термины как синонимы, но отдаём предпочтение второму по следующим причинам: 1) нанокристалл не соответствует кристаллу в обычном

макроскопическом понимании и обычной интерпретации понятия дальнего порядка; 2) температура T_f отвечает появлению первых признаков кристалличности, т.е. переходу от значения степени кристалличности, равного нулю, к $\chi_{crys} > 0$. На структурном уровне такому переходу отвечает появление кристаллических областей во внутренней части наночастицы, тогда как поверхностный слой остаётся жидкоподобным (рис. 25). Поскольку переход от $\chi_{crys} = 0$ к $\chi_{crys} > 0$ является размытым, температуру затвердевания мы фиксировали только по калорической кривой охлаждения $u(T)$.

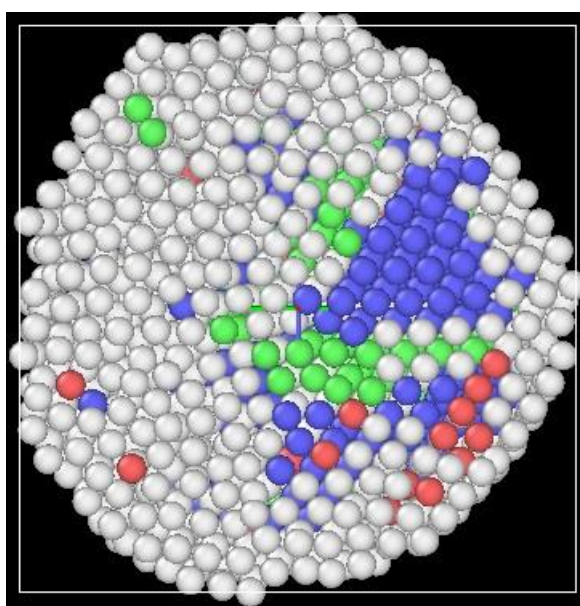


Рис. 25. Центральное сечение наночастицы Pt_{3043} при $T = 1324 \text{ K} = T_f - 32 \text{ K}$, т. е. на начальном этапе кристаллизации в результате охлаждения наночапли со скоростью $0,16 \text{ TK/c}$ (наша МПА параметризация). Программа Ovito применялась к наночастице, оптимизированной по энергии (атомы находятся в центрах колебаний). Белым цветом отмечены атомы, распознанные программой Ovito как не имеющие кристаллического окружения, зеленым и красным цветами – атомы, имеющие ГЦК и ГПУ локальное окружение, соответственно, атомы кластеров (прекурсоры зародышей кристаллической фазы) с ОЦК структурой представлены синими сферами.

В соответствии с рис. 26 и 27, температура затвердевания T_f так же, как и температура плавления T_m , уменьшается с ростом обратного радиуса наночастиц r_0^{-1} (и $N^{-1/3} \sim r_0^{-1}$) по линейному закону, хотя как разброс значений, отвечающих различным потенциалам, так и отклонения от линейности являются более заметными, чем для зависимости $T_m(N^{-1/3})$. Наиболее интересным представляется сравнение зависимостей $T_m(N^{-1/3})$ и $T_f(N^{-1/3})$. Ещё Жданов [168] на примере наночастиц легкоплавких металлов, включая ртуть, экспериментально обнаружил, что прямая $T_f(N^{-1/3})$ имеет меньший коэффициент наклона, чем прямая $T_m(N^{-1/3})$. Соответственно, зависимости $T_m(r_0^{-1})$ и $T_f(r_0^{-1})$ должны иметь точку пересечения при некотором малом характерном значении r_i радиуса наночастиц. Очевидно, ещё раньше при экспериментальном изучении плавления и затвердевания металлических плёнок отмечалось как то обстоятельство, что $T_f < T_m$, так и постепенное уменьшение различий между T_m и T_f [169]. Такой же эффект был детально изучен в [170] на примере наночастиц Рб. Однако в соответствии с экспериментальными результатами [170], различие между T_m и T_f исчезает при $r_0 = 2,5$ нм, что совпадает с результатом Г. С. Жданова для наночастиц Нг и согласуется по порядку величины как с результатами МД моделирования металлических и леннард-джонсоновских наночастиц [8, 101], так и теоретическими предсказаниями Скрипова и Коверды [97]. В.П. Скрипов и В.П. Коверда приводят оценку интервала изменения величины r_i : от 0,8 до 1,0 нм. В соответствии с данной монографией, прямая $T_f(r_0^{-1})$ характеризуется меньшим коэффициентом наклона, поскольку размерная зависимость температуры кристаллизации – эффект кинетический, а не термодинамический, как это имеет место для $T_m(r_0^{-1})$.

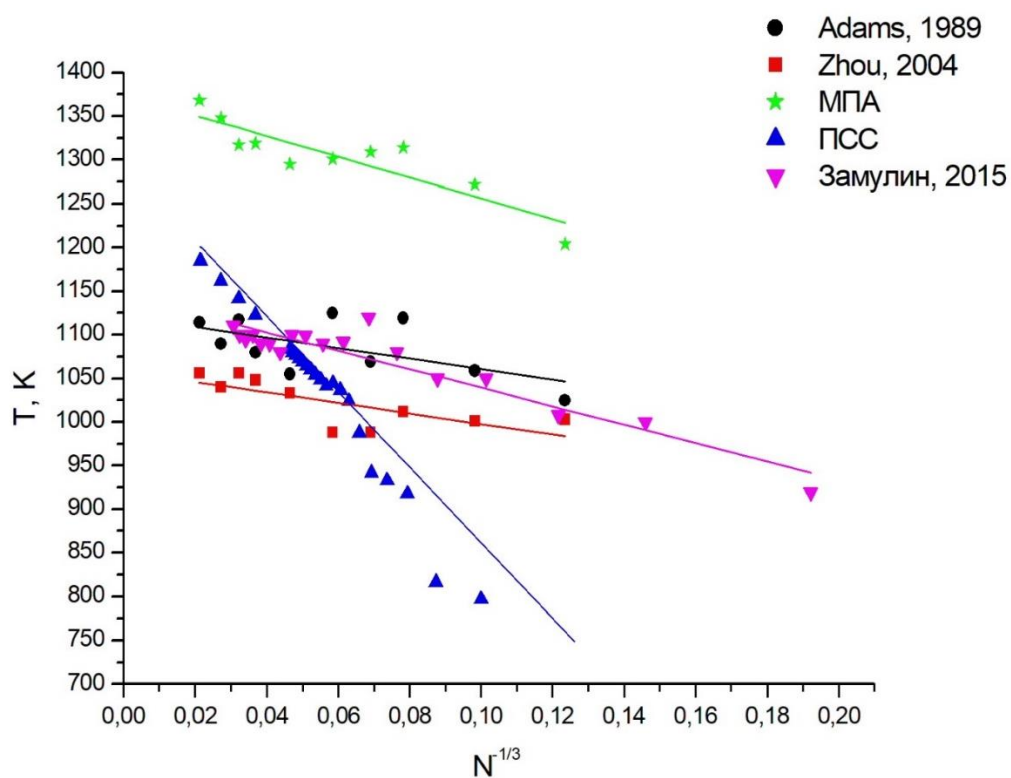


Рис. 26. Размерная зависимость температуры кристаллизации наночастиц платины: ● , ■ , ★ – наши МД результаты, полученные с использованием МПА и трех различных параметризаций (●- параметризации [151], ■- параметризации [1], ★- нашей параметризации); ▲, ▼- МД результаты полученные с использованием ППС (▲ – наши МД результаты, ▼- результаты И. С. Замулина [10]).

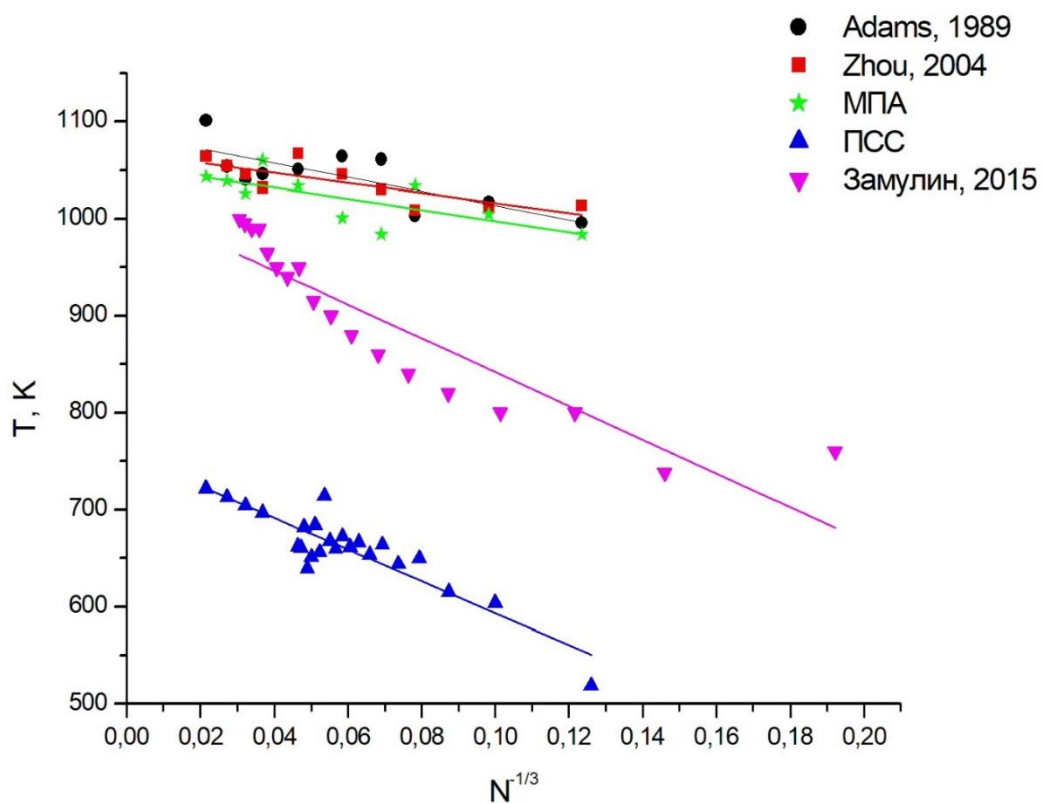


Рис. 27. Размерная зависимость температуры кристаллизации наночастиц палладия: ● , ■ , ★ – наши МД результаты, полученные с использованием МПА и трех различных параметризаций (● - параметризация [151], ■ - параметризации [1], ★ - нашей параметризации); ▲, ▼ - МД результаты полученные с использованием ПСС (▲ – наши МД результаты, ▼ - результаты И. С. Замулина [10]).

В соответствие с рис. 28, для наночастиц Pt МД моделирование с использованием МПА параметризации предсказывает пересечение зависимостей $T_m(r_0^{-1})$ и $T_f(r_0^{-1})$ при $N^{(ch)} = 166$, т.е. при $r_i = 0,4$ нм, что близко к нижней границе значений r_i , предсказанной В.П. Скриповым и В.П. Ковердой. Анализ всей совокупности МД результатов для наночастиц Pt и Pd свидетельствует о том, что характерное значение $N^{(ch)}$ числа атомов, содержащихся в наночастице, отвечает интервалу от 150 до 200. Соответственно, $r_i = (0,4 - 0,5)$ нм

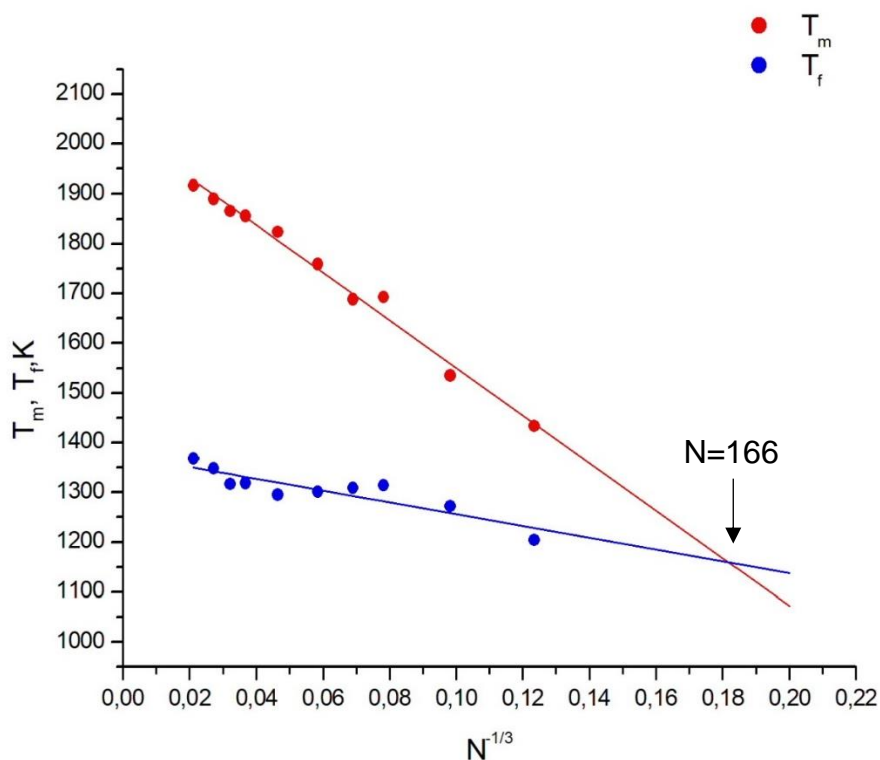


Рис. 28. Размерные зависимости температур плавления T_m и затвердевания T_f от $N^{-1/3}$ для наночастиц Pt, полученные с использованием нашей МПА параметризации.

3.4 Размерные зависимости энтальпий плавления и кристаллизации

Для удобства сравнения предельных значений энтальпии плавления ΔH_m и теплоты кристаллизации ΔH_c , отвечающих $N \rightarrow \infty$, в данном разделе мы представили приведённые (безразмерные) значения энтальпий $\Delta H_m^* = \Delta H_m / \Delta H_m^{(\infty)}$ и $\Delta H_c^* = \Delta H_c / \Delta H_m^{(\infty)}$, где $\Delta H_m^{(\infty)}$ – табличное значение энтальпии плавления, т.е. теплота плавления объёмной фазы [102]. Идеальному согласию с экспериментом будет отвечать $\lim_{N \rightarrow \infty} \Delta H_m^* = 1$. Применительно к ΔH_c термин “энтальпия кристаллизации” более уместен, чем термин “энтальпия затвердевания”, поскольку речь идёт о разности энтальпий полностью закристаллизовавшейся наночастицы и исходной наноклапты.

В соответствии с рис. 29, оба силовых поля (МПА и ПСС) и все использованные параметризации МПА потенциалов предсказывают

уменьшение ΔH_m^* с уменьшением размера наночастиц: ΔH_m^* уменьшается с ростом $N^{-1/3}$ по линейному закону, причём наилучшее согласие с табличным значением $\Delta H_m^{(\infty)}$ демонстрируют результаты, полученные как с использованием нашей МПА параметризации, так и с использованием ПСС. Для наночастиц Pd оба силовых поля (МПА и ПСС) предсказывают зависимости ΔH_m^* от $N^{-1/3}$, достаточно близкие как по коэффициентам наклона, так и по предельным значениям, отвечающим $N^{-1/3} \rightarrow 0$ ($N \rightarrow \infty$): они заключены в интервале от 0,85 до 0,95, т.е. близки к единице.

Причина линейной зависимости ΔH_m от $N^{-1/3}$ обсуждалась в работе научного руководителя [27], монографии [171], а также в диссертации И.В. Талызина [8]. Дело в том, что когезионная энергия u как твёрдой, так и жидкоподобной наночастицы складывается из объёмного вклада $u^{(b)} = u_\infty N$, пропорционального N , и поверхностного вклада $\varepsilon\omega$, пропорционального $N^{2/3}$. Здесь u_∞ – удельная когезионная энергия объёмной фазы, ε – удельная (в расчёте на единицу площади) поверхностная энергия, ω – площадь поверхности. В результате среднее значение удельной (в расчёте на атом) когезионной энергии $u = U/N$ будет обратно пропорционально $N^{-1/3}$:

$$u = A + B/N^{-1/3},$$

где A и B – постоянные.

В свою очередь, как уже отмечалось в начале главы, удельная энтальпия плавления Δh_m приблизительно равна разности значений и для наночапли и кристаллической частицы. Переход к молярной энтальпии плавления $\Delta H_m = \Delta h_m N_A$ (N_A – число Авогадро) не меняет характер зависимости от N .

В работе И.С. Замулина и С.Л. Гафнер [98] энтальпии плавления наночастиц Pt и Pd также оценивались как разность когезионных энергий для жидкого и твёрдого состояний наночастицы. При этом для u также приводится линейная зависимость от $N^{-1/3}$. Однако ΔH_m уменьшается с ростом $N^{-1/3}$ по линейному закону лишь до $N^{-1/3} \cong 0,04$ ($N = 15625$).

Дальнейший рост $N^{-1/3}$ (уменьшение N) сопровождался отклонением зависимости $\Delta H_m(N^{-1/3})$ от линейного поведения. Мы такого рода отклонения не выявили. Размерные зависимости энтальпии кристаллизации ΔH_c^* также демонстрируют её уменьшение с ростом $N^{-1/3}$ по линейному закону (рис. 31 и 32).

Экспериментальные данные по размерной зависимости энтальпии плавления наночастиц Pt и Pd в литературе отсутствуют. Среди имеющихся теоретических моделей, обсуждавшийся в диссертации И.В. Талызина, имеются модели, предсказывающие нелинейность зависимости ΔH_m от $N^{-1/3}$. Однако такое отклонение менее существенно по сравнению с результатами работы [98]. Однако как все имеющиеся теоретические модели, так и результаты атомистического моделирования предсказывают уменьшение ΔH_m с уменьшением размера наночастиц. Во-видимому отличие от результатов И. С. Замулина и С. Л. Гафнер объясняется тем, что мы использовали несколько иной алгоритм нахождения энтальпий плавления и кристаллизации, включающий экстраполяцию линейных участков кривых нагрева и охлаждения к $T = T_m$ и $T = T_f$. Такой алгоритм представляется целесообразным, поскольку для наночастиц Pt и Pd эффект непрерывного плавления более выражен, чем для наночастиц других переходных металлов: Ni [8] и металлов подгруппы Cu [9]. Фактически, в соответствии с рис. 13, при использовании такого алгоритма, реальная петля гистерезиса заменяется параллелограммом $u_{cl} - u_{cs} - u_{ms} - u_{ml}$. Такой прием позволяет найти теплоту плавления отвечающему полному переходу твердой наночастицы в наноклапю, и теплоту кристаллизации, отвечающую полному завершению затвердевания частицы. По-видимому, в [98] разность значений u_{cs} и u_{cl} находилась в непосредственной окрестности температуры затвердевания T_f . Соответственно, получались несколько меньшие значения энтальпии кристаллизации, чем и обуславливается отклонения от линейности зависимости ΔH_c от $N^{-1/3}$

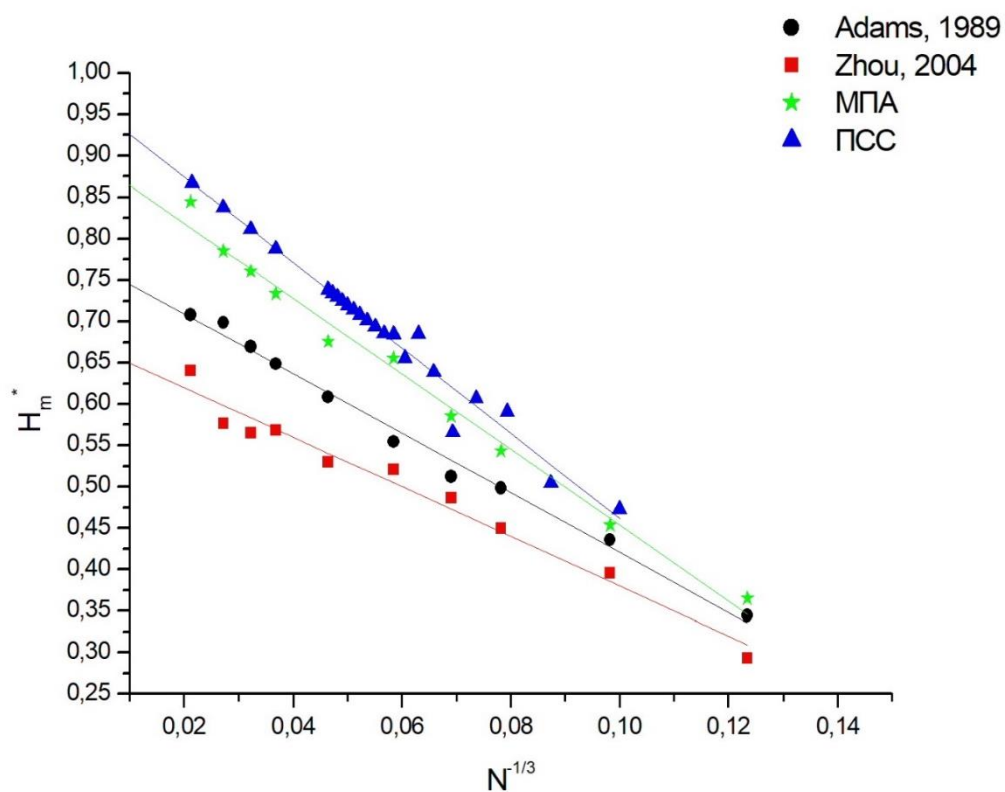


Рис. 29. Размерная зависимость энтальпии плавления наночастиц платины: ● , ■ , ★ – наши МД результаты, полученные с использованием МПА и трех различных параметризаций (● - параметризации [151], ■ - параметризации [1], ★ - нашей параметризации); ▲ – наши МД результаты, полученные с использованием ППС.

