

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

*На правах рукописи*

Соколов Денис Николаевич

**ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ  
ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ  
В ПРОЦЕССАХ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ:  
ТЕОРИЯ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель  
кандидат физико-математических наук, доцент  
Сдобняков Николай Юрьевич

Тверь - 2016

## Оглавление

Введение.....	4
<b>Глава 1. Теоретические и экспериментальные исследования фазовых переходов первого рода в металлических наносистемах..</b>	<b>29</b>
1.1. Наночастицы и моделирование физико-химических процессов с их участием.....	29
1.2. Обзор вычислительных методов, используемых при моделировании.....	31
1.3. Результаты рассмотрения поведения наночастиц при фазовом переходе 1 рода, полученные классическими методами моделирования.....	45
1.4. Теоретическое рассмотрение размерной зависимости температуры плавления наночастиц.....	55
1.5. Экспериментальные исследования плавления и кристаллизации наночастиц.....	63
1.6. Заключение.....	72
<b>Глава 2. О методике проведения компьютерного эксперимента по моделированию термодинамических и структурных характеристик нанокластеров металлов методом Монте-Карло....</b>	<b>74</b>
2.1. О применении потенциала Гупта для описания межмолекулярного взаимодействия в металлических системах.....	74
2.2. Об алгоритме компьютерной программы для моделирования термодинамических и структурных характеристик при фазовом переходе первого рода для ГЦК нанокластеров металлов.....	77
2.3. Вспомогательные программы для проведения процедуры моделирования.....	80
2.4. К вопросу об идентификации фазового перехода первого рода в нанокластерах металлов.....	89
2.5. О методике исследования изменения формы и структурных характеристик наночастиц при фазовом переходе кристалл-жидкость..	94
2.6. О практических аспектах моделирования фазовых переходов первого рода в нанокластерах металлов.....	111
2.7. Заключение.....	120
<b>Глава 3. О результатах компьютерного эксперимента по моделированию термодинамических и структурных характеристик при фазовом переходе первого рода для нанокластеров металлов методом Монте-Карло.....</b>	<b>121</b>

3.1. Моделирование плавления и кристаллизации металлических нанокластеров, определение параметров гистерезиса калорических кривых потенциальной части внутренней энергии.....	121
3.2. Расчет размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации металлических нанокластеров.....	126
3.3. Расчет теплоемкости металлических нанокластеров по данным результатов компьютерного эксперимента.....	132
3.4. Исследование размерной зависимости удельной избыточной поверхностной энергии металлических нанокластеров.....	136
3.5. О результатах исследования структурных характеристик в металлических нанокластерах при фазовом переходе плавление – кристаллизация.....	141
3.6. О влиянии поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия при плавлении.....	148
3.7. Основные результаты и выводы к главе 3.....	157
<b>Глава 4. Термодинамический подход к исследованию размерных зависимостей термодинамических характеристик наночастиц (температура плавления, температура кристаллизации, теплота плавления, удельная свободная поверхностная энергия).....</b>	<b>159</b>
4.1. Исследование удельной свободной поверхностной энергии нанокластеров алюминия с использованием потенциала Шоммерса.....	159
4.2. О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов.....	168
4.3. Расчет размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов.....	177
4.4. Зависимость минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции.....	182
4.5. Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок.....	187
4.6. Основные результаты и выводы к главе 4.....	196
Основные результаты и выводы.....	198
Список цитируемой литературы.....	201
<b>Приложение. Графики и рисунки, описывающие эволюцию структурных характеристик для нанокластеров алюминия и кобальта в процессе плавления и кристаллизации.....</b>	<b>236</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Применение активных и пассивных наноразмерных рабочих элементов в электронике и других направлениях нанотехнологий требует знания свойств наночастиц, в частности их размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик. Особый интерес представляют структурные переходы, обусловленные изменением температуры и других управляющих параметров. Исследования в этом направлении представляют большой интерес и с фундаментальной точки зрения, поскольку приходится сталкиваться с двумя крайними методологическими подходами. С одной стороны, многие авторы без каких-либо оговорок используют применительно к кластерам и наночастицам такие понятия, как «термодинамическая фаза», «фазовый переход», «плавление», «кристаллизация» и др. В частности, в ранних работах по компьютерному моделированию, отмеченных, например, в [1], речь идет о плавлении кластеров, содержащих меньше 100 атомов. Также еще в 1870 году В. Томсон получил свою известную формулу, описывающую зависимость температуры плавления от радиуса частицы, при этом при ее выводе использовались определенные допущения, ограничивающие ее корректное применение. С другой стороны, некоторые специалисты по фазовым переходам и физике конденсированного состояния полностью отрицают даже применимость понятий термодинамической фазы, фазового перехода, температур плавления и кристаллизации к наночастицам и кластерам. Таким образом, исследования в этом направлении, в том числе компьютерное моделирование фазовых и структурных превращений в наночастицах, представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Начиная с 50-х годов XX века был опубликован ряд работ, в основном зарубежных авторов, посвященных экспериментальному исследованию фазового перехода 1 рода для металлических нанокластеров и тонких пленок [2, 3]. Обзор работ, посвященных экспериментальному исследованию размерной зависимости температуры плавления, представлен в работах и монографиях Р.С. Берри (например, [4]). Следует особо отметить экспериментальные исследования



плавления и кристаллизации наночастиц и тонких пленок, выполненные харьковской школой проф. Н.Т. Гладких [5].

При этом «вторая волна» интереса к металлическим наночастицам проявляется в 70-х годах XX столетия со стороны физиков, химиков и технологов в связи с существенным отличием их свойств от характеристик соответствующих объемных фаз, что открывает новые перспективы их применения. Результаты изучения свойств металлических нанокластеров публиковались и публикуются в ведущих высокорейтинговых научных журналах. Отметим, в частности, работу Г.С. Жданова [6] для металлических нанокластеров, в которой были получены необычные экспериментальные результаты, свидетельствующие о существовании гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц: было показано, что температура кристаллизации заметно ниже температуры плавления, причем кривые плавления и кристаллизации сливаются в одну точку при некотором характерном радиусе наночастиц порядка 1 нм. Данный результат является совершенно неожиданным с точки зрения классической термодинамики фазовых переходов в макроскопических фазах, которая предсказывает лишь одну точку пересечения кривых плавления и кристаллизации, отвечающую макроскопической температуре фазового перехода первого рода. Вместе с тем гистерезис плавления и кристаллизации, обнаруженный в работе Г.С. Жданова, был позднее предсказан теоретически В.П. Скриповым и В.П. Ковердой [7, 8], которые показали, что в наночастицах должна наблюдаться асимметрия данного перехода (температура плавления спадает с уменьшением радиуса частицы по нелинейному закону). Показано, что кривые для температур плавления и температуры кристаллизации пересекаются в точке, отвечающей некоторой характерной температуре. При увеличении размеров частиц температура кристаллизации начинает заметно отличаться от температуры плавления (гистерезис плавления/кристаллизации), т.е. если для макроскопических систем фазовые переходы твердое тело – жидкость и жидкость – твердое тело происходят при строго определенной одинаковой температуре, то в случае наночастиц переход из твердого состояния в жидкое и наоборот происходит в конечной

температурной области некоторой ширины. С увеличением размера частиц ширина гистерезиса увеличивается, а в термодинамическом пределе должна сократиться скачком. При этом остается и не вполне ясным, почему ни экспериментальные данные, ни результаты компьютерных экспериментов к настоящему времени не обнаруживают тенденцию к слиянию кривых плавления и кристаллизации в области больших размеров частиц. По-видимому, предельное значение температур плавления и кристаллизации должно достигаться в области гораздо больших размеров, чем те, которые пока были доступны исследователям в лабораторных и компьютерных экспериментах.

Также интерес, в частности, к металлическим нанокластерам резко возрос в связи с уже давно отмеченными и совершенно новыми перспективами их применения в нанотехнологии. Металлические кластеры проявляют фундаментальные физические свойства, такие, как квантование проводимости [9] и «магические числа», отражающие структурные особенности наносистем [10]. В ряде случаев металлические кластеры демонстрируют в экспериментах загадочное и парадоксальное поведение. В одних случаях это загадочное поведение может являться артефактом, т.е. ошибкой эксперимента, а в некоторых случаях адекватно отражать реально существующее необычное поведение наночастиц. К сожалению, в России экспериментальные исследования структурных и термодинамических характеристик нанокластеров, в том числе металлических нанокластеров, мало отражены в публикациях двух последних десятилетий. С учетом отмеченной выше ситуации в области экспериментального исследования металлических нанокластеров особую значимость приобретают методы компьютерного моделирования. При грамотном применении именно для нанометрового диапазона методы компьютерного моделирования вполне могут конкурировать с методами прямого эксперимента. Методы компьютерного моделирования, как правило, достаточно трудоемки, но в гораздо меньшей степени, чем аналогичные прямые эксперименты. Вместе с тем они гораздо менее затратные, чем прямые эксперименты. Это делает актуальным их применение как в качестве этапа исследований, предваряющего прямые эксперименты, так и для

независимой экспертизы результатов прямых экспериментов. К настоящему времени имеется возможность моделирования не только наноразмерных объектов и наносистем, но и протекающих в них процессов, включая технологические процессы, связанные с получением и использованием наночастиц.

Наиболее примечательная особенность представленных в литературе данных прямых (лабораторных) и компьютерных экспериментов заключается в том, что почти все эти данные относятся к плавлению наночастиц, тогда как данные по размерной зависимости температуры кристаллизации являются единичными. Ряд авторов вместо термина «кристаллизация (crystallization)» использует термин «замораживание (freezing)», хотя вполне понятно, что последний термин может относиться к переходу не только в кристаллическое, но и в аморфное состояние. Среди более или менее современных работ исключение представляют работы Р. Кофмана и др. [11], в которых было проведено согласованное электронографическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц свинца.

Разумеется, в области науки, связанной с фазовыми превращениями в наночастицах, в том числе с их плавлением и кристаллизацией, остается еще целый ряд открытых вопросов и проблем методологического характера. В частности, нет четких критериев, позволяющих различать понятия наночастицы и кластера. В связи с чем использование различных методов компьютерного моделирования и сравнение получаемых результатов, в том числе с имеющимися экспериментальными данными, позволяют прогнозировать термодинамические и структурные свойства наночастиц, что, на наш взгляд, является актуальным при решении тех или иных прикладных технологических задач.

**Степень разработанности.** Как правило, для моделирования наноразмерных систем применяется метод молекулярной динамики, при этом метод Монте-Карло также позволяет находить термодинамические и структурные характеристики наночастиц, в частности – в процессе плавления и кристаллизации. Число работ, использующих метод Монте-Карло, на порядок

меньше, чем работ по молекулярно-динамическому моделированию. В связи с этим особая ценность данной работы заключается в использовании альтернативного метода моделирования с целью получения новых результатов, а также подтверждения результатов и концепций, полученных другими авторами при использовании метода Монте-Карло. Это повышает достоверность результатов. Оригинальность нашего подхода к атомистическому моделированию обуславливается также использованием собственных тщательно разработанных и апробированных компьютерных программ. Отметим также, что к настоящему времени наметилась негативная тенденция, связанная с использованием «фирменных» или случайным образом полученных исполняемых файлов без какого-либо знания специфических особенностей и недостатков этих программ, а также без возможности их уточнения. Кроме того, результаты моделирования подтверждаются теоретическим рассмотрением взаимосвязи между температурами плавления и кристаллизации, количественные теоретические зависимости получены нами впервые, при этом они согласуются с экспериментальными и теоретическими результатами российских и иностранных исследователей. Таким образом, представленное исследование является комплексным, позволяющим оценить адекватность используемого нами подхода, при сравнении как с экспериментальными данными и данными компьютерных экспериментов, так и с теоретическими результатами.

**Объекты исследования.** В качестве объектов моделирования нами рассматривались свободные металлические ГЦК нанокластеры золота, меди, алюминия и кобальта, достаточно адекватно описываемые потенциалом сильной связи – потенциалом Гупта. Особое внимание было уделено исследованию эволюции термодинамических и структурных характеристик при фазовом переходе 1 рода – плавлению и кристаллизации. Для нанокластеров алюминия проводилась оценка степени влияния поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики. Теоретическое описание размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, а также расчет

минимального размера наночастиц металлов, от температуры при коалесценции были проведены для свободных металлических кластеров меди, олова и алюминия. На примере нанокластер алюминия исследована удельная свободная поверхностная энергия нанокластер алюминия для различных потенциалов. Кроме того, в качестве модельных объектов рассматривались наноразмерные по толщине металлические пленки (олово, медь) на твердой подложке, включая другой тугоплавкий металл и углерод.

**Предмет исследования:** термодинамические и структурные характеристики металлических наночастиц и нанообъектов, влияние на них таких управляющих параметров, как размер, температура, форма, дефекты, тип кристаллической решётки, наличие подложки и др.

**Целью данной работы** является разработка комплекса методик для получения в результате моделирования методом Монте-Карло термодинамических и структурных характеристик металлических наночастиц, а также дальнейшее развитие теоретических подходов к исследованию соответствующих размерных зависимостей.

В работе были поставлены следующие **основные задачи исследования:**

1. Разработка достаточно универсальной компьютерной программы, позволяющей осуществлять моделирование методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта (при этом предусмотрена возможность использования и ряда других потенциалов взаимодействия), изучать поведение термодинамических и структурных характеристик в свободных наночастицах и в ряде модельных наносистем, которые могут иметь практические технологические приложения (определение температурных и размерных интервалов для технологического использования наночастиц; моделирование процесса коалесценции металлических наночастиц и изучение равновесной формы перешейка, возникающего в процессе коалесценции; расчет избыточной

свободной энергии и расклинивающего давления манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами; моделирование взаимодействия зонда различной конфигурации сканирующего туннельного микроскопа с поверхностью образца и ряд других);

2. Разработка пакета вспомогательных, но важных компьютерных программ, предназначенных для визуализации результатов компьютерных экспериментов и изучения структурных характеристик наночастиц (первого координационного числа, радиальной функции распределения, локальной плотности);

3. Разработка алгоритмов и программ для визуализации и анализа наночастиц на присутствие других структур (т.е. идентификация иного порядка взаимного расположения атомов), кроме исходной – ГЦК структуры, включая методику исследования изменения формы и структурных характеристик наночастиц при фазовом переходе кристалл – жидкость;

4. Сравнение результатов моделирования методом Монте-Карло плавления и кристаллизации металлических наночастиц (золота, меди, алюминия и кобальта), в части поведения размерных зависимостей термодинамических характеристик, а также исследование структурных превращений в металлических наночастицах;

5. Исследование влияния поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц металлов при фазовом переходе плавление – кристаллизация;

6. Описание термодинамического подхода к исследованию размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, теплоты плавления, удельной свободной поверхностной энергии наночастиц металлов, в частности описание взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов, а также распространение термодинамического подхода к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок.

**Методология и методы исследования.** Возможность практического использования наночастиц, в том числе наноразмерных рабочих элементов

электроники, зависит от температуры плавления малых объектов, поскольку основные области применения наночастиц предполагают, что их состояние соответствует твердому состоянию вещества. Действительно, нашу цивилизацию называют твердотельной, поскольку основные научно-технические достижения, включая электронику, связаны с применением твердых, прежде всего кристаллических, материалов. Это относится и к конструкционным, и к функциональным материалам, включая материалы полупроводниковой электроники. Разумеется, широкое применение металлов и полупроводников не исключает использования молекулярных веществ. Молекулярная электроника в большей степени связана с методами, подходами и представлениями, сложившимися в физике жидкого состояния. Однако при переходе к наноразмерным объектам ситуация с идентификацией их фазового состояния существенно усложняется.

Несмотря на целесообразность и даже необходимость развития теоретических подходов, нацеленных на прогнозирование структурных и термодинамических свойств наночастиц и наносистем, возможности чисто теоретических подходов к решению соответствующих задач являются ограниченными. В этом плане методы компьютерного моделирования (Монте-Карло и молекулярная динамика) представляются весьма перспективными как дополнение и альтернатива чисто теоретическим подходам. Эти методы позволяют непосредственно проследить за эволюцией системы на атомно-молекулярном уровне.

Для расчетов с многочастичным потенциалом Гупта нами использовался метод Монте-Карло [12]. Последовательность микросостояний системы, отвечающих заданному каноническому ансамблю, генерировалась методом существенной выборки. При этом каждую новую конфигурацию строили на основе предыдущей путем перемещения и вращения случайно выбранной наночастицы (с равной вероятностью). В соответствии с методом существенной выборки вероятность возникновения новой конфигурации оценивается через разность полной энергии системы в старом и новом состоянии. Длительность

расчетов составляла в среднем 500 000 шагов вычислительной схемы до стадии наступления равновесного состояния, которое определялось из анализа потенциальной энергии системы. Чтобы исключить влияние начального состояния на конечный результат, для каждого набора параметров проводилась серия из 5 расчетов с последующим усреднением результатов.

Конкретизация радиуса малого объекта позволяет ввести в рассмотрение удельную избыточную поверхностную энергию. С одной стороны, используя распределение энергии атомов, можно судить о том, принадлежит ли конкретный атом объемной части кластера или он является поверхностным, что позволяет оценить некий эффективный размер кластера для определения размерных зависимостей. При этом за верхнюю границу размера кластера можно принять его радиус инерции, при расчетах которого учитывается степень отклонения формы частицы от сферической. Исходя из отмеченного выше очевидно, что при конечной температуре, поскольку температурная производная поверхностного натяжения отрицательна, удельная избыточная поверхностная энергия должна превышать поверхностное натяжение.

Важно также отметить, что по калорическим кривым для потенциальной части удельной внутренней энергии можно определять как скрытые теплоты плавления и кристаллизации, так и соответствующие размерные зависимости. При этом для оценки относительной ошибки в определении данных величин для нанокластеров целесообразно использовать результаты [13].

В рамках данной работы размерная зависимость температуры плавления металлических наночастиц изучена на основе термодинамического метода, отвечающего дальнейшему развитию подхода, заложенного еще В. Томсоном, получившим известную формулу, описывающую зависимость температуры плавления от радиуса частицы. Примечательно, что практически все теоретические работы в этой области связаны с изучением размерной зависимости температуры плавления, но не затрагивает вопроса о размерной зависимости температуры кристаллизации.



Та или иная степень оригинальности нашего подхода к компьютерному моделированию нанокластеров заключается в попытке комплексного сравнения результатов, полученных при использовании двух отмеченных выше альтернативных подходов (молекулярной динамики и метода Монте-Карло) к атомистическому моделированию нанокластеров. Это повышает достоверность ожидаемых результатов. Оригинальность нашего подхода к атомистическому моделированию обуславливается также использованием собственных тщательно разработанных и апробированных компьютерных программ.

### **Научная новизна работы.**

1. Впервые проведено сравнение результатов моделирования методом Монте-Карло плавления и кристаллизации металлических наночастиц (золота, меди, алюминия и кобальта) в части поведения размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик, а также исследование структурных превращений в металлических наночастицах. Для полученных размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации установлено наличие точки пересечения в области размеров до 0,7 – 0,8 нм. Кроме того, для нанокластера меди, состоящего из 1505 атомов (радиус порядка 2 нм), впервые с использованием метода Монте-Карло обнаружена вторая точка пересечения размерных зависимостей. Полученные размерные зависимости температур плавления и кристаллизации с хорошей точностью предсказывают макроскопическую температуру плавления для металлических частиц в исследуемом диапазоне размеров. Установлены температурные границы гистерезиса при плавлении и кристаллизации нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта. Показано, что с увеличением размера кластера ширина области гистерезиса растет и при некотором критическом размере нанокластера резко уменьшается, что, по-видимому, соответствует переходу от нанофазы к макроскопическому состоянию.

2. С использованием метода Монте-Карло получены размерные зависимости теплоемкости наночастиц золота, меди и кобальта, отмечено, что при малых

размерах эта зависимость может иметь немонотонный характер, а также определены размерные зависимости удельной избыточной поверхностной энергии для нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта. При уменьшении размеров нанокластеров зависимость содержит линейный участок, который может быть описан своеобразным аналогом линейной формулы Русанова для поверхностного натяжения.

3. Впервые методом Монте-Карло изучен процесс эволюции структуры нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта и исследована возможность сосуществования различных структур до разрушения кристаллической решетки и ее восстановления в процессе кристаллизации.

4. Показано, что при фиксации фазового перехода по температурным зависимостям первого координационного числа и удельной теплоемкости температуры фазового перехода несколько выше для случая плавления и несколько ниже для случая кристаллизации, чем соответствующие температуры, установленные по калорическим зависимостям потенциальной энергии. Таким образом, можно говорить о некоторой температурной зоне плавления и кристаллизации, т.е. выделять температуры начала и конца плавления и соответственно начала и конца кристаллизации.

5. На основе сравнения приведенной плотности для массивной фазы и приведенной локальной плотности нанокластера установлено, что для исследуемых нанокластеров вблизи точки плавления существует область предплавления, характеризующаяся наличием поверхностного слоя – «жидкой шубы» толщиной  $\delta$ , а также приведено теоретическое обоснование того факта, что, в частности, для описания размерных зависимостей теплоты плавления и кристаллизации необходим учет в качестве параметров модели величины скин-слоя.

6. Установлена возможность формирования отдельных зон – полосовых структур, в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов (ГЦК, ГПУ и др.) в области, последующей после фазового перехода кристаллизации системы.

7. Впервые проведено исследование влияния поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц металлов при фазовом переходе плавление – кристаллизация на примере нанокластеров алюминия;
8. Представлено описание термодинамического подхода к исследованию размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, теплоты плавления, удельной свободной поверхностной энергии наночастиц металлов, в частности описание взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов, а также распространение термодинамического подхода для исследования размерной зависимости температуры плавления тонких пленок.
9. Проведена апробация термодинамического рассмотрения проблемы взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц.
10. Установлена возможность качественного различия вида зависимостей  $T_m(h)$  для металлических пленок нанометрового диапазона размеров, которые могут отвечать как уменьшению, так и росту температуры плавления с уменьшением толщины пленки.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

1. Предложен и апробирован подход по моделированию методом Монте-Карло плавления и кристаллизации металлических наночастиц (золота, меди, алюминия и кобальта) для изучения поведения размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик. Анализ размерных зависимостей для температур плавления и кристаллизации позволяет обнаружить точку пересечения в области размеров до 0,7 – 0,8 нм, а также предсказывает возможность существования второй точки пересечения размерных зависимостей, в области размеров до макроскопического состояния. Необходимо отметить, что исследования размерных зависимостей относительного понижения температуры плавления находят также свое практическое применение в процессах спонтанной

коалесценции, процессах, лежащих в основе нанопайки, растекания и кристаллизации малых капель, представляющих интерес и для молекулярной электроники, а также для технологии нанокпозиционных материалов. Кроме того, установлено, что форма наночастиц существенно влияет на температуру плавления. При этом проведенный анализ показывает, что ориентация решетки и форма наночастиц влияют на процесс последующей коалесценции систем и прочность образуемой манжеты, что является очень важным фактором для создания наноконтактов.

2. На основе анализа калорических зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии и температурных зависимостей среднего значения первого координационного числа установлены температурные границы гистерезиса при плавлении и кристаллизации нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта, что позволяет предсказывать оптимальный температурный и размерный интервалы для функционирования рабочих элементов в наноэлектронике и других отраслях техники. Кроме того, анализ размерных зависимостей теплоемкости и удельной избыточной поверхностной энергии наночастиц для рассматриваемых нами систем позволяет прогнозировать термодинамические свойства наночастиц в выбранном диапазоне размеров. При этом исследование размерных зависимостей удельной свободной поверхностной энергии позволяет, в частности, исследовать условия механической стабильности наночастиц.

3. Анализ процесса эволюции структуры нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта предсказывает возможность сосуществования различных структур (исследованы температурные зависимости доли структур) до разрушения кристаллической решетки и при ее восстановлении в процессе кристаллизации, а также возможность формирования отдельных зон – полосовых структур, в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов.

4. Для более корректного теоретического описания размерных зависимостей термодинамических характеристик, в частности теплот плавления и кристаллизации, предлагается учитывать в качестве управляющего параметра

модели величину скин-слоя  $\delta$ , т.е. вблизи точки плавления существует область предплавления, характеризующаяся наличием поверхностного слоя – «жидкой шубы» толщиной  $\delta$ .

5. Для более реалистичного описания размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик наночастиц необходимо оценивать степень влияния поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц металлов при фазовом переходе плавление – кристаллизация;

6. Особой ценностью работы является сравнение полученных закономерностей по результатам моделирования с зависимостями, полученными при использовании термодинамического подхода к исследованию размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, теплоты плавления, удельной свободной поверхностной энергии наночастиц металлов.

7. На примере наночастиц алюминия, олова и меди проведена апробация термодинамического рассмотрения проблемы взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц. Установлено существование точки пересечения кривой плавления  $T_m(r)$  и кривой кристаллизации  $T_c(r)$  в области малых размеров (по нашим оценкам, точка пересечения лежит в диапазоне размеров 0,5–0,6 нм). При этом лишь на качественном уровне можно выявить тенденцию к слиянию кривых плавления и кристаллизации в области больших размеров частиц.

8. На примере пленок меди и олова на углеродной подложке установлена возможность качественного различия вида зависимостей  $T_m(h)$  пленок нанометрового диапазона размеров, которые могут отвечать как уменьшению, так и росту температуры плавления с уменьшением толщины пленки.

**Личный вклад автора.** Лично автором получены и проанализированы результаты моделирования плавления и кристаллизации металлических ГЦК нанокластеров, разработана программная оболочка (X-Shell), которая позволяет упростить запуск расчёта различных вычислительных движков (отдельные ее

структурные элементы разработаны сотрудником кафедры общей физики, д. ф.-м. н. П.В. Комаровым и научным руководителем доцентом кафедры общей физики к. ф.-м. н. Н.Ю. Сдобняковым), проведен расчет соответствующих размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик, а также оценка влияния поверхностных и объемных дефектов на них. Кроме того, исследована размерная зависимость температуры плавления тонких пленок с учетом размерных зависимостей характеристик наночастиц, оказывающих влияние на величину температуры плавления, и выявлено качественно различное поведение размерной зависимости температуры плавления от материала подложки (с использованием базового соотношения, полученного профессором кафедры общей физики, д. ф.-м. н. В.М. Самсоновым и уточненного совместно с научным руководителем Н.Ю. Сдобняковым).

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты моделирования методом Монте-Карло плавления и кристаллизации металлических наночастиц (золота, меди, алюминия и кобальта), размерные зависимости термодинамических и структурных характеристик металлических наночастиц. Наличие для размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации точки пересечения в области размеров до 0,7 – 0,8 нм.
2. Температурные границы гистерезиса при плавлении и кристаллизации нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта. Наличие температурной зоны плавления и кристаллизации, т.е. возможность выделения температуры начала и конца плавления и соответственно начала и конца кристаллизации. Размерные зависимости теплоемкости и удельной избыточной поверхностной энергии наночастиц золота, меди и кобальта.
3. Результаты моделирования структурных характеристик наночастиц, возможность сосуществования различных структур до разрушения кристаллической решетки и при кристаллизации формирования отдельных зон – полосовых структур, в которых представлена лишь одна определенная

конфигурация атомов; существование вблизи точки плавления области предплавления, характеризующейся наличием поверхностного слоя – «жидкой шубы», и необходимость учета данного параметра для описания размерных зависимостей теплоты плавления и кристаллизации.

4. Термодинамический подход к исследованию размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, теплоты плавления, удельной свободной поверхностной энергии наночастиц металлов, в частности описание взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов,

5. Возможность качественного различия вида зависимостей  $T_m(h)$  пленок нанометрового диапазона размеров, которые могут отвечать как уменьшению, так и росту температуры плавления с уменьшением толщины пленки.

**Обоснованность и достоверность** полученных в работе результатов обуславливается как корректностью постановки задачи, так и апробированным потенциалом межатомных взаимодействий. Все проведенные расчеты в рамках компьютерного эксперимента являются воспроизводимыми, используемая модель применительно к исследуемым задачам адекватна и тщательно протестирована, полученные нами результаты согласуются с известными данными компьютерных экспериментов, а также с экспериментальными данными. Кроме того, результаты исследований были получены в рамках выполнения работ диссертантом по грантам РФФИ № 12-03-31593 «Исследование термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов при фазовых переходах (плавление/кристаллизация) и процессах самоорганизации» (руководитель проекта), № 13-03-00119 «Атомистическое и континуальное моделирование нанокластеров и гетерогенных наносистем с различной геометрией» (исполнитель по проекту), № 16-33-00742 «Исследование и оптимизация процессов структурообразования в наночастицах и наносплавах ГЦК металлов (теория и компьютерное моделирование)» (исполнитель по проекту), а также гранта в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические

кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (исполнитель по проекту) и гранта Минобрнауки РФ по выполнению государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/К, исполнитель по проекту).

**Апробация работы.** Результаты данной работы были доложены и обсуждены на ряде как российских, так и международных конференций, а именно на II Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (Москва, 2009 г.), XVII International Conference on Chemical Thermodynamics (Kazan, 2009 г.), 2-м Международном междисциплинарном симпозиуме «Плавление, кристаллизация и свойства оксидов» (Ростов-на-Дону, 2009 г.), 7-й Всероссийской конференции-школе «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении (индустрия наносистем и материалы)» (Воронеж, 2009 г.), VII, VIII национальных конференциях «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии» (Москва, 2009, 2011 гг.), International Symposium «Modern problems of surface chemistry and physics» (Kyiv, 2010 г.), 2-м, 3-м, 4-м международном междисциплинарном симпозиуме «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (Ростов-на-Дону, 2010, 2012, 2014 гг.), XIV Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2010 г.), IV Всероссийской конференции по наноматериалам (Москва, 2011 г.), XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2011 г.), 1-м Междисциплинарном, международном симпозиуме «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик, 2011 г.), VIII, IX, X международных научно-практических конференциях «Нанотехнологии – производству» (Фрязино, 2012-2014 гг.), международных научно-технических конференциях «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (Москва, 2012-2015 гг.), VII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации и материалы нового поколения» (Иваново, 2012 г.), 15-м, 16-м международных симпозиумах



«Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Ростов-на-Дону, 2012, 2013 гг.), международных междисциплинарных симпозиумах «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик, 2012-2015 гг.), 15-м, 18-м международных симпозиумах «Упорядочение в минералах и сплавах» (Ростов-на-Дону, 2012 г., 2015 г.), IV International conference on colloid chemistry and physicochemical mechanics (Moscow, 2013), XIX, XX International conference on chemical thermodynamics in Russia (Moscow, 2013, Nizhni Novgorod, 2015), V Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2013 г.), VI, VII международных научно-технических конференциях «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2014, 2015 гг.), Международном симпозиуме «Физика кристаллов» (Москва, 2013 г.), Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» (Курск, 2013 г.), VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (Иваново, 2014 г.), VIII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность материалов» (Черноголовка, 2014 г.), 6-й Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2015 г.), XIX Международной конференции «Физика прочности и пластичности материалов» (Самара, 2015 г.), VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2015 г.).

**Публикации.** Материалы диссертации были опубликованы в 42 печатных работах. Из них 22 в рецензируемых научных изданиях, одобренных ВАК РФ, перечень которых состоит из следующих наименований:

1. Сдобняков Н.Ю., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Кульпин Д.А., Соколов Д.Н. Исследование удельной свободной поверхностной энергии нанокapель алюминия с использованием потенциала Шоммерса // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – №6. – С. 1226-1231. (Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N., Samsonov V.M., Kul'pin D.A. and Sokolov D.N. Study on the free surface energy per unit area of

aluminum nanodroplets using the Schommers potential // Journal of Structural Chemistry. – 2009. – V. 50. – № 6. – P. 1171-1176).

2. Сдобняков Н.Ю., Зыков Т.Ю., Кульпин Д.А., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Соколов Д.Н. Зависимость минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2010. – №10. – С. 86-89.

3. Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Самсонов В.М. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – №1. – С. 15-22. (Sdobnyakov N.Yu., Komarov P.V., Sokolov D.N., Samsonov V. M. Study of the thermodynamic characteristics of gold nanoclusters using a Gupta multiparticle potential // The Physics of Metals and Metallography. – 2011. – Vol. 111. – No. 1 – P. 13-20).

4. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Bazulev N.A., Kulpin D.A., Sokolov D.N. Investigation of size dependence of surface tension and evaporation heat of metallic droplets using different pair potentials // Functional Materials. – 2011. – Т.18. – №1. – С. 101-106.

5. Сдобняков Н.Ю., Репчак С.В., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Кульпин Д.А., Соколов Д.Н. О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – №5. – С. 109-112. (Sdobnyakov N.Yu., Repchak S.V., Samsonov V.M., Bazulev A.N., Kul'pin, D.A. and Sokolov D.N. Correlation between the size-dependent melting and crystallization temperatures of metal nanoparticles // Journal of surface investigation. X-ray, synchrotron and neutron techniques. – 2011. – Vol. 5. – No. 3. – P. 508-511).

6. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Кульпин Д.А., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Цветкова Е.А. Исследование проблемы термодинамической устойчивости манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13. – № 2. – С. 196-202.

7. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Кульпин Д.А., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Цветкова Е.А. О проблеме термодинамической устойчивости манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами металлов // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.25. – №7. – С. 29-34.
8. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Зыков Т.Ю., Антонов А.С. О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц // Расплавы. – 2012. – №5. – С. 88-94. (Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Bazulev A.N., Samsonov V.M., Zykov T.Yu., Antonov A.S. Relation between the size dependences of the melting and crystallization temperatures of metallic nanoparticles // Russian Metallurgy (Metally). – 2013. – No. 2. – P. 100-105).
9. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Самсонов В.М., Комаров П.В. Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта // Металлы. – 2012. – №2. С. 48-54. (Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Samsonov V.M., Komarov P.V. Gupta multiparticle potential study of the hysteresis of the melting and solidification of gold nanoclusters // Russian Metallurgy (Metally). – 2012. – No. 3. – P. 209-214).
10. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В. О температурном интервале технологического использования наночастиц металлов и их энергетических поверхностных свойствах // Нанотехника. – 2012. – №2 (30). – С. 11-16.
11. Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Колосов А.Ю., Новожилов Н.В., Соколов Д.Н., Кульпин Д.А. Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 326-333.
12. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Колосов А.Ю. Исследование изменения формы наночастиц золота при фазовом переходе кристалл-жидкость // Ученые записки Орловского государственного университета. – 2013. – №4 (53). – С. 85-90.

13. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu. Bembel A.G., Sokolov D.N., Novozhilov N.V. Size dependence of the melting temperature of metallic films: two possible scenarios // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2013. – V. 5. – No 4. – P. 04005-1-04005-3.
14. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Колосов А.Ю., Антонов А.С., Базулев А.Н., Новожилов Н.В. О влиянии формы манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами на размерные зависимости термодинамических характеристик // *Нанотехника*. – 2013. – № 2 (34). – С. 75-77.
15. Колосов А.Ю., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Новожилов Н.В., Хашин В.А., Соколов Д.Н. Моделирование процесса коаглюляции наночастиц золота методом Монте-Карло // *Нанотехника*. – 2013. – № 2 (34). – С. 65-71.
16. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Кутилин П.С., Новожилов Н.В., Михайлова О.В., Антонов А.С. О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом // *Нанотехника*. – 2013. – № 2 (34). – С. 78-80.
17. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Бембель А.Г., Соколов Д.Н., Комаров П.В., Васильев С.А., Шакуло О.В. Комплексный подход к компьютерному моделированию плавления и кристаллизации нанокластеров золота // *Вестник национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»*. – 2013. – Т. 2. – № 4. – С. 448-451.
18. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Бембель А.Г., Соколов Д.Н., Новожилов Н.В. Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 960-963. (Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bembel A.G., Sokolov D.N., Novozhilov N.V. Thermodynamic approach to the size dependence of the melting temperatures of films // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics*. – 2014. – V. 78. – No. 8. – P. 733-736).
19. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Козлова Е.М., Неверова Т.М., Колосов А.Ю. Математическая модель манжеты жидкости между двумя твёрдыми сферическими частицами одинакового радиуса // *Вестник Тверского*

государственного университета. Серия «Прикладная математика». – 2014. – № 1. – С. 5-19.

20. Сдобняков Н.Ю., Ванюшева Т.А., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Новожилов Н.В., Михайлов А.С., Андрийчук А.П., Карташов И.В. О влиянии поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия при плавлении // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 2. – С. 60-68. (Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Sokolov D.N., Novozhilov N.V., Mikhailov A.S., Andriychuk A.P., Kartashov I.V. On the influence of surface and bulk defects on the thermodynamic and structural characteristics of Al nanoparticles during melting // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – V. 9. – I. 1. – P. 164-171).

21. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Самсонов М.В., Новожилов Н.В. Термодинамическая модель плавления тонких металлических пленок // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. – № 8. – С. 76-80. (Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Samsonov M.V., Sokolov D.N., Novozhilov N.V. Thermodynamic Model of the Melting of Thin Metal Films // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2015. – V. 9. – № 4. – P. 831-835).

22. Сдобняков Н.Ю., Карташов И.В., Комаров П.В., Соколов Д.Н. Моделирование термодинамических характеристик наночастиц золота при наличии поверхностных и объемных дефектов // Мониторинг. Наука и технологии. – 2015. – № 4. – С. 77-82.

**Структура и объём работы.** Данная диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, приложения, а также списка цитируемой литературы, включающего 329 наименований. Объем работы составляет 239 страниц, включая 111 иллюстраций и 10 таблиц.

Во *введении* показана актуальность темы диссертации, приведен краткий обзор статей, описывающий как современное состояние исследуемой области, так

и конкретное место, которое данная работа занимает в ней. Помимо этого сформулированы цели и задачи диссертации, перечислены полученные результаты, продемонстрирована их научно-практическая ценность, а также показаны их обоснованность и достоверность. И наконец, во *введении* приведены положения, выносимые на защиту, и в кратком изложении описано содержание разделов диссертации.

В *первой главе* представлен обзор основных вычислительных и экспериментальных методов, используемых при моделировании конденсированных сред и наносистем. Рассмотрены модели взаимодействия атомов в металлических наночастицах, в том числе модель погружённого атома (EAM) и модель Финнеса – Синклера. Представлены результаты рассмотрения поведения наночастиц при фазовом переходе 1 рода, полученные классическими методами моделирования. Приведены основные соотношения теоретического рассмотрения проблемы размерной зависимости температуры плавления, а также описаны экспериментальные исследования плавления и кристаллизации наночастиц.

Во *второй главе* описана методика проведения компьютерного эксперимента по моделированию термодинамических и структурных характеристик нанокластеров ГЦК металлов методом Монте-Карло, в частности описана возможность применения потенциала Гупта для описания межмолекулярного взаимодействия в металлических системах, подробно изложен алгоритм компьютерной программной оболочки X-Shell для моделирования термодинамических и структурных характеристик при фазовом переходе первого рода для ГЦК нанокластеров металлов. Кроме того, рассмотрены важные в методическом плане вопросы, а именно приведены результаты исследования изменения формы и структурных характеристик наночастиц при фазовом переходе кристалл – жидкость, рассмотрен вопрос идентификации фазового перехода первого рода в нанокластерах металлов. Особое внимание уделено практическим аспектам моделирования фазовых переходов первого рода в нанокластерах металлов.

*Третья глава* посвящена непосредственному описанию результатов компьютерного эксперимента по моделированию термодинамических и структурных характеристик при фазовом переходе первого рода для нанокластеров ГЦК металлов методом Монте-Карло. Проведены расчеты размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта, размерных зависимостей теплоемкости и удельной избыточной поверхностной энергии металлических нанокластеров. Во второй части главы проведены расчеты структурных характеристик в металлических нанокластерах при фазовом переходе плавление – кристаллизация, а также описаны структурные превращения в металлических кластерах в процессе плавления и последующей кристаллизации. Впервые проведено строгое рассмотрение влияния поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия при плавлении.

*В четвертой главе* нами излагается термодинамический подход к исследованию размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, теплоты плавления, удельной свободной поверхностной энергии наночастиц металлов. Рассмотрены вопросы установления и апробации подхода, описывающего взаимосвязь размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов. Проведены расчеты размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов. Исследована размерная зависимость температуры плавления  $T_m(h)$  наноразмерных по толщине металлических пленок (олово, медь) на твердой подложке, включая другой тугоплавкий металл и углерод. В целях дополнительной апробации термодинамического подхода были проведены исследования зависимости минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции. Кроме того, исследована устойчивость результатов при проведении расчетов удельной свободной поверхностной энергии нанокластер алюминия при использовании различных потенциалов, в частности потенциала Шоммерса.

Завершается работа *основными результатами и выводами*, а также в *приложении* приведены результаты изучения эволюции структурных характеристик алюминия и кобальта при плавлении и последующей кристаллизации.

**Благодарность.** Автор выражает признательность научному руководителю доценту кафедры общей физики, к. ф.-м. н. Н.Ю. Сдобнякову, а также д. ф.-м. н. В.М. Самсонову и д. ф.-м. н. П.В. Комарову, совместно с которыми проводились исследования по теме данной диссертационной работы. Автор также благодарен коллегам за обсуждение результатов работы на научных конференциях и семинарах. В частности, автор и его научный руководитель выражают признательность к. ф.-м. н. А.Н. Базулеву, В.С. Мясниченко. Кроме того, автор выражает признательность за плодотворное сотрудничество аспирантам Н.В. Новожилову, А.С. Антонову, А.Ю. Колосову. Также автор благодарен А.В. Исаеву за предоставленные серверные мощности для проведения компьютерных экспериментов.



## **Глава 1. Теоретические и экспериментальные исследования фазовых переходов первого рода в металлических наносистемах**

### **1.1. Наночастицы и моделирование физико-химических процессов с их участием**

В настоящее время наночастицы имеют большое значение в широком спектре технологических секторов – медицина, биотехнологии, сверхпроводящие материалы, плазмонные метаматериалы, наноэлектроника и другие технологии [14-23]. В свою очередь, моделирование наночастиц дает возможности получить результаты в большом количестве научных направлений, на описание которых понадобится целая серия книг. Начнём с вопроса о том, что необходимо знать о моделировании наночастиц. Термин «наночастица» иногда выглядит туманным, но имеет определённое значение. В данном контексте «нано» означает объекты с диаметрами от 1 до 100 нм. «Частица» означает объект, который может быть кристаллическим (нанокристалл), аморфным или иметь некристаллическую упорядоченную структуру (например, фуллерены). Наночастица определяет твёрдый объект, в то время как жидкая структура того же размера называется нанокляпями. Под понятием «кластер» (англ. cluster – пучок, рой, скопление) понимают объединение нескольких однородных элементов, которое может рассматриваться как самостоятельная единица, обладающая определенными свойствами. Нанокластеры (размером порядка десятков нанометров) находят широкое применение. Например, в органическом синтезе используют высокую каталитическую активность нанокластеров переходных металлов. Нанокластеры – разновидность наночастиц, представляющая собой аморфную или поликристаллическую наноструктуру, хотя бы один характерный размер которой находится в пределах 1 – 10 нм [24].

В данном обзоре мы сфокусируемся на индивидуальных неорганических нанокристаллах, кластерах и аморфных частицах и будем использовать термин «наночастица» по отношению ко всем этим объектам. Работы [25-31] посвящены органическим наноструктурам и многочастичным системам.

Мотивацией для моделирования наночастиц является надежда на то, что в результате мы лучше поймём их характеристики и свойства через их структуру и взаимодействие с внешней средой. «Виртуальный эксперимент», являющийся дополнением обычного эксперимента, позволит узнать что-нибудь новое и обнаружить явления и свойства, которые невозможно извлечь обычными способами. Одним из преимуществ виртуального эксперимента над обычным является то, что он позволяет увидеть пути для преодоления сложностей, возникающих в нанонауке и нанотехнологиях. Кроме того, он позволяет изучать наночастицы в сильно неравновесных условиях, таких, как экстремально высокие температуры, давления или сильные электрические и магнитные поля, а также внутри человеческого тела. Более того, многие среды недоступны обычному эксперименту – небезопасны для экспериментаторов. Целью моделирования является понимание взаимоотношений между внешними физическими параметрами и желаемыми свойствами, которые необходимы для технологических целей. Прямые взаимоотношения такого типа чрезвычайно редки и в большинстве важных случаях структура и морфология играют роль посредников. Эта цепочка обычно подразделяется на две части. Одна из которых, фокусируется на взаимоотношениях «структура – свойство», другая – на проблеме стабильности, которая включает отношения «структура – среда». Это означает, что структура является функцией локальной среды, а свойства – функциями структуры. Если мы сможем понять эти взаимоотношения, то сможем сделать предсказания относительно поведения и свойств наночастиц, которые необходимы для определённых приложений. Термин «морфология» наночастицы включает в себя её форму, тип материала, размер и отношение поверхности к объёму  $A/V$ , топологию, симметрию, направления кристаллического роста, размерность наноструктуры и хиральность. Было показано, что множество фундаментальных свойств наноматериалов зависят от их морфологии, например квантовый конфайнмент [32], люминесцентные свойства [33, 34],  $g$ -факторы полупроводниковых квантовых точек [35] и наномagnetизм [36, 37].

## 1.2. Обзор вычислительных методов, используемых при моделировании

В последние годы достигнут значительный прогресс как в теории, так и в развитии численных алгоритмов в физике конденсированных сред. Здесь мы рассмотрим основные численные методы, используемые в моделировании наноструктур. Следует отметить, что каждый раз необходимо делать выбор из большого числа методов. Например, при моделировании больших наночастиц нелегко применять квантово-механические методы и поэтому приходится использовать классическое описание. Далее кратко опишем некоторые методы, их преимущества и недостатки.

### Метод Борна – Оппенгеймера

Метод Борна – Оппенгеймера [38] является разновидностью адиабатического приближения уравнения Шрёдингера в квантовой механике, метод анализа молекулярных систем, заключающийся в том, что в системе выделяют и отдельно описывают ядра атомов и электроны, для которых характерные времена изменения состояния сильно различаются. Масса ядра значительно превышает массу электрона, вследствие чего скорость движения ядер мала по отношению к скорости движения электронов. В результате медленно движущиеся ядра образуют электростатическое поле, в котором с намного большей скоростью движутся электроны, успевающие мгновенно подстроиться к любому изменению координат ядер. Поэтому в приближении считают ядра фиксированными и рассматривают только движение электронов. На языке квантовой механики это эквивалентно допущению, что полная волновая функция молекулы может быть выражена в виде произведения электронной и ядерной функций  $\Psi(R, r) = \Psi_{nuc}(R) \cdot \Psi_{el}(R, r)$ , где  $r$  – координаты электронов, а  $R$  – ядер. Приближение Борна – Оппенгеймера является важным для квантовой химии. В этом приближении полная энергия представляет собой сумму электронной энергии, вычисленной при фиксированной конфигурации ядер, и колебательно-

вращательной энергии ядер:  $E = E_{el} + E_{mc}$ . Ясно, что этот метод имеет ограничения на лёгкие ядра химических элементов.

### Метод Хартри-Фока

Метод Хартри – Фока [39-41] состоит из нескольких стадий. На первом этапе решается задача о движении электрона в определённом модельном потенциале, который должен как можно лучше отображать взаимодействие выбранного электрона с ядрами атомов и другими электронами. Найденные волновые функции используются для того, чтобы определить взаимодействие электрона с другими электронами и ядрами, уточняя потенциал. В дальнейшем опять решается задача нахождения волновых функций электрона для нового потенциала и нахождения из него следующего, более точного. Процедура продолжается до достижения сходимости.

Волновая функция многоэлектронной системы выбирается в виде детерминанта Слэтера. Уравнения Хартри – Фока являются одноэлектронными уравнениями типа уравнения Шрёдингера, которым соответствуют орбитали, отвечающие минимальным значениям энергии молекулярной системы. В простейшем случае уравнения Хартри – Фока имеют вид

$$F[\{\varphi_j\}](1) = H^{core}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2J_j(1) - K_j(1)]. \quad (1.1)$$

Здесь  $F[\{\varphi_j\}](1)$  – фокиан, являющийся оператором Гамильтона для одного электрона, находящегося в самосогласованном поле. Фокиан состоит из суммы одноэлектронного оператора  $H^{(core)}(1)$ , равного сумме оператора кинетической энергии электрона и оператора потенциальной энергии его взаимодействия со всеми ядрами

$$H^{(core)}(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}}, \quad (1.2)$$

и суммы операторов  $2J_j(1) - K_j(1)$ , определяющих взаимодействие рассматриваемого электрона с усреднённым полем остальных электронов.

Действие двух последних операторов на орбиталь  $\varphi_j$  определяется следующими

соотношениями:  $J_j(1)\varphi_j(1) = \varphi_j(1) \int \frac{|\varphi_i|^2}{r_{12}} dv_2$  – оператор Кулона, учитывающий

взаимодействие с орбиталью  $j$ -го электрона,  $K_j(1)\varphi_j(1) = \varphi_j(1) \int \frac{\varphi_i^*(2)\varphi_j(2)}{r_{12}} dv_2$  –

обменный оператор. Основным недостатком метода является то, что он не учитывает корреляционную энергию для электронов.

Кроме того, существуют модификации этого метода в виде методов Хартри – Фока – Боголюбова, Хартри – Фока – Дирака, Хартри – Фока – Слейтера и Хартри – Фока – Рутана [42-44].

### Метод функционала плотности

Методу теории функционала плотности предшествовала модель Томаса – Ферми, развитая Л. Томасом и Э. Ферми в 1927 году. Они рассчитали энергию атома как сумму его кинетической энергии, представленной в виде функционала электронной плотности и потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром и друг с другом; энергия взаимодействия также была выражена через электронную плотность [45-49].

Метод функционала плотности (МФП) является одним из наиболее перспективных методов изучения структурных и, как следствие, физических и физико-химических свойств жидкостей и твердых тел. Данный метод применяется для изучения вещества как на микроскопическом, так и на мезоскопическом уровнях. В настоящее время мезоскопический вариант МФП (метода функционала атомной плотности – МФАП) гораздо менее известен, чем метод функционала электронной плотности. МФП на электронном уровне позволил решить ряд важных задач теории конденсированного состояния, в частности определение размерных эффектов в металлических кластерах нанобъектов [50]. В работе Т.В. Быкова и А.К. Щекина МФАП был применен к проблеме нахождения распределения плотности в малой капле и ее

поверхностного натяжения [51], кроме того, мезоскопический вариант МФАП применялся к проблеме гетерогенной нуклеации на микроскопических смачиваемых частицах [51,52]. В диссертационной работе [53] МФАП был применен к исследованию структурных и термодинамических характеристик конденсированных пленок на поверхности твердого тела.

Несмотря на заметную роль, которую модель Томаса – Ферми сыграла в развитии квантовой механики, её точность была недостаточной, поскольку не учитывалось обменное взаимодействие, в отличие, например, от метода Хартри – Фока. В 1928 году П. Дирак уточнил функционал энергии в модели Томаса – Ферми, добавив к нему слагаемое, описывающее обменное взаимодействие (это слагаемое по структуре также имело вид функционала электронной плотности). Несмотря на это, для ряда применений модель Томаса – Ферми – Дирака не давала удовлетворительного результата. Основным источником погрешности являлось выражение кинетической энергии, приводящее к погрешности в вычислении обменной энергии. Кроме того, не учитывалась энергия электронной корреляции.

Хотя теория функционала плотности и базируется на ставшей классической модели Томаса – Ферми, надёжное теоретическое обоснование под нее было подведено только с формулировкой теорем Хоэнберга – Кона.

Первая теорема утверждает, что существует взаимно однозначное соответствие между плотностью основного состояния электронной подсистемы, находящейся во внешнем потенциале атомных ядер, и самим потенциалом ядер. Первая теорема является теоремой существования и не дает метода построения такого соответствия.

Вторая теорема представляет собой вариационный принцип квантовой механики, сформулированный для функционала плотности, и утверждает, что энергия электронной подсистемы, записанная как функционал электронной плотности, имеет минимум, равный энергии основного состояния:

$$E_e[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r)v_{ext}(r)dr + E_{ion}(\{R_I\}). \quad (1.3)$$

Здесь  $v_{ext}(r)$  – потенциальная энергия взаимодействия электронного газа с внешней средой,  $E_{ion}(\{R_I\})$  – энергия взаимодействия ионов между собой, зафиксированных в точках  $\{R_I\}$ ,  $F[\rho]$  – универсальный функционал плотности  $\rho$ , не зависящий от  $v_{ext}(r)$ . К сожалению, точная форма функционала  $F[\rho]$  не известна, однако существуют разумные приближения, такие, как приближения локальной плотности (LDA), обобщённая градиентная аппроксимация (GGA) и гибридные методы [46-48].

Первоначально теоремы Хоэнберга – Кона были сформулированы только для основного состояния электронной подсистемы в отсутствие магнитного поля. Они могут быть обобщены путём введения зависимости от времени, что позволяет использовать этот формализм для расчета состояний возбуждённых электронов [49].

Традиционные методы определения электронной структуры, в частности метод Хартри – Фока и производные от него, описывают систему с помощью многоэлектронной волновой функции. Основная цель теории функционала плотности – при описании электронной подсистемы заменить многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Это ведет к существенному упрощению задачи, поскольку многоэлектронная волновая функция зависит от  $3N$  переменных – по три пространственные координаты на каждый из  $N$  электронов, в то время как плотность – функция лишь трёх пространственных координат.

Как правило, метод теории функционала плотности используется совместно с формализмом Кона – Шэма, в рамках которого трудноразрешимая задача об описании нескольких взаимодействующих электронов в статическом внешнем поле (атомных ядер) сводится к более простой задаче о независимых электронах, которые движутся в некотором эффективном потенциале. Этот эффективный потенциал включает в себя статический потенциал атомных ядер, а также учитывает кулоновские эффекты, в частности обменное взаимодействие и электронную корреляцию.

Описание двух последних взаимодействий и представляет собой основную сложность метода теории функционала плотности в формулировке Кона-Шэма. Простейшим приближением здесь является приближение локальной плотности, основанное на точном расчёте обменной энергии для пространственно однородного электронного газа, который может быть выполнен в рамках модели Томаса – Ферми и из которого можно получить также и корреляционную энергию электронного газа.

Метод теории функционала плотности широко применяется для расчётов в физике твёрдого тела с 70-х годов XX века. В ряде случаев даже использование простого приближения локальной плотности дает удовлетворительные результаты, соответствующие экспериментальным данным, причём вычислительная сложность метода невысока относительно других подходов к проблеме многих частиц в квантовой механике. Тем не менее долгое время метод был недостаточно точен для расчётов в области квантовой химии, пока в 90-х годах XX века не произошёл заметный сдвиг в описании обменного и корреляционного взаимодействий. В настоящее время метод теории функционала плотности является главным подходом в обеих областях. Впрочем, несмотря на прогресс в теории, все ещё имеются проблемы в приложении метода к описанию межмолекулярных сил, в особенности Ван-дер-Ваальсовых сил и дисперсионного взаимодействия, а также в расчётах ширины запрещённой зоны в полупроводниках. Сложности с расчётом дисперсионного взаимодействия в рамках теории функционала плотности (которые возникают, как минимум, в том случае, когда этот метод не дополняется другими) делают метод теории функционала плотности малоприменимым для систем, в которых дисперсионные силы являются преобладающими (например, при рассмотрении взаимодействия между атомами благородных газов), или систем, в которых дисперсионные силы имеют тот же порядок, что и другие взаимодействия (например, в органических молекулах). Решение этой проблемы является предметом современных исследований.



На практике метод Кона-Шэма может быть применён несколькими различными способами, в зависимости от цели исследования. В расчётах для физики твёрдого тела до сих пор широко используется приближение локальной плотности, вкуче с базисом плоских волн. Для расчётов электронной структуры молекул требуются более сложные выражения для функционалов. Так, большое число приближенных функционалов для расчёта обменно-корреляционного взаимодействия было развито для задач химии. Некоторые из них противоречат приближению пространственно однородного электронного газа, но тем не менее в пределе при переходе к электронному газу должны сводиться к приближению локальной плотности.

Для расчётов физических задач наиболее часто применяется, по-видимому, уточнённая обменная модель Perdew-Burke-Ernzerhof, однако известно, что она приводит к ошибкам в калориметрических параметрах, будучи приложенной к расчётам молекул в газовой фазе.

В расчётах квантовой химии одним из распространённых является вид обменного функционала, называемый BLYP (Becke, Lee, Yang, Parr). Ещё более широко распространено приближение B3LYP, основанное на гибридном функционале, в котором обменная энергия рассчитывается с привлечением точного результата, полученного методом Хартри-Фока.

В целом текущее состояние метода теории функционала плотности таково, что невозможно оценить погрешность расчёта, не сравнивая его результаты с другими подходами или с результатами экспериментов.

### **Классические методы (метод Монте-Карло и метод молекулярной динамики)**

К числу классических методов моделирования относятся молекулярная динамика (МД) и метод Монте-Карло (МК) [54-56]. Метод МК дает информацию о конфигурационных характеристиках системы (хотя имеется также и их динамическая интерпретация [56]), в отличие от метода МД, дающего также и динамические характеристики. Метод МД дает информацию о временной зависимости и величине импульса и координат частиц. Путем выбора

соответствующего ансамбля, такого, как канонический, метод МК позволяет вычислять наблюдаемые переменные при фиксированных числе частиц, объеме и температуре. Большое преимущество метода МК состоит в том, что необходимое множество ансамблей легко реализуется, а сами ансамбли можно также изменять во время моделирования.

### ***Об описании взаимодействия при моделировании***

Во многих случаях невозможно использовать методы электронной структуры. В этом случае выбор классических методов (или, как их ещё называют, «атомистических» методов) часто является наиболее оптимальным выбором. Они широко используются для исследования морфологических и эволюционных явлений. Классические методы не подходят для описания квантово-механических свойств, таких, как электронная структура или спин. Однако широкий выбор различных потенциалов даёт возможность хорошего описания химических и термодинамических свойств. Широкий обзор различных потенциалов приведён в [57].

Существует две известные модели, описывающие атомное взаимодействие в металлических наночастицах, – модель погружённого атома (EAM) [58,59] и модель Финнеса – Синклера [60]. Оба потенциала получаются из теории функционала плотности [45] и описывают связь атомов в терминах электронной плотности. Для однокомпонентных систем эти потенциалы оказываются одинаковыми. Однако существует тонкое различие при использовании их для моделирования сплавов. Общая форма этих потенциалов такая:

$$U_{metal} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N V_{ij}(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F[\rho_i], \quad (1.4)$$

где  $F[\rho_i]$  – функционал, описывающий энергию погружённого атома в зависимости от плотности  $\rho_i$ , которая определяется соотношением

$$\rho_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N \rho_{ij}, \quad (1.5)$$

$V_{ij}(r_{ij})$  – потенциальная энергия парного взаимодействия, включающего в себя отталкивающее электростатическое и перекрывающее взаимодействие. Метод ЕАМ использует многочастичный потенциал, и, поскольку плотность электронного облака – это сумма вклада от большого количества атомов, на практике для уменьшения сложности и соответственно времени расчетов часто ограничивают количество соседей так называемым «радиусом обрезания».

Приведём конкретные примеры потенциалов, полученных в рамках этой модели.

