

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тверской государственный университет» на кафедре общей физики.

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

Официальные оппоненты: Тытик Дмитрий Леонидович,
доктор физико-математических наук,
ФГБУН «Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук», ведущий научный сотрудник лаборатории физикохимии коллоидных систем

Гафнер Светлана Леонидовна,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова», профессор кафедры физики и информационных технологий

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

Защита состоится 23 декабря 2022 года в 12.30 часов на заседании диссертационного совета 24.2.411.03 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

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

Автореферат разослан «_____» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 [1Ц] неадекватно предсказывают для Pd более высокую температуру плавления, чем для Pt. Это ставит под сомнение и 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 [2Ц]). Кроме того от температуры плавления наночастиц существенно зависят закономерности и механизмы процессов спекания наночастиц [1, 2]. 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 [3Ц].

Степень разработанности темы диссертации. К настоящему времени подготовлено и защищено несколько кандидатских диссертаций, посвящённых молекулярно-динамическому моделированию металлических наночастиц [4-7Ц]. 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 [8Ц]. В частности, были найдены размерные зависимости температуры плавления наночастиц Pd и Pt. Однако в [8Ц] 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 [9Ц] и в работе [10Ц]. 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; 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 [7Ц] 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 [8Ц], 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 [1Ц], 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 [8Ц], полученные нами зависимости ΔH_m от r_0^{-1} являются линейными.

5. В отличие от диссертационной работы [8Ц] 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 нанокляпке 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 [10Ц], которые свидетельствуют о диффузии атомов Pd к поверхности бинарных наночастиц Pt-Pd. Сделан вывод о неадекватности теоретической модели [11Ц] и МД результатов [12Ц] 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 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 их размерным зависимостям 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 [1], в том числе спекания наночастиц Pt и Pd [2]. Кроме того, как размерные зависимости температур плавления однокомпонентных наночастиц 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 открыть новые области применения наночастиц Pt, Pd и Pt-Pd.

Достоверность и обоснованность результатов подтверждается следующими характерными особенностями приведенных исследований:

1. Для МД моделирования применялись два различных типа силовых полей (ПСС и МПА), а также две независимо разработанные компьютерные 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 [8Ц] 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 гипотезы 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.

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 [1] и [2]. Однако закономерности и механизмы процессов коалесценции и спекания не фигурируют в основных результатах и положениях, выносимых на защиту, поскольку автор 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. 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 уравнении 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), Всероссийском симпозиуме «Современная химическая физика» (Туапсе, 2022).

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

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.

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 страницу основного текста, 57 рисунков, 9 таблиц, одно приложение, список литературы из 195 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе 1 рассмотрены структура, свойства и применение наночастиц платиновых металлов, проанализированы имеющиеся экспериментальные данные, теоретические результаты и результаты компьютерного моделирования, связанные с размерными зависимостями термодинамических характеристик наночастиц Pt и Pd. Здесь же рассмотрены структурные модификации, свойства и применение бинарных наночастиц Pt-Pd, а также экспериментальные и теоретические результаты по поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd. В завершающей части главы 1 сделаны выводы о текущем состоянии исследований по теме диссертации и поставлены задачи исследования, представленные также во вводной части автореферата.

В главе 2 рассмотрены алгоритмы изотермической МД и проанализированы многочастичные потенциалы, применяющиеся при атомистическом моделировании металлических систем. Детальнее обсуждаются ПСС и МПА, т.е. подходы к описанию межатомного взаимодействия в металлах, которые применялись в данной работе. Поскольку, как было обнаружено в предварительных компьютерных экспериментах, достаточно широко применяющиеся параметризации МПА, предложенные Жоу и соавторами [1Ц], неадекватно предсказывают для Pd более высокую температуру плавления, чем для Pt, в [5] была поставлена и решена задача более точного расчета функций погружения, фигурирующих в МПА-потенциалах, следуя базовому алгоритму МПА, разработанному Доу и Баскесом.

Прежде чем перейти к МД моделированию наночастиц, найденные функции погружения были апробированы на свойствах объемных фаз Pt и Pd. В частности, теоретически были рассчитаны упругие постоянные C_{11} , C_{12} и C_{44} . В Таблице 1 найденные значения сравниваются с теоретическими оценками других авторов и имеющимися экспериментальными данными.

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных значений упругих констант.

Металл	Константа	Значение упругих констант, ГПа		
		Расчетные значения		Экспериментальные данные [13Ц]
		Наши результаты	[13Ц]	
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

Затем были найдены температуры и энтальпии плавления объемных фаз Pt и Pd. Хотя, как видно из Таблицы 2, согласие с экспериментом является лишь удовлетворительным, наши функции погружения адекватно передают соотношение между температурами плавления Pt и Pd.

МД результаты для плотностей в твердом D_s ($T = 300K$) и жидком D_l (при температуре плавления) состояниях представлены в Таблице 3. Необычное для плотности обозначение D выбрано в диссертации во избежание путаницы с электронной плотностью ρ , фигурирующей в главе 2 как аргумент функции погружения $F(\rho)$. Как видно из Таблицы 3, в отличие от $T_m^{(\infty)}$ и ΔH_m для плотности все три МПА параметризации предсказывают значения, хорошо согласующиеся с экспериментом.