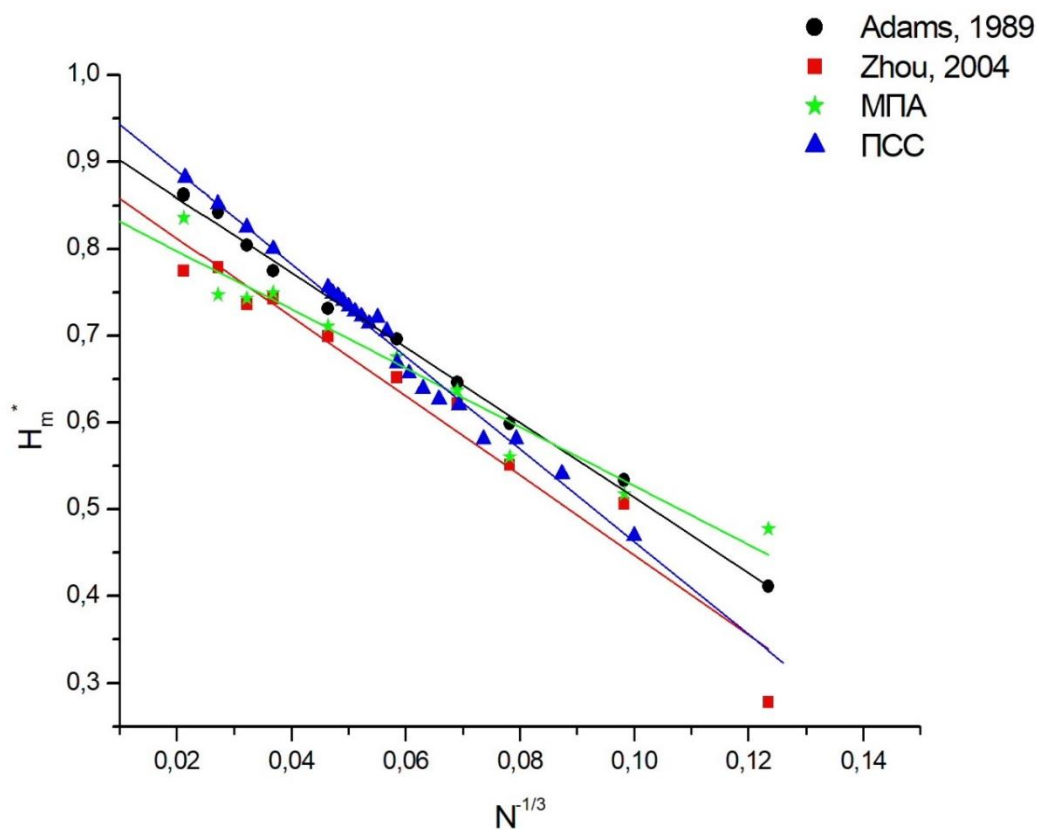


Рис. 30. Размерная зависимость теплоты плавления наночастиц палладия: ●, ■, ★ – наши МД результаты, полученные с использованием МПА и трех различных параметризаций (● - параметризации [151], ■ - параметризации [1], ★ - нашей параметризации); ▲ – наши МД результаты, полученные с использованием ПСС.

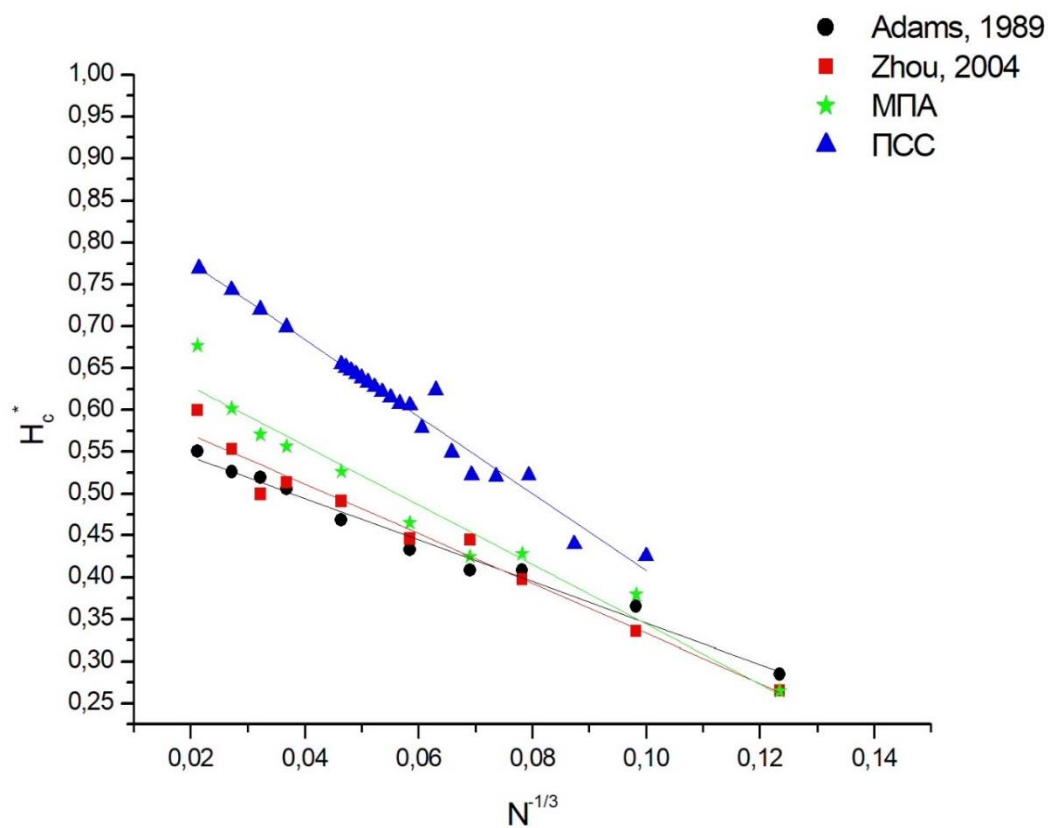


Рис. 31. Размерная зависимость теплоты кристаллизации наночастиц платины: ● , ■ , ★ – наши МД результаты, полученные с использованием МПА и трех различных параметризаций (● - параметризации [151], ■ - параметризации [1], ★ - нашей параметризации); ▲ – наши МД результаты, полученные с использованием ПСС.

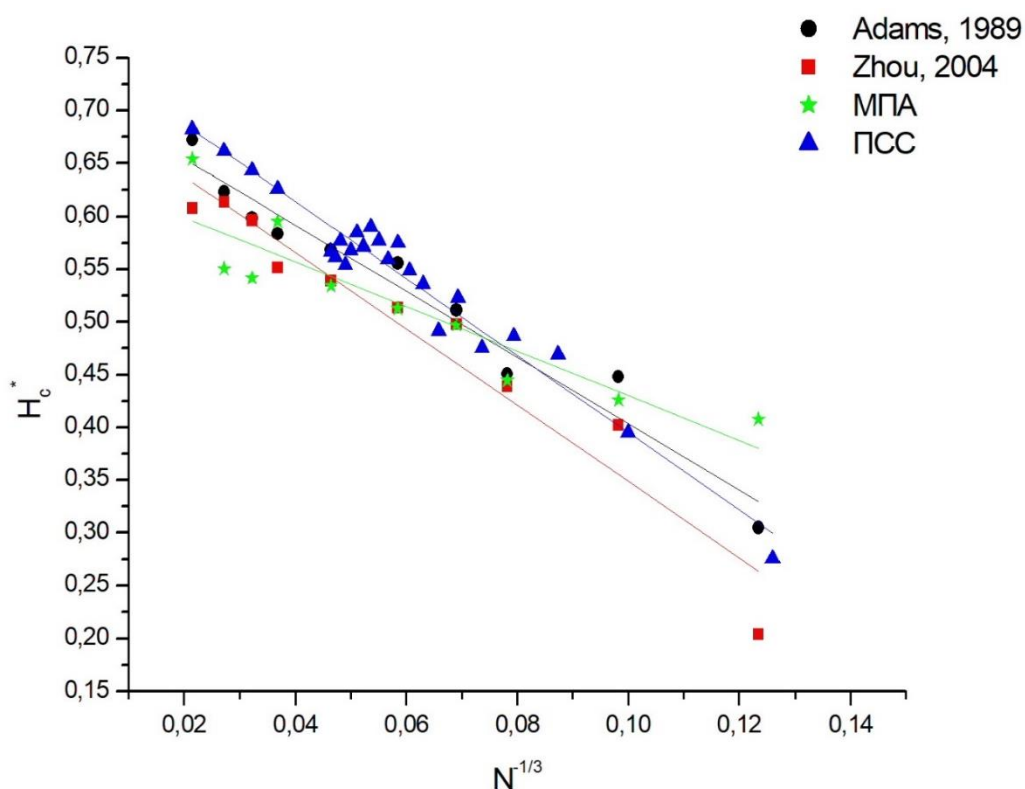


Рис. 32. Размерная зависимость энтальпии кристаллизации наночастиц палладия: ● , ■ , ★ – наши МД результаты, полученные с использованием МПА и трех различных параметризаций (● - параметризации [151], ■ - параметризации [1], ★ - нашей параметризации); ▲ – наши МД результаты, полученные с использованием ППС.

3.5 Размерная зависимость температуры плавления и закономерности процессов в металлических наночастицах и наносистемах

Поскольку температура плавления наночастиц характеризуется наличием заметной размерной зависимости, на практике необходимо учитывать, что структурные превращения связанные с предплавлением и плавлением происходят при более низкой температуре, чем табличное значение температуры плавления. Например, в [172] отмечается, что нанокластеры Au, проявляют свойства сверхпарамагнетиков только при наличии ГЦК структуры, которая разрушается при приближении к температуре плавления. Как уже отмечалось выше, для наночастиц

каталитическая энергия активации зависит от температуры плавления [2].

Размерные зависимость температуры плавления играет большую роль и в процессах, протекающих в металлических наносистемах состоящих из двух и более наночастиц. В частности это касается процессов коалесценции и спекания. Изначально термин “коалесценция” относился к слиянию двух капель, т.е. образованию более крупной дочерней капли, тогда как термин “спекание” – к агломерации твердых частиц без их полного слияния. Применительно к наносистемам термины “коалесценция” и “спекание” как правило не дифференцируются, хотя роль температуры плавления в процессах коалесценции и спекания наночастиц отмечалась ранее в диссертации [173].

В работах научного руководителя [174-176] и наших совместных публикациях [3, 4] было показано, что механизмы процессов коалесценции наночастиц ($T > T_m$) и спекания твердых наночастиц ($T < T_m$) принципиально различаются. Коалесценции как гидродинамическому явлению на наномасштабах отвечает формированию сферической дочерней наночастицы с полным перемешиванием атомов исходных наночастиц. Вместе с тем, в двух последних работах было установлено, что вблизи температуры плавления, т. е. узком температурном интервале от $0.9T_m$ до T_m , спекание наночастиц напоминает по закономерностям и механизмам коалесценцию наночастиц, тогда как при более низких температурах (ниже характерной температуры T_0 , равной $0.9T_m$), при спекании твердых наночастиц формируется двухзеренный или однозеренный нанокристалл гантелеобразной формы. Для наночастиц Pt, содержащих 30000 атомов, $T_0 = 1525$ K. Как видно из рис. 33, вблизи этой температуры формируется наночастица в форме эллипсоида вращения с достаточно низкой долей атомов, отвечающих локальной кристаллической структуре. При этом дефектная ГЦК структура исходных наночастиц-мономеров переходит в более рыхлую ОЦК структуру. Более детальное рассмотрение закономерностей и механизмов процессов коалесценции и спекания выходят за рамки данной работы.

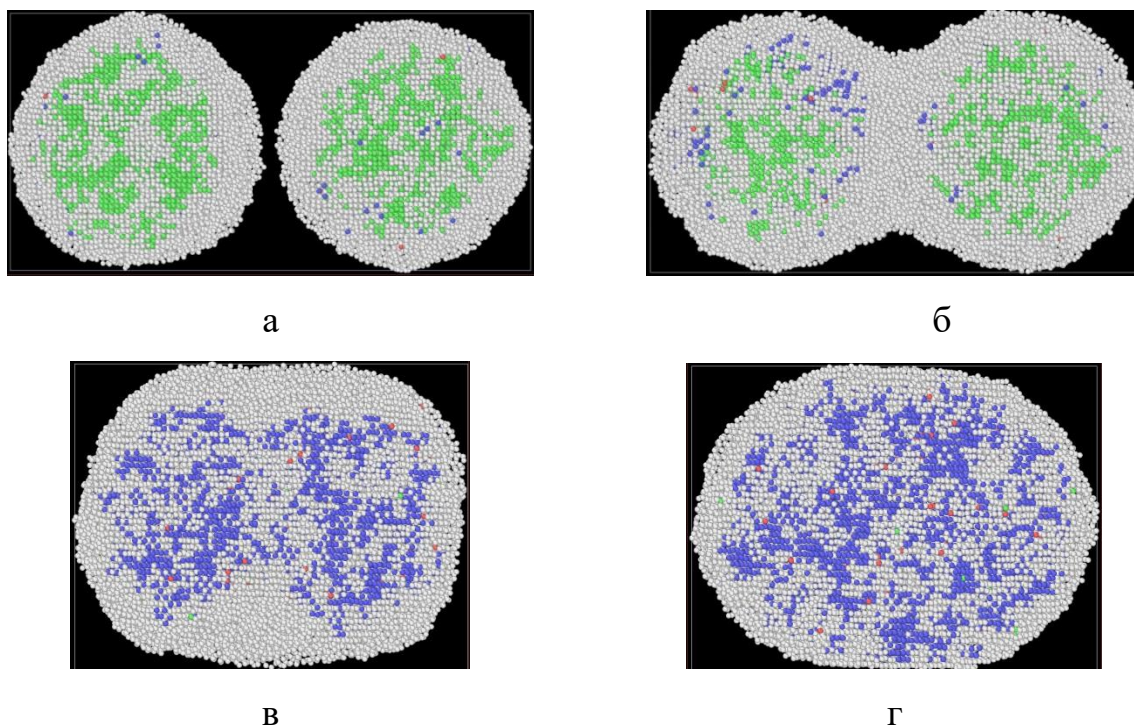


Рис. 33. Центральное сечение двух наночастиц Pt_{30093} в процессе их спекания при температуре 1522 К: а – до начала контакта, б – сразу после контакта, в – спустя 0.5 нс после начала контакта и г – спустя 20 нс после начала контакта. На этом рисунке различные оттенки отвечают атомам с различным локальным окружением: светлый оттенок – локальной структуре, не распознанной программой Ovito, промежуточный оттенок – ГЦК, темные сферы – ОЦК-структуре.

3.6 Основные результаты и выводы к главе 3.

1. МД моделирование процессов плавления и затвердевания наночастиц Pt и Pd с использованием различных типов силовых полей (МПА и ПСС) показало, что для наночастиц данных металлов эффект непрерывного плавления, в том числе поверхностного плавления более выражен чем для наночастиц других ГЦК металлов (Ni и металлов подгруппы Cu). В результате форма петель гистерезиса плавления-кристаллизации заметно отличается от параллелограмма.

2. Размерные зависимости температуры плавления изучались с использованием двух типов потенциалов межатомного взаимодействия

(МПА и ПСС) и трех различных МПА параметризаций: Адамса [151], Жоу [1] и нашей, рассмотренной в главе 2. Температура плавления регистрировалась как по скачку на кривой нагрева, т. е. на температурной зависимости потенциальной (когезионной) части удельной внутренней энергии, так и резкому спаду степени кристалличности, которая определялась как доля атомов, имеющих локальное кристаллическое окружение. Результаты, полученные с использованием обоих потенциалов и всех трех указанных параметризаций демонстрируют уменьшение температуры плавления с ростом обратного радиуса наночастиц и пропорциональной ему величины $N^{-1/3}$ по линейному закону.

3. Температура затвердевания T_f регистрировалась по началу резкого спада на кривой охлаждения, т. е. на зависимости $u(T)$, отвечающей охлаждению наноклапты. Результаты, полученные с использованием различных потенциалов и различных МПА параметризаций демонстрируют уменьшение T_f с ростом $N^{-1/3}$ по линейному закону. При этом коэффициент наклона в зависимости $T_f(N^{-1/3})$ заметно ниже, чем для зависимости $T_m(N^{-1/3})$, что согласуется с теоретическими предсказаниями Скрипова и Коверды, отмечавшими что кристаллизация, в отличие от плавления, является не термодинамическим, а кинетическим процессом.

4. Установлено, что линейные зависимости $T_m(N^{-1/3})$ и $T_f(N^{-1/3})$ пересекаются при некотором характерном малом значении числа атомов наночастице $N_{ch} = 250 - 500$. Данному характерному числу атомов соответствует характерный радиус наночастиц $r_i = 0,4 - 0,5$ нм. Данный интервал, найденный по результатам МД экспериментов на наночастицах Pt и Pd согласуются по порядку величины с теоретическими предсказаниями Скрипова и Коверды (0,8-1,0 нм), а также экспериментальными результатами для наночастиц ртути [168] и свинца [170], в соответствии с которыми $r_0^{ch} \approx 2,5$ нм.

5. Разработан и реализован алгоритм нахождения энтальпий плавления и кристаллизации наночастиц по полученным в МД экспериментах петлям гистерезиса плавления-кристаллизации.

6. МД эксперименты с использованием МПА потенциалов с различными параметризациями и ПСС предсказывают уменьшение энтальпии плавления с ростом обратного радиуса наночастиц по линейному закону.

7. Рассчитанные энтальпии кристаллизации ΔH_c также демонстрируют ее уменьшение с уменьшением размера наночастиц и линейную зависимость ΔH_c от $N^{-1/3}$.

Глава 4. Молекулярно-динамическое моделирование бинарных наночастиц Pt-Pd

4.1 Вводные замечания

В бинарных и многокомпонентных наносистемах проявляется ряд новых явлений, не характерных для однокомпонентных наночастиц. Одним из таких явлений является сегрегация т.е. разделение компонентов и, прежде всего, - поверхностная сегрегация. Предельным случаем выраженной поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах является формирование наноструктур ядро-оболочка $A@B$, где первый символ отвечает центральному ядру, а второй – оболочке наночастицы. Как отмечалось в главе 1, все имеющиеся немногочисленные экспериментальные данные свидетельствуют о поверхностной сегрегации Pd в бинарных наночастицах Pt-Pd. Имеющиеся результаты атомистического и первопринципного моделирования также косвенно свидетельствует о сегрегации атомов Pd к поверхности бинарных наночастиц Pd. Детально сегрегация в бинарных наночастицах Pt-Pd в компьютерных экспериментах ранее не исследовалась. Например, в [11] отмечается лишь диффузия атомов Pd к поверхности наночастиц Pt-Pd. Вместе с тем, один из теоретических подходов [15], а также МД моделирование [16] предсказывают возможность перехода в наночастицах от поверхностной Pd к поверхностной сегрегации Pt. В работе [15] авторы делают вывод о том, что существует некоторый характерный (критический) размер (1,7 нм для сферических наночастиц Pt-Pd), ниже которого к поверхности должны сегрегировать атомы Pt. Что же касается [16] то, в соответствии с ее результатами, в наночастицах Pt-Pd размером 2 нм, поверхностная сегрегация вообще не наблюдалась, а в наночастицах $x_{Pd}^{(s)}$ – x_{Pd} меняла знак при $x_{Pd} = 0,65$. Здесь $x_{Pd}^{(s)}$ – мольная доля Pd в поверхностном слое наночастицы, x_{Pd} – среднее значение x_{Pd} , характеризующее состав наночастицы, т.е. мольную долю Pd. Иными словами, в соответствии с данной работой, при $x_{Pd} < 0,65$ в наночастицах размером 4 нм наблюдалась поверхностная сегрегация Pt, а при $x_{Pd} > 0,65$

- поверхностная сегрегация Pd. При этом отсутствуют какие-либо экспериментальные подтверждения инверсии знака ($\chi_{Pd}^{(s)} - \chi_{Pd}$), а также отсутствия заметной поверхностной сегрегации в наночастицах размером 2 нм. Мы предполагаем, что обсуждающиеся нами явления являются артефактами термодинамического рассмотрения и МД моделирования.

В работе [177], в соответствии с ее названием, авторы экспериментально наблюдали сегрегацию Pt на поверхности Pd (110). Однако знакомство с этой работой свидетельствует о том, что ее авторы несколько иначе чем мы и большинство других авторов, интерпретируют понятие поверхностной сегрегации. Действительно в данной работе на очищенную монокристаллическую поверхность Pd (110) напыляли 0,5 МС Pt, а затем измеряли концентрацию Pt в первом (наружном) и втором монослоях. Было установлено, что при комнатной температуре, процентная концентрация Pt в первом монослое составляла примерно 20%, а во втором примерно 30% и уменьшалось почти до нуля при температуре 500 С⁰. Таким образом эти результаты, на наш взгляд, свидетельствуют о поверхностной сегрегации Pd, а не Pt.

4.2 Молекулярно-динамическое моделирование сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd

Первоначально, мы планировали осуществить МД моделирование бинарных наночастиц Pt-Pd с использованием двух различных силовых полей: ПСС и МПА. Однако предварительные результаты МД моделирования с использованием ПСС продемонстрировали для бинарных наночастиц Pt-Pd неадекватные, на наш взгляд результаты: мы обнаружили, что на первом этапе эволюции (первый цикл нагрева-охлаждения) бинарных наночастиц, содержащих 2000 атомов в соотношении компонентов 1:1 (размер наночастиц - 4 нм) к поверхности сегрегируют атомы Pt (рис. 34а), но на следующем цикле нагрева-охлаждения бинарные наночастицы распадались на нанокластеры меньшего размера (рис. 34б). Металлические наночастицы могут демонстрировать нестабильность. Однако

нестабильность таких довольно крупных наночастиц на характерных временах 2.5 нс, противоречат как имеющимся экспериментальным данным, так и практическому применению бинарных наночастиц в катализе. Учитывая отмеченное выше, в дальнейшем для МД моделирования бинарных наночастиц Pd-Pt мы применяли только МПА, но с различными параметризациями.

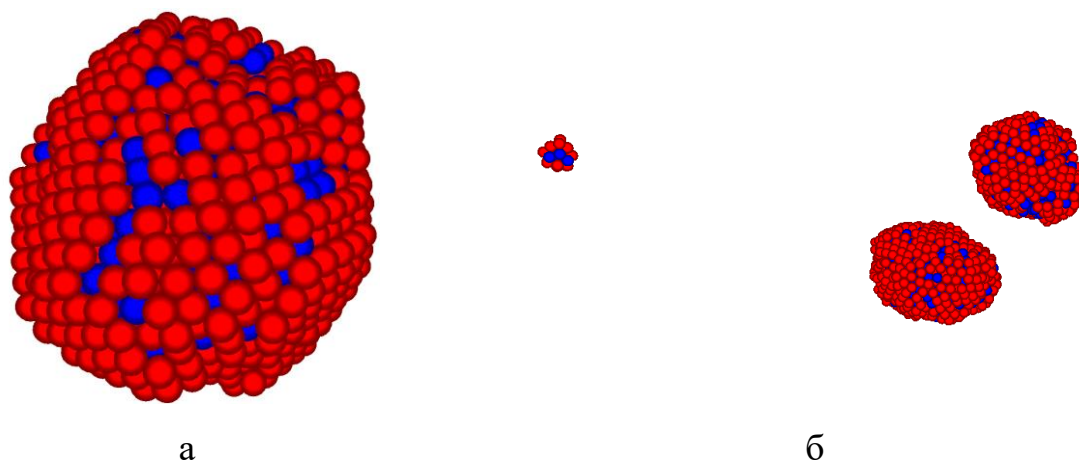


Рис.34. Результат МД моделирования с использованием ПСС бинарной наночастицы Pt-Pd, содержащей по 1000 атомов каждого компонента с их случайным распределением. Атомы Pt представлены красным цветом, Pd - синим: а - после одного цикла нагрева охлаждения 400-2000-400К (один цикл – 2,5 нс); б - после второго цикла нагрева охлаждения (400-2000-400К).

Атомистическое моделирование проводилось с помощью программы LAMMPS. Для МД моделирования частиц Pt-Pd, мы использовали две параметризации для Pt и Pd, которые позволяют генерировать МПА потенциал бинарной системы, используя потенциалы, предложенные для чистых компонентов: параметризации представленные в работе [1] и нашу параметризацию, обсуждавшийся в главе 2. Как уже отмечалось в главе 2, потенциал [1] предсказывает неадекватное соотношение между температурами плавления Pt и Pd. Благодаря этому у нас появилась возможность выяснить, в какой степени температуры плавления компонентов влияют на поверхностную сегрегацию.