*Потенциал Финнеса-Синклера*

$$\begin{aligned}
 V_{ij}(r_{ij}) &= \begin{cases} (r_{ij} - c)^2 (c_0 + c_1 r_{ij} + c_2 r_{ij}^2) & : r_{ij} < c, \\ 0 & : r_{ij} > c, \end{cases} \\
 \rho_{ij}(r_{ij}) &= \begin{cases} (r_{ij} - d)^2 + \beta \frac{(r_{ij} - d)^2}{d} & : r_{ij} < d, \\ 0 & : r_{ij} > d, \end{cases} \\
 F[\rho_i] &= -A\sqrt{\rho_i}.
 \end{aligned} \tag{1.6}$$

Здесь  $c, d, c_0, c_1, c_2, \beta, A$  – параметры, зависящие от свойств материала.

*Потенциал Саттон-Чена*

$$\begin{aligned}
 V_{ij}(r_{ij}) &= \varepsilon \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^n, \\
 \rho_{ij}(r_{ij}) &= \left( \frac{a}{r_{ij}} \right)^m, \\
 F[\rho_i] &= -c\varepsilon\sqrt{\rho_i}.
 \end{aligned} \tag{1.7}$$

Здесь  $\varepsilon, a, c, m, n$  – параметры, зависящие от свойств материала.

*Потенциал Гупта*

$$V_{ij}(r_{ij}) = 2A \exp\left(-p \frac{r_{ij} - r_0}{r_0}\right), \rho_{ij}(r_{ij}) = \exp\left(-2q_{ij} \frac{r_{ij} - r_0}{r_0}\right), F[\rho_i] = -B\sqrt{\rho_i}. \tag{1.8}$$

Здесь  $A, p, r_0, q_{ij}, B$  – параметры, зависящие от свойств материала. Потенциал Гупта был успешно апробирован в работах сотрудников кафедры общей физики Тверского государственного университета [61-67].

## Молекулярная динамика

Метод молекулярной динамики основан на численном решении системы уравнений Ньютона и позволяет описать поведение системы с течением времени. Известно, что состояние механической системы описывается  $6N$ -мерным вектором  $(r_1, \dots, r_N, v_1, \dots, v_N)$  положений частиц и скоростей. Эволюция этого вектора в фазовом пространстве описывается уравнениями Ньютона:

$$m_i \ddot{r}_i = - \sum_{j \neq i}^N \nabla_i U(r_{ij}). \quad (1.9)$$

Для решения уравнений (1.4) требуется задание некоторого начального условия  $(r_1(0), \dots, r_N(0), v_1(0), \dots, v_N(0))$ .

Существует множество численных методов для решения системы (1.4), среди них часто используется алгоритм Верле [68,69]. В этом алгоритме предполагается, что движение частицы в течение времени  $\Delta t$  является прямолинейным и равномерным, поэтому изменение положения и скорости на каждой итерации можно вычислять так:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)\Delta t^2}{2m_i}, \quad (1.10)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{F_i(t + \Delta t) + F_i(t)}{2m_i} \Delta t. \quad (1.11)$$

Одной из наиболее существенных проблем процедуры интегрирования является выбор шага. При большом шаге погрешности интегрирования могут быть значительными, что приведёт к нестабильности траектории. При малом шаге существенно увеличивается время расчёта. В уравнениях движения, описывающих изменения по различным степеням свободы, временные характеристики существенно отличаются друг от друга. Для достаточно точного вычисления решения по быстрым и медленным переменным шаги интегрирования по ним могут различаться. По быстрым переменным может быть выбран значительно больший шаг. В методе Верле шаг интегрирования берётся единым, оптимальным считается шаг  $1 - 1,5$  фс, что является примерно десятой частью периода самых быстрых молекулярных колебаний. Начальные скорости

атомов выбираются с помощью генератора случайных чисел в соответствии с распределением Максвелла при заданной температуре.

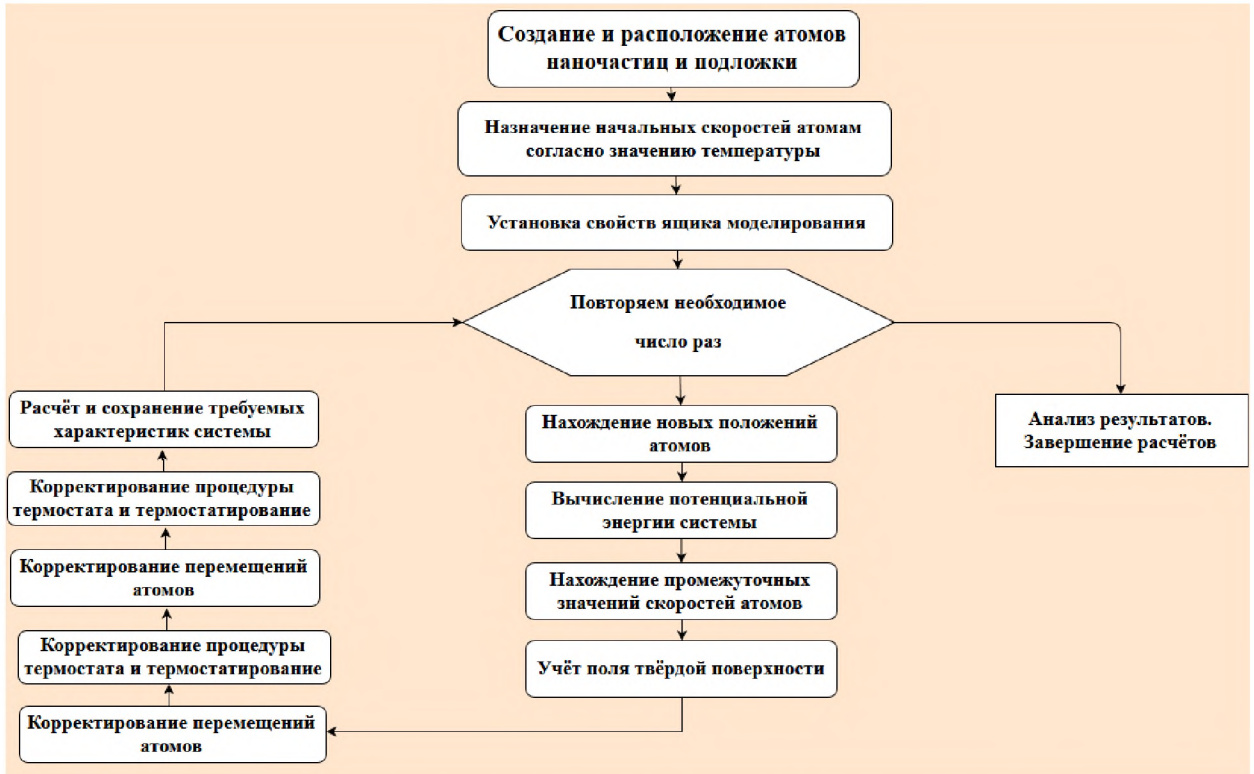


Рис. 1. Блок-схема работы программы молекулярной динамики [70].

Основной задачей статистической теории является вычисление средних значений различных физических величин, которые представляют собой функции микросостояния системы. Рассмотрим, как эта проблема решается в рамках молекулярной динамики. Пусть  $A(r_1, \dots, r_N, v_1, \dots, v_N)$  – некоторая физическая величина, являющаяся функцией микропараметров. Тогда среднее значение этой величины определяется путем усреднения множества «мгновенных» значений  $\{A(r_1, \dots, r_N, v_1, \dots, v_N)\}$ , наблюдаемых в последовательные моменты времени  $t$  на достаточно большом интервале  $T$ :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T A(r_1, \dots, r_N, v_1, \dots, v_N) dt. \quad (1.12)$$

Такое усреднение по времени исходит из того, что нам известны законы движения частиц системы. На рис. 1. приведена блок-схема алгоритма, применяемая при МД-моделировании.

### **Метод Монте-Карло**

Другой путь вычисления средних значений физических величин, являющихся параметрами системы, был намечен Больцманом, а затем развит Гиббсом. Здесь рассматривают множество состояний системы, а затем для каждого состояния вычисляют значение физической величины  $A(r_1, \dots, r_N)$ . После этого производят усреднение по всем значениям. Такой подход называется усреднением по ансамблю. Вероятность возникновения того или иного состояния пропорциональна его статистическому весу  $\omega_i = \exp(-U / kT)$ , где  $U$  – потенциальная энергия данной конфигурации,  $k$  – константа Больцмана,  $T$  – абсолютная температура. Среднее значение физической величины  $A(r_1, \dots, r_N)$  вычисляется по формуле

$$\langle A \rangle = \frac{\int \dots \int A(r_1, \dots, r_N) \omega(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N}{\int \dots \int \omega(r_1, \dots, r_N) dr_1 \dots dr_N}. \quad (1.13)$$

При оценке интеграла (1.13) значения наблюдаемой величины  $A(r_1, \dots, r_N, v_1, \dots, v_N)$  в принципе можно выбирать, задавая случайным и равновероятным способом координаты частиц. Подобная вычислительная процедура представляет собой простейший вариант метода статистических испытаний Монте-Карло – метод независимых проверок. В этом случае интеграл (1.13) можно преобразовать к виду

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{n=1}^s \omega_n A_n}{\sum_{n=1}^s \omega_n}, \quad (1.14)$$

где  $A_n$ ,  $\omega_n = \exp(-U_n / kT)$  и  $U_n$  – соответствующие значения функций координат  $A(r_1, \dots, r_N)$ ,  $\omega(r_1, \dots, r_N)$  и  $U(r_1, \dots, r_N)$  в  $n$ -ой конфигурации,  $s$  – число случайно выбранных конфигураций системы. Метод независимых выборок (схема Метрополиса) сводится к следующей последовательности действий:

1. Случайным образом генерируется конфигурация систем из заданного числа частиц  $N$  при заданной их средней плотности  $\rho = N/V$  в объёме  $V$ .
2. Вычисляется потенциальная энергия  $U_n$  данной конфигурации  $n$ .
3. Измеряется требуемая характеристика системы, которая вносит свой вклад в общую статистику (среднюю величину), пропорционально статистическому весу  $\omega_n = \exp(-U_n / kT)$ .
4. Шаги 1-3 повторяются большое число раз  $s$ , а требуемые статистические средние  $\langle A \rangle$  наблюдаемых величин находятся из соотношения (1.14).

Обычно статистический вес  $\omega$  имеет очень широкие пределы изменения. Поэтому расчёт  $\langle A \rangle$  по формуле (1.14) приводит к большой дисперсии усредняемых величин. Для понижения этой дисперсии используется приём, который называется существенной выборкой. Если при этом в качестве весовой функции рассматривать статистический вес данной конфигурации, т.е. проводить выборку состояний системы не равновероятным образом, а с вероятностью, пропорциональной  $\omega_n$ , то выражение (1.14) сведётся к виду

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{s} \sum_{n=1}^s A_n. \quad (1.15)$$

Впервые схема существенной выборки при компьютерном моделировании была использована в знаменитой работе Метрополиса, супругов Розенблатов и супругов Теллеров [71]. В этом методе с помощью генератора случайных чисел разыгрываются переходы между конфигурациями системы при небольших изменениях последовательных конфигураций. Этот алгоритм выглядит так:

1. На начальном этапе следует случайным образом создать систему, состоящую из требуемого числа частиц  $N$ , при плотности  $\rho$ . Вычисляется значение потенциальной энергии  $U_n$ .
2. Случайным образом выбирается одна из частиц  $i$  с координатами  $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ .
3. Генерируются три случайных числа  $\xi = (\xi_1, \xi_2, \xi_3)$ , равномерно распределённых на интервале  $[0, 1]$ . Делается попытка переместить выбранную частицу  $i$  в новую

позицию с координатами  $r_i' = r_i + \Delta r$ , где  $\Delta r = \delta(e - 2\xi)$ ,  $\delta$  – малое положительное число,  $e = (1,1,1)$ .

4. Вычисляется новая потенциальная энергия  $U$  системы. Если  $U < U_n$ , то частица переходит в новое положение  $r_i'$ . Если же  $U > U_n$ , то частица переходит в новое положение с вероятностью  $\omega = \exp((U - U_n) / kT)$ . Для этого генерируется ещё одно случайное число  $\gamma \in [0,1]$ . Если  $\gamma < \omega$ , то переход принимается, в противном случае частица возвращается на прежнее место, при этом полученная конфигурация всё равно участвует в общей статистике.

5. Цикл повторяется, начиная с пункта 2.

Отдельная попытка перемещения частицы (удачная или неудачная) называется микрошагом. После того как число выполненных микрошагов станет кратным числу частиц  $N$ , измеряются требуемые характеристики системы. Цикл из  $N$  микрошагов называется макрошагом. Один макрошаг рассматривается в качестве условной единицы времени  $\tau$  эволюции системы. Полученные значения накапливаются и вносят равный вклад в статистику. Поэтому после  $s$ -кратного повторения шагов 2-4 требуемые средние величины определяются как простые средние арифметические по формуле (1.15).

Более подробное описание метода Монте-Карло можно найти, в частности, в монографии [56].



### 1.3. Результаты рассмотрения поведения наночастиц при фазовом переходе 1 рода, полученные классическими методами моделирования

Остановимся теперь более подробно на обзоре исследований термодинамических свойств наночастиц металлов с использованием многочастичных потенциалов, в частности потенциала Гупта.

Свойства температурной стабильности и фазовый переход, подобный плавлению кластеров натрия  $Na_{13-147}$ , исследовался авторами работы [72] с использованием микроканонического молекулярно-динамического моделирования. Металлическая связь в кластерах натрия описывалась с использованием многочастичного потенциала Гупта на основе второго приближения Гамильтониана сильной связи. Характеристики фазового перехода кристалл – жидкость в кластерах натрия анализировались путем вычисления калорических зависимостей, размерных зависимостей теплоемкости и среднеквадратичных колебаний длины связей при моделирования с периодом в несколько наносекунд. В диапазоне исследуемых размеров кластеров обнаружены различия в механизме плавления. Данные по температуре плавления показывают ее немонотонное изменение с изменением размера кластера, что качественно согласуется с экспериментальными данными [73]. Однако температура плавления, полученная для кластера  $Na_{55}$ , примерно на 40% меньше, чем экспериментальное значение.

Плавление кластеров  $Al$  в диапазоне размера от 49 до 62 частиц было изучено в [74] методом компьютерного моделирования, для интерпретации недавних экспериментальных данных, полученных в этом диапазоне размеров [75]. В этой работе используются два модельных межатомных потенциала: потенциал Гупта и «glue» потенциал, которые отвечают икосаэдральной и политетрагональной структурам соответственно. Зависимости удельной теплоемкости, полученные для «glue» потенциала, являются монотонными для всех размеров, за исключением  $N = 54$  и  $N = 55$ . При таких размерах кластера икосаэдрическая структура напоминает (*favor over*) политетрагональную. В то же

временные зависимости теплоемкости, отвечающие потенциалу Гупта, имеют хорошо различимый пик, который можно интерпретировать как фазовый переход 1 рода. Разница между двумя моделями отражает различные основные состояния структуры и ни один из используемых потенциалов не в состоянии воспроизвести или объяснить экспериментально наблюдаемые временные зависимости при плавлении, следовательно, маловероятны предположения о том, что полученные экспериментально структуры являются икосаэдральными и политетрагональными.

В работе [76] был предложен полуэмпирический модельный потенциал для моделирования свойств переходных ГЦК металлов. Часть потенциала, отвечающая притяжению, была получена из гамильтониана сильной связи с учетом симметрии  $d$  орбиталей и зависит от второго момента локальной плотности состояний со степенным множителем  $2/3$  вместо  $1/2$ . В то время как часть потенциала, описывающая отталкивание, соответствует взаимодействию Борна – Майера. Для использования данного потенциала для различных металлов его параметры откорректированы с учетом имеющихся экспериментальных данных и теоретических расчетов.

Авторами [59] совместный набор функций погружения и парных взаимодействий для использования метода погруженного атома [77] был определен экспериментально для описания ГЦК металлов  $Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt$  и их сплавов. Функции определены эмпирически путем подгонки к экспериментальным значениям энергии сублимации, константы равновесной решетки, коэффициентов упругости, энергии формирования вакансий для чистых металлов и теплот растворения для сплавов.

В работе [78] методом Монте-Карло исследовались свойства ГЦК металлов при плавлении, описываемых потенциалом сильной связи. Для свинца найдено хорошее согласие с экспериментальными данными по температуре плавления и предсказаны значения температур для благородных и переходных металлов. Локальная структура металла при температуре ниже точки плавления искажена относительно совершенной структуры твердой фазы. Авторы связывают данное

искажение с появлением дефектов в кристаллической фазе, которые выступают как предвестники плавления. При температурах выше температуры плавления значительная часть структуры жидкости похожа на локальную структуру твердого тела. При более высоких температурах, где активизируются диффузионные механизмы, жидкость теряет свою локальную структуру. Результаты этой работы показывают, что одна только упругая неустойчивость не может стать причиной плавления.

Пространственные конфигурации и энергии связи самых устойчивых изомеров нанокластеров никеля, серебра, и золота, содержащих 6, 7, 12, 13, 14, 19, 38, 55, и 75 атомов, были получены с использованием многочастичного потенциала Гупта в [79]. В данной работе был проведен поиск низкоэнергетических минимумов потенциальной энергии поверхности. Полученные результаты подтверждают существование «беспорядочных» глобальных минимумов для кластеров золота, содержащих 19, 38 и 55 атомов, и изомера низкой энергии для золотого кластера с 75 атомами. Беспорядочными структурами являются также изомеры никеля и кластеры серебра, но не по отношению к глобальным минимумам для этих металлов. Сравнение структурных факторов беспорядочных и упорядоченных изомеров золота с опубликованными экспериментальными данными по дифракции рентгеновских лучей говорит о том, что беспорядочные структуры действительно существуют. Изучение связи между формой многочастичного потенциала и структурой глобального минимума привело к объяснению, почему подобные беспорядочные состояния были обнаружены при использовании потенциала Гупта, но при этом не наблюдаются при использовании других моделей описания взаимодействия в металлах.

В работе [80] было экспериментально изучено распределение изолированных нейтральных кластеров олова со средним размером порядка 500 атомов при измерении зависимости энергии образования кластеров от температуры. Обнаружено, что температура плавления кластеров олова ниже на 125 К, чем для массивного образца, кроме того, величина скрытой теплоты плавления, приходящейся на 1 атом, меньше на 35% по сравнению со значением,

отвечающим массивного образцу. При обсуждении механизма плавления кластеров олова предполагается существование поверхности предплавления.

В рамках [81] проведена оценка параметров многочастичных потенциалов для ГЦК и ГПУ переходных металлов с использованием второго приближения Гамильтониана сильной связи. Приведенная в работе аналитическая форма потенциала позволяет адекватно воспроизводить тепловое поведение переходных металлов, используя малый набор корректируемых параметров. Большой радиус обрезки расширяет диапазон описания взаимодействия до расстояния пятого соседа, что гарантирует хорошее численное согласие с экспериментальными данными вблизи точки плавления.

Многочастичный потенциал Гупта также применяется для расчетов магнитных свойств наночастиц. Так, авторами [82] с помощью самосогласованного метода сильной связи были вычислены магнитные моменты свободных изолированных кластеров кобальта  $Co_{4-55}$ . С использованием эволюционного алгоритма найден минимум энергии геометрической структуры этих кластеров для энергетической поверхности многочастичного потенциала Гупта. Расчетные магнитные моменты уменьшаются с уменьшением размера кластеров с малыми колебаниями значений и хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными. Многочастичный потенциал Гупта, полученный путем подгонки к экспериментальным данным для массивного алюминия, использовался для изучения геометрических оболочек кластера алюминия с икосаэдрической, декаэдрической, ГЦК и ОЦК упаковками [83]. Стабильность ГЦК-подобных кластеров с формой октаэдра сравнивалась кластерами кубоктаэдра и регулярно усеченными кластерами с формой октаэдра.

Кластеры цинка и кадмия, взаимодействие в которых описывалось потенциалом Гупта, в более ранних работах были определены в качестве прототипа металлических систем, которые служат примером кластеров с беспорядочной (нерегулярной) структурой. В работе [84] предполагаемые глобальные минимумы потенциальной энергии были зафиксированы для кластеров, содержащих до 125 атомов. Хотя ни одна из обычных структурных

форм не обладает самой низкой энергией и у многих кластеров нет четкой структуры, авторами были обнаружены структурные предпочтения для таких систем.

В работе [85] структуры кластеров серебра  $Ag_{61-120}$  были оптимизированы методом динамического решеточного поиска. Взаимодействие атомов серебра моделировалось с использованием потенциала Гупта. Авторами были найдены новые глобальные минимумы  $Ag_{79-80}$ . Результаты показывают, что есть два кластера с магическим числом атомов  $Ag_{75}$  и  $Ag_{101}$  из исследованных авторами конфигураций. У большинства кластеров в исследованном диапазоне размеров наблюдается несколько искаженная декаэдрическая структура, обнаруженная между двумя ближайшими магическими числами 9 кластеров с недекаэдрическим порядком. Полученные результаты могут быть использованы для исследования правил роста кластеров серебра среднего размера.

В статье [86] проведено исследование структур и стабильности кластеров меди и золота, а также наносплава медь – золото с размерами кластеров до 56 атомов с использованием потенциала Гупта. Для кластеров меди структуры, отвечающие наименьшей энергии, были найдены на основе икосаэдрической упаковки, в то время как для кластеров золота была отмечена тенденция формирования менее симметричных (часто аморфных) структур. В большинстве случаев замена одного атома золота на атом меди приводила к существенным преобразованиям структуры в сторону большей симметрии соответствующей кластерам меди. Обычно для биметаллических кластеров трудно обнаружить кластеры с наименьшей энергией, чем для чистых металлов, в силу того что, с одной стороны, в биметаллических кластерах существуют так называемые «гомтопы» – низкоэнергетические изомеры (связанные с перестановкой кластеров меди и золота), с другой стороны, наличием геометрических изомеров. Для биметаллических кластеров структуры, отвечающие самой низкой энергии, что в большинстве случаев обладают икосаэдрической упаковкой, при этом у кластеров вида  $(CuAu)_M$  и  $(CuAu_3)_M$  наблюдается тенденция к формированию

слоистой структуры, а в кластерах  $(Cu_3Au)_M$  наблюдается увеличение перемешивания между кластерами меди и золота.

В качестве примера исследования структуры и температурной стабильности кластеров золота можно выделить [87]. В данной работе были получены кластеры золота неупорядоченной и упорядоченной структуры с конфигурацией, отвечающей наименьшей потенциальной энергии поверхности кластера с использованием спонтанного динамического и генетико-симбиозного методов оптимизации для многочастичного потенциала Гупта, а также расчетов по первым принципам [88]. Авторами исследуется распределение низкоэнергетических минимумов, которое характеризуется потенциальной энергией поверхности для кластеров вида  $Au_{38}$ , и проводится сравнение структурных свойств и температурной стабильности для нескольких типичных изомеров. Сосуществование среди различных изомерных структур кластеров наблюдалось вблизи температуры порядка 250 К. Структурный фактор, рассчитанный для наиболее стабильной (низкоэнергетической) аморфноподобной конфигурации кластера, находится в более хорошем согласии с экспериментальными данными по порошковой дифракции рентгеновских лучей, чем с теоретическими расчетами, относящимися к упорядоченным структурам.

В работе [89] проведены расчеты энергии для кластеров наносплава медь-золото с различным процентным соотношением по составу и с высокой степенью икосаэдрической и кубоктаэдрической симметрии. Взаимодействие в таких кластерах моделировалось с помощью многочастичного потенциала Гупта. Для каждого состава наносплава у низкоэнергетических изомеров («гомтопов») наблюдалась тенденция, при которой большинство атомов золота концентрировалось на поверхности кластера, а атомы меди – внутри структуры. Этот факт объясняется с использованием понятий поверхностной энергии, атомного размера и зависимостей энергии когезии. В работе представлен набор параметров порядка и энергий смеси и показано, что существует зависимость между энергией связи в кластере и средним расстоянием между атомами золота и центром кластера. Полученные результаты сравниваются как с ранее

проведенными теоретическими расчетами, так и с экспериментальными исследованиями структуры и атомного порядка сплавленных частиц меди и золота.

Исследование свойств кластера золота в диапазоне размеров от 40 до 800 атомов методом молекулярной динамики при постоянной температуре с использованием эмпирического потенциала проведено в [90]. Было установлено наличие фазового перехода твердое тело – жидкость в данном диапазоне размеров. Для кластеров с числом частиц  $N > 150$  показано, что ниже температуры плавления у поверхностных атомов усиливается процесс диффузии. Кроме того, исследована кинетика изменения формы от начальной неравновесной вытянутой формы кластера к конечной равновесной плотной упаковке. Обнаружено, что радиус циркуляции («radius of gyration»), определяющий процесс разрушения формы кластера различными механизмами, зависит от температуры и размера кластера. В большинстве температур большие твердые кластеры способны к беспрепятственной коалесценции путем поверхностной диффузии, в то время как малые твердые кластеры сохраняют свою неравновесную форму и подвержены спонтанной коалесценции.

Применение молекулярно-динамического моделирования по броуновскому типу для изучения температурных и геометрических свойств четырех моно- и двух поливалентных металлических кластеров описано в работе [91]. В рамках изучения температурных свойств авторами получены значения для удельной теплоемкости при постоянном объеме, а также тщательно изучен фазовый переход твердое тело – жидкость и его характеристики. Для изучения геометрических свойств была определена среднеквадратическая относительная флуктуация длины связи  $\delta$  как функция температуры. Температурная зависимость  $\delta$  связана с движением атомов и является относительным параметром, дающим возможность обнаружить фазовый переход в кластере. Результаты моделирования для удельной теплоемкости при постоянном объеме для кластеров щелочных металлов и алюминия, у которых структура основного состояния обладает икосаэдрической симметрией, показывают наличие одного

фазового перехода. В то же время очень часто для четырехвалентного свинца обнаруживается два фазовых перехода, при этом процесс предплавления предшествует достаточно бурному плавлению. В соответствии с механизмом предплавления обнаружено, что кластеры, содержащие число частиц, отвечающих магическим числам, менее стабильны по сравнению с остальными кластерами. На основании анализа второй энергетической разности показано, что у кластеров с магическим числом частиц вероятность протекания процесса предплавления выше. Данный энергетический критерий применен к нанокластерам алюминия с числом частиц 28 и 38. Для дальнейшего изучения термического поведения кластеров авторами проанализирована температурная зависимость среднеквадратической относительной флуктуации длины связи  $\delta(T)$  и ее взаимосвязь с температурной зависимостью теплоёмкости  $C_V(T)$ . Выявлено, что полученные из анализа  $C_V$ , температуры предплавления (если обнаруживаются) и плавления малых кластеров с числом частиц до 50 не всегда численно согласуются с данными, полученными на основе расчетов  $\delta$ .

Авторами [92] получен новый межатомный потенциал для золота в рамках второго приближения модели сильной связи путем подгонки полной энергии металла как функции объема, вычисленной на основе расчетов из первых принципов. Схема моделирования была проверена расчетами объемного модуля упругости, упругих постоянных, энергии образования вакансий и релаксированных поверхностных энергий золота, которые находятся в хорошем согласии с экспериментом. Также было проведено молекулярно-динамическое исследование при различных температурах и определена температурная зависимость константы решетки, среднеквадратичных отклонений, так же как и фотонной плотности состояния и кривых фотонной дисперсии для металлов. Полученное согласие с имеющимися экспериментальными данными намного лучше, чем в предыдущих работах, основанных на тех же приближениях.

Методом *quasi - Ab Initio* молекулярно-динамическое исследование плавления ГПУ кластеров железа при высоких давлениях было выполнено в [93].



Экспериментальные данные для температуры плавления железа могут быть разделены на два типа: низкотемпературные и высокотемпературные. В данной работе *ab initio* результаты моделирования кривых плавления железа при малых давлениях находятся в хорошем согласии с низкотемпературным типом, но при высоких давлениях более соответствуют высокотемпературному типу. Сравнение с имеющимися экспериментальными данными показывает адекватность применяемой нами расчетной схемы для калорических зависимостей при плавлении железа.

В рамках [94] методом молекулярной динамики с применением схемы Саттона – Чена для межатомного взаимодействия исследовался процесс плавления меди. Указанное взаимодействие подгонялось для воспроизведения результатов вычисления полной энергии из самосогласованных первых принципов с использованием аппроксимации локальной плотности для различных типов кристаллических решеток и жидкой меди. Ряд свойств, такие, как уравнение состояния, температура плавления, калорические кривые плавления при высоком давлении, изменение объема и энтропии при плавлении, структура жидкости, коэффициент диффузии в жидкости и энергия образования вакансий, находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Различные способы вычисления фазового перехода, соответствующего плавлению, обнаруживают достаточно разные результаты. Использование при моделировании в качестве начальной конфигурации большого числа частиц и определенной геометрии поверхности раздела твердое тело – жидкость является существенным для получения адекватных результатов по температуре плавления.

Для изучения элементов IV группы Периодической системы элементов Менделеева, например германия и кремния, для моделирования необходимо использовать специфические потенциалы, описывающие пространственно-ориентированные связи. Такие потенциалы являются многочастичными, и к их числу принадлежат потенциал Стиллинджера – Вебера [95] и потенциал Терсоффа [96]. Оба указанных потенциала представлены суммой парного потенциала и дополнительного слагаемого, учитывающего трехчастичные

взаимодействия. Если это слагаемое не учитывать, то вклад лишь парных взаимодействий также приводит к формированию плотноупакованных структур. Подход Стиллинджера – Вебера предполагает задание тетраэдрических ориентаций связей, характерных для органических соединений углерода. Потенциал Терсоффа в принципе имеет преимущество, поскольку он не навязывает системе ориентацию связей, допуская тем самым возможность полиморфных модификаций. Вместе с тем более сложный характер межатомного взаимодействия в системах, описываемых потенциалами Стиллинджера-Вебера и Терсоффа, примерно на два порядка увеличивает время счета для моделирования фазового перехода 1 рода по сравнению с леннард-джонсовскими системами.

Например, в [97] проведен сравнительный анализ термостабильности и других характеристик некристаллических наночастиц кремния  $Si_N$ , со стеклообразной и аморфной структурами из  $N$  атомов: 300, 400, 500, нанособранного кластера из 73 атомов. Для оценки межатомных взаимодействий в кремнии использовали потенциал Стиллинджера – Вебера (нанособранных – потенциал Терсоффа). В работе [98] было проведено молекулярно-динамическое исследование свойств новых состояний углерода (жидкий углерод, аморфный углерод, фуллерен), фазовых изменений при термическом разогреве и охлаждении с использованием потенциала Стиллинджера – Вебера и потенциала Терсоффа, а также разработаны новые методы статистико-геометрического анализа закономерностей формирования структуры жидкого и аморфного углерода, термической стабильности и разрушения фуллерена  $C_{60}$ .

#### 1.4. Теоретическое рассмотрение размерной зависимости температуры плавления наночастиц

Проблема понижения температуры плавления образцов малых размеров в виде сферических частиц и тонких пленок имеет многолетнюю историю. При этом теоретическое рассмотрение указанной проблемы было начато гораздо раньше, чем удалось экспериментально подтвердить данный эффект. Проблема размерной зависимости температуры плавления решалась с использованием различных термодинамических моделей. Предпринимались также многочисленные попытки построения микроскопических теорий. Однако термодинамический подход является наиболее удобным для сопоставления теоретических результатов с имеющимися экспериментальными данными. Действительно, микроскопические теории содержат параметры, которые не всегда определяются экспериментально, что затрудняет их проверку и соответственно ограничивает их применение при интерпретации экспериментальных данных. При рассмотрении системы, представленной твердой сферической изотропной частицей, находящейся в собственном расплаве при условии равновесия твердой частицы с расплавом, размерная зависимость температуры плавления  $T_m(r)$  малой частицы будет описываться формулой Томсона:

$$\frac{T_m(r) - T_m^{(\infty)}}{T_m^{(\infty)}} = -\frac{2\sigma v}{Hr}, \quad (1.16)$$

где  $H$  – удельная теплота плавления массивного твердого тела,  $v$  – удельный объем,  $\sigma$  – поверхностное натяжение. Однако формула Томсона применительно к системе твердая частица – расплав противоречит исходному допущению о равновесии твердой частицы с окружающей средой, так как, согласно этой формуле, при нагревании системы малая частица должна расплавиться раньше, чем появиться расплав массивного твердого тела. Кроме того, если в равновесных условиях наночастицу поместить внутрь массивного твердого тела, то правая часть уравнения (1.22) становится положительной. Иными словами, температура

затвердевания малой капли выше температуры плавления – затвердевания массивного твердого тела [99]. Задача о температуре плавления малого образца в виде сферической частицы решалась П.З. Павловым [100], который из условия равенства химических потенциалов малых жидких и кристаллических сферических частиц радиусом  $r$  равной массы, находящихся в равновесии с собственным паром (модель тройной точки), получил соотношение

$$T_m(r) = T_m^{(\infty)} \left( 1 - \frac{3}{Hr} \left[ \sigma_s - \sigma_l \left( \frac{\rho_l}{\rho_s} \right)^{1/3} \right] \right). \quad (1.17)$$

В работах [101-103] были получены соотношения для равновесной температуры плавления  $T_m(r)$  твердых частиц и для частиц, покрытых слоем расплава толщиной  $\delta$  (скин-слой):

$$T_m(r) = T_m^{(\infty)} \left( 1 - \frac{2}{\rho_s Hr} \left[ \sigma_s - \sigma_l \left( \frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right] \right), \quad (1.18)$$

$$T_m(r) = T_m^{(\infty)} \left( 1 - \frac{2}{\rho_s H} \left[ \frac{\sigma_{sl}}{r - \delta} + \frac{\sigma_l}{r} \left( 1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \right] \right). \quad (1.19)$$

Здесь  $\sigma_s, \sigma_l, \sigma_{sl}$  – поверхностные натяжения твердой и жидкой фаз, а также межфазное натяжение,  $\rho_s, \rho_l$  – плотности твердой и жидкой фаз соответственно. Экспериментальная проверка соотношения (1.19) затруднена, поскольку оно содержит два трудно определяемых параметра –  $\sigma_{sl}$  и  $\delta$ . Однако ряд авторов [104, 105] использует данную модель при обработке результатов по плавлению островковых пленок. Альтернативная теория плавления нанообъектов заключается в том, что толщина скин-слоя  $\delta$  основывается на учете влияния гетерофазных флуктуаций на термодинамическое равновесие в системы твердых и жидких частиц равной массы. При таком рассмотрении процесс плавления носит случайный характер, а наиболее вероятная температура плавления частиц определяется соотношением (1.19).

Отметим также, что, поскольку формула (1.16) 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 формулы (1.16), (1.19) более адекватны именно температуре плавления. В частности, согласно монографии [106] 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 наночапли, в том числе в ее центре. При этом отметим, что интерпретация явления кристаллизации, а также исследования кристаллизации наночастиц, включая как натуральные эксперименты, так и компьютерное моделирование, встречается в литературе гораздо реже. При этом определенные теоретические результаты в данной области были получены еще В. П. Скриповым и В. П. Ковердой [106]. В частности, важным, на наш взгляд, утверждением является тот факт, что зависимость температуры кристаллизации  $T_c$  от размера объекта должна быть гораздо более слабой, чем размерная зависимость температуры плавления (поведение размерной зависимости температуры кристаллизации объясняют тем, что это эффект не термодинамический, а кинетический), что находится в хорошем согласии с результатами, изложенными в настоящей диссертации. Вторым важным и нетривиальным результатом, на наш взгляд, является обоснование наличия точки пересечения размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации в области размеров порядка 1 нм (обнаруживается при использовании метода Монте-Карло). Данный результат является совершенно неожиданным с точки зрения классической термодинамики фазовых переходов в макроскопических фазах, которая предсказывает лишь одну точку пересечения кривых плавления и кристаллизации, отвечающую макроскопической температуре фазового перехода первого рода. При этом можно отметить, что

данный эффект наблюдался и гораздо раньше в [107, 108], однако точность и достоверность данных результатов может вызывать сомнения ввиду крайне малого количества экспериментально измеренных значений.

В работах [109,110] для размерной зависимости температуры плавления было получено следующее соотношение, учитывающее, в отличие от формулы Томсона, метастабильный характер равновесия между кристаллическим ядром и оболочкой расплава:

$$T_m(r) = T_m^{(\infty)} \left( 1 + \frac{\frac{2}{r} \left( \sigma_l (v_l - v_s) - \frac{5}{3} v_s \sigma_{sl} \right)}{H - \frac{2T_m^{(\infty)}}{r} \left[ (v_l - v_s) \left( \frac{d\sigma_l}{dT} \right) - \frac{5}{3} v_s \left( \left( \frac{d\sigma_s}{dT} \right) - \left( \frac{d\sigma_l}{dT} \right) \right) \right]} \right), \quad (1.20)$$

где  $v_s, v_l$  – удельные объемы твердой и жидкой фаз соответственно. Нами получены размерные зависимости температуры плавления для алюминия, олова и меди. Величины, входящие в расчетные формулы (1.18) – (1.20), представлены в [111]. Данные для размерной зависимости поверхностного натяжения взяты из [112, 113]. Расчеты по формулам (1.18) – (1.20) проводились как с учетом, так и без учета размерных зависимостей поверхностного натяжения твердой и жидкой фаз, а также межфазного натяжения (см. рис. 2, 3). Экспериментально уменьшение температуры плавления наночастиц алюминия и меди было установлено в [114]. На рис. 4 представлены размерные зависимости температуры плавления наночастиц олова по формулам (1.18) – (1.20) без учета размерных зависимостей поверхностного и межфазного натяжений. Как видно, экспериментальные данные, взятые из [115], находятся в хорошем согласии с расчетными значениями, полученными с помощью соотношения (1.20). При расчетах по формуле (1.20) вместо разности температурных производных  $(d\sigma_s/dT) - (d\sigma_l/dT)$  авторы использовали значение температурной производной  $(d\sigma_{sl}/dT) = 102,9 \cdot 10^{-6} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$  [115].

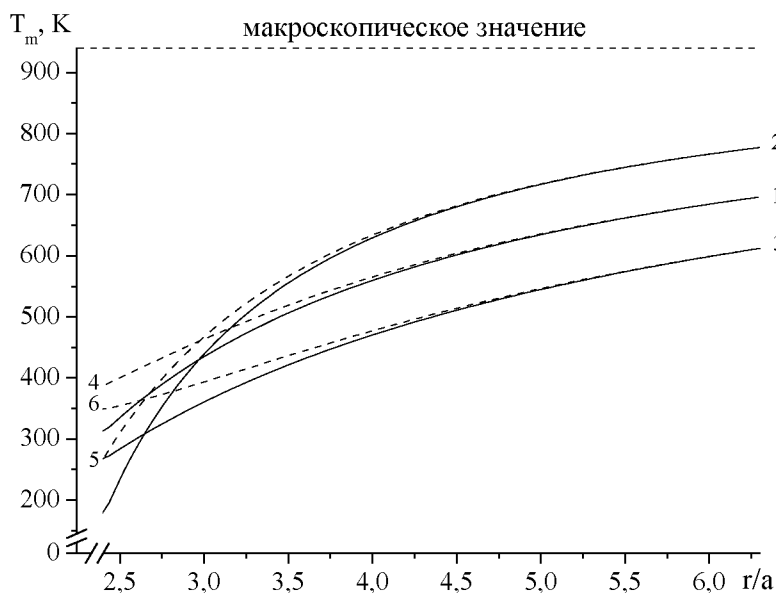


Рис. 2. Размерные зависимости температуры плавления наночастиц алюминия по формулам (1.18) – (1.20) без учета (сплошные кривые 1, 2, 3) и с учетом (пунктирные кривые 4, 5, 6) размерной зависимости поверхностного натяжения твердой и жидкой фаз, а также межфазного натяжения.

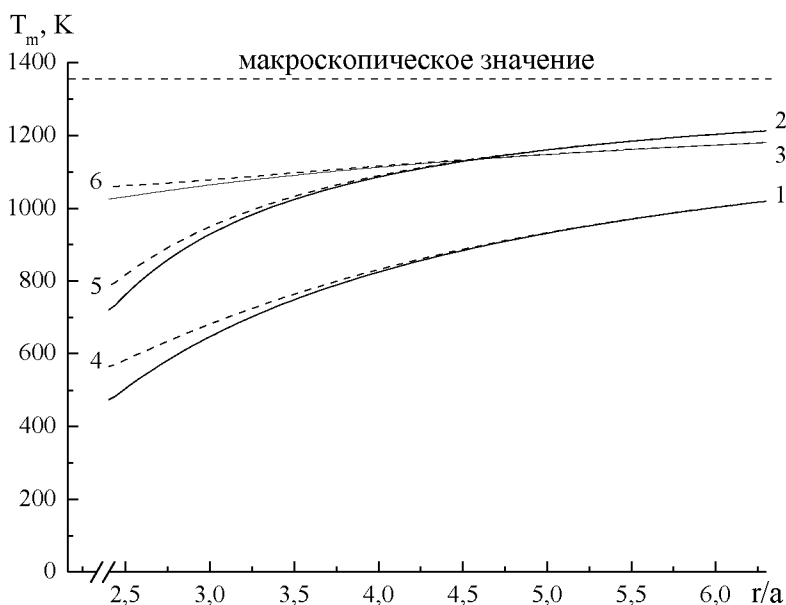


Рис.3. Размерные зависимости температуры плавления наночастиц меди по формулам (1.18) – (1.20) без учета (сплошные кривые 1, 2, 3) и с учетом (пунктирные кривые 4, 5, 6) размерной зависимости поверхностного натяжения твердой и жидкой фаз, а также межфазного натяжения.

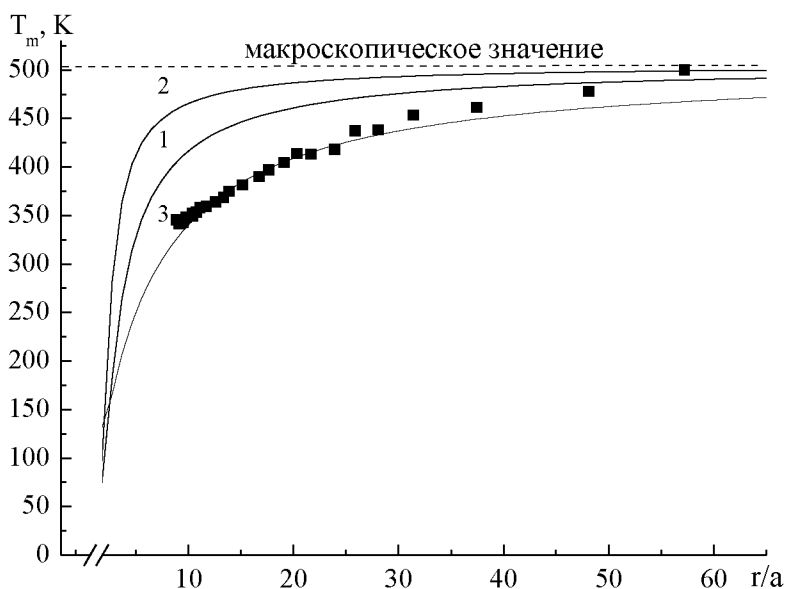


Рис. 4. Расчетные зависимости температуры плавления наночастиц олова по формулам (1.18) – (1.20) без учета размерной зависимости поверхностного натяжения твердой и жидкой фаз, а также межфазного натяжения (точками обозначены экспериментальные данные, взятые из [115]).

Необходимо также отметить, что для наночастиц алюминия расчетные

значения с использованием соотношения (1.20) также лучше согласуются с экспериментальными данными [116], чем зависимости, полученные по формулам (1.18) – (1.19). Из результатов проведенного исследования следует, что учет неравновесного характера и метастабильности системы кристаллическое ядро – оболочка расплава приводит к улучшению согласия с экспериментом расчетных значений температуры плавления нанокристаллов по сравнению с классической формулой Томсона (1.16). Кроме того, как отмечалось нами ранее [109, 110], метастабильность не является причиной нелинейности зависимости  $T_m(r^{-1})$ . Дополнительными факторами нелинейности функции  $T_m(r^{-1})$  могут служить как температурная и размерная зависимости  $\sigma_s, \sigma_l, \sigma_{sl}$ , так и наличие оболочки расплава некоторой конечной толщины для того, чтобы эксперимент мог зафиксировать начальную стадию плавления кристаллической частицы.

Соотношения (1.17) – (1.18) описывают модель гомогенного плавления, основным недостатком которой можно считать противоречие с имеющимися экспериментальными данными по поверхностному плавлению [117], а также в данной модели не учитывается возможный вклад подложки (см. подробнее п. 4.5). Формула (1.19) отвечает модели жидкой оболочки, которая может лучше описывать плавление нанокластеров и островковых пленок за счет подгоночного параметра  $\delta$ , но при этом также не учитывает влияние подложки. Можно считать определенным развитием модели жидкой оболочки модель образования и роста жидкой фазы. Согласно [118], предполагая, что твердое ядро имеет тот же потенциал, что и окружающая его жидкая оболочка, а также пренебрегая различием в плотности твердой и жидкой фаз, получили следующее соотношение:

$$\left(T_m(r) - T_m^{(\infty)}\right) / T_m^{(\infty)} = -2\sigma_{sl}v / [H(r - \delta)]. \quad (1.21)$$

В дальнейшем в работе В.П. Скрипова, В.П. Коверды и В.Н. Скоков [119] предположили, что на характер плавления наночастиц могут оказывать существенное влияние флуктуации и отклонения формы наночастиц от равновесной, кроме того, учитывается разница в плотности твердой и жидкой фаз, а также изменение давления в жидкости с учетом поправки Лапласа  $\Delta p$ :



$$T_m(r) = T_m^{(\infty)} \left( 1 - \frac{2}{\rho_s H} \left[ \frac{\alpha \sigma_{sl} v_s}{r - \beta \delta^*} + \left( \frac{\sigma_l}{r} + \frac{\Delta p}{2} \right) (v_s - v_l) \right] \right), \quad (1.22)$$

где  $\alpha, \beta$  – коэффициенты, учитывающие анизотропию поверхностной энергии нанокристаллов и неравномерность их огранки,  $\delta^*$  – характеристическая толщина поверхностного слоя (при малых значениях энергетического барьера при плавлении такой слой может расплавиться за счет термофлуктуаций).

Отдельное положение в описании характера плавления наночастиц занимают подходы, связанные с применением критерия плавления Линдермана [120], а также вакансионная модель плавления, предложенная еще Френкелем [121], которая предполагает существенный рост числа вакансий в наночастице при приближении к температуре плавления, т.е. связана с так называемым вакансионным размерным эффектом (т.е. энергия образования вакансий уменьшается на величину поверхностной энергии наночастицы  $\Delta E_v = 3\sigma\Omega/r$ , здесь  $\Omega$  – атомарный объем, что, в свою очередь, приводит к уменьшению температуры плавления наночастиц за счет уменьшения энергии образования вакансий с уменьшением их размера).

В работе [120]  $T_m(r)$  описывается следующим соотношением:

$$T_m(r) = T_m^{(\infty)} \exp \left[ -(\lambda - 1) / (r/3h - 1) \right], \quad (1.23)$$

где  $h$  – толщина монослоя в макроскопическом кристалле, при  $r = 3h$  для сферической наночастицы практически все атомы будут являться поверхностными,  $\lambda$  – подгоночный параметр, определяемый как отношение квадратов среднеквадратичных смещений атомов на поверхности и в объеме частицы. В литературе также встречается ряд простых эмпирических соотношений для определения размерной зависимости температуры плавления. В частности, отметим работы [122, 123], согласно которым приведенная размерная зависимость для термодинамических характеристик совпадает. Одним из объяснений уменьшения температуры плавления наночастиц может также являться уменьшение среднего значения первого координационного числа, и с

учетом критерия Линдермана оценку температуры плавления наночастиц можно провести на основе следующего соотношения [124]:

$$T_m(Z_1^c) = T_m^{(\infty)} Z_1^c / Z_1^{(\infty)}, \quad (1.24)$$

где  $Z_1^c, Z_1^{(\infty)}$  – средние значения первого координационного числа наночастицы и соответствующей массивной фазы. Кроме того, на основе термодинамического подхода по оценке свободной поверхностной энергии и энергии, отвечающей объемной фазе,  $T_m(N)$  может быть записана в виде [125]:

$$T_m(N) = T_m^{(\infty)} - kN^{-1/3}, \quad (1.25)$$

где  $k$  – некоторая постоянная, а  $N^{-1/3} \sim r^{-1}$ , т.е. данная зависимость является линейной по размеру частицы. Отметим, что соотношения (1.24) и (1.25) являются достаточно грубыми, но могут служить для оценки диапазона изменения температуры плавления при заданных параметрах системы.

## 1.5. Экспериментальные исследования плавления и кристаллизации наночастиц

Впервые влияние размера на температуру плавления было экспериментально обнаружено М. Такаги [116]. В этой работе электронографически изучался фазовый переход жидкость – кристалл в тонких пленках *Pb*, *Sn* и *Bi*. Температура плавления определялась по исчезновению на дифракционной картине рефлексов от кристаллического состояния. За характерный размер принималась средняя толщина пленок. Для пленок *Pb*, *Sn* и *Bi* толщиной примерно 5 нм понижение температуры плавления составляло соответственно 31, 30 и 23 К.

Л.С. Палатник и Ю.Ф. Комник [126] провели изучение температуры плавления тонких конденсированных слоев *Sn* и *Bi*. Гладких и др. [113] электронографически определили понижение температуры плавления малых частиц *Ag*, *Cu*, *Al* и *Ge* в высоком вакууме. Электронографическая методика была применена при изучении плавления тонких пленок *In* в [127]. Температура плавления, определяемая электронографически, связывалась со средним или наиболее вероятным размером частиц в островковой пленке по электронно-микроскопическим снимкам исследованных образцов. В работах [128, 129] плавление маленьких кристаллов изучали в электронном микроскопе с использованием микродифракции. Температура, при которой исчезал последний рефлекс от твердого состояния, принималась за температуру плавления самых больших кристаллов, попадавших в электронный пучок. В перечисленных работах была четко установлена тенденция снижения температуры плавления с уменьшением размера частиц. В пределах точности измерений не было обнаружено существенного различия между экспериментально измеренной размерной зависимостью температуры плавления и теоретической, предсказываемой формулой Томсона. Поэтому экспериментальные данные обрабатывались в приближении линейной зависимости понижения температуры плавления  $\Delta T$  от обратного размера частицы  $R^{-1}$ . Методика непосредственного

визуального наблюдения за изменением электронно-дифракционной картины имеет существенные недостатки. Из-за дисперсии частиц в образце исчезновение рефлексов от кристаллического состояния происходит в некотором температурном интервале, ширина которого увеличивается с уменьшением размеров частиц в островковой пленке. С другой стороны, в островковых пленках с увеличением среднего размера частиц существенно возрастает дисперсия распределения частиц по размерам. Поэтому зависимость температуры плавления частиц от размера, определяемая из экспериментальных данных по визуальным наблюдениям изменения дифракционной картины при нагревании серии островковых металлических пленок, оказывается недостаточно точной.

Чтобы уменьшить неопределенность отнесения температуры плавления частицы к ее размеру по электронографическим измерениям, Вронский [102] провел тщательный и трудоемкий анализ, при котором сопоставлялась массовая доля жидких и кристаллических частиц в островковой пленке с интенсивностью рефлексов кристаллического состояния электронно-дифракционной картины. Для отнесения температуры плавления частицы к определенному радиусу было найдено распределение частиц по размерам с помощью электронно-микроскопических измерений. Было обнаружено, что зависимость понижения температуры плавления малых частиц  $Pb$  от кривизны поверхности (от  $R^{-1}$ ) заметно отличается от линейной и не описывается ни одной из имевшихся теорий. Для объяснения полученных результатов в [102] высказано предположение, что на поверхности кристаллической частицы вблизи температуры плавления существует жидкий слой конечной толщины. Наблюдаемая температура плавления соответствует плавлению кристаллического ядра, окруженного жидкой «шубой». Параметр  $\delta$ , использованный в (1.21), может быть интерпретирован как толщина жидкой «шубы», его величина, найденная из обработки экспериментальных данных, оказалась равной 3 нм. Образование жидкой пленки расплава на поверхности органических кристаллов и льда вблизи тройной точки отмечено в [130-132]. Но для металлических монокристаллов прямое экспериментальное изучение поверхностного плавления с помощью дифракции

медленных электронов [133] показало отсутствие жидкого слоя на плоскостях с низкими индексами Миллера даже вблизи температуры плавления массивного образца.

Близкая к [126] экспериментальная методика была применена Кумбзом [103] при изучении плавления малых частиц *Pb* и *In*. В этой работе был подтвержден вывод о том, что зависимость понижения температуры плавления малых частиц от кривизны поверхности отличается от линейной. В работе [134] исследовано понижение температуры плавления тонких пленок *Bi* на различных подложках. Плавление регистрировалось по изменению электрического сопротивления пленок. Отмечено влияние межфазной энергии пленка – подложка на температуру плавления. По изменению электросопротивления были получены сведения о плавлении тонких пленок *Ga*, сконденсированных на подложку при температуре жидкого *He* [135]. В работе [136] выдвинуто предположение, что отклонение экспериментально наблюдаемой зависимости  $\Delta T(R^{-1})$  от линейной обусловлено возрастанием поверхностной энергии жидкость – кристалл при понижении температуры.

В работе [137] температура плавления малых частиц *Au* в электронном микроскопе регистрировалась по резкому изменению скорости испарения в точке плавления. Этот метод применим для тех веществ, у которых достаточно велико давление насыщенного пара вблизи температуры плавления (порядка мПа). Полученные результаты объясняются автором в рамках модели жидкой «шубы». Толщина для частиц *Au*, согласно [137], составляет 2,2 нм. Электронно-микроскопическое изучение плавления малых частиц *Pb* и *Bi* проведено в [138,139].

Плодотворным в экспериментальном изучении фазового перехода жидкость – кристалл в малых частицах было использование метода темнопольной электронной микроскопии, который позволяет различать жидкое и твердое состояния отдельной частицы и поэтому исключает неопределенность в нахождении размерной зависимости температуры плавления. Данный метод был впервые применен Ждановым и Верцнером [140] для изучения кристаллизации

переохлажденных капелек *Hg*. Берман и Керзон [141] этим же методом исследовали плавление малых частиц *In*. Главная трудность метода связана с измерением температуры из-за нагрева электронным пучком, так как плотность тока электронного пучка через образец при получении темнопольного изображения, как правило, гораздо выше, чем в обычных электронографических измерениях. Указанная трудность была преодолена в работах Жданова [106,107,142], в которых изучалось плавление и кристаллизация малых металлических частиц *Sn*, *Hg* и *In*. Островковые пленки нагревались электронным пучком, одновременно создающим изображение. Достоинством такого метода является малая инерционность. Были выбраны условия облучения, при которых повышение температуры линейно связано с током пучка. При интерпретации экспериментальных результатов по плавлению малых частиц автор руководствуется представлением о поверхностном плавлении и существовании стационарного жидкого слоя, окружающего частицу, на начальной стадии плавления.

В работах [119, 143, 144] для изучения плавления малых частиц легкоплавких металлов – *Sn*, *Bi*, *In* и *Pb* – была использована методика [144]. Нелинейный характер зависимости понижения температуры плавления от кривизны поверхности частицы авторы объясняют влиянием флуктуации на фазовое состояние кристаллических частиц.

Электронно-микроскопические и электронографические исследования плавления малых частиц показывают, что наблюдаемое понижение температуры плавления с уменьшением радиуса кривизны поверхности частицы значительно больше, чем это предполагается в соответствии с формулой Томсона. Экспериментально установлено, что понижение температуры плавления нелинейно зависит от кривизны поверхности частицы  $R^{-1}$ . Такая зависимость  $\Delta T(R^{-1})$  наблюдается для всех исследованных металлов и должна носить общий характер. Представление о флуктуационном плавлении малых частиц приводит к такому же, как и (1.19), виду формулы для размерной зависимости температуры плавления, но дает другое объяснение происхождения поправки к радиусу

частицы в формуле Томсона. Важным параметром всех феноменологических моделей плавления малых частиц является поверхностное натяжение границы кристалл – жидкость, которое непосредственно не измеряется. Сведения о его величине можно получить из опытов по кристаллизации переохлажденных жидкостей, если достигнуты условия гомогенной нуклеации. Несовпадение данных разных авторов при исследовании кинетики кристаллизации переохлажденных металлов на каплях диаметром 10 – 100 мкм заставляет относиться к полученным значениям поверхностного натяжения с осторожностью. В такой ситуации большой интерес представляют работы по экспериментальному исследованию кристаллизации капелек размером 1 – 10 нм в островковых пленках. Островковые металлические пленки – удобный объект для поиска условий гомогенной нуклеации в переохлажденных металлах, поскольку чем меньше размер капли, тем меньше вероятность обнаружить в ее объеме активную примесь. Хотя инициировать зарождение кристаллов даже в очень маленьких капельках могут окислы на поверхности и подложка, все же для химически малоактивных металлов на аморфной подложке можно ожидать гомогенного зарождения в островковых пленках.

Единственными современными, достаточно хорошо и достоверно описанными можно считать экспериментальные данные, опубликованные в [145], согласно которым на примере частиц свинца исследовались размерные зависимости как температуры плавления, так и температуры кристаллизации. В соответствии с результатами этой работы, полученными на основе метода электронографии, как температура плавления, так и температура кристаллизации уменьшаются с уменьшением размера частиц, причем, как и следовало ожидать, температура кристаллизации меньше температуры плавления, т.е. наблюдается гистерезис плавления и кристаллизации наночастиц. Интересно, что кривые плавления и кристаллизации сливаются при радиусе частиц около 2 нм. Несмотря на возможную грубую оценку данной величины, по порядку величины это значение близко и лишь в 2 раза превышает величину, предсказанную ранее В.П. Скриповым и В.П. Ковердой. При этом экспериментальные исследования не

предсказывают в области исследуемых размеров слияния кривых плавления и кристаллизации, т.е. петля гистерезиса не замыкается. В дальнейшем при проверке гипотез, изложенных в [145], сотрудники кафедры теоретической физике Тверского государственного университета (в настоящее время кафедры общей физики) в [146] использовали аналогичный по методологии подход при анализе калорических кривых плавления и кристаллизации нанокластера никеля. Полученные результаты показали, что имеют место вполне выраженные изломы, отвечающие соответствующим фазовым переходам первого рода, причем плавление и кристаллизация происходят в некотором температурном интервале, в результате чего кривые нагрева и охлаждения выглядят как петля гистерезиса в форме ромба. Петля гистерезиса аналогичной формы наблюдалась в компьютерных экспериментах на нанокластерах свинца [147]. Поскольку плавление и кристаллизация кластеров происходят в некотором температурном интервале, для нанокластеров никеля и свинца целесообразно ввести в рассмотрение температуры начала и завершения плавления, а также температуры начала завершения кристаллизации. Данный подход, по-видимому, впервые был предложен в [145]. При этом важно отметить, и об этом будет сказано в дальнейшем, что диапазон температур начала и завершения плавления/кристаллизации может быть достаточно заметным, а может составлять лишь 1–3 К, в частности, авторы [146] наблюдали данный эффект для нанокластеров золота, что тоже требует дополнительного исследования.