Значения изотермических объемных модулей упругостей B , найденные с использованием наших функций погружения и представленные в Таблице 4, также удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями.

Таблица 2

Сравнение температур и энтальпий плавления, найденных в наших МД экспериментах с использованием трех различных наборов функций МПА.

Металл	$T_m^{(\infty)}$, К				ΔH_m , кДж/моль			
	МПА функции			Эксперимент [15Ц]	МПА функции			Эксперимент [15Ц]
	[14Ц]	[1Ц]	Наши		[14Ц]	[1Ц]	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			

Таблица 3

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

Металл	$D_s, 10^3 \text{ кг/м}^3$				$D_l, 10^3 \text{ кг/м}^3$			
	МПА функция			Эксперимент [15Ц]	МПА функция			Эксперимент [16Ц]
	[14Ц]	[1Ц]	Наши		[14Ц]	[1Ц]	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 4

Изотермические объемные модули упругости B , оцененные с использованием МД-зависимостей для $D_s(P)$.

Металл	B , ГПа	
	МД	Эксперимент [17Ц]
Pt	305	359
Pd	198	181

Следует отметить, что объемный модуль упругости является структурочувствительным свойством, для определения которого в МД экспериментах необходимо осуществить моделирование при различных давлениях P с последующим нахождением производной $\partial D/\partial P$. Таким образом, даже удовлетворительное согласие с экспериментом можно рассматривать как важное подтверждение адекватности найденных нами функций погружения.

В главе 3, в разделе 3.1, обсуждаются различные подходы к регистрации температур плавления и затвердевания наночастиц в МД экспериментах. Основной подход отвечает регистрации температуры плавления T_m по изменению наклона кривой нагрева, т. е. достаточно резкому росту потенциальной (когезионной) части u удельной (в расчете на атом) внутренней

энергии наночастицы. В свою очередь, температуру затвердевания T_f мы определяли как температуру начала заметного спада на кривой охлаждения наночастицы. Применительно к плавлению следует различать температуру предплавления, при которой на поверхности твёрдой наночастицы образуется жидкоподобный поверхностный слой, и температуру плавления T_m , при которой полностью исчезают признаки локальной кристалличности структуры наночастицы. Температура предплавления отвечает началу отклонения зависимости $u(T)$ от линейной. Очевидно, впервые в МД экспериментах температуры плавления наночастиц Pt и Pd регистрировались также по достаточно резкому спаду до нуля степени кристалличности. Результаты, полученные с использованием двух альтернативных подходов, практически совпадают друг с другом (расхождение не превышает 10 К, т. е. 1 %).

МД моделирование процессов плавления и затвердевания наночастиц Pt и Pd с использованием различных типов силовых полей МПА (с тремя различными параметризациями) 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). Для автоматического анализа конфигураций, получаемых в ходе МД экспериментов, нами использовалась компьютерная программа OVITO 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. 1а 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 можем отчетливо видеть, что в целом атомы упорядочены и имеются 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 определяется как некристаллическая. Иными словами, при выбранной достаточно высокой температуре начинает выполняться критерий Линдемана (подробнее см. в диссертации [6Ц]). Для проверки утверждения, что атомы находятся в неравновесных положениях, были проведены расчеты, которые отвечают процедуре минимизации энергии. Такую процедуру разработчики программы LAMMPS называют оптимизацией структуры. При данной оптимизации атомы занимают положения равновесия. Такая минимизация применялась к результатам уже проведенных МД экспериментов. На рис. 1 представлены центральные сечения наночастиц палладия, содержащих по 3043 атомов до процесса оптимизации и после него. Параметр оптимизации, значение которого 10^{-3} фигурирует в подписи к рис. 1, отвечает относительной невязке двух последовательных приближений.