Первоначальная конфигурации бинарных наночастиц Pt-Pd представляет собой сферический фрагмент ГЦК-решётки одного из компонентов сплава со случайным и примерно равномерным распределением атомов обоих компонента. Одна из таких конфигураций наносплава Pt-Pd, содержащего 40 % Pd с общим числом атомов $N = 5000$, представлена на рис. 35 и 36: на рис. 35 сама конфигурация, содержащая 40% атомов Pd, и ее сечение, а на рис. 36 – исходное распределение атомов в виде зависимостей локальных мольных долей $x_{Pt}(r)$ и $x_{Pd}(r)$ атомов Pt и Pd от радиальной координаты.

После того как наночастица располагается в центре ячейки моделирования, она равномерно нагревается до достижения жидкого состояния в течение 10 нс. Следует также отметить, что если максимальная температура T превышает макроскопические температуры плавления обоих компонентов, то соответствующее конечное состояние нагреваемой частицы можно заведомо считать жидким. После этого, моделируемая наночастица равномерно охлаждалась в течение 10 нс до достаточно низкой температуры T_0 , заведомо отвечающей твёрдому состоянию. Для наночастиц Pt-Pd мы полагали, что $T_0 = 300$ К. После того как наночастица достигала конечной температуры она дополнительно релаксировала (отжигалась) в течение 100 нс. В итоге, можно сделать вывод, что полученное состояние релаксируемой частицы можно, довольно в хорошем приближении, считать равновесным. Таким образом, описанный выше метод, который состоит из последовательного плавления, затвердевания и отжига наночастицы, направлен главным образом на то, чтобы создать условия для спонтанной сегрегации одного из компонентов и обеспечения, в некотором приближении, равновесного состояния конечной затвердевшей конфигурации, что для МД экспериментах является нетривиальной задачей. Как будет показано ниже, равновесная поверхностная сегрегация уменьшается с ростом температуры. Однако при низких температурах порядка комнатной, время эволюции, отвечающая МД экспериментам и даже лабораторным экспериментам, может

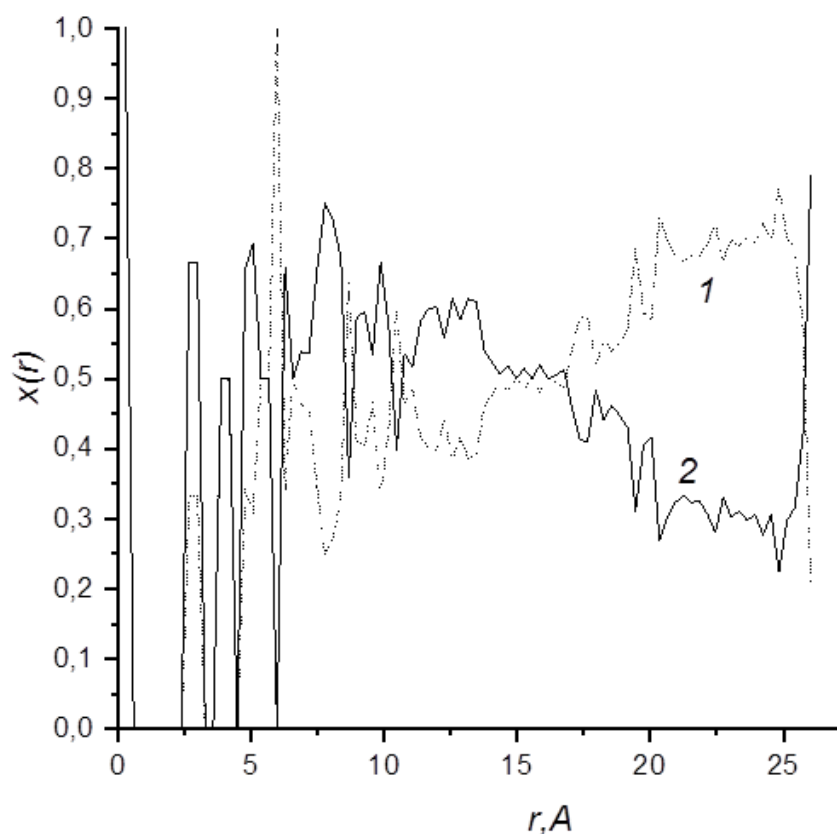


Рис. 36. Начальные радиальные распределения локальных мольных долей $x_{Pt}(r)$ и $x_{Pd}(r)$ в бинарной наночастице Pt-Pd, состоящей из 5000 атомов (40% атомов Pd). Кривая 1 отвечает Pt, кривая 2 – Pd.

Основной задачей МД моделирования являлось нахождение мольной доли $x_A^{(s)}$ сегрегирующегося компонента в поверхностном слое частицы как функции заданной средней концентрации x_A . При этом толщина поверхностного слоя может быть выбрана произвольным образом, например, как толщина поверхностного монослоя или слоя, визуально демонстрирующего заметную поверхностную сегрегацию. Рис. 37 демонстрирует поверхностную сегрегацию атомов Pd в поверхностном слое наночастицы, содержащей 40 % Pd (общее число атомов $N = 5000$, размер – 5,3 нм). Количественно сегрегацию демонстрирует рис. 38 в виде зависимостей локальных мольных долей $x_{(Pt)}(r)$ и $x_{(Pd)}(r)$ атомов Pt и Pd, соответственно. В соответствии с рис. 38, сферическую поверхность радиуса $r = r_1$, целесообразно выбрать в качестве геометрической границы между

ядром частицы и поверхностным слоем, толщина которого $\delta = r_0 - r_1 \approx 0,3$ нм, соответствует поверхностному монослою, обогащённому атомами Pd.

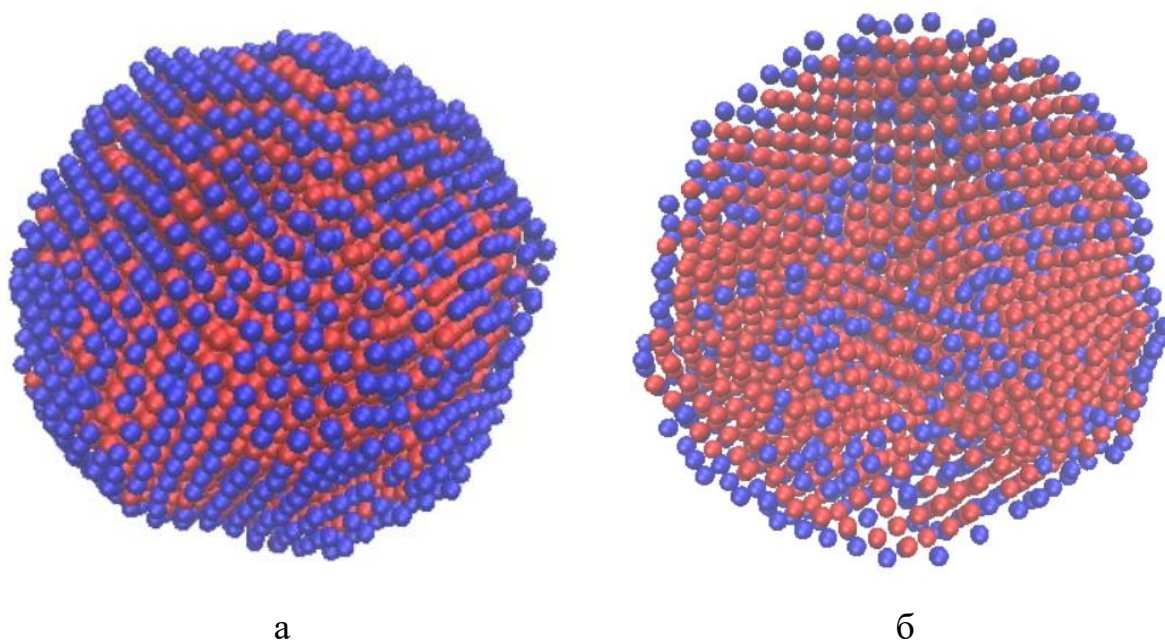


Рис. 37. Поверхностная сегрегация атомов Pd в наночастице Pt-Pd, содержащей 40 % Pd при общем числе атомов 5000, где красным цветом отмечены атомы Pt, синим - Pd: а- мгновенный снимок, б – центральное сечение.

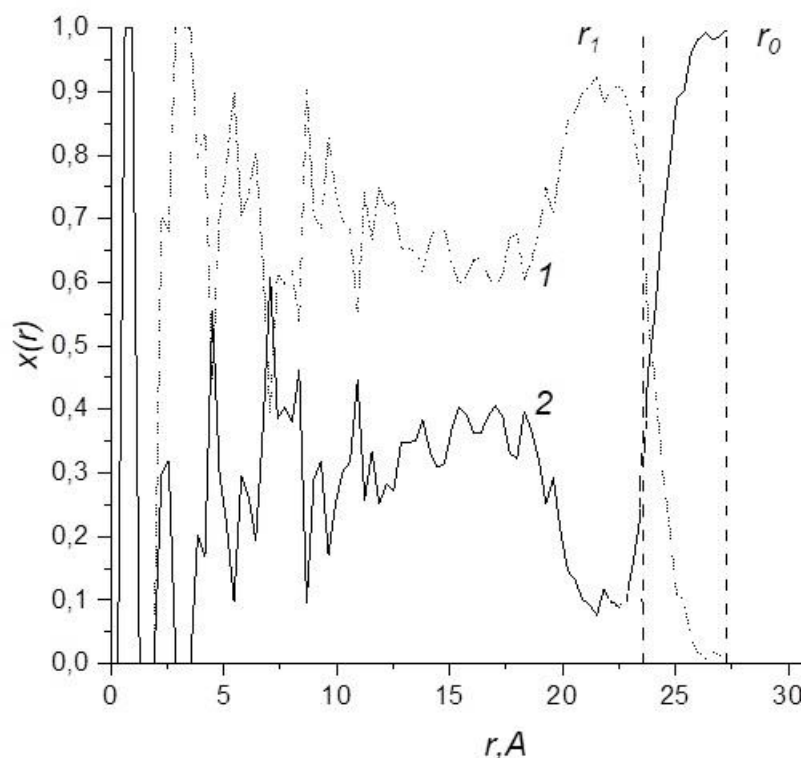


Рис.38. Конечные радиальные распределения локальных мольных долей $x_{Pt}(r)$ и $x_{Pd}(r)$ в бинарной наночастице Pt-Pd, состоящей из 5000 атомов (40% атомов Pd). Кривая 1 отвечает Pt, кривая 2 – Pd.

В соответствии с рис. 39 и 40, для наночастиц Pt-Pd, содержащих от 140 до 10000 атомов, МД результаты, полученные с использованием обеих МПА параметризаций, предсказывают поверхностную сегрегацию Pd. Штриховая линия на данных рисунках отвечает предельному случаю отсутствия поверхностной сегрегации. Инверсия сегрегации, т.е. поверхностная сегрегация Pt, отвечала бы линиям, расположенным ниже штриховой прямой. Как видно из рис. 39 и 40, поверхностная сегрегация уменьшается с уменьшением размера частиц, что согласуется с МД результатами для других наносплавов [17, 18, 126].

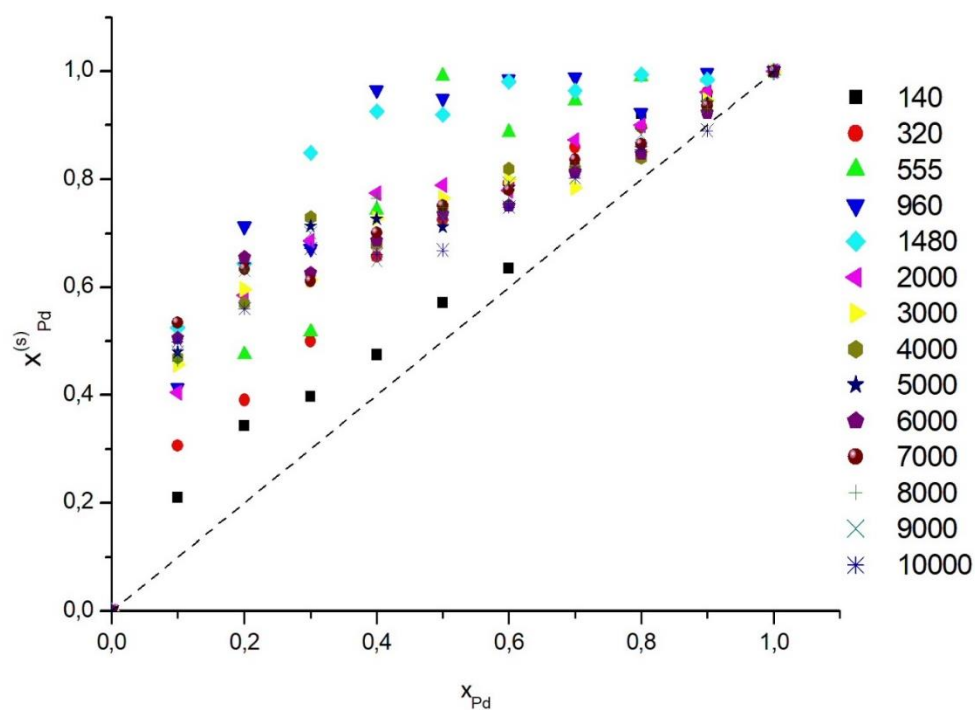


Рис.39. МД зависимость мольной доли $x_{Pd}^{(s)}$ атомов Pd в поверхностном слое наночастиц Pt-Pd, содержащих от 140 до 10000 атомов, от среднего значения x_{Pd} мольной доли Pd (потенциал [1]). Обозначения точек, отвечающих различному числу атомов в наночастицах, поясняются на самом рисунке. Штриховая линия, соответствует предельному случаю отсутствию сегрегации. Температура $T = 300\text{K}$.

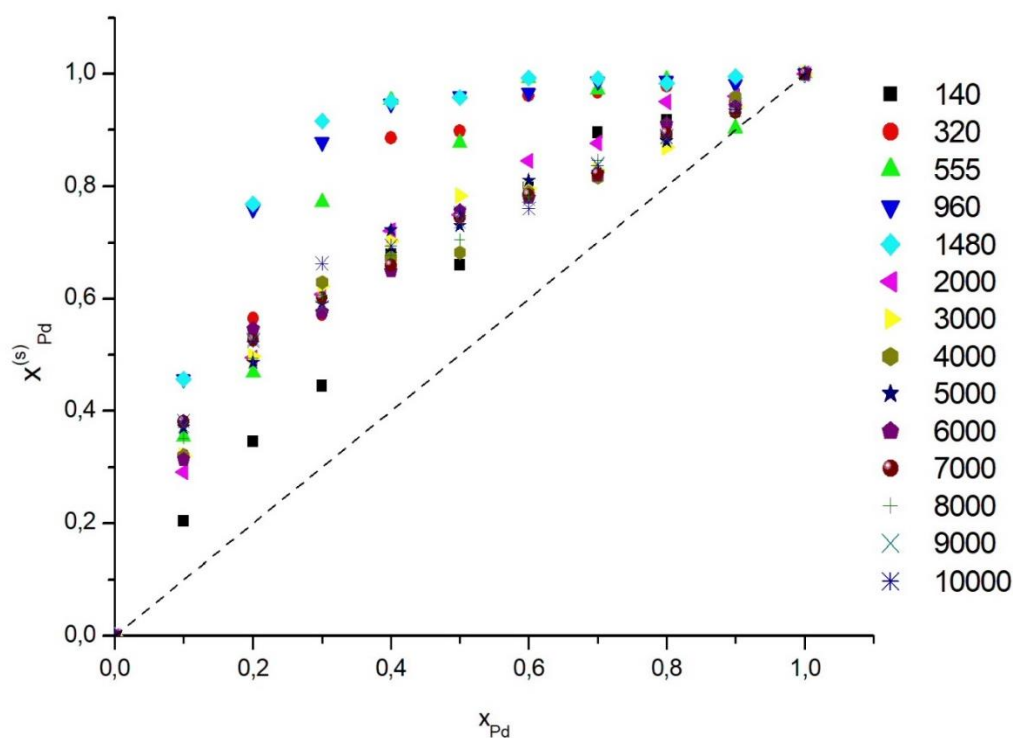


Рис.40. МД зависимость мольной доли $x_{Pd}^{(s)}$ атомов Pd в поверхностном слое наночастиц Pt-Pd, содержащих от 140 до 10000 атомов, от среднего значения x_{Pd} мольной доли Pd (наш потенциал). Обозначения точек, отвечающих различному числу атомов в наночастицах, поясняются на самом рисунке. Штриховая линия, соответствует предельному случаю отсутствию сегрегации. Температура $T = 300\text{K}$.

Следует также отметить, что в работе отмечены [179] факторы сегрегации, которые авторы назвали правилами сегрегации. Эти правила, обсуждавшийся затем в работе [15] применительно к наночастицам Pt-Pd несколько отличаются от факторов, перечисленных в обзоре Ферандо [30] и отмеченных в главе 1. Авторы работы [179] основным правилом сегрегации считают температуру плавления объёмной фазы. Это правило гласит, что сегрегирует компонент с более низкой температурой плавления. Соотношение между поверхностными энергиями (поверхностными натяжениями) считается вторым по значимости фактором, тогда как в работах научного руководителя [17, 18] он рассматривается в качестве основного фактора. Согласно нашим результатам МД моделирования

представленным в главах 2 и 3, для параметризации Жоу [1] температура плавления Pt ($T_m^{(\infty)} = 1591 K$) ниже температуры плавления Pd ($T_m^{(\infty)} = 1709 K$). В свою очередь для параметризации полученной нами и описанной в главе 2, температура плавления Pt ($T_m^{(\infty)} = 2029 K$) больше температуры плавления Pd ($T_m^{(\infty)} = 1675 K$). Однако в соответствии с рис. 39 и рис. 40, обе параметризации предсказывают поверхностную сегрегацию атомов Pd. Из этого можно сделать вывод, что соотношение между температурами плавления не является основным фактором сегрегации: МД результаты для поверхностной сегрегации, полученные с использованием обеих параметризаций примерно одинаковы.

Удельная поверхностная энергия ε тесно связана с энергией связи $E_b^{(\infty)}$. Действительно, как было показано в нашей работе [3], с использованием метода поверхностных избытков Гиббса можно получить следующую формулу

$$\varepsilon = \frac{1}{3} \tilde{\rho}^{(\infty)} (u - u^{(\infty)}) r_e,$$

где $\tilde{\rho}^{(\infty)}$ - плотность числа атомов в объемной фазе (концентрация атомов), r_e – радиус эквимолекулярной поверхности, u – среднее значение потенциальной части удельной (в расчете на атом) внутренней энергии наночастицы, $u^{(\infty)}$ - значение u , отвечающей объемной (материнской по Русанову [180]) фазе. В локально-координационном приближении предыдущая формула переписывается в виде

$$\varepsilon = \frac{1}{3} \tilde{\rho}^{(\infty)} E_b^{(\infty)} \left(1 - \frac{z^{(S)}}{z^{(\infty)}} \right) r_e, \quad (4.1)$$

где $E_b^{(\infty)}$ - энергия связи для объемной фазы, $z^{(S)}$ – первое координационное число для атома на поверхности частицы, $z^{(\infty)}$ - значение первого координационного числа для атома в объемной фазе. Согласно (4.1), для данной кристаллической структуры и данной кристаллографической ориентации поверхности удельная поверхностная энергия ε

пропорциональная энергии связи. Интересующий нас компонент, т. е. Pd характеризуется как меньшим значением ε [127], так и меньшим значением энергии связи [157] по сравнению с Pt.

4.3 Метод термодинамического моделирования сегрегации в бинарных наночастицах

Термодинамический подход будет применяться к модельной сферической наночастице радиуса r_0 , в которой в общем случае произвольно выделена центральная часть (ядро) радиуса r и поверхностный слой толщиной $r_0 - r$ (рис. 41).

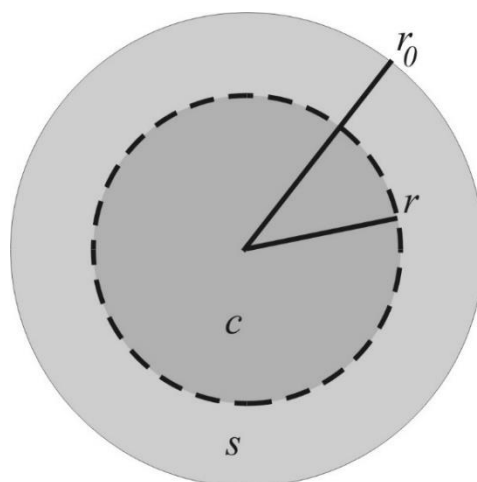


Рис. 41. Геометрическая модель наночастицы.

В дальнейшем величины, относящиеся к ядру частицы, будут обозначаться верхним индексом 'с', а величины, относящиеся к поверхностному слою – индексом 's'. Задачей термодинамического моделирования будет прогнозирование перераспределения компонентов А и В в наносплаве А-В между ядром частицы и окружающей ее оболочкой.

В современной интерпретации [125, 181-183] подхода Батлера [184] одно из центральных мест занимает концепция парциальной площади S_i компонента i на поверхности, в том числе на поверхности зерна или

наночастицы. Это понятие непривычно для большинства специалистов в области физики межфазных явлений. Однако, оно является непосредственным аналогом понятия парциального объема компонента i , и это понятие широко используется при теоретическом рассмотрении растворов и сплавов.

Учитывая далее, что интегральная энергия Гиббса частицы G складывается из парциальных энергий компонентов G_i ($G = \sum G_i$), выражение для удельной (в расчете на единицу площади) парциальной свободной энергии σ_i компонента i можно представить в виде

$$\sigma_i = \left(\frac{\partial G}{\partial S_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G_i}{\partial S_i} \right)_{P,T,n_{j \neq i}},$$

где P – давление, T – температура, $n_{j \neq i}$ – число молей компонентов $j \neq i$. Учтем далее, что, с одной стороны, энергия Гиббса частицы G складывается из объемного G_b и поверхностного σS вкладов:

$$G = G_b + \sigma S \quad (4.1)$$

где σ – удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение), S – площадь поверхности. С другой стороны,

$$G = G_b + \sum \sigma_i S_i. \quad (4.2)$$

Сравнивая (4.1) и (4.2), заключаем, что должно выполняться равенство

$$\sigma S = \sum \sigma_i S_i. \quad (4.3)$$

Но поскольку, по определению парциальной поверхности, $S = \sum S_i$, равенство (4.3) может выполняться только в том случае, если парциальные удельные свободные энергии всех компонентов, входящих в состав частицы, одинаковы, что и приводит к уравнению Батлера.

$$\sigma_i = \sigma_j \quad (4.4)$$

Одним из недостатков исходного подхода Батлера [184] является изначальная “привязка” к методу поверхностных фаз Гиббса [185]. На самом же деле вполне возможны, как интерпретация величин σ и σ_i с точки зрения метода Гиббса, так и с точки зрения метода слоя конечной толщины, предложенного Э. Гуттенгеймом [186] и А. И. Русановым [180].