В последнее время интенсивно развиваются также другие методы, например сканирующей нанокалориметрии [148], рентгеновской дифрактометрии и микроскопии [149], оптические методы [150], которые позволяли исследовать термодинамические характеристики (в том числе температуру плавления и теплоту плавления) нанокластеров в диапазоне размеров до атомов. Все большее число исследователей в качестве альтернативы натурному эксперименту, который в области наноразмеров финансово затратный и также имеет ряд технологических препятствий, выбирают проведение компьютерного эксперимента. К какой-то мере классическими и достаточно подробными можно считать обзоры



экспериментов по исследованию температуры плавления нанокластеров [151, 152]. Важно помнить, что проблема оценки температуры плавления наночастиц связана с возможностью их технологического использования как в наноэлектронике, так и при разработке новых материалов, включая композиционные наноматериалы, поскольку в области предельно малых размеров (1-2 нм) нанокластеры металлов могут терять кристаллическую структуру уже при температурах, существенно ниже макроскопической температуры плавления [151, 153].

Кроме того, важным и интересным аспектом плавления наночастиц является зависимость температуры плавления от материала подложки, на которую они осаждены. При этом в ряде пионерских работ по исследованию температуры плавления наночастиц металлов [102, 103, 126, 133] было отмечено, что температуры плавления частиц одинакового размера, находящихся на разных подложках, практически совпадают (что с учетом анализа характера межмолекулярного взаимодействия, оценок межфазного натяжения, параметров смачивания к настоящему времени выглядит, по меньшей мере, странно), однако в дальнейшем исследователи теоретически [154-156], используя молекулярно-динамическое моделирование [157], а также экспериментально [158-160] установили, что подложки оказывают заметное влияние на значение температуры плавления. Вероятно, определяющая роль в таком эффекте может быть связана с тем, что энергия взаимодействия образца с материалом подложки может существенно различаться [161].

Таким образом, имеющиеся экспериментальные данные, включая эксперименты, проведенные в последнее десятилетие, показывают, что для нанокластеров металлов характерной зависимостью температуры плавления является ее понижение с уменьшением их размера. При этом установлено, что температура плавления нанокластеров может существенно зависеть от материала подложки, т.е. от характера и природы сил взаимодействия кластеров с подложкой (подробное обсуждение нашего теоретического подхода к оценке влияния подложки на температуру плавления наночастиц металлов представлено

в п. 4.5). Другой важной термодинамической величиной, определяющей в том числе возможность технологического использования нанокластеров, является теплота плавления с учетом ее размерной зависимости от радиуса нанокластера. Авторы работы [162], используя сканирующую нанокалориметрию в сочетании с высокоразрешающей растровой электронной микроскопией, определили зависимость скрытой теплоты плавления  $H(r)$  от размера наночастиц  $Sn$ , получаемых конденсацией на инертную  $SnN$  подложку. Установлено, что для наночастиц  $Sn$  размером 5 нм величина  $H$  составляет не более 20% от значения для массивных образцов (см. рис. 5). По данным нанокалориметрических измерений, толщина жидкого слоя порядка 1,6 нм, а по результатам электронномикроскопических наблюдений момента плавления – 1,8 нм.

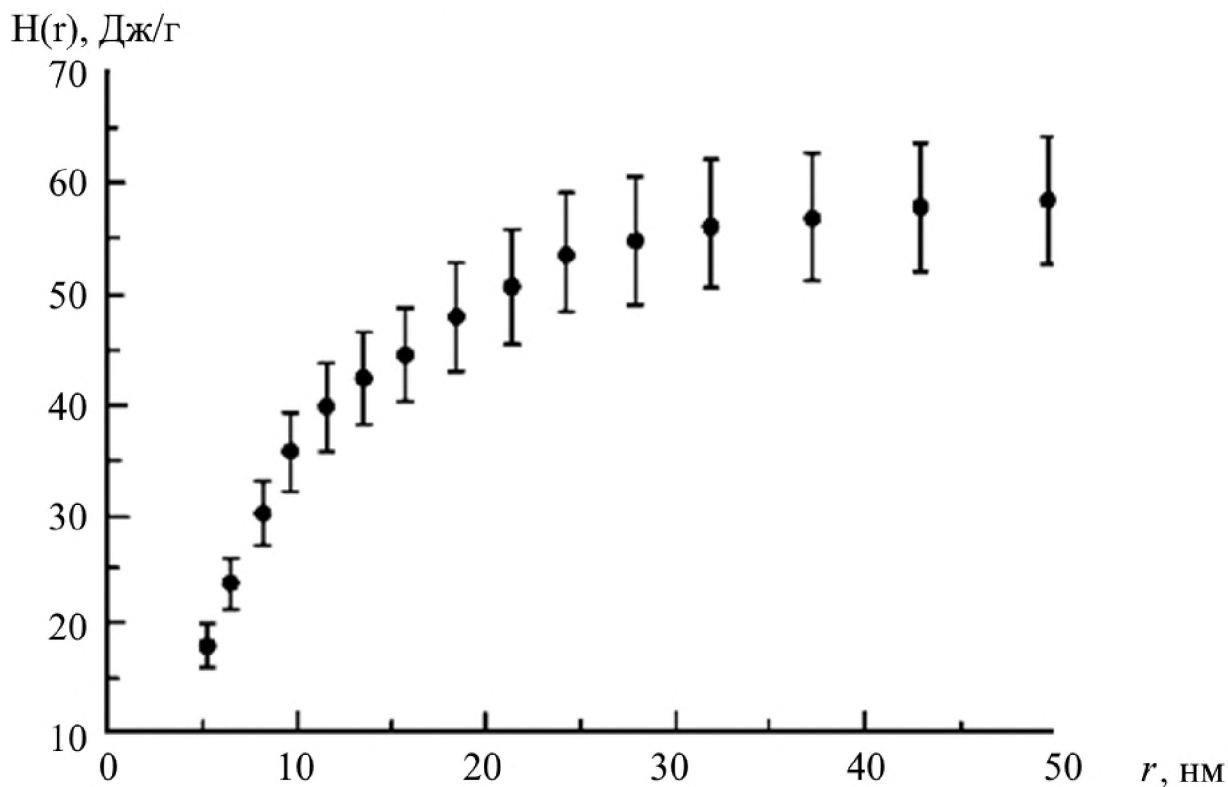


Рис. 5. Зависимость скрытой теплоты плавления от размера наночастиц олова (по данным нанокалориметрических измерений).

Уменьшение теплоты плавления для наночастиц олова наблюдалось с использованием микрокалориметрии в [80] при одновременном понижении температуры плавления. В работе [163] понижение температуры плавления

наночастиц олова регистрировалось при помощи дифракции рентгеновских лучей. В более поздней работе [164] тем же методом измерена размерная зависимость скрытой теплоты плавления  $H$  для наночастиц  $In$  (размер 1 – 10 нм), конденсированных на подложку  $SnN$ . Получено, что величина  $H$  уменьшается от 30 Дж/г для частиц радиусом 10 нм до 10 Дж/г при размерах порядка 1,5 нм. Характерно, что зависимость  $H(r)$ , равно как и зависимость  $T_m(r)$ , близка к линейной в координатах  $H - 1/r$ . Достаточно близкая к линейной зависимость для теплоты плавления для наночастиц олова была получена экспериментально методом дифференциальной сканирующей калориметрии в [165].

При этом в ряде работ [122, 123] предлагается использовать для оценки размерных зависимостей термодинамических характеристик приведенное эмпирическое соотношение:

$$\frac{\Delta T_m}{T_m^{(\infty)}} = \frac{\Delta H_m}{H_m^{(\infty)}} = \frac{\Delta(1/C_m)}{1/C_m^{(\infty)}} = \frac{\Delta E_c}{E_c^{(\infty)}} = \dots, \quad (1.26)$$

где  $\Delta T_m, \Delta H_m, \Delta(1/C_m), \Delta E_c$  – отклонение температуры плавления, теплоты плавления, теплоемкости и энергии когезии нанокластера от соответствующей макроскопической величины. Аналогичная гипотеза подобия размерных зависимостей некоторого физического свойства  $A(r)$  твердого тела от его размера предложена в [166, 167] и может быть записана в виде

$$A(r) = A_0(1 - d/r), \quad (1.27)$$

где  $A_0$  – физическое свойство массивного образца,  $d = 2\sigma\nu/RT$  – размерный параметр (определяет толщину поверхностного слоя),  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\nu$  – молярный объем,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура. Формула (1.27) выполняется при  $r > d$ . В противном случае нужно использовать выражение

$$A(r) = A_0(1 - d/[r + d]). \quad (1.28)$$

На практике, однако, достаточно использовать соотношение (1.27).

## 1.6. Заключение

На основании представленного выше анализа литературы можно сделать следующие выводы:

- принимая во внимание существенный прогресс в изучении свойств наноразмерных объектов, в том числе в области исследования поведения термодинамических и структурных характеристик в процессе фазового перехода 1 рода – плавление – кристаллизация, необходимо отметить, что при этом требуется дополнительное обоснование правомерности распространения на нанообъекты понятий и концепций макроскопической термодинамики;
- необходимо изучать и описывать выявляемые специфические особенности поведения термодинамических и структурных характеристик наночастиц в процессе фазового перехода 1 рода по сравнению с соответствующими фазовыми переходами 1 рода в макроскопических системах;
- существующие результаты моделирования плавления и кристаллизации металлических наночастиц в абсолютном большинстве связаны с использованием метода молекулярной динамики (к таким исследовательским группам в России можно отнести проф. В.М. Самсонова и сотрудников кафедры общей физики Тверского государственного университета, проф. Ю.Я. Гафнера и сотрудников Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова, Д.К. Белашенко и сотрудников НИТУ «МИСиС», М.Д. Старостенкова и сотрудников Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова и ряд других исследователей), в связи с чем использование альтернативного метода моделирования с целью верификации результатов, на наш взгляд, является вполне логичным и позволяет выявить возможные артефакты, полученные авторами при использовании метода молекулярной динамики, или, наоборот, некие специфические свойства, которые по ряду причин, в том числе с учетом запрограммированного алгоритма моделирования, не обнаруживаются при использовании метода молекулярной динамики;

- несмотря на имеющиеся теоретические работы, работы по моделированию, а также достаточно современные экспериментальные данные по плавлению наночастиц, практически отсутствуют работы, посвященные кристаллизации наночастиц, в том числе обосновывающие относительное поведение размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации. Кроме того, авторы, как правило, одновременно не проводят комплексный анализ поведения термодинамических и структурных характеристик наночастиц (температура плавления, температура кристаллизации, теплота плавления, теплота кристаллизации, теплоемкость, удельная избыточная поверхностная энергия, первое координационное число, локальная плотность и ее температурная зависимость, структурная эволюция в процессе плавления и кристаллизации и др.) при фазовом переходе 1 рода (плавление – кристаллизация).

## **Глава 2. О методике проведения компьютерного эксперимента по моделированию термодинамических и структурных характеристик нанокластеров металлов методом Монте-Карло**

### **2.1. О применении потенциала Гупта для описания межмолекулярного взаимодействия в металлических системах**

В последние годы достигнут значительный прогресс как в теории, так и в развитии соответствующих численных алгоритмов в физике конденсированных сред. Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования фазового перехода кристалл – расплав, является применение метода Монте-Карло (МК) с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, как правило относящимся к массивной фазе.

При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, в частности для определения термодинамических характеристик, необходимо использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. К настоящему времени выполнено достаточно большое число работ посвященных решению задачи восстановления металлического потенциала [76, 81, 92]. Обычно для этого используются экспериментальные данные по энергии когезии атомов. В настоящее время в расчетах свойств металлических нанокластеров наиболее часто используется потенциал Гупта и его модификации [62, 81, 89, 92, 168]. Подобно другим металлическим потенциалам, потенциал Гупта восстановлен в рамках теории функционала плотности по энергии когезии атомов металлического тела и описывает взаимодействие в терминах локальной электронной плотности. Отметим также, что в силу нелинейности и многочастичности потенциала Гупта проведение прямых вычислений с его использованием требует слишком больших затрат машинного времени.

Для построения атомистической модели наночастиц диаметра  $D$  был использован следующий алгоритм:

- сначала строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с заданной длиной ребра элементарной ячейки и углом между ребрами  $90^\circ$ ;
- далее выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра  $D$ .

Такой алгоритм неизбежно приводит к появлению огранки наночастиц, в частности, можно привести пример, когда наблюдаемые наночастицы золота также обладают огранкой [169].

Значение полной потенциальной энергии наночастиц, содержащей  $N$  атомов металла в случае использования потенциала Гупта, дается выражением:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i, U_i = \sum_{j=1, i \neq j}^N A \exp(-p(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1)) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^N \zeta^2 \exp(-2 \cdot q(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1))}. \quad (2.1)$$

Как и любой эмпирический потенциал, потенциал Гупта получен путем обработки экспериментальных данных с приведением к удобной математической форме записи. Первый член формулы (2.1) является парным потенциалом отталкивания (описывается суммой Борна – Майера ион-ионного отталкивания, полученного из приращения кинетической энергии электронов проводимости, ограниченных двумя приближающимися ионами [168]), второе слагаемое – потенциалом притяжения. Как видно из (2.1), именно второе слагаемое обуславливает неаддитивность потенциала. Отметим, что вклад, отвечающий притяжению, представляет собой энергию, пропорциональную второму моменту электронной плотности. Это слагаемое квантового происхождения, включающее как раз многочастичное суммирование. В формуле (2.1)  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$  в кластере, параметр  $A$  – экспериментальное значение энергии когезии,  $r_0$  – параметр кристаллической решётки,  $p, q$  – значения упругих постоянных кристаллической структуры при  $T = 0$  К, относящиеся к массивному образцу. Для атомов золота, меди, алюминия и кобальта параметры потенциала взяты из [81] (см. Таблицу 1). Отметим также короткодействующий характер потенциала Гупта, данное свойство, в том числе, может обуславливать

специфическое поведение размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик, рассмотренных в главе 3. Взаимодействие потенциалов двух наночастиц на коротких дистанциях определяется вкладами атомов, принадлежащих только «контактной зоне». Таким образом, в частности, в [170] для описания взаимодействия получено парное выражение для аппроксимации потенциала Гупта:

$$U(\Delta r) = M(M - 1)g \exp\left(-P \frac{\Delta r}{r_0}\right) - M \sqrt{(M - 1)\zeta^2 \exp\left(-Q \frac{\Delta r}{r_0}\right)}, \quad (2.2)$$

где  $M$  – среднее число атомов, принадлежащих контактной зоне,  $\Delta r$  – расстояние между двумя ближайшими точками, лежащими на поверхности двух наночастиц.

Таблица 1. Параметры потенциала Гупта.

Металл	$A$ , эВ	$\zeta$ , эВ	$p$	$q$	$r_0$ , Å
<i>Au</i>	0,2061	1,7900	10,229	4,0360	2,8840
<i>Cu</i>	0,0855	1,2240	10,960	2,2780	2,5560
<i>Al</i>	0,1221	1,3160	8,6120	2,5160	2,8637
<i>Co</i>	0,0950	1,4880	11,604	2,2860	2,4970



## 2.2. Об алгоритме компьютерной программы для моделирования термодинамических и структурных характеристик при фазовом переходе первого рода для ГЦК нанокластеров металлов

В рамках данной работы проведено сравнительное исследование плавления и кристаллизации нанокластеров, содержащих от  $N$  атомов. Для моделирования эволюции нанокластеров при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее (в частности, в [62, 63, 65, 66] и построенная на основе алгоритма Метрополиса [71]).

Изложим кратко основные детали построения случайных конфигураций наночастиц. В каноническом ансамбле случайное смещение выбранного случайным образом  $i$ -го атома, из некоторого «старого» положения  $\mathbf{O}$  в «новое»  $\mathbf{N}$ , определяется вероятностью перехода

$$\mathcal{P}(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min \{1, \exp(\Delta U / k_B T)\}, \quad (2.3)$$

где  $\Delta U$  – разность полных энергий (2.1), соответствующих двум положениям  $\mathbf{O}$  и  $\mathbf{N}$ . Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись. Поскольку нас интересовало поведение только одной наночастицы, размер ребра ячейки моделирования  $L$  выбирался значительно большим по отношению к размеру изучаемой частицы ( $D/L=10$ ). Для каждого выбранного набора параметров расчета было выполнено как минимум  $10^5$  МК – макрошагов расчетной схемы (отнесенных на каждый силовой центр) для плавления и  $10^6$  МК – макрошагов при кристаллизации, после того как система переходила в равновесное состояние. Переход в равновесное состояние определялся по стабилизации полной энергии системы (2.1). Чтобы исключить влияние начального состояния на конечный результат для каждого набора параметров проводилась серия расчетов с последующим усреднением результатов.

Все результаты, изложенные в данной работе, получены с применением разработанной нами компьютерной программы для компьютерного МК-моделирования нанокластеров, начальная конфигурация представляет собой:

- 1) «идеальный» нанокластер кристаллической решетки выбранного типа;

- 2) нанокластер, содержащий объемные и поверхностные дефекты (вакансии), в кристаллической решетке выбранного типа;
- 3) пару нанокластеров, имеющих кристаллическую решетку выбранного типа, с заданным начальным взаимным расположением, включая ориентацию кристаллографических осей;
- 4) систему сложной конфигурации, в частности, для моделирования наноконтактов, наносплавов и т.д.

Эта программа была доработана и усовершенствована на базе программы, разработанной ранее П.В. Комаровым, в частности, для проведения исследований, описанных в докторской диссертации [170]. Нами была поставлена задача разработать более универсальный вариант алгоритма и программы, позволяющий выполнить задачи исследования, поставленные в данной диссертационной работе. С учетом этого была создана программа, имеющая блочную структуру и допускающая возможность ее модернизации, позволяющая не только провести моделирование выбранной системы, но и осуществить первичную обработку результатов.

Блок-схема алгоритма представлена на рис. 6. Расчет производится в три этапа. На первом этапе строится начальная конфигурация исследующей системы. Второй этап отвечает непосредственно моделированию эволюции. На третьем этапе выполняется обработка полученных результатов.

Начальная конфигурация объекта строится следующим образом. Пользователь задает геометрические параметры области моделирования, выбирает тип атомов наночастицы, их температуры, а также параметры потенциала взаимодействия (см. подробнее п. 2.3).

После запуска программы производится уравнивание системы при заданных исходных условиях и непосредственно процесс моделирования, после чего происходит изменение температуры системы с заданным расчетным шагом. Каждый этап моделирования сопровождается сохранением параметров системы: потенциальной части внутренней энергии, координат атомов и т.д., что в дальнейшем позволяет анализировать результаты моделирования. При этом

программа подготавливает файлы, которые могут быть в дальнейшем обработаны с использованием ряда вспомогательных программ (см. п. 2.3). Отметим также, что, как правило, фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. по зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии  $U(T)$  системы наночастица – пар. Подробнее вопрос об идентификации фазового перехода первого рода в нанокластерах металлов изложен в п. 2.4 настоящей диссертации.

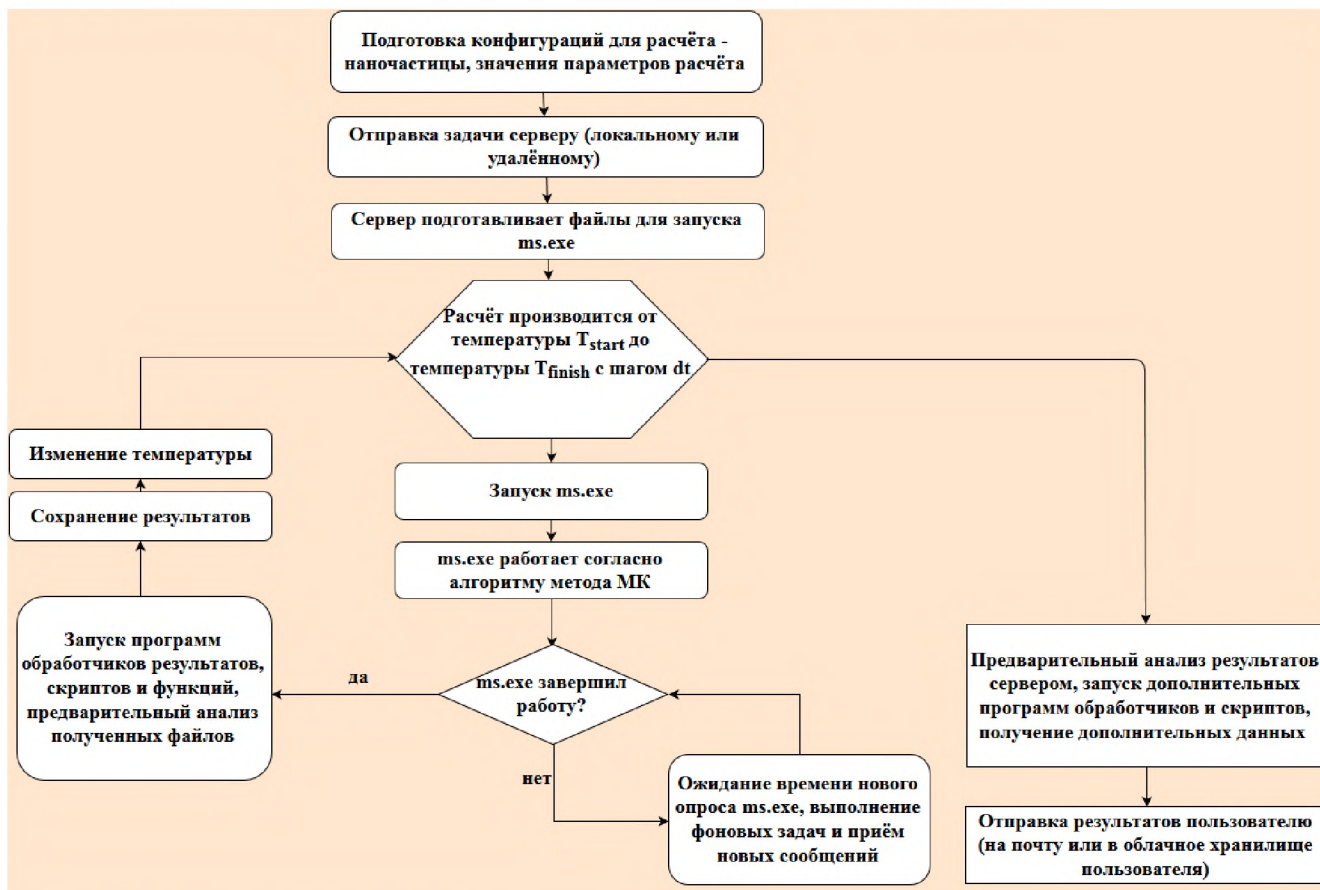


Рис. 6. Блок-схема реализации алгоритма МК – моделирования.

## 2.3 Вспомогательные программы для проведения процедуры моделирования

X-Shell – программа – оболочка, которая позволяет упростить запуск расчёта различных вычислительных движков. В частности, в этом приложении будут приведены примеры запуска на движке metalsystem v.2.4 (далее – ms), разработанном сотрудником кафедры общей физики, д. ф.-м. н. П.В. Комаровым и апробированном в [170]. Этот движок позволяет производить расчёты от простых одиночных нанокластеров до комплексных систем методом Монте-Карло. Прямая работа с этим движком является довольно сложным занятием, поэтому для него были написаны различные программы-оболочки, последними из которых являются связки X-Shell v.1.4 (client) и XS Server v.1.1 (server) (далее – X-Shell) (см. рис. 7), которые взаимодействуют друг с другом посредством клиент-серверной технологии (разработано лично автором данной работы). Клиент-серверная технология позволяет запускать расчёты на удалённом сервере. Кроме того, достоинством программы является возможность расширения её функционала посредством написания плагинов на любом языке среды .NET. Минимальными требованиями работы X-Shell является наличие ОС Windows XP и .NET Framework 4.0.

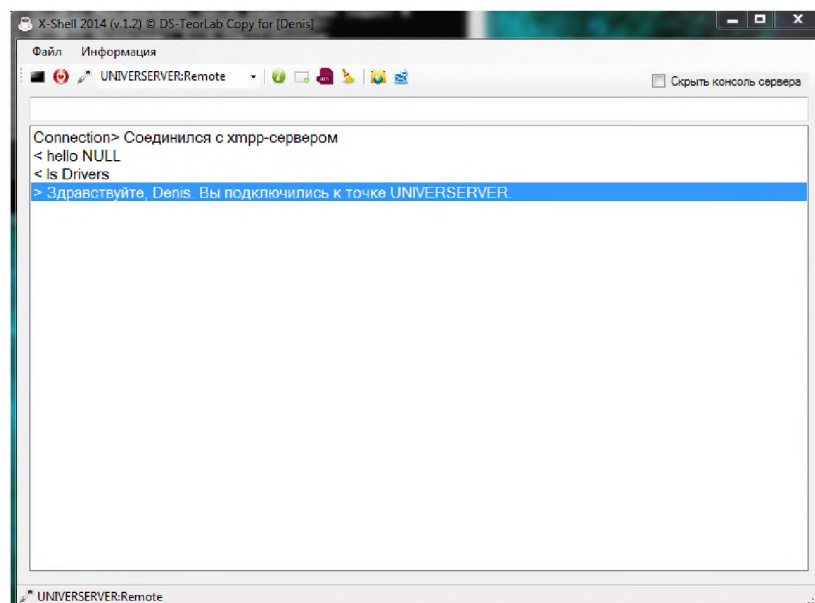


Рис. 7. Рабочий запуск клиента X-Shell.

После запуска X-Shell с ним можно взаимодействовать посредством различных команд. Например, команда `#ms` запустит расчёт одного нанокластера  $Au_{55}$  в диапазоне температур от 1 кТ до 5 кТ с шагом 0,1 кТ (1 кТ = 293,15 К), с полным количеством МК – шагов, равным 60 000, из которых 50 000 идёт на уравнивание системы. Изменять эти параметры можно посредством задания параметров после команды `#ms`. Однако ручное задание параметров является довольно утомительным занятием, поэтому можно воспользоваться плагином `ms.dll` для задания параметров в графическом пользовательском интерфейсе. Делается это с помощью кнопки «Добавить новую задачу», после чего откроется следующее окно (см. рис. 8).

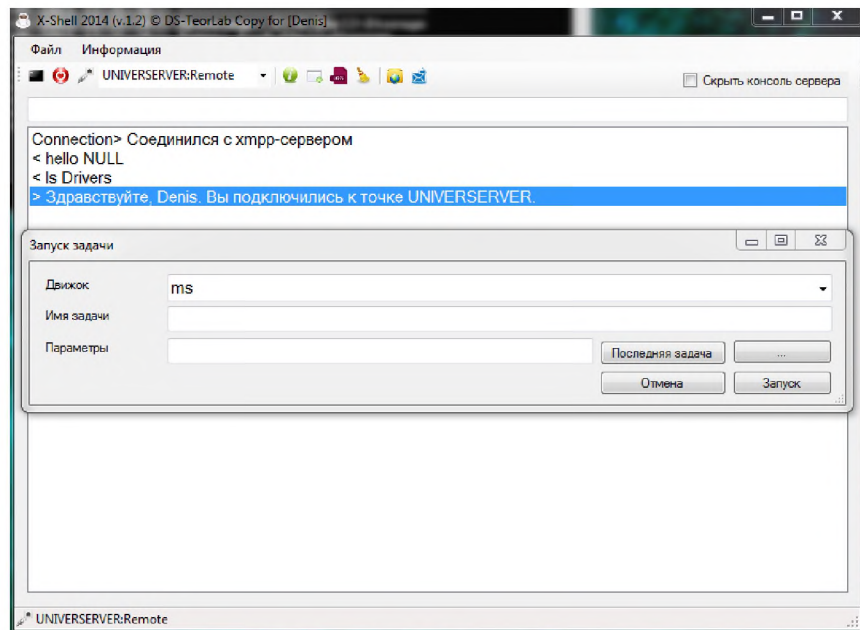


Рис. 8. Задание параметров задачи.

После выбора движка «ms» нажимаем кнопку «...», после чего откроется окно, в котором можно визуальнo настроить параметры запуска задачи (см. рис. 9). Свойства кластеров можно отредактировать в соответствующем окне (см. рис. 10). После выполнения редактирования параметров задачи, её можно отправить на расчёт. Для этого нажимаем кнопку «ОК» и переходим обратно к окну «Запуск задачи» (см. рис. 11). Видно, что поля «Имя задачи» и «Параметры задачи» автоматически заполнились.



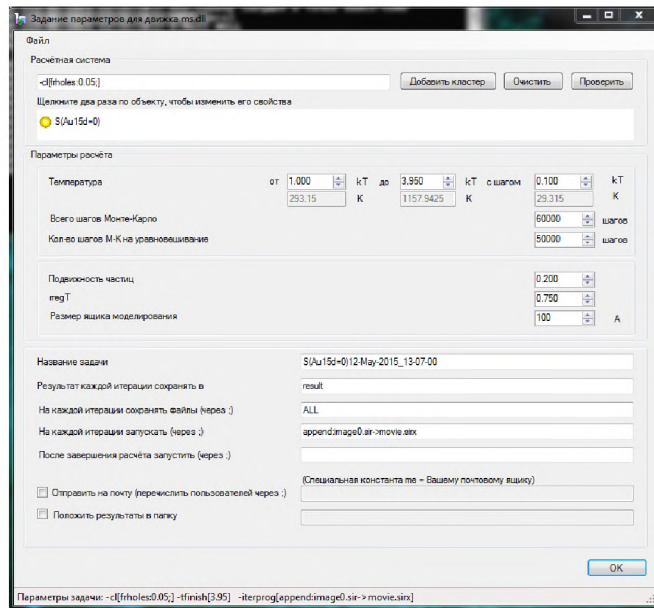


Рис. 9. Редактирование свойств запуска движка ms.

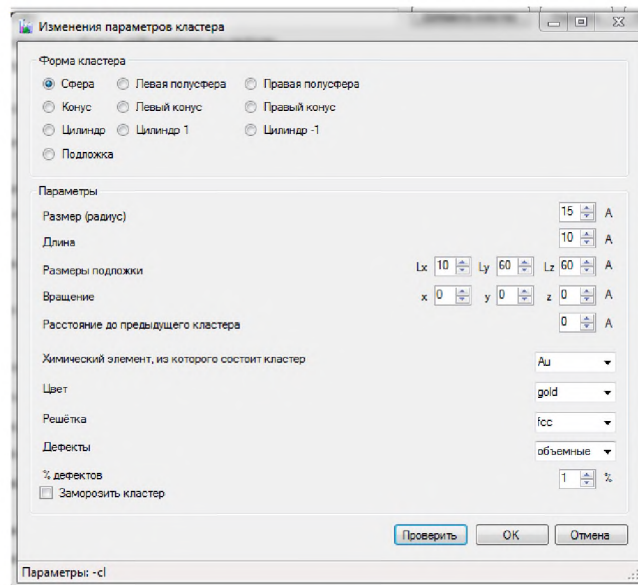


Рис. 10. Редактирование свойств кластеров.

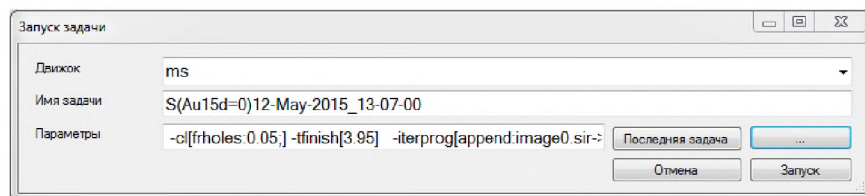


Рис. 11. Задача готова к запуску.

После этого нажимаем кнопку «Запуск» (предварительно вручную можно поменять параметры задачи и её имя). Результат этого показан на рис. 12.

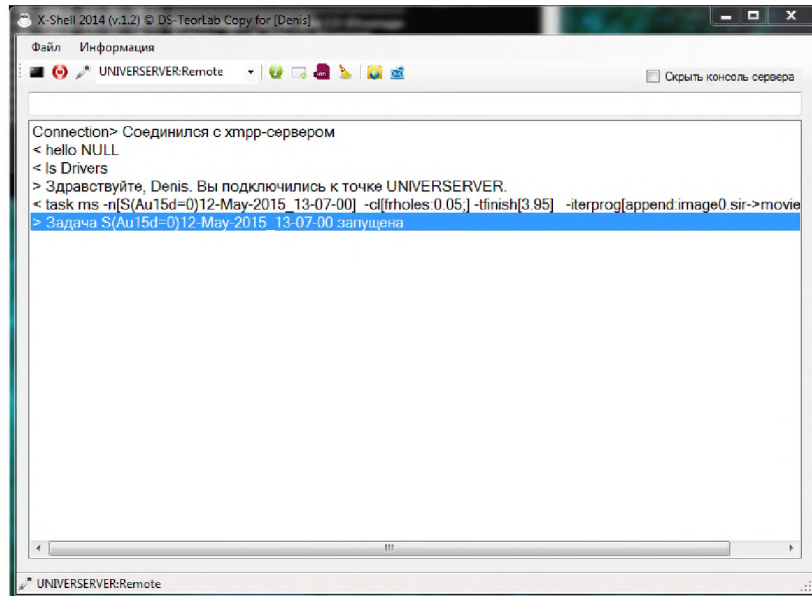


Рис. 12. Результат запуска задачи.

Посмотреть ход выполнения задач и завершить их можно в окне «Информация о задачах» (см. рис. 13).

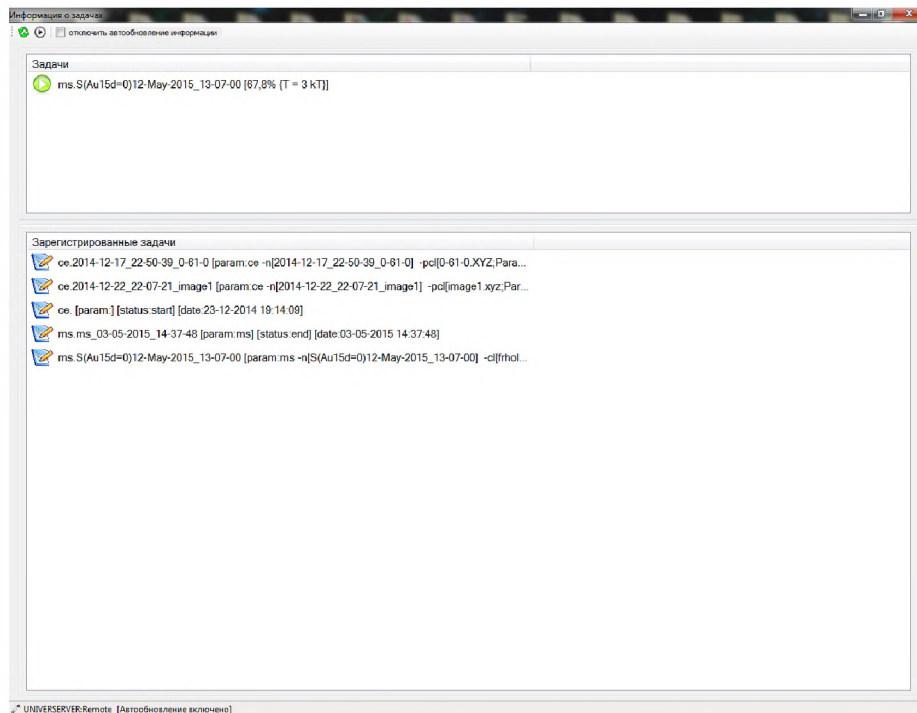


Рис. 13. Окно «Информация о задачах».

Далее будут рассмотрены два конкретных примера запуска различных наносистем.

## Пример 1. Запуск расчёта нанокластеров, содержащих поверхностные и объёмные дефекты

Шаг 1. Открываем окно для задания параметров нанокластеров.

Шаг 2. Выбираем объект (выделено красным, см. рис. 14).

Шаг 3. Устанавливаем соответствующие свойства для дефектов нанокластера (выделено красным, см. рис. 15).

Шаг 4. Нажимаем кнопку «Проверить», чтобы посмотреть какой объект получился (см. рис. 16).

Шаг 5. Посылаем задачу для обработки на сервер.

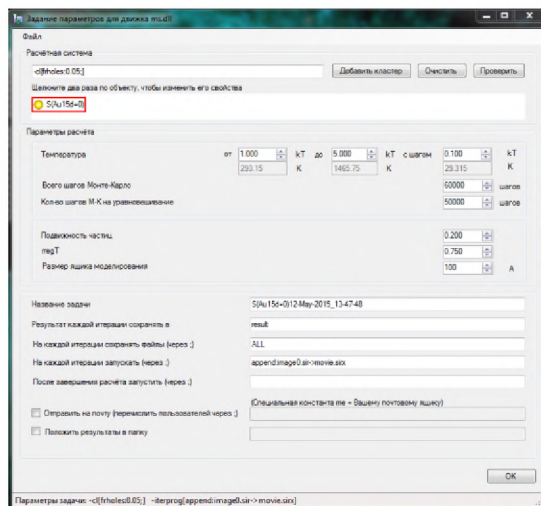


Рис. 14. В красном прямоугольнике объект, который хотим редактировать.

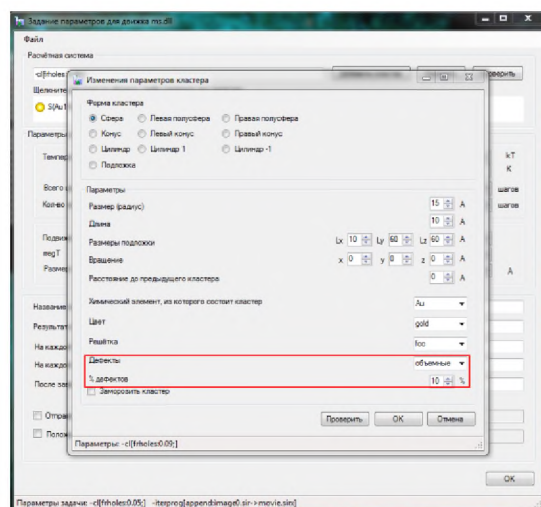


Рис. 15. В красном прямоугольнике свойства, отвечающие дефектам кластера.



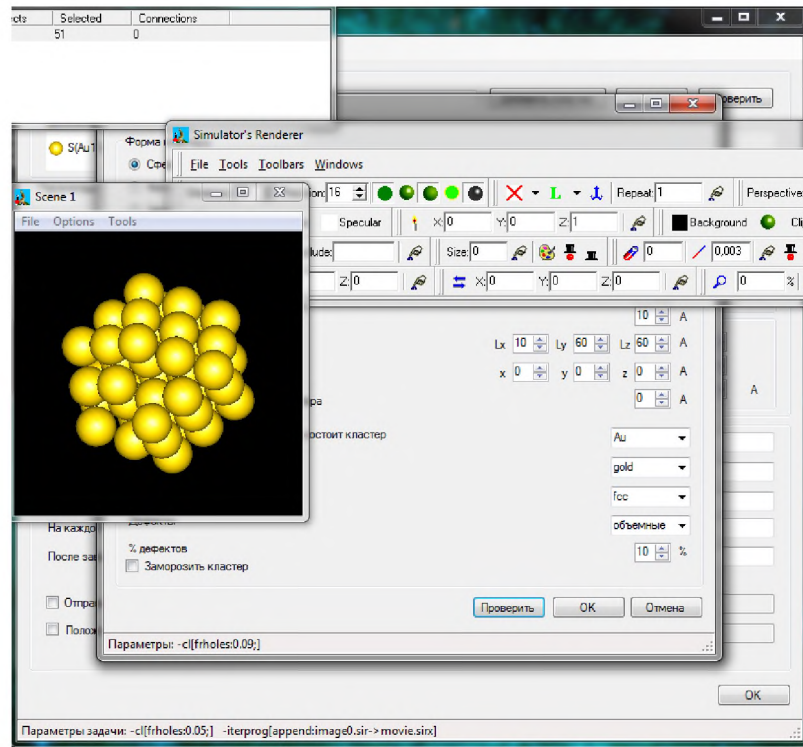


Рис. 16. Результат проверки нанокластера – откроется визуализатор, в котором можно его посмотреть.

## Пример 2. Запуск расчёта нанокластеров с помощью командной строки

Следует отметить, что для запуска массовых расчётов удобнее всё же пользоваться командной строкой, в то время как создавать какие-то новые наносистемы удобнее в редакторе. Поэтому после создания наносистемы можно сохранить автоматически сгенерированные параметры, а затем вручную их заменять. Для этого рассмотрим следующую команду:

```
#ms -cl[sigma:15;frholes:0.15;typeh:v] -tstart[1.0] -tfinish[4.5] -
iterprog[append:image0.sir->movie.sirx] -em
-put[Volume15]
```

Разберём её подробнее:

- #ms – запустить движок ms (# - краткая форма команды task, команда task запускает соответствующий dll-файл);
- -cl[sigma:15;frholes:0.15;typeh:v] – параметр -cl (кластер), в квадратных скобках описываются его свойства, по умолчанию, если не заданы свойства, задаётся кластер  $Au_{55}$ . В квадратных скобках описаны его свойства, разделенные ;  
sigma:15 – размер нанокластера 15 Å;

frholes:0.15 – доля дефектов 15%;

typeh:v – тип дефектов (v – объёмные, s – поверхностные);

- -tstart[1.0] – стартовая температура (1 kT);
- -tfinish[4.5] – конечная температура (4.5 kT);

После набора соответствующей команды отправляем её для обработки на сервер.

### **Пример 3. Запуск расчёта системы наноконтакта**

Шаг 1. Открываем окно для задания параметров нанокластеров.

Шаг 2. Выбираем объект (выделено красным, см. рис. 14).

Шаг 3. Задаем параметры первой дорожки шины. Дорожка шины будет представлять собой подложку (плоскость) с которой непосредственно взаимодействует наноконтакт (см. рис. 17). Необходимо задать длину, ширину и высоту будущей шины, они задаются в графе «Размеры подложки». Также стоит заморозить атомы, чтобы при плавлении шина не превратилась в сферу. Далее нажать кнопку «ОК» или «Проверить», если нужно убедиться, что кластер строится нужным образом.

Шаг 4. Добавляем новый кластер, нажав на кнопку «Добавить кластер» в окне задания параметров для движка ms.dll (см. рис. 18).

Шаг 5. Строим наноконтакт. Его форма может быть различной, в данном примере выбран цилиндр. Параметры цилиндра задаются в строчках «Размер (радиус)» и «Длина» (выделено красным, см. рис. 19). Указываем расстояние до предыдущего объекта, т.е. до нашей подложки, в соответствующей строке. Изменяем цвет кластера, дабы не спутать атомы наноконтакта и шин. Нажимаем «ОК».

Шаг 6. Добавляем новый кластер, который будет представлять собой подложку, аналогичную первой (см. рис. 19), однако следует выставить параметр «Расстояние до предыдущего объекта». Нажимаем «ОК».

Шаг 7. Проверка системы (см. рис. 20).

Также для изменения ориентации решетки кластеров можно использовать опцию «Вращение».

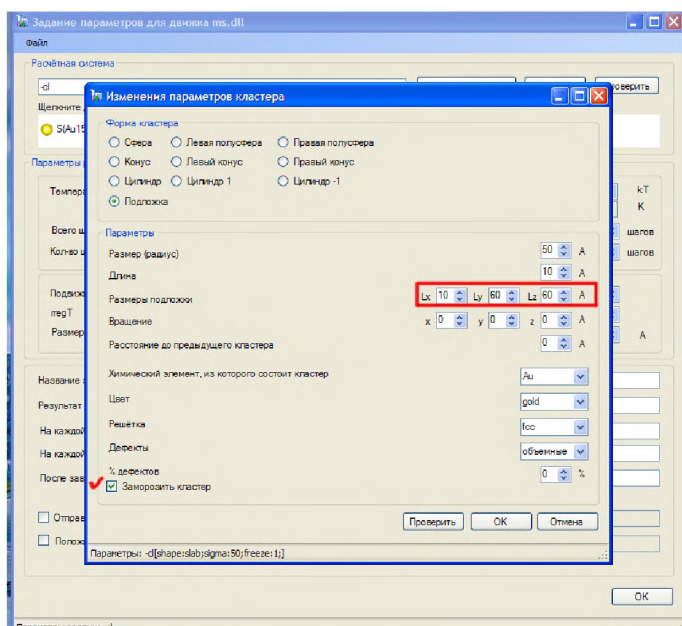


Рис. 17. Построение шины. Установка размеров подложки и заморозка атомов. Нужные свойства выделены красным.

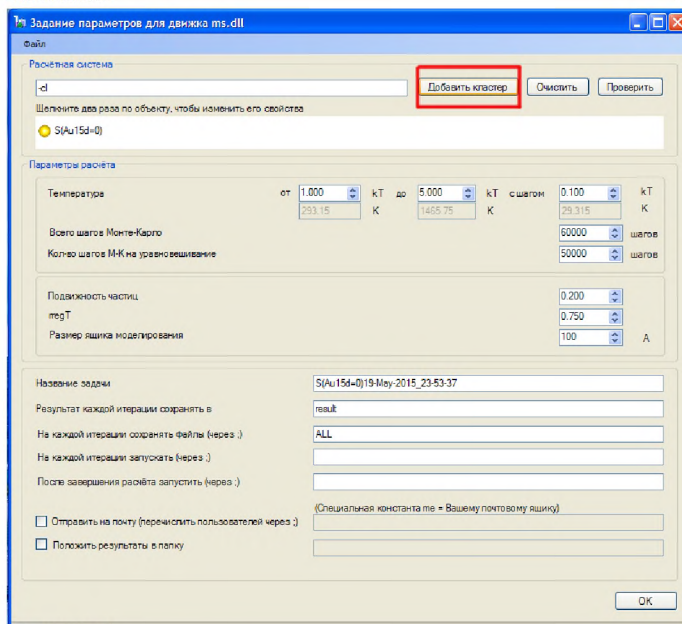


Рис. 18. Добавление нового кластера в систему.

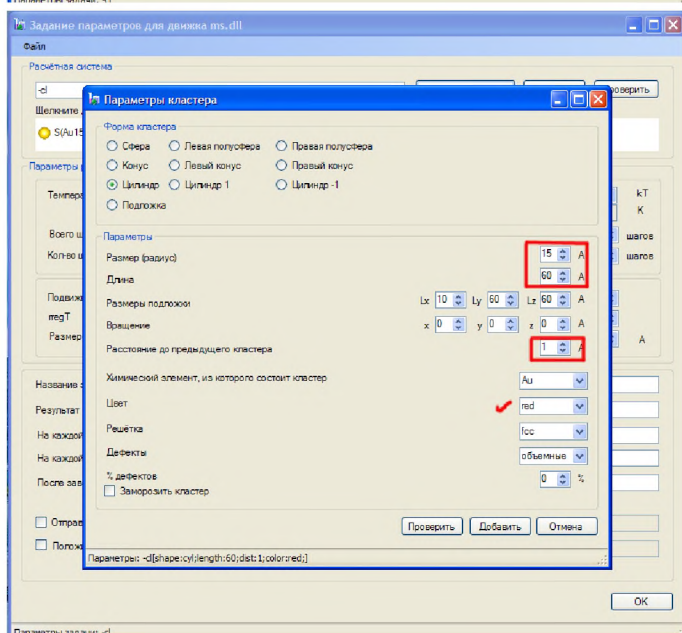


Рис. 19. Установка параметров наноконтакта. Красным выделены свойства для формы цилиндра.

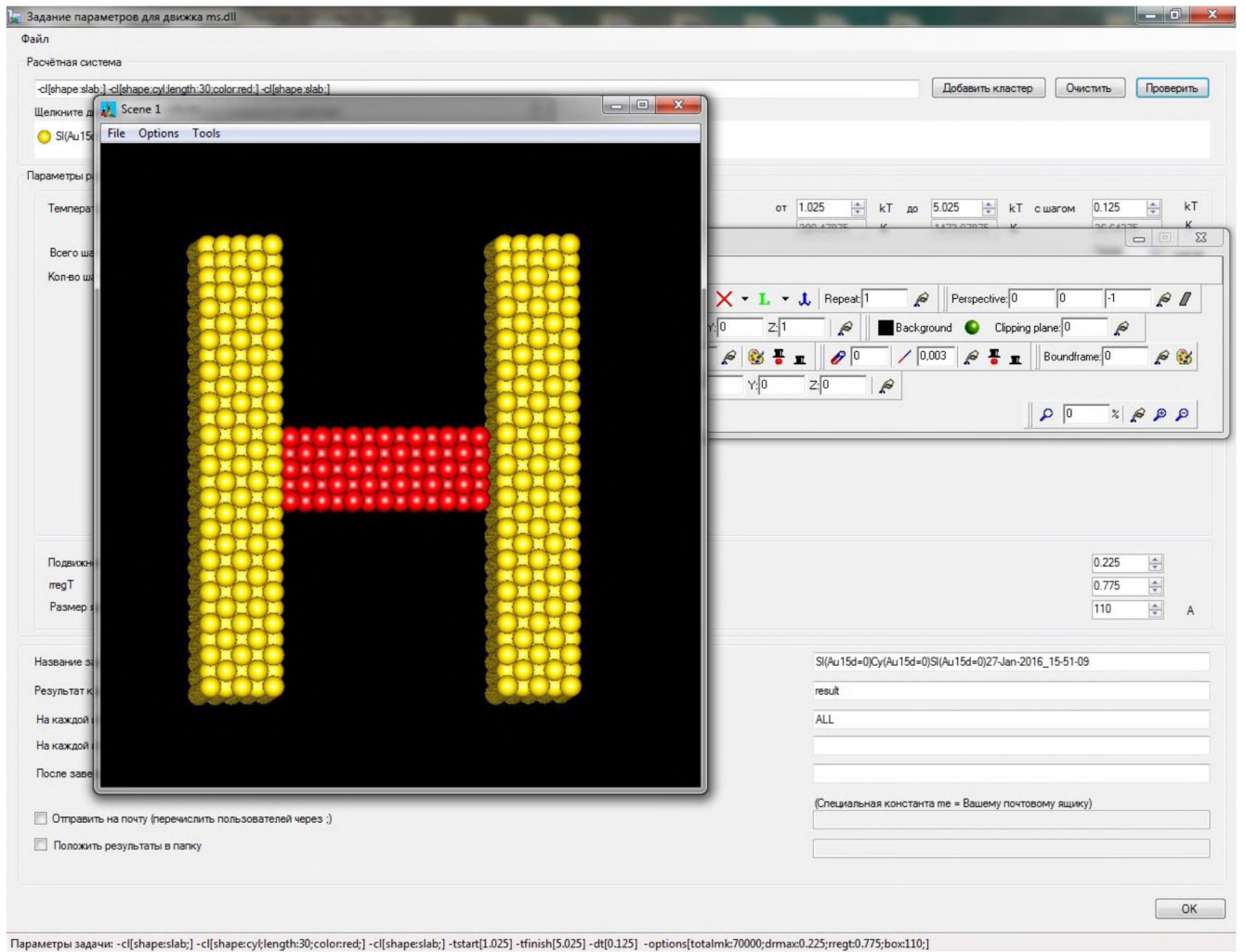


Рис. 20. Система наноконтакта между дорожками наноразмерной шины.

## **2.4. К вопросу об идентификации фазового перехода первого рода в нанокластерах металлов**

Малые металлические частицы всегда вызывали повышенный интерес в физике конденсированного состояния [99, 171, 172], в том числе из-за появления размерных эффектов их физических и химических свойств. Одной из наиболее актуальных областей исследований в физике и химии в настоящее время являются исследования свободных кластеров и наночастиц, т.е. не находящихся в той или иной конденсированной среде (матрице). Большой научный и практический интерес к исследованию кластеров и наночастиц обусловлен их уникальными свойствами, а также их применением в нанотехнологии [173] для изготовления миниатюрных быстродействующих электронных устройств и систем с большой памятью, нанесения тонких плёнок, получения новых материалов и обработки поверхности [174-176]. Металлические и композитные кластеры и наночастицы также привлекают в последнее время возрастающий интерес в связи с их использованием в качестве объектов для поиска новых высокотемпературных сверхпроводников [177-179]. Таким образом, использование кластеров и наночастиц для указанных целей предполагает знание их физико-химических свойств, в том числе термодинамических свойств. Для кластеров и наночастиц характерна дискретная структура энергетических уровней. Кроме того, они характеризуются большой величиной отношения поверхности к объёму (т.е. поверхностные атомы имеют меньше соседних атомов, и следовательно, они менее связаны и менее ограничены в их тепловом движении), именно поэтому кластеры и наночастицы характеризуются особыми свойствами, которые отличны как от свойств составляющих их отдельных частиц, так и от свойств объёмного вещества. В столь малых системах важную роль играют квантовые, туннельные, а также структурные, размерные и поверхностные эффекты. В связи с этим многие свойства и параметры кластеров и наночастиц, в том числе температура фазового перехода 1 рода, подвержены влиянию указанных эффектов [180]. Температура плавления кластеров и наночастиц – важный физический параметр,



представляющий большой интерес для научных и практических применений. В то же время определение температуры плавления кластеров и наночастиц сталкивается с большими трудностями. Разработанные для определения этих параметров экспериментальные методы более подробно рассматриваются в обзоре [152]. Разработанные методы измерения температуры плавления кластеров (метод дифракции электронов, оптические, калориметрические и масс-спектрометрические методы) позволяют с довольно хорошей точностью определять температуру плавления кластеров. Калориметрические методы и метод ионной масс-спектрометрии позволяют измерять как температуру, так и теплоту плавления кластеров (наночастиц). Причём в этих методах в качестве очень чувствительных калориметров используются сами кластеры.

Фазовый переход твёрдое тело – жидкость в кластерах (наночастицах) более сложный по сравнению с аналогичным переходом в макроскопическом веществе. Наиболее важными результатами исследований фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах и наночастицах являются:

- сосуществование двух фаз в определённой области температур в окрестности температуры термодинамического равновесия;
- представление фазового перехода твёрдое тело – жидкость в кластерах как конфигурационного возбуждения;
- возможность существования отрицательной теплоёмкости кластера вблизи точки плавления.

Как правило, фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии  $U(T)$  системы «наночастица – пар» (см. рис. 21).

Как показывают результаты моделирования последовательного нагревания наночастиц и их плавления, а в дальнейшем охлаждения наночастиц и их кристаллизации (см. рис. 22) существует область гистерезиса температур плавления и кристаллизации.

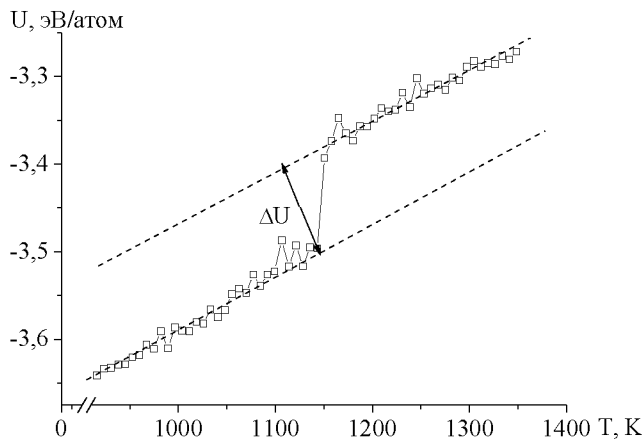


Рис. 21. Характерный вид скачка потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров вблизи точки фазового перехода.

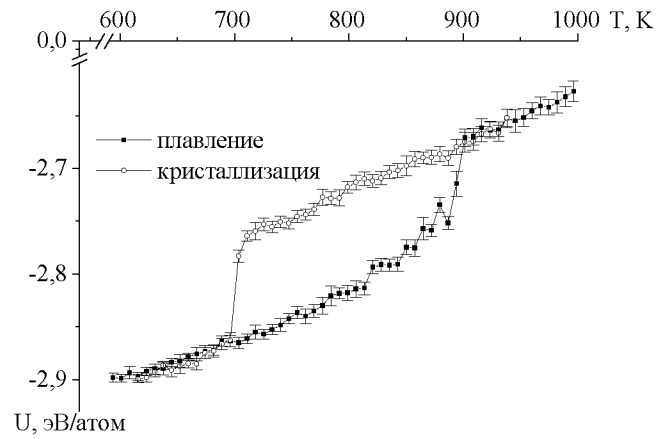


Рис. 22. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии при плавлении и кристаллизации нанокластера алюминия с  $N = 767$ . На кривые нанесена абсолютная ошибка вычислений.

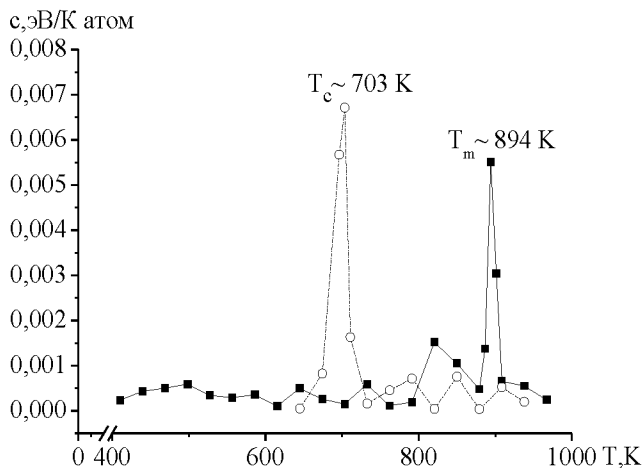


Рис. 23. Температурная зависимость удельной теплоёмкости нанокластера алюминия, состоящего из 767 атомов, для процессов нагрева (■) и охлаждения (○).

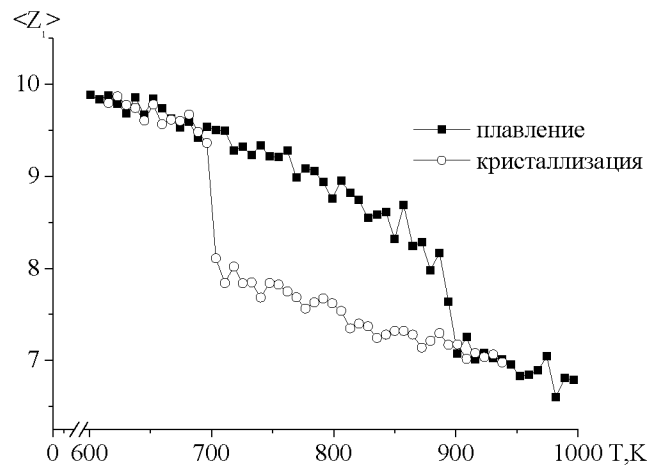


Рис. 24. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа нанокластера алюминия, состоящего из 767 атомов.

Необходимо отметить, что с ростом размера кластера ширина температурной области гистерезиса растет, выходя на некоторое асимптотическое значение, после чего при достижении системой размеров, соответствующих макроскопическим, ширина температурной области должна резко сокращаться.