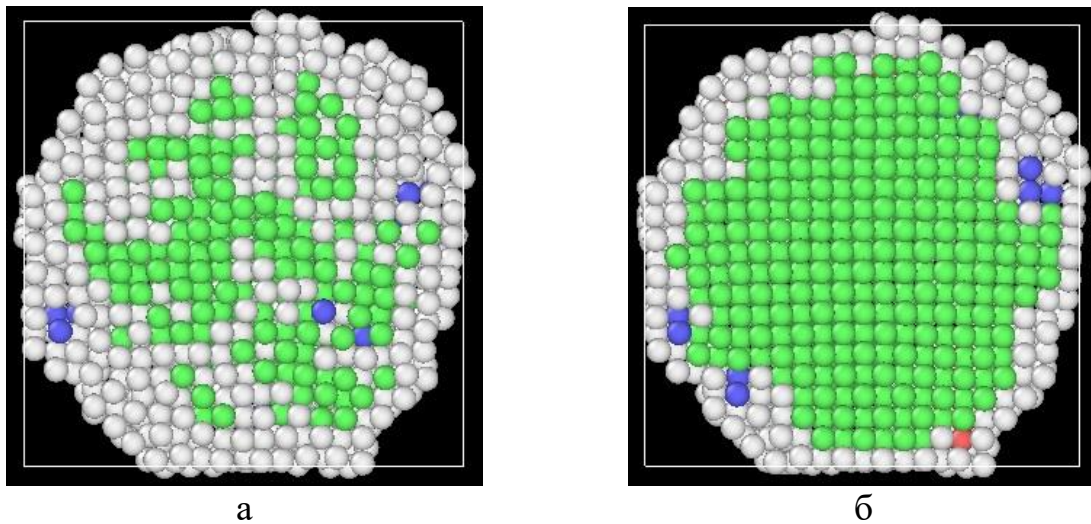


Рис. 1. Центральное сечение наночастицы Pd_{3043} при $T = 1324$ К, полученной в процессе нагрева со скоростью $0,02$ ТК/с (потенциал [14Ц], температура плавления наночастицы данного размера $T_m = 1380$ К.) а – неоптимизированная структура, б – структура, оптимизированная по энергии (параметр оптимизации $e_{tot} = 10^{-3}$). Белым цветом отмечены атомы, распознанные программой Ovito как не имеющие кристаллического окружения, зеленым, красным и синим цветами – атомы, имеющие ГЦК, ГПУ и ОЦК локальное окружение, соответственно.

Как можно видеть из рисунка 1, применённая нами процедура минимизации энергии оказала большое влияние на идентификацию интегральной структуры наночастиц: только после оптимизации хорошо различаются твердое ядро и жидкоподобная оболочка. Так как на рисунке 1 атомы оболочки распознаются как не имеющие кристаллического окружения независимо от оптимизации, это дает основание рассматривать такую оболочку как жидкоподобную.

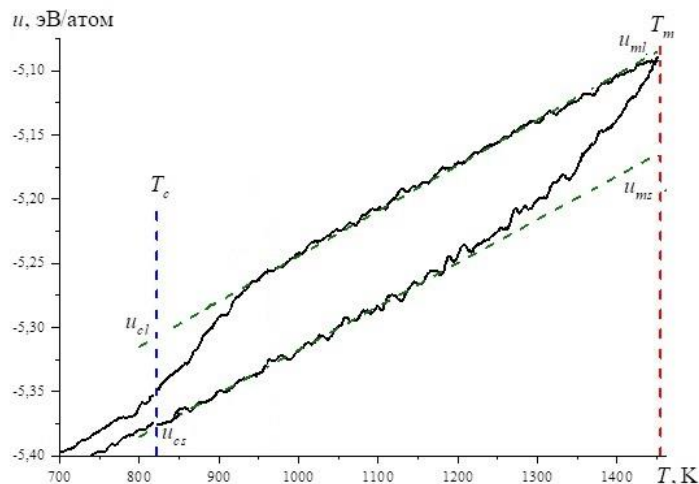


Рис. 2. К определению температур и теплот фазовых переходов на примере петли гистерезиса для наночастицы Pt, содержащей 2000 атомов (индексы m и c обозначает плавлению и кристаллизации, индексы l и s – жидкой и твердой фазе).

Для наночастиц Pt и Pd форма петель гистерезиса плавления-кристаллизации заметно отличается от параллелограмма (рис. 2), что является следствием заметного проявления эффекта поверхностного плавления. В связи с этим, был предложен и реализован алгоритм нахождения энтальпий плавления и кристаллизации, отвечающий замене реальной петли гистерезиса модельной петлей в форме параллелограмма (см. также комментарий к рис. 6).

Размерные зависимости температуры плавления изучались с использованием двух типов потенциалов межатомного взаимодействия (МПА и ПСС) и трех различных МПА параметризаций: Адамса [14Ц], Жоу [1Ц] 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 [3, 7], так и резкому спаду степени кристалличности χ_{crys} , которая определялась как доля атомов, имеющих локальное кристаллическое окружение. Пример температурной зависимости степени кристалличности представлен на рис. 3. 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 (см. рис. 4а). Как видно из рис. 4а, нашей параметризации соответствует лучшее согласие с экспериментом предельного значения T_m отвечающего $N \rightarrow \infty$, т. е. $N^{-1/3} \rightarrow 0$.

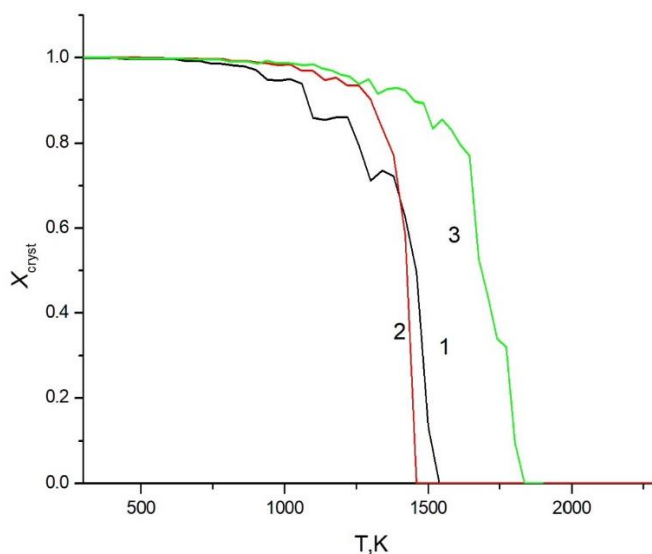


Рис. 3. Температурные зависимости степени кристалличности наночастиц Pt₁₀₀₀₅, полученные в процессе нагрева со скоростью 0.16 ТК/с с использованием различных МПА потенциалов: кривая 1(черная линия) – потенциал [14Ц], кривая 2(красная линия) – потенциал [1Ц], кривая 3(зеленая линия) – наш потенциал.