Следуя [125, 181-183], выражение для парциальной удельной свободной поверхностной энергии σ_i можно записать в виде

$$\sigma_i = \sigma_i^{(0)} \frac{\omega_i^{(0)}}{\omega_i} + \frac{RT}{\omega_i} \ln \left(\frac{x_i^{(s)}}{x_i^{(c)}} \right) + \frac{\Delta G_{m,i}^{(s)} - \Delta G_{m,i}^{(c)}}{\omega_i} \quad (4.5)$$

где $\sigma_i^{(0)}$ – удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) для “чистого” компонента i , т.е. для поверхности соответствующей однокомпонентной частицы, ω_i – парциальная молярная поверхность компонента i , $\omega_i^{(0)}$ – удельная молярная поверхность для однокомпонентной частицы, R – универсальная газовая постоянная, $\Delta G_{m,i}$ – избыточная порциальная молярная энергия Гиббса компонента i , т.е. энергия Гиббса смешения (как уже отмечалось выше, верхние индексы ‘s’ и ‘c’ относятся к поверхностному слою и ядру частицы, соответственно). Одним из преимуществ рассматриваемого подхода является отказ от использования таких величин, как активность и коэффициент активности, не имеющих физического смысла. В приближении идеального раствора

$$\Delta G_{m,i}^{(s)} = \Delta G_{m,i}^{(c)} = 0. \quad (4.6)$$

Если ядро частицы рассматривать как бесконечный источник сегрегирующегося компонента, то молярная доля $x_i^{(c)}$ остается равной своему начальному среднему значению x_i , которое можно рассматривать как постоянный входной параметр алгоритма термодинамического моделирования. Тогда для бинарного наносплава $A_{x_A}B_{x_B}$ при дополнительном допущении (4.6) уравнение Батлера (4.4) переписывается в виде

$$\sigma_A^{(0)} + \frac{RT}{\omega_0} \ln \left(\frac{x_A^{(s)}}{x_A} \right) = \sigma_B^{(0)} + \frac{RT}{\omega_0} \ln \left(\frac{1-x_A^{(s)}}{1-x_A} \right), \quad (4.7)$$

где учтено что $x_B = 1 - x_A$ и $x_B^{(s)} = 1 - x_A^{(s)}$.

Как было показано Дж. Каптам [125, 181], $\omega_i \cong \omega_i^{(0)}$, т.е. $\omega_i^{(0)}/\omega_i \cong 1$, что было также учтено при записи уравнения (4.7). Приближение

неограниченного источника сегрегирующегося компонента, которому отвечает уравнение (4.7), должно быть наиболее адекватным достаточно крупным наночастицам радиуса $r_0 \geq 100\text{нм}$. (Количественные оценки представлены ниже).

В данной работе рассматриваются бинарные наносплавы А-В, которые характеризуются малым размерным несоответствием атомов. Для таких сплавов можно положить, что $\omega_A = \omega_B = \omega$ или же что значение ω равно среднему арифметическому значению ω_A и ω_B . В допущении, что $\omega_A = \omega_B = \omega$, уравнение (4.7) легко решается аналитически:

$$x_A^{(s)} = \frac{K_A^{(s)} x_A}{1 + x_A (K_A^{(s)} - 1)}, \quad (4.8)$$

где

$$K_A^{(s)} = \exp \left[\frac{\omega(\sigma_B^{(0)} - \sigma_A^{(0)})}{RT} \right], \quad (4.9)$$

безразмерный параметр, который, следуя [125, 181-183], будем называть коэффициентом сегрегации компонента А.

В случае бинарных наночастиц размером 1-10 нм ядро уже не может адекватно интерпретироваться как бесконечный резервуар для сегрегирующегося компонента. Соответственно, средние мольные доли

$$x_A = \frac{v_A}{v} = \frac{N_A}{N} \text{ и } x_B = \frac{v_B}{v} = \frac{N_B}{N},$$

характеризующие состав частицы, будут отличаться от соответствующих величин

$$x_A^{(c)} = \frac{v_A^{(c)}}{v^{(c)}} = \frac{N_A^{(c)}}{v^{(c)}}; \quad x_B^{(c)} = \frac{v_B^{(c)}}{v^{(c)}} = \frac{N_B^{(c)}}{v^{(c)}}; \quad x_A^{(s)} = \frac{v_A^{(s)}}{v^{(s)}} = \frac{N_A^{(s)}}{v^{(s)}} \\ \text{и } x_B^{(s)} = \frac{v_B^{(s)}}{v^{(s)}} = \frac{N_B^{(s)}}{v^{(s)}}$$

для ядра частицы и поверхностного слоя, соответственно. Здесь $v = v_A + v_B$ – суммарное число молей, N_A и N_B – число атомов типов А и В, соответственно, $N = N_A + N_B$ – общее число атомов в частице. Как уже

отмечалось выше, рассматриваемый термодинамический подход не накладывает каких-либо ограничений на толщину поверхностного слоя. Однако, доля поверхностных атомов $\xi = N^{(s)}/N$ должна быть заранее задана как один из входных параметров. В приближении поверхностного монослоя параметр ξ будет равен приведённой (безразмерной) степени дисперсности D^* . Действительно,

$$\xi = \frac{n^{(s)}4\pi r_0^2}{n(4/3)r_0^3} = \frac{n_s^*}{n^*} \frac{4\pi r_0^2}{(4/3)\pi r_0^3} \cong \frac{3}{r_0^*} = D^*, \quad (4.10)$$

где $n = \frac{N}{(4/3)\pi r_0^3}$ – средняя плотность (концентрация) атомов в частице, $n^{(s)} = \frac{N^{(s)}}{4\pi r_0^2}$ – средняя поверхностная плотность атомов, $r_0^* = \frac{r_0}{a}$ – приведённый радиус частицы (средний атомный диаметр). Приведенные плотности $n^* = na^3$ и $n_s^* = n_s a^2$ приблизительно равны единице. Разумеется, приближение (4.10) не исключает более точные оценки параметра ξ .

Оценка $x_A^{(s)}$ в рамках приближения конечного источника сегрегирующегося компонента и модели идеального раствора сводится к решению следующей системы алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} x_A^{(s)} = \frac{K_A^{(s)} x_A^{(c)}}{1 - x_A^{(c)} (K_A^{(s)} - 1)}, \\ x_A^{(s)} \xi + x_A^{(c)} (1 - \xi) = x_A, \end{cases} \quad (4.11)$$

где второе соотношение имеет смысл уравнения баланса массы компонента А, который перераспределяется между ядром частицы и ее поверхностным слоем. Для нахождения интегральной избыточной энергии Гиббса будем исходить из уравнения Редлиха-Кистера [187]

$$\Delta G_m = RT x_B (1 - x_B) [A_1 + A_2 (x_A - x_B) + A_3 (x_A - x_B)^2 + \dots] \quad (4.12)$$

где A_1, A_2, A_3, \dots - постоянные разложения в ряд по степеням $(x_A - x_B)$. Для бинарных металлических сплавов уравнение (4.12) было детально проанализировано в [125]. В результате рекомендовано уравнение Редлиха-Кистера следующего вида

$$\Delta G_m = x_B + x_A(1 - x_A)[L_0 + L_1(1 - 2x_A)]\exp\left(-\frac{T}{T_1}\right) + \Delta G_m^{(mag)}, \quad (4.13)$$

где $L_0 = RTA_1, L_1 = RTA_2$ и принято что $A_3 = 0$. Экспоненциальный член e^{-T/T_1} введен для того, чтобы обеспечить стремление ΔG_m к нулю при высоких температурах.

Второе слагаемое в правой части (4.13), т.е. $\Delta G_m^{(mag)}$, учитывает магнитное упорядочение в бинарном сплаве. Для системы Pt-Pd $\Delta G_m^{(mag)} = 0$.

4.4 Прогнозирование поверхностной сегрегации в наночастицах Pt-Pd с использованием термодинамического моделирования

В соответствии с предыдущим разделом, возможны различные приближения термодинамического моделирования и различные модели наночастицы: приближения идеального и неидеального растворов для энергии Гиббса смешения (избыточной энергии Гиббса), модели неограниченного и ограниченного источника сегрегирующего компонента. Что же касается энергии Гиббса смешения, то для Pt и Pd в литературе имеются данные по коэффициенту разложения L_0 в уравнении Редлиха-Кистера, но отсутствуют данные по коэффициенту разложения L_1 . Однако ранее на примере других наносплавов было показано, что учет энергии Гиббса смешения не меняет принципиально результаты для зависимости $x_A^{(s)}$ от x_A . [17, 18, 126], т. е. учет избыточной энергии Гиббса не приводит к предсказанию сегрегации другого компонента.

Как отмечает Дж. Каптай [188] Pt и Pd являются близкими по свойствам компонентами, т. е. сплав Pt-Pd адекватен модели регулярного раствора и, в достаточно хорошем приближении, - модели идеального раствора. Соответственно, Дж. Каптай полагает, что для Pt-Pd коэффициент разложения L_1 можно положить равным нулю, а для коэффициента разложения L_0 им предложено следующее соотношение уравнения Редлиха-Кистера:

$$L_0 = 24500e^{(-T/3000)}.$$

Результаты термодинамического моделирования поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd различного размера при $T = 300\text{K}$ представлены на рис. 42. В целом они согласуются с результатами атомистического моделирования, т. е. предсказывают поверхностную сегрегацию Pd, которая уменьшается с уменьшением размера наночастиц. Более детальное сравнение результатов термодинамического и атомистического моделирования представлено в следующем разделе данной главы. Уменьшение поверхностной сегрегации с уменьшением размера наночастиц согласуется как с общими теоретическими соображениями, лежащими в основе данного подхода к термодинамическому моделированию, так и с теоретическими и экспериментальными результатами для других наносплавов [17, 18, 125].

На рис. 43 представлены аналогичные результаты, но полученные с учетом того, что избыточная энергия Гиббса сплава Pt-Pd отлична от нуля. Видно, что учет избыточной энергии Гиббса приводит к существенному уменьшению поверхностной сегрегации (в среднем на 40%), но даже при самом малом размере наночастиц поверхностная сегрегация Pd не переходит в поверхностную сегрегацию другого компонента, т.е. Pt.

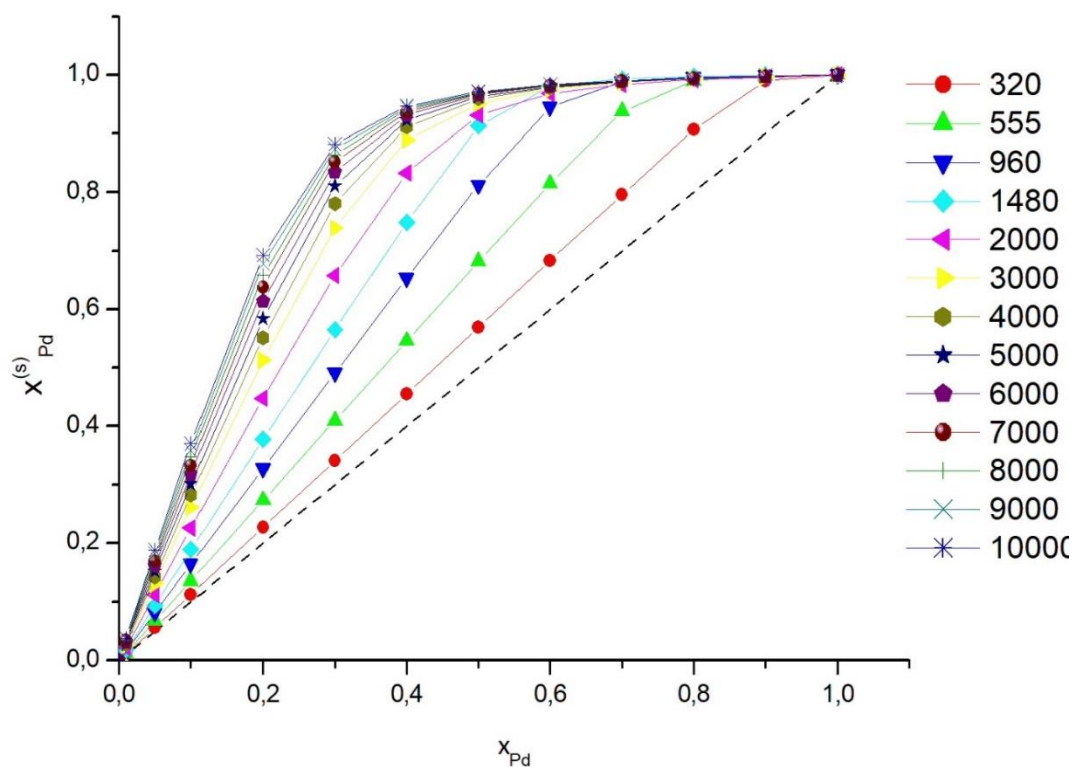


Рис.42. Зависимости мольной доли $x_{Pd}^{(s)}$ атомов Pd в поверхностном слое наночастиц Pt-Pd от среднего значения x_{Pd} мольной доли Pd, полученные в рамках приближения идеального раствора и модели ограниченного источника сегрегирующего компонента. Кривые отвечают наночастицам, содержащим от 320 до 10000 атомов. Дополнительные сведения о размере наночастиц представлены на рисунке. Температура $T = 300\text{K}$.

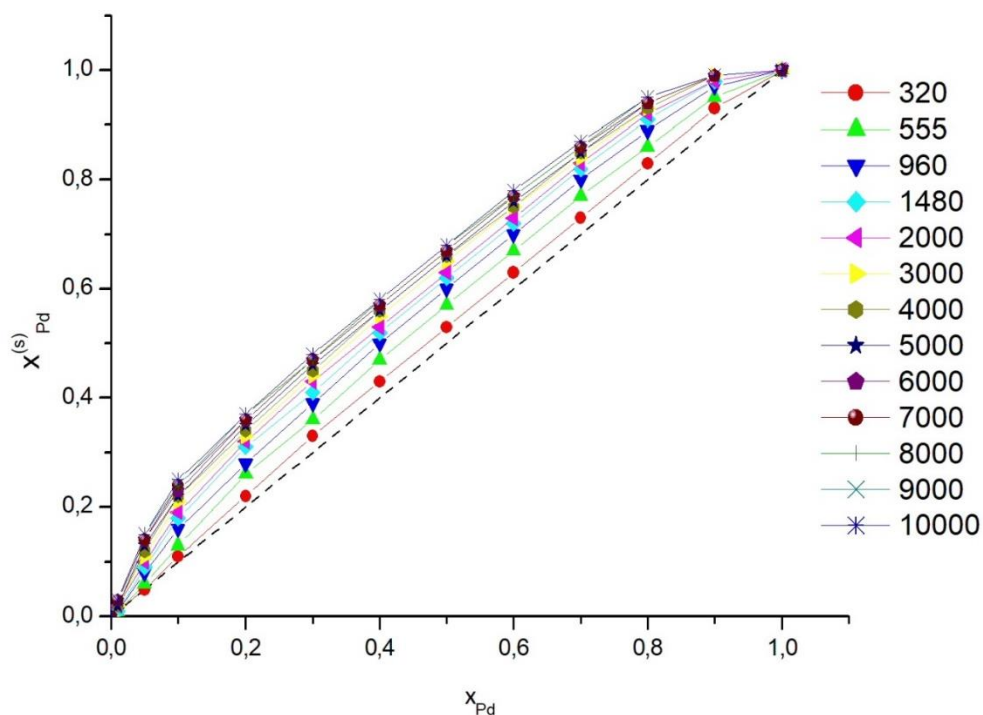


Рис.43. Зависимости мольной доли $x_{Pd}^{(s)}$ атомов Pd в поверхностном слое наночастиц Pt-Pd от среднего значения x_{Pd} мольной доли Pd, полученные в рамках модели ограниченного источника сегрегирующего компонента, но с учетом $\Delta G_m \neq 0$. Кривые отвечают наночастицам, содержащим от 320 до 10000 атомов. Дополнительные сведения о размере наночастиц представлены на рисунке. Температура $T = 300\text{K}$.

4.5 Обсуждение результатов атомистического и термодинамического моделирования поверхностной сегрегации

Основной целью как атомистического, так и термодинамического моделирования являлось нахождение мольной доли $x_A^{(s)}$ сегрегирующегося компонента в поверхностном слое частицы как функции заданной средней концентрации x_A . На рис. 44 и 45 сравниваются результаты атомистического и термодинамического моделирования сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd. Оба альтернативных подхода к моделированию предсказывают поверхностную сегрегацию Pd и ее уменьшение с ростом температуры. Как и следовало ожидать, приближение ограниченного источника сегрегирующего компонента лучше согласуется с МД результатами чем приближение неограниченного источника. Вместе с тем, необходимо отметить, что обе

МПА параметризации предсказывают примерно те же результаты для зависимости $x_{Pd}^{(s)}$ от x_{Pd} . Таким образом, неадекватность параметризации [1] применительно к прогнозированию температуры плавления Pt и Pd практически не влияет на результаты атомистического моделирования поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd и, очевидно, другие МД результаты [11, 12], полученные ранее с использованием потенциала [1]. Как уже отмечалось выше (см. раздел 4.2), в работе [179] утверждается, что основным фактором поверхностной сегрегации является не разность поверхностных энергий компонентов, а разность их температур плавления. Наши МД результаты, полученные с использованием двух различных МПА параметризаций не подтверждают мнение авторов работы [178].

Как и следовало ожидать, учет отличия избыточной энергии Гиббса от нуля приводит к лучшему согласию результатов термодинамического и атомистического моделирования. С одной стороны, МД отвечает более наглядному моделированию, позволяющему получить более детальную информацию о структурных превращениях в исследуемой системе, вплоть до перемещений отдельных атомов обоих компонентов. С другой стороны, термодинамическое моделирование также может предсказать некоторые тонкие эффекты, не воспроизводимые атомистическим моделированием. В частности, приближение неограниченного источника становится физически адекватным для наночастиц радиуса $r_0 \geq 100$ нм. Такие наночастицы уже не представляется возможным моделировать на атомном уровне. Можно также отметить, что при термодинамическом моделировании более отчетливо проявляется эффект уменьшения поверхностной сегрегации с уменьшением размера частиц. При МД моделировании частиц содержащих 140-10000 атомов, размерный эффект менее выражен, и имеет место заметный разброс значений $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$. Таким образом, основным преимуществом термодинамического моделирования является отсутствие каких-либо

ограничений сверху на размер моделируемых объектов. Вместе с тем, как уже отмечалось выше, результаты термодинамического моделирования относятся к равновесной сегрегации, т.е. не учитывают кинетические эффекты. Разумеется, с повышением температуры время достижения отрелаксированного (равновесного) состояния уменьшается, т.е. повышение температуры ускоряет сегрегацию.

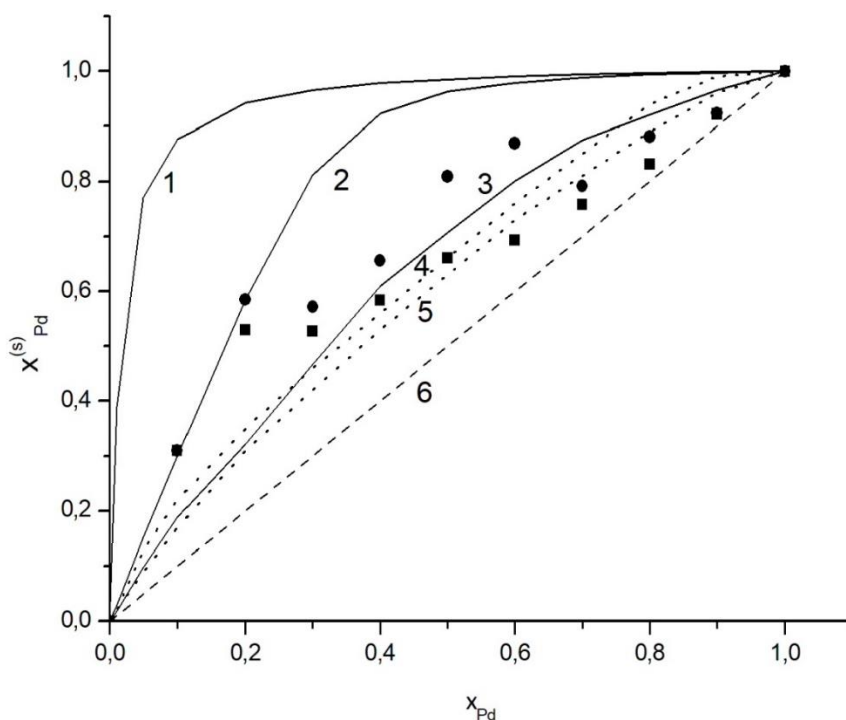


Рис. 44. Зависимость мольной доли $x_{Pd}^{(s)}$ атомов Pd в поверхностном слое наночастицы Pt-Pd, содержащий 5000 атомов от среднего значения x_{Pd} мольной доли Pd: кривая 1 – модель неограниченного источника сегрегирующего компонента, приближение идеального раствора ($T = 300\text{K}$); 2 – модель ограниченного источника сегрегирующего компонента, приближение идеального раствора ($T = 300\text{K}$); 3 – модель ограниченного источника, приближение идеального раствора ($T = 1000\text{K}$); 4 – модель ограниченного источника с учетом избыточной энергии Гиббса ($T = 300\text{K}$); 5 – модель ограниченного источника с учетом избыточной энергии Гиббса ($T = 1000\text{K}$); 6 – предельный случай отсутствия сегрегации. Точки ● и ■ – наши МД результаты полученные с использованием МПА параметризации [1] для $T = 300\text{K}$ (●), $T = 1000\text{K}$ (■).

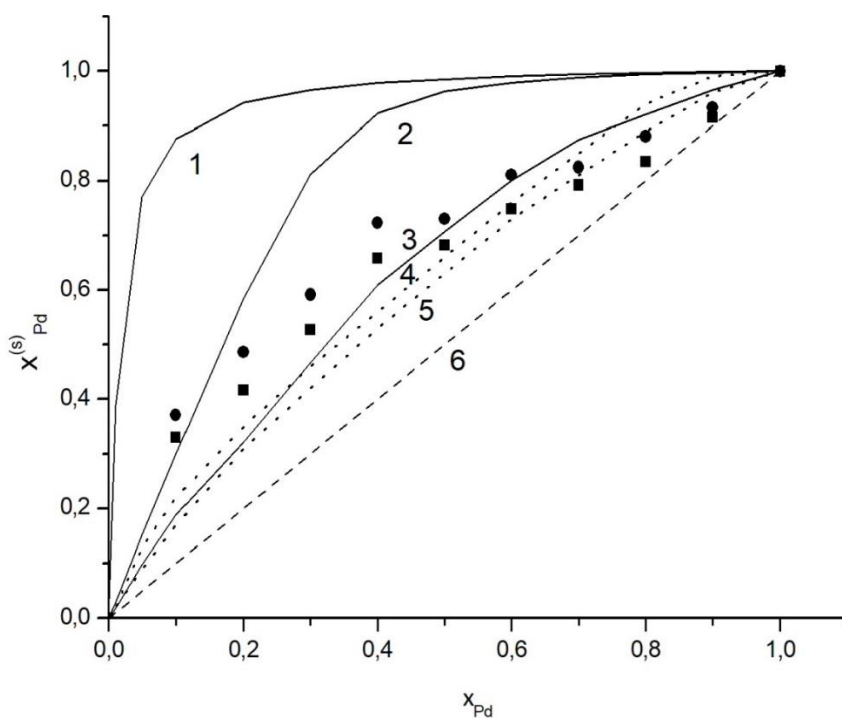


Рис.45. Зависимость мольной доли $x_{Pd}^{(s)}$ атомов Pd в поверхностном слое наночастицы Pt-Pd, содержащий 5000 атомов от среднего значения x_{Pd} мольной доли Pd: кривая 1 – модель неограниченного источника сегрегирующего компонента, приближение идеального раствора ($T = 300\text{K}$); 2 – модель ограниченного источника сегрегирующего компонента, приближение идеального раствора ($T = 300\text{K}$); 3 – модель ограниченного источника, приближение идеального раствора ($T = 1000\text{K}$); 4 – модель ограниченного источника с учетом избыточной энергии Гиббса ($T = 300\text{K}$); 5 – модель ограниченного источника с учетом избыточной энергии Гиббса ($T = 1000\text{K}$); 6 – предельный случай отсутствия сегрегации. Точки ● и ■ – наши МД результаты полученные с использованием нашей МПА параметризации для $T = 300\text{K}$ (●), $T = 1000\text{K}$ (■).