Своеобразным аналогом описанного выше метода определения температуры плавления и кристаллизации можно считать подход, в рамках которого вместо скачка (излома) потенциальной части удельной внутренней

энергии исследуется пик на температурной зависимости удельной теплоемкости  $c = dU/dT$  [181] (см. рис. 23). Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой температурной области вокруг точки фазового перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавления и кристаллизации кластера. При этом может существовать некоторая разница между температурой фазового перехода, определяемого по калорическим кривым и по пику значения температурной зависимости теплоемкости. Это в первую очередь связано с поведением калорической кривой в области фазового перехода. Как правило, она имеет некоторый наклон, а не строго вертикальна, но в литературе описаны случаи, когда возможно такое поведение калорической кривой, при котором значение теплоемкости, определяемой как производная по температуре, может быть даже отрицательным [152]. Такой случай известен как S-изгиб на калорической кривой кластера, подобное поведение следует как из теоретического рассмотрения [182], так и подтверждено экспериментально [73]. При этом, как отмечается в [152], хотя отрицательный наклон калорической кривой возможен, но он не отвечает термодинамическим условиям [183].

Необходимо также отметить, что в настоящее время существуют и другие методы исследования фазовых переходов в нанокластерах, в частности акустический метод [184], однако анализ и интерпретация получаемых в таких экспериментах результатов выходят за рамки данной работы.

Кроме того, проведено исследование структурных характеристик нанокластера в окрестности фазового перехода, и соответственно для идентификации фазового перехода целесообразно изучение такой важной структурной характеристики, как первого координационного числа  $\langle Z_1 \rangle$  (см. рис. 24), скачок которого непосредственно связан со скачком удельного объема  $\nu$ . При этом данные, представленные на рис. 24, подтверждают концепцию существования области гистерезиса при исследовании фазового перехода 1 рода. В литературе такой подход встречается реже, в частности, в [185] температурные зависимости первого координационного числа приведены лишь для леннард-джонсовской наночастицы.



Другим подходом исследования фазового перехода кристалл – жидкость может служить исследование массива координат атомов нанокластера, получаемого в процессе моделирования. Из таких массивов можно извлечь следующую информацию об объекте: радиальные функции распределения, средние значения координационных чисел, локальную плотность, распределение кристаллических структур в нанокластере (ГЦК, ГПУ и т.д.). Задаче определения кристаллических структур в кластерах и жидкостях посвящено множество работ, при этом основные алгоритмы распознавания структур описаны в [186-190]. В частности, в п. 2.5 настоящей работы на примере изучения изменения формы и структурных характеристик наночастиц также предлагается идентифицировать температуру фазового перехода плавление – кристаллизация.

## **2.5. О методике исследования изменения формы и структурных характеристик наночастиц при фазовом переходе кристалл-жидкость**

Исследование структурных характеристик наночастиц на основе теоретических методов и методов компьютерного моделирования является актуальным как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, поскольку позволяет установить степень их влияния на основные физико-химические характеристики нанообъектов [191, 192], а также на их биологические свойства [193]. Фундаментальный аспект значимости исследований в этой области обуславливается тем, что использование понятий макроскопических теорий применительно к наночастицам требует особого обоснования. Важно также отметить, что форма наночастиц может существенно влиять на важнейшие физические характеристики, такие, как температура плавления [194], намагниченность [195]. Кроме того, важным фактором, определяющим свойства изолированных наночастиц, является их структура и возможность ее сохранения при обратимых фазовых переходах.

В данном параграфе изложены методики исследования изменения формы и структурных характеристик наночастиц при фазовом переходе кристалл – жидкость. Своего рода альтернативным подходом к идентификации фазового перехода кристалл – жидкость может служить исследование массива координат атомов нанокластера, получаемого в процессе моделирования. Из таких массивов можно извлечь следующую информацию об объекте: радиальные функции распределения, средние значения координационных чисел, локальную плотность, распределение кристаллических структур в нанокластере (ГЦК, ГПУ и т.д.), параметры формы наночастиц. Задаче определения кристаллических структур в кластерах и жидкостях посвящено множество работ, и в настоящее время существуют следующие алгоритмы распознавания структур: анализ общих соседей (CNA – анализ) [186], анализ многогранников Вороного – Делоне [187], анализ распределения углов [188] и метод адаптивного шаблона [189]. Для исследования структуры металлических объектов можно использовать, в частности,

программный продукт Ovito [190], который предоставляет широкий спектр алгоритмов для исследования структурных и других характеристик наносистем.

В качестве примера проведено исследование процесса изменения формы наночастиц золота вблизи точки фазового перехода кристалл – жидкость. Кроме того, проведено исследование структурных характеристик нанокластера золота при последовательном нагревании до температуры плавления, соответствующей данному числу атомов в нанокластере и последовательному охлаждению до первоначальной температуры. Для моделирования фазового перехода кристалл – жидкость использовался метод Монте-Карло [71], в котором взаимодействие атомов описывалось многочастичным потенциалом Гупта [81] (см. подробное описание методики в п. 2.1 и 2.2).

Рассмотрим нанокластер, состоящий из  $N$  одинаковых атомов. Номера атомов кластера обозначим индексом  $i$ , где  $i=1\dots N$ . Центр инерции определим так, чтобы  $\sum_{i=1}^N \vec{r}_i = 0$  (т.е. центр инерции помещаем в начало координат), где  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  – радиус-вектор  $i$ -ой частицы. Для  $i$ -ой частицы можно сформировать тензор второго ранга:  $\vec{r}_i \otimes \vec{r}_i^T$ , который будет иметь следующую структуру:

$$\begin{pmatrix} x_i^2 & x_i y_i & x_i z_i \\ x_i y_i & y_i^2 & y_i z_i \\ x_i z_i & y_i z_i & z_i^2 \end{pmatrix}. \quad (2.4)$$

Тензор циркуляции радиуса («radius of gyration tensor») вводится путём усреднения тензора (2.4) по всем частицам системы:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \otimes \vec{r}_i^T = \begin{pmatrix} \langle x^2 \rangle & \langle xy \rangle & \langle xz \rangle \\ \langle xy \rangle & \langle y^2 \rangle & \langle yz \rangle \\ \langle xz \rangle & \langle yz \rangle & \langle z^2 \rangle \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Рассмотрим уравнение, определяющее собственные значения матрицы  $\mathbf{S}$ :  $\det(\mathbf{S} - \lambda \mathbf{E}) = 0$ , где  $\mathbf{E}$  – единичная матрица,  $\lambda$  – собственные значения матрицы  $\mathbf{S}$ . Раскрыв определитель, получим следующее кубическое уравнение, определяющее собственные значения матрицы:

$$\lambda^3 - \text{tr}(\mathbf{S})\lambda^2 + k\lambda - \det(\mathbf{S}) = 0, \quad (2.6)$$

где коэффициент  $k$  определяется через элементы матрицы  $\mathbf{S}$  следующим образом:  $k = s_{11}s_{22} + s_{11}s_{33} + s_{22}s_{33} - s_{12}s_{21} - s_{13}s_{31} - s_{23}s_{32}$ .

Используя тригонометрическую формулу Виета, легко получить решение уравнения (2.6). Поскольку матрица  $\mathbf{S}$  диагональная, заключаем, что все корни уравнения (2.6) должны быть действительными. Обозначим полученные собственные значения через  $X^2, Y^2, Z^2$ , причём упорядочим их таким образом, чтобы  $X^2 \geq Y^2 \geq Z^2$ .

Первым инвариантом матрицы  $\mathbf{S}$  является величина её следа

$$I_1 = \text{tr}(\mathbf{S}) = X^2 + Y^2 + Z^2 = R^2, \quad (2.7)$$

которая даёт значение квадрата центра инерции  $R^2$  и определяет средние размеры рассматриваемой системы. Кроме того, зная  $\mathbf{S}$ , для нанокластера, состоящего из одинаковых атомов, можно найти тензор момента инерции по формуле

$$I = \text{tr}(\mathbf{S})\mathbf{E} - \mathbf{S} = \text{diag}(X^2 + Z^2, Z^2 + X^2, X^2 + Y^2). \quad (2.8)$$

Рассмотрим тензор  $\mathbf{S}^*$ , который определим соотношением

$$\mathbf{S}^* = \mathbf{S} - \frac{1}{3}\text{tr}(\mathbf{S})\mathbf{E} \quad (2.9)$$

(видно, что  $\text{tr}(\mathbf{S}^*) = \text{tr}(\mathbf{S}) - \frac{1}{3}\text{tr}(\mathbf{S})\text{tr}(\mathbf{E}) = \text{tr}(\mathbf{S}) - \text{tr}(\mathbf{S}) = 0$ ). Используя методику

Смита и Мортенса [196, 197], тензор  $\mathbf{S}^*$  разобьём на две части:

$$\mathbf{S}^* = b \text{diag}\left(\frac{2}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}\right) + c \text{diag}\left(0, \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right), \quad (2.10)$$

где коэффициент  $b$  называется асферичностью, а коэффициент  $c$  — ацилиндричностью объекта. Сравнивая (2.9) и (2.10), получим

$$b = X^2 - \frac{1}{2}(Y^2 + Z^2), \quad b \geq 0, \quad (2.11)$$

$$c = Y^2 - Z^2, \quad c \geq 0. \quad (2.12)$$

Значения коэффициентов  $b$  и  $c$  используются для описания формы нанокластера. Например, у тетраэдральной или более высокой симметрии асферичность и

ацилиндричность имеют значение  $b = c = 0$ , для цилиндрической симметрии  $c = 0$ .

Для дальнейшего описания формы нанокластеров необходимо воспользоваться остальными инвариантами матрицы  $\mathbf{S}$ , а также функциями от них. Простым вычислением получаем

$$\text{tr}(\mathbf{S}^* \mathbf{S}^*) = \frac{2}{3}b^2 + \frac{1}{2}c^2 = \frac{2}{3}I_1^2 - 2I_2, \quad (2.13)$$

где  $I_2 = X^2Y^2 + Y^2Z^2 + Z^2X^2$  – второй инвариант матрицы  $\mathbf{S}$ . Воспользуемся выражением (2.13) для нахождения относительной анизотропии формы  $k^2$  (relative shape anisotropy):

$$k^2 = \frac{3\text{tr}(\mathbf{S}^* \mathbf{S}^*)/2}{[\text{tr}(\mathbf{S})]^2} = \frac{(b^2 + 3c^2/4)}{R^4}, \quad (2.14)$$

которую можно представить как функцию инвариантов матрицы  $\mathbf{S}$ :

$$k^2 = 1 - 3I_2/I_1^2. \quad (2.15)$$

Относительная анизотропия формы может принимать значения от 0 до 1. Линейная цепочка атомов, например, характеризуется значением  $k^2 = 1$ ; если атомы расположены в вершинах правильного многоугольника, то  $k^2 = 1/4$ ; для тетраэдральных и более симметричных структур значение  $k^2 = 0$ . В частности, в [198] подобное рассмотрение для коэффициентов асферичности  $b$ , ацилиндричности  $c$  и относительной анизотропии формы  $k^2$  было произведено для линейных полимеров.

На рис. 25, 26 представлена динамика изменения радиуса инерции нанокластеров  $\text{Au}_{177}$  и  $\text{Au}_{1055}$  в процессе нагревания до температуры выше температуры плавления, соответствующей размеру данного нанокластера. Изучению размерной зависимости температуры плавления нанокластеров посвящен, в частности, ряд наших работ [62, 63, 199].

Анализ показывает, что при определенной температуре, соответствующей фазовому переходу кристалл – жидкость наблюдается резкий рост (скачок) значения радиуса инерции. Необходимо также отметить, что если в области температур ниже точки фазового перехода радиус инерции линейно возрастает, то

выше точки фазового перехода наблюдаются флуктуации значения радиуса инерции, связанные, прежде всего, с активным перемещением частиц в наноклапеле.

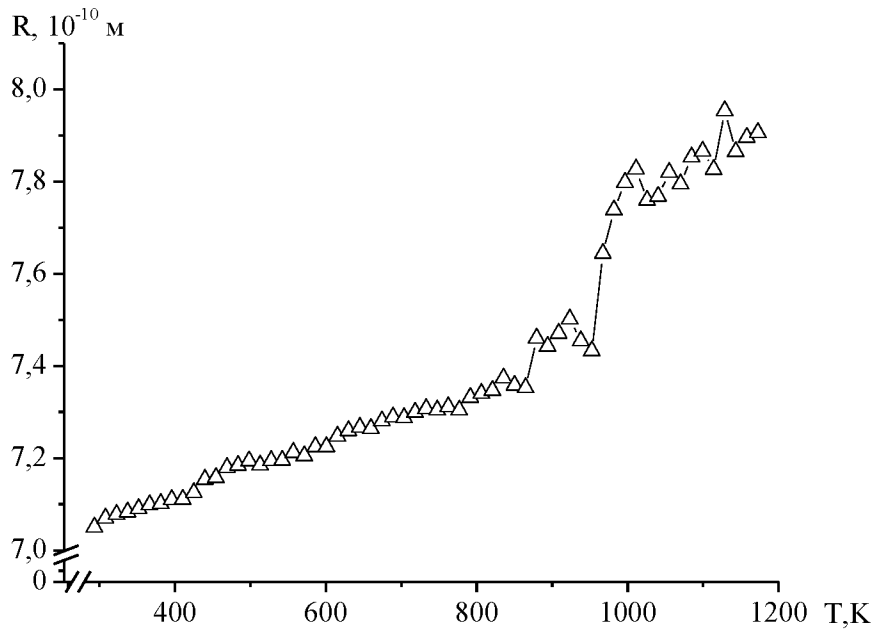


Рис. 25. Температурная зависимость радиуса инерции нанокластера  $Au_{177}$ .

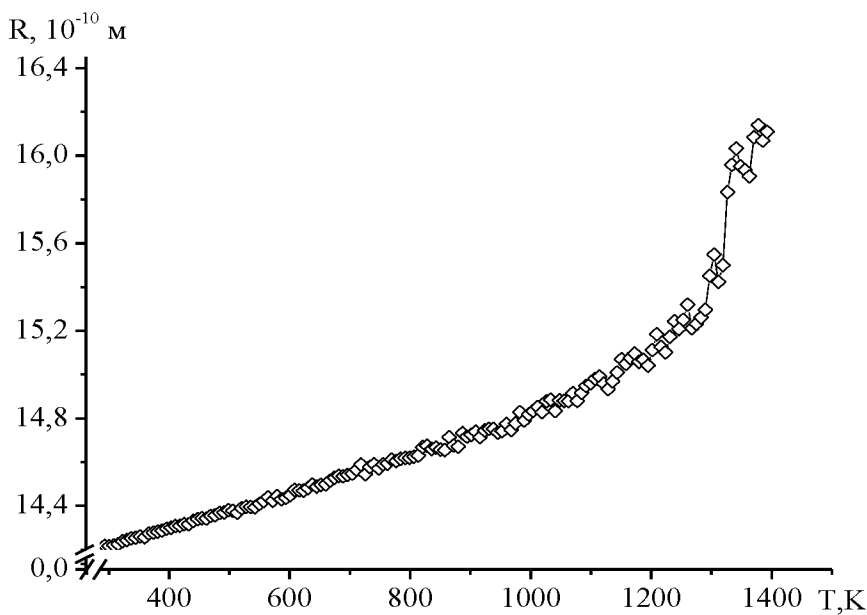


Рис. 26. Температурная зависимость радиуса инерции нанокластера  $Au_{1055}$ .

Данный метод также позволяет идентифицировать фазовое состояние наночастицы, наличие флуктуаций в непосредственной близости к точке фазового перехода говорит в пользу теории предплавления и наличия некоторого поверхностного слоя – скин-слоя [104, 105, 200, 201]. Аналогичные закономерности наблюдаются для температурных зависимостей асферичности, ацилиндричности и относительной анизотропии формы нанокластеров  $Au_{177}$  и  $Au_{1055}$  (см. рис. 27-30).

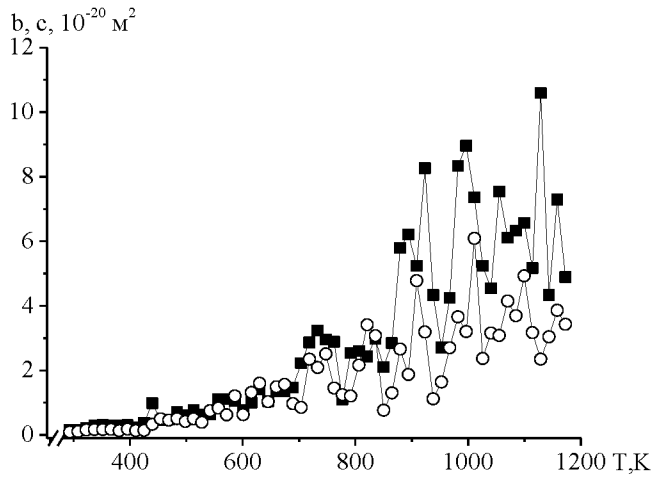


Рис. 27. Температурная зависимость асферичности  $b$  (темные круги) и ацилиндричности  $c$  (полые квадраты) нанокластера  $Au_{177}$ .

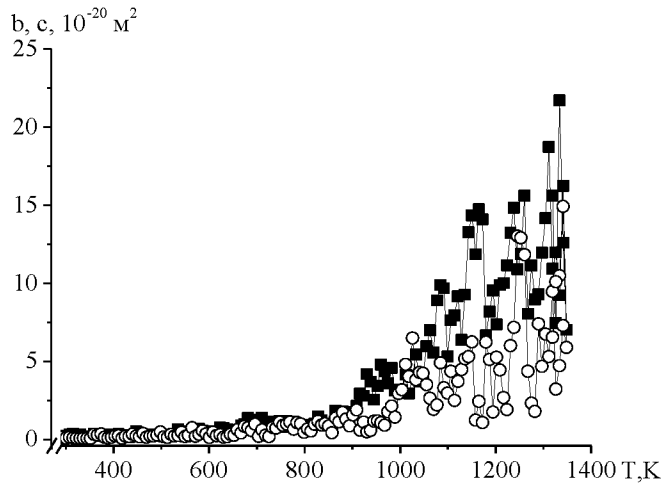


Рис. 28. Температурная зависимость асферичности  $b$  (темные круги) и ацилиндричности  $c$  (полые квадраты) нанокластера  $Au_{1055}$ .

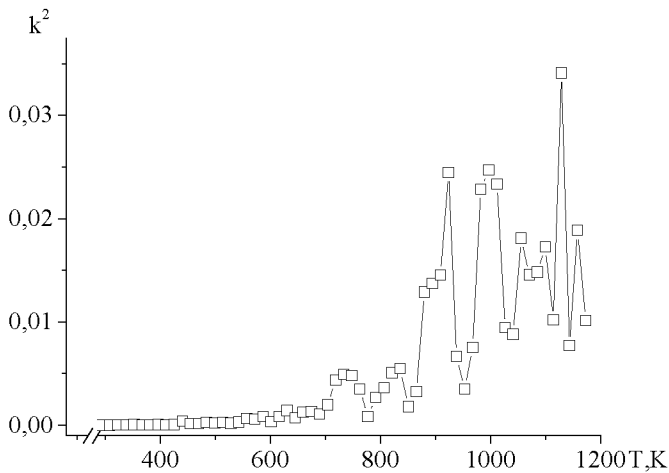


Рис. 29. Температурная зависимость относительной анизотропии формы нанокластера  $Au_{177}$ .

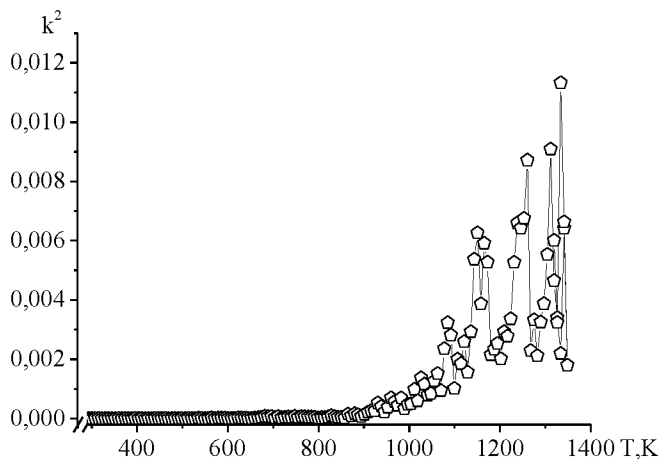


Рис. 30. Температурная зависимость относительной анизотропии формы нанокластера  $Au_{1055}$ .

Таким образом, проведённый компьютерный эксперимент по моделированию фазового перехода показывает, что в процессе нагревания нанокластера наблюдается рост радиуса инерции, а также существенное изменение формы за счет перестройки атомов. По температурным зависимостям асферичности, ацилиндричности и относительной анизотропии формы может быть определена область предплавления нанокластеров  $Au_{177}$  и  $Au_{1055}$ . Данные результаты были опубликованы в [202].

Для определения структур нанокластеров нами был реализован алгоритм анализа распределения по углам [188], который сравнительно прост, точен и устойчив при высоких температурах, а именно:

1. Выбираем некоторый атом  $i$  и вычисляем величину  $r_0^2 = \sum_{j=1}^6 r_{ij}^2 / 6$ , где  $j$  пробегает по 6 ближайшим к выбранному атомам;
2. Находим  $N_0$  ближайших соседей, для которых  $r_{ij}^2 < 1,45 r_0^2$  и  $N_1$  с  $r_{ij}^2 < 1,55 r_0^2$ ;
3. Вычисляем  $\cos \theta_{jik}$  между всеми  $N_0(N_0 - 1) / 2$  соседями;
4. Зная  $\cos \theta_{jim}$ , где  $\theta_{jim}$  – угол, образованный атомами  $j, i, m$ , определяем  $\chi_{i(k)}$  – количество попаданий соседей  $j$  и  $m$  в  $k$ -ый интервал (см. Таблицу 1);
5. Атомы, для которых  $N_0 < 11$  или  $\chi_{i(0)} > 0$  обозначаем как принадлежащие нераспознанной структуре;
6. Если  $\chi_{i(0)} = 7$ , то атом принадлежит ГПУ структуре, если  $\chi_{i(0)} = 6$ , то атом принадлежит ГЦК структуре, если  $\chi_{i(0)} = 3$ , то атом относится к ГПУ структуре;
7. Зная  $\chi_{i(k)}$ , вычисляем отклонение от ожидаемого углового распределения  $\delta$  (см. Таблицу 2);
8. Если  $\delta > 0,1$ , то структура не распознана;
9. Если  $\delta_{bcc} < \delta_{CP}$  и  $10 < N_1 < 13$ , обозначаем атом как ГПУ;
10. Если  $N_0 > 12$ , то структура не распознана, в противном случае, если  $\delta_{hcp} < \delta_{fcc}$ ,



получим ГПУ, если  $\delta_{fcc} < \delta_{hcp}$  – ГЦК атом. Здесь  $\delta$  вычисляется по следующим формулам:

$$\delta_{bcc_i} = 0,35\chi_{i(4)} / (\chi_{i(5)} + \chi_{i(6)} + \chi_{i(7)} - \chi_{i(4)}), \quad (2.16)$$

$$\delta_{CP_i} = 0,61 \cdot |1 - \chi_{i(6)} / 24|, \quad (2.17)$$

$$\delta_{fcc_i} = 0,1(|\chi_{i(0)} + \chi_{i(1)} - 6| + \chi_{i(2)}), \quad (2.18)$$

$$\delta_{bcc_i} = (|\chi_{i(0)} - 3| + |\chi_{i(0)} + \chi_{i(1)} + \chi_{i(2)} + \chi_{i(3)} - 9|) / 12. \quad (2.19)$$

По Таблице 2 можно определить принадлежность атомов  $j$  и  $m$  номеру интервала  $k$  в зависимости от значения  $\cos(\theta_{jim})$ .

Таблица 2. Соответствие номера интервала  $k$  и  $\cos(\theta_{jim})$ .

Номер интервала $k$	Соответствующий $\cos(\theta_{jim})$
0	$\cos \theta_{jim} \in [-1, 0; -0,945)$
1	$\cos \theta_{jim} \in [-0,945; -0,915)$
2	$\cos \theta_{jim} \in [-0,915; -0,755)$
3	$\cos \theta_{jim} \in [-0,755; -0,705]$
4	$\cos \theta_{jim} \in [-0,195; 0,195)$
5	$\cos \theta_{jim} \in [0,195; 0,245)$
6	$\cos \theta_{jim} \in [0,245; 0,795)$
7	$\cos \theta_{jim} \in [0,795; -1,0)$

Рассмотрим подробнее изменения, происходящие в структуре нанокластеров золота в процессе нагревания до температуры плавления с переходом до температур выше температуры фазового перехода для рассматриваемого размера нанокластера и дальнейшего охлаждения до исходной температуры. После проведения серии расчётов нами были исследованы массивы координат атомов нанокластера, из которых были получены следующие структурные характеристики: радиальная функция распределения, температурная

зависимость среднего значения первого координационного числа, распределение атомов по количеству соседей, локальная плотность и температурная зависимость распределений доли ГЦК и ГПУ структур в нанокластере.

На рис. 31 приведены корреляционные радиальные функции распределения нанокластера золота «до» и «после» плавления, а также «после» процесса кристаллизации. Анализ кривых показывает, что после плавления произошёл размыв пиков, что свидетельствует о переходе нанокластера в жидкое состояние. Визуализация нанокластеров по мгновенным конфигурациям атомов позволяет сделать вывод о том, что форма и внутренняя структура нанокластера не восстанавливается.

Другой важной характеристикой является среднее значение первого координационного числа

$$\langle Z_1 \rangle = \sum_{i=1}^N Z_i / N, \quad (2.20)$$

которое определяет среднее значение соседей вблизи каждого атома. Поэтому одной из задач проведенного исследования являлось определение области гистерезиса значения первого координационного числа (см. рис. 32). Аналогичный эффект наблюдается и для температур плавления  $T_m$  и кристаллизации  $T_c$  кластеров [63]. Для макроскопических кристаллических систем фазовые переходы твердое тело – жидкость и жидкость – твердое тело происходят при практически одинаковых температурах (т.е. квазиравновесная кристаллизация происходит при небольшом переохлаждении порядка 1 К). В случае наночастиц переход из твердого состояния в жидкое и наоборот происходит в конечной температурной области шириной  $\Delta T = T_m - T_c$ . Поскольку скачок  $\langle Z_1 \rangle$  при плавлении нанокластера связан со скачком удельного объема  $\nu$ , то, анализируя рис. 32, видно, что в кластере, содержащем 1055 атомов, при температуре  $T_m \sim 1340$  К (соответствует температуре плавления для данного размера нанокластера) происходит скачок значения первого координационного числа с  $Z_1 \sim 10,1$  до  $Z_1 \sim 8,2$ . Следовательно, в процессе плавления нанокластера

его структура становится более «рыхлой».

При последующей кристаллизации наблюдается резкий рост среднего значения первого координационного числа, практически до его первоначального значения. На рис. 32 видна область гистерезиса значения первого координационного числа, при этом нами установлено, что с увеличением размера частиц ширина гистерезиса увеличивается, а в макроскопическом пределе должна, по-видимому, сократиться скачком. Факт существенной перестройки структуры нанокластера подтверждается также на гистограммах, определяющих долю атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов до начала плавления и после завершения кристаллизации при одинаковой температуре (см. рис. 33-34).

С увеличением температуры происходит плавная перестройка атомов золота, приводящая к разрушению ГЦК структуры. Анализируя начальное (исходное) распределение атомов, имеющих определенное количество ближайших соседей (рис. 33), приходим к выводу, что почти половина всех атомов в структуре нанокластера имеет  $N=12$  – «ядро» нанокластера, а доли атомов с  $N=6,8,9$  практически равны между собой. Однако в процессе кристаллизации структура нанокластера золота существенно меняется (рис. 34). «Ядро» нанокластера становится размытым (число атомов с  $N=12$  уменьшается, число атомов с  $N=11$  возрастает, появляются атомы с  $N=7,10$ ). Кроме того, структура вокруг «ядра» также перестраивается, т.е. первоначальная структура восстанавливается лишь частично. Еще одним подтверждением, разрушения структуры служат графики приведенной локальной плотности атомов нанокластера золота в зависимости от расстояния до центра инерции, которая определялась нами с помощью соотношения

$$\rho_{local} = \Delta N(r) / \Delta V(r) \cdot d^3, \quad (2.21)$$

где  $\Delta N(r)$  – количество атомов в объёме  $\Delta V(r) = V(r + \Delta r) - V(r)$ ,  $r$  – радиальная координата, т.е. расстояние от геометрического центра частицы, совпадающего с её центром масс,  $d = r_0$  – эффективный атомный диаметр. Будем предполагать, что форма наночастицы близка к сферической, поэтому  $V(r) = (4/3) \cdot \pi r^3$ .

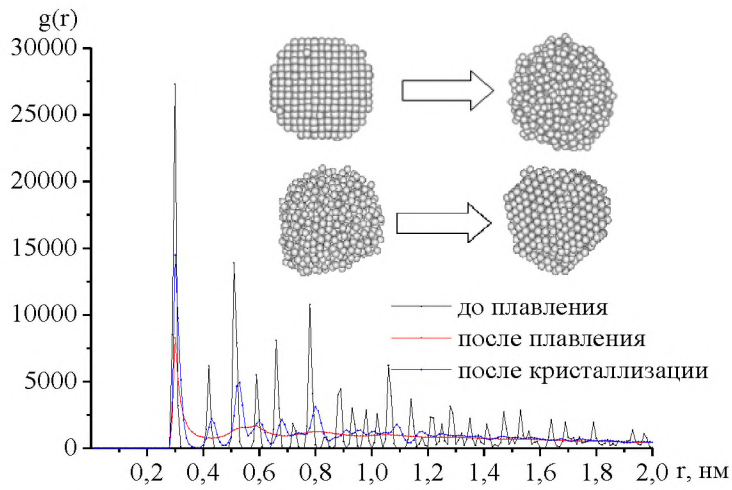


Рис. 31. Корреляционные радиальные функции для нанокластера золота, состоящего из 1055 атомов (до плавления  $T = 674$  К, после плавления  $T = 1345$  К, после кристаллизации  $T = 872$  К). Приведены также мгновенные конфигурации кластеров, соответствующие данным температурам.

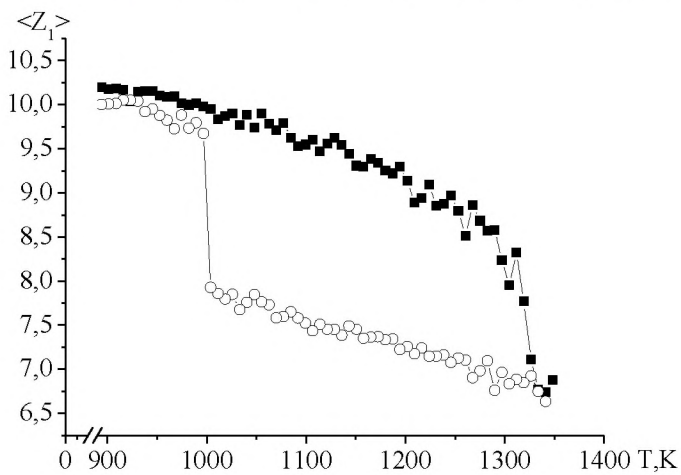


Рис. 32. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа кластера золота, состоящего из 1055 атомов. Сплошная кривая соответствует нагреванию, штриховая – охлаждению.

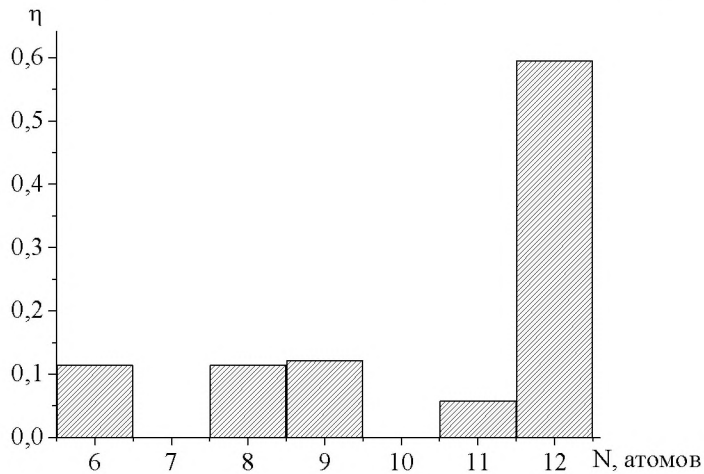


Рис. 33. Доля атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов золота. Гистограмма соответствует начальной конфигурации кластера до плавления ( $T = 293$  К).

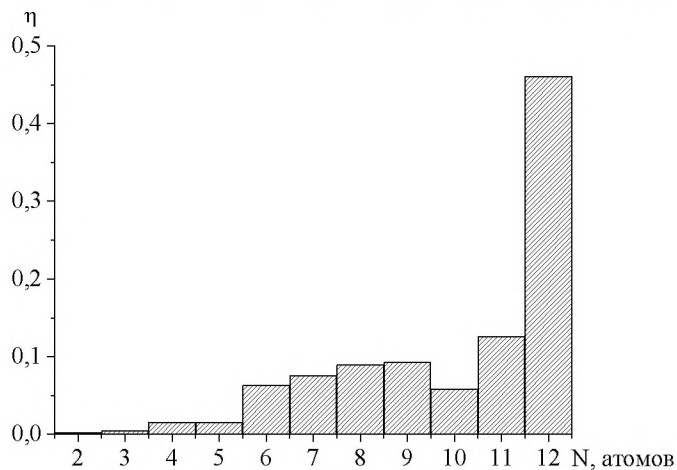


Рис. 34. Доля атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов золота. Гистограмма соответствует системе, которую подвергли плавлению, а затем плавно охладили до температуры ( $T = 872$  К).

Средняя локальная плотность находилась путем численного вычисления интеграла:

$$\langle \rho_{local} \rangle = \frac{1}{R_{cl}} \int_0^{R_{cl}} \rho_{local}(r) dr, \quad (2.22)$$

где  $R_{cl}$  – размер кластера. Анализ зависимости локальной плотности  $\rho_{local}(r)$  (см. рис. 35) показывает, что до плавления среднее значение локальной плотности  $\bar{\rho}_{(s),local} \sim 1,21$ , а после плавления  $\bar{\rho}_{(l),local} \sim 0,98$ , что соответствует существованию жидкой фазы.

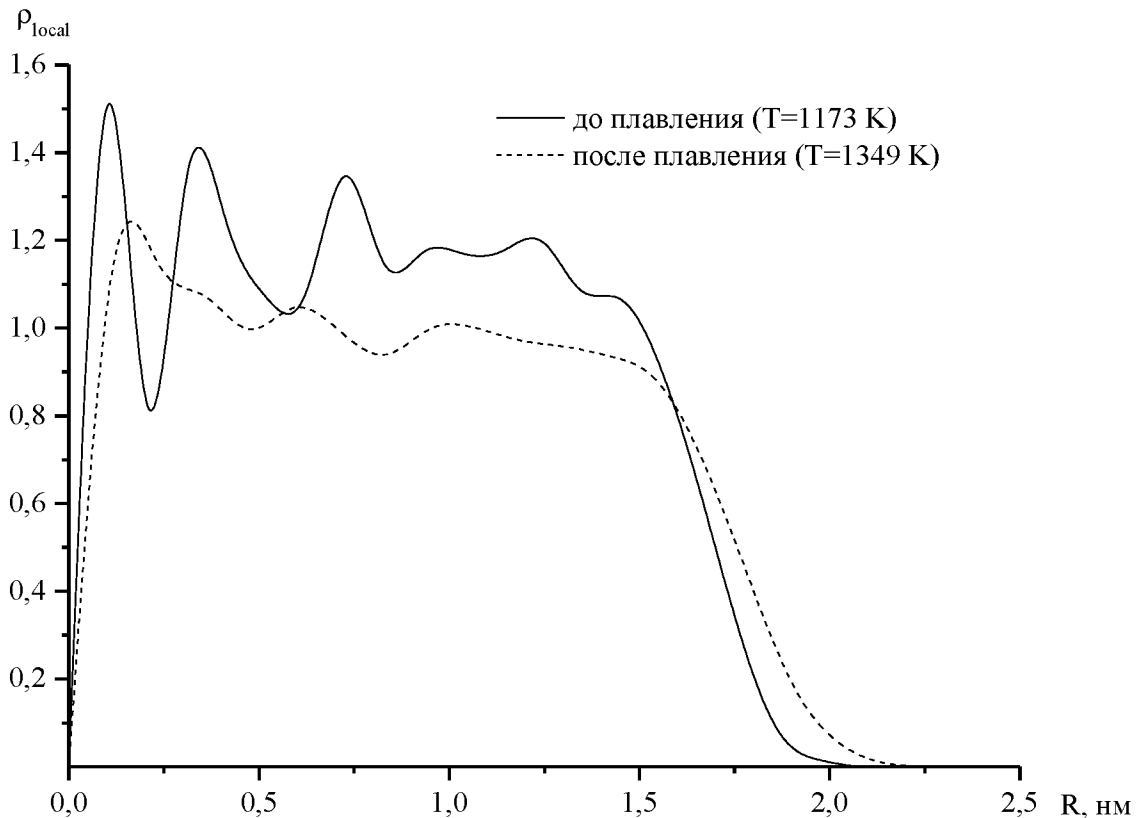


Рис. 35. Зависимость локальной плотности  $\rho_{local}$  атомов нанокластера золота от расстояния до центра инерции.

Данный результат представляется достаточно интересным. Во-первых, для массивной фазы ГЦК структуры приведенная плотность может быть найдена следующим образом:  $\rho_{(\infty)}^{(s)} = (4/a^3) \cdot d^3$ , где  $a$  – параметр решетки для макроскопического кристалла золота. Таким образом, оценка приведенной

плотности для массивной фазы дает значение  $\rho_{(\infty)}^{(s)} \sim 1,41$ , т.е.  $\rho_{(\infty)}^{(s)} > \bar{\rho}_{(s),local}$ , что позволяет сделать вывод о том, что для нанокластеров вблизи точки плавления существует область предплавления, т.е. нанокластер может обладать поверхностным слоем – «жидкой шубой» толщиной  $\delta$  при температуре ниже температуры плавления, характерной для данного размера нанокластера. Данная теория рассматривалась как в ряде наших предыдущих работ [64, 110, 199], а также и другими авторами [104, 105, 200, 203]. Во-вторых, для качественной оценки значения приведенной плотности макроскопической жидкой фазы можно воспользоваться критерием И.З. Фишера [204], согласно которому для простого флюида собственный объем атома равен половине объема, приходящегося на один атом жидкости при температуре плавления  $\rho_{(\infty)}^{(l)} = 3/\pi \sim 0,96$ .

На рис. 36 представлена температурная зависимость доли различных структур  $\eta$ , полученных по методике, представленной в [188], в нанокластере золота, показывающая, что с увеличением температуры происходит уменьшение числа атомов, образующих ГЦК решетку, появляются в структуре нанокластера образования с ГПУ структурой. При приближении к точке фазового перехода доля атомов с нераспознанной структурой резко возрастает, что также свидетельствует о начале плавления нанокластера, т.е. косвенно подтверждается существование области «предплавления».

На рис. 37 приведен обратный процесс – охлаждения системы. Анализ температурной зависимости доли различных структур  $\eta$  показывает, что после прохождения области фазового перехода при охлаждении системы структура нанокластера восстанавливается, но при этом ГПУ структура практически наравне конкурирует с ГЦК структурой. Более наглядно структурные преобразования в нанокластерах обнаруживаются при визуальном исследовании.

На рис. 38 представлены мгновенные конфигурации атомов в процессе нагревания кластера при различных температурах. Видно, что при температуре 293 К нанокластер факторизуется на две части – внутренние атомы, представленные ГЦК структурой, и поверхностные, которые невозможно

распознать. В процессе нагревания на поверхности внутренних атомов появляются ГПУ атомы. Их наибольшая доля приходится на температурный интервал 1018–1319 К и в среднем составляет  $\sim 2,15\%$ . В то же время доля ГЦК атомов падает, а в окрестности фазового перехода (1311 К) скачком падает до нуля. После фазового перехода доля атомов с нераспознанной структурой колеблется около 100%, что свидетельствует о переходе нанокластера в жидкое состояние.

На рис. 39 представлен обратный процесс охлаждения того же нанокластера. Видно, что в интервале температур 1341–1085 К появляются зародыши ГПУ структуры и небольшое количество ГЦК структуры. Однако при температуре 997 К (окрестность точки кристаллизации) происходит резкое увеличение как ГПУ атомов, так и ГЦК атомов, приблизительно в равном отношении (см. рис 37). При этом слои ГЦК структуры чередуются со слоями ГПУ структуры, т.е. четко формируются зоны – полосовые структуры [205], в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов.

Результаты исследований для нанокластеров золота представлены в [206], для нанокластеров меди – в [207].

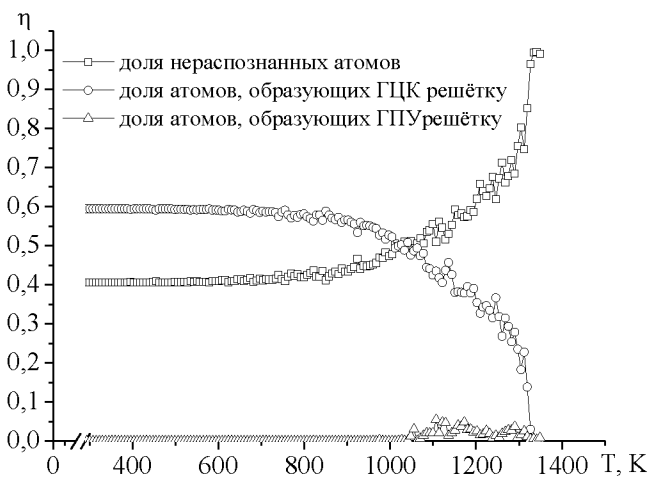


Рис. 36. Температурная зависимость доли различных структур  $\eta$  в нанокластере золота, наблюдаемых в области фазового перехода (нагревание).

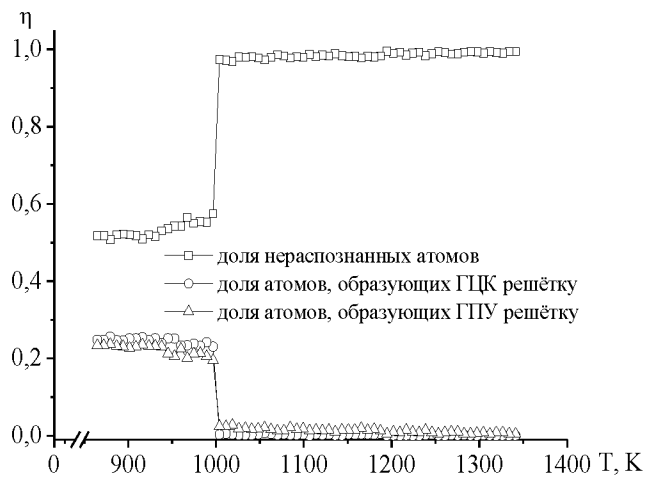


Рис. 37. Температурная зависимость доли различных структур  $\eta$  в нанокластере золота, наблюдаемых в области фазового перехода (охлаждение).



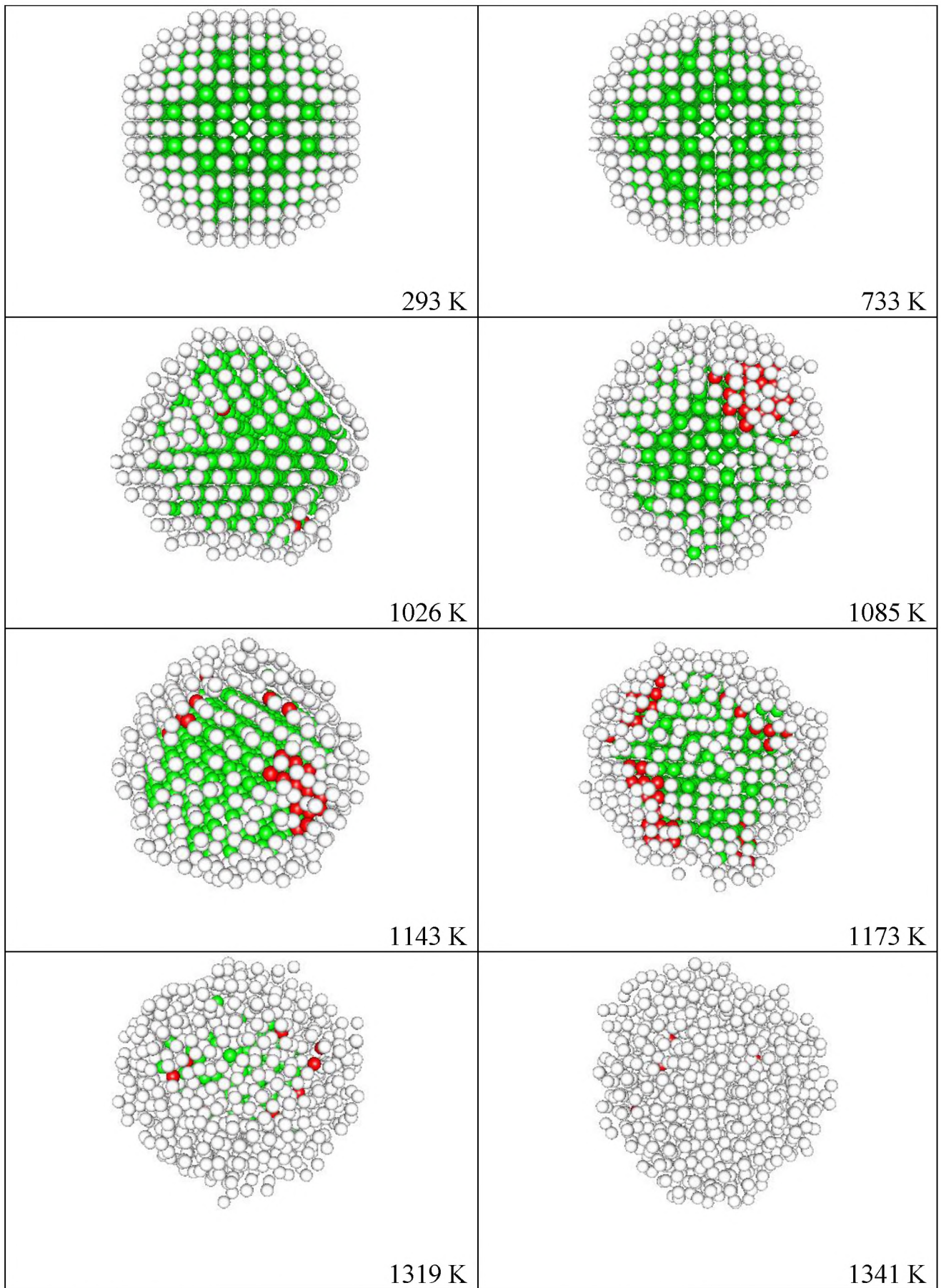


Рис. 38. Структурные превращения в нанокластере  $Au_{1055}$  в процессе нагревания: зелёный цвет – ГЦК структура, красный цвет – ГПУ структура, белый цвет – нераспознанная структура.



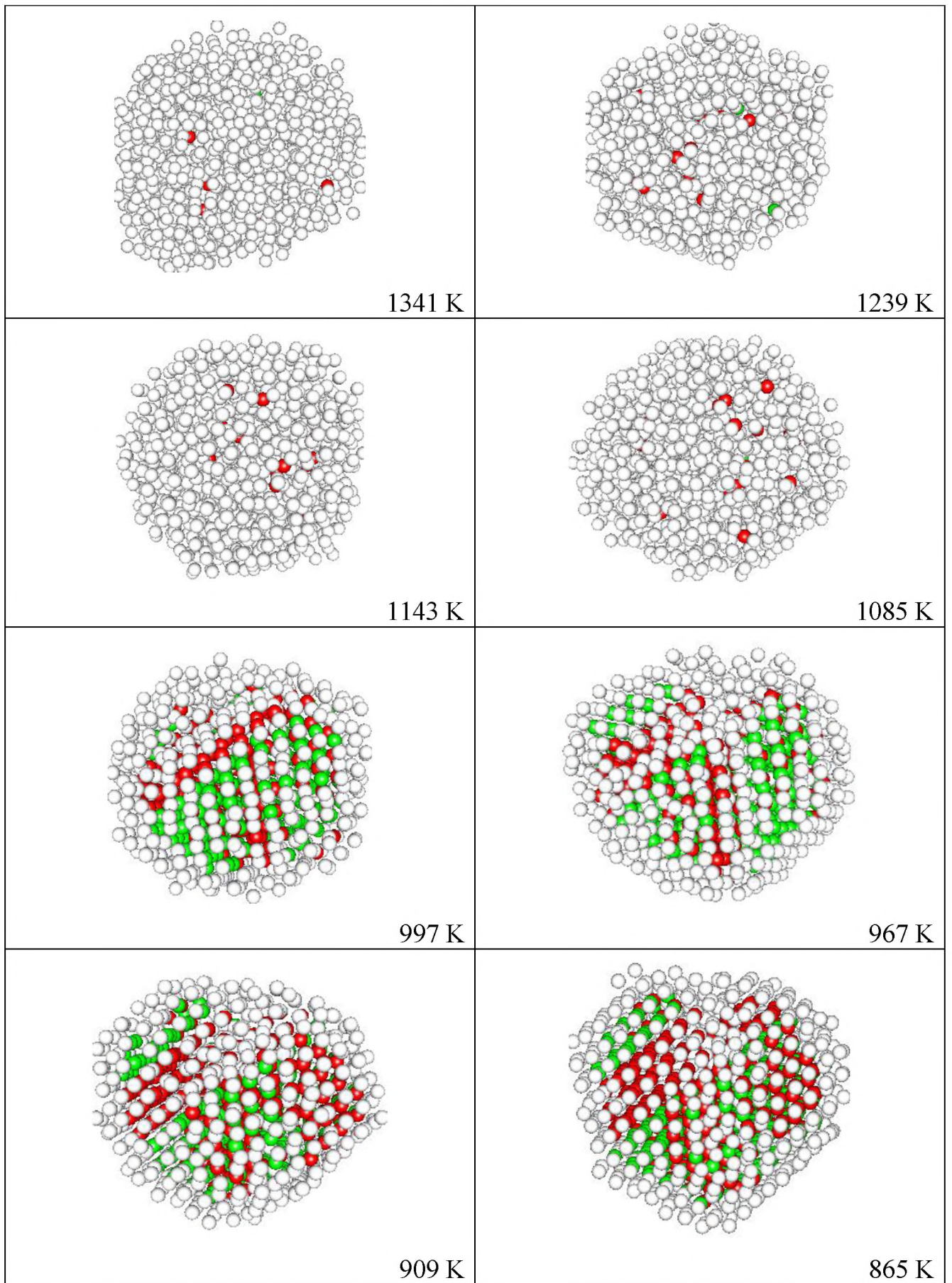


Рис. 39. Структурные превращения в нанокластере  $Au_{1055}$  в процессе охлаждения: зелёный цвет – ГЦК структура, красный цвет – ГПУ структура, белый цвет – нераспознанная структура.

Таким образом, на основе моделирования процессов плавления и кристаллизации нанокластеров золота методом Монте-Карло с использованием потенциала Гупта получены следующие результаты:

1. Получены корреляционные радиальные функции нанокластеров золота «до» и «после» плавления, а также после последующей кристаллизации и соответствующие мгновенные конфигурации кластеров.
2. Установлены температурные границы гистерезиса среднего значения первого координационного числа при плавлении и кристаллизации нанокластеров золота, при этом с увеличением размера кластера ширина области гистерезиса растет и при некотором критическом размере нанокластера резко уменьшается, что соответствует переходу от нанофазы к макроскопическому состоянию.
3. На основе сравнения приведенной плотности для массивной фазы и приведенной локальной плотности нанокластера установлено, что для нанокластеров вблизи точки плавления существует область предплавления, характеризующаяся наличием поверхностного слоя – «жидкой шубы» толщиной  $\delta$ .
4. На примере нанокластера  $Au_{1055}$  показаны структурные превращения в процессе плавления и последующей кристаллизации, количественно определены температурные зависимости доли различных структур  $\eta$  в нанокластере золота, наблюдаемых в области фазового перехода.
5. В области последующей кристаллизации системы наблюдается возникновение как ГЦК структур, так и ГПУ структур, при этом для исследованных нами систем установлен факт формирования отдельных зон – полосовых структур, в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов.

## 2.6. О практических аспектах моделирования фазовых переходов первого рода в нанокластерах металлов

Знаменитым американским физиком-теоретиком, лауреатом Нобелевской премии, одним из создателей квантовой электродинамики Р. Фейнманом в 1960 году в Калифорнийском технологическом институте была прочитана лекция «Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики» [208]. В ней он рассказал о перспективных возможностях использования вещества на нанометровом уровне. Например, высказывалась возможность использования нанобъектов для миниатюризации рабочих элементов электрических схем, и как результат – уменьшение стоимости и увеличение производительности вычислительных систем. В наше время предсказания Р. Фейнмана сбываются. Уже сейчас при изготовлении микропроцессоров используют технологию производства, лежащую в области нанометрового диапазона. Создаются новые материалы, свойства которых могут быть наперед заданы с учётом соответствующих размерных зависимостей физико-химических характеристик. С уменьшением размера нанобъектов у них возникают специфические свойства, начинают проявляться квантовые эффекты, большую роль начинают играть поверхностные явления.

Результаты, излагаемые нами далее в этом пункте, были получены, в том числе в соавторстве с аспирантами кафедры общей физики А.С. Антоновым и А.Ю. Колосовым (ссылки на соответствующие работы приведены в диссертации).

В работах [209, 210] рассмотрена проблема штатного функционирования рабочих элементов, используемых в нанoeлектронике на основе наночастиц металлов, при изменении температуры. Установлены размерные зависимости относительного понижения температуры плавления  $\Delta T(r) = T_m^{(\infty)} - T_m(r)$  ( $T_m^{(\infty)}$  – макроскопическое значение температуры плавления) (см. рис. 40) и удельной избыточной поверхностной энергии нанокластеров (подробнее см. п. 3.4) золота, меди и алюминия.

Необходимо отметить, что исследования размерной зависимости относительного понижения температуры плавления находят свое практическое применение в процессах как спонтанной коалесценции [212], так и технологической нанопайки [213] (процессы, лежащие в основе нанопайки, растекание и кристаллизация малых капель представляют интерес и для молекулярной электроники, а также для технологии нанокпозиционных материалов), а исследование размерной зависимости удельной свободной поверхностной энергии позволяет, в частности, исследовать условия механической стабильности наночастиц [214].

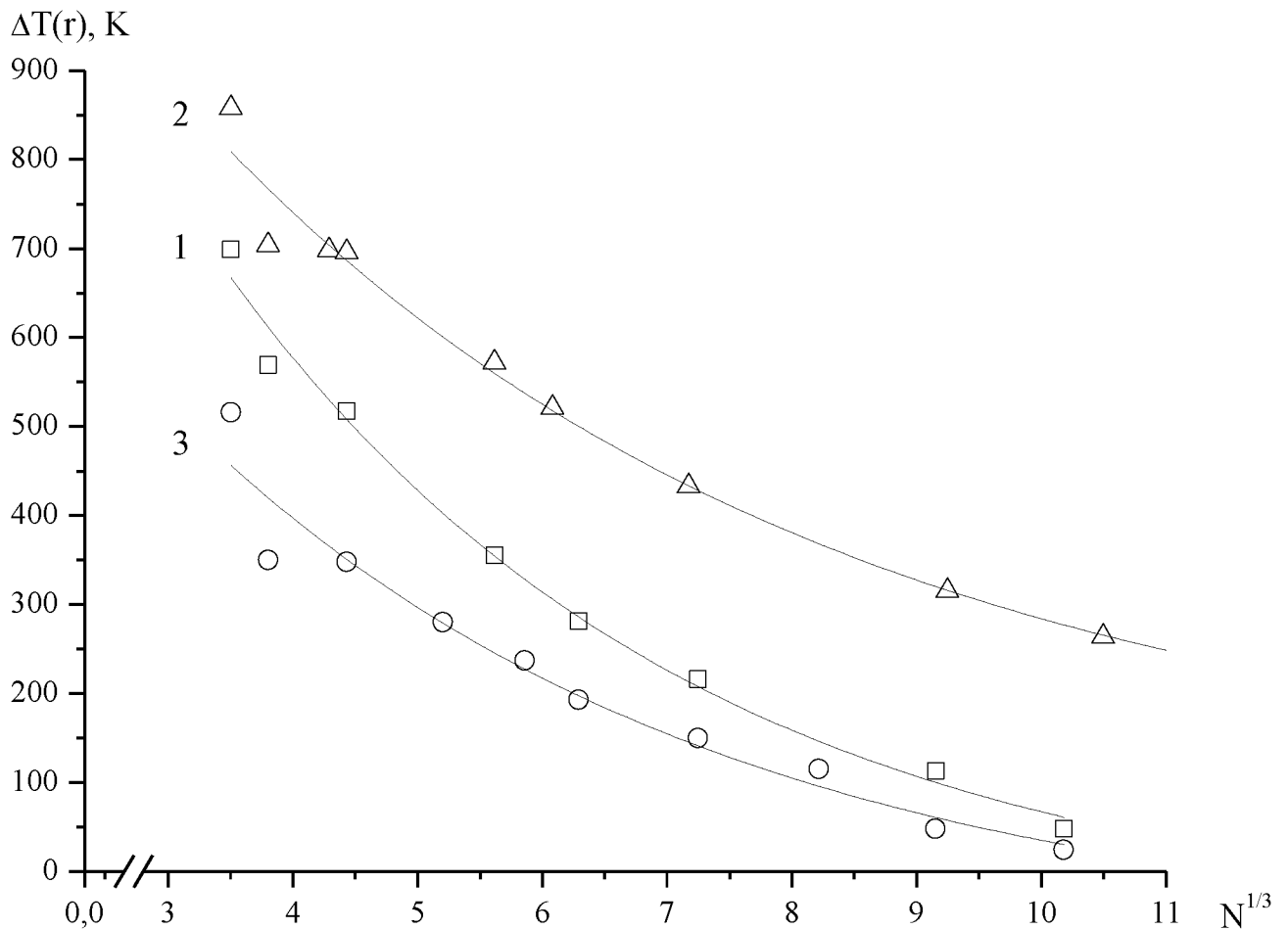


Рис. 40. Размерные зависимости  $\Delta T(r)$  для нанокластеров золота (кривая 1), меди (кривая 2) и алюминия (кривая 3). Макроскопические значения температур плавления  $T_{Au}^{(\infty)} = 1337$  К,  $T_{Cu}^{(\infty)} = 1356$  К,  $T_{Al}^{(\infty)} = 933$  К взяты из [211].