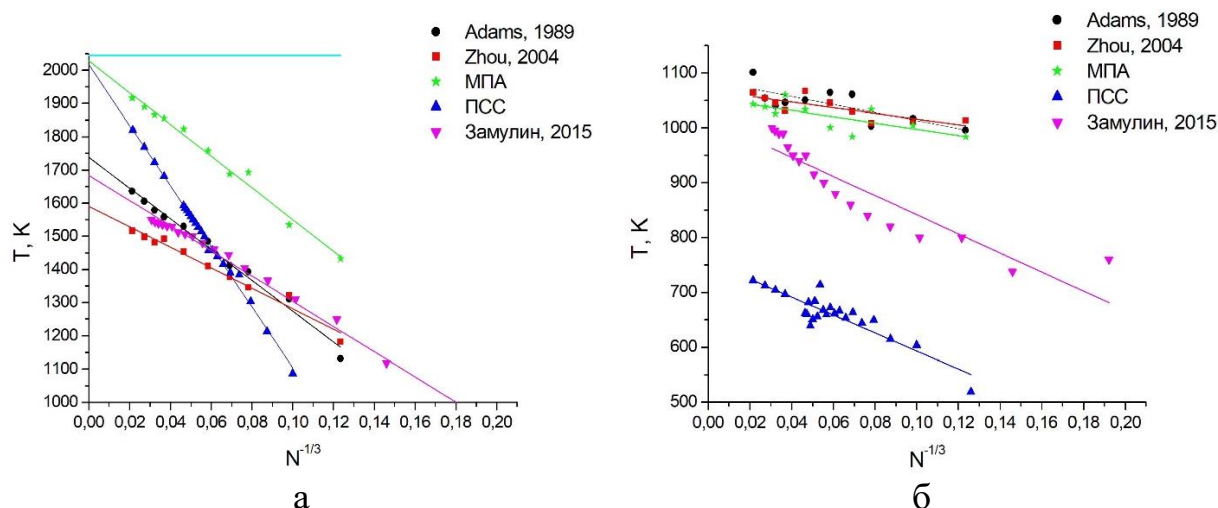


Рис. 4. Размерные зависимости температуры плавления наночастиц платины (а) и температуры кристаллизации наночастиц палладия (б): ●, ■, ★ – наши МД результаты полученные с использованием МПА и трех различных параметризаций (● - параметризация [14Ц], ■ - параметризация [1Ц], ★ - наша параметризация); ▲, ▼ – МД результаты полученные с использованием ПСС (▲ – наши МД результаты, ▼ - результаты И. С. Замулина [8Ц]); горизонтальная линия отвечает экспериментальному значению температуры плавления объёмной фазы $T_m^{(\infty)} = 2045$ K

Как уже отмечалось выше, температура затвердевания T_f регистрировалась по началу резкого спада на кривой охлаждения, т. е. на зависимости $u(T)$, отвечающей охлаждению наночапли. Результаты, полученные с использованием различных потенциалов и различных МПА параметризаций, демонстрируют уменьшение T_f с ростом $N^{-1/3}$ по линейному закону. В качестве примера на рис. 4б представлена зависимость $T_f(N^{-1/3})$ для наночастиц Pd. 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 размерная зависимость температуры кристаллизации, является в отличие от температуры плавления, не термодинамическим, а кинетическим эффектом.

Как видно из рис. 5, линейные зависимости $T_m(N^{-1/3})$ и $T_f(N^{-1/3})$ пересекаются при некотором характерном малом значении числа атомов в наночастице $N_{ch} = 250 - 500$. Данному характерному числу атомов соответствует характерный радиус наночастиц $r_0^{ch} = 0,4 - 0,5$ нм. Данный интервал, найденный по результатам МД экспериментов на наночастицах Pt и Pd, согласуется с теоретическими предсказаниями Скрипова и Коверды (0,8-1,0 нм), а также по порядку величины с экспериментальными результатами для наночастиц ртути [18Ц] и свинца [19Ц], в соответствии с которыми $r_0^{ch} \approx 2,5$ нм.

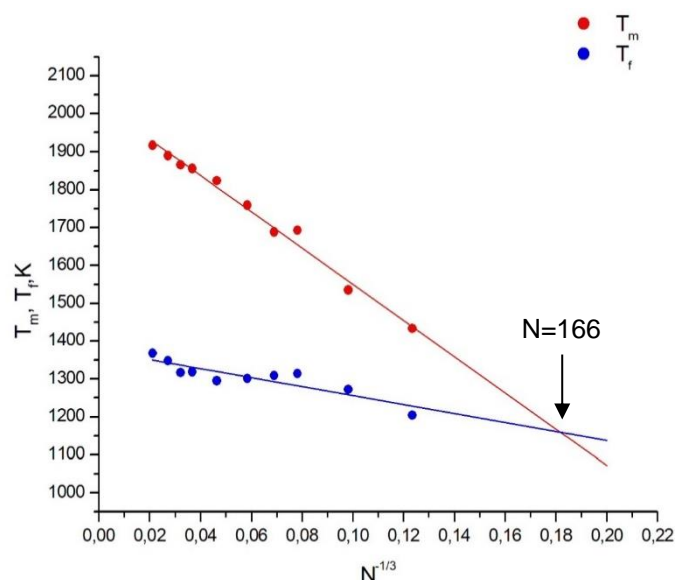


Рис. 5. Размерные зависимости температур плавления T_m и затвердевания T_f от $N^{-1/3}$ для наночастиц Pt, полученные с использованием нашей МПА параметризации.