Сочетание атомистического и термодинамического моделирования, т.е. комплексный подход к проблеме прогнозирования сегрегации в наночастицах повышает достоверность альтернативных подходов, каждый из которых имеет свои проблемные стороны. В частности, при использовании МПА-параметризаций, нет полной уверенности в том, что они идеально

воспроизводят межатомные взаимодействия, определяющие сегрегацию в бинарных наносплавах. Нет также уверенности в том, что состояние твёрдых наночастиц в МД экспериментах является вполне равновесным. Однако хорошее согласие между МД результатами и результатами термодинамического моделирования свидетельствует о том, что использованный нами в МД экспериментах приём, связанный с предварительным плавлением, затвердеванием и последующим отжигом наночастиц действительно обеспечивают их конечное равновесное состояние или же, по крайней мере, состояние, близкое к равновесному.

Подтверждения адекватности результатов термодинамического моделирования, их сравнение с МД результатами также существенно, поскольку иногда априори считается, что методы и подходы термодинамики применимы только к макроскопическим термодинамическим системам, т.е. системам, содержащим число атомов N порядка числа Авогадро.

Поверхностная сегрегация Pd согласуется со всеми имеющимися экспериментальными данными, а также, за некоторыми исключениями, отмеченными в п. 4.1, с имеющимися теоретическими оценками, результатами атомистического и первопринципного моделирования. В частности, в работе [187] поверхностная сегрегация Pd в бинарных наночастицах Pt-Pd предсказываются как экспериментальными данными, так и результатами атомистического моделирования с использованием ППС. Сегрегацию Pd к поверхности сплава Pt-Pd предсказывают также теоретические оценки работы сегрегации, которая определяется как работа, необходимая для замены поверхностного атома А на атом В из объёмной фазы [137]. Согласно [137], для атома Pd работа сегрегации положительна, что эквивалентно заключению о более выгодном с энергетической точки зрения поверхностном положении атомов Pd в сплаве Pt-Pd. Положительную энергию сегрегации атомов Pd в сплаве Pt-Pd предсказано также в рамках метода функционала плотности [190]. Таким образом, полученные нами результаты МД и термодинамического моделирования не подтверждают

предсказанную в работах [15, 16] возможность перехода от поверхностной сегрегации Pd к поверхностной сегрегации Pt при малых размерах наночастиц Pt-Pd и малых содержаниях атомов Pd.

В соответствии с рис. 43, термодинамическое моделирование предсказывает уменьшение поверхностной сегрегации с уменьшением размера наночастиц Pt-Pd. Результаты МД моделирования (рис. 39 и 40) характеризуются большим разбросом значений $x_{Pd}^{(s)}$, но наименьшие значения $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$ также характерны для наночастиц наименьшего размера ($N = 140$). Однако наибольшим значениям $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$ отвечает N порядка 1000, тогда как наиболее крупным объектам ($N = 10000$) промежуточные значения $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$. Мы полагаем, что при больших размерах наночастиц, содержащих порядка 10000 атомов, МД релаксация (отжиг) даже в течение 100 нс недостаточна для достижения равновесных значений $x_{Pd}^{(s)}$.

Следует также отметить, что, в соответствии с алгоритмом термодинамического моделирования, основной причиной уменьшения поверхностной сегрегации с уменьшением размера наночастиц является "эффект истощения" (depletion effect), отмеченный в обзоре [30] и учитываемый при термодинамическом моделировании вторым уравнением системы (4.11), т.е. уравнением баланса массы для сегрегирующего компонента. Иными словами, с уменьшением размера бинарной наночастицы запас сегрегирующего компонента в её центральной области (ядре) истощается в большей степени, чем для более крупных наночастиц, для которых по мере увеличения размера становится все более адекватной модель неограниченного источника сегрегирующего компонента.

Вопросы о характере размерной зависимости поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах, включая наносплавы Pt-Pd и даже о сегрегирующем компоненте, далеко не тривиален, хотя в теоретической работе [15] эта проблема рассматривается как раз на примере наночастиц Pt-Pd. Авторы исходили из модели разрыва связей, которая ранее была

предложена в [137] для поверхности объемного сплава. В соответствии с этой моделью, мольную долю сегрегирующего компонента в поверхностном слое $x^{(s)}$ можно найти по формуле

$$\frac{x^{(s)}}{1-x^{(s)}} = \frac{x}{1-x} e^{\left(\frac{Q_s}{RT}\right)}, \quad (4.14)$$

где x - мольная доля рассматриваемого компонента в объемной фазе, Q_s - теплота сегрегации. Авторы работы [15] вполне резонно заменили в (4.14) x на мольную долю компонента $x^{(c)}$ в ядре частицы. Однако далее авторы работы [15] не перешли от аргумента $x^{(c)}$ к обычно используемому аргументу x , т.е. к средней мольной доле компонента, характеризующей состав наночастицы. В соответствии с рис. 46, взятом из работы [15], поверхностная сегрегация компонента (Pd) увеличивается с уменьшением размера бинарной наночастицы. Если перейти от $x^{(c)}$ к x с использованием второго уравнения системы (4.11), т.е. уравнения баланса массы, то зависимость $x^{(s)}(x)$ также будет предсказывать рост $x^{(s)}$ с уменьшением размера наночастиц.

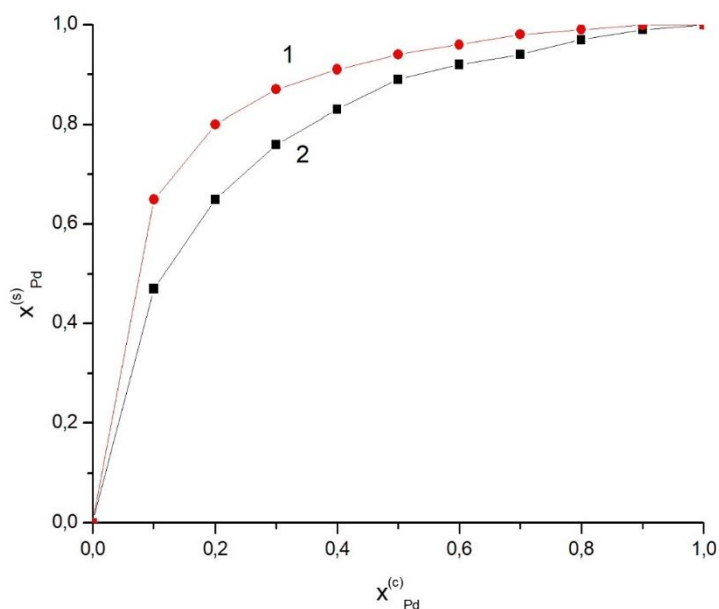


Рис.46. Зависимость мольной доли $x_{Pd}^{(s)}$ атомов Pd в поверхностном слое наночастицы Pt-Pd от мольной доли $x_{Pd}^{(c)}$ атомов Pd в ядре наночастицы по результатам теоретических оценок в работе [15]: кривая 1 отвечает частице размером 5 нм, кривая 2 – частице размером 10 нм;

Однако, при расчётах в работе [15] исходили из неадекватной, на наш взгляд, формулы

$$Q_s = Q_s^{(\infty)} \left(1 - \frac{\alpha}{D_0}\right), \quad (4.15)$$

предсказывающей слишком сильное уменьшение Q_s с уменьшением размера наночастиц, т.е. их диаметра D_0 . Здесь $Q_s^{(\infty)}$ – теплота сегрегации, отвечающей $D_0 \rightarrow \infty$, т.е. объёмному сплаву, α – параметр, названный в [15], форм-фактором. Первоначально в [15] этот параметр фигурировал в формуле Томсона, записанной в виде

$$\frac{T_m}{T_m^{(\infty)}} = 1 - \frac{\alpha}{D}. \quad (4.15)$$

Авторы работы [15] сделали вывод, что при $D_0 < \alpha$ сегрегация Pd должна переходить в сегрегацию Pt, поскольку теплота сегрегации при $D_0 = \alpha$ изменяет свой знак. Как было показано в работе [191], параметр α приблизительно равен эффективному диаметру атома, и для $D_0 < \alpha$ рассматриваемая термодинамическая теория вряд ли применима. Более того, случаю $D_0 < \alpha$ отвечает, согласно (4.15), отрицательная температура плавления, что для классической (атомной) системы физически неадекватно. Иными словами, предсказание в [15] перехода от поверхностной сегрегации Pd к поверхностной сегрегации Pt эквивалентно переходу к отрицательной температуре плавления наночастиц.

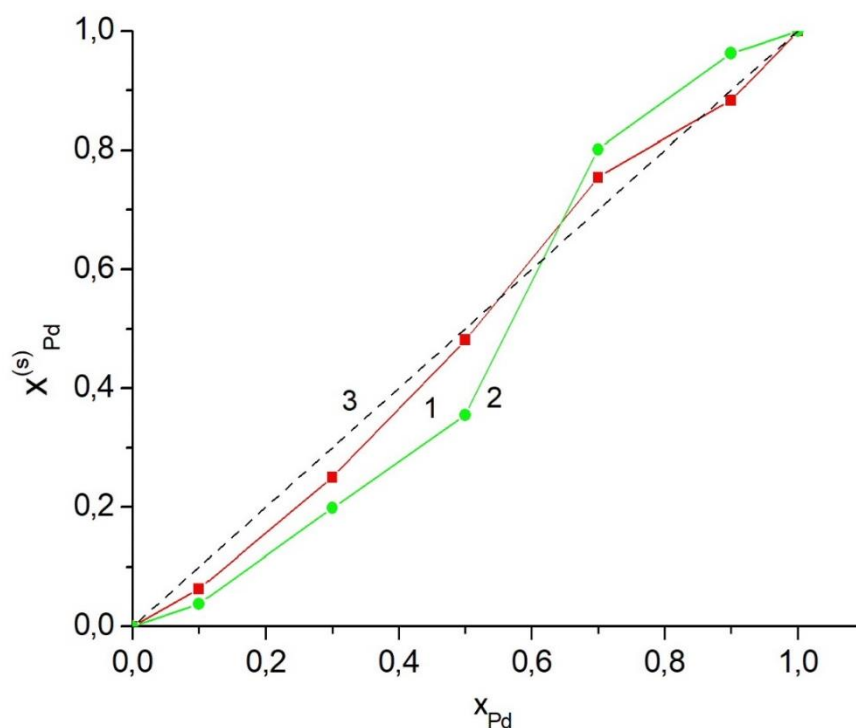


Рис.47. Зависимость мольной доли $x_{Pd}^{(s)}$ атомов Pd в поверхностном слое наночастицы Pt-Pd от среднего значения x_{Pd} мольной доли Pd по МД результатам из работы [16]: кривая 1 – частица размером 2 нм; 2 – частица размером 4 нм, 3 – предельный случай отсутствия сегрегации;

В работе [16], размерная зависимость $x^{(s)}$ изучалась с использованием МД моделирования. Результаты МД моделирования этих авторов, представленные на рис 47, свидетельствуют о том, что для наночастиц Pt-Pd размером 2 нм поверхностная сегрегация практически отсутствует, тогда как для наночастиц размером 4 нм значениям $x < 0,6$ отвечает поверхностная сегрегация Pt, а $x > 0,6$ – поверхностная сегрегация Pd. Как видим, результаты работ [15] и [16] противоречат друг другу. Вместе с тем, эффект уменьшения поверхностной сегрегации с уменьшением размера наночастиц Pt-Pd согласуется с нашими результатами как атомистического, так и термодинамического моделирования.

Как уже отмечалось выше, для наночастиц Pt-Pd все имеющиеся экспериментальные данные предсказывают поверхностную сегрегацию Pd, но экспериментальные данные по размерной зависимости поверхностной

сегрегации в наночастицах Pt-Pd в литературе отсутствуют. Однако для бинарных наночастиц, содержащих другие ГЦК металлы, например, для наносплавов Au-Pt, результаты атомистического моделирования (метод Монте-Карло) предсказывают уменьшение поверхностной сегрегации с уменьшением размера наночастиц [192].

Перейдем далее к обсуждению температурной зависимости поверхностной сегрегации. Для наночастиц Pt-Pd экспериментальные данные и результаты атомистического моделирования по температурной зависимости поверхностной сегрегации в литературе также отсутствуют. Однако, имеются некоторые экспериментальные данные и теоретические оценки для поверхности других объёмных бинарных сплавов и бинарных металлических наночастиц, подтверждающие эффект уменьшения равновесной поверхностной сегрегации с ростом температуры. Так, согласно уже отмеченной выше работе [192], при $T > 800$ К поверхностная сегрегация в наночастицах Au-Pt уменьшается с ростом температуры. Теоретически для поверхности объёмного бинарного сплава эффект уменьшения поверхностной сегрегации с ростом температур предсказывает работа [193]. Экспериментально уменьшение поверхностной сегрегации Cu на поверхности объёмного сплава Cu-Ni наблюдалось в работе [194], а на поверхности тонкой плёнки Cu-Ni – в работе [195]. Таким образом, сделанный нами вывод об уменьшении поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах с уменьшением их размера и ростом температуры согласуется с имеющимися экспериментальными данными и теоретическими результатами.

4.6 Поверхностная сегрегация и проблема стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро-оболочка

В работе научного руководителя [17] была выдвинута гипотеза о взаимосвязи между спонтанной поверхностной сегрегацией в бинарных металлических наночастицах A-B и степени стабильности альтернативных наноструктур ядро-оболочка A@B и B@A (символ перед знаком @ отвечает

ядру частицы). В соответствии с этой гипотезой, стабильной должна быть та из двух указанных альтернативных наноструктур, оболочка которой отвечает сегрегирующему к поверхности компоненту. Позднее в [18] был сделан вывод о том, что адекватнее выше речь не о стабильной или нестабильной структуре, а о степени их стабильности. Было предложено считать более стабильной ту из двух наноструктур $A@B$ и $B@A$, которой отвечает большее время стабильности.

На рис. 48 и 49 представлены первоначальные конфигурации наноструктур $Pt@Pd$ и $Pd@Pt$, которые затем эволюционировали в МД экспериментах, и распределение мольных долей компонентов в исходных НЧ. Степень стабильности наноструктур $Pd@Pt$ и $Pt@Pd$, изучалась в МД экспериментах с помощью МПА и двух различных параметризаций: параметризации [1] и нашей параметризации, представленной в главе 2.

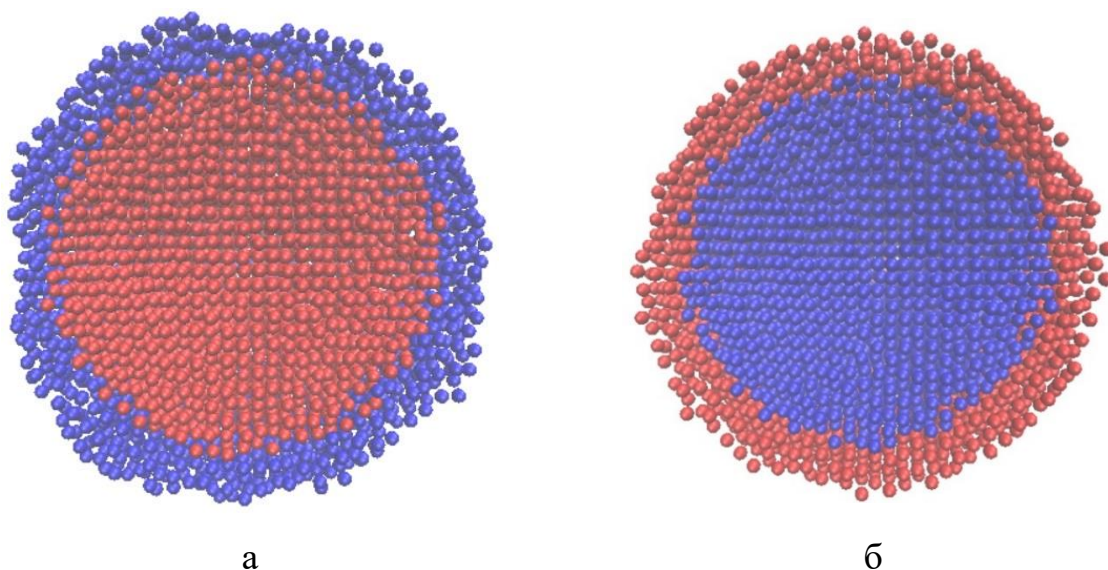


Рис. 48. Сечения исходных конфигураций наноструктур ядро-оболочка, состоящих из 10000 атомов в соотношении 1:1 (символ перед знаком @ отвечает ядру частицы), красным отмечены атомы Pt, синим - Pd: а - $Pt@Pd$, б - $Pd@Pt$.

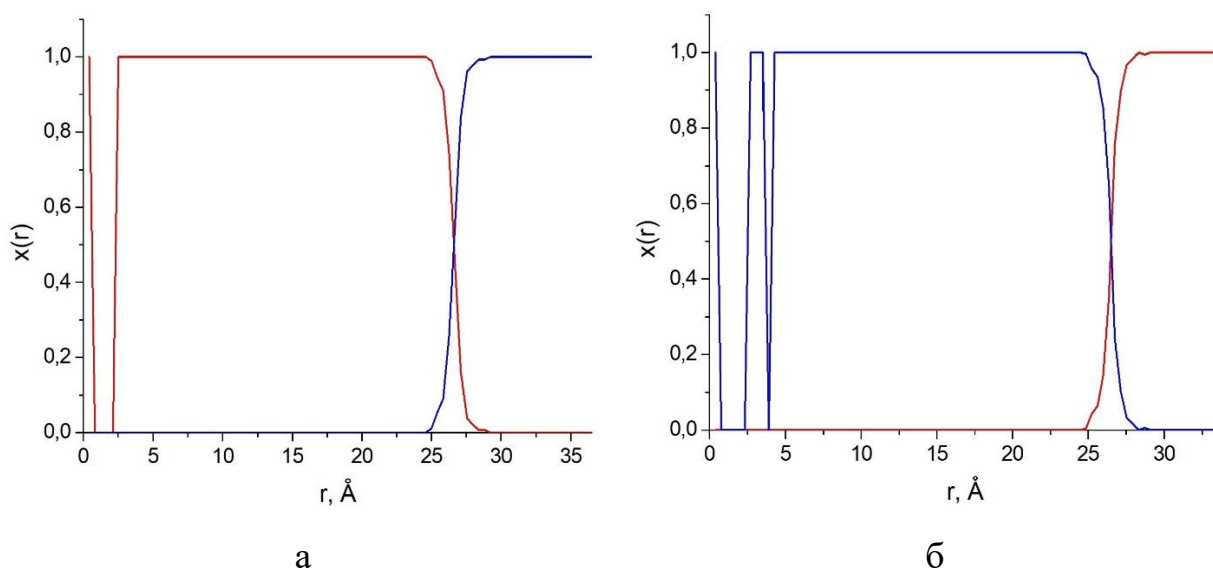


Рис. 49. Радиальные распределения локальных мольных долей $x_{(Pt)}(r)$ и $x_{(Pd)}(r)$ атомов Pt и Pd в исходных конфигурациях наноструктур ядро-оболочка, состоящих из 10000 атомов в соотношении 1:1, красным отмечены атомы Pt, синим - Pd: а - Pt@Pd, б - Pd@Pt.

Ранее нами было установлено, что Pd спонтанно сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц Pt-Pd. В МД экспериментах наночастицы Pd@Pt и Pt@Pd отжигались (релаксировали) при фиксированных температурах в течение 30 нс. На рис. 50 и 51 представлены конфигурации после отжига (релаксации) наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt в течение 30 нс при температуре 1435 К. Как можно видеть, в конфигурации Pt@Pd имеется поверхностный слой, состоящий из атомов Pd, далее идут внутренней слой, толщиной примерно 1 нм, состоящий из атомов Pt и Pd в соотношении 1:1, и ядра из атомов Pt. В альтернативной структуре формируется более сложная структура Pd@Pt@Pd. На рис. 52 и 53 представлены конфигурации после отжига (релаксации) наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt в течение 5 нс при температуре 1500 К. Обе альтернативные структуры разрушаются, но в каждой из них имеется поверхностный слой из атомов Pd.

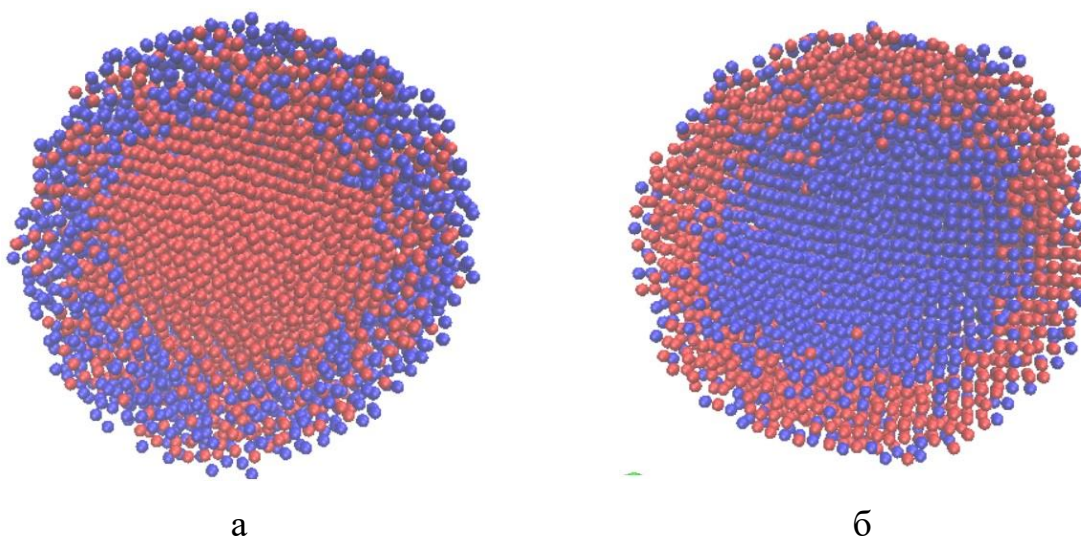


Рис. 50. Центральные сечения конфигураций после отжига (релаксации) наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt, состоящих из 10000 атомов в соотношении 1:1, в течение 30 нс при температуре 1435К, красным отмечены атомы Pt, синим - Pd: а - Pt@Pd, б - Pd@Pt.