В частности, интерес представляет моделирование процесса коалесценции металлических наночастиц для определения взаимосвязи между размером

системы и температурой, при которой происходит коалесценция наночастиц, а также фазовый переход кристалл – жидкость для наночастиц. В работах [210, 215] был проведен анализ зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии сферических нанокластеров золота одинакового размера в процессе коалесценции при различных значениях расстояния между ними. Установлено, что в случае, когда сферические нанокластеры в начальной конфигурации соприкасаются плоскостями (001), формирование манжеты при коалесценции начинается сразу, о чем свидетельствует падение (по абсолютной величине) значения потенциальной части удельной внутренней энергии и, в дальнейшем, при некоторой температуре, наблюдается фазовый переход кристалл – жидкость, при этом если первоначальное расстояние между нанокластерами составляет 1,2 нм, то коалесценция вообще не происходит (см. рис. 41 а), а наблюдается только фазовый переход кристалл – жидкость, положение которого определяется числом атомов в кластере с учетом размерной зависимости температуры плавления [62, 63]. Для расстояния между наночастицами 0,6 нм и 0,9 нм с той же ориентацией (001) сначала наблюдается фазовый переход кристалл – жидкость, дальше происходит коалесценция наночастиц с формированием манжеты (см. рис. 41 б). Частицы, имеющие первоначально большую контактную область взаимодействия между атомами, «включаются» в процесс коалесценции медленнее, чем те, которые имеют меньшую область контакта. Во время формирования манжеты начинается перестройка решетки, что приводит к незначительному относительному вращению. Такое вращение более выражено, когда начальное расположение решетки частиц различно [216]. При этом установлено, что температура коалесценции не зависит от начальной взаимной ориентации решеток, а определяется лишь расстоянием между частицами.

На основе анализа калорических зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии для процессов плавления и коалесценции получены соответствующие размерные зависимости для температур плавления и коалесценции при различных значениях расстояния между исследуемыми наночастицами и их начальной взаимной ориентацией (см. Таблицу 3).

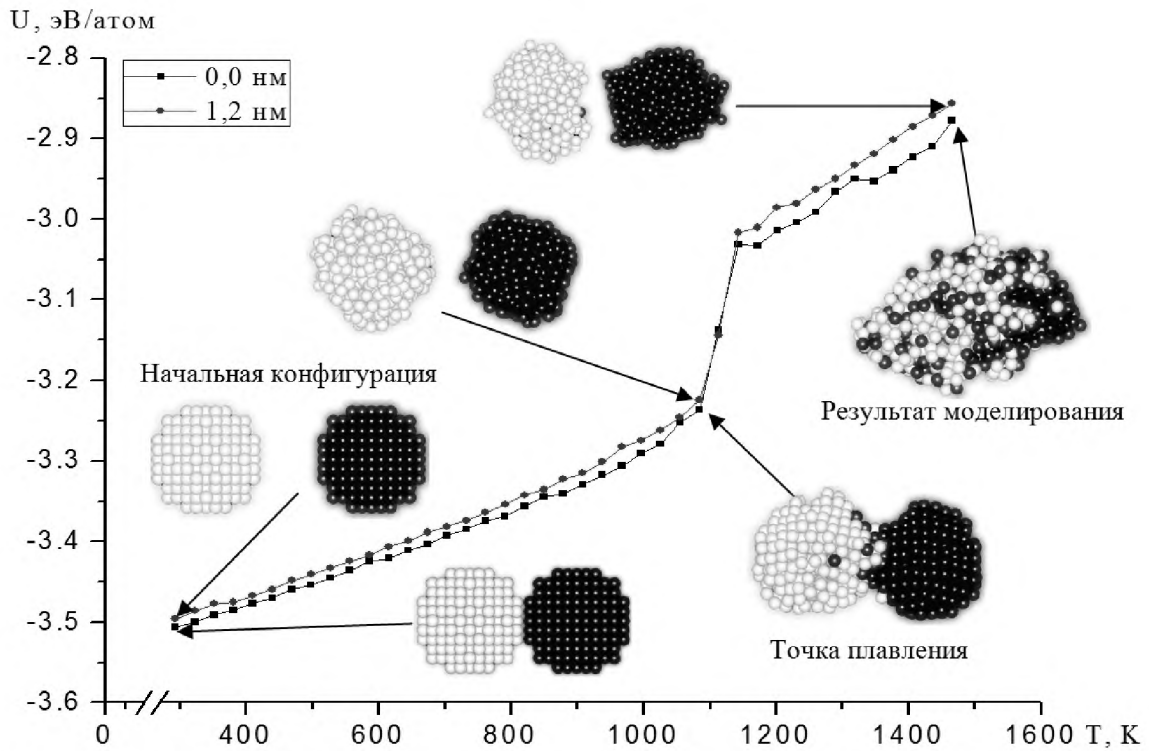


Рис. 41а. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров  $Au_{381}$  для различных значений первоначального расстояния между частицами. Показаны мгновенные конфигурации атомов.

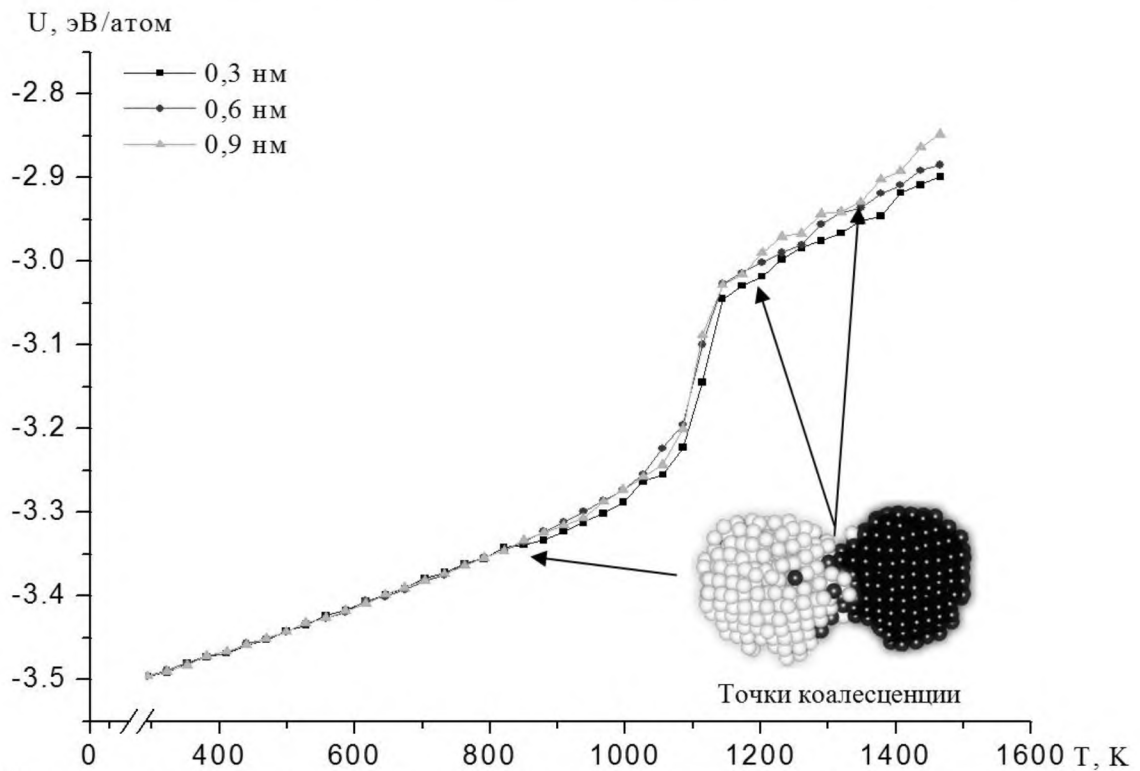


Рис. 41б. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров  $Au_{381}$  для различных значений первоначального расстояния между частицами. Показаны мгновенные конфигурации атомов.

Таблица 3. Расчетные данные для температуры плавления и температуры коалесценции золота с разным количеством частиц и расстоянием между ними.

$N$	$T_m, K$	$d, \text{Å}$	$T_{coal}, K$	$N$	$T_m, K$	$d, \text{Å}$	$T_{coal}, K$
158	938	0	293	762	1085	0	850
		3	850			3	850
		6	850			6	1114
		9	-			9	1349
		12	-			12	-
531	1026	0	323	918	1114	0	880
		3	967			3	1085
		6	792			6	1173
		9	1143			9	-
		12	-			12	-

Проведенный анализ показывает, что при начальных расстояниях между нанокластерами с ориентацией решетки (001) в диапазоне от 0,0 – 0,3 нм процесс коалесценции происходит до начала процесса плавления. В то же время, как при начальных расстояниях, лежащих в диапазоне от 0,6 нм до 1,2 нм, процесс коалесценции одинаковых по размеру частиц происходит уже после процесса плавления. Практически для всех исследованных нами систем при начальном расстоянии между наночастицами 1,2 нм коалесценция не происходит, вплоть до значений, существенно превышающих температуру плавления, отвечающую данному размеру наночастиц.

Измерение двугранного угла манжеты позволяет рассчитывать движущую силу при коалесценции и определяет начало укрупнения частиц. В состоянии равновесия выражение для двугранного угла имеет вид

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_s \cos \frac{\psi}{2}, \quad (2.23)$$

где  $\gamma_{gb}$  – энергия границы нанокристалла,  $\gamma_s$  – поверхностная энергия. Очевидно, что рост манжеты происходит до тех пор, пока  $\psi < \psi_{eq}$ , тогда как укрупнение при движении границы кристалла будет происходить до тех пор, пока двугранный



угол не достигнет своего равновесного значения, что происходит на последних стадиях коалесценции (спекания) (см. рис. 42).

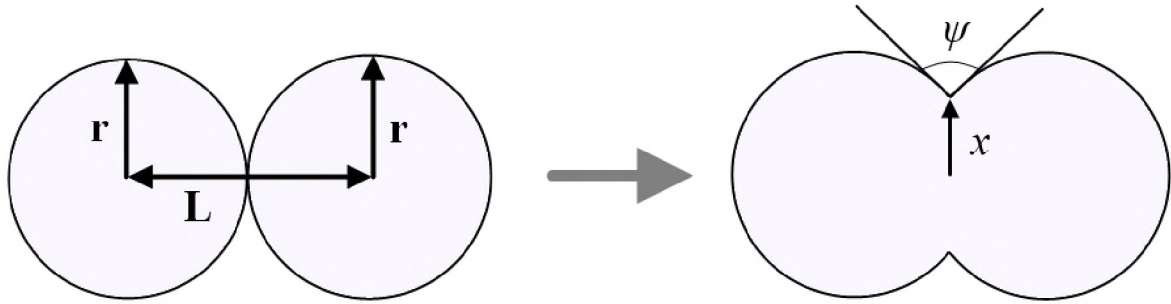


Рис. 42. Схема спекания двух сферических частиц:  $r$  – радиус частиц,  $L$  – расстояние от центра до центра,  $x$  – радиус манжеты,  $\psi$  – двугранный угол поздней стадии спекания.

В Таблице 4 представлены параметры двух наночастиц  $Au_{381}$  в процессе коалесценции. Видно, что с ростом относительного размера манжеты отношение энергии границы кристалла к поверхностной энергии уменьшается, а при определенном расстоянии между частицами формирование манжеты, как результат коалесценции, не происходит.

Таблица 4. Расчетные значения относительного размера манжеты, двугранного угла для двух наночастиц  $Au_{381}$  в окрестности температуры плавления.

Величина	$d = 0\text{Å}$	$d = 3\text{Å}$	$d = 6\text{Å}$	$d = 9\text{Å}$	$d = 12\text{Å}$
$x / r$	0,6	0,61	0,64	0,68	-
$\psi$ , (град)	117,69	120,33	142,1	143,77	-
$\gamma_{gb} / \gamma_s$	1,03	0,99	0,65	0,62	-

Полученные зависимости двугранных углов манжеты от величины расстояния между нанокластерами в начальной конфигурации позволяют оценить размерную зависимость энергии границы нанокластера к поверхностной энергии.

В работе [217] нами изучался характер коалесценции существенно различных по размеру частиц, было показано, что геометрические размеры манжеты (двугранный угол, «эффективная длина») зависят от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации. Кроме того, от расстояния между



наночастицами в начальной конфигурации зависит температура, при которой формируется манжета, а также температура, при которой происходит полное спекание наночастиц.

Отметим также, что результаты моделирования процесса коалесценции наночастиц алюминия представлены в [218], наночастиц меди – в [219]. Кроме того, в [61] проведены расчеты минимального размера (радиуса), ниже которого должна происходить коалесценция двух сферических металлических частиц. Показано, что для наночастиц алюминия, олова и меди учет размерных зависимостей поверхностного натяжения твердой и жидкой фаз, температуры плавления, теплоты плавления и теплоемкости приводит к существенному возрастанию указанного минимального размера.

Важным технологическим аспектом необходимости учета размерных зависимостей термодинамических характеристик является возможность их влияния на прецизионные измерения, например, в туннельной микроскопии. В частности, с использованием сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) возможно проводить исследования локальной электронной структуры проводящих поверхностей с атомным разрешением. Знание структуры зонда СТМ важно для качественной интерпретации данных СТМ с атомным разрешением, улучшения параметров пространственного разрешения, поскольку электронная структура острия зонда влияет на условия туннелирования электронов в разных участках образца.

Отметим, что при изменении напряжения между острием и образцом может также происходить термический разогрев острия, вызванный энергией, выделяющейся в приповерхностной области острия в процессе туннелирования электронов (термическое расширение острия, связанное с выделением энергии Джоуля – Ленца, и термическое расширение острия, связанное с выделением энергии Ноттингема) [220]. Этот эффект оказывает влияние на ВАХ туннельного барьера, так как ширина зазора зависит от приложенного напряжения. Кроме того, расчеты [220] подтвердили возможность лавинообразного увеличения тока, приводящего к образованию электрического контакта между острием зонда и

поверхностью образца. Характерной особенностью этого процесса является скачкообразное падение сопротивления туннельного промежутка при приложении модифицирующего импульса напряжения. При этом изменение температуры вершины острия может быть не столь велико (порядка 150 К). Необходимо отметить, что, например, для измерения ВАХ неприемлемо наличие механического контакта между образцом и острием или даже частичный перенос вещества острия на образец, однако данная технология может быть использована при реализации поверхностной модификации в нанометровой области образца с использованием СТМ [221-224]. К настоящему времени существует способ получения зондов с заданной электронной структурой при использовании ориентированных монокристаллических игл с заранее известной кристаллографической структурой [225], актуальной задачей является моделирование процессов, происходящих при технологическом использовании зонда.

В работах [66, 209] произведено моделирование методом Монте-Карло взаимодействия острия зонда (медь) с поверхностью образца (золото) в процессе нагревания зонда при прохождении туннельного тока для различных конфигураций острия. Моделирование проведено с использованием потенциала Гупта, параметры которого взяты из [81, 89]. Медь выбрана в качестве металла, из которого изготовлен зонд, поскольку параметры потенциала Гупта для системы вольфрам – золото (вольфрамовая проволока традиционно используется для изготовления зондов в СТМ [225]) в литературе не встречаются, что, по мнению авторов, не изменит качественно результатов моделирования.

В заключение необходимо отметить, что при моделировании наночастиц металлов в различных технологических процессах должны учитываться температурные режимы функционирования с учётом рабочих элементов, их поверхностные характеристики, возможность возникновения спонтанных процессов, в частности коалесценции. Отметим также, что описанные выше эффекты могут влиять как на протекание спонтанных процессов (коалесценции) при формировании отдельных функциональных элементов, используемых, в

частности, в нанoeлектронике, так и на измеряемые величины (приводить к искажениям их значений), что подтверждается на примере экспериментальных исследований с помощью СТМ [223, 224, 226, 227].

## 2.7. Заключение

В этой главе нами представлено подробное описание возможностей разработанного в рамках диссертационной работы комплекса программ под единой оболочкой X-Shell, позволяющего производить компьютерный эксперимент по моделированию фазового перехода 1 рода (включая расчет термодинамических и структурных характеристик, визуализацию эволюции наночастиц) нанокластеров металлов методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта. Описаны свойства и преимущества, а также приведены результаты апробации использования потенциала Гупта для моделирования поведения термодинамических и структурных характеристик. Нелинейность и многочастичность потенциала Гупта приводят к тому, что для получения результатов требуются значительные затраты машинного времени.

Основные результаты, которые будут изложены в последующих главах, базировались на методиках, описанных в п. 2.2 – 2.5 настоящей главы. Прежде всего, отметим такой важный вопрос, как идентификация фазового перехода первого рода в нанокластерах металлов. В частности, очень подробно описана методика исследования изменения формы и эволюции структурных характеристик наночастиц при фазовом переходе первого рода. Как будет показано далее, мы использовали два основных метода идентификации фазового перехода первого рода на основе проведения компьютерного эксперимента:

- 1) путем изучения поведения термодинамических характеристик (калорические кривые потенциальной части внутренней энергии, теплоемкость);
- 2) путем изучения поведения структурных характеристик (первое координационное число, доля атомов, отвечающая определенной кристаллической структуре – ГЦК, ГПУ и т.д.).

Симбиоз таких подходов позволил комплексно изучить специфические особенности фазового перехода первого рода в нанокластерах металлов. Кроме того, в данной главе мы обсудили важные, на наш взгляд, практические аспекты моделирования фазовых переходов первого рода в нанокластерах металлов.

### **Глава 3. О результатах компьютерного эксперимента по моделированию термодинамических и структурных характеристик при фазовом переходе первого рода для нанокластеров металлов методом Монте-Карло**

#### **3.1. Моделирование плавления и кристаллизации металлических нанокластеров, определение параметров гистерезиса калорических кривых потенциальной части внутренней энергии**

Большое практическое значение систем нанометрового размера обусловило в последнее десятилетие существенный прогресс в их изучении. Современный уровень эксперимента позволил получать отдельные наночастицы заданного размера и исследовать их свойства. Успехи в синтезе и изучении наночастиц дают возможность подтвердить теоретические модели, которые были созданы несколькими десятилетиями раньше, но не могли быть проверены, поскольку разрабатывались для идеальных систем. Стала более очевидной определяющая роль поверхности в формировании свойств наночастиц.

Отметим следующие фундаментальные аспекты актуальности комплексного исследования размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик металлических нанокластеров:

- как установить размер кластера, при котором он начинает вести себя как объемное вещество? Соответствующие характерные размеры могут существенно отличаться в зависимости от выбора исследуемого свойства: среднее межатомное расстояние в кластерах приближается к значению для объемного материала уже при числе атомов  $N \sim 100$ , тогда как температура плавления приближается к температуре плавления объемного материала при  $N \gg 100$ . Вместе с тем оценка указанного характерного размера на основе исследования размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик металлических нанокластеров весьма затруднительна, а имеющиеся результаты крайне противоречивы;
- специфические особенности поведения термодинамических и структурных характеристик при фазовых переходах в нанокластерах и даже правомерность

применения понятия фазового перехода к наночастицам требует дополнительного обоснования.

Рассмотрим особенности поведения моделируемой системы вблизи фазового перехода твердое тело – жидкость. На рис. 43-46 представлены температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров различного размера (золото, медь, алюминий, кобальт), полученные при нагревании до температур существенно выше точки плавления с шагом  $\Delta T \sim 7K$ . Как видно из рис. 43-46, при определенной температуре, увеличивающейся с ростом числа частиц в кластере, происходит скачок (излом) потенциальной части удельной внутренней энергии, соответствующий фазовому переходу (твердое тело – жидкость). Чтобы излишне не загромождать рисунок, интервалы ошибок для значений энергии не приводятся. По выполненным оценкам значение относительной ошибки составляет не более 1 – 2%.

Еще в работах [140, 142] были получены экспериментальные результаты, свидетельствующие о существовании гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц металлов: было показано, что температура кристаллизации заметно ниже температуры плавления, причем кривые плавления и кристаллизации сливаются в одну точку при некотором характерном радиусе наночастиц.

Одной из задач исследования являлось определение области гистерезиса температур плавления и кристаллизации кластеров. Если для макроскопических систем фазовые переходы твердое тело – жидкость и жидкость – твердое тело происходят при строго определенной одинаковой температуре, то в случае наночастиц переход из твердого состояния в жидкое и наоборот происходит в конечной температурной области ширины  $\Delta T = T_m - T_c$ . Еще в [106] были получены экспериментальные результаты, свидетельствующие о существовании гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц металлов: было показано, что температура кристаллизации заметно ниже температуры плавления, причем кривые плавления и кристаллизации сливаются в одну точку при некотором характерном радиусе наночастиц.

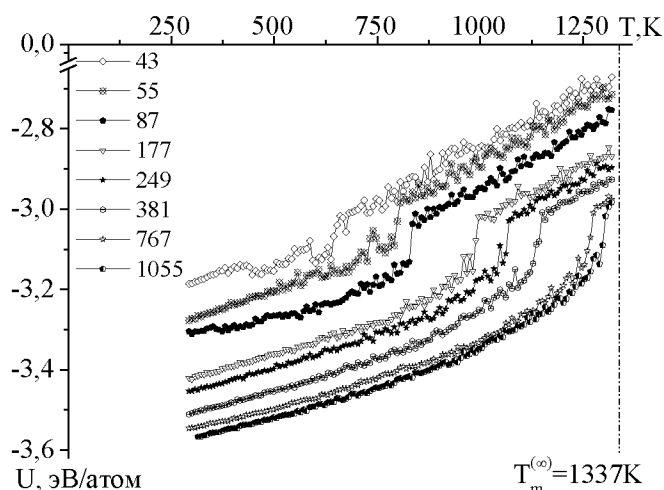


Рис. 43. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров золота, содержащих 43, 55, 87, 177 и 249, 381, 767, 1055 атомов (показано по одному результату из серии повторных экспериментов для каждого размера).

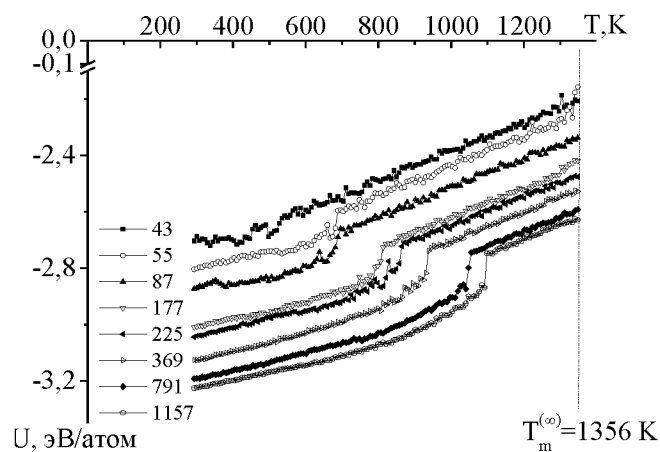


Рис. 44. То же для нанокластеров меди.

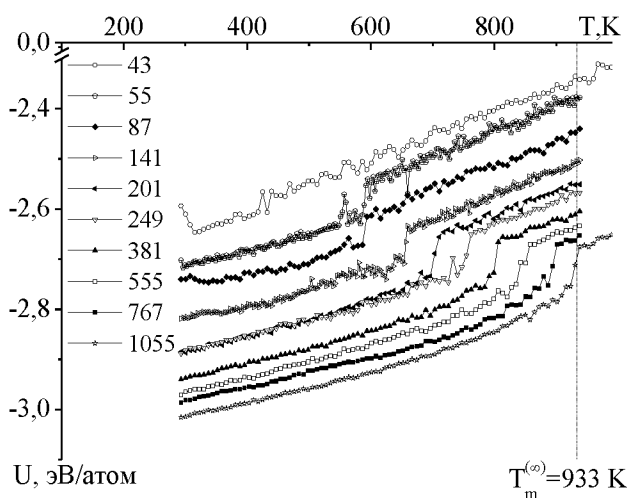


Рис. 45. То же для нанокластеров алюминия.

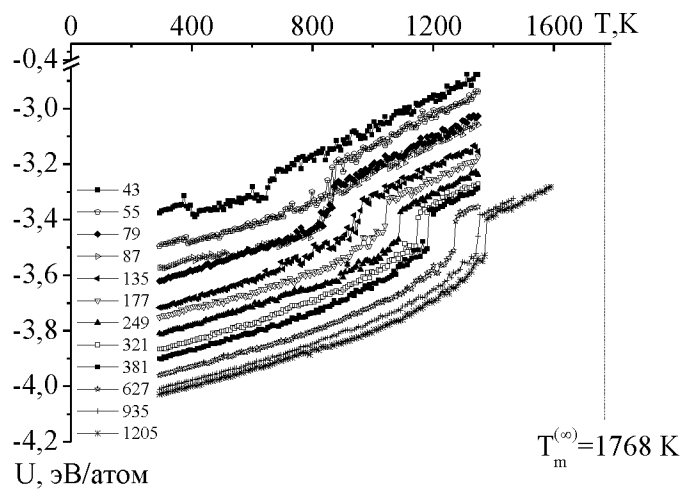


Рис. 46. То же для нанокластеров кобальта.

На рис. 47-50 представлены гистерезисы плавления – кристаллизации на примере нанокластеров  $Au_{1055}$ ,  $Cu_{1505}$ ,  $Al_{1055}$  и  $Co_{935}$ . При этом область температурного гистерезиса при плавлении и кристаллизации составляет 309 К, 8 К, 207 К, 291 К для золота, меди, алюминия и кобальта соответственно.

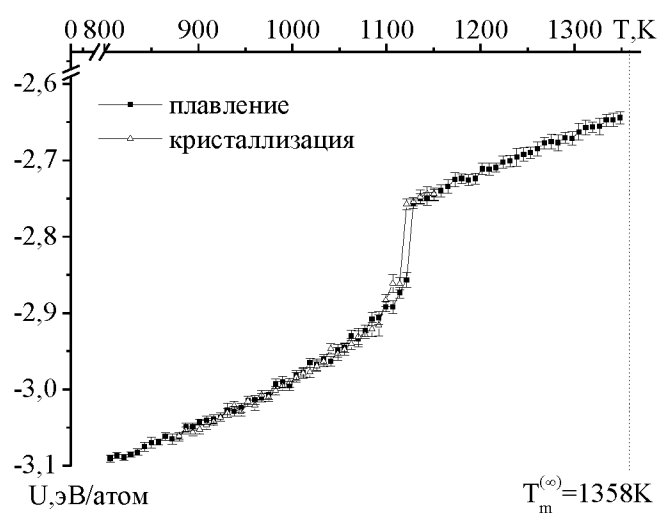
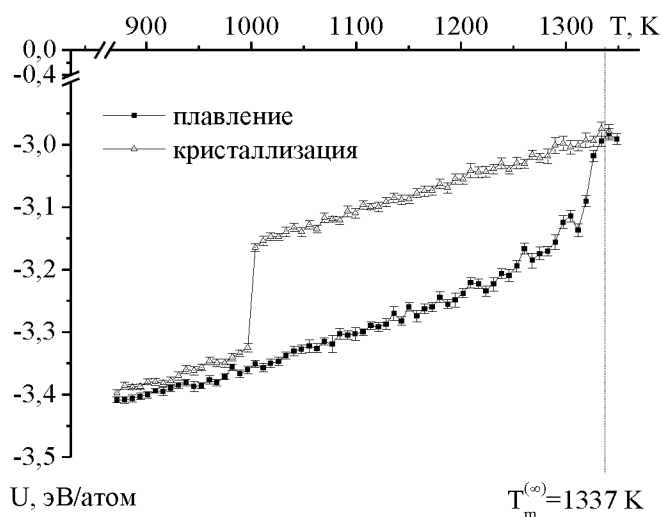


Рис. 47. Гистерезис плавления – кристаллизации нанокластера  $Au_{1055}$ . Верхняя кривая потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров золота соответствует процессу кристаллизации, нижняя – плавлению. На расчетные кривые нанесена абсолютная ошибка вычислений.

Рис. 48. То же для нанокластера  $Cu_{1505}$ .

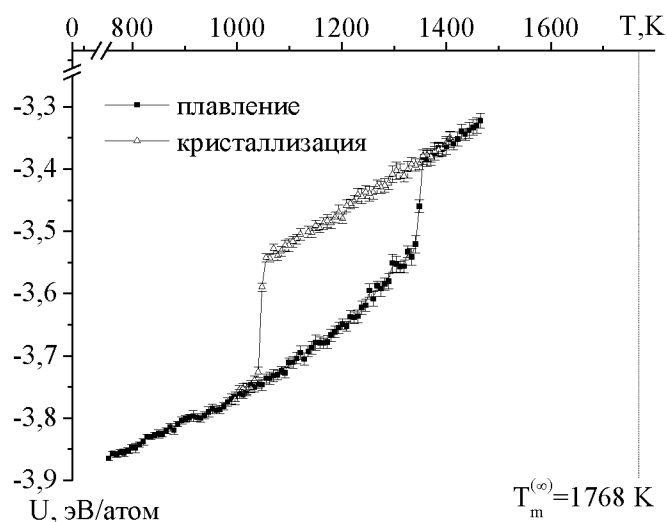
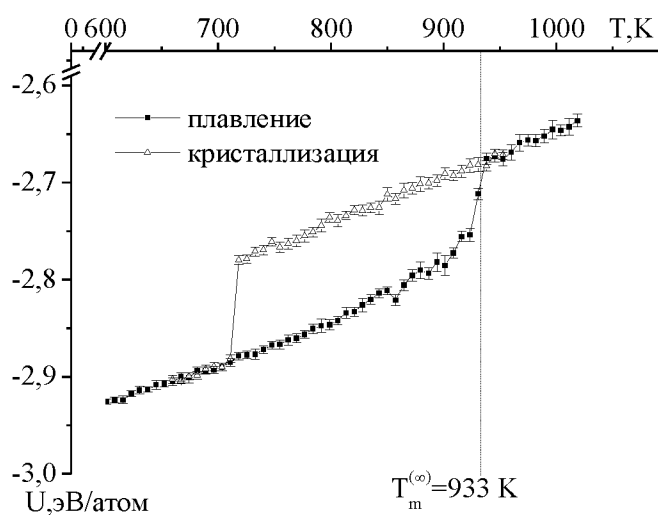


Рис. 49. То же для нанокластера  $Al_{1055}$ .

Рис. 50. То же для нанокластера  $Co_{935}$ .

Данные зависимости позволяют достаточно точно идентифицировать температуру фазового перехода. Следует только отметить, что скачок первого координационного числа для всех исследованных нами систем наблюдается при



температуре несколько ниже, чем скачок удельной теплоемкости (данные результаты представлены в п. 3.3 и 3.5 соответственно). Причина такого сравнительно небольшого расхождения ( $\Delta T \sim 5-10$  К) остается неясной, но полученный результат согласуется с результатами, полученными для леннард-джонсовских кластеров в [228] на основе метода Монте-Карло.

В указанной работе также было установлено, что температуры «замерзания» (freezing temperature) кластеров, найденные по кривой теплоемкости и по структурным характеристикам, несколько различаются. Установлено, что с увеличением размера частиц ширина гистерезиса увеличивается [63], но в термодинамическом пределе должна сократиться скачком. В качестве примера и подтверждения такого предположения как раз служат данные для нанокластера меди, состоящего из 1505 атомов, для которого, согласно рис. 48, кривые размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации имеют точки пересечения в области больших размеров.

В заключение также отметим, что скачок (излом) потенциальной части удельной внутренней энергии не является строго вертикальным, а соответственно можно говорить о начале и конце процесса плавления и кристаллизации для наночастиц (подробнее см. пункт 3.2).

### 3.2. Расчет размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации металлических нанокластеров

Одним из важных свойств нанокристаллического состояния вещества является зависимость температуры плавления и кристаллизации от размера частиц. В главе 1 мы подробно остановились на описании различных теорий к определению размерной зависимости температуры плавления наночастиц. С учетом того интереса, который экспериментаторы и теоретики проявляли и проявляют к размерной зависимости температуры плавления, вызывает удивление практически полное отсутствие работ по размерной зависимости температуры кристаллизации, хотя нанокристаллизация представляет не меньший, а, возможно, даже больший интерес с точки зрения перспектив применения в нанотехнологии. Фундаментальные аспекты нанокристаллизации связаны прежде всего с тем, что понятие кристалла, принятое в макроскопической физике и основывающееся на представлениях о дальнем трансляционном порядке, заведомо неприменимо к нанокристаллам. Практическая значимость исследований фазовых состояний и фазовых превращений в наночастицах связана в первую очередь с необходимостью разработки теоретических основ получения нанокристаллов, которые могут найти широкое применение, в частности, в нанoeлектронике. Знание размерной зависимости температуры нанокристаллизации принципиально важно для определения рабочего интервала оптимального функционирования нанокристаллических рабочих элементов.

В нашей работе на основе анализа калорических зависимостей потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии  $U(T)$  (см. рис. 43-46) были получены данные по температуре плавления и кристаллизации наночастиц золота, меди, алюминия и кобальта. Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой (см. например, [62, 63, 185, 229]).

На рис. 51-54 представлены соответствующие размерные зависимости температуры плавления и кристаллизации нанокластеров от величины  $\sqrt[3]{N}$ ,

которая пропорциональна радиусу кластера  $R_c$ . Видно, что размерная зависимость температуры кристаллизации гораздо менее выражена, чем соответствующая размерная зависимость для температуры плавления, что хорошо согласуется с предположениями, выдвинутыми в [105]. Стоит отметить, что температура плавления нанокластеров кобальта и меди, в отличие от атомов золота и алюминия, отличается от макроскопического значения, даже при больших (рассматриваемых в данной работе) размерах. Кроме того, соответствующие размерные зависимости имеют точку пересечения в области размеров порядка 0,7 – 0,8 нм, что по порядку величины согласуется как с нашими предыдущими оценками [62, 63], так и теоретическими [105, 185] и экспериментальными данными [145, 184].

В указанном случае результаты, представленные на рис. 51-54, отвечают началу процесса плавления и кристаллизации соответственно. Впервые такая концепция была предложена, по-видимому, в [145] (см. рис 55).

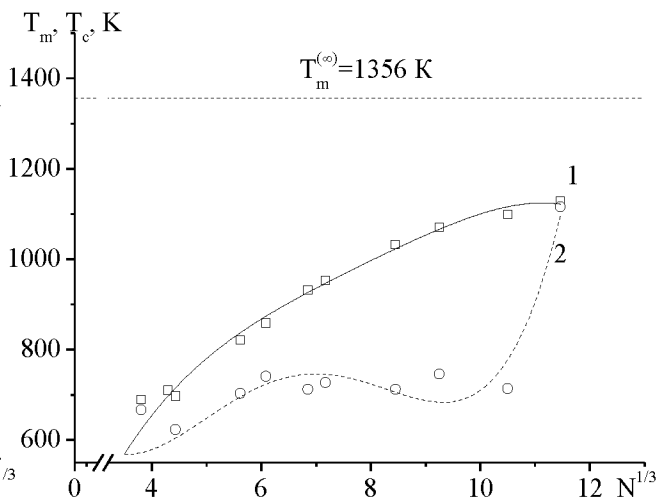
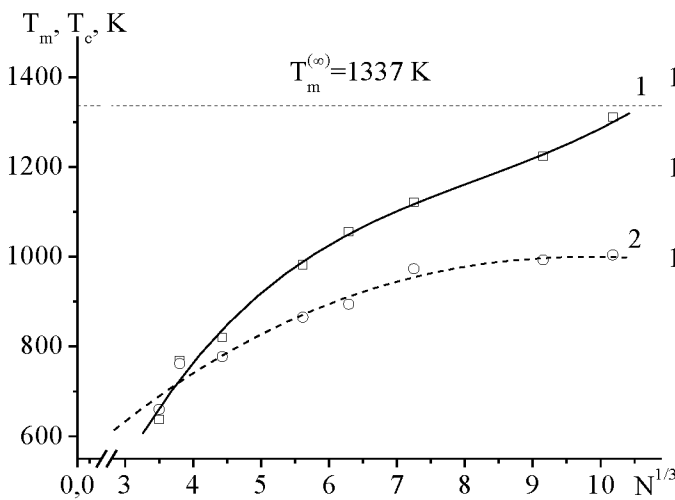


Рис. 51. Размерные зависимости температуры плавления (кривая 1) и кристаллизации (кривая 2) для нанокластеров золота. Сплошные кривые – аппроксимация расчетных значений, пунктиром обозначена макроскопическая температура плавления золота.

Рис. 52. То же для нанокластеров меди.

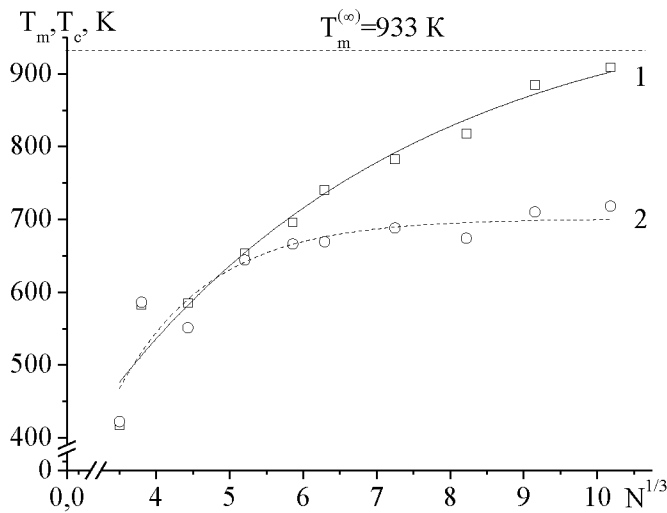


Рис. 53. То же для нанокластеров алюминия.

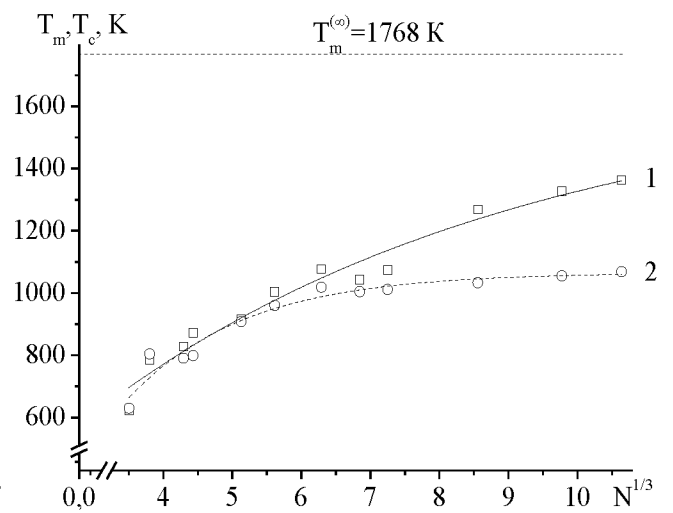


Рис. 54. То же для нанокластеров кобальта.

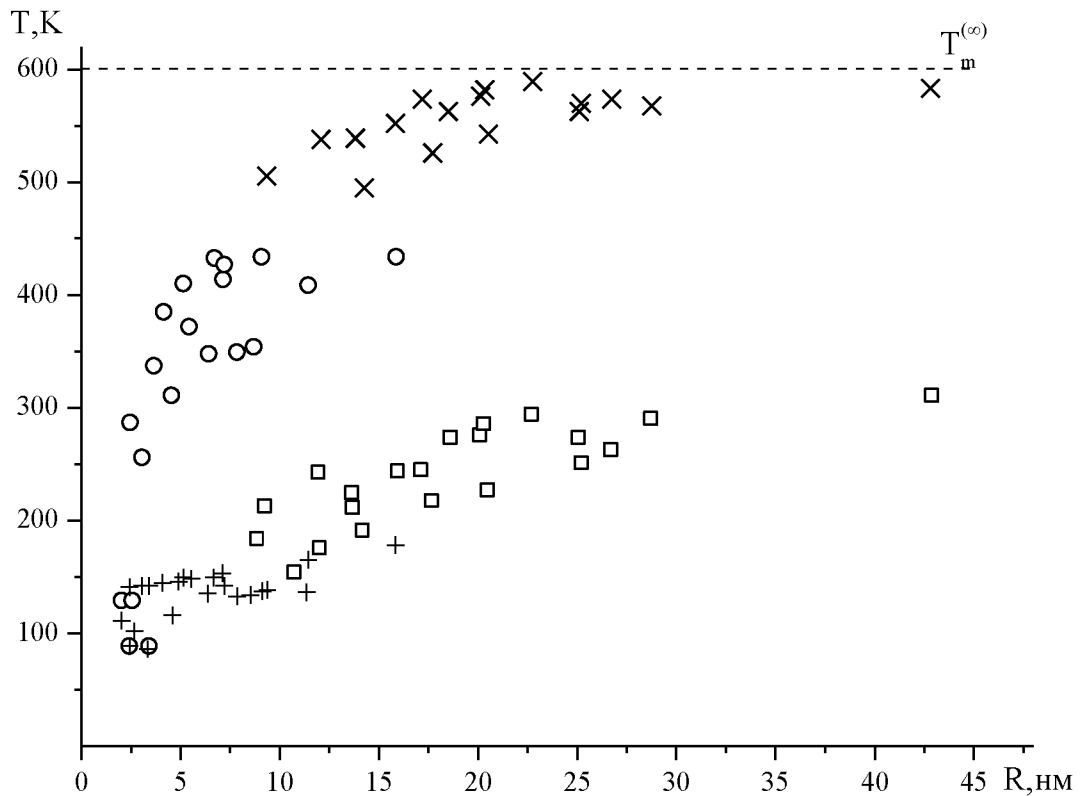


Рис. 55. Экспериментальные данные для размерных зависимостей температуры плавления  $T_m$  и кристаллизации  $T_c$  свинца [145]. Здесь  $T_m^{(\infty)}$  – макроскопическое значение; точки, отмеченные знаками, соответствуют: ○ – началу плавления, □ – концу плавления, × – началу кристаллизации, + – концу кристаллизации.

Причем, согласно [146-147], температурный интервал процесса плавления (разность значений температуры конца плавления и температуры начала

плавления ( $\Delta T_m = T_{m,end} - T_{m,st}$ ) и процесса кристаллизации (разность значений температуры конца кристаллизации и температуры начала кристаллизации ( $\Delta T_c = T_{c,end} - T_{c,st}$ ) для разных веществ может быть различным (для золота фиксировалась величина всего в 1 – 3 К (т.е. концепция температур начала и завершения фазового перехода оказалась неприменимой: наблюдался лишь небольшой излом на температурной зависимости потенциальной части внутренней энергии исследуемой системы), для никеля и свинца может иметь заметную величину в зависимости от размера системы; причем, как правило,  $\Delta T_m > \Delta T_c$  – разность температур при кристаллизации ниже, чем при плавлении).

Нами совместно с научной группой проф. В.М. Самсонова была также предпринята попытка обобщения и сравнительного анализа наших результатов, полученных с использованием двух альтернативных методов компьютерного моделирования: молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК), причем МД результаты получены с использованием различных многочастичных потенциалов и различных независимо разработанных компьютерных программ. Данные результаты отражены в публикации [230].

На рис. 56 представлены размерные зависимости плавления нанокластеров золота. Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии  $U(T)$  (см., например, наши работы [62, 63, 185, 229]). МД результаты [185, 229] и МК результаты [63] получены с использованием потенциала сильной связи [168]. Как видно из рисунка, МД результаты [185] наиболее удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными [144], тогда как наши МК результаты [63] являются, очевидно, несколько завышенными, поскольку при  $N=1000$  приближаются к макроскопическому значению температуры плавления. Вместе с тем все представленные на рис. 56 результаты предсказывают уменьшение температуры плавления нанокластеров золота с уменьшением их размера.

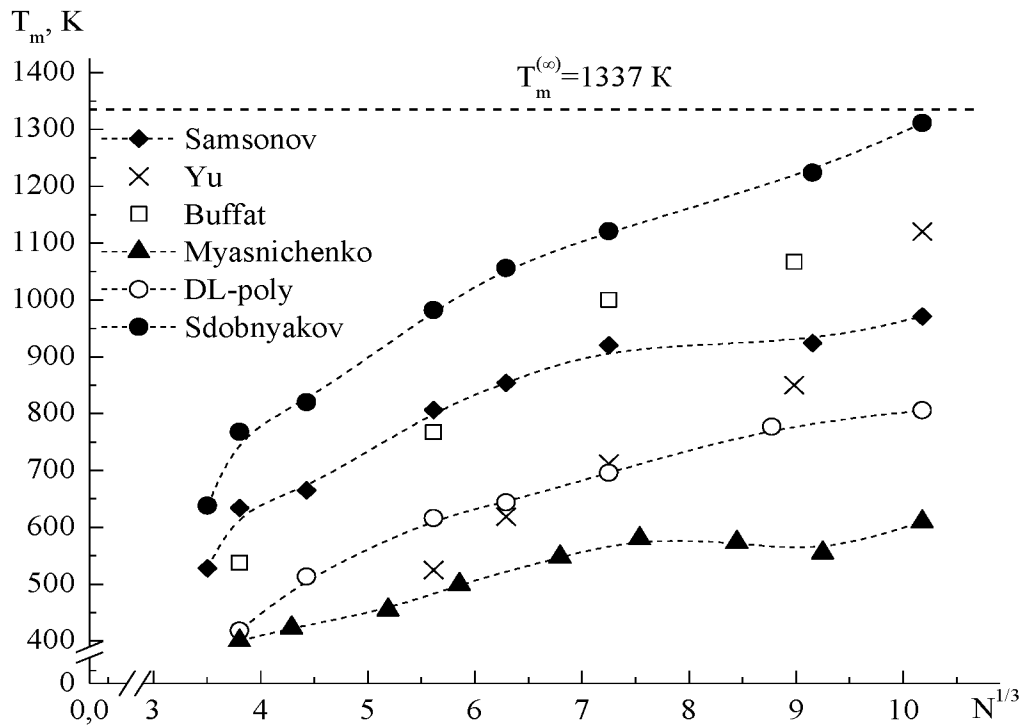


Рис. 56. Размерные зависимости температур плавления, полученные нами для нанокластеров золота:  $\blacklozenge$  – метод МД [185] (В.М. Самсонов, С.А. Васильев),  $\bullet$  – метод МК [63] (Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов),  $\blacktriangle$  – метод МД (В.С. Мясниченко),  $\circ$  – метод МД, программа DL\_POLY [231] (Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов),  $\times$  – МД результаты [90],  $\square$  –экспериментальные данные [144].

Нами также проведено комплексное исследование размерной зависимости температуры плавления нанокластеров меди с использованием методов МК и МД. На рис. 57 представлены размерные зависимости температур плавления  $T_m(N^{1/3})$ , полученные с использованием компьютерного моделирования на основе методов МД и МК. Здесь же приведены данные других авторов для размерной зависимости  $T_m(N^{1/3})$ . Анализ рис. 57 показывает, что проведенные нами исследования, представляющие результаты двух альтернативных методов компьютерного моделирования (МК и МД), в целом хорошо согласуются с имеющимися к настоящему времени МД расчетами ряда других авторов [124-125, 232-234]. Как видно из рис. 57, применительно к меди наилучшее согласие с имеющимися расчетными значениями других авторов [124-125, 232-234] демонстрирует размерная зависимость, построенная на основании результатов, полученных нами с использованием компьютерного моделирования по методу МК.

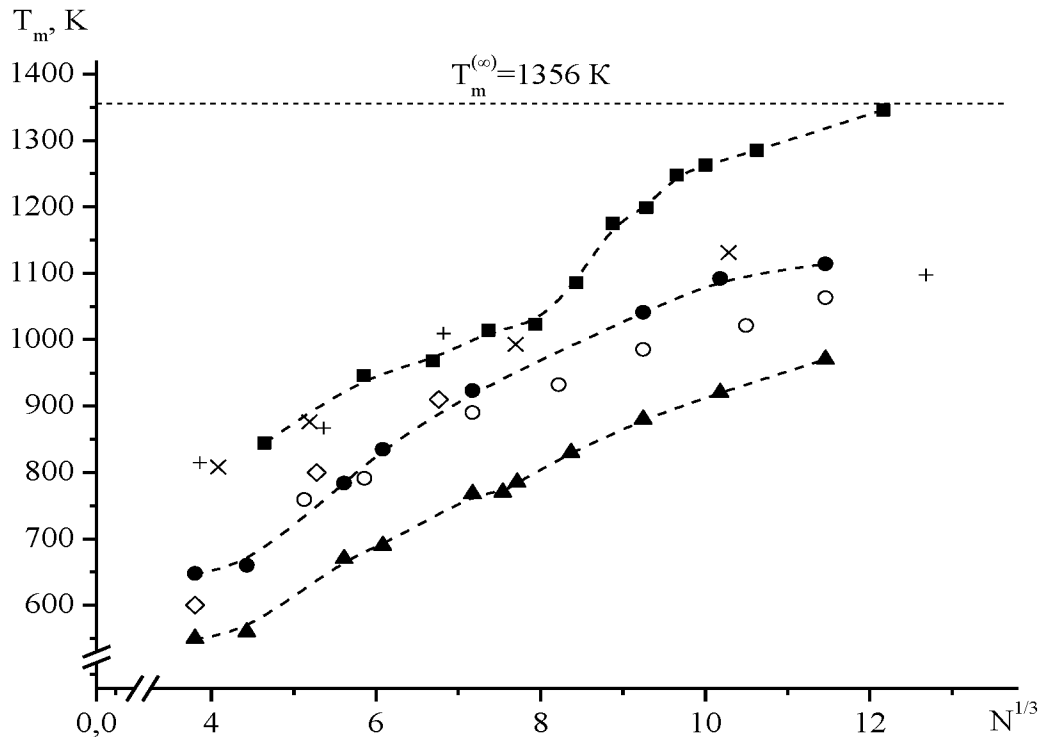


Рис 57. Размерные зависимости температур плавления, полученные нами для нанокластеров меди: ■ – метод МД (В.М. Самсонов, С.А. Васильев), ● – метод МК (Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов), ▲ – метод МД (В.С. Мясниченко), +, o, x, \diamond – молекулярно-динамические результаты других авторов [124-125, 232, 233, 234] с использованием различных многочастичных потенциалов. Пунктирные кривые – аппроксимации расчетных данных.

Несмотря на заметное расхождение между результатами компьютерного моделирования (МК и МД), все они демонстрируют уменьшение температуры плавления нанокластеров золота и меди с уменьшением их размера. Поскольку экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления наночастиц являются достаточно скудными и не вполне надежными, дополнительные подтверждения такого поведения размерной зависимости  $T_m(N^{1/3})$  являются, на наш взгляд, достаточно значимыми. Вместе с тем следует отметить, что характерный размер нанокластеров, выше которого значения температуры плавления начинают приближаться к ее макроскопическому значению, превышает 1000 атомов как для нанокластеров золота, так и для нанокластеров меди.

### 3.3. Расчет теплоемкости металлических нанокластеров по данным результатов компьютерного эксперимента

Ещё одной важной характеристикой наночастиц, позволяющей идентифицировать фазовый переход, является теплоёмкость нанокластера. Для идентификации фазового перехода исследуют пик на температурной зависимости удельной теплоемкости  $C = (\partial U / \partial T)$  [90, 235]. Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой температурной области вокруг точки фазового перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавления и кристаллизации нанокластера.

Теплоёмкость нанокластера определяется фононным спектром и вкладом поверхности. Уменьшение размера кластера должно приводить к низкочастотному обрезанию фононного спектра (увеличению средней частоты колебаний) и, как следствие, к уменьшению среднеквадратичных смещений, что может привести к уменьшению теплоёмкости для кластеров по сравнению с массивным материалом. По-видимому, как раз именно этот эффект наблюдается для рассматриваемых нами нанокластеров в области средних размеров (см. наличие минимумов на рис. 58-61). Однако для нанокластеров определяющим фактором, характеризующим величины среднеквадратичных смещений и атомных колебаний, играет поверхность и её структура, наличие межфазных границ и дефектов. Поскольку поверхность характеризуется увеличением среднеквадратичных смещений атомов по сравнению с объёмом, можно предсказать в некоторой области температур возрастание теплоёмкости кластеров по сравнению с массивными образцами.

В низкотемпературной области следует ожидать проявление квантовых эффектов, которые могут вызвать уменьшение плотности колебательных состояний аналогично квантовому размерному обрезанию длинноволновых фононов в нанокластерах и приводить к уменьшению теплоёмкости; высокотемпературная область должна соответствовать выравниванию особенностей колебаний кластеров и массивного твёрдого тела, а также



соответствовать постоянной теплоёмкости в соответствии с законом Дюлонга–Пти  $C_v = 3R$ , где  $R$  – молярная газовая постоянная. В низкотемпературном пределе теплоёмкость кластера убывает быстрее теплоёмкости массивного тела, т.е.  $\Delta C_v = C_v(r) - C_v < 0$ , размерная зависимость теплоёмкости кристалла может быть представлена в виде [192]:

$$C_v(r) = a_3VT^3 + a_2ST^2 + a_1LT, \quad (3.1)$$

где  $a_1, a_2, a_3$  – положительные постоянные,  $V, S, L$  – объем, площадь поверхности и общая длина ребер кристалла.

Анализ выражения (3.1) позволяет сделать также вывод о характере температурной зависимости теплоёмкости для нанокластеров с большим вкладом поверхности  $C_v \sim T^2$  в отличие от  $T^3$  для массивных тел. Для массивных металлов [236, 237] электронная составляющая теплоёмкости  $C_{el} \sim T$  как в низко-, так и в высокотемпературной области. При этом в случае малых частиц в низкотемпературном пределе электронная теплоёмкость  $C_{el}$  может существенно отличаться от таковой для массивного металла. При этом, согласно [238], имеет место соотношение вида

$$C_p = C_v + T\nu\alpha^2/k_T, \quad (3.2)$$

где  $\nu$  – молярный объем,  $\alpha$  – изотермический коэффициент расширения,  $k_T$  – изотермическая сжимаемость. Вклад данного слагаемого для рассматриваемых нами веществ при температуре 500 К без учета размерных зависимостей для величин, входящих в (3.2), согласно справочным данным [211] составляет менее 4%. В работе [239] были проведены исследования теплоёмкости коллоидных частиц золота и меди в области температур  $T > 1$  К и установлено, что для нанокластеров золота размера от 4 нм до 18 нм и нанокластеров меди размера от 6 нм до 8,5 нм теплоёмкость в 5 – 10 раз больше теплоёмкости массивного образца. Причем, например, для нанокластеров золота с уменьшением размера от 18 нм до 6 нм дополнительный положительный вклад в теплоёмкость сначала

растет, а при дальнейшем уменьшении размера до 4 нм уменьшается, но не исчезает и остается положительным даже для кластеров золота размером 1,5 нм.

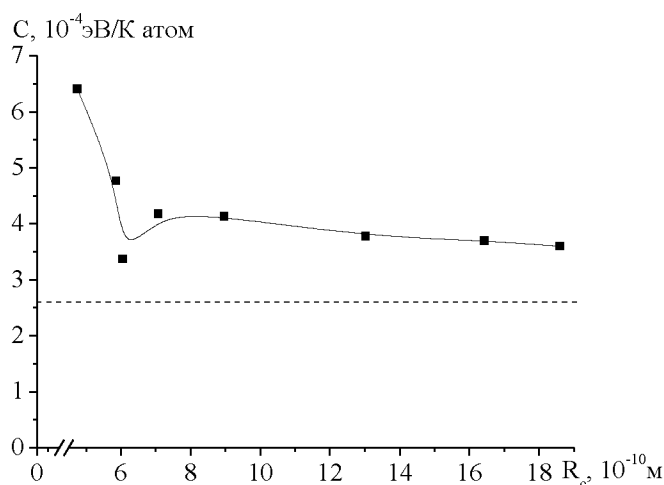


Рис. 58. Размерная зависимость удельной теплоёмкости нанокластеров золота при температуре 500 К. Пунктиром показано экспериментальное значение, взятое из [211]. Сплошная кривая – аппроксимация расчетных значений. Относительная ошибка вычислений составляет менее 5% и уменьшается с ростом размера нанокластера.

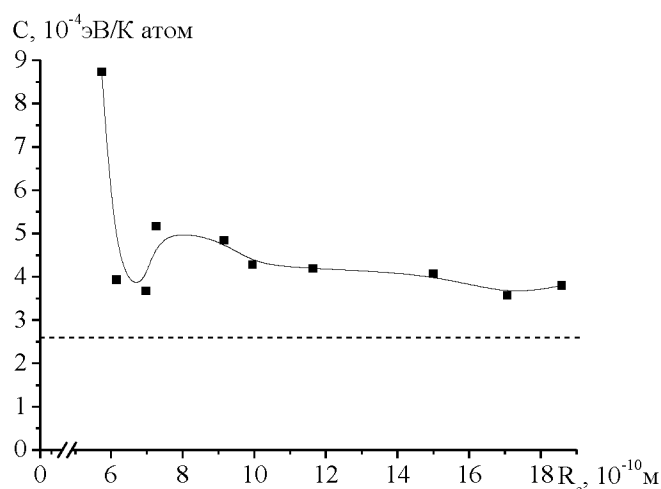


Рис. 59. То же для нанокластеров меди при температуре 500 К.

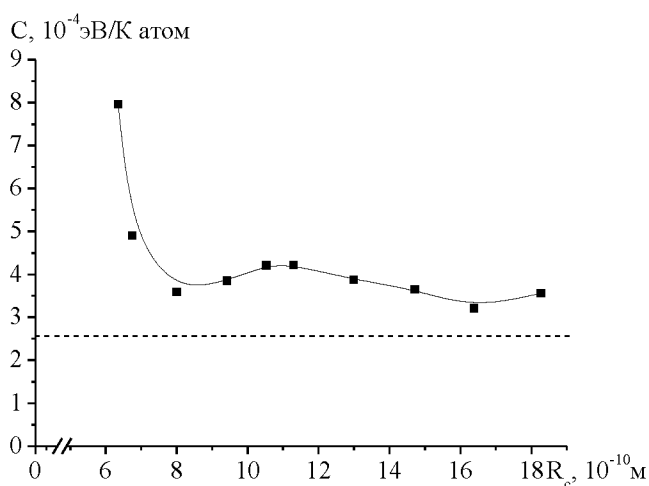


Рис. 60. То же для нанокластеров алюминия при температуре 400 К.

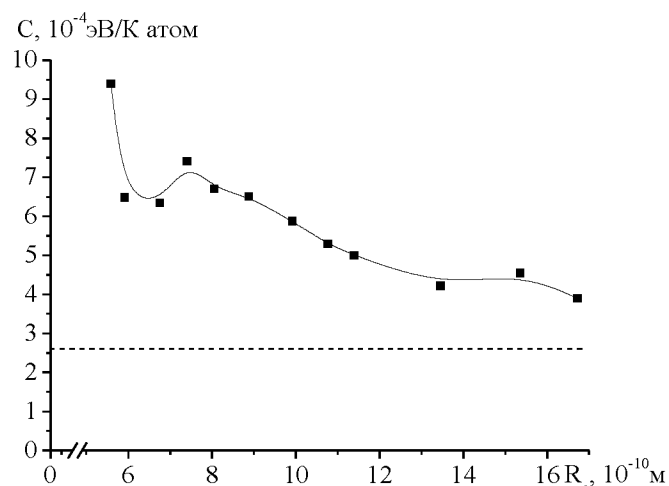


Рис. 61. То же для нанокластеров кобальта при температуре 500 К.

Анализ размерной зависимости удельной теплоёмкости (см. рис. 58-61) показывает, что при размерах порядка 1 нм зависимость носит ярко выраженный немонотонный характер. Это связано с тем, что при размерах порядка 1 нм более интенсивно наблюдается структурная перестройка, являющаяся основной причиной увеличения теплоемкости [240]. Кроме того, согласно [236, 237] в температурной зависимости теплоемкости нанокластеров появляется квадратичный член  $bT^2$ , обусловленный поверхностным вкладом. На температурный ход теплоемкости может влиять наличие агломераций (сильно взаимодействующих кластеров). При этом наибольшее влияние на возрастание теплоёмкости наноструктур будет оказывать появление низкочастотных атомных колебаний с возрастающими амплитудами, обусловленное поверхностью кластера и межфазными границами в наноструктурах [241].