С учетом заметного эффекта поверхностного плавления был разработан и реализован алгоритм [4] нахождения энтальпий плавления и кристаллизации наночастиц по полученным в МД экспериментах петлям гистерезиса плавления-кристаллизации, предполагающий экстраполяцию линейных участков кривых нагрева и охлаждения к $T = T_m$ и $T = T_f$. Фактически, в соответствии с рис. 2 при использовании такого алгоритма реальная петля гистерезиса заменяется параллелограммом $u_{cl} - u_{cs} - u_{ms} - u_{ml}$.

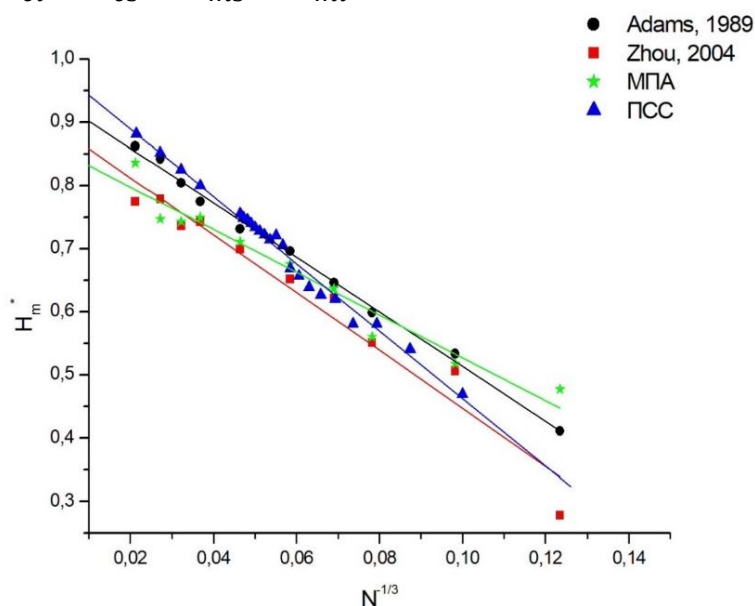


Рис. 6. Размерная зависимость энтальпии плавления наночастиц палладия: ●, ■, ★ – наши МД результаты, полученные с использованием МПА и трех различных параметризаций (● - параметризации [14Ц], ■ - параметризации [1Ц], ★ - нашей параметризации); ▲ – наши МД результаты полученные с использованием PSS.

Такой прием позволяет найти теплоту плавления, отвечающую полному переходу твердой наночастицы в наноклапю, и теплоту кристаллизации,

отвечающую полному завершению затвердевания частицы. МД эксперименты с использованием МПА потенциалов с различными параметризациями и ПСС предсказывают уменьшение энтальпии плавления с ростом обратного радиуса наночастиц по линейному закону (рис. 6). МД результаты для ΔH_m , полученные в работе [20Ц] для наночастиц Pt и Pd демонстрируют отклонение зависимости $\Delta H_m(N^{-1/3})$ от линейной при больших значениях $N^{-1/3}$. Очевидно указанная нелинейность объясняется использованием несколько иного алгоритма нахождения ΔH_m . Более детальные пояснения даны в тексте диссертации. Рассчитанные энтальпии кристаллизации ΔH_c также демонстрируют ее уменьшение с уменьшением размера наночастиц и линейную зависимость ΔH_c от $N^{-1/3}$.

В завершающем разделе главы 3 обсуждается роль размерной зависимости температуры плавления в структурных превращениях, протекающих в отдельных наночастицах и наносистемах состоящих из двух и более наночастиц. В частности, обсуждается влияние температуры плавления на закономерности и механизмы процессов коалесценции и спекания в наносистемах.

В главе 4, в разделе 4.1, обсуждаются различные подходы к моделированию поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd. В разделе 4.2 приведены результаты МД моделирования наночастиц Pt-Pd, содержащих от 140 до 10000 атомов. При МД моделировании частиц Pt-Pd с помощью нашей программы и потенциала сильной связи мы обнаружили, что на первом этапе эволюции (первый цикл нагрева-охлаждения) бинарных наночастиц, содержащих 2000 атомов в соотношении компонентов 1:1 (размер - 4 нм), к поверхности сегрегируют атомы Pt (рис. 7 а), но на следующем цикле нагрева-охлаждения бинарные наночастицы распадались на нанокластеры меньшего размера (рис. 7 б). 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. В связи с этим, дальнейшее атомистическое моделирование бинарных наночастиц Pt-Pd осуществлялось с помощью программы LAMMPS с использованием двух МПА параметризаций: параметризации [1Ц] и нашей параметризации, которые позволяют генерировать МПА потенциал бинарной системы, используя потенциалы, предложенные для чистых компонентов. Как уже отмечалось в главе 2, потенциал [1Ц] 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.