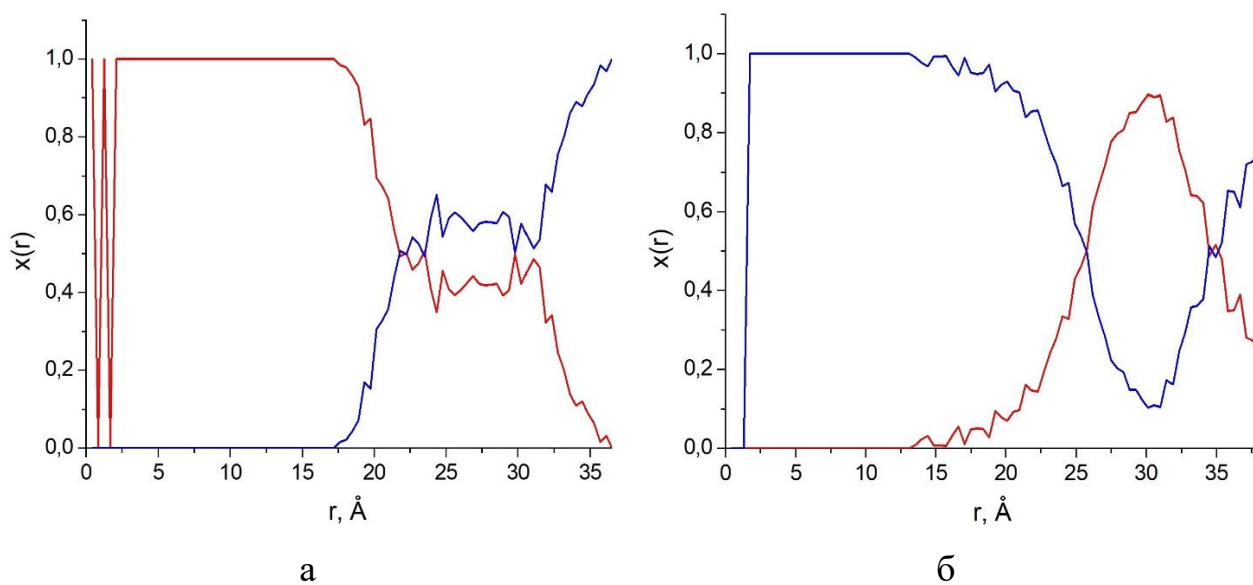


Рис. 51. Радиальные распределения мольных долей $x_{Pt}(r)$ и $x_{Pd}(r)$ после отжига (релаксации) наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt, состоящих из 10000 атомов в соотношении 1:1, в течение 30 нс при температуре 1435К, красным отмечены атомы Pt, синим - Pd: а - Pt@Pd, б - Pd@Pt.

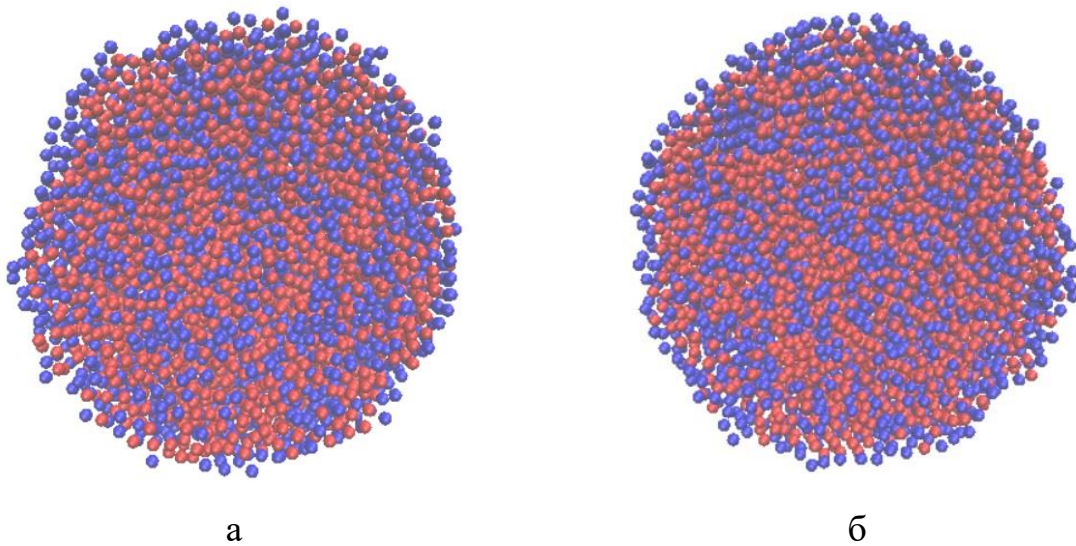


Рис. 52. Центральные сечения конфигураций после отжига (релаксации) наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt, состоящих из 10000 атомов в соотношении 1:1, в течение 5 нс при температуре 1500К, красным отмечены атомы Pt, синим - Pd: а - Pt@Pd, б - Pd@Pt.

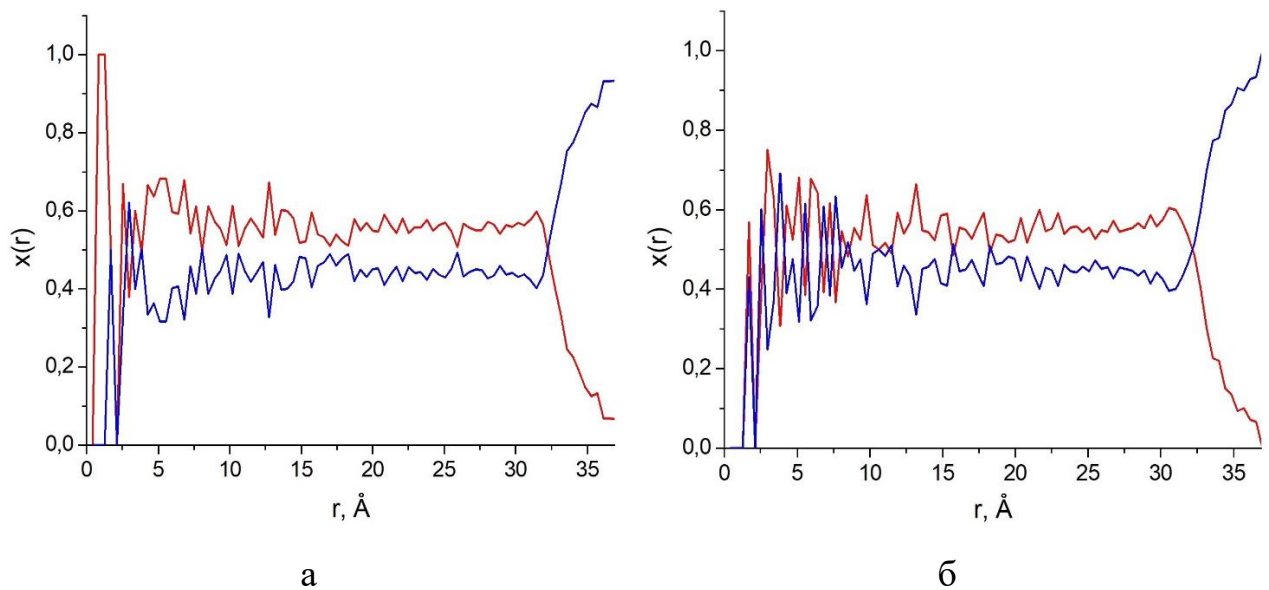


Рис. 53. Радиальные распределения мольных долей $x_{Pt}(r)$ и $x_{Pd}(r)$ после отжига (релаксации) наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt, состоящих из 10000 атомов в соотношении 1:1, в течение 5 нс при температуре 1500К, красным отмечены атомы Pt, синим - Pd: а - Pt@Pd, б - Pd@Pt.

Результаты зависимости времени стабильности от температуры представлены на рис. 54-57. Из рис. 54 и 56 видно, что вплоть до температуры 1448К (для параметризации [1]) и 1437К (для нашей параметризации) наночастицы Pd@Pt сохраняют свою стабильность. Температурный интервал от 1448 К до 1453 К и от 1437 К до 1447 К можно интерпретировать как температурные области бифуркации, в которых примерно в половине случаев частиц сохраняют свою стабильность, а в половине случаев теряют структуру ядро-оболочка. Наконец, при $T > 1453$ К и $T > 1447$ К время стабильности составляет примерно 1 нс.

В соответствии с рис. 55 и 57, альтернативные наноструктуры Pt@Pd при $T < 1459$ К и $T < 1480$ К сохраняют свою стабильность в 9-ти из 10-ти МД экспериментов, а при $T > 1459$ К $T > 1480$ К время стабильности резко уменьшается. Таким образом, более стабильными являются наноструктуры Pt@Pd, что подтверждает справедливость отмеченной выше гипотезы.

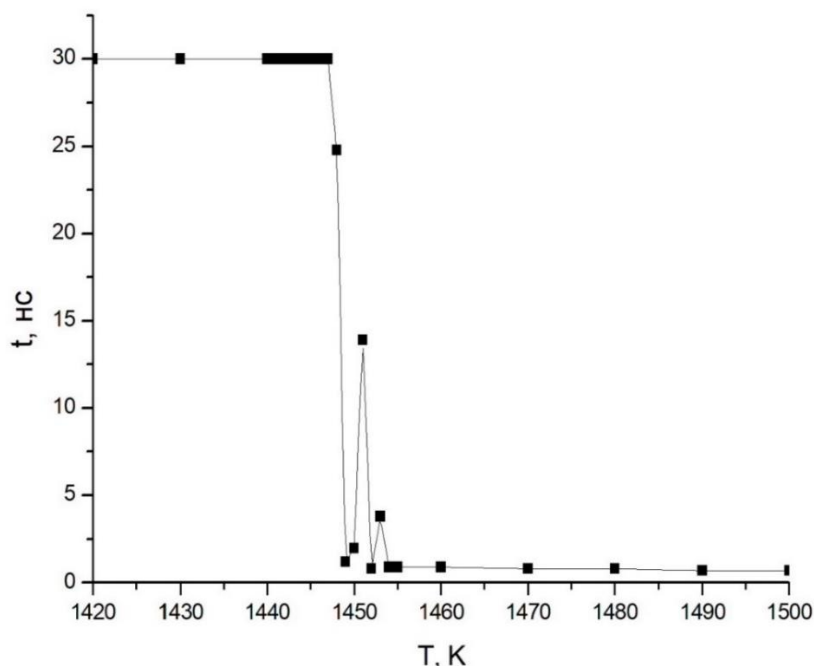


Рис. 54. Температурная зависимость времени стабильности наноструктур Pd₅₀₀₈@Pt₅₀₀₈ полученные с использованием МПА и параметризации [1].

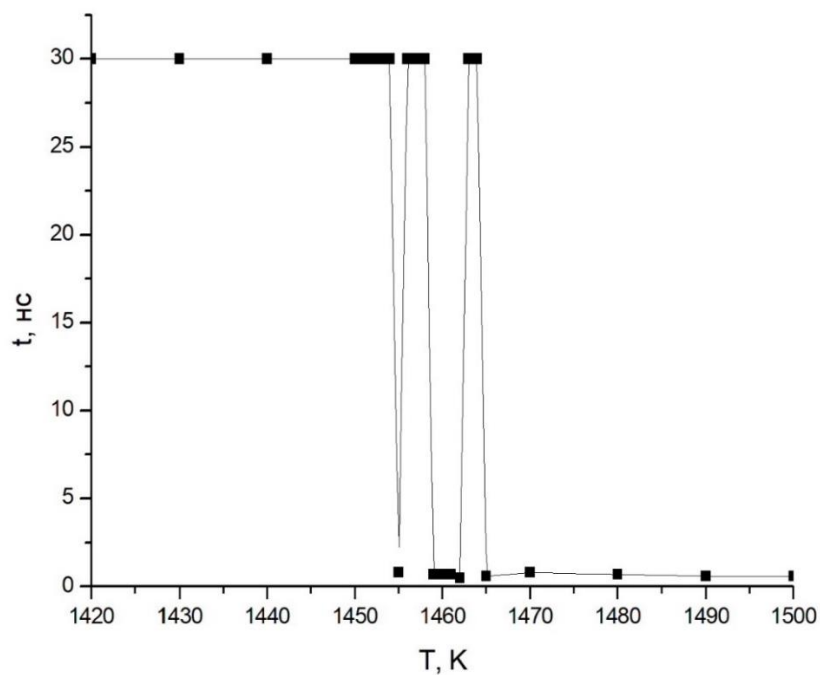


Рис. 55. Температурная зависимость времени стабильности наноструктур $Pt_{5008}@Pd_{5008}$ полученные с использованием МПА и параметризации [1]

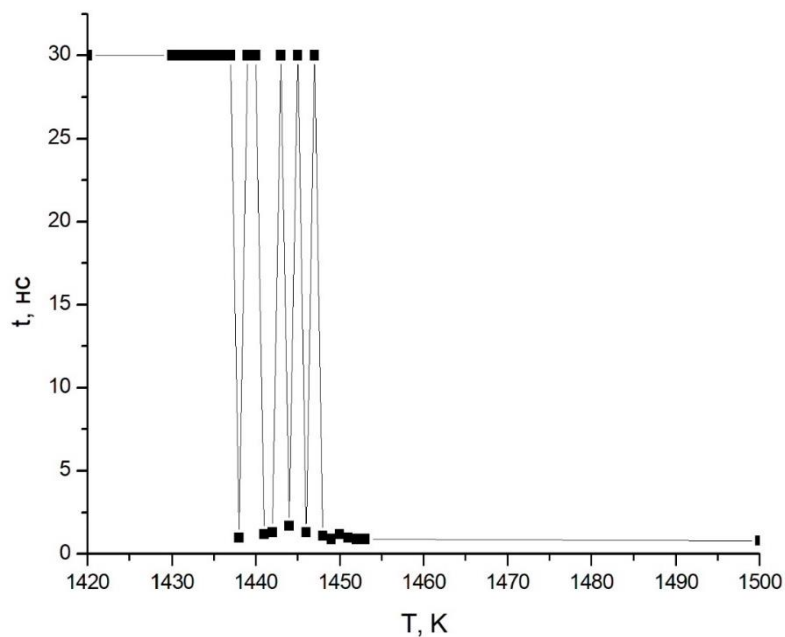


Рис. 56. Температурная зависимость времени стабильности наноструктур $Pd_{5008}@Pt_{5008}$ полученные с использованием МПА и нашей параметризации

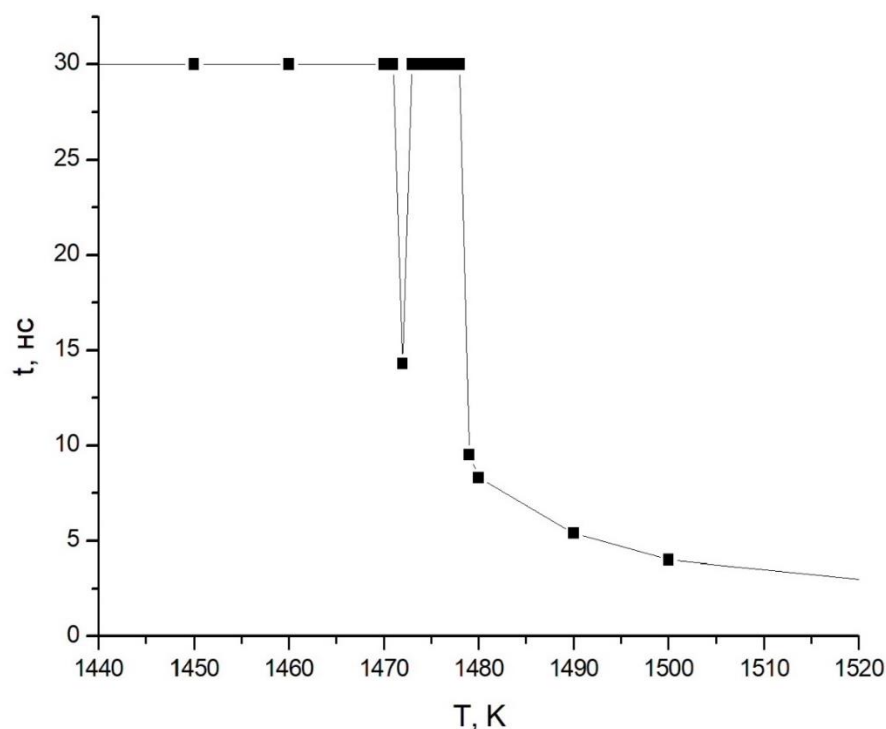


Рис. 57. Температурная зависимость времени стабильности наноструктур $Pt_{5008}@Pd_{5008}$ полученные с использованием МПА и нашей параметризации

4.7 Основные результаты и выводы к главе 4

1. МД моделирование бинарных наночастиц Pt-Pd с использованием ПСС показало, что на первом этапе эволюции (первый цикл нагрева-охлаждения) наночастиц, содержащих 2000 атомов в соотношении компонентов 1:1 (размер - 4 нм) к поверхности сегрегируют атомы Pt, но на следующем цикле нагрева-охлаждения бинарные наночастицы распадались на нанокластеры меньшего размера. В соответствии с этими результатами, можно сделать вывод, что ПСС не вполне адекватно описывает межатомное взаимодействие в бинарных Pt-Pd системах. В связи с этим, основные результаты МД моделирования, представленные в данной главе, получены с использованием МПА.

2. При МД моделировании бинарной наночастицы Pt-Pd с использованием МПА и двух параметризаций (параметризации [1] и нашей

параметризации) было установлено, что применение обеих параметризаций предсказывают сегрегацию атомов Pd к поверхности наночастиц Pt-Pd.

3. Установлено, что соотношение между температурами плавления не является основным фактором сегрегации, как это утверждается в работе [179], согласно которой сегрегирует компонент с более низкой температурой плавления. Нами показано, что как наши параметризации, так и параметризации [1], неадекватно предсказывающие для Pd более высокую температуру плавления, дают практически те же результаты моделирования бинарных наночастиц Pt-Pd, т. е. предсказывают поверхностную сегрегацию Pd.

4. Термодинамическое и МД моделирование дают качественно одинаковые непротиворечивые результаты. В частности, предсказывают сегрегацию Pd в наносплавах Pt-Pd и ее уменьшение с ростом температуры. Показаны, что приближение ограниченного источника сегрегирующего компонента лучше согласуется с МД результатами чем приближение ограниченного источника что вполне резонно. Учет избыточной энергии Гиббса (энергия Гиббса смешения) приводит к заметному уменьшению поверхностной сегрегации Pd. Однако, как МД моделирование, так и термодинамическое моделирование не подтверждают предсказанную в работах [15, 16] возможность перехода от поверхностной сегрегации Pd к поверхностной сегрегации Pt при малых размерах наночастиц Pt-Pd и малых содержаниях атомов Pd.

5. Подтверждена гипотеза о взаимосвязи поверхностной сегрегации в бинарных металлических наночастицах A-B и степени стабильности альтернативных наноструктур ядро-оболочка A@B и B@A. Установлено, что более стабильными являются структуры Pt@Pd для обеих МПА параметризаций.

Основные результаты и выводы

1. Учитывая, что некоторые параметризации потенциалов межатомного взаимодействия в Pt и Pd, отвечающие методу погруженного атома, неадекватно предсказывают для Pd более высокую температуру плавления, были заново рассчитаны функции погружения для Pt и Pd в рамках базового алгоритма МПА, разработанного Доу и Баскесом;

2. Найденные функции погружения были апробированы на свойствах объемных фаз Pt и Pd. В частности, теоретически рассчитаны упругие постоянные Pt и Pd, а в МД экспериментах найдены структурные характеристики Pt и Pd (плотности в твердом и жидком состояниях), термодинамические характеристики (температуры и энтальпии плавления), а также изотермические модули упругости. Все результаты расчетов согласуются с имеющимися экспериментальными данными;

3. В МД экспериментах с использованием двух различных предложенных для металлов типов потенциалов межатомного взаимодействия (приближения сильной связи и метода погруженного атома) изучались размерные зависимости температур плавления наночастиц Pt и Pd. При этом в рамках МПА использовались различные параметризации, в том числе параметризация, предложенная и апробированная автором. Температура плавления наночастиц регистрировалась как по скачку потенциальной (когезионной) части удельной внутренней энергии, так и по падению до нуля степени кристалличности наночастицы. Полученные МД результаты согласуются друг с другом и демонстрируют уменьшение температуры плавления T_m наночастиц Pt и Pd с ростом их обратного радиуса r_0^{-1} по линейному закону;

4. МД результаты для энтальпии плавления ΔH_m наночастиц Pt и Pd отвечают ее уменьшению с ростом обратного радиуса наночастиц по линейному закону. МД результаты для температуры затвердевания T_f наночастиц Pt и Pd также отвечают ее линейной зависимости от r_0^{-1} .

Температура затвердевания T_f определена как температура появления в охлаждаемой наночапке первых устойчивых кристаллических включений.

5. С использованием МПА потенциалов в МД экспериментах было установлено, что в бинарных наночастицах Pt-Pd имеет место сегрегация атомов Pd к поверхности наночастиц;

6. МД результаты, предсказывающие поверхностную сегрегацию Pd в бинарных наночастицах Pt-Pd, согласуются с результатами термодинамического моделирования, основывающимися на решении уравнения Батлера и предсказывающими уменьшение поверхностной сегрегации с ростом температуры и с уменьшением размера наночастиц;

7. На примере биметаллических наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt подтверждена гипотеза о взаимосвязи между степенью стабильности одной из двух альтернативных наноструктур A@B и B@A: в МД экспериментах более высокую стабильность (включая более высокие значения времени стабильности) демонстрировали наноструктуры Pt@Pd с оболочкой из атомов Pd, т.е. компонента, который спонтанно сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц Pt-Pd.

Приложение

Коэффициенты атомных волновых функций Рутхама-Хартли-Фока, использованные в наших расчетах функций погружения.

Таблица 1.

Коэффициенты ξ_i и C_i для конфигурации $5d^9 6s^1$ атома Pt [153].

Orbital	i	n_i	ξ_i	C_i
6s	1	1	79.403021	-0.000608
	2	1	53.568800	-0.011092
	3	2	39.418606	-0.057312
	4	2	35.924569	0.096277
	5	3	24.643288	0.050271
	6	3	20.320759	-0.138781
	7	4	12.847573	0.053792
	8	4	9.927284	0.112853
	9	5	6.341274	-0.242814
	10	5	4.190188	0.006392
	11	6	2.355511	0.518091
	12	6	1.269618	0.617955
5d	1	3	30.766497	-0.021423
	2	3	19.450516	-0.137479
	3	4	12.555007	0.220855
	4	4	8.331960	0.134075
	5	5	4.771481	-0.631835
	6	5	2.462820	-0.535578

Таблица 2.

Коэффициенты ξ_i и C_i для конфигурации $4d^9 5s^1$ атома Pd [152].