Отметим также, что превышение макроскопического значения удельной теплоемкости  $C$  в диапазоне размеров до 1 нм составляет более чем в 2 раза (подобные результаты получены, в частности, в [242, 243]), а с ростом размера уменьшается до 20 – 50%, что находится в хорошем согласии с данными монографии [192]. Имеется и противоположная точка зрения, отраженная в [244-246], согласно которой, в частности, для нанокластеров никеля характерен лишь небольшой рост теплоемкости в пределах 9% в рамках теоретического рассмотрения и 14% на основе МД-экспериментов, по результатам МД-экспериментов для нанокластеров  $Pd$  на 12 – 16% и для нанокластеров  $Cu$  на 10% соответственно.

### 3.4. Исследование размерной зависимости удельной избыточной поверхностной энергии металлических нанокластеров

На основе вычисленных значений потенциальной части внутренней энергии кластеров и оценок для энергии эквивалентного количества атомов, находящихся в массивной фазе, была рассчитана избыточная энергия  $\Psi$  изучаемых систем. Впервые описанный здесь подход был апробирован нами в [62]. Согласно [247], для кластера, состоящего из  $N$  атомов, избыточная энергия  $\Psi$  может быть рассчитана по формуле

$$\Psi = U_c(N) - U_{tot}, \quad (3.3)$$

где  $U_c(N)$  – полная энергия кластера, состоящего из  $N$  атомов,  $U_{tot}$  – энергия того же числа атомов в фазе сравнения, в качестве которой в данном случае может рассматриваться массивная металлическая фаза ( $U_{tot} = NU_1$ ,  $U_1$  – энергия в расчете на один атом массивной фазы). Для расчетов по формуле (3.3) в качестве  $U_c(N)$  была использована средняя энергия равновесного состояния системы. Чтобы определить значение  $U_{tot}$ , мы использовали среднюю энергию атомов кластера, находящихся в центре моделированной частицы. На рис. 62 в качестве примера представлено распределение энергии атомов для кластеров различных металлов в зависимости от расстояния до центра инерции при температуре  $T = 586$  К. С ростом диаметра кластера энергия атомов, находящихся в центре наночастицы, практически не меняется и составляет для различных кластеров от  $-3,0$  до  $-3,7$  эВ/на атом. Это объясняется тем, что потенциал Гупта является короткодействующим, именно по этой причине влияние соседей окружения, находящихся на расстояниях больше  $0,6$  нм от выбранного атома, практически не сказывается на его энергии. Уменьшение по абсолютному значению энергии атомов по мере приближения к поверхности объясняется очевидным фактом – уменьшением числа соседей. Так, для атомов, расположенных на плоских гранях поверхности, соседние атомы отсутствуют в  $1/2$  части пространства, для атомов, расположенных на ребрах и вершинах граней наночастиц, область пространства, в

которой локализуются соседние атомы, является еще меньшей. Таким образом, с большой степенью точности в качестве энергии  $U_1$ , для конкретного значения температуры  $T$ , можно использовать среднюю энергию атомов, принадлежащих объемной части кластера и окруженных со всех сторон соседями, расстояние до которых  $< 0,6$  нм.

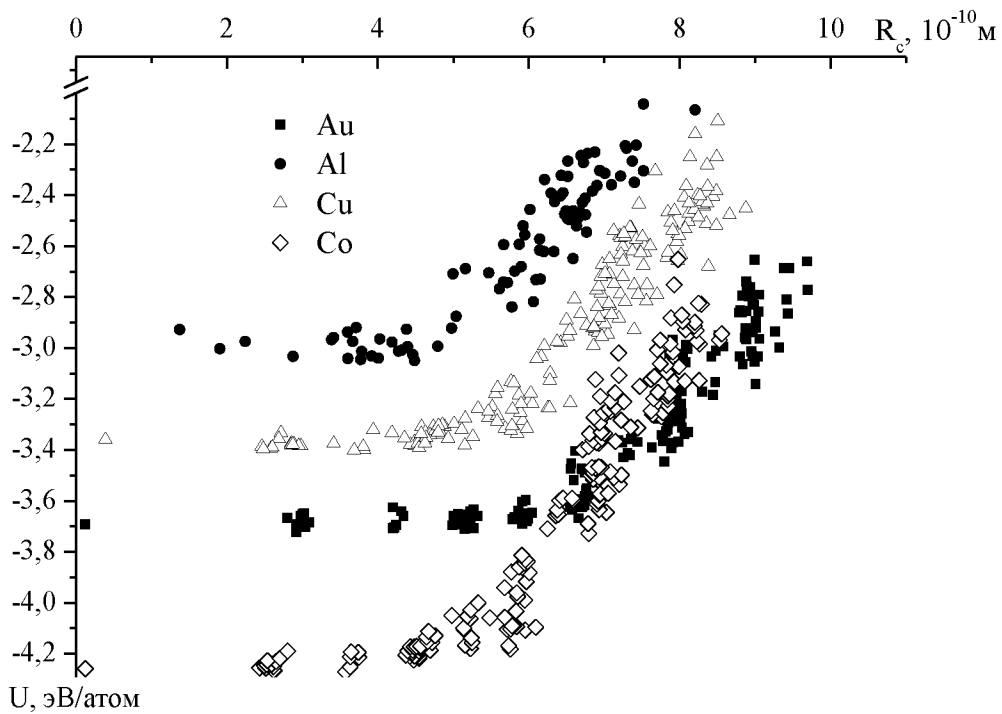


Рис. 62. Пример распределения энергии атомов для нанокластеров золота  $N=177$ , меди  $N=177$ , алюминия  $N=87$  и кобальта  $N=177$  в зависимости от расстояния до центра инерции при температуре  $T = 586$  К.

Конкретизация радиуса малого объекта (подробно проблема оценки радиуса нанокластера обсуждается в [248], автор диссертации и научный руководитель полностью разделяют такую точку зрения) позволяет ввести в рассмотрение удельную избыточную поверхностную энергию  $\varepsilon(R) = \Psi/4\pi R^2$  (соответствующие размерные зависимости для нанокластеров золота, меди и алюминия представлены на рис. 63), которая при 0 К для эквимолекулярной разделяющей поверхности будет совпадать с энергетическим поверхностным натяжением  $\sigma(R)$ , определяемым как работа образования малого объекта в расчете на единицу площади выбранной поверхности. С одной стороны, используя распределение энергии атомов, можно судить о том, принадлежит ли

конкретный атом объемной части кластера или он является поверхностным, что позволяет оценить некий эффективный размер кластера для определения зависимости  $\varepsilon(R)$ .

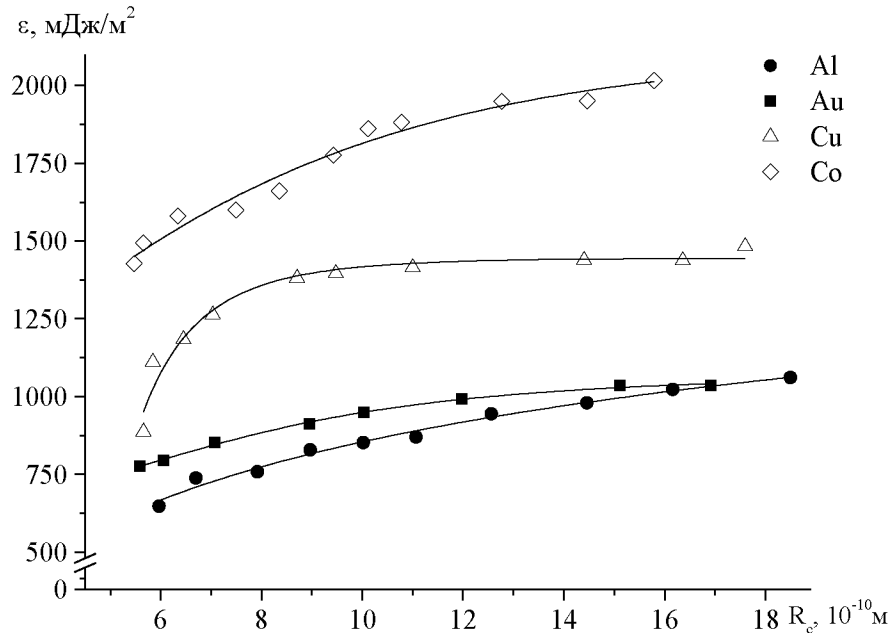


Рис. 63. Размерная зависимость удельной избыточной поверхностной энергии для кластеров золота, меди, алюминия и кобальта при температуре  $T = 586 \text{ K}$ . Сплошная кривая – аппроксимация расчетных данных. Макроскопические значения удельной избыточной поверхностной энергии для золота представлены в Таблице 5, для меди  $\varepsilon_{Cu}^{(\infty)}(T = 586 \text{ K}) = 1791 \text{ мДж/м}^2$ , алюминия  $\varepsilon_{Al}^{(\infty)}(T = 586 \text{ K}) = 1129 \text{ мДж/м}^2$ , кобальта  $\varepsilon_{Co}^{(\infty)}(T = 586 \text{ K}) = 2074 \text{ мДж/м}^2$  и рассчитаны с учетом данных, взятых из работ [211, 249, 250].

При этом за верхнюю границу размера кластера можно принять его радиус инерции, при расчетах которого учитывается степень отклонения форма частицы от сферической. С другой стороны, оценка эффективного размера кластера может быть проведена на основе следующего соотношения, использованного нами для нанокристаллов в [247]:  $N = n_{\infty} V = n_{\infty} \cdot (4/3)\pi R^3$ , где  $N$  – число атомов в кластере,  $n_{\infty}$  – плотность числа атомов в единице объема для массивной фазы,  $V$  – объем материнской фазы, содержащий заданное число частиц. Примечательно, что по порядку величины эти оценки совпадают.

Подход, использованный в [247] и основывающийся на термодинамической теории возмущений, отвечает расчету удельной полной поверхностной энергии

невозмущенной системы, которая, согласно данному методу, должна совпадать с удельной избыточной свободной энергией. Как уже отмечалось выше, поверхностное натяжение совпадает с удельной свободной поверхностной энергией для эквимолекулярной разделяющей поверхности, а с удельной полной поверхностной энергией только при 0 К. При конечной температуре, поскольку температурная производная поверхностного натяжения отрицательна, удельная полная поверхностная энергия должна превышать поверхностное натяжение.

На примере кластера золота, состоящего из 1055 атомов, можно показать, что данный критерий выполняется с приемлемой точностью. Действительно, используя известное соотношение Гиббса – Гельмгольца

$$\varepsilon^{(\infty)}(T) = \sigma^{(\infty)}(T) - T \left( \frac{d\sigma}{dT} \right)^{(\infty)}, \quad (3.4)$$

а также экспериментальные данные по температурной производной для поверхностного натяжения кристаллов золота  $(-d\sigma/dT)^{(\infty)} = 0,5 \pm 0,1$  мДж/(м<sup>2</sup>·К) [250] и вычисленное по экспериментальным данным макроскопическое значение поверхностного натяжения при заданной температуре  $\sigma^{(\infty)}(T = 586 \text{ К}) = 987$  мДж/м<sup>2</sup>, можно легко оценить удельную избыточную поверхностную энергию при данной температуре  $\varepsilon^{(\infty)}$  (см. Таблицу 5). Таким образом, полученное нами значение удельной избыточной поверхностной энергии для самого крупного из рассматриваемых кластеров составляет порядка 81% от величины макроскопического значения при данной температуре (см. Таблицу 5), для поверхностного натяжения – 75%. С одной стороны, данная оценка в целом согласуется с известной формулой Толмена [251]  $\sigma(R) = \sigma_{\infty} (1 + 2\delta/R)^{-1}$ , где  $\delta = 2,36 \cdot 10^{-10}$  м (расчет постоянной Толмена произведен по методике [252]), которая в данном диапазоне размеров предсказывает долю от величины макроскопического значения в 68%. С другой стороны, очевидно, что рассматриваемые нами нанокластеры золота, по-видимому, не обладают еще достаточным размером, чтобы в полной мере проявились поверхностные свойства, характерные для массивных образцов.

Необходимо также отметить, что источники [249, 250] для наночастиц золота предлагают значения температурной производной, которые отличаются на порядок (в частности, в [249] –  $(-d\sigma/dT)^{(\infty)} = 52,6$  мкДж/(м<sup>2</sup>·К), при этом при пересчете значений, представленных в том числе в Таблице 5, относительные величины практически не меняются.

Таблица 5. Экспериментальные данные для золота, относящиеся к массивной фазе [250], и расчетное значение для кластера золота по поверхностному натяжению и удельной избыточной поверхностной энергии с  $N = 1055$ .

$T_m^{(\infty)}, K$	$\sigma_l^{(\infty)}(T_m^{(\infty)}), \text{ мДж/м}^2$	$\sigma_s^{(\infty)}(T = 1313 \text{ K}), \text{ мДж/м}^2$
1336	1130	1350
$\sigma(T = 586 \text{ K}), \text{ мДж/м}^2$	$\varepsilon(T = 586 \text{ K}), \text{ мДж/м}^2$	$\varepsilon^{(\infty)}(T = 586 \text{ K}), \text{ мДж/м}^2$
742	1035	1280

Результаты проведенных расчетов для всех исследованных нами систем показывают, что размерная зависимость  $\varepsilon(R)$ , как и  $\sigma(R)$ , может быть аппроксимирована двумя линейными участками (данный факт согласуется с нашими предыдущими работами [111, 112, 247]):

$$\varepsilon(R) = \begin{cases} K_\varepsilon R, & R < R_{ch} \\ \varepsilon_\infty, & R \geq R_{ch} \end{cases}, \quad (3.5)$$

где  $K_\varepsilon$  – коэффициент пропорциональности,  $\varepsilon_\infty$  – макроскопическое значение удельной избыточной поверхностной энергии,  $R_{ch}$  – характерное значение размера малого объекта, отвечающее переходу от фазовой частицы к особому состоянию вещества. Зная размерную зависимость  $\varepsilon(R)$ , с помощью соотношения Гиббса – Гельмгольца можно получить размерную зависимость поверхностного натяжения  $\sigma(R)$ . Оценка параметра  $K_\sigma$  в формуле Русанова [253] для поверхностного натяжения наночастиц позволит в дальнейшем оценить термодинамическую стабильность на основе методики, взятой из [254, 255].



### **3.5. О результатах исследования структурных характеристик в металлических нанокластерах при фазовом переходе плавление-кристаллизация**

Очевидно, что изучение структуры нанокластеров может играть важную роль при создании различных наноустройств. Структура и взаимное расположение атомов влияют на оптические, электронные и термодинамические свойства наночастиц. В частности, большую роль структура нанокластеров играет при изучении термодинамических характеристик в процессе фазового перехода плавление – кристаллизация. В ряде работ сотрудников Тверского госуниверситета [62-64, 110, 199, 215, 256-258], посвящённых проблемам применимости термодинамических понятий к системам, содержащим несколько десятков и сотен атомов, проведены теоретические исследования и компьютерные эксперименты, показывающие, что введение в рассмотрение таких понятий как температуры плавления и кристаллизации, поверхностное натяжение, теплоемкость, для нанокластера является вполне резонным.

В наших предыдущих работах [206, 259] и в данном параграфе проблема изучения фазовых переходов в нанокластерах рассматривается с позиции исследования поведения структурных характеристик при температурах, близких к температуре фазового перехода для исследуемых размеров нанокластеров. Эти результаты сравнивались с результатами, полученными в рамках термодинамического подхода, т.е. подхода, в котором изучались термодинамические характеристики нанокластера (удельная внутренняя энергия, теплоёмкость, поверхностное натяжение и т.п.). К структурным характеристикам нанокластера можно отнести радиальную функцию распределения, среднее значение первого координационного числа, локальную плотность, распределение по структурам, асферичность, ацилиндричность и относительную анизотропию формы. Одной из важных проблем является разработка и апробация алгоритмов, которые позволяют проводить такие исследования. Программа Ovito [190] – один из лучших бесплатных программных продуктов, с помощью которого можно

провести численный анализ структуры, ее визуализацию и рендеринг рассматриваемых нами нанокластеров. В данном параграфе нами проведено исследование структурных характеристик для нанокластеров меди, алюминия и кобальта. Для распознавания структур в кластере использовался метод распределения по углам [188].

Рассмотрим подробнее изменения, происходящие в структуре на примере нанокластера  $Cu_{1157}$  в процессе нагревания до температуры фазового перехода и последующего охлаждения. На рис. 64 представлен гистерезис температурной зависимости среднего значения первого координационного числа  $\langle Z_1 \rangle$  в процессе нагревания и охлаждения нанокластера. Видно, что зависимость  $\langle Z_1 \rangle$  терпит скачок с  $\langle Z_1 \rangle \approx 10,4$  до  $\langle Z_1 \rangle \approx 7,0$  в процессе нагревания, т.е. структура кластера становится более «рыхлой». В процессе охлаждения происходит обратный скачок с  $\langle Z_1 \rangle \approx 7,0$  до  $\langle Z_1 \rangle \approx 10,4$ . Соответственно по скачкам этих зависимостей были определены температуры плавления и кристаллизации нанокластера  $Cu_{1157}$  ( $T_m \approx 1100$  К и  $T_c \approx 790$  К соответственно).

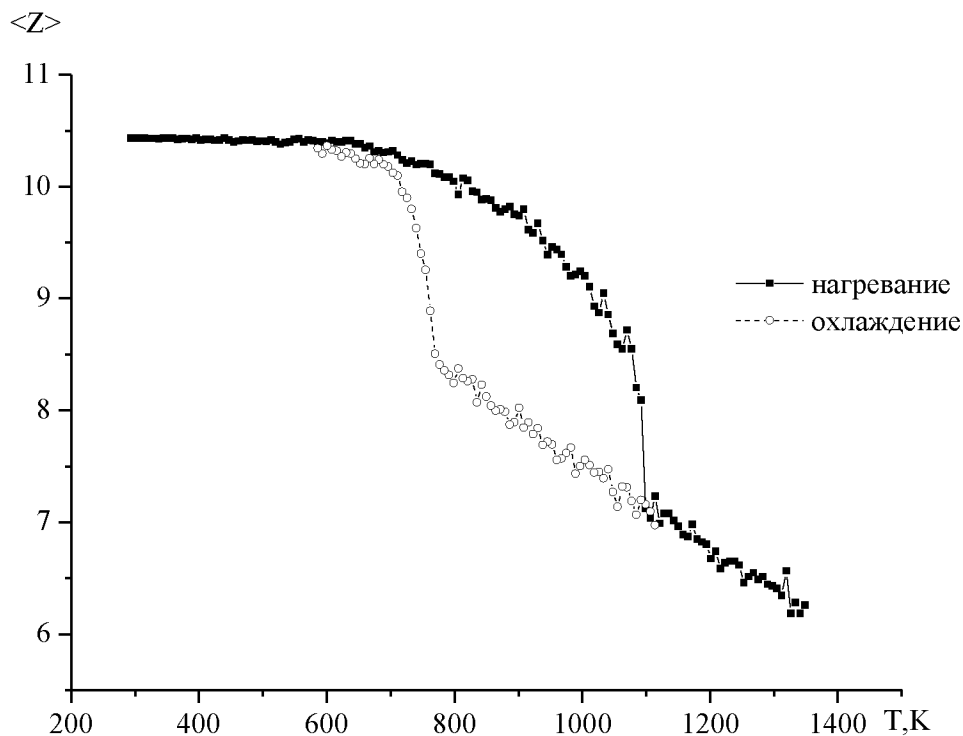


Рис. 64. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа кластера  $Cu_{1157}$  в процессе нагревания и охлаждения.

На рис. 65 представлена зависимость локальной плотности от расстояния до центра инерции до и после плавления. Видно, что после плавления произошло разрушение структуры и средняя локальная плотность уменьшилась с  $\langle \rho_{local} \rangle \approx 1,2$  до  $\langle \rho_{local} \rangle \approx 0,9$ , что соответствует существованию жидкой фазы (критерий Фишера дает значение порядка 0,96, см. подробнее п. 2.5). Оценка приведенной плотности для массивной фазы дает значение  $\rho_{(\infty)}^{(s)} \sim 1,41$ , т.е.  $\rho_{(\infty)}^{(s)} > \bar{\rho}_{(s),local}$ , что позволяет, так же как и для нанокластеров золота, сделать вывод о том, что для нанокластеров меди вблизи точки плавления существует область «предплавления».

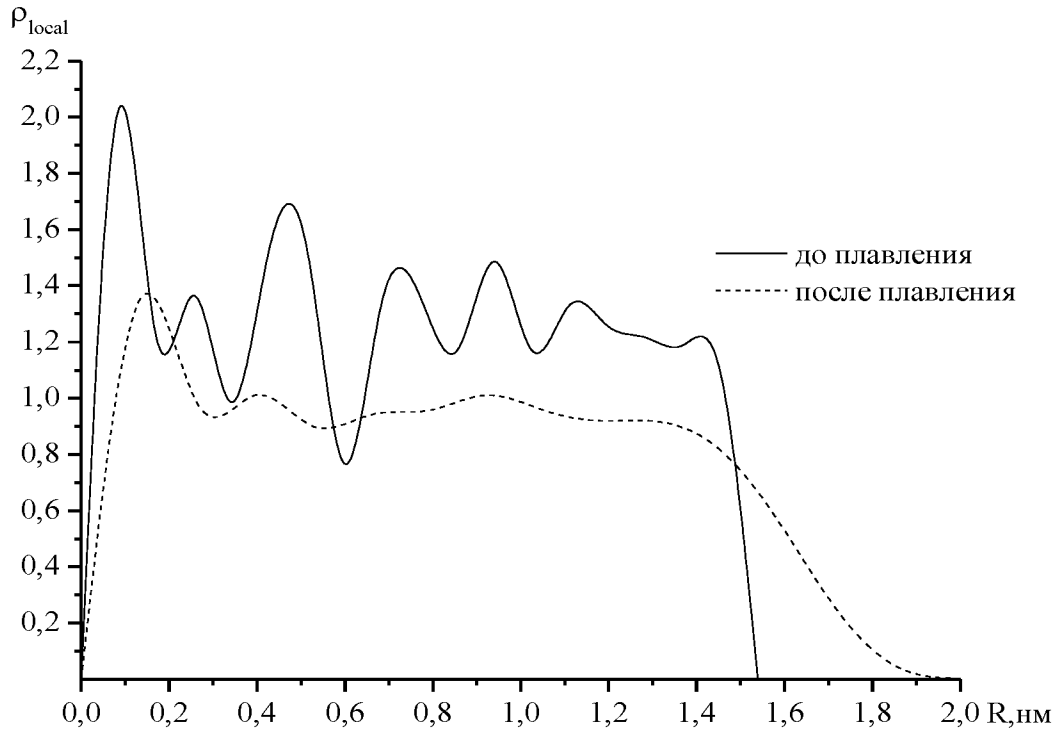


Рис. 65. Зависимость локальной плотности  $\rho_{local}$  атомов нанокластера меди от расстояния до центра инерции.

На рис. 66 и 67 приведены температурные зависимости средней локальной плотности во время нагревания и охлаждения соответственно. По данным зависимостям можно также определить температуру фазового перехода. Анализ показывает совпадение со значениями, полученными на основе данных рис. 64. Отметим лишь, что в связи с тем, что перепад локальной плотности происходит в достаточно узком интервале значений, точность определения температуры

фазового перехода может быть несколько ниже, чем при использовании способов, описанных в п. 2.4 настоящей работы.

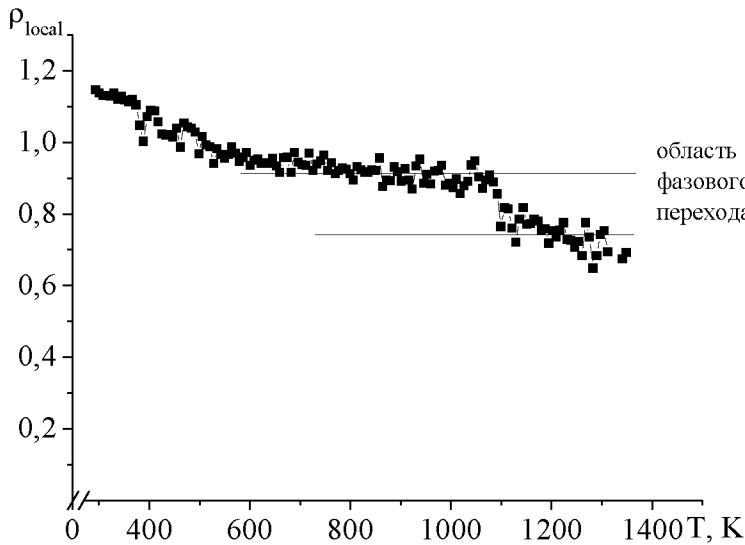


Рис. 66. Температурная зависимость локальной плотности атомов кластера  $\rho_{local}(T)$  в процессе нагревания.

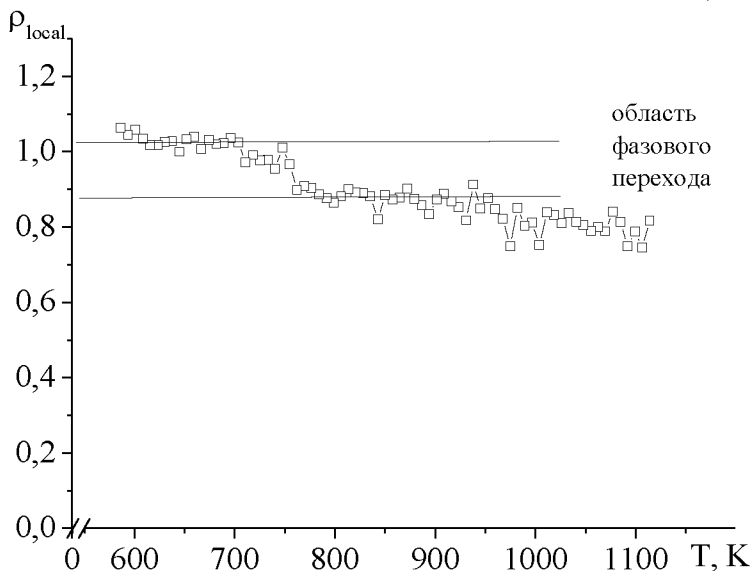


Рис. 67. Температурная зависимость локальной плотности атомов кластера  $\rho_{local}(T)$  в процессе охлаждения.

На рис. 68 и 69 представлены температурные зависимости доли различных структур  $\eta$  в нанокластере  $Cu_{1157}$ . С увеличением температуры происходит уменьшение числа атомов, образующих ГЦК решетку, в структуре нанокластера появляются образования с ГПУ- и ОЦК-структурой. При приближении к точке фазового перехода доля атомов с нераспознанной структурой (согласно методике [188]) резко возрастает, что также свидетельствует о начале плавления нанокластера. При охлаждении видно, что исходная структура нанокластера лишь частично восстанавливается. Эволюцию структуры нанокластера можно также проследить, исследуя долю атомов, содержащих возле себя  $N$  соседних атомов. Рис. 70 соответствует начальному состоянию системы – идеальной ГЦК решетки.

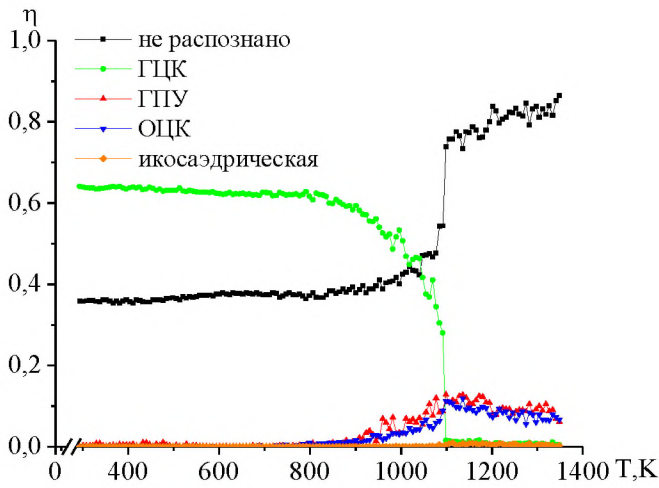


Рис. 68. Температурная зависимость доли различных структур  $\eta$  в нанокластере  $Cu_{1157}$  в процессе нагревания.

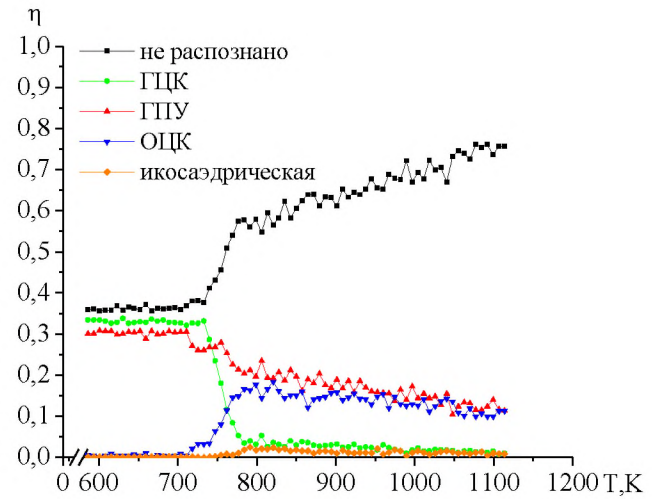


Рис. 69. Температурная зависимость доли различных структур  $\eta$  в нанокластере  $Cu_{1157}$  в процессе охлаждения.

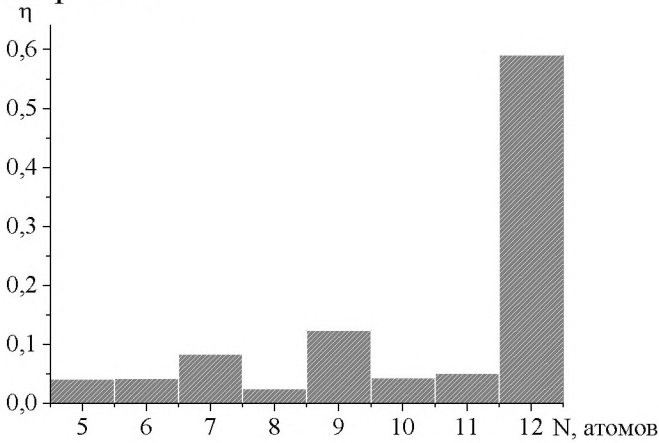


Рис. 70. Доля атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов. Гистограмма соответствует начальной конфигурации кластера  $Cu_{1157}$  до плавления ( $T = 293$  К).

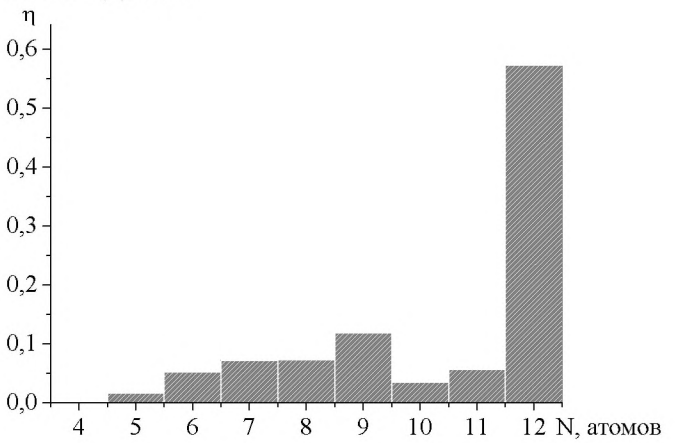


Рис. 71. Доля атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов. Гистограмма соответствует начальной конфигурации кластера  $Cu_{1157}$  после охлаждения ( $T = 293$  К).

На рис. 72 представлены мгновенные конфигурации атомов в процессе нагревания кластера при различных температурах. Видно, что при температуре 293 К нанокластер факторизуется на две части – внутренние атомы, представленные ГЦК-структурой, и поверхностные, которые невозможно распознать, а также ГПУ-атомы. В процессе нагревания на поверхности внутренних атомов появляются ГПУ- и ОЦК-атомы. При этом доля ГЦК-атомов падает, и в окрестности фазового перехода  $T_m \approx 1100$  К скачком падает до нуля.

После фазового перехода доля атомов с нераспознанной структурой колеблется около 100%, что свидетельствует о переходе нанокластера в жидкое состояние.

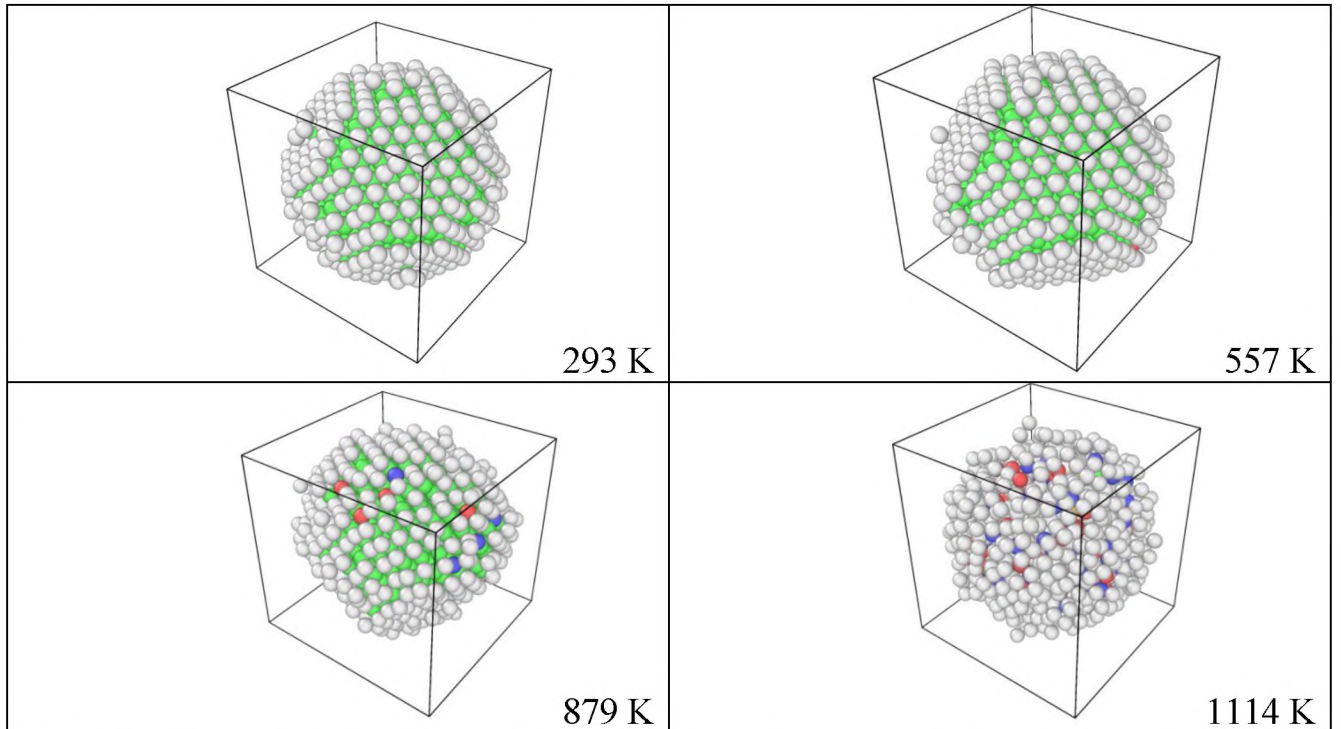


Рис. 72. Структурная эволюция нанокластера  $Cu_{1157}$  в процессе нагревания: зелёные атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие атомы – ОЦК, оранжевые атомы – икосаэдрическая структура, белые атомы – нераспознанная структура.

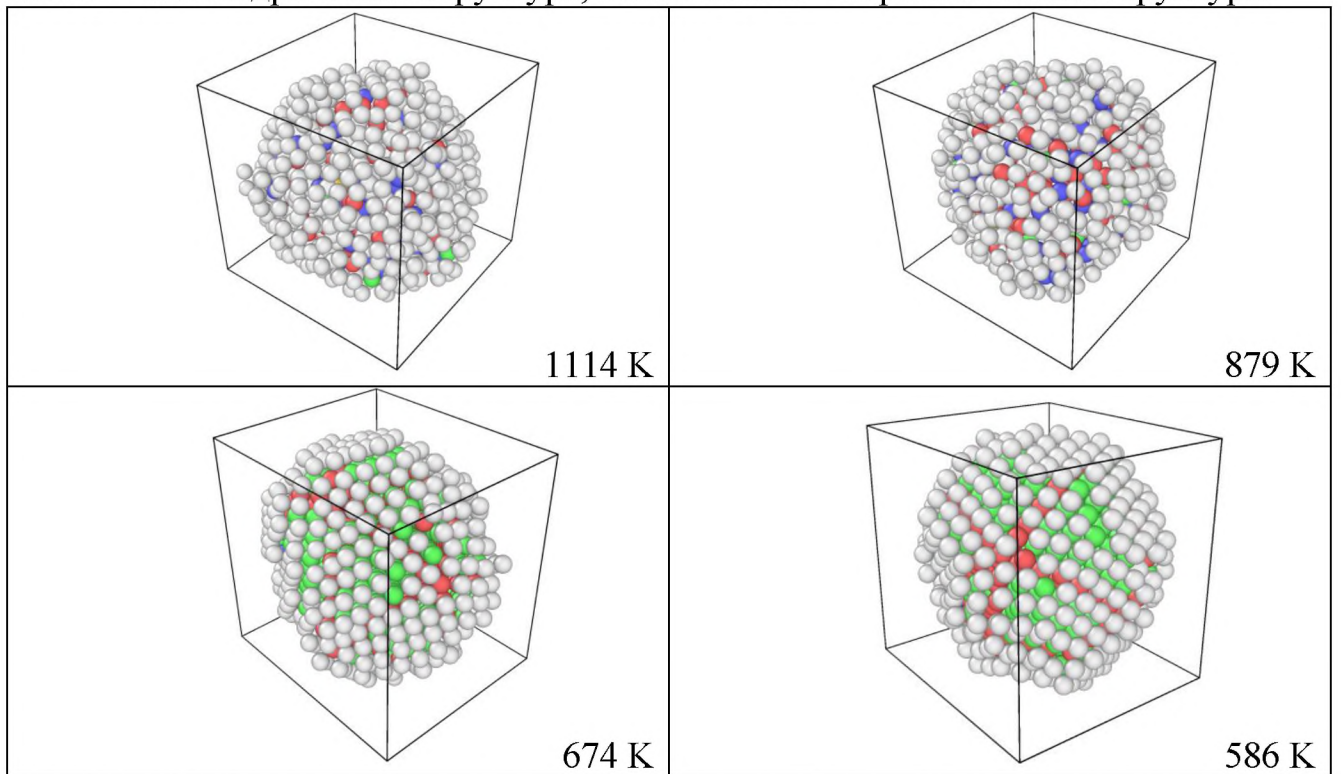


Рис. 73. Структурная эволюция нанокластера  $Cu_{1157}$  в процессе охлаждения: зелёные атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие атомы – ОЦК, оранжевые атомы – икосаэдрическая структура, белые атомы – нераспознанная структура.

На рис. 73 представлен процесс охлаждения того же нанокластера. Видно, что в интервале температур 780 – 700 К существуют зародыши ГПУ-атомов и резко возрастает количество ГЦК-атомов. В окрестности температуры кристаллизации  $T_c \approx 790$  К происходит увеличение доли ГПУ-, ГЦК-атомов (до примерно равного соотношения при температуре кристаллизации) и резкое снижение доли ОЦК-атомов. При этом, как показано нами в [206], слои ГЦК-структуры и слои ГПУ-структуры чередуются.

Аналогичные зависимости получены нами для нанокластеров алюминия и кобальта (см. Приложение). Отметим некоторые особенности поведения локальной плотности и температурной зависимости доли различных структур. В частности, графики локальной плотности металлических нанокластеров (золото, медь, алюминий, кобальт) до плавления демонстрируют наличие хорошо разрешенных первых трех максимумов, за исключением нанокластера кобальта, который, по-видимому, характеризуется более «рыхлой» структурой. Отметим также, что в процессе плавления происходит разрушение кристаллической ГЦК-решетки, при охлаждении системы для всех исследованных нами систем наблюдается появление различных структур (ГПУ, ОЦК, икосаэдрическая решетка). При этом для исследуемых нами систем наблюдаются некоторые количественные различия при оценке доли различных структур после охлаждения системы. Так, например, для нанокластеров золота наблюдается практически равное соотношение ГПУ и ГЦК структур на уровне 25% от общего числа атомов, для нанокластеров меди – ГЦК (~33%) и ГПУ (~30%), для нанокластеров алюминия – ГЦК (~25%) и ГПУ (~40%), для нанокластеров кобальта – ГЦК (~30%) и ГПУ (~30%) соответственно. Полученные результаты по обнаружению различных структур (в дополнение к основной структуре решетки) при моделировании фазового перехода первого рода коррелируют с результатами [67, 70, 185, 229, 232].



### **3.6. О влиянии поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия при плавлении**

Большое практическое значение систем нанометрового размера обусловило в последнее десятилетие существенный прогресс в их изучении. Современный уровень эксперимента позволил получать отдельные наночастицы заданного размера и исследовать их свойства. Успехи в синтезе и изучении наночастиц дают возможность подтвердить теоретические модели, которые были созданы несколькими десятилетиями раньше, но не могли быть проверены, поскольку разрабатывались для идеальных систем. Достигнутый прогресс, однако, породил и новые проблемы.

При создании рабочих элементов нанометрового размера приходится решать две диаметрально противоположные задачи: 1) создать микрогетерогенное метастабильное твердое тело с максимальной дисперсностью неравновесных объектов; 2) обеспечить стабильную длительную работу всей схемы в целом, подавляя ее стремление к гомогенизации – выравниванию состава. В термодинамике имеются хорошо разработанные методы исследования стабильности систем, которые распространяются на малые твердые объекты и, в частности, могут быть применены для активных областей интегральных схем. При этом важно отметить, что в настоящее время степень влияния объемных (поверхностных) дефектов (вакансий) на термодинамические и структурные характеристики наночастиц остается малоизученной. Так, например, известно, что можно оценить такой критический размер нанообъема в кристалле, при котором вероятность существования в нем наведенного дефекта резко падает, т.е. существует некий критический размер, выше которого кристаллы обязательно содержат дефекты.

Кроме того, в [260] показано, что нанокристаллы одного и того же размера в разных системах могут быть как бездефектными, так и содержать значительное количество дефектов; следовательно, размерный фактор не является универсальной величиной. Должны существовать другие причины,



определяющие дефектность структуры. Возможно, важную роль в этом играет состав нанокристаллов. С одной стороны, изменение состава приводит к уменьшению энергии дефектов упаковки и облегчает их образование. С другой стороны, определенное влияние может оказывать и неравномерное распределение легирующего компонента внутри нанокристалла. Такое неравномерное распределение может приводить к локальному изменению упругих характеристик и облегчению зарождения дефектов в таких местах. Согласно [192] в компактированных нанокристаллических материалах могут содержаться три типа дефектов: отдельные вакансии, вакансионные агломераты или нанопоры, образующиеся в тройных стыках кристаллитов, и большие поры на месте отсутствующих кристаллитов.

Таким образом, проблема исследования причин появления дефектов и их влияния, в том числе на термодинамические и структурные характеристики наночастиц, остается, безусловно, актуальной и требует дополнительного исследования. При этом отметим, что современная технология уже позволяет получать кластеры, содержащие заданное число молекул данного типа. Методом масс – спектрометрии можно выбрать из пучка кластеры, содержащие фиксированное число молекул [24]. Кроме того, моделирование поверхностных вакансий актуально с точки зрения изучения взаимодействия зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом [66, 261].

В данном параграфе нами произведено исследование влияния вакансий на термодинамические и структурные характеристики нанокластеров алюминия. В целях реализации компьютерного эксперимента нами был разработан дополнительный модуль компьютерной программы, в основу работы которой также был положен метод Монте-Карло (схема Метрополиса) [71].

Для описания взаимодействия между атомами в кластере использовался многочастичный потенциал Гупта [168] (подробнее о методике расчета см. в п. 2.1 – 2.2 настоящей работы). Параметры потенциала для алюминия взяты из [81]. Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [22].

Нами было проведено сравнительное исследование плавления и кристаллизации нанокластеров алюминия, содержащих от 43 до 1055 атомов, при наличии объемных и поверхностных дефектов (вакансий).

На рис. 74, 75 представлены температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров различного размера, полученные при нагревании до температур существенно выше точки плавления с шагом  $\Delta T \sim 30$  К (сплошные кривые – аппроксимация расчетных значений, пунктиром обозначена макроскопическая температура плавления алюминия). Видно, что при определенной температуре, увеличивающейся с ростом числа частиц в кластере, происходит скачок (излом) внутренней энергии, соответствующий фазовому переходу твердое тело – жидкость.

Учитывая качественную зависимость  $T_m(R) \sim T_m(N)$ , плавление «идеального» нанокластера происходит при более высокой температуре, чем для нанокластеров, имеющих подобные дефекты в структуре. Для размерной зависимости температуры плавления нанокластеров  $T_m(R)$ , содержащих объемные (поверхностные) дефекты (вакансий), наблюдается скачкообразное поведение и существенная зависимость как от радиуса кластера (количества частиц в нем), так и от концентрации объемных (поверхностных) дефектов (вакансий).

На рис. 76, 77 соответствующие размерные зависимости приведены. Отметим, что при малых размерах нанокластера именно он в большей мере определяет численное значение температуры плавления, тогда как при больших размерах концентрация объемных (поверхностных) дефектов (вакансий) является определяющим фактором.

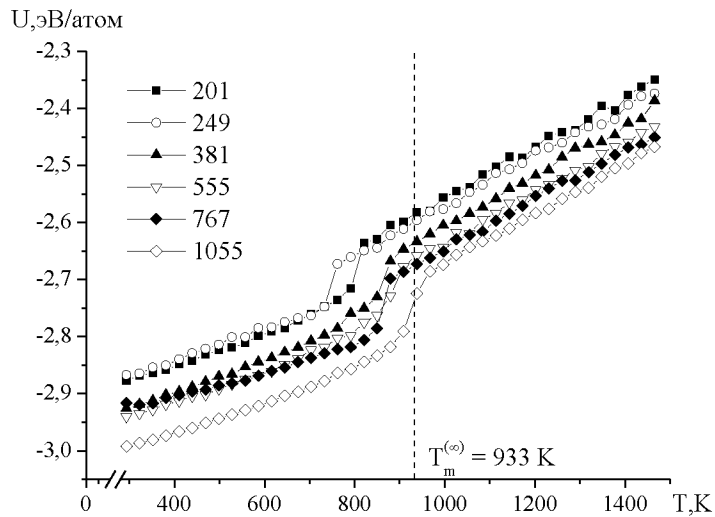
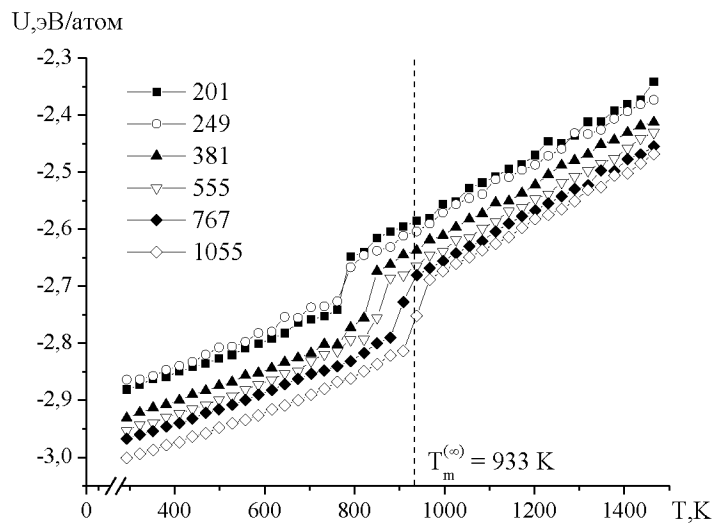
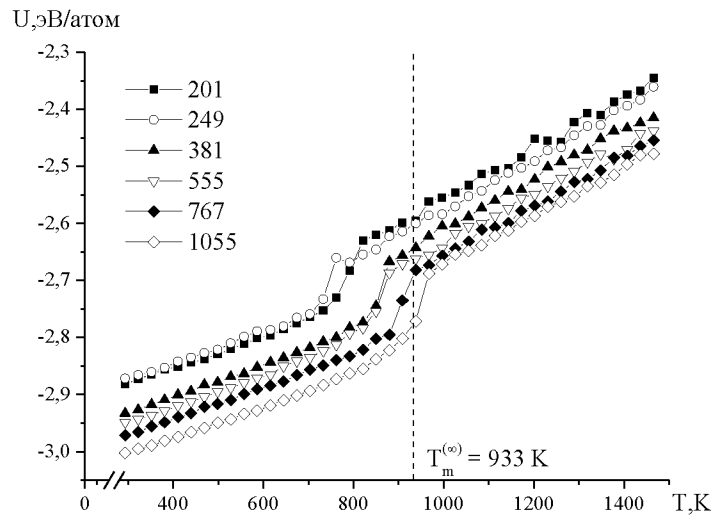


Рис. 74. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров алюминия, содержащих 201, 249, 381, 555, 767, 1055 атомов, при доле поверхностных дефектов 5% (верхний рисунок), 10% (средний рисунок), 15% (нижний рисунок).

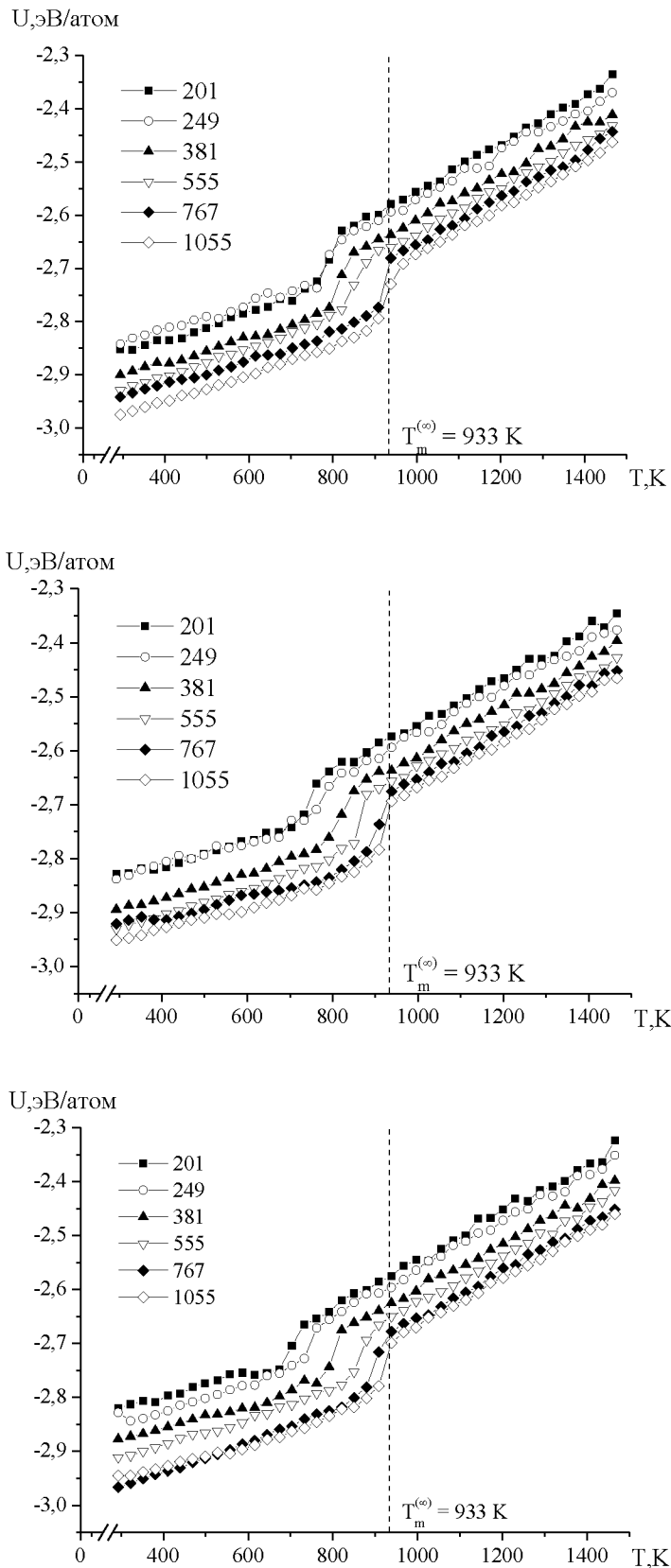


Рис. 75. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров алюминия, содержащих 201, 249, 381, 555, 767, 1055 атомов, при доле объемных дефектов 5% (верхний рисунок), 10% (средний рисунок), 15 % (нижний рисунок).

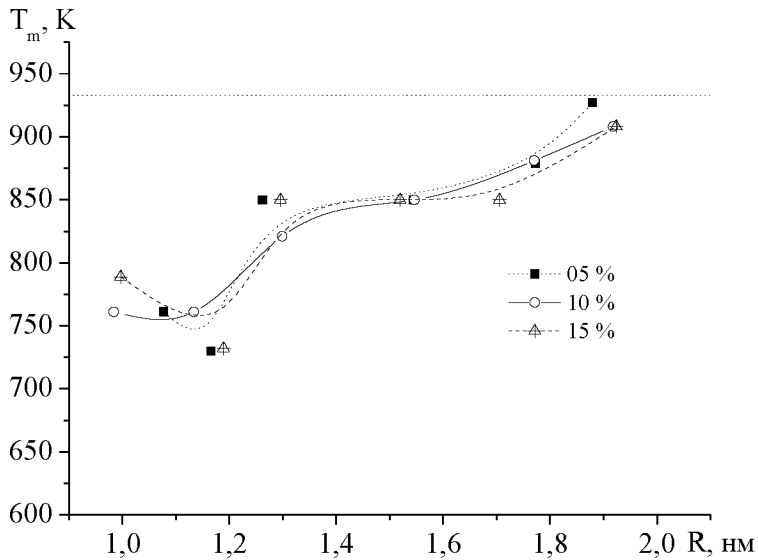


Рис. 76. Размерные зависимости температуры плавления для нанокластеров алюминия при доле поверхностных дефектов от 5 до 15%. Кривые, соединяющие точки, — аппроксимация расчетных значений; пунктиром обозначена макроскопическая температура плавления алюминия.

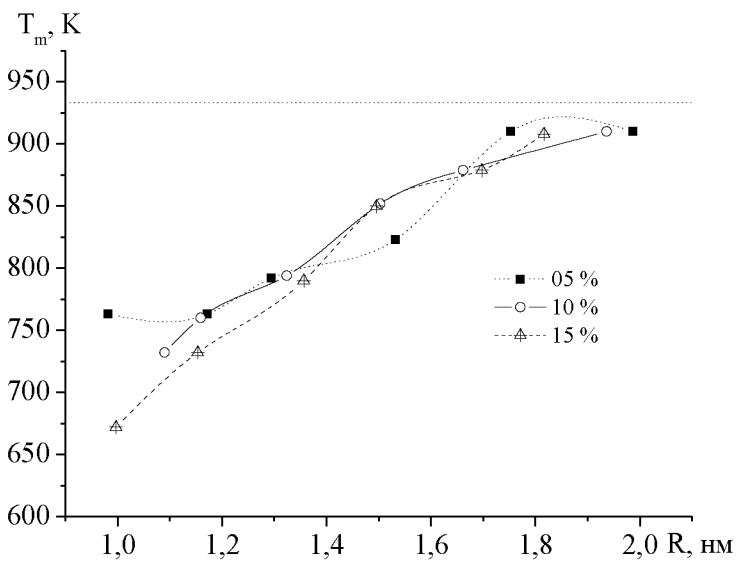


Рис. 77. Размерные зависимости температуры плавления для нанокластеров алюминия при доле объемных дефектов от 5 до 15%. Кривые, соединяющие точки, — аппроксимация расчетных значений; пунктиром обозначена макроскопическая температура плавления алюминия.

Как уже отмечалось выше, фазовый переход твердое тело – жидкость может быть также обнаружен по скачку теплоемкости (см. рис. 78).

Анализ полученных данных для удельной теплоёмкости нанокластера алюминия показывает (это установлено для всех исследованных нами систем), что температура плавления нанокластера при наличии объемных дефектов (вакансий) ниже, чем при наличии поверхностных дефектов. При этом существует некоторая разница между температурами фазового перехода, определяемыми по калорическим кривым и по пику значения температурной зависимости теплоемкости, так как для наночастиц характерным отличием является наличие области предплавления, а участок калорической кривой в точке плавления не является строго вертикальным.

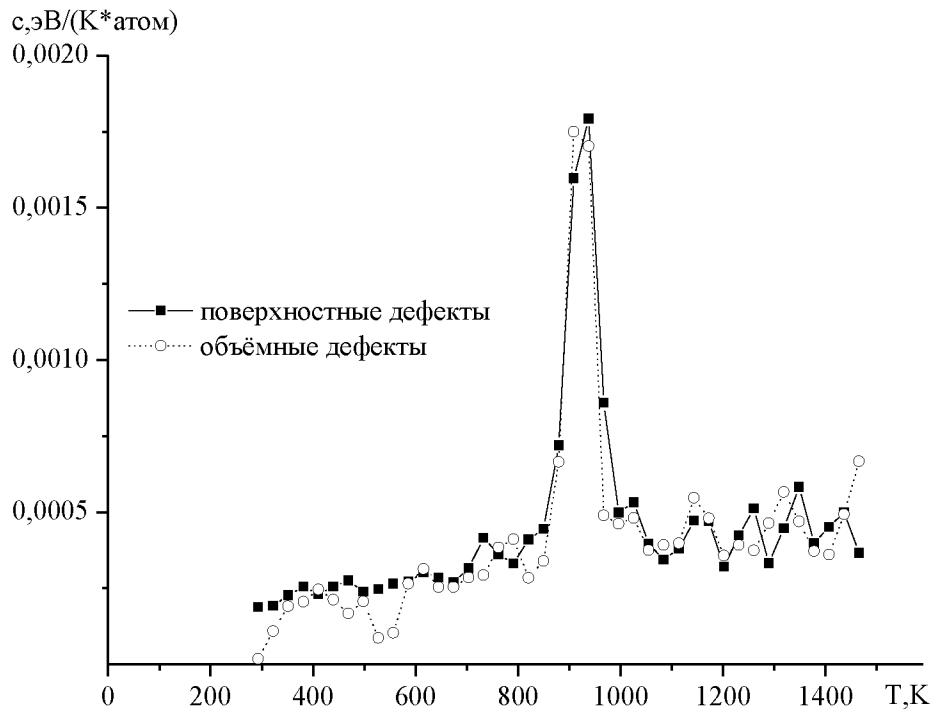


Рис. 78. Температурная зависимость удельной теплоёмкости кластера алюминия, состоящего из 1055 атомов, для процессов нагревания при наличии доли дефектов в 15% (пунктирная кривая – поверхностные дефекты, сплошная кривая – объёмные дефекты).