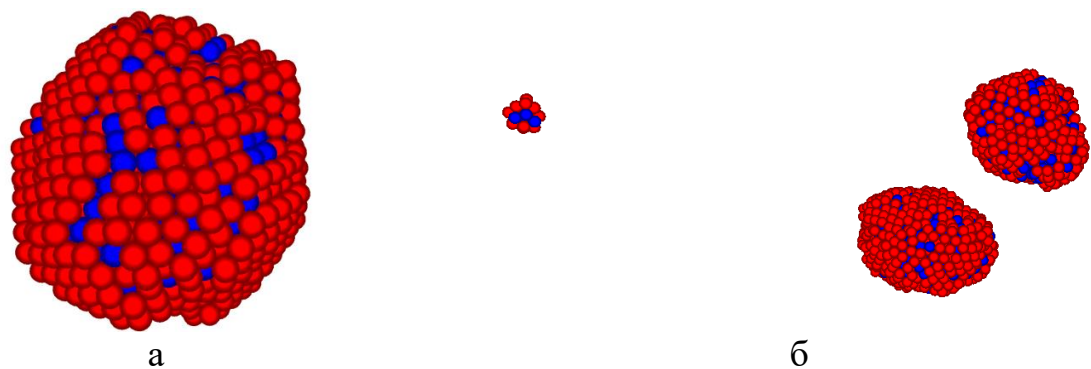


Рис.7. Бинарная наночастица Pt-Pd, содержащая по 1000 атомов каждого компонента с их случайным распределением. Атомы Pt представлены красным цветом, Pd - синим: а - после одного цикла нагрева охлаждения 400-2000-400К (один цикл – 2,5 нс); б - после второго цикла нагрева охлаждения 400-2000-400К.

Исходные конфигурации бинарных наночастиц Pt-Pd были представлены сферическими фрагментами ГЦК-решётки сплава со случайным и примерно равномерным распределением атомов обоих компонентов. Одна из таких конфигураций наносплава Pt-Pd с числом атомов $N = 5000$, содержащего 40 % Pd, представлена на рис. 8 а. После того, как наночастица располагается в центре ячейки моделирования, она равномерно нагревается до достижения жидкого состояния в течение 10 нс. Следует 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 достигла 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. 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. На рис. 8 б представлена конечная конфигурация наночастицы Pt-Pd, содержащей 40 % Pd при общем числе атомов 5000, а на рис. 9 - конечные радиальные распределения локальных мольных долей $x_{Pt}(r)$ и $x_{Pd}(r)$.

В соответствии с рис. 10, 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.

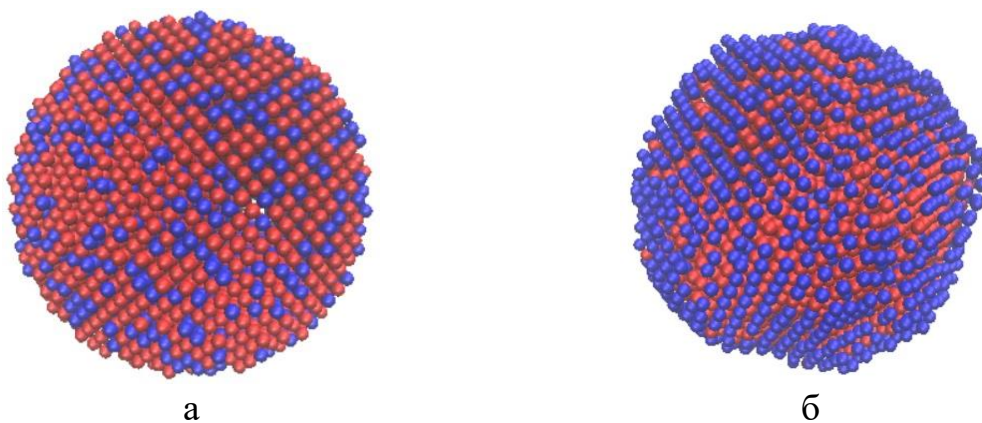


Рис. 8. Пример первоначальной и конечной конфигурации наночастицы Pt-Pd, содержащей 40 % Pd при общем числе атомов 5000, где красном отмечены атомы Pt, синим - Pd: а- первоначальная конфигурация, б – конечная конфигурация.

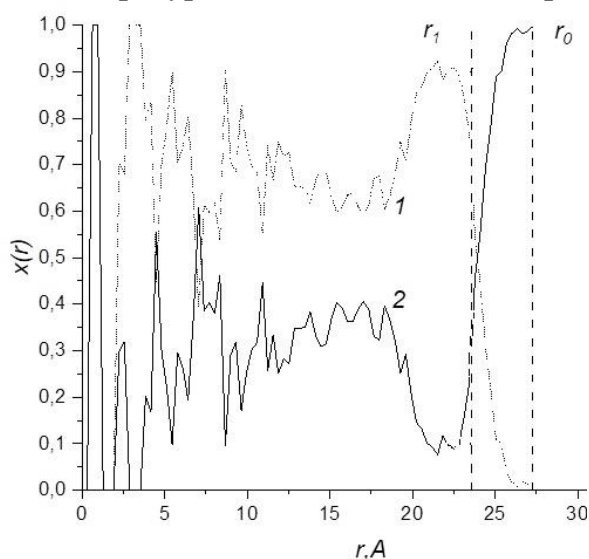


Рис.9. Конечные радиальные распределения локальных мольных долей $x_{Pt}(r)$ и $x_{Pd}(r)$ в бинарных наночастицах Pt-Pd, состоящих из 5000 атомов (40% атомов Pd). Кривая 1 отвечает Pt, кривая 2 – Pd.