Orbital	i	n_i	ξ_i	C_i
5s	1	1	47.21250	-0.00069
	2	1	32.61940	0.02139
	3	2	22.78090	0.03553
	4	2	20.08380	-0.09871
	5	3	13.75600	-0.02000
	6	3	9.67280	0.17561
	7	4	5.76241	-0.24089
	8	4	3.86410	-0.01961
	9	5	2.10039	0.51650
	10	5	1.13773	0.60800
4d	1	3	15.89960	-0.08235
	2	3	8.91475	-0.23100
	3	4	4.72335	0.56781
	4	4	2.34159	0.59530

Перечень публикаций автора по теме диссертационной работы:

Статьи в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus:

1. **Васильев, С.А.** Изучение размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации нанокластеров платины методом молекулярной динамики / С.А. Васильев, А.А. Романов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 121-127. (публикация соответствует содержанию главы 3)
2. **Васильев, С.А.** Изучение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации нанокластеров платины и палладия методом молекулярной динамики / С.А. Васильев, А.А. Романов, Н.В. Востров и др. // 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, 2019. — Вып. 11. — С. 436-442. (публикация соответствует содержанию главы 3)
3. **Пуйтов, В.В.** Закономерности и механизмы коалесценции нанокапель и спекания металлических наночастиц: молекулярно-динамическое моделирование / В. В. Пуйтов, А. А. Романов, И. В. Талызин, В. М. Самсонов // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. - № 4. – С. 686-693. (публикация соответствует содержанию главы 3)
4. **Samsonov, V.M.** Embedding functions for Pt and Pd: recalculation and verification on properties of bulk phases, Pt, Pd, and Pt-Pd nanoparticles / V.M. Samsonov, A.A. Romanov, A.Yu. Kartoshkin, I.V. Talyzin, V.V. Puytov// Applied Physics A. – 2022. - V. 128. – P. 826. (публикация соответствует содержанию глав 1-4)
5. **Samsonov, V.M.** When mechanisms of coalescence and sintering at the nanoscale fundamentally differ: Molecular dynamics study / V. M. Samsonov, I. V. Talyzin, V. V. Puytov, S. A. Vasilyev, A. A. Romanov, M. I. Alymov // J. Chem. Phys. – 2022. – V. 156. – P. 214302. (публикация соответствует содержанию главы 1,3)

Статьи в трудах конференций:

1. **Романов, А.А.** Изучение размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации нанокластеров платины методом молекулярной динамики / С.А. Васильев, А.А. Романов // IX Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник научных трудов /под ред. Орлова Ю.Д. – Тверь, Тверской государственный университет, 2019. –С. 276-277. (публикация соответствует содержанию главы 3)

2. **Романов, А.А.** К проблеме стабильности/нестабильности наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt/ А.А. Романов, Д. В. Жигунов, И. В. Талызин, В. М. Самсонов // XII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник научных трудов – Тверь, Тверской государственный университет, 2022. – С. 233-234. (публикация соответствует содержанию главы 4)

Список литературы

1. **Zhou, X. W.** Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers / X. W. Zhou, R. A. Johnson, H. N. G. Wadley // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69. - I. 14. – P. 113-114.
2. **Guisbiers, G.** Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles / G. Guisbiers, G. Abudukelimu, D. Hourlier // *Nanoscale Res Lett*. – 2011. – V. 6. - I. 1. – P. 396.
3. **Samsonov, V.M.** When mechanisms of coalescence and sintering at the nanoscale fundamentally differ: Molecular dynamics study/ V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, V.V. Puytov, S.A. Vasilyev, A.A. Romanov, M.I. Alymov // *J. Chem. Phys.* - 2022. - V. 156. - P. 214302.
4. **Пуйтов, В. В.** Закономерности и механизмы коалесценции нанокапель и спекания металлических наночастиц: молекулярно-динамическое моделирование / В. В. Пуйтов, А. А. Романов, И. В. Талызин, В. М. Самсонов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2022. - № 4. – С. 686-693.
5. **Dai, Y.** The physical chemistry and materials science behind sinter-resistant catalysts / Y. Dai, P. Lu, Z. Cao, C. T. Campbell, Y. Xia // *Chemical Society Reviews*. – 2018. - V. 47. – I.12. – P. 4314–4331.
6. **Головенько, Ж.В.** Анализ особенностей формирования структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации / Ж.В. Головенько, дисс. кан. физ.-мат. наук, Абакан, 2012. – 125 с.
7. **Соколов, Д.Н.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование / Д.Н. Соколов, дисс. кан. физ.-мат. наук, Тверь, 2016. – 239 с.
8. **Талызин, И.В.** Молекулярно-динамическое исследование термодинамических и кинетических аспектов плавления и кристаллизации металлических наночастиц / И.В. Талызин, дисс. кан. физ.-мат. наук, Тверь, 2019. – 148 с.

9. **Васильев, С.А.** Молекулярно-динамическое моделирование термоиндуцированных структурных превращений в наночастицах металлов подгруппы меди / С.А. Васильев, дисс. кан. физ.-мат. наук, Тверь, 2021. – 110 с.
10. **Замулин И.С.** Моделирование термодинамических и структурных свойств нанокластеров Pt и Pd / И.С. Замулин, дисс. кан. физ.-мат. наук, Абакан, 2012. – 122 с.
11. **Чепкасов, И.В.** Исследование процессов плавления наночастиц Pt–Pd различного типа / И.В. Чепкасов, Ю.Я. Гафнер, М.А. Высотин, Л.В. Редель // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – В. 10. – С. 2050-2055.
12. **Chepkasov, I.V.** Stability and Electronic Properties of PtPd Nanoparticles via MD and DFT Calculations / I.V. Chepkasov, M.A. Visotin, E.A. Kovaleva, A.M. Manakhov, V.S. Baidyshev, Z.I. Popov // Phys. Chem. C. - 2018. – 122. – P. 18070–18076.
13. **Daw, M. S.** Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals / M. S. Daw, M. I. Baskes // Phys. Rev. Lett. – 1983. – V. 50. – N. 17. – P. 1285-1288.
14. **Daw, M. S.** Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / M. S. Daw, M. I. Baskes // Phys. Rev. B. – 1984. – V. 29. – N. 12. – P. 6443-6453.
15. **Mendoza-Pérez, R.** Bimetallic Pt–Pd nano-catalyst: size, shape and composition matter / R. Mendoza-Pérez, G. Guisbiers // Nanotechnology. – 2019. - V 30. – P. 305702.
16. **Ramirez Caballero G.E.** Surface segregation phenomena in Pt–Pd nanoparticles: dependence on nanocluster size / G. E. Ramirez Caballero, P. B. Balbuena // Molecular Simulation. – 2006. - Vol. 32. - I. 3–4. – P. 297–303.
17. **Samsonov, V.M.** Surface segregation in binary Cu–Ni and Au–Co nanoalloys and the core–shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev // Applied Nanoscience. – 2019. – V. 9. – I. 1. – P. 119-133.

18. **Samsonov, V.M.** On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: Molecular dynamics and thermodynamic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev, M.I. Alymov // *Computational Materials Science*. - 2021. - V. 199. - P. 110710.
19. **Anderson, R. M.** An Experimental and Theoretical Investigation of the Inversion of Pd@Pt Core@Shell Dendrimer-Encapsulated Nanoparticles / R. M. Anderson, L. Zhang, J. A. Loussaert, A. I. Frenkel, G. Henkelman, R. M. Crooks // *ACS Nano*. – 2013. – V. 7. – P. 9345–9353.
20. **Feldheim, D. L.** Metal nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications // D. L. Feldheim, C. A. Foss. - New York: Marcel Dekker, 2001. – 338 p.
21. **Li, Y.** Metal Nanocatalysts. XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces // Y. Li, A. I. Frenkel. – Springer: Cham, 2016. – P. 273-298.
22. **Narayan, N.** Metal Nanoparticles as Green Catalysts / N. Narayan, A. Meiyazhagan, R. Vajtai // *Materials*. – 2019. – V. 12. – I. 21. – P. 3602.
23. **Kelly, K. L.** The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment / K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – N. 3. – P. 668-667.
24. **Bartolomé, J.** Strong Paramagnetism of Gold Nanoparticles Deposited on a *Sulfolobus acidocaldarius* S Layer / J. Bartolomé, F. Bartolomé, L.M. García, A.I. Figueroa, A. Repollés, M.J. Martínez-Pérez, F. Luis, C. Magén, S. Selenska-Pobell, F. Pobell, T. Reitz, R. Schönemann, T. Herrmannsdörfer, M. Merroun, A. Geissler, F. Wilhelm, A. Rogalev // *Physical Review Letters*. – 2012. – V. 109. – I. 24. - P. 247203.
25. **Karaagac, O.** Optimisation of saturation magnetisation of iron nanoparticles synthesized by hydrogen reduction: Taguchi technique, response surface method, and multiple linear and quadratic regression analyses / O.

Karaagac, H. Kockar // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. - V. 470. - P. 190-197.

26. **Delogu, F.** Thermodynamics on the nanoscale / F. Delogu // J. Phys. Chem. B. - 2005. - V. 109. – I. 46. - P. 21938-21941.

27. **Samsonov, V.M.** Melting temperature and binding energy of metal nanoparticles: size dependences, interrelation between them, and some correlations with structural stability of nanoclusters / V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, K.K. Nebyvalova, I.V. Talyzin, N.Y.Sdobnyakov, D.N. Sokolov, M.I. Alymov // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. –V.22. – I. 8. –Art. № 247.–15 p.

28. **Pankhurst, Q.A.** Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson // J. Phys. D: Appl. Phys. - 2003. - V. 36. – P. 167-81.

29. **Mody, V. V.** Introduction to metallic nanoparticles / V.V. Mody, R. Siwale, A. Singh, H.R. Mody // J. Pharm. Bioallied Sci. - 2010. - V. 2. – I. 4. - P. 282-289.

30. **Ferrando, R.** Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles / R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston // Chem. Rev. - 2008. - V. 108 – I. 3. - P. 845-910.

31. **Huynh, K.-H.** Synthesis, Properties, and Biological Applications of Metallic Alloy Nanoparticles / K.-H. Huynh, X.-H. Pham, J. Kim, S.H. Lee, H. Chang, W.-Y. Rho, B.-H. Jun // Int. J. Mol. Sci. - 2020. - V. 21. – I. 14. - P. 5174.

32. **Karthik, A.D.** Applications of transition metal nanoparticles in antimicrobial therapy / A.D. Karthik, K. Geetha // Biomaterials and Tissue Engineering Bulletin. - 2016. - V. 3. I. 1-4. - P. 28-34.

33. **Karaagac O.** Iron Oxide Nanoparticles Co-Precipitated in Air Environment: Effect of $[\text{Fe}^{+2}]/[\text{Fe}^{+3}]$ Ratio / O. Karaagac, H. Kockar // IEEE Transactions on Magnetics. 2012. V. 48(4). P. 1532-1536.

34. **Ozel F.** Superparamagnetic iron oxide nanoparticles: effect of iron oleate precursors obtained with a simple way / F. Ozel, H. Kockar, S. Beyaz, O.

Karaagac, T. Tanrisever // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. - 2013. - V. 24. I. 8. - P. 3073-3080.

35. **Karaagac O.** A simple way to obtain high saturation magnetization for superparamagnetic iron oxide nanoparticles synthesized in air atmosphere: Optimization by experimental design / O. Karaagac, H. Kockar // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2016. - V. 409. - P. 116-123.

36. **Karaagac O.** Superparamagnetic Cobalt Ferrite Nanoparticles: Effect of Temperature and Base Concentration / O. Karaagac, B. Bilir, H. Kockar // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. - 2014. - V. 28. - I. 3. - P. 1021-1027.

37. **Hasirci C.** Superparamagnetic zinc ferrite: A correlation between high magnetizations and nanoparticle sizes as a function of reaction time via hydrothermal process / C. Hasirci, O. Karaagac, H. Kockar // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. - 2018. - V. 474. - P. 282-286.

38. **Bell A.T.** The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis / A. T. Bell // *Science*. - 2003. - V. 299. - P. 1688-1691.

39. **Kusada K.** Discovery of face-centered-cubic ruthenium nanoparticles: facile size-controlled synthesis using the chemical reduction method / K. Kusada, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota, H. Kitagawa // *J. Am. Chem. Soc.* - 2013. - V. 135. - P. 5493-5496.

40. **Araki N.** Observation of the formation processes of hexagonal close-packed and face-centered cubic Ru nanoparticles / N. Araki, K. Kusada, S. Yoshioka, T. Sugiyama, T. Ina, H. Kitagawa // *Chem. Lett.* 2019. - V. 48. - P. 1062-1064.

41. **Huang X.** Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures / X. Huang, S. Li, Y. Huang, S. Wu, X. Zhou, S. Li, C. L. Gan, F. Boey, C. A. Mirkin, H. Zhang // *Nat. Commun.* - 2011. - V. 2. - P. 292.

42. **Zhou, M.** Electrochemical formation of platinum nanoparticles by a novel rotating cathode method / M. Zhou, S. Chen, H. Ren, L. Wua, S. Zhao // *Physica E*- 2007. - V. 27. - P. 341-350.

43. **Mie, G.** Contribution to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions / G. Mie // *J. Ann. Phys* – 1908. – V. 25. – P. 377–445.
44. **Stephan, L.** Spectral properties and relaxation dynamics of surface plasmon electronic oscillations in gold and silver nanodots and nanorods / L. Stephan, M. A. El-Sayed // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – V. 103. - P. 8410–8420.
45. **Khlebtsov, N.G.** Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles / N. G. Khlebtsov, L.A. Dykman // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Trans.* – 2010. – V. 111. – P. 1–35.
46. **Vorontsov, A.V.** Influence of the form of photodeposited platinum on titania upon its photocatalytic activity in CO and acetone oxidation / A.V. Vorontsov, E. N. Savinov, J. Zhensheng // *J. Photochem. Photobiol. A.* – 1999. – V. 125. – P. 113–117.
47. **Long, N.V.** Synthesis and characterization of polyhedral Pt nanoparticles: Their catalytic property, surface attachment, self-aggregation and assembly /N.V. Long, M. Ohtaki, M. Uchida, R. Jalem, H. Hirata, N.D. Chien, M. J. Nogami // *Colloid Interface Sci.* – 2011. – V. 359 – P. 339–350.
48. **Bragau, A.** Platinum nanoparticles for nanocomposite membranes preparation / A. Bragau, M. Miu, M. Simion, A. I. Anescu, M. Danila, A. Radoi, A. Dinescu // *Rom. J. Inf. Sci. Technol.* – 2010. – V. 13. – P. 350–357.
49. **Ye, H.** Synthesis, characterization, and surface immobilization of platinum and palladium nanoparticles encapsulated within amine-terminated poly (amidoamine) dendrimers / H. Ye, R. W. J. Scott, R. M. Crooks // *Langmuir.* – 2004. – V. 20. – P. 2915–2920.
50. **Jianga, S.J.** Synthesis and characterization of PDDA-stabilized Pt nanoparticles for direct methanol fuel cells / S.J. Jianga, Z. Liua, H. L. Tangb, M. Pan // *Electrochim. Acta.* – 2006. – V. 51. – P. 5721–5730.
51. **Rivadullar, J.F.** Optical properties of platinum particles synthesized in microemulsions / J. F. Rivadullar, M. C. Vergara, M. C. Blanco, M. A. L'opez-Quintela, J. Rivas // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101. – P. 8997–9004.

52. **Henglein, A.** Absorption spectrum and some chemical reactions of colloidal platinum in aqueous solution / A. Henglein, B. G. Ershov, M. J. Malow // *Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 14129–14136.
53. **Duff, D.G.** Formation of a polymer-protected platinum sol: A new understanding of the parameters controlling morphology / D. G. Duff, P. P. Edwards, B. F. G. Johnson // *J. Phys. Chem.* – 1995. – V. 99. – P. 15934–15944.
54. **Chen, C.W.** Poly(N-vinylisobutyramide)- stabilized platinum nanoparticles: Synthesis and temperature-responsive behaviour in aqueous solution / C. W. Chen, T. Takezako, K. Yamamoto, T. Serizawa, M. Akashi // *Colloids Surf. A.* – 2000. – V. 169. – P. 107–116.
55. **Hikosaka, K.** Platinum nanoparticles have an activity similar to mitochondrial NADH: Ubiquinone oxidoreductase / K. Hikosaka, J. Kim, M. Kajita, A. Kanayama, Y. Miyamoto // *Colloids Surf. B.* – 2008. – V. 66. – P. 195–200.
56. **Liu, Z.** Synthesis and characterization of Nafion-stabilized Pt nanoparticles for polymer electrolyte fuel cells / Z. Liu, Z. O. Tian, S. P. Jiang // *Electrochim. Acta.* – 2005. - V. 52. – P. 1213–1220.
57. **Liu, Z.** Synthesis of PDDA–Pt nanoparticles for the self-assembly of electrode/Nafion membrane interface of polymer electrolyte fuel cells / Z. Liu, S. P. Jiang // *J. Power Sources.* – 2006. – V. 159. – P. 55–58.
58. **Jeyaraj, M.** A Comprehensive Review on the Synthesis, Characterization, and Biomedical Application of Platinum Nanoparticles / M. Jeyaraj, S. Gurunathan, M. Qasim, M-H. Kang, J-H. Kim // *Nanomaterials.* – 2019. – V. 9. – I. 12. – P. 1719.
59. **Zajda, J.** Methodology for characterization of platinum-based drug's targeted delivery nanosystems / J. Zajda, A. Wroblewska, L. Ruzik, M. Matczuk // *Journal of Controlled Release.* - 2021. – V. 335. – P. 178-190.
60. **Chen, A.** Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications / A. Chen, P. Holt-Hindle // *Chemical Reviews.* – 2010. – V. 110. – P. 3767–3804.

61. **Stepanov, A.L.** A review on the fabrication and properties of platinum nanoparticles / A. L. Stepanov, A. N. Golubev, S. I. Nikitin, Y. N. Osin // *Rev. Adv. Mater. Sci.* – 2014. – V. 38. I. 2. P. 160-175.
62. **Rioux, R. M.** Monodisperse platinum nanoparticles of well-defined shape: synthesis, characterization, catalytic properties and future prospects / R. M. Rioux, H. Songa, M. Grassa, S. Habasa, K. Niesza, J. D. Hoefelmeyera, P. Yanga, G. A. Somorjaia // *Top. Catal.* – 2006. - V. **39**. – P. 167-174.
63. **Troncoso, F.D.** Highly stable platinum monolith catalyst for the hydrogenation of vegetable oil / F. D. Troncoso, G. M. Tonetto // *Chem. Eng. Process.* – 2022. – V. 170. – P. 108669.
64. **Balcerzak, M.** Analytical methods for the determination of platinum in biological and environmental materials. A review / M. Balcerzak // *Analyst.* – 1997. – V. 122. – I. 5. – P. 67-74.
65. **Rao C.** Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination / C. Rao, G. Reddi // *TrAC Trends in Analytical Chemistry.* - 2000. – V. 19. – I. 9. – P. 565-586.
66. **Acres G. J. K.** The development of catalysts for emission control from motor vehicles: Early research at Johnson Matthey / G. J. K. Acres, B. Harrison // *Topics in Catalysis.* - 2004. – V. 28. – I. 1. – P.3-11.
67. **Twigg M. V.** Twenty-five years of autocatalysts / M. V. Twigg // *Platinum Metals Review.* – 1999. – V. 43. I. 4. – P. 168-171.
68. **Snyder S. A.** Trace analysis of bromate, chlorate, iodate, and perchlorate in natural and bottled waters / S. A. Snyder, B. J. Vanderford, D. J. Rexing // *Environmental Science & Technology.* – 2005. – V. 39. – I. 12. - P. 4586-4593.
69. **Weinberg H.S.** Bromate in chlorinated drinking waters: Occurrence and implications for future regulation / H. S. Weinberg, C. A. Delcomyn, V. Unnam // *Environmental Science & Technology.* - 2003. – V. 37. - I. 14. – P. 3104-3110.

70. **Butler R.** Bromate environmental contamination: Review of impact and possible treatment / R. Butler et al // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2005. – V. 35. - I.3. - P.193-217.
71. **Oh B.S.** Formation of hazardous inorganic by-products during electrolysis of seawater as a disinfection process for desalination / B. S. Oh et al // *Science of the Total Environment*. – 2010. – V. 408. - I. 23. – P. 5958-5965.
72. **Boorman G. A.** Drinking water disinfection byproducts: Review and approach to toxicity evaluation / G. A. Boorman // *Environmental Health Perspectives*. – 1999. – V. 107(suppl 1). – P. 207-217.
73. **McAdam E.** Biological treatment of ion-exchange brine regenerant for re-use: A review / E. McAdam, S. Judd // *Separation and Purification Technology*. - 2008. – V. 62. - I. 2. – P. 264-27.
74. **Liu J.** Application of a Re–Pd bimetallic catalyst for treatment of perchlorate in waste ion-exchange regenerant brine / J. Liu et al // *Water Research*. – 2013. – V. 47. – I. 1. – P. 91-101.
75. **Choe J. K.** Comparative assessment of the environmental sustainability of existing and emerging perchlorate treatment technologies for drinking water / J. K. Choe et al // *Environmental Science & Technology*. – 2013. – V. 47. – I. 9. – P. 4644-4652.
76. **Chaplin B.P.** Critical review of Pd-based catalytic treatment of priority contaminants in water / B. P. Chaplin et al // *Environmental Science & Technology*. – 2012. – V. 46. – I. 7. – P. 3655-3670.
77. **Erkan A.** Photocatalytic microbial inactivation over Pd doped SnO₂ and TiO₂ thin films / A. Erkan, U. Bakir, G. Karakas // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2006. – V. 184. - I.3. – P. 313-321.
78. **Rong Z.** Carbon supported Pt colloid as effective catalyst for selective hydrogenation of nitroarenes to arylhydroxylamines / Z. Rong et al // *Chemical Communications*. – 2010. – V. 46. – I. 9. – P. 1559-1561.
79. **Repins I.** 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor / I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C. L.

Perkins, B. To, R. Noufi // Progress in Photovoltaics: Research and Applications (Submitted manuscript). – 2008. – V. 16. – I. 3. – P. 235.

80. **Lue J. T.** Spin-flip scattering for the electrical property of metallic-nanoparticle thin films / J. T. Lue, W. C. Huang, S. K. Ma // Physical Review B. – 1995. - V. 51. – I. 20. – P. 14570–14575.

81. **Choi Y. J.** Fabrication and Characterization of Direct-Patternable ZnO Films Containing Pt Nanoparticles / Y. J. Choi, H. H. Park, H. Kim, H. H. Park, H. J. Chang // Japanese Journal of Applied Physics. – 2009. – V. 48. – I. 3. – P. 035-504.

82. **Boulikas, T.** Designing platinum compounds in cancer: Structures and mechanisms / T. Boulikas, A. Pantos, E. Bellis, P. Christofis // Cancer Ther. - 2007. – V. 5. – P. 537–583.

83. **Wang J.** Catalytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination disinfection by-product precursors over Ru/AC / J. Wang et al // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 166. – I. 1. – P. 502-507.

84. **Dash, J.G.** Surface melting / J.G. Dash // Contemporary Physics. – 1989. – V. 30. – I. 2. – P. 89-100.