Вакансионные дефекты в нанокластерах являются термодинамически неустойчивыми и при нагреве начинают активно перемещаться к поверхности. Такая вакансионная миграция требует значительных энергетических затрат, что и сказывается на значении теплоёмкости. С другой стороны, уменьшенная плотность образцов (что фактически моделируется наличием вакансий) существенно облегчает перестройку внутренней структуры частиц в направлении уменьшения их энергии, что, в некоторых случаях, может привести даже к формированию структуры с пентагональной симметрией [23], не наблюдаемой в макроскопических телах. Таким образом, можно предположить, что эти энергетически высокочитратные процессы должны оказывать значительное влияние на величину теплоёмкости, и очевидна существенная роль концентрации объёмных (поверхностных) дефектов (вакансий) для оценки теплоёмкости нанокластера.

На основе вычисленных значений потенциальной части внутренней энергии кластеров и оценок для энергии эквивалентного количества атомов, находящихся

в массивной фазе, была рассчитана избыточная энергия  $\Psi$  изучаемых систем (подробное описание приведено в п. 3.4). Для удельной избыточной поверхностной энергии  $\varepsilon(R)$  на примере нанокластеров алюминия рассчитаны соответствующие размерные зависимости для случаев наличия объемных (поверхностных) дефектов (вакансий) (см. рис. 89, 90).

Анализ рис. 79, 80 показывает, что для удельной избыточной поверхностной энергии нанокластера влияние наличия объемных (поверхностных) дефектов (вакансий) имеет аналогичный характер, т.е. при малых значениях концентрации дефектов (вакансий) удельная избыточная поверхностная энергия нанокластера с более низким значением концентрации вакансий может превышать соответствующее значение для более высокой концентрации. При этом при увеличении размера нанокластера ситуация кардинальным образом меняется. Однако при любых значениях концентрации дефектов (вакансий) величина удельной избыточной поверхностной энергии нанокластера для «идеального» нанокластера существенно выше, чем для дефектных нанокластеров.

На основе полученных размерных зависимостей поверхностного натяжения для нанокристаллов алюминия при наличии объемных дефектов с различной долей атомов в кристаллической решетке можно сделать вывод о том, что при определенной доле объемных вакансий упорядоченная структура может потерять стабильность. С формально-математической точки зрения потеря механической стабильности означает, что после флуктуации объема малый объект не возвращается в свое исходное состояние, отвечающее равновесному объему. Очевидно, что такая ситуация возможна в двух случаях: 1) распад объекта; 2) полиморфный фазовый переход (в том числе и образование глобулярного нанокластера). Механизм потери механической стабильности связан с флуктуациями объема частицы и контролируется балансом между объемной упругой энергией, характеризующейся изотермической сжимаемостью массивной материнской фазы, и поверхностной энергией.

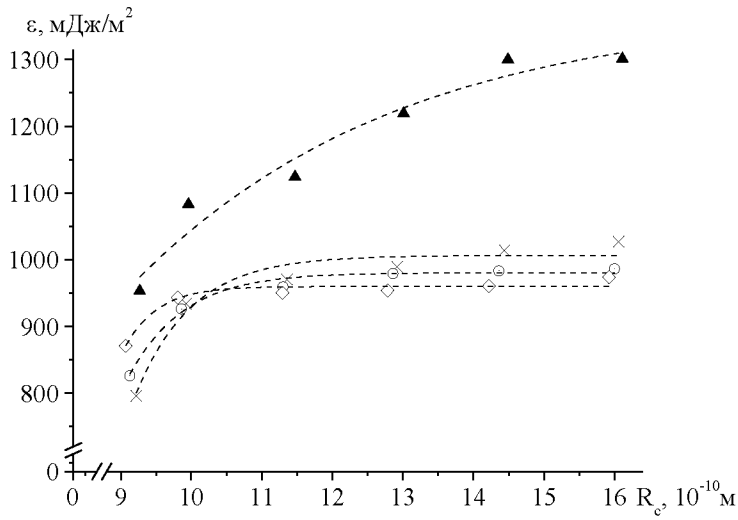


Рис. 79. Размерная зависимость удельной избыточной поверхностной энергии для кластеров алюминия при температуре  $T = 586 \text{ К}$ . Сплошная кривая – аппроксимация расчетных данных. Обозначения: ▲ – для «идеальных» нанокластеров, × – 5% поверхностных дефектов (вакансий), ○ – 10 %, ◇ – 15 % соответственно.

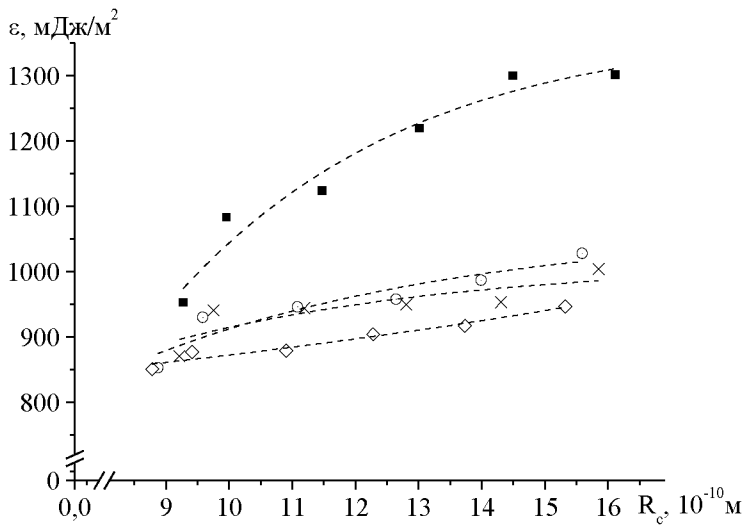


Рис. 80. Размерная зависимость удельной избыточной поверхностной энергии для кластеров алюминия при температуре  $T = 586 \text{ К}$ . Сплошная кривая – аппроксимация расчетных данных. Обозначения: ▲ – для «идеальных» нанокластеров, × – 5% объемных дефектов (вакансий), ○ – 10 %, ◇ – 15 % соответственно.

Результаты, изложенные в данном параграфе, опубликованы в [263], аналогичное исследование для наночастиц золота проведено нами в [264].



### 3.7. Основные результаты и выводы к главе 3

1. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии процессов плавления и кристаллизации, анализ которых позволил получить соответствующие размерные зависимости для температур плавления и кристаллизации. Для полученных размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации установлено наличие точки пересечения в области размеров до 0,7 – 0,8 нм. Кроме того для нанокластера меди, состоящего из 1505 атомов (радиус порядка 2 нм), впервые с использованием метода Монте-Карло обнаружена вторая точка пересечения размерных зависимостей. В целом размерные зависимости температур плавления и кристаллизации достаточно с хорошей точностью предсказывают макроскопическую температуру плавления для металлических частиц в исследуемом диапазоне размеров.

2. Установлены температурные границы гистерезиса при плавлении и кристаллизации нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта, при этом с увеличением размера кластера ширина области гистерезиса растет и при некотором критическом размере нанокластера резко уменьшается, что, по-видимому, соответствует переходу от нанофазы к макроскопическому состоянию.

3. Получены размерные зависимости теплоемкости наночастиц золота, меди и кобальта, отмечено, что при малых размерах эта зависимость может иметь немонотонный характер.

4. С использованием распределения энергии атомов для нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта с различным числом частиц в зависимости от расстояния до центра инерции определены соответствующие размерные зависимости удельной избыточной поверхностной энергии. При уменьшении размеров имеется линейный участок, который может быть описан своеобразным аналогом линейной формулы Русанова для поверхностного натяжения.

5. Были получены температурные зависимости среднего значения первого координационного числа нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта до и после плавления, а также после последующей кристаллизации, которые также позволяют обнаружить наличие гистерезиса при фазовом переходе плавление – кристаллизация. Получена визуализация мгновенных конфигураций кластеров. Изучен процесс эволюции структуры нанокластеров золота, меди, алюминия и

кобальта, в частности, построены гистограммы распределения числа атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов до и после плавления, а также исследована возможность сосуществования различных структур (температурные зависимости доли структур) до разрушения кристаллической решетки и ее восстановления в процессе кристаллизации.

6. Кроме того, на основе анализа температурных зависимостей удельной теплоемкости наночастиц, а также температурной зависимости среднего координационного числа нами были также установлены температуры соответствующих фазовых переходов. Показано, что при фиксации фазового перехода по данным величинам температуры фазового перехода несколько выше для случая плавления и несколько ниже для случая кристаллизации, чем соответствующие температуры, установленные по калорическим зависимостям потенциальной энергии. Таким образом, можно говорить о некоторой температурной зоне плавления и кристаллизации, т.е. выделять температуры начала и конца плавления и соответственно начала и конца кристаллизации.

7. На основе сравнения приведенной плотности для массивной фазы и приведенной локальной плотности нанокластера установлено, что для исследуемых нанокластеров вблизи точки плавления существует область предплавления, характеризующаяся наличием поверхностного слоя – «жидкой шубы» толщиной  $\delta$ .

8. В области последующей кристаллизации системы наблюдается возникновение как ГЦК структур, так и иных структур, при этом для исследованных нами систем установлена возможность формирования отдельных зон – полосовых структур, в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов.

9. На примере нанокластеров алюминия, содержащих объемные (поверхностные) дефекты (вакансии), установлена степень влияния последних на термодинамические характеристики, в частности на размерную зависимость температуры плавления и удельной избыточной поверхностной энергии.

## **Глава 4. Термодинамический подход к исследованию размерных зависимостей термодинамических характеристик наночастиц (температура плавления, температура кристаллизации, теплота плавления, удельная свободная поверхностная энергия)**

### **4.1. Исследование удельной свободной поверхностной энергии наночастиц алюминия с использованием потенциала Шоммерса**

Как известно [265], эффективные парные потенциалы адекватно описывают, в том или ином приближении, системы, характеризующиеся плотной упаковкой атомов. Для описания структуры более «рыхлых» материалов, например полупроводников (германий, кремний), необходимо использовать коллективные потенциалы, учитывающие пространственную ориентацию химических связей. Вместе с тем даже структура и свойства металлов с плотной упаковкой, в частности переходных металлов, не описываются, в полной мере, парными потенциалами. В работе [81] отмечается, что использование парных потенциалов приводит к неверным значениям некоторых упругих постоянных металлов, а также величин энергии образования дефектов и энергии когезии.

Однако в ряде случаев, в частности, когда термодинамические и иные характеристики объемных фаз металлов и малых частиц описываются в континуальном приближении, применение эффективного потенциала межатомного взаимодействия вполне возможно, и такие подходы также находят дальнейшее развитие. В качестве примера можно отметить парный потенциал для алюминия, предложенный Шоммерсом [266-269]. Этот потенциал разработан на основе комбинации теории псевдопотенциала с феноменологическим подходом и концепцией эффективного парного потенциала для повышения точности и расширения области применимости, в том числе для применения к поверхностям и наноструктурам. При таком подходе для описания прямого взаимодействия между ионами используется потенциал, который получается добавлением к кулоновскому члену  $Z^*e^2 / r$  дополнительного слагаемого, отвечающего взаимодействию ван-дер-ваальсовского типа:

$$f(r) = -\frac{\alpha_1}{r^6} - 2Z^* \frac{\alpha_2}{r^4}. \quad (4.1)$$

Здесь  $e$  – величина элементарного заряда,  $r$  – межатомное расстояние,  $Z^*$  – эффективная валентность металла, при этом отклонение  $Z^*$  от валентности  $Z$  для большинства жидких металлов составляет не более 10% [270],  $\alpha_1, \alpha_2$  – постоянные. Функция (4.1) описывает диполь-дипольное и монополь-дипольное взаимодействия, появляющиеся из-за конечной протяженности ионных остовов. При выводе псевдопотенциала аналогичное выражение  $h(r)$  добавляется к потенциалу голого иона  $w(r)$ , чтобы учесть монополь-мультипольные взаимодействия между электроном проводимости и ионным остовом [266]. В выражении  $h(r) = -\alpha_2/r^4 + \dots$  первый член описывает монополь-дипольное взаимодействие. В дальнейшем для учета форм-фактора экранированного иона статическая диэлектрическая функция Хартри была заменена Шоммерсом более подробным выражением. Вклад ионных остовов можно с хорошим приближением считать не зависящим от температуры, в то же время дальнедействующая часть псевдопотенциала сильно зависит от расположения электронов, которое чувствительно к изменениям температуры, т. е. потенциал взаимодействия для металлов в общем случае должен зависеть от температуры. Поэтому описание с использованием потенциала Шоммерса для алюминия проводится с учетом зависимости от плотности материала или постоянных решетки, которые зависят от температуры [267].

Парный потенциал Шоммерса для алюминия при температуре 1000 К показан на рис. 81. Он сравнивается с соответствующим потенциалом Морса, для которого глубина потенциальной ямы  $\varepsilon_c$  найдена по температуре плавления  $T_m$  ( $\varepsilon_c = kT_m$ ), а также потенциалом Морса, подогнанным под потенциал Шоммерса. Различие между потенциалами ясно видно: помимо иной глубины и положения минимума, потенциал Морса не содержит крупномасштабных осцилляций, обусловленных ион-электрон-ионным взаимодействием в металлических кристаллах. По этой причине остается под вопросом возможность использования

феноменологических потенциалов Морса, Леннард-Джонса и Букингема для описания взаимодействия в металлах.

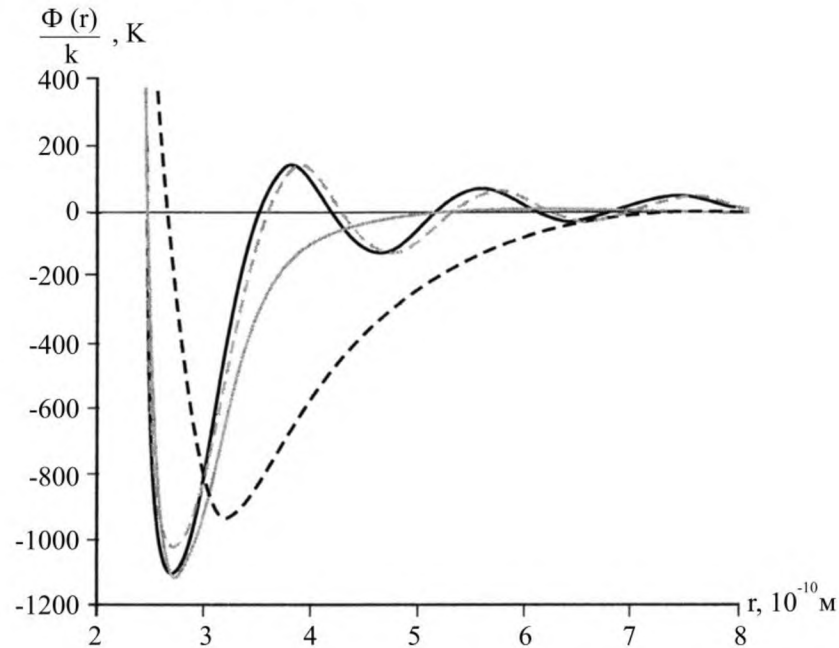


Рис. 81. Сравнение парных потенциалов Шоммерса и Морса для алюминия. Потенциал Шоммерса построен при температурах 300 К (сплошная темная кривая) и 1000 К (пунктирная светлая кривая) [269]. Потенциал Морса, подогнанный под потенциал Шоммерса – сплошная светлая кривая, потенциал Морса с глубиной потенциальной ямы  $\epsilon_0$  – пунктирная темная кривая. Температура плавления алюминия – 933 К,  $k$  – постоянная Больцмана.

Благодаря дополнительной подгонке свободных параметров потенциала Шоммерса под многочисленные экспериментальные данные, последний с хорошей точностью описывает основные свойства алюминия в широкой области температур [267, 268] – температуру плавления, коэффициент диффузии в жидкой фазе, структуру твердого и жидкого состояний, фононную плотность состояний, среднеквадратичные смещения на поверхности, предплавление и др.

Цель настоящего исследования – сопоставление результатов расчетов удельной свободной поверхностной энергии на основе термодинамической теории возмущений (ТТВ) для нанок капель алюминия с использованием потенциала Шоммерса и других эффективных парных потенциалов. В соответствии с методом ТТВ, развитым в [111, 271], избыточная свободная энергия  $\Psi$  малого объекта равна половине средней энергии возмущения,

отвечающей выделению малого объекта из соответствующей массивной фазы и найденной по невозмущенному распределению Гиббса:

$$\Psi = -\frac{1}{2}(n_l - n_g)^2 \int_{V_1} dV_1 \int_{V_2} dV_2 g_0(r) \Phi(r), \quad (4.2)$$

где  $\Phi(r)$  – парный потенциал,  $V_2$  – объем, граничащий со сферической областью объемом  $V_1$  и выбранный с учетом радиуса действия потенциала в массивной фазе,  $g_0(r)$  – радиальная функция распределения (РФР) невозмущенной массивной фазы,  $n_l$  и  $n_g$  – плотности числа ионов в жидкой и парогазовой средах соответственно. При этом избыточная свободная энергия малого объекта  $\Psi$  и эффективная удельная свободная поверхностная энергия  $\sigma(R)$  связаны соотношением  $\sigma(R) = \Psi/4\pi R^2$ , поскольку рассматривалась эквимолекулярная разделяющая поверхность, когда  $\sigma(R)$  совпадает с поверхностным натяжением, определяемым по работе образования малого объекта в расчете на единицу площади разделяющей поверхности.

Одним из преимуществ рассматриваемого метода ТТВ является возможность его применения не только к молекулярным системам, но и металлическим частицам. Следует, однако, отметить, что эффективные парные потенциалы, предложенные различными авторами для металлических расплавов, получены для массивной фазы и только для нее адекватно учитывают вклады электрон-ионного, ион-ионного и электрон-электронного взаимодействий. Таким образом, непосредственное применение этих потенциалов к очень малым объектам не является вполне корректным. Однако алгоритм, основывающийся на ТТВ, предполагает, что при нахождении энергии возмущений используется невозмущенная функция распределения (радиальная функция). Поскольку РФР непосредственно связана с парным потенциалом, из требования невозмущенности функции распределения, в качестве следствия, вытекает требование невозмущенности парного потенциала, т.е. потенциала, найденного для массивной фазы расплава.

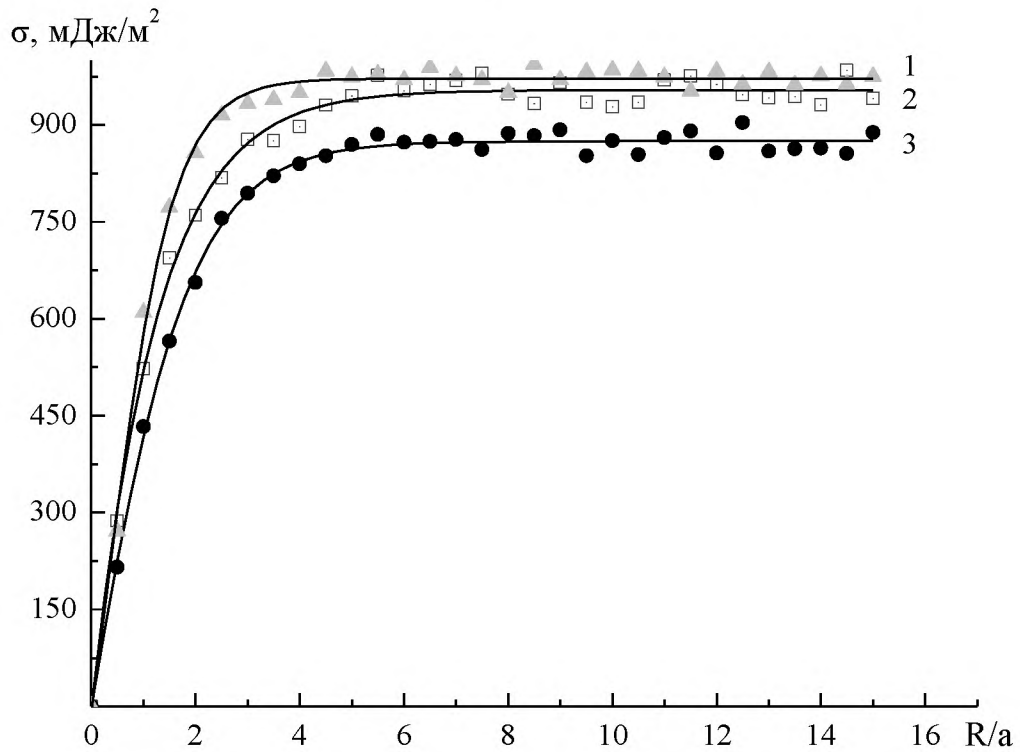


Рис. 82. Зависимости удельной свободной поверхностной энергии наночапель алюминия от приведенного радиуса капли  $R^* = R/a$  с использованием различных эффективных потенциалов межмолекулярного взаимодействия при температуре 1000 К (кривая 1 – потенциал Морса с исправленным значением глубины потенциальной ямы, кривая 2 – потенциал Морса, подогнанного под потенциал Шоммерса, кривая 3 – потенциал Шоммерса). Параметры данных потенциалов представлены в Таблице 6.

Были проведены сравнительные расчеты размерной зависимости удельной свободной поверхностной энергии наночапель алюминия при температуре 1000 К с использованием потенциалов Шоммерса [266], Морса [269] и Шиффа [272] (см. рис. 82) на основе ГТВ [270, 271]:

$$\Phi_{Morse} = \varepsilon \left\{ \exp[2\alpha(r - r_m)] - 2 \exp[\alpha(r - r_m)] \right\}, \quad (4.3)$$

$$\Phi_{Schiff} = \varepsilon \left\{ \left[ \cos(8.97r)/r^3 \right] (0.66 + 4.22/r^2 - 2.61/r^4) + \left[ \sin(8.97r)/r^4 \right] (-0.54 + 0.67/r^2) + 1.49/r^{12} \right\}. \quad (4.4)$$

Здесь  $\alpha$  – постоянная Морса,  $r_m$  – расстояние, отвечающее минимуму потенциала межмолекулярного взаимодействия. При расчетах была использована радиальная функция распределения, полученная на основе следующего соотношения, апробированного в [111, 271]:

$$g(r)/g_{LD}(r) = \exp\left[-(\Phi(r) - \Phi_{LD}(r))/kT\right],$$

где  $g_{LD}(r)$  – радиальная функция леннард-джонсовского флюида, рассчитывалась согласно работе Маттеоли и Мэнсоори [273].

Таблица 6. Параметры эффективных парных потенциалов для алюминия.

Потенциал	$\varepsilon, 10^{-21}$ Дж	$a, \text{Å}$	$\alpha, \text{Å}^{-1}$	$r_m, \text{Å}$
Шоммерса	14,09	2,48	-	-
Морса <sup>1</sup>	14,50	2,48	2,50	2,75
Морса <sup>2</sup>	12,88	2,55	1,03	3,23
Шиффа	16,53	2,56	-	-

Были получены размерные зависимости поверхностного натяжения нанокапель алюминия, которые сопоставлялись с формулой Толмена [251]

$$\sigma/\sigma_\infty = \frac{1}{1 + 2\delta/R_s}, \quad (4.5)$$

( $\delta > 0$  – толменовская длина) и линейной зависимостью

$$\sigma = KR, \quad (4.6)$$

предложенной ранее А.И. Русановым [253] для малых  $R$ . Здесь  $K$  – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры, давления и состава жидкой фазы. Результаты проведенных расчетов удельной свободной поверхностной энергии показывают, что характер зависимостей слабо зависит от формы потенциала межмолекулярного взаимодействия и в достаточно хорошем приближении справедлива аппроксимация вида

$$\sigma(R) = \begin{cases} KR, & R \leq R_c \\ \sigma_\infty, & R > R_c \end{cases}, \quad (4.7)$$

т.е. при радиусах  $R < R_c$  ( $R_c$  – характерное (критическое) значение радиуса) поверхностное натяжение описывается линейной формулой Русанова, а при

<sup>1</sup> Параметры потенциала Морса, подогнанного под потенциал Шоммерса.

<sup>2</sup> Параметры потенциала Морса, для которого значение глубины потенциальной ямы исправлено в соответствии с температурой плавления, остальные параметры взяты из [261].



$R > R_c$  практически совпадает с предельным значением  $\sigma_\infty$ , отвечающим плоской макроскопической границе раздела. В Таблице 7 представлены результаты расчетов макроскопического значения поверхностного натяжения  $\sigma_\infty$ , параметра Толмена  $\delta$  и коэффициента пропорциональности  $K$  в формуле Русанова для нанокапель алюминия при температуре 1000 К с использованием различных потенциалов. Стоит отметить, что результаты расчетов с использованием потенциала Шоммерса находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными [211, 275-278]. В частности, в [276] для измерения поверхностного натяжения использовался метод покоящейся (лежащей) капли, при этом заявленная точность измерения достигала 0,5%. При этом, как отмечается в [277], ошибка при использовании метода покоящейся (лежащей) капли может достигать и 5%. В [275, 277] описан усовершенствованный метод экспериментального определения поверхностного натяжения металлов, получивший название метода «большой капли». В зависимости от размеров используемых металлических капель точность эксперимента оценивается авторами на уровне 0,5 – 2%.

Особый интерес с точки зрения апробирования метода ТТВ представляют достаточно реалистичные расчетные значения  $\sigma_\infty$  для алюминия как с использованием традиционного эффективного парного потенциала Морса (4.3), не содержащего крупномасштабных осцилляций, обусловленных ион-электрон-ионным взаимодействием в металлических расплавах, так и потенциала Шоммерса, полученного на основе комбинации теории псевдопотенциала с феноменологическим подходом и концепции эффективного парного потенциала, а также потенциала Шиффа (4.4).

Согласно обзору [279] существующие теоретические модели расчета как поверхностной энергии металлов, так и их поверхностного натяжения дают достаточно большой разброс для макроскопического значения  $\sigma_\infty$ . Таким образом, для получения реалистических значений поверхностного натяжения, а также других термодинамических характеристик, на наш взгляд, необходимо: 1) в

рамках метода функционала электронной плотности и теории псевдопотенциала уточнить профиль электронной и ионной плотностей; 2) в рамках ТТВ смоделировать аналитические выражения для радиальной функции распределения и потенциала парного взаимодействия с учетом экспериментальных данных по радиусам координационных сфер, глубине потенциальной ямы  $\varepsilon$  и параметра твердой сердцевины  $a$  (эффективный диаметр), а также амплитуды осцилляций.

Таблица 7. Результаты расчетов  $\sigma_\infty$ ,  $\delta$  и  $K$  для наночапель алюминия. Соответственно экспериментальные значения для поверхностного натяжения при температуре 1000 К равны  $\sigma_\infty^{\text{exp}} = 885$  мДж/м<sup>2</sup> [211],  $\sigma_\infty^{\text{exp}} = 856$  мДж/м<sup>2</sup> [275-277],  $\sigma_\infty^{\text{exp}} = 891$  мДж/м<sup>2</sup> [278].

Потенциал	$\sigma_\infty$ , мДж/м <sup>2</sup>	$K$ , 10 <sup>10</sup> мДж/м <sup>3</sup>	$\delta$ , Å
Шоммерса	874	88	0,69
Морса <sup>1</sup>	953	96	0,60
Морса <sup>2</sup>	972	95	0,51
Шиффа	964	94	0,40

Еще одним важным результатом является тот факт, что для размерной зависимости поверхностного натяжения для наночапель алюминия справедливо приближение (4.7), а значит, и условие устойчивости наночастиц, полученное в [254, 270]:

$$K < K_{ch} = (3/(12\nu - 2))\beta^{-1}, \quad (4.8)$$

где  $K_{ch}$  – характерное значение параметра  $K$ , отвечающее границе стабильности,  $\nu = 2,67$  – безразмерная постоянная, оценка которой проведена в [254],  $\beta$  – изотермическая сжимаемость массивной материнской фазы. В Таблице 8 значения параметра  $K_{ch}$  сравниваются с теоретическими значениями параметра  $K$  для наночапель алюминия. Как видно из Таблицы 7, для всех рассмотренных потенциалов межмолекулярного взаимодействия для наночапель алюминия  $K < K_{ch}$ , т.е. условие стабильности (4.8) выполняется.

Таблица 8. Сравнение расчетных значений параметра  $K$  с характерным значением  $K_{ch}$  для наночапель алюминия.

$T, K$	$\beta \cdot 10^{11} \text{ Па}^{-1}$	$K, 10^{10} \text{ мДж/м}^3$	$K_{ch}, 10^{10} \text{ мДж/м}^3$
1000	2,25 <sup>3</sup>	88-96	444

Таким образом, при адекватном и согласованном выборе параметров все рассмотренные парные потенциалы удовлетворительно описывают асимптотическое поведение зависимости  $\sigma(R)$ . Вместе с тем результаты, связанные с использованием потенциала Шоммерса, лучше согласуются с имеющимися экспериментальными данными для поверхностного натяжения алюминия. Это свидетельствует об адекватности полученных размерных зависимостей для поверхностного натяжения и сделанных выше выводах о стабильности металлических наночапель.

Данные научные результаты были опубликованы нами в работе [280].

---

<sup>3</sup> Оценочные значения изотермической сжимаемости рассчитаны по формуле  $\beta = c_p (c_v \rho u^2)^{-1}$ , где  $c_p, c_v, \rho$  – молярные изобарные и изохорные теплоемкости, плотность вещества соответственно, взяты из работы [265], а  $u$  – скорость звука в расплаве алюминия, взята из работы [198].

## 4.2. О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов

Последнее десятилетие характеризуется существенным возрастанием интереса к нанонауке и перспективам её применения в нанотехнологии, в частности к исследованию таких объектов, как кластеры и нанокристаллы. Нанокристаллизация представляет интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Фундаментальные аспекты нанокристаллизации связаны прежде всего с тем, что понятие кристалла, принятое в макроскопической физике и основывающееся на представлениях о дальнем трансляционном порядке, заведомо неприменимо к наночастицам. Практическая значимость исследований фазовых состояний и фазовых превращений в наночастицах связана в первую очередь с необходимостью разработки теоретических основ получения нанокристаллов, которые могут найти широкое применение, в частности в нанoeлектронике. Знание размерной зависимости температуры кристаллизации принципиально важно для определения рабочего интервала оптимального функционирования нанокристаллических рабочих элементов.

Начало исследованиям размерной зависимости температуры плавления  $T_m(r)$  было положено еще в 1870 году В. Томсоном [281], дальнейшие исследования подробно описаны в главе 2 настоящей работы.

Термодинамическое рассмотрение кристаллизации наночастиц к настоящему времени уже проводилось, и получены некоторые количественные зависимости, описывающие понижение  $\Delta T$  температуры кристаллизации  $T_c(r)$  наночастиц по сравнению с макроскопической температурой равновесия между кристаллом и расплавом  $T_m^{(\infty)}$ . Согласно [282] интерпретация экспериментально наблюдаемой зависимости температуры кристаллизации от радиуса частицы  $T_c(r)$  – сложная задача по сравнению с соответствующей зависимостью температуры плавления  $T_m(r)$ . Для величины переохлаждения расплава  $\Delta T$  при

кристаллизации авторами указанной работы было получено следующее соотношение:

$$\Delta T = \frac{[\sigma_c(r) - \sigma_m(r)]S}{V\rho H_m^\infty} T_m. \quad (4.9)$$

Здесь за объем  $V$  следует принять объем  $V_s$  эффективного поверхностного слоя толщиной  $\delta$ , изменения в свободной энергии которого компенсируют работу образования кристаллической поверхности, т.е.  $V_s = S\delta$ .

В качестве объектов исследования выбраны наночастицы олова и меди, поскольку указанные металлы, в том числе в дисперсном состоянии, находят широкое применение в электронике и ряде других технологий. При рассмотрении размерной зависимости температуры кристаллизации были учтены полученные ранее результаты для размерной зависимости поверхностного натяжения металлов в твердом и жидком состояниях [283], а также размерная зависимость температуры плавления [108]

$$T_m(r) = T_m^{(\infty)} \left( 1 + \frac{\frac{2}{r} \left( \sigma_l (v_l - v_s) - \frac{5}{3} v_s (\sigma_s - \sigma_l) \right)}{\Delta L - \frac{2T_m}{r} \left[ (v_l - v_s) \left( \frac{d\sigma_l}{dT} \right)_0 - \frac{5}{3} v_s \left( \left( \frac{d\sigma_s}{dT} \right)_0 - \left( \frac{d\sigma_l}{dT} \right)_0 \right) \right]} \right), \quad (4.10)$$

учитывающая температурные зависимости поверхностных натяжений  $\sigma_s(T)$ ,  $\sigma_l(T)$ . Здесь  $\sigma_s$ ,  $\sigma_l$ ,  $\rho_s = 1/v_s$ ,  $\rho_l = 1/v_l$  – поверхностное натяжение и плотность для твердой и жидкой фаз соответственно. Поскольку не учитывается возможное изменение формы частицы, под  $\sigma$  надо понимать эффективную величину поверхностного натяжения. Размерной зависимостью  $\rho$  и  $H_m^{(\infty)}$  в данном случае пренебрегаем (см., например, [284, 285]).

В работах [282, 286] получены экспериментальные результаты по размерным зависимостям температур плавления и кристаллизации наночастиц  $CuCl$  в диапазоне размеров от 1 до 30 нм. При этом отмечены следующие особенности поведения данных размерных зависимостей: наличие точки пересечения в области размеров порядка 1,34 нм (по порядку величины это

согласуется с результатами настоящей работы, с теоретическими предсказаниями [105] и экспериментальными данными [106, 287, 288]), гораздо более слабая размерная зависимость температуры кристаллизации, что согласуется с результатами [105]), а также возможно резкое возрастание температуры кристаллизации при значительном увеличении размера наночастиц. Таким образом, с использованием приближения, предложенного для температуры кристаллизации и достаточно хорошо описывающего экспериментальные данные в [282, 286], и с учетом размерных зависимостей поверхностного натяжения для твердой и жидкой фаз

$$T_c(r) = T_m(r) \left( 1 - \frac{v_s [\sigma_s(r) - \sigma_l(r)]}{H_m^{(\infty)} \delta} \right) \quad (4.11)$$

и соотношения (4.10) были рассчитаны размерные зависимости температуры кристаллизации наночастиц для олова и меди при условии наличия поверхностного слоя толщины  $\delta$  при предплавлении (см. рис. 83). Величины, входящие в расчетные формулы, представлены в Таблице 9.

Таблица 9. Экспериментальные значения физических величин, используемые при расчетах.

Вещество	$T_m, \text{K}$	$a, 10^{-10} \text{ м}$	$H_m^{(\infty)}, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\sigma_s$	$\sigma_l$
				Дж·м <sup>-2</sup>	
<i>Cu</i>	1358 [289]	2,335	13050 [289]	1,720 [211]	1,354 [211]
<i>Sn</i>	505 [211]	3,160	7080 [211]	0,673 [290]	0,544 [290]
<i>Al</i>	934 [289]	2,560	10700 [289]	1,140 [211]	0,915 [211]
Вещество	$d\sigma_s/dT$	$d\sigma_l/dT$	$\rho_s \cdot 10^{-5}$	$\rho_l \cdot 10^{-5}$	$\sigma_{sl}, \text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$
	$10^{-6} \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$		МОЛЬ·М <sup>-3</sup>		
<i>Cu</i>	-67,0 [249]	-240,0 [211]	1,320 [289]	1,250 [289]	0,177 [292]
<i>Sn</i>	-25,9 <sup>4</sup> [249]	-76,7 [211]	0,605 [211]	0,588 [211]	0,062 [192]
<i>Al</i>	-53,4 [249]	-150,0 [211]	0,926 [289]	0,894 [289]	0,217 [293]

<sup>4</sup> Оценка произведена на основе соотношения, полученного для температурной производной ( $d\sigma_s/dT$ ) в [278] с параметрами  $\alpha = 1,54$  и  $r_0 = 3,16 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ .

Результаты анализа размерных зависимостей температуры плавления наночастиц металлов опубликованы в наших работах [64, 110]. Как и предполагалось в [105], зависимость  $T_c(r)$  выражена гораздо слабее, чем  $T_m(r)$ . Для анализа влияния параметра  $\delta$  на вид размерных зависимостей температуры кристаллизации для олова, алюминия и меди были построены пространственные зависимости вида  $T_c(r, \delta)$  (см. рис. 84). Установлено, что для наночастиц алюминия и олова профиль зависимости  $T_c(r, \delta)$  представляет собой своего рода трансляцию зависимости  $T_c(r)$ . Таким образом, влияние параметра  $\delta$  сводится фактически лишь к некоторому параллельному переносу, в то время как для наночастиц меди характер зависимости  $T_c(r, \delta)$  более сложен. В данном случае параметр  $\delta$  является своего рода управляющим, а при переходе от малых размеров частиц и малой толщины скин-слоя наблюдается более резкий рост температуры кристаллизации, чем для наночастиц олова и алюминия. Возможно, данный эффект связан с тем, что у меди выше макроскопическое значение температуры плавления, чем у олова и алюминия. Отметим также, что с учетом экспериментальных данных о характерной величине скин-слоя [192] использовались следующие предельные значения:  $\delta_{Cu}^{\max} \sim 3,5$  нм и  $\delta_{Sn}^{\max} \sim 4,7$  нм. Очевидно, что физический смысл имеют лишь те точки зависимостей  $T_c(r, \delta)$ , для которых выполняется условие  $r > \delta$ . В целях проверки подхода по оценке размерной зависимости температуры кристаллизации на основе соотношения (4.11) также использовалось соотношение [287]

$$T_c(r) = T_m(r) - \Delta T(r), \quad (4.12)$$

где  $\Delta T(r)$  – размерная зависимость температуры переохлаждения («undercooling temperature»), которая определяется как

$$\Delta T(r) = \Delta T(\infty) H(r) / H_m^{(\infty)}. \quad (4.13)$$

Здесь, согласно [117],

$$\Delta T(\infty) = 0,2 T_m(\infty), \quad (4.14)$$

$H(r)$  – функция, описывающая размерную зависимость теплоты плавления.

На рис. 83 представлены в сравнении размерные зависимости температуры кристаллизации, полученные на основе приближения (4.11) (кривые 1, 2) и приближения (4.12) (кривые 3,4). Поверхностный слой для рассматриваемых объектов составляет 1 и 2 нм соответственно. Анализ показывает, что в целом зависимости, полученные с использованием различных приближений, достаточно хорошо согласуются. Однако для приближения (4.12) зависимость от величины скин-слоя слабо выражена и проявляется лишь при достаточно малых размерах, что ставит под сомнение целесообразность его применения. Кроме того, в работе [199] нами были рассчитаны размерные зависимости температуры плавления и кристаллизации для алюминия при условии наличия поверхностного слоя толщины  $\delta$  (см. рис. 85). Кривая 2 отвечает наличию переменного поверхностного слоя  $\delta$ . Для кривых 3, 4 поверхностный слой составляет 1 нм и 2 нм соответственно. При этом можно полагать, что с увеличением размеров частиц соотношение (4.14) выполняется с достаточно высокой степенью точности. При этом важно отметить, что в рамках приближения (4.12) определяющее влияние на вид размерной зависимости  $T_m(r)$  оказывает именно размерная зависимость  $H(r)$ , в соотношение для которой входит величина скин-слоя и критический радиус  $r_0$ , определяющий размер частицы, состоящей только из поверхностных атомов:

$$\frac{H(r)}{H_m^{(\infty)}} = \frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} \left[ 1 - \frac{1}{(r + \delta)/r_0 - 1} \right]. \quad (4.15)$$

Таким образом, можно заключить, что, с одной стороны, имеющиеся теоретические соотношения для связи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц всегда предсказывают, что  $T_m(r) \sim T_c(r)$ , с другой стороны,  $T_c(r) \sim \delta^{-1}$ .



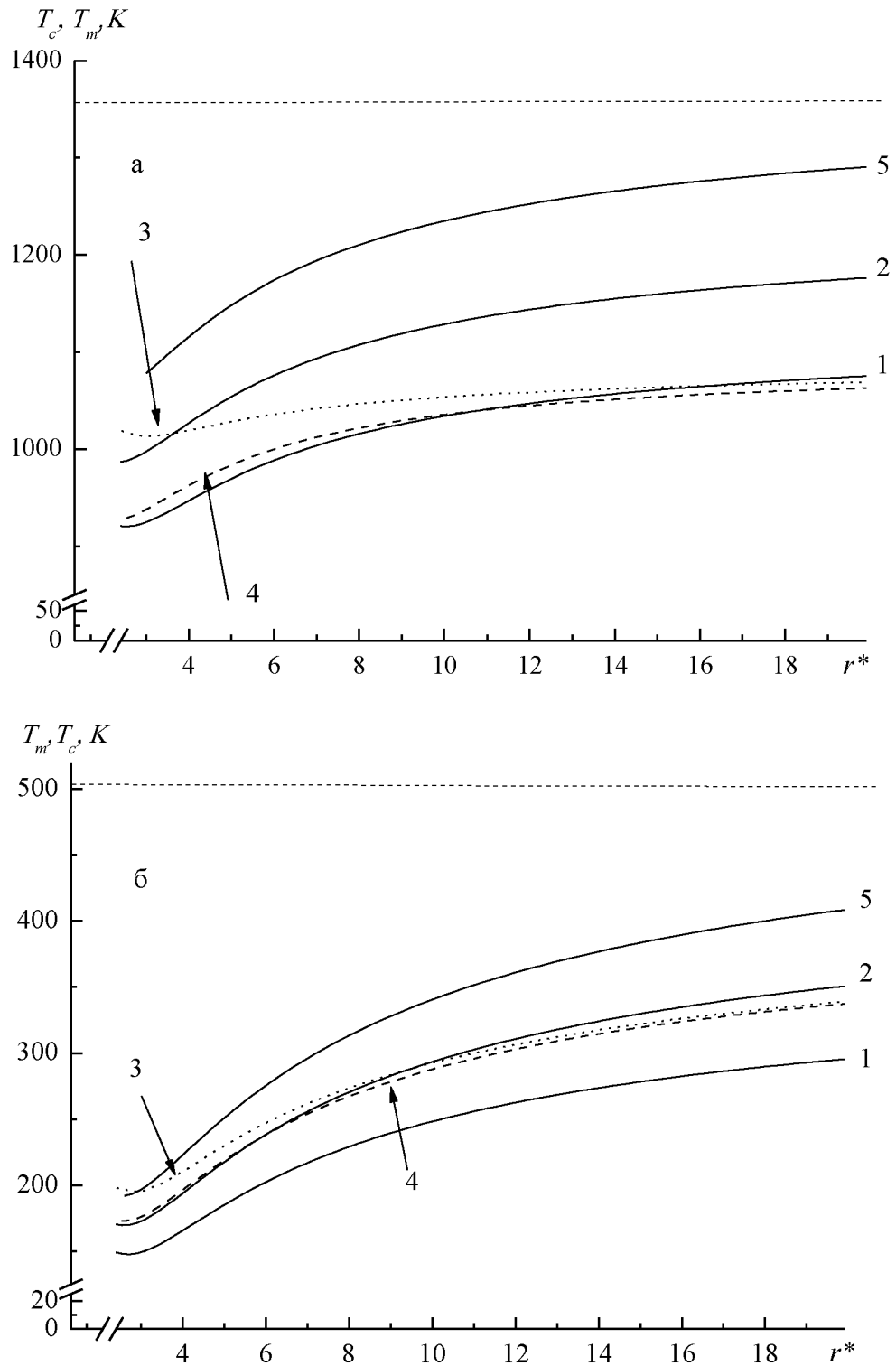


Рис. 83. Размерные зависимости температуры кристаллизации меди (а) и олова (б)  $T_c(r^* = r/a)$ , полученные на основе приближения (4.11) (кривые 1, 2) и приближения (4.12) (кривые 3, 4) поверхностный слой для рассматриваемых объектов составляет 1 и 2 нм соответственно, кривая 5 – размерная зависимость температуры плавления  $T_m(r^* = r/a)$ , найденная согласно (4.10). Здесь  $a$  – эффективный диаметр атома. Пунктиром обозначено макроскопическое значение температуры кристаллизации.

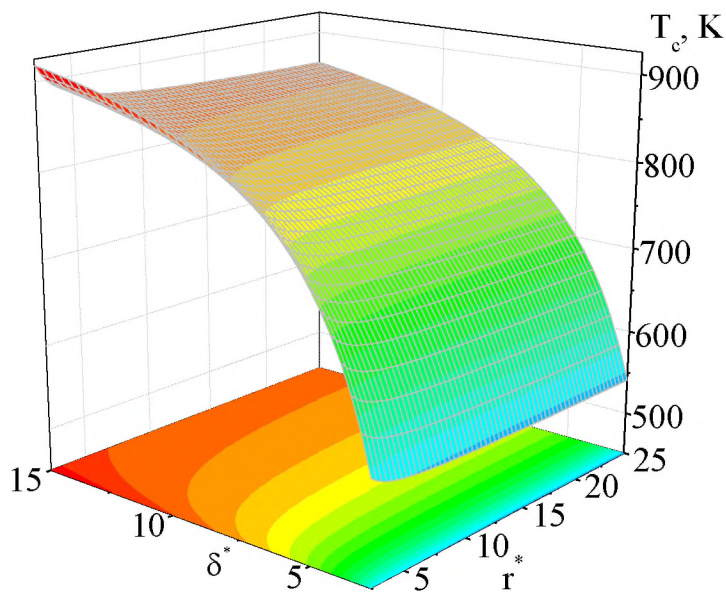
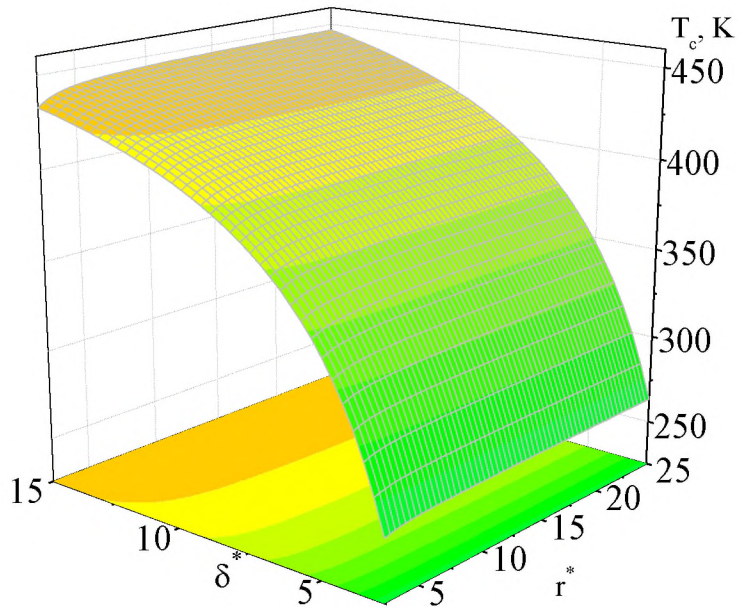
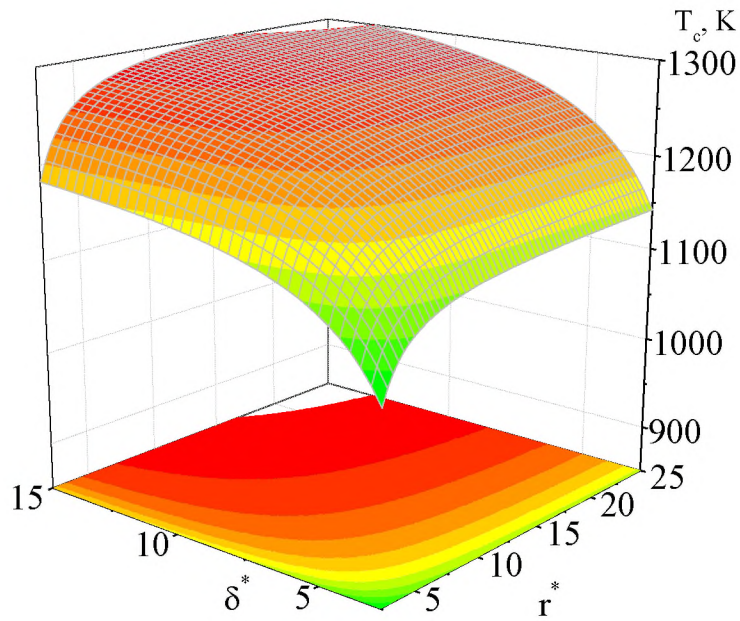


Рис. 84. Размерная зависимость температуры кристаллизации наночастиц  $T_c(r^* = r/a, \delta^* = \delta/a)$  меди (верхний рисунок), олова (средний рисунок) и алюминия (нижний рисунок).

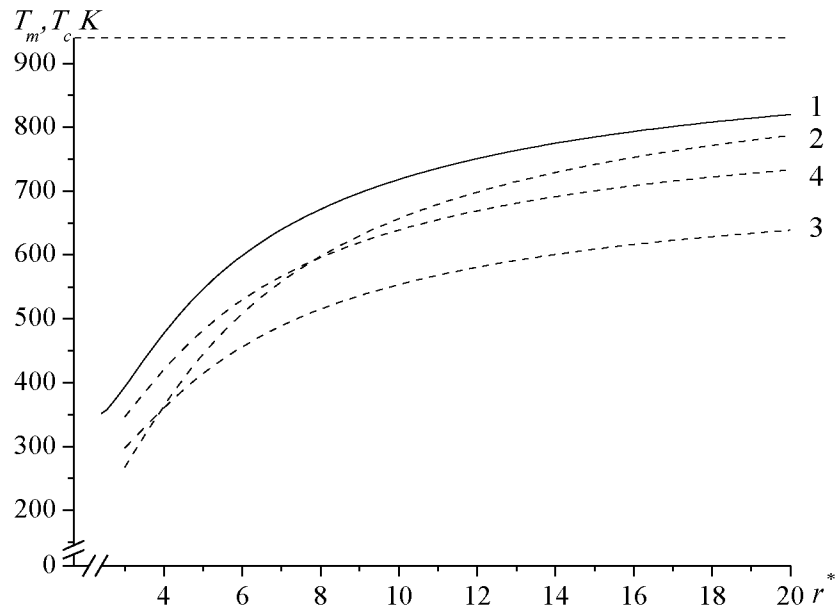


Рис. 85. Размерные зависимости температуры плавления  $T_m(r^* = r/a)$  (кривая 1) и температуры кристаллизации  $T_c(r^* = r/a)$  (кривые 2, 3, 4) для алюминия.

Анализ полученных размерных зависимостей для температуры кристаллизации наночастиц металлов свидетельствует о том, что допущение о наличии скин-слоя («жидкой шубы») толщиной в пределах 3 – 4 нм в рамках термодинамического рассмотрения приводит к тому же выводу о слабовыраженной размерной зависимости температуры кристаллизации, как и концепция [105], исходящая из того, что размерная зависимость температуры кристаллизации в основном обуславливается кинетическими эффектами. Нами в [199] было проанализировано влияние параметра  $\delta$  на вид размерной зависимости температуры кристаллизации для всех исследованных систем. Как и предполагалось в [105], зависимость  $T_c(r)$  выражена гораздо слабее, чем  $T_m(r)$ . В качестве дополнительного обоснования правомерности нашего подхода можно использовать экспериментальные данные для размерных зависимостей температуры плавления  $T_m$  и кристаллизации  $T_c$  наночастиц свинца [294].

Кроме того, представленные на рис. 83, 85 теоретические результаты для размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации имеют тенденции к слиянию при малых размерах наночастиц, что согласуется с предсказаниями, сделанными в [105]. Вместе с тем необходимо отметить, что при переходе к макроскопическим размерам кривые плавления и кристаллизации

должны сливаться. Таким образом, полученные результаты подтверждают правомерность термодинамического рассмотрения проблемы взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц. При этом остается ряд открытых вопросов, связанных с интерпретацией размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц. С одной стороны, полученные в данной работе результаты согласуются с экспериментальными результатами, представленными в [287, 288], которые свидетельствуют о наличии точки пересечения кривой плавления  $T_m(r)$  и кривой кристаллизации  $T_c(r)$  в области малых размеров (по нашим оценкам, точка пересечения лежит в диапазоне размеров 0,5 – 0,6 нм). С другой стороны, остается не вполне ясным, почему ни экспериментальные данные [117, 145], ни результаты компьютерных экспериментов [62, 185], выполненных ранее, не обнаруживают ярко выраженную тенденцию к слиянию кривых плавления и кристаллизации в области больших размеров частиц, т.е. в пределе при  $r \rightarrow \infty$ . По-видимому, предельное значение температур плавления и кристаллизации  $T_m^{(\infty)}, T_c^{(\infty)}$  должно достигаться в области гораздо больших размеров, чем те, которые доступны в лабораторных и компьютерных экспериментах. Однако в ряде работ, в частности в [288], утверждается, что даже в «макроскопическом пределе» существует ненулевое значение величины температуры переохлаждения, определяемое по формуле (4.14). По нашему мнению, при некотором критической размере, отвечающем макроскопическому случаю, кривые размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации должны сливаться скачком. Согласно [192], обусловленное размерным эффектом заметное понижение температуры плавления и кристаллизации наблюдается при  $r < 10$  нм.

Результаты, изложенные в данном разделе, опубликованы нами в работах [64, 199].

### 4.3. Расчет размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов

Теплота плавления кластеров и наночастиц – важный физический параметр, представляющий большой интерес для научных и практических применений. Фазовый переход твёрдое тело – жидкость в кластерах (наночастицах) более сложный по сравнению с аналогичным переходом в макроскопическом веществе.

Теплота плавления кластеров уменьшается с уменьшением их размера. Для небольших кластеров ( $N \sim 200$ ) может наблюдаться сильная зависимость теплоты плавления от размера, в том числе немонотонный характер зависимости [73]. Причиной этого является сильная зависимость структуры кластеров от размера, а также тот факт, что кластеры с полностью заполненной электронной и (или) атомной оболочкой («магические» кластеры) имеют значительно более высокую теплоту плавления, чем кластеры с не полностью заполненными электронными оболочками. При этом теплота плавления некоторых кластеров может быть сопоставима со значением для макроскопического образца, что отражает более высокую прочность структуры [295]. В то же время экспериментальное определение теплоты плавления кластеров и наночастиц сталкивается с большими трудностями. Разработанные для определения теплоты плавления экспериментальные методы более подробно рассматриваются в обзорах [152, 180]. Калориметрические методы и метод ионной масс-спектрометрии позволяют измерять как температуру, так и теплоту плавления кластеров (наночастиц). Причём в этих методах в качестве очень чувствительных калориметров используются сами кластеры.

Методом Монте-Карло [71] было проведено моделирование фазового перехода плавление – кристаллизация с целью определения размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации для нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта различного размера с использованием потенциала Гупта [168]. Параметры потенциала для атомов золота, меди, алюминия и кобальта представлены в п. 2.1.

Для нахождения величины молярной теплоты плавления использовалось очевидное соотношение:

$$H(r) = N_A \Delta U(r), \quad (4.16)$$

где  $N_A$  – число Авогадро,  $\Delta U(r)$  – энергия, необходимая для разрушения кристаллической структуры нанокластера определенного размера при температуре, соответствующей началу плавления в расчете на один атом. Для нанокластеров металлов можно говорить о наличии гистерезиса температур плавления и кристаллизации [62, 63], следовательно и теплот плавления и кристаллизации. Характерный вид зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии для нахождения  $H(r)$  представлен на рис. 86.

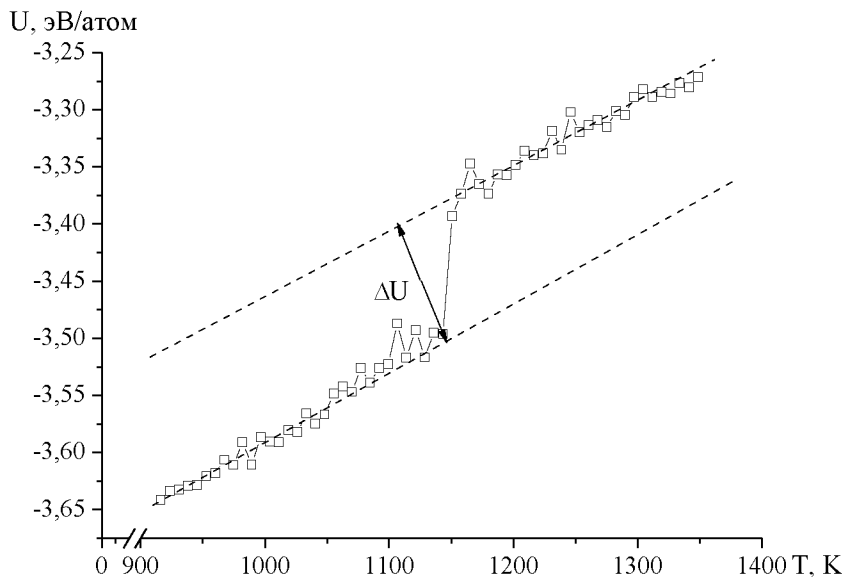


Рис. 86. Характерный вид скачка потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров вблизи точки фазового перехода.

На рис. 87-90 представлены размерные зависимости приведенных молярных теплот плавления и кристаллизации для нанокластеров золота, алюминия, меди и кобальта. Рассмотрим существующие аналитические выражения для теплоты плавления, которыми описываются экспериментальные кривые для наночастиц. В частности, в одной из первых экспериментальных работ [80] методом микрокалориметрии наблюдалось нелинейное уменьшение теплоты плавления при одновременном понижении температуры плавления для наночастиц металлов. В работе [164] методом дифракции рентгеновских лучей измерена размерная зависимость скрытой теплоты плавления для наночастиц индия. Характерно, что

полученная зависимость  $H(r)$ , равно как и зависимость  $T_m(r)$ , близка к линейной в координатах  $H(r) - 1/r - N^{-1/3}$ .

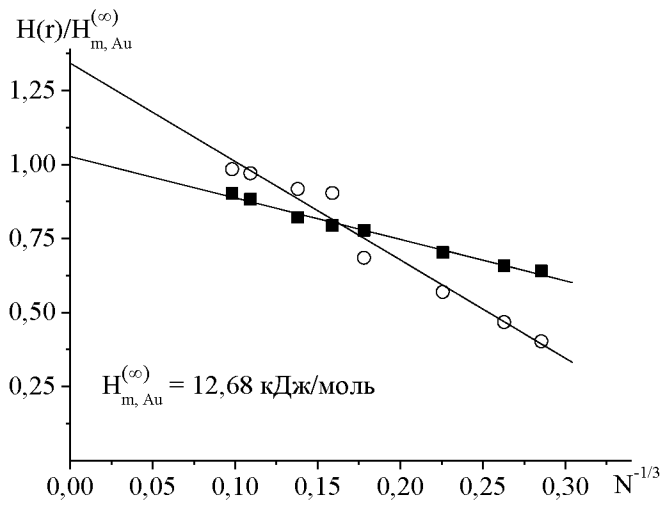


Рис. 87. Размерная зависимость приведенных молярных теплот плавления (■) и кристаллизации (○) нанокластеров золота.