Инверсия сегрегации, т.е. поверхностная сегрегация Pt, отвечала бы линиям, расположенным ниже штриховой прямой. Такой эффект, отмеченный в работах [11Ц] и [12Ц] нами не выявлен ни атомистическим, ни термодинамическим моделированием. Критический анализ работ [11Ц] и [12Ц] представлен в диссертации. Рис. 10 демонстрирует также тенденцию к уменьшению поверхностной сегрегации с уменьшением размера частиц: наименьшая сегрегация отвечает наночастицам, содержащим 140 атомов. Однако зависимость сегрегации от размера НЧ является сложной: сегрегация максимальна при $N=1500$, а значению $N=10000$ отвечают промежуточные по величине значения $x_{Pd}^{(s)}$. Мы полагаем, что с увеличением размера релаксация в течение 100 нс становится недостаточной для достижения равновесного состояния наночастиц.

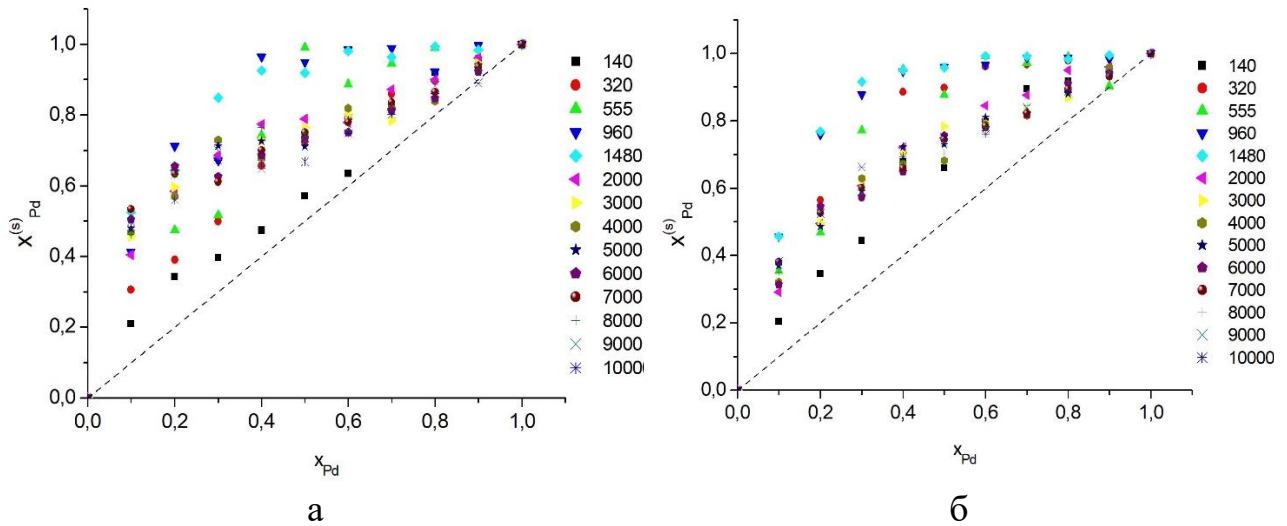


Рис.10. МД зависимость мольной доли $x_{Pd}^{(s)}$ атомов Pd в поверхностном слое наночастиц Pt-Pd, содержащих от 140 до 10000 атомов, от среднего значения x_{Pd} мольной доли Pd (а - потенциал [1Э], б - наш потенциал). Обозначения точек, отвечающих различному числу атомов в наночастицах, поясняются на самом рисунке. Штриховая линия, соответствует предельному случаю отсутствия сегрегации.