85. **Dash, J.G.** History of the search for continuous melting / J.G. Dash // Reviews of Modern Physics. – 1999. – V. 71. – I. 5. – P. 1737-1743.

86. **Гиббс, Дж. В.** Термодинамические работы // Дж. В. Гиббс. - М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. – 412 с.

87. **Tolman, R.S.** The effect of droplet size on surface tension / R. S. Tolman // J. Chem. Phys. - 1949. - V. 17. - P. 333-340.

88. **Русанов, А.И.** Лекции по термодинамике поверхностей // А. И. Русанов. - СПб.—М.—Краснодар: Лань, 2013. — 237 с.

89. **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.

90. **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.

91. **Thomson, W.** On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid / W. Thomson // *Phyl. Mag.* - 1871. - V.42. - P. 448-452.
92. **Meissner, F.** Über den Einfluß der Zerteilung auf die Schmelztemperatur / F. Meissner // *Mitteilungen aus dem Institut für phys Chemie der Universität Göttingen.* – 1920. – V. 8. P.169–186.
93. **Шебзухова, М.А.** Поверхностные явления и фазовые равновесия в одно- и двухкомпонентных нано- и макросистемах / М.А. Шебзухова. Дисс. док. физ.-мат. наук. – Нальчик, 2019. – 321 с.
94. **Иванов, В.К.** Оптимизированная модель "желе" для металлических кластеров с экранированным кулоновским взаимодействием / В. К. Иванов, А. Н. Ипатов, В. А. Харченко // *ЖЭТФ.* - 1996. - Т. 109. - С. 902-916.
95. **Samsonov, V.M.** Thermodynamic model of crystallization and melting of small particles / V. M. Samsonov, O. A. Malkov // *Central European Journal of Physics.* – 2004. - N.1 - P.1-14.
96. **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.
97. **Скрипов, В.П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей // В. П. Скрипов, В. П. Коверда. - М.: Наука, 1984. – 352 с.
98. **Замулин, И.С.** Расчет некоторых физических свойств нанокластеров Pt и Pd при процессах плавления / И.С. Замулин, С. Л. Гафнер // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* - 2012. - Т. 9. - №3. С. 265-273.
99. **Gafner, S. L.** Computer analysis of some thermodynamic properties of platinum nanoclusters by melting-crystallization processes / S. L. Gafner, J. J. Gafner, J. S. Zamulin, L. V. Redel // *Journal of computational and theoretical nanoscience.* – 2012. - V.9. - P. 1-8.

100. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – № 1. – P. 22-33.
101. **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.
102. **Физические величины. Справочник** // Энергоатомиздат. – 1991.
103. **Akbarzadeh, H.** A molecular-dynamics study of thermal and physical properties of platinum nanoclusters/ H. Akbarzadeh, G. A. Parsafar. // *Fluid Phase Equilibria*. - 2009. - V. 280. - P. 16-21.
104. **Sutton, A.P.** Long-range Finnis–Sinclair potentials / A. P. Sutton, J. Chen // *Philos. Mag. Lett.* - 1990. - V. 61. - P. 139.
105. **Wang, Z. L.** Shape Transformation and Surface Melting of Cubic and Tetrahedral Platinum Nanocrystals / Z. L. Wang, J.M. Petroski, T. C. Green, M. A. El-Sayed // *Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – V. 102. – P. 6145–6151.
106. **Власенко, В. Г.** Определение температуры плавления наночастиц палладия методом рентгеновской спектроскопии поглощения / В.Г. Власенко, С.С. Подсухина, А.В. Козинкин, Я.В. Зубавичус // *Физика твердого тела*. – 2016. - Т. 58. – № 2. – С. 409-414.
107. **Toshima, N.** Bimetallic nanoparticles—Novel materials for chemical and physical applications / N. Toshima, T. Yonezawa // *New J. Chem.* – 1998. – V. 22. - P. 1179–1201.
108. **Tao, F.** Reaction-driven restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd core-shell nanoparticles / F. Tao, M. E. Grass, Y. Zhang, D. R. Butcher, J. R. Renzas, Z. Liu, J. Y. Chung, B. S. Mun, M. Salmeron, G. A. Somorjai // *Science*. – 2008. – V. 322. - P. 932–934.
109. **Sanchez, S.I.** Structural characterization of Pt-Pd and Pd-Pt core-shell nanoclusters at atomic resolution / S. I. Sanchez, M. W. Small, J.-M. Zuo, R. G. Nuzzo // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – V. 131. – P. 8683–8689.

110. **Huang, R.** Pt–Pd bimetallic catalysts: Structural and thermal stabilities of core–shell and alloyed nanoparticles / R. Huang, Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu, S.-G. Sun // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – V. 116. – P. 8664–8671.

111. **Sharma, G.** Revolution from monometallic to trimetallic nanoparticle composites, various synthesis methods and their applications: A review / G. Sharma, D. Kumar, A. Kumar, H. Ala'a, D. Pathania, M. Naushad, G. T. Mola // *Mater. Sci. Eng. C.* – 2017. – 71. – P. 1216–1230.

112. **Kim, Y.** Synthesis of apt heteronanostructures with enhanced electrocatalytic activity toward oxygen reduction / Y. Kim, J. W. Hong, Y. W. Lee, M. Kim, D. Kim, W. S. Yun, S. W. Han // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2010. – V. 122. - P. 10395–10399.

113. **Ataee-Esfahani, H.** Synthesis of bimetallic Au-Pt nanoparticles with au-core and nanostructured Pt shell toward highly active electrocatalysts / H. Ataee-Esfahani, L. Wang, Y. Nemoto, Y. Yamauchi // *Chem. Mater.* 2010. – V. 22. – P. 6310–6318.

114. **Alayoglu S.** Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen / S. Alayoglu, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, B. Eichhorn // *Nat. Mater.* – 2008. – V. 7. – P. 333–338.

115. **Alayoglu, S.** Rh-Pt bimetallic catalysts: Synthesis, characterization, and catalysis of core–shell, alloy, and monometallic nanoparticles / S. Alayoglu, B. Eichhorn // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 17479–17486.

116. **Tao, F.** Reaction-driven restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd core-shell nanoparticles / F. Tao, M. E. Grass, Y. Zhang, D. R. Butcher, J. R. Renzas, Z. Liu, J. Y. Chung, B. S. Mun, M. Salmeron, G. A. Somorjai // *Science.* - 2008. – V. 322. – P. 932–934.

117. **Lim, B.** Metal nanocrystals with highly branched morphologies / B. Lim, Y. Xia // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. - P. 76–85.

118. **Koenigsmann, C.** Enhanced electrocatalytic performance of processed, ultrathin, supported Pd–Pt core–shell nanowire catalysts for the oxygen reduction reaction / C. Koenigsmann, A. C. Santulli, K. Gong, M. B. Vukmirovic,

W.-P. Zhou, E. Sutter, S. S. Wong, P. R. Adzic // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 9783–9795.

119. **Gao, M.-R.** Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices / M.-R. Gao, Y.-F. Xu, J. Jiang, S.-H. Yu // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – V. 42. – P. 2986–3017.

120. **Яштулов, Н. А.** Создание электродного материала для использования в источниках энергии на базе пористого кремния с биметаллическими наноразмерными частицами платина-палладий / Н. А. Яштулов, В. О. Зенченко // *Universum: химия и биология.* - 2017. - №12 (42). - С. 27-31.

121. **Романов, А.А.** К проблеме стабильности/нестабильности наноструктур ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt/ А.А. Романов, Д. В. Жигунов, И. В. Талызин, В. М. Самсонов // XII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник научных трудов – Тверь, Тверской государственный университет, 2022. – С. 233-234.

122. **Borbón, L.O.P** Computational studies of transition metal nanoalloys / L. O. P. Borbón - New York: Springer, 2011. - 155 p.

123. **Polak, M.** Alloy surface segregation and ordering phenomena: recent progress / M. Polak, L. Rubinovich // *The Chemical Physics of Solid Surfaces.* – 2002. – V. 10. – P. 86-117.

124. **De Boer, F. R.** Energy Effects in Bulk Metals / F. R. De Boer, R. Boom // *Encyclopedia of Materials: Science and Technology.* – 2006. – P. 1-7.

125. **Каптай, G.** Modelling equilibrium grain boundary segregation, grain boundary energy and grain boundary segregation transition by the extended Butler equation / G. Каптай // *Journal of Materials Science.* - 2016. - V. 51. - P. 1738-1755.

126. **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 // *J. Therm. Anal. Calorim.* - 2018. - V. 133. - P. 1207–1217.

127. **Alchagirov, A.B.** Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended values / A.B. Alchagirov, B.B. Alchairov, T. M. Taova, Kh.B. Khokonov // *Trans Join Weld Res Inst Osaka Univ.* – 2001. – V. 30. P. 287–291.

128. **Ferrando, R.** Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles / R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston // *Chem. Rev.* – 2008. – V. 108. – P. 845–910.

129. **Wilson, N. T.** A theoretical study of atom ordering in copper–gold nanoalloy clusters / N. T. Wilson, R. L. Johnston // *J. Mater. Chem.* – 2002. - V. 12. – P. 2913–2922.

130. **Ng, Y. S.** Absolute composition depth profile of a NiCu alloy in a surface segregation study / Y. S. Ng, T. T. Tsong, S. B. McLane Jr. // *Phys. Rev. Lett.* – 1979. – V. 42. – P. 588–591.

131. **Webber, P. R.** A combined XPS/AES study of Cu segregation to the high and low index surfaces of a Cu–Ni alloy / P. R. Webber, C. E. Rojas, P. J. Dobson, D. Chadwick // *Surf. Sci.* – 1981. – V. 105. – P. 20–40.

132. **Brongersma, H. H.** Surface segregation in Cu–Ni and Cu–Pt alloys: A comparison of low-energy ion-scattering results with theory / H. H. Brongersma, M. J. Sparnay, T. M. Buck // *Surf. Sci.* – 1978. – V. 71. – P. 657–678.

133. **Rousset, J. L.** Ion-scattering study and Monte Carlo simulations of surface segregation in Pd–Pt nanoclusters obtained by laser vaporization of bulk alloys / J. L. Rousset, A. J. Renouprez, A. M. Cadrot // *Physical Review B.* – 1998. – V. 58. – N. 4. – P. 2150-2056.

134. **Fiermans, L.** Pd segregation to the surface of bimetallic Pt–Pd particles supported on H- β zeolite evidenced with X-ray photoelectron spectroscopy and argon cation bombardment / L. Fiermans, R.De Gryse, G.De Doncker, P.A. Jacobs, J.A. Martensy // *Journal of Catalysis.* – 2000. – V. 193. – P. 108–114.

135. **Bernardi, F.** Monitoring Atomic Rearrangement in $\text{Pt}_x\text{Pd}_{1-x}$ ($x = 1, 0.7, \text{ or } 0.5$) Nanoparticles Driven by Reduction and Sulfidation Processes / F. Bernardi, M.C.M. Alves, A. Traverse, D.O. Silva, C.W. Scheeren, J. Dupont, J. Morais // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – V. 113. - I. 10. - P. 3909–3916.

136. **Rousset, J.L.** Investigations on supported bimetallic PdPt nanostructures // J.L. Rousset, B.C. Khanra, A.M. Cadrot, F.J. Cadete Santos Airesa, A.J. Renouprez, M. Pellarin // *Surface Science.* – 1996. – V. 352-354. – P. 583-587.

137. **Tománek, D.** Calculation of chemisorption and absorption induced surface segregation / D. Tománek, S. Mukherjee, V. Kumar, K.H. Bennemann // *Surface Science.* – 1982. – V. 114. – I. 1. – P. 11–22.

138. **Allen, M.P.** Computer Simulation of Liquids // M. P. Allen, D. J. Tildesley. - Oxford: Clarendon, 1990. – 250 p.

139. **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.R. // *J. Chem. Phys.* - 1984. - V. 81. - P. 3684-3690.

140. **Alder, B. J.** Studies in molecular dynamics. I. General method / B. J. Alder, T. E. Wainwright // *J. Chem. Phys.* - 1959. - V. 31. N 2. - P. 459-466.

141. **Andersen, H.C.** Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature / H. C. Andersen // *J. Chem. Phys.* - 1980. - V. 72. - P. 2384-2393.

142. **Бембель, А.Г.** Молекулярно-динамическое моделирование структурных и фазовых превращений в свободных нанокластерах и наночастицах на поверхности твердого тела / А.Г. Бембель, дисс. кан. физ.-мат. наук, Тверь, 2011. – 173 с.

143. **Nos'e, S.** Mol. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble / S. Nos'e // *Molecular Physics.* – 1984. – V. 52. – I. 2. – P. 255-268.

144. **Nos'e, S.** Mol. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nos'e // J. Chem. Phys. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519.
145. **Hoover, W.G.** Time reversibility, computer simulation, and chaos / W. G. Hoover - Singapore: World Scientific, 1999. - 524 c.
146. **Finnis, M.W.** A simple empirical N-body potential for transition metals / M. W. Finnis, J. E. Sinclair // Philos. Mag. – 1984. – V. 50. – I. 1. – P. 45-55.
147. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Phys. Rev. B – 1981. – V. 23. – P. 6265.
148. **Wood, D.M.** Classical Size Dependence of the Work Function of Small Metallic Spheres / D.M. Wood // Physical Review Letters. – 1981. – V. 46. – I. 11. – P. 749.
149. **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. B. – 1986. – V. 33. – N. 12. – P. 7983-7991.
150. **Yun, K.** Monte Carlo simulations of the structure of Pt-based bimetallic nanoparticles / K. Yun, Y-H. Cho, P-R. Cha, J. Lee, J. S. Oh, J-H. Choi, S-C. Lee, H. Nam // Acta Materialia. – 2012. – V. 60. – I. 12. – P. 4908-4916.
151. **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, and W.G. Wolfer // J. Mater Res. - V.4 – I. 1. – 1989. – P.102-112.
152. **Clementi, E.** Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions: Basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \leq 54$ / E. Clementi, C. Roetti // Atomic Data and Nuclear Data Tables. - 1974. – V. 14. – I. 3-4. – P. 177-478.
153. **McLean, A.D.** Roothaan-Hartree-Fock atomic wave functions Slater basis-set expansions for $Z = 55-92$ / A. D. McLean, R. S. McLean // Atomic Data and Nuclear Data Tables. - 1981. – V. 26. – I. 3-4. – P. 197-381.

154. **Rose, J. H.** Universal features of the equation of state of metals / J. H. Rose, J. R. Smith, F. Guinea, J. Ferrante // *Phys. Rev. B.* – 1984. – V. 29. – I.6-15. – P. 2963-2969.
155. **Crawley, F.** Densities of Liquid Metals and Alloys / F. Crawley // *International Metallurgical Reviews.* - 1974. – V. 19. – I. 1. – P. 32-48.
156. **Kittel, C.** Introduction to solid state physics // C. Kittel, P. McEuen - New Jersey: Wiley, 2018. – 692 p.
157. **Qi, Y.** Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Çağın // *J. Chem. Phys.* – 2001. – V. 115. – I.1. – P. 385-394.
158. **Судзуки К.** Аморфные металлы // К. Судзуки, Х. Худзимори, К. Хасимото - М.: Металлургия, 1987. - 328 с.
159. **Polak, W.** Size dependence of freezing temperature and structure instability in simulated Lennard-Jones clusters / W. Polak // *Eur. Phys. J. D.* – 2006. – V. 40. – I.2. – P. 231-242.
160. **Polak, W.** Local structures in medium-sized Lennard-Jones clusters: Monte Carlo simulations / W. Polak, A. Patrykiewicz // *Phys. Rev. B.* – 2003. – V. 67. – P. 115402.
161. <https://www.ovito.org/>
162. **Васильев, С.А.** Изучение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации нанокластеров платины и палладия методом молекулярной динамики / С.А. Васильев, А.А. Романов, Н.В. Востров и др. // 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, 2019. — Вып. 11. — С. 436-442.
163. **Jones, R.G.** Terminology of polymers in advanced lithography (IUPAC Recommendations 2020) / R.G. Jones, C.K. Ober, T. Hayakawa, C.K. Luscombe, N. Stingelin // *Journal Pure and Applied Chemistry.* – 2020. – V. 92. – I. 11. – P. 1861-1891.

164. **Васильев, С.А.** Изучение размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации нанокластеров платины методом молекулярной динамики / С.А. Васильев, А.А. Романов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 121-127.
165. **Дик, А.А.** Размерная зависимость температуры плавления островковых пленок алюминия / А. А. Дик, В. Н. Скоков, В. П. Коверда - Термодинамические свойства метастабильных систем и кинетика фазовых превращений. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1985 С.27-29
166. **Foster, D.M.** Atomic-resolution imaging of surface and core melting in individual size-selected Au nanoclusters on carbon / D. M. Foster, T. Pavludis, J. Kioseoglou, R. E. Palmer // Nature Communications. – 2019. – V. 10. – P. 2583.
167. **Zeni, C.** Data-driven simulation and characterisation of gold nanoparticle melting / C. Zeni, K. Rossi, T. Pavludis, J. Kioseoglou, S. de Gironcoli, R. E. Palmer, F. Baletto // Nature Communications. – 2021. – V. 12. – P. 6056.
168. **Жданов, Г.С.** Кинетика фазовых переходов в тонких плёнках ртути и олова / Г.С. Жданов // Кристаллография. - 1976. - Т. 21. - Вып. 6. - С. 1415-1418.
169. **Takagi, M.** Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films / M. Takagi // Journal of the Physical Society of Japan. –1954. – V. 9. – No. 3. – P. 359-363.
170. **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.
171. **Родунер, Э.** Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер – М.: Техносфера, 2010. – 352 с.
172. **Петров, Ю.И.** Физика малых частиц // Ю. И. Петров. - М.: Наука, 1982. – 360 с.

173. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах / А.Ю. Колосов, дисс. кан. физ.-мат. наук, Тверь, 2020. – 200 с.

174. **Самсонов, В. М.** О механизмах коалесценции нанок капель и спекания твердых наночастиц / В. М. Самсонов, И. В. Талызин, С. А. Васильев, М. И. Алымов // Коллоид. журн. – 2020. – Т. 82. - Н. 5. – С. 618-629.

175. **Samsonov, V. M.** Size dependence of the melting temperature and mechanisms of the coalescence/sintering on the nanoscale / V. M. Samsonov, M. I. Alymov, I. V. Talyzin, S. A. Vasilyev // Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. – V. 1352. – P. 012044.

176. **Самсонов, В. М.** О механизмах коалесценции металлических нанок капель и спекания металлических наночастиц / В. М. Самсонов, И. В. Талызин, С. А. Васильев, М. И. Алымов // Докл. АН. – 2019. – Т. 489 Н. 5. С. 465-468.

177. **Муст, Б.** Сегрегация платины на поверхности (110) палладия / Б. Муст, Р. Бергманс, А. Дениер ван дер Гон, Х.Х. Бронгерсма, В.Г. Глебовский, В.Н. Семенов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2000. – Н. 10. – С. 18-21.

178. **Nelli, D.** Structure and orientation effects in the coalescence of Au clusters / D. Nelli, G. Rossi, Z. Wang, R. E. Palmer, R. Ferrando // Nanoscale. – 2020. – V. 14. - I.12. - P. 7688-7699.

179. **Guisbiers, G.** Electrum, the Gold–Silver Alloy, from the Bulk Scale to the Nanoscale: Synthesis, Properties, and Segregation Rules / G. Guisbiers, R. Mendoza-Cruz, L. Bazán-Díaz, J.J. Velázquez-Salazar, R. Mendoza-Perez, J.A. Robledo-Torres, J-L. Rodriguez-Lopez, J.M. Montejano-Carrizales, R. L Whetten, M. José-Yacamán // ACS Nano. – V. 10. - I. 1.- P. 188–198.

180. **Русанов А.И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления // А. И. Русанов. - Л.: Химия, 1967. - 388 с.

181. **Kaptay G.** On the partial surface tension of components of a solution / G. Kaptay // *Langmuir*. - 2015. - V. 31. - P. 5796-5804.
182. **Korozs J.** Derivation of the Butler equation from the requirement of the minimum Gibbs energy of a solution phase, taking into account its surface area / J. Korozs, G. Kaptay // *Coll Surf A*. - 2017. - V. 533. - P. 296-301.
183. **Kaptay G.** On the negative surface tension of solution and on spontaneous emulsification / G. Kaptay // *Langmuir*. - 2017. - V. 33. - P. 10550-10560.
184. **Butler J.A.V.** Thermodynamics of the surface of solutions / J. A. V. Butler // *Proc R Soc*. - 1932. - V. A135. - P. 348-363.
185. **Гиббс Дж. В.** Термодинамика. Статистическая механика // Дж. В. Гиббс. - М.: Наука 1982. 584 с.
186. **Гуггенгейм Э.** Современная термодинамика, изложенная по методу У. Гиббса // Э. Гуггенгейм. - М.-Л.: ГХИ, 1941. - 188 с.
187. **Агеев, Е.П.** Практикум по физической химии. Термодинамика. // Е.П. Агеев, И.А. Успенская, А.Г. Богачев, М.В. Жирякова, С.И. Каргов, М.В. Коробов, С.Н. Ланин, А.Ф. Майорова, С.В. Мельханова, А.А. Попов. - М.: Академия, 2010. - 224 с.
188. **Kaptay, G.** The exponential excess Gibbs energy model revisited / G. Kaptay // *Calphad*. – 2017. – V. 56. – P. 169–184.
189. **Rodríguez-Proenza, C.A.** Atomic surface segregation and structural characterization of PdPt bimetallic nanoparticles / C.A. Rodríguez-Proenza, J.P. Palomares-Báez, M.A. Chávez-Rojo, A.F. García-Ruiz, C.L. Azanza-Ricardo; A. Santoveña-Uribe, G. Luna-Bárcenas, J.L. Rodríguez-López, R. Esparza // *Materials*. – 2018. – V. 11. - I. 10. - P.1882.
190. **Матвеев, А.В.** Расчет энергии сегрегации атомов металлов в сплавах на основе палладия / А.В. Матвеев // *Вестн. Ом. ун-та*. - 2012. - № 2. - С. 94–100.
191. **Самсонов, В.М.** Размерная зависимость температуры плавления металлических нанокластеров с позиций термодинамического подобия / В.М.

Самсонов, С. А. Васильев, А.Г. Бембель // ФММ. – 2016. – Т. 117. - № 8. - С. 775-781.

192. **Deng, L.** Surface Segregation and Structural Features of Bimetallic Au–Pt Nanoparticles / L. Deng, W. Hu, H. Deng, S. Xiao // J. Phys. Chem. C. - 2010. – V. 114. – P. 11026–11032.

193. **Cserhádi, C.** Size effects in surface segregation / C. Cserhádi, I. A. Szabó, D. L. Beke // Journal of Applied Physics. – 1998 – V. 83. – P. 3021–3027.

194. **Brongersma, H.** Surface segregation in Cu-Ni and Cu-Pt alloys; A comparison of low-energy ion-scattering results with theory / H. Brongersma, M. Sparnaay, T. Buck // Surface Science. – 1978. – V. 71. - P. 657–678.

195. **Yan, X. L.** Size effects on surface segregation in Ni–Cu alloy thin films / X. L. Yan, J. Y. Wang // Thin Solid Films. – 2013. – V. 529. – P. 483–487.