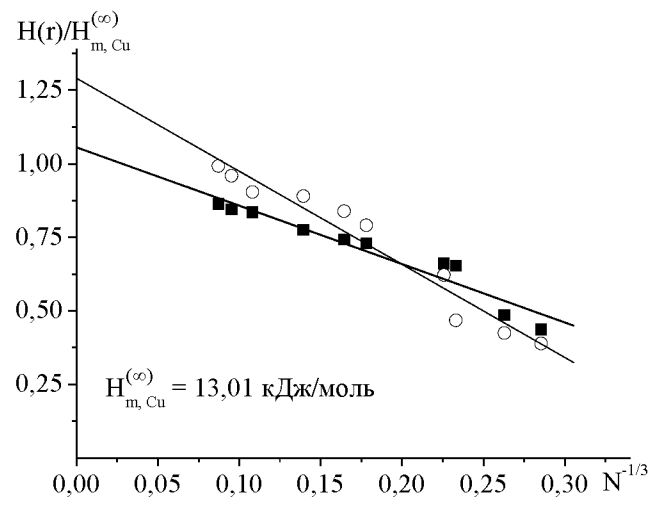


Рис. 88. То же для меди.

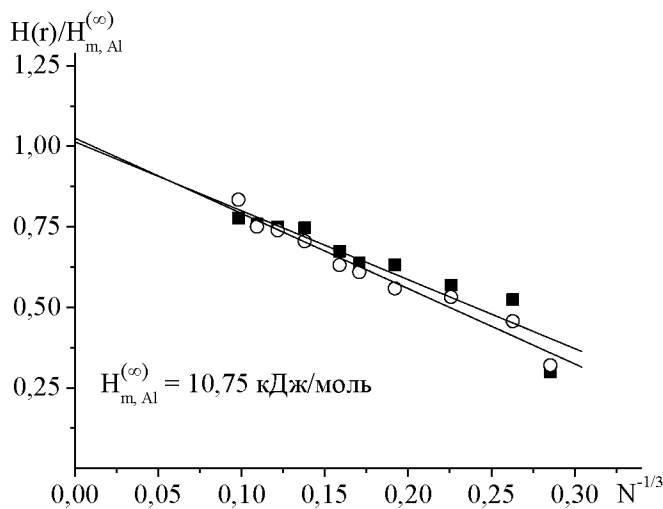


Рис. 89. То же для алюминия.

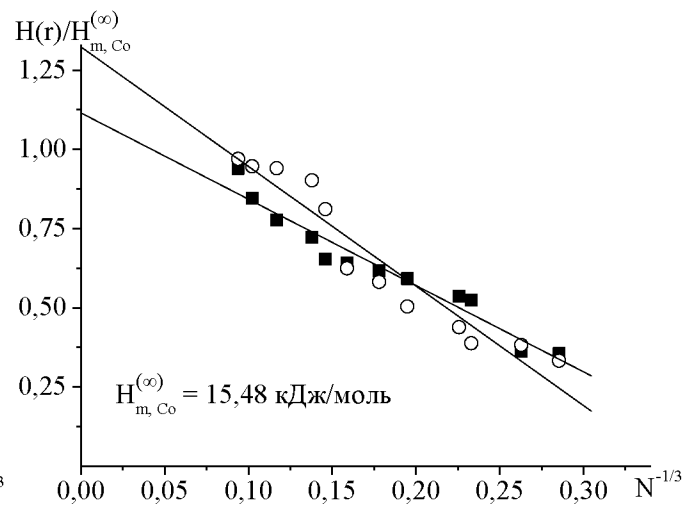


Рис. 90. То же для кобальта.

В работе [287] использовался упрощенный подход, позволяющий сделать качественные выводы для теоретического описания размерной зависимости теплоты плавления  $H(r)$  и ее связи с размерными зависимостями температур плавления  $T_m(r)$  и кристаллизации  $T_c(r)$  (см. формулу (4.13)). При этом необходимо учитывать зависимости, представленные соотношениями (4.12) для  $\Delta T(r)$  и (4.14) для  $\Delta T(\infty)$ . Таким образом, в первом приближении размерные зависимости для теплоты плавления и температуры плавления для нанокластеров

должны совпадать по виду. Однако важно отметить в рамках приближения «скин-слоя» [291] справедливо выражение (4.15), при этом определяющее влияние на вид размерной зависимости теплоты плавления будет оказывать величина скин-слоя  $\delta$ . Здесь  $r_0 = (3-d)a$  – характерный размер объекта,  $d$  – размерность объекта,  $a$  – эффективный диаметр. Анализируя размерные зависимости приведенной молярной теплоты плавления для нанокластеров (рис. 87-90) с использованием результатов работы [199], можно сделать вывод о том, что в большинстве случаев (исключая кластеры с магическим числом атомов) теплота плавления наночастиц уменьшается с уменьшением их размера по закону [162]:

$$H(r) = H_m^{(\infty)} [1 - t/r]^3, \quad (4.17)$$

здесь параметр  $t$  по своему смыслу близок к величине скин-слоя  $\delta$ , но авторы работы [162] подбирали его для совпадения расчетных значений с экспериментальными данными. Однако аналитические выражения, полученные в работе [164], более адекватно описывают размерные зависимости теплоты плавления, учитывая в качестве параметров модели величину скин-слоя  $\delta$ , размерную зависимость энтропии плавления, характерную размерность системы, а также колебательные свойства нанокластеров в области плавления и кристаллизации.

Таким образом, последовательный учет всех вышеперечисленных факторов может объяснить получаемое при моделировании недостаточно плавное поведение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации. При этом качественное поведение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации должно совпадать, хотя для каждого размера металлических нанокластеров соотношение величин теплоты плавления и теплоты кристаллизации будет определяться в первую очередь соотношением между долей ГЦК атомов в восстановленной структуре и долей атомов иных структур, реально наблюдаемых в процессах кристаллизации наночастиц [206]. Необходимо отметить, что также обнаружена особенность качественного поведения размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации: при малых размерах нанокластеров значение теплоты плавления выше соответствующего



значения теплоты кристаллизации, но с ростом числа атомов данное соотношение меняется и, таким образом, существует некоторый размер нанокластера, для которого эти значения совпадают. Данный эффект для больших нанокластеров, по-видимому, связан с тем, что при кристаллизации происходит лишь частичное восстановление ГЦК структуры, в частности, в [206] показано, что при кристаллизации формируются зоны, в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов (ГЦК или ГПУ). Кроме того, отличительной чертой в поведении приведенных размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации также является тот факт, что при  $N^{-1/3} \rightarrow 0$  асимптотика имеет вид  $\left[ H(r) / H_m^{(\infty)} \right]_m \rightarrow 1$  в отличие от  $\left[ H(r) / H_m^{(\infty)} \right]_c$  (за исключением нанокластеров алюминия). Данный факт также требует, по-видимому, дополнительного обоснования.

Проведенные нами расчеты размерных зависимостей теплоты плавления и теплоты кристаллизации нанокластеров металлов на основе анализа температурной зависимости потенциальной части внутренней энергии в дальнейшем позволят более обоснованно подтвердить правомерность термодинамического рассмотрения проблемы взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц [64, 199, 296] (см. также пункт 4.2). Кроме того, учет соответствующих размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации, температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц позволяет провести математически более строго анализ результатов моделирования процесса коалесценции методом Монте-Карло с использованием потенциала Гупта, в частности, в дальнейшем установить зависимость температурных границ коалесценции нанокластеров металлов от расстояния между частицами, обосновать полученные расчетные зависимости двугранных углов манжеты, возникающей при коалесценции, от величины расстояния между нанокластерами в начальной конфигурации, а также корректно оценить отношение размерной зависимости энергии границы нанокластера к поверхностной энергии.

#### 4.4 Зависимость минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции

Полученные к настоящему времени экспериментальные данные, связанные с распределением металлических наночастиц по размерам, выявили интересную закономерность, связанную с отсутствием наночастиц, меньших некоторого характерного минимального радиуса  $r_{\min}$ . Согласно [297] важным фактором, определяющим распределение частиц по размерам и приводящий к увеличению среднего размера частиц и росту минимального размера частиц, является коалесценция частиц. В свою очередь, коалесценция – это один из базовых процессов в порошковой металлургии. Можно ожидать, что спекание порошков, представленных наноразмерными частицами, будет характеризоваться рядом специфических закономерностей. При этом исследование формы и размеров ультрадисперсных порошков металлов (например, с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии), значительно усложняется из-за склонности их наночастиц к коалесценции. Эксперименты по спеканию наночастиц металлов показывают, что явление коалесценции является одной из причин огромной скорости и величины усадки, а также создания «разнозернистости» в структуре спекаемого материала на основе ультрадисперсных металлов [295].

Авторы работы [299] объяснили коалесценцию наночастиц при радиусах  $r \leq r_{\min}$  и, соответственно, необходимое для этого «жидкоподобное» поведение выигрышем в свободной поверхностной энергии, возникающим при слиянии двух частиц радиусом  $r$  и массой  $m$ . Иными словами, разность избыточных свободных энергий  $2\sigma_{sg}4\pi r^2 - \sigma_{lg}4\pi R^2$  должна быть равна сумме энергии  $C_p 2m(T_m - T)$ , необходимой для нагревания наночастиц от температуры  $T$  до температуры плавления  $T_m$  и энергии  $2mH$ , необходимой для плавления двух наночастиц массой  $m$ . Здесь  $\sigma_{sg}, \sigma_{lg}$  – удельная поверхностная энергия границ раздела твердое тело – газ и жидкость – газ,  $C_p, H$  – теплоемкость и теплота

плавления соответственно. Принимаем, что  $\sigma_{sg} \approx \sigma_s, \sigma_{lg} \approx \sigma_l$ , где  $\sigma_s$  и  $\sigma_l$  отвечают границам раздела между соответствующей конденсированной фазой и насыщенным паром. Для  $r_{\min}$  в [300] было получено соотношение:

$$r_{\min} = \frac{3 \left[ 2\sigma_{sg} - (2\rho_s/\rho_l)^{2/3} \sigma_{lg} \right]}{2\rho_s \left[ C_p (T_m - T) + \lambda \right]}. \quad (4.18)$$

Однако в расчетах с помощью соотношения (4.18), на наш взгляд, необоснованно не учтены размерные зависимости удельных поверхностных энергий  $\sigma_s$  и  $\sigma_l$  для твердой и жидкой фаз. Ранее подобные зависимости были получены в [301, 302], а также в работах ряда других авторов. Было показано, что в достаточно хорошем приближении, расчетные размерные зависимости удельных поверхностных энергий  $\sigma_s$  и  $\sigma_l$  для твердой и жидкой фаз могут быть описаны аппроксимацией вида

$$\sigma_{s,l}(r) = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{\left( 1 + \exp\left( \frac{r - r_0}{B} \right) \right)}, \quad (4.19)$$

где  $A_1, A_2, r_0, B$  – подгоночные параметры для описания расчетных значений, полученных в [301, 302]. Подобного рода аппроксимации использовались, например, в [286]. Кроме того, ранее в [110] получено соотношение для размерной зависимости температуры плавления наночастиц от размера (4.10). В работе [110] показано, что при учете размерных зависимостей для удельных поверхностных энергий  $\sigma_s, \sigma_l$  и теплоты плавления  $H$  формула (4.10) достаточно хорошо описывает экспериментальные данные для температуры плавления наночастиц. Таким образом, проблема корректной оценки минимального размера частиц при заданной температуре синтеза остается актуальной. Были получены зависимости минимального размера частиц порошка алюминия и меди от температуры отжига в вакууме без учета и с учетом размерных зависимостей  $\sigma_s, \sigma_l, T_m$ . При этом также учтена размерная зависимость теплоты плавления согласно результатам работ [162, 164]. Так, авторы [162], используя сканирующую нанокалориметрию в сочетании с высокоразрешающей растровой электронной микроскопией, определили зависимость скрытой теплоты

плавления  $H$  от размера наночастиц олова, получаемых конденсацией на инертную  $SnN$  подложку. Полученные зависимости  $H(r)$  для наночастиц олова могут быть также аппроксимированы зависимостью типа (4.20), при этом, как отмечается в [164], величина теплоты плавления  $H$  для наночастиц размером 5 нм составляет не более 20% от значения для массивных образцов. Отметим, что позднее в [164] экспериментальные измерения размерной зависимости скрытой теплоты плавления для наночастиц  $In$  (в диапазоне размеров 1 – 10 нм), конденсированных на подложку  $SnN$ , показали, что зависимость  $H(r^{-1})$  практически соответствует линейной. Существенное превышение теплоемкости нанокристаллических материалов, в 1,5 – 2,5 раза в исследуемом диапазоне температур и размеров, по сравнению с теплоемкостью массивных образцов было исследовано в [192, 240, 243, 303, 304]. При этом, однако, имеются работы, в том числе и наши, в которых столь сильное превышение теплоемкости оценивается как неадекватное и представлены расчеты, показывающие превышение теплоемкости нанокристаллических материалов лишь на уровне 10 – 40 % относительно значений для макроскопических образцов [63, 244, 257, 305-307].

Используя данные Таблицы 9, нами были проведены расчеты по формуле (4.18). Анализ полученных результатов, представленных на рис. 91-93, показывает, что для наночастиц металлов минимальный размер (радиус)  $r_{\min}$  при коалесценции двух сферических частиц при учете размерных зависимостей величин, входящих в соотношение (4.18), значительно выше, чем без их учета. В целом полученные температурные зависимости согласуются с результатами, представленными в [300].

В работе [299] экспериментально была определена зависимость удельной поверхности  $S$  нанопорошков железа и никеля от температуры отжига в водороде и в вакууме. По этим данным авторы оценивали средний размер (радиус) частиц на основе соотношения  $r_{cp} = 3/\rho S$ , где  $\rho$  – плотность материала, без учета возможных размерных эффектов.

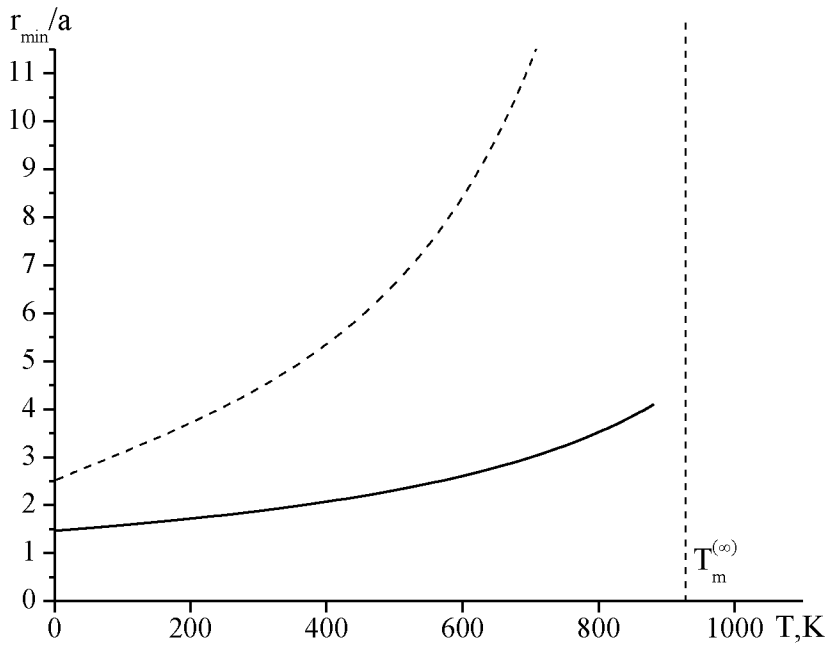


Рис. 91. Зависимость минимального размера частиц порошка алюминия от температуры отжига в вакууме с учетом размерных зависимостей (пунктир) и без их учета (сплошная кривая).  $T_m^{(\infty)}$  – макроскопическая температура плавления.

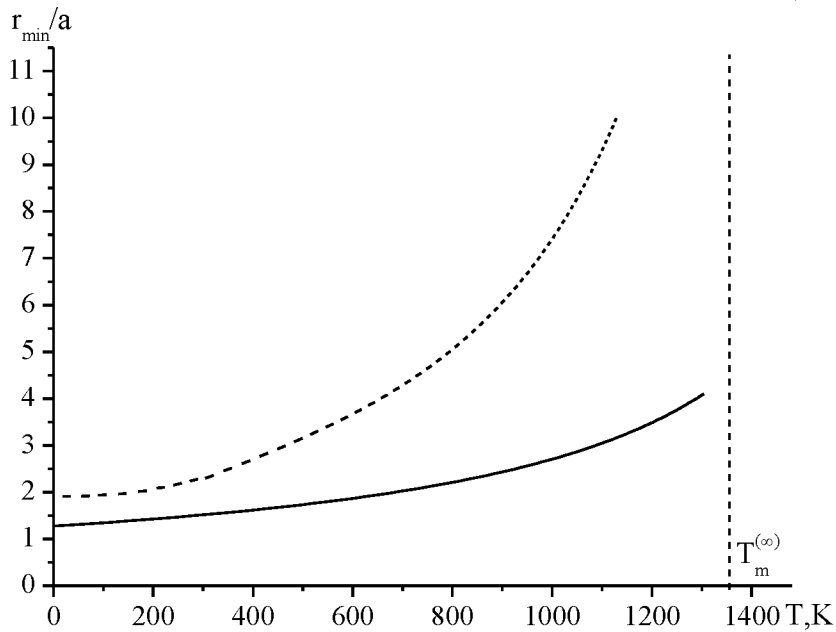


Рис. 92. То же для меди.

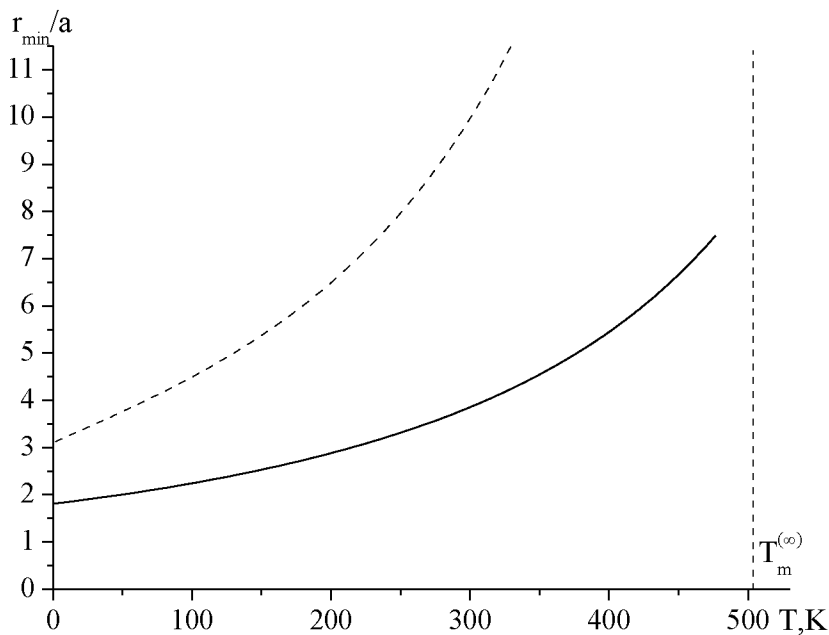


Рис. 93. То же для олова.

Показано, что для нанопорошков железа и никеля средний размер (радиус) частиц в низкотемпературном пределе составляет порядка 200 нм. При этом, по мнению авторов, одним из факторов, который приводит к существенному росту среднего размера частиц, является их коалесценция. В работе [299], оценивая минимальный размер (радиус) частиц на основе соотношения (4.18) для большинства исследуемых металлов при температуре отжига порядка 1300 К, этот размер не превышает 2 нм, и лишь для наночастиц меди он достигает 6 нм. В работе [299] для наночастиц меди средний размер (радиус) при температуре 400 К экспериментально оценивался на уровне 10 нм. К сожалению, нам не известны экспериментальные работы, в которых определялось бы распределение наночастиц по размерам при различных температурах. При этом в нашей работе в низкотемпературном пределе для наночастиц металлов минимальный размер составляет до 2 нм, а в работе [300] около 1 нм. На наш взгляд, учет размерных эффектов для теплоемкости наночастиц также повлияет на оценку минимального размера в сторону его некоторого увеличения. Можно привести в качестве примера результаты работы [308], в которой экспериментально исследовалась коалесценция нанокристаллов ксенона в алюминиевой матрице с размерами нанокристаллов 2,3 – 2,7 нм.

Результаты, изложенные в данном разделе, опубликованы нами в работе [61].

#### 4.5. Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок

В работах сотрудников научной школы профессора В.М. Самсонова [64, 108-110, 199, 309] и в ряде работ других авторов [105, 115, 192, 310] с использованием термодинамических методов исследовалась размерная зависимость температуры плавления наночастиц. Данный раздел посвящен рассмотрению более сложной проблемы, отвечающей рассмотрению размерного эффекта температуры плавления тонких пленок на твердых поверхностях. Практическая значимость исследований в этой области обуславливается необходимостью прогнозирования поведения металлических покрытий, а также адекватного определения рабочего температурного интервала функционирования активных и пассивных элементов микро- и нанoeлектроники. Будем исходить из того, что при температуре  $T$ , близкой к температуре плавления  $T_m$ , пленка состоит из чередующихся участков  $l$  и  $s$ , отвечающих жидкой и кристаллической областям соответственно (рис. 94).

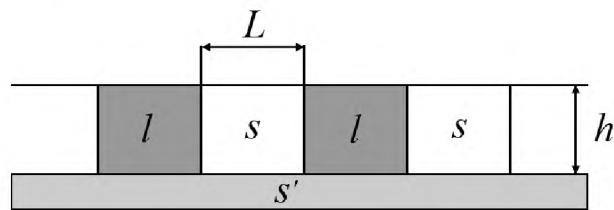


Рис. 94. Геометрическая модель метастабильной пленки:  $L$  – характерный размер областей, отвечающих фазам  $l$  и  $s$ ,  $s'$  – подложка.

Учитывая малость межфазной энергии  $\sigma_{sl}$  на границе между кристаллом  $s$  и собственным расплавом  $l$ , при  $L \gg h$  соответствующим вкладом в свободную энергию пленки можно пренебречь ( $h$  – толщина пленки). Тогда для свободной энергии Гиббса  $G_s$  кристаллической области и образовавшегося из нее жидкого участка  $G_l$  имеем

$$G_s = \mu_s^{(\infty)}(P, T)N_f + \omega_s A,$$

$$G_l = \mu_l^{(\infty)}(P, T)N_f + \omega_l A,$$

где  $\mu_i^{(\infty)}$  – химический потенциал  $i$ -ой массивной фазы ( $i = s, l$ ),  $P$  – давление пара,  $N_f = \rho_i^{(\infty)} h_i A = \rho_s^{(\infty)} h_s A$  – число атомов в участке пленки толщиной  $h_i$  и площадью  $A$  ( $\rho_i^{(\infty)}$  – плотность числа частиц в  $i$ -ой фазе). Через  $\omega_i$  обозначена удельная избыточная свободная энергия пленки в твердом ( $i = s$ ) и жидком ( $i = l$ ) состояниях. При  $T \neq T_m$   $G_s$  и  $G_l$  должны различаться по величине, и, по определению, фазовому переходу будет отвечать равенство свободных энергий. Из условия  $G_s = G_l$  получим:

$$(\mu_s^{(\infty)}(P, T) - \mu_l^{(\infty)}(P, T))N_f + (\omega_s - \omega_l)A = 0, \quad (4.20)$$

т.е.  $\mu_s^{(\infty)} - \mu_l^{(\infty)} = v_l^{(\infty)} \frac{\omega_l - \omega_s}{h}$ , где  $v_l^{(\infty)}$  – удельный объем макроскопической фазы, отвечающей пленке. Дифференцируя последнее соотношение, имеем

$$d\mu_s^{(\infty)} - d\mu_l^{(\infty)} = v_l^{(\infty)} d\left(\frac{\omega_l - \omega_s}{h}\right) \text{ или}$$

$$\frac{(s_l^{(\infty)} - s_s^{(\infty)})T}{T} dT + (v_s^{(\infty)} - v_l^{(\infty)})dP = v_l^{(\infty)} d\left(\frac{\omega_l - \omega_s}{h}\right), \quad (4.21)$$

где  $s_s^{(\infty)}$  и  $s_l^{(\infty)}$  – удельные энтропии твердой подложки и объемной жидкой фазы, отвечающей пленке. В дальнейшем вторым слагаемым в левой части (4.21) пренебрегаем ввиду его малости. Вводя далее макроскопическую удельную теплоту плавления  $H_m^{(\infty)} = T(s_l^{(\infty)} - s_s^{(\infty)})$ , окончательно находим

$$H_m^{(\infty)} \ln\left(T_m / T_m^{(\infty)}\right) = v_l^{(\infty)} \frac{\omega_l - \omega_s}{h}. \quad (4.22)$$

Полагая, что  $0 \leq \Delta T = T_m^{(\infty)} - T_m \ll T_m^{(\infty)}$ , формулу (4.22) можно переписать в виде

$$\frac{\Delta T}{T_m^{(\infty)}} = \frac{\omega_s - \omega_l}{\rho_l^{(\infty)} H_m^{(\infty)}} \frac{1}{h}. \quad (4.23)$$

В приближении «толстого» слоя  $\omega_s$  и  $\omega_l$  не будут зависеть от  $h$ , причем для свободной пленки  $\omega_s - \omega_l = 2(\sigma_s - \sigma_l)$ , а для пленки на подложке  $s'$   $\omega_s - \omega_l = \sigma_s + \sigma_{ss'} - \sigma_l - \sigma_{ls'}$ , где  $\sigma_{ss'}$  – межфазное натяжение на границе между



кристаллической областью пленки и подложкой,  $\sigma_{ls'}$  – межфазное натяжение на границе между расплавом и подложкой. Тогда изменение температуры фазового перехода для свободной пленки и пленки на подложке можно найти по формулам:

$$\frac{\Delta T}{T_m^{(\infty)}} = \frac{1}{\rho_l^{(\infty)}} \frac{2(\sigma_s - \sigma_l)}{H_m^{(\infty)} h}, \quad (4.24)$$

$$\frac{\Delta T}{T_m^{(\infty)}} = \frac{1}{\rho_l^{(\infty)}} \frac{\sigma_s + \sigma_{ss'} - \sigma_l - \sigma_{ls'}}{H_m^{(\infty)} h}. \quad (4.25)$$

Формула (4.24) для температуры плавления свободной пленки совпадает с соотношением, приведенным в монографии [134], а формула (4.25) была впервые предложена в [311] (непосредственный вывод соотношения (4.25) приведен с некоторыми добавлениями в целях более полного восприятия). В приближении толстой пленки различием между  $h_s$  и  $h_l$  можно пренебречь, положив  $h_s = h_l = h$ . К сожалению, величины  $\sigma_{ss'}$  и  $\sigma_{ls'}$ , фигурирующие в правой части соотношения (4.25), как правило, не известны. Соответственно, непосредственная проверка этой формулы затруднительна. В [311, 312] при учете вклада подложки в величину  $\Delta T$  за основу было взято выражение (4.24) и введена поправка, описывающая силовое поле твердой поверхности не через межфазное натяжение, а через ее одночастичный потенциал  $\varphi(z)$ , определяемый как потенциальная энергия атома пленки, находящегося на расстоянии  $z$  от подложки, и обусловленная силовым полем твердой поверхности. В рамках такого подхода к правой части соотношения (4.24) необходимо добавить разность энергий взаимодействия между пленкой и подложкой в твердом и жидком состояниях:

$$\frac{\Delta T}{T_m^{(\infty)}} = \frac{1}{\rho_l^{(\infty)} H_m^{(\infty)} h} \left[ 2(\sigma_s - \sigma_l) + (\rho_s^{(\infty)} - \rho_l^{(\infty)}) \int_a^h \varphi(z) dz \right], \quad (4.26)$$

где  $a$  – эффективный диаметр атома пленки. К сожалению, прямые оценки одночастичного потенциала возможны только для простейших модельных систем, например для леннард-джонсовских систем, а также систем, в которых и подложка и пленка представлены металлами или полупроводниками, не взаимодействующими химически и не растворяющимися друг в друге. В связи с

этим целесообразно выразить вклад подложки через разность работ адгезии пленки в жидком  $W_l$  и в твердом  $W_s$  состояниях:

$$\left(\rho_s^{(\infty)} - \rho_l^{(\infty)}\right) \int_a^{\infty} \varphi(z) dz = W_l - W_s \approx W_l \left(1 - \rho_s^{(\infty)} / \rho_l^{(\infty)}\right). \quad (4.27)$$

Работа адгезии жидкой пленки будет приблизительно равна работе адгезии жидкости на той же подложке. При этом она связана с равновесным краевым углом смачивания  $\theta_e$  уравнением Дюпре  $\cos \theta_e = 2W_a / W_c = W_a / \sigma_l$ , где  $W_c = 2\sigma_l$  – работа когезии. С учетом этого соотношение (4.26) переписывается в виде

$$\frac{\Delta T}{T_m^{(\infty)}} = \left[ 2(\sigma_s - \sigma_l) + \sigma_l \cos \theta_e \left(1 - \rho_s^{(\infty)} / \rho_l^{(\infty)}\right) \right] \left(\rho_l^{(\infty)} H_m^{(\infty)} h\right)^{-1}. \quad (4.28)$$

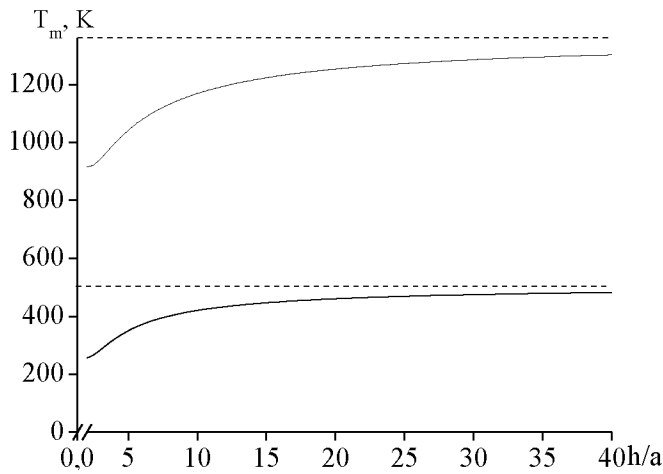


Рис. 95. Размерные зависимости температур плавления пленок меди (верхняя кривая) и олова (нижняя кривая) на границе с тем же металлом при наличии скин-слоя толщиной  $\delta = 1$  нм [314] (здесь взято максимальное значение толщины скин-слоя при фазовом переходе, полученное методом молекулярной динамики). Пунктир обозначает соответствующее экспериментальное макроскопическое значение температуры плавления.

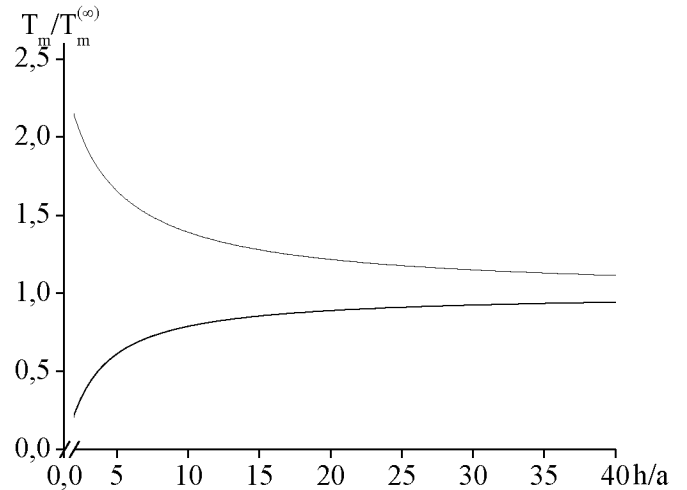


Рис. 96. Приведенные размерные зависимости температур плавления меди (верхняя кривая) и олова (нижняя кривая) на углеродной подложке.

Формула (4.28) предсказывает эффект уменьшения величины  $\Delta T$  под влиянием подложки при  $\rho_s^{(\infty)} > \rho_l^{(\infty)}$  и эффект увеличения указанной величины для пленок, представленных аномальными веществами  $\rho_s^{(\infty)} < \rho_l^{(\infty)}$ . Следует также

отметить, что зависимость (4.28) указывает на наличие взаимосвязи между размерной зависимостью температуры плавления и условиями смачивания подложки расплавом, отвечающим веществу пленки. На рис. 95, 96 представлены размерные зависимости температур плавления пленок меди (верхняя кривая) и олова (нижняя кривая), рассчитанные на основе приближения (4.28) для двух случаев: 1) на твердой подложке, представленной тем же металлом, 2) на углеродной подложке (результаты опубликованы в наших работах [154, 313]). Следует отметить, что в первом случае речь скорее должна идти о граничном слое данного металла, и в качестве независимой переменной корректнее рассматривать температуру плавления, каждому значению которой будет соответствовать определенная толщина слоя расплава.

Экспериментальные и расчетные данные, необходимые для расчетов по формуле (4.28), представлены в Таблицах 9-10. Оценка угла смачивания на границе металл – собственный расплав  $\theta_e^{Me-Me}$  была произведена на основе уравнения Юнга с учетом вклада автоадсорбции  $\Delta\sigma_{sa}$ :

$$\cos\theta_e = (\sigma_s - \sigma_{sl} + \Delta\sigma_{sa}) / \sigma_l, \quad (4.29)$$

где  $\sigma_{sl}$  – межфазное натяжение на границе металл – собственный расплав.

Значения вклада автоадсорбции взяты из [316] и составляют для меди и олова  $\Delta\sigma_{sa} = 0,203 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$ ,  $\Delta\sigma_{sa} = 0,064 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$  соответственно.

Таблица 10. Значения физических величин, используемые при расчетах по формуле (4.24).

Вещество	$\theta_e^{Me-Me}$ , град	$\theta_e^{Me-C}$ , град	$\rho_s^{(\infty)} \cdot 10^{-5}$ , моль·м <sup>-3</sup>
<i>Cu</i>	16	140 [315]	-
<i>Sn</i>	15	153 [115]	-
<i>C</i>	-	-	1,915 [211]

Как видно из рис. 96, размерные зависимости температуры плавления пленок меди и олова на углеродной подложке качественно различаются. По-

видимому, эффект увеличения температуры плавления меди на углеродной подложке при уменьшении толщины пленки связан прежде всего с существенным различием между значениями поверхностных натяжений меди и углерода (см. Таблицу 9). Такое поведение зависимости  $T_m(h)$  является весьма необычным. Действительно, все имеющиеся экспериментальные данные и теоретические подходы (см.: [64, 108-110, 199, 309]) предсказывают уменьшение температуры плавления наночастиц с уменьшением их размера. Для пленок, как правило, также наблюдается уменьшение  $T_m$  с уменьшением  $h$  [317]. Вместе с тем косвенным подтверждением адекватности полученных результатов, предсказывающих возможность аномального поведения зависимости  $T_m(h)$ , т.е. роста температуры плавления пленки с уменьшением ее толщины, могут служить представленные в [317] экспериментальные результаты сравнительных исследований плавления нанокристаллов олова на углеродной подложке и в углеродной матрице. В последнем случае наблюдалась более высокая температура плавления, чем в первом. Имеются также экспериментальные данные по плавлению наночастиц свинца [318] и индия [319] в алюминиевой матрице, демонстрирующие увеличение температуры плавления с уменьшением размера включений. Таким образом, эффект увеличения температуры плавления для пленок меди с уменьшением их толщины представляется вполне возможным, хотя к настоящему времени он еще не был обнаружен экспериментально.

Следует особо отметить очень большой разброс значений поверхностного натяжения углерода, представленных в имеющихся источниках. Так, согласно [115]  $\sigma_c = 0,035 \div 2,560$  Дж·м<sup>-2</sup>. Было использовано значение поверхностного натяжения для аморфного углерода  $\sigma_c = 0,150$  Дж·м<sup>-2</sup> [320], которое чаще фигурирует в имеющихся источниках. Однако с изменением величины  $\sigma_c$  эффект увеличения температуры плавления с уменьшением  $h$  может наблюдаться как для пленок меди, так и для пленок других металлов. Вместе с тем в столь резком изменении вида размерной зависимости нет ничего удивительного, и такого рода эффект может быть характерен не только для термодинамических характеристик

пленок. Например, был обнаружен подобный эффект для показателя преломления пленки этилового спирта на различных подложках: для стеклянной подложки наблюдался рост показателя преломления пленки при увеличении ее толщины, а для кремниевой – его уменьшение [321].

В случае контакта расплава легкоплавкого металла (например, олова) с твердым тугоплавким (например, медью) была получена размерная зависимость, отвечающая уменьшению температуры плавления с уменьшением толщины пленки (см. рис. 97).

Очевидно, это объясняется тем, что по отношению к веществу пленки подложка является высокоэнергетической, т.е. характеризуется более высоким значением поверхностного натяжения. Необходимое для расчетов экспериментальное значение краевого угла смачивания  $\theta_e^{Sn-Cu} = 31^\circ$  на границе олово – медь взято из работы [322].

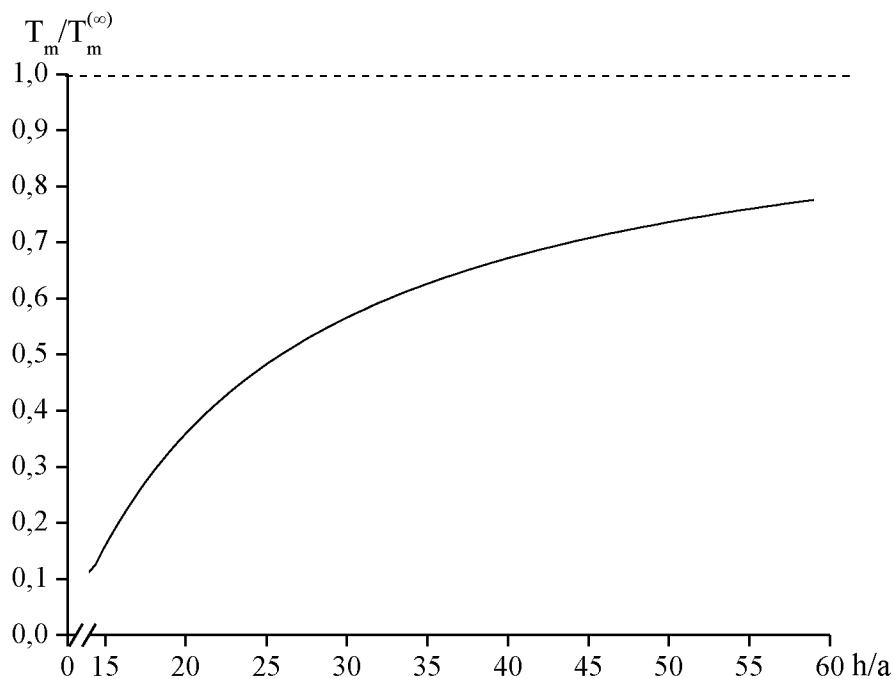


Рис. 97. Приведенная размерная зависимость температуры плавления в системе олово – медь.

В заключение стоит отметить, что для корректного определения размерной зависимости температуры плавления пленок, используя соотношение (9), необходимо учитывать соответствующий размерный эффект для поверхностного

натяжения пленки, аналогичный рассмотренному ранее размерному эффекту поверхностного натяжения малых объектов [258, 283, 302, 323-327], а также размерный эффект для удельной теплоты плавления. С учетом результатов, представленных в [284, 285], размерной зависимостью  $\rho_l$  пренебрегаем.

К сожалению, имеющиеся экспериментальные данные по размерному эффекту температуры плавления пленок являются весьма скудными, что затрудняет непосредственную проверку выдвинутой в данной работе гипотезы о возможности качественного различия вида зависимостей  $T_m(h)$ , которые могут отвечать как уменьшению, так и росту температуры плавления с уменьшением толщины пленки. Следует, однако, отметить интересную экспериментальную работу [328], в которой изучалась кинетика плавления тонких пленок меди на поверхности сапфира, покрытой, в свою очередь, углеродной пленкой толщиной 60 нм. Хотя непосредственно в данной работе размерная зависимость температуры плавления не находилась, зависимости от времени начала процесса плавления тонких пленок меди различной толщины демонстрируют, что их температура плавления уменьшается с уменьшением толщины пленки. Этот результат противоречит сделанному выводу о росте температуры плавления пленок меди на поверхности аморфного углерода с уменьшением их толщины. Однако необходимо также отметить, что в [328] в качестве подложки использован сапфир, покрытый углеродной пленкой наноразмерной толщины. Сапфир характеризуется не просто высоким, а огромным по сравнению с большинством других твердых тел значением поверхностного натяжения  $6000 \text{ мДж/м}^2$ . Иными словами, в данном случае речь следует вести не о поверхности углеродного материала, а о высокоэнергетической поверхности сапфира, покрытого тонкой низкоэнергетической пленкой углерода. Следовательно, при применении модели к такого рода системе под  $\sigma_s$  должно пониматься поверхностное натяжение сапфира, покрытого углеродной пленкой. Хотя мы и не располагаем данными о величине поверхностного натяжения, очевидно, что оно будет превышать некоторое критическое значение, выше которого наша теоретическая модель

предсказывает не рост, а уменьшение температуры плавления с уменьшением толщины пленки.

Косвенно, но убедительно возможность предсказываемого эффекта подтверждают некоторые теоретические работы по размерной зависимости температуры плавления изолированных наночастиц [329] и металлических наночастиц, находящихся в некоторой матрице [194]. В энергетическом плане система, представленная тонкой пленкой на твердой поверхности, и наночастица в твердой матрице характеризуются большим сходством, чем пленка и изолированная наночастица. В частности, в [194] исследовалась размерная зависимость модельной сферической наночастицы металла, внедренной в твердую матрицу, и эта зависимость демонстрирует возможность как понижения, так и роста температуры плавления с уменьшением размера наночастиц в зависимости от соотношения между величинами работы адгезии для наночастицы в твердом и жидком состояниях. В методологическом плане рассмотренная в [194] модель аналогична рассматриваемой нами модели.

Результаты, представленные в данном разделе, опубликованы нами в работах [312, 313].

#### 4.6. Основные результаты и выводы к главе 4

1. Установлено, что для наночапель алюминия использование как простого парного потенциала (потенциал Морзе), так и осциллирующего потенциала (типа потенциал Шиффа) может удовлетворительно описывать асимптотическое поведение зависимости  $\sigma(R)$  при адекватном и согласованном выборе параметров потенциала. Однако использование потенциала Шоммерса обеспечивает лучшее согласие с имеющимися экспериментальными данными для поверхностного натяжения алюминия. Кроме того, анализ размерных зависимостей поверхностного натяжения с учетом методики, изложенной в [254, 283], позволяет сделать вывод о стабильности наночапель алюминия в рассматриваемом диапазоне размеров;

2. Проведено термодинамическое рассмотрение проблемы взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц. Установлено существование точки пересечения кривой плавления  $T_m(r)$  и кривой кристаллизации  $T_c(r)$  в области малых размеров (по нашим оценкам, точка пересечения лежит в диапазоне размеров 0,5 – 0,6 нм). При этом лишь на качественном уровне можно выявить тенденцию к слиянию кривых плавления и кристаллизации в области больших размеров частиц, т.е. в пределе при  $r \rightarrow \infty$ . По нашему мнению, при некотором критическом размере, отвечающем макроскопическому случаю, кривые размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации должны сливаться скачком. Данный вывод подтверждается нашими результатами моделирования для нанокластеров меди (см. п. 3.1.). Предельное значение температур плавления и кристаллизации  $T_m^{(\infty)}, T_c^{(\infty)}$  должно достигаться в области гораздо больших размеров, чем те, которые доступны в лабораторных и компьютерных экспериментах.

3. Для описания размерных зависимостей теплоты плавления и кристаллизации необходим учет в качестве параметров модели величины скин-слоя  $\delta$ , размерной зависимости энтропии плавления, характерной размерности системы, а также колебательных свойств нанокластеров в области плавления и кристаллизации. Получаемые при моделировании результаты по размерным зависимостям теплот



плавления и кристаллизации демонстрируют недостаточно плавное поведение. При этом качественное поведение размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации должно совпадать, хотя для каждого размера металлических нанокластеров соотношения величин теплоты плавления и теплоты кристаллизации будет определяться в первую очередь соотношением между долей ГЦК атомов в восстановленной структуре и долей атомов иных структур, реально наблюдаемых в процессах кристаллизации наночастиц. Была обнаружена особенность качественного поведения размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации, а именно при малых размерах нанокластеров значение теплоты плавления выше соответствующего значения теплоты кристаллизации, но с ростом числа атомов данное соотношение меняется, и, таким образом, существует некоторый размер нанокластера, для которого эти значения совпадают. Установлено также, что асимптотика размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации при  $N^{-1/3} \rightarrow 0$  имеет некоторые различия, т.е.  $\left[ H(r) / H_m^{(\infty)} \right]_m \rightarrow 1$  в отличие от  $\left[ H(r) / H_m^{(\infty)} \right]_c$  (за исключением нанокластеров алюминия). Исследование размерных зависимостей теплоты плавления и теплоты кристаллизации нанокластеров металлов, на наш взгляд, может быть полезным для термодинамического рассмотрения взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации.

4. Было показано, что для корректного определения минимального размера (радиуса) при коалесценции двух сферических наночастиц металлов необходим учет размерных зависимостей  $\sigma_s, \sigma_l, T_m$ ;

5. Установлена возможность качественного различия вида зависимостей  $T_m(h)$  пленок нанометрового диапазона размеров, которые могут отвечать как уменьшению, так и росту температуры плавления с уменьшением толщины пленки (соотношение для  $T_m(h)$  было предложено в [311]). Данный эффект теоретически предсказан при исследовании размерных зависимостей температур плавления меди (рост температуры) и олова (понижение температуры) на углеродной подложке.

**Основные результаты и выводы:**

1. Проведено моделирование методом Монте-Карло плавления и кристаллизации металлических наночастиц (золота, меди, алюминия и кобальта), изучено поведение размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик, исследованы структурные превращения в металлических наночастицах. Полученные результаты качественно согласуются с имеющимися экспериментальными данными и молекулярно-динамическими результатами других авторов. Получены размерные зависимости для температур плавления и кристаллизации, установлено наличие точки пересечения в области размеров до 0,7 – 0,8 нм.
2. На основе анализа калорических зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии и температурных зависимостей среднего значения первого координационного числа определены температурные границы гистерезиса при плавлении и кристаллизации нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта. Установлено, что с увеличением размера кластера ширина области гистерезиса растет и при некотором критическом размере нанокластера резко уменьшается, что соответствует переходу от нанофазы к макроскопическому состоянию.
3. Получены размерные зависимости теплоемкости наночастиц золота, меди и кобальта, отмечено, что при малых размерах эти зависимости могут иметь немонотонный характер.
4. Построены размерные зависимости удельной избыточной поверхностной энергии для нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта. Установлено, что при уменьшении размеров нанокластеров зависимость содержит линейный участок, который может быть описан аналогом линейной формулы Русанова для поверхностного натяжения.
5. Изучен процесс эволюции структуры нанокластеров золота, меди, алюминия и кобальта а также исследована возможность сосуществования различных структур

до разрушения кристаллической решетки и после ее восстановления в процессе кристаллизации. После кристаллизации для исследованных систем установлена возможность формирования отдельных зон – полосовых структур, в которых представлена лишь одна определенная конфигурация атомов.

6. На основе анализа температурных зависимостей удельной теплоемкости наночастиц, а также температурной зависимости среднего координационного числа были установлены температуры соответствующих фазовых переходов. Показано, что при фиксации фазового перехода по данным величинам температуры фазового перехода несколько выше для случая плавления и несколько ниже для случая кристаллизации, чем соответствующие температуры, установленные по калорическим зависимостям потенциальной энергии. Таким образом, можно говорить о некоторой температурной зоне плавления и кристаллизации, т.е. выделять температуры начала и конца плавления и соответственно начала и конца кристаллизации.

7. Проведена оценка степени влияния поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия при фазовом переходе плавление – кристаллизация;

8. Проведено термодинамическое рассмотрение размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, теплоты плавления, удельной свободной поверхностной энергии наночастиц металлов, проанализированы взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации.

9. Теоретически обосновано, что для описания размерных зависимостей теплоты плавления и кристаллизации необходим учет в качестве параметров модели величины скин-слоя. Качественное поведение размерных зависимостей теплоты плавления и кристаллизации должно совпадать, хотя для каждого размера металлических нанокластеров соотношения величин теплоты плавления и теплоты кристаллизации будет определяться в первую очередь соотношением между долей ГЦК атомов в восстановленной структуре и долей атомов иных структур, реально наблюдаемых в процессах кристаллизации наночастиц.

10. Установлена возможность качественного различия вида зависимостей  $T_m(h)$  пленок нанометрового диапазона размеров, которые могут отвечать как уменьшению, так и росту температуры плавления с уменьшением толщины пленки.

**Список цитируемой литературы**

1. Briant, C.L. Molecular dynamics study of the structure and thermodynamic properties of argon microclusters / C.L. Briant, J.J. Burton // *Journal of Chemical Physics*. – 1975. – V. 63. – P. 2045-2058.
2. Turnbull, D. Formation of crystal nuclei in liquid metals / D. Turnbull // *Journal of Applied Physics*. – 1950. – V. 21. – I. 10. – P. 1022-1028.
3. 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. – № 3. – P. 359-363.
4. Berry, R.S. Melting and freezing of microclusters from analytics and simulations. / R.S. Berry. In book: *Microclusters*; ed. S. Sugano, Y. Nishina & S. Ohnishi. – Springer: New York, 1987. – P. 200-210.
5. Гладких, Н.Т. Температура плавления наночастиц и энергия образования вакансий в них / Н.Т. Гладких, А.П. Крышталь, С.И. Богатыренко // *Журнал технической физики*. – 2010. – Т. 80. – Вып. 11. – С. 111-114.
6. Жданов, Гл.С. Температурный гистерезис фазового перехода и механизм кристаллизации тонких металлических пленок / Гл.С. Жданов // *Физика твердого тела*. – 1977. – Т. 19. – Вып. 1. – С. 299-301.
7. Скрипов, В.П. Статистический анализ кристаллизации малых капель и критерии гомогенного зародышеобразования / В.П. Скрипов, Г.Т. Буторин, В.П. Коверда. В кн.: *Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел*. – Киев: Наукова Думка, 1972. – С. 260-263.
8. Коверда, В.П. Влияние флуктуаций и неравновесной огранки на плавление маленьких металлических кристаллов / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, В.П. Скрипов // *Физика металлов и металловедение*. – 1981. – Т. 51. – № 6. – С. 1238-1244.
9. Pascual, J.I. Properties of metallic nanowires: from conductance quantization to localization / J.I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A.M. Baró, N. Garcia, U. Landman, W.D. Luedtke, E.N. Bogachek, H.P. Cheng // *Science*. – 1995. – V. 267. – № 5205. – P. 1793-1795.

10. Desireddy, A. Temporal stability of magic-number metal clusters: beyond the shell closing model / A. Desireddy, A. Kumar, J. Guo, M.D. Bolan, W.P. Griffith, T.P. Bigioni // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – I. 5. – P. 2036-2044.
11. Kofman, R. From the bulk to clusters: Solid-liquid phase transitions and precursor effects / R. Kofman, P. Cheyssac, R. Garrigos // *Phase Transitions*. – 1990. – V. 24-26. – I. 1. – P. 283-342.
12. Metropolis, N. The Monte Carlo method / N. Metropolis, S. Ulam // *Journal of the American Statistical Association*. – 1949. – V. 44. – № 247. – P. 335-341.
13. Гуфан, А.Ю. Теория плавления шарообразных кристаллических объектов субмикронного размера / А.Ю. Гуфан, М.А. Гуфан // *Известия РАН: Серия физическая*. – 2008. – Т. 72. – № 10. – С. 1490-1492.
14. Kostoff, R.N. The seminal literature of nanotechnology research / R.N. Kostoff, J.S. Murday, C.G.Y. Lau, W.M. Tolles // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2006. – V. 8. – I. 2. – P. 193-213.
15. Jeong, U. Superparamagnetic colloids: controlled synthesis and niche applications / U. Jeong, X.W. Teng, Y. Wang, H. Yang, Y.N. Xia // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 19. – I. 1. – P. 33-60.
16. Tachikawa, T. Mechanistic insight into the  $TiO_2$  photocatalytic reactions: design of new photocatalysts / T. Tachikawa, M. Fujitsuka, T. Majima // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2007. – V. 111. – I. 14. – P. 5259-5275.
17. Hodes, G. When small is different: some recent advances in concepts and applications of nanoscale phenomena / G. Hodes // *Advanced Materials*. – 2007. – V. 19. – I. 5. – P. 639-655.
18. De, M. Applications of nanoparticles in biology / M. De, P.S. Ghosh, V.M. Rotello // *Advanced Materials*. – 2008. – V. 20. – I. 22. – P. 4225-4241.
19. Scholes, G.D. Controlling the optical properties of inorganic nanoparticles / G.D. Scholes // *Advanced Materials*. – 2008. – V. 18. – I. 8. – P. 1157-1172.
20. Doshi, N. Designer biomaterials for nanomedicine / N. Doshi // *Advanced Materials*. – 2009. – V. 19. – I. 24. – P. 3843-3854.
21. Lone, B. Computational nanotechnology in biomedical nanometrics and nano-

- materials / B. Lone // *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. – 2009. – V. 6. – № 10. – P. 2146-2151.
22. Sardar, R. Gold nanoparticles: past, present, and future / R. Sardar, A.M. Funston, P. Mulvaney, R.W. Murray // *Langmuir*. – 2009. – V. 25. – I. 24. – P. 13840-13851.
23. Kotov, N.A. Nanomaterials for neural interfaces / N.A. Kotov, J.O. Winter, I.P. Clements et al. // *Advanced Materials*. – 2009. – V. 21. – I. 40. – P. 3970-4004.
24. Суздаев, И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздаев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
25. de Gennes, P.G. Soft matter / P.G. de Gennes // *Reviews of Modern Physics*. – 1992. – V. 64. – I. 3. – P. 645-653.
26. Likos, C.N. Effective interactions in soft condensed matter physics / C.N. Likos // *Physics Reports*. – 2001. – V. 348. – I. 4-5. – P. 267-439.
27. Kremer, K. Modeling soft matter. Chapter in book: *Handbook of materials modeling* / K. Kremer; ed. by S. Yip. – Dordrecht: Springer, 2005. – P. 2575-2686.
28. Yeo, S.-D. Formation of polymer particles with supercritical fluids: a review / S.-D. Yeo, E. Kiran // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2005. – V. 34. – I. 3. – P. 287-308.
29. Portney, M.G. Organic and inorganic nanoparticle hybrids / M.G. Portney, K. Singh, S. Chaudhary, G. Destito, A. Schneemann, M. Manchester // *Langmuir*. – 2005 – V. 21. – I. 6. – P. 2098-2201.
30. Wang, G. Hybrid lattice particle modelling approach for polymeric materials subject to high strain rate loads / G. Wang, A.H.D. Cheng, M. Ostoja-Starzewski, A. Al-Ostaz, P. Radziszewski // *Polymers*. – 2010. – V. 2. – I. 1. – P. 3-30.
31. Sanchez, C. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional / C. Sanchez, G.D.A.A. Soler-Illia, F. Ribot, T. Lalot, C.R. Mayer, V. Cabuil // *Chemistry of Materials*. – 2001. – V. 13. – I. 10. – P. 3061-3083.
32. Buhro, W.E. Semiconductor nanocrystals: shape matters / W.E. Buhro, V.L. Colvin // *Nature Materials*. – 2003. – V. 2. – P. 138-139.
33. Grom, G.F. Ordering and self-organization in nanocrystalline silicon / G.F. Grom, D.J. Lockwood, J.P. McCaffrey et al. // *Nature*. – 2000. – V. 407. – P. 358-361.
34. Iacona, F. Correlation between luminescence and structural properties of Si

- nanocrystals / F. Iacona, G. Franzo, C. Spinella // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – V. 87. – I. 3. – P. 1295-1303.
35. Prado, S.J. Influence of quantum dot shape on the Lande g-factor determination / S.J. Prado, C. Trallero-Giner, A.M. Alcalde, V. Lopez-Richard, G.E. Marques // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69. – I. 20. – P. 201310-1-201310-4.
36. Park, J.-I. Superlattice and magnetism directed by the size and shape of nanocrystals / J.-I. Park, N.-J. Kang, Y.-W. Jun et al. // *ChemPhysChem*. – 2002. – V. 3. – I. 6. – P. 543-547.
37. Novosad, V. Shape effect on magnetization reversal in chains of interacting ferromagnetic elements / V. Novosad, M. Grimsditch, J. Darrouzet et al. // *Applied Physics Letters*. – V. 82. – I. 21. – P. 3716-3718.
38. Born, M. Zur Quantentheorie der Molekeln / M. Born, J.R. Oppenheimer // *Annalen der Physik*. – 1927. – V. 389. – I. 20. – P. 457-484.
39. Hartree, D.R. The wave mechanics of an atom with the non-Coulomb central field. I. Theory and methods / D.R. Hartree // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. – 1928. – V. 24. – I. 1. – P. 89-110.
40. Fock, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems / V. Fock // *Zeitschrift für Physik*. – 1930. – V. 61. – S. 126-148.
41. Степанов, Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н.Ф. Степанов. – М.: Мир, 2001. – С. 519 с.
42. Боголюбов, Н.Н. Об одном вариационном принципе в задаче многих тел / Н.Н. Боголюбов // *Доклады АН СССР*. – 1958. – Т. 119. – № 2. – С. 244-246.
43. Мессиа, А. Квантовая механика / А. Мессиа. – М.: Наука, 1979. Т. 2. – 588 с.
44. Slater, J.C. A simplification of the Hartree-Fock method / J.C. Slater // *Physical Review*. – 1951. – V. 81. – I. 3. – P. 385-390.
45. Hohenberg, P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // *Physical Review*. – 1964. – V. 136. – I. 3B. – P. B864-B871.
46. Kohn, W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.J. Sham // *Physical Review*. – 1965. – V. 140. – I. 4A. – P. A1133-A1138.
47. Perdew, J.P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the



- generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko et al. // *Physical Review B*. – 1992. – V. 46. – I. 11. – P. 6671-6687.
48. Becke, A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories / A.D. Becke // *The Journal of Chemical Physics*. – 1993. – V. 98. – I. 2. – P. 1372-1377.
49. Burke, K. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future / K. Burke, J. Werschnik, E.K.U. Gross // *The Journal of Chemical Physics*. – 2005. – V. 123. – I. 6. – P. 062206-1-062206-9.
50. Погосов, В.В. Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы / В.В. Погосов. – М.: Физматлит, 2006. – 328 с.
51. Быков, Т.В. Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности / Т.В. Быков, А.К. Щекин // *Коллоидный журнал*. – 1999. – Т. 61. – № 2. – С. 164-171.
52. Bykov, T.V. Homogeneous nucleation at high supersaturation and heterogeneous nucleation on microscopic wettable particles: A hybrid thermodynamic/density-functional theory / T.V. Bykov, X.C. Zeng // *Journal of Chemical Physics*. – 2006. – V. 125. – I. 14. – P. 144515-1-144515-18.
53. Зубков, В.В. Применение метода функционала атомной плотности к исследованию структурных и термодинамических характеристик конденсированных пленок на поверхности твердого тела: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Зубков Виктор Викторович. – Тверь: ТвГУ, 2