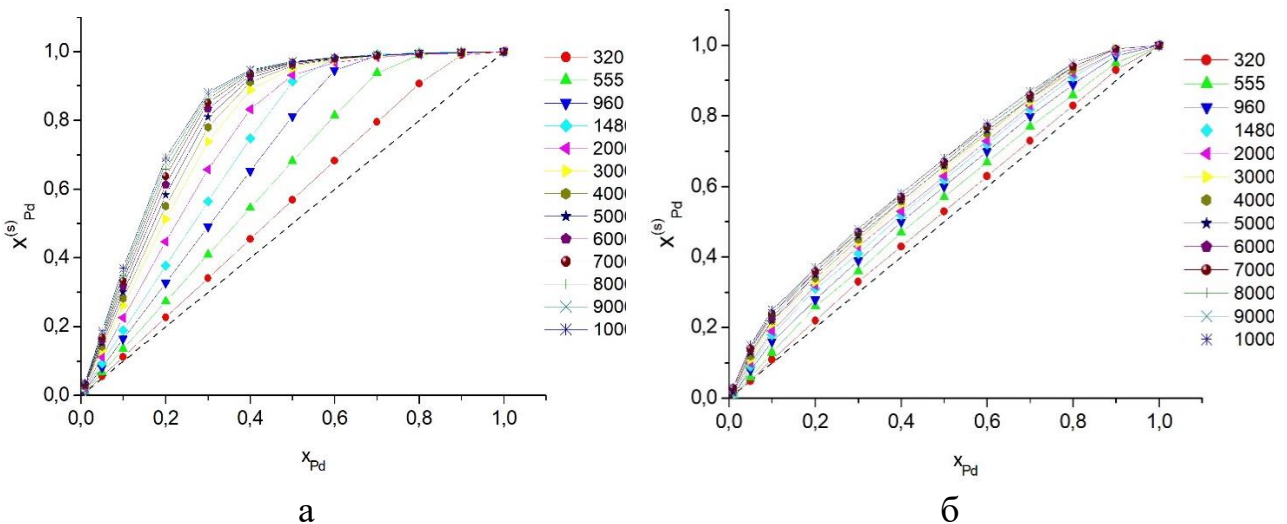


Рис.11. Зависимость мольной доли $x_{Pd}^{(s)}$ атомов Pd в поверхностном слое наночастиц Pt-Pd от среднего значения x_{Pd} мольной доли Pd, полученные при термодинамическом моделировании в рамках модели ограниченного источника сегрегирующего компонента: а - приближение идеального раствора, б - с учетом того, что $\Delta G \neq 0$. Кривые отвечают наночастицам, содержащим от 320 до 10000 атомов. Дополнительные сведения о размере наночастиц представлены на рисунке.

В разделе 4.3 подробно описан метод термодинамического моделирования сегрегации в бинарных наночастицах, основывающийся на решении уравнения Батлера. Возможны различные приближения термодинамического моделирования: приближения идеального и неидеального растворов для энергии Гиббса смешения, модели неограниченного и ограниченного источника сегрегирующего компонента. Pt и Pd являются близкими по свойствам компонентами, т. е. сплав Pt-Pd адекватен модели регулярного раствора и, в

некотором приближении, - модели идеального раствора. Результаты термодинамического моделирования поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd представлены на рис. 11. В целом они согласуются с результатами атомистического моделирования, т. е. предсказывают поверхностную сегрегацию Pd, которая уменьшается с уменьшением размера наночастиц. Как видно из рис. 11 б, учет отклонения от приближения идеального раствора приводит к уменьшению сегрегации Pd. При термодинамическом моделировании, отвечающем рассмотрению равновесной сегрегации, эффект ее уменьшения с уменьшением НЧ проявляется более четко, без каких-либо исключений. Однако, даже для малых нанокластеров Pt-Pd результаты атомистического и термодинамического моделирования не предсказывают возможность перехода от поверхностной сегрегации Pd к поверхностной сегрегации Pt.

В завершающем разделе главы 4 на примере биметаллических наночастиц ядро-оболочка Pt@Pd и Pd@Pt подтверждена выдвинутая ранее гипотеза о взаимосвязи стабильности одной из двух альтернативных наноструктур A@B и B@A со спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов. Как было показано в работе [6], более высокая стабильность (большие времена стабильности) характерна для наноструктур Pt@Pd, где оболочка представлена атомами Pd, которые спонтанно сегрегируют к поверхности бинарных наночастиц Pt-Pd с исходным однородным распределением компонентов.

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 нанокляпке 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.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

Статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых Web of Science и Scopus:

1. **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.

2. **Пуйтов, В.В.** Закономерности и механизмы коалесценции нанокляпек 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.

3. **Васильев, С.А.** Изучение размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации нанокляпек платины методом молекулярной динамики / С.А. Васильев, А.А. Романов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 121-127.

4. **Васильев, С.А.** Изучение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации нанокляпек 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. - 2019. — Вып. 11. — С. 436-442.

5. **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.

Другие работы:

6. **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.

7. **Романов, А.А.** Изучение размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации нанокластеров платины методом молекулярной динамики / А.А. Романов, С.А. Васильев// IX Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник научных трудов – Тверь, Тверской государственный университет, 2019. – С. 276-277.

Цитируемая литература:

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. **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.

4. **Головенько, Ж.В.** Анализ особенностей формирования структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации / Ж.В. Головенько, дисс. кан. физ.-мат. наук, Абакан, 2012. – 125 с.

5. **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.

6. **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.

7. **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.

8. **Замулин, И.С.** Моделирование термодинамических и структурных свойств нанокластеров Pt и Pd / И.С. Замулин, дисс. кан. физ.-мат. наук, Абакан, 2012. – 122 с.

9. **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.
10. **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.
11. **Mendoza-Pérez, R.** Bimetallic Pt–Pd nano-catalyst: size, shape and composition matter / R. Mendoza-Pérez, G. Guisbiers // Nanotechnology. – 2019. - V 30. – P. 305702.
12. **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.
13. **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.
14. **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.
15. **Grigoriev, S.** Handbook of Physical Quantities / S. Grigoriev, E. Z. Meilikhov, A. A. Radzig - Boca Raton : CRC Press, 1997. - 1568 p.
16. **Crawley, F.** Densities of Liquid Metals and Alloys / F. Crawley // International Metallurgical Reviews. - 1974. – V. 19. – I. 1. – P. 32-48.
17. **Kittel, C.** Introduction to solid state physics / C. Kittel, P. McEuen - New Jersey: Wiley, 2018. – 692 p.
18. **Жданов, Г.С.** Кинетика фазовых переходов в тонких плёнках ртути и олова / Г.С. Жданов // Кристаллография. - 1976. - Т. 21. - Вып. 6. - С. 1415-1418.
19. **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.
20. **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. – Н. 3 – С. 265-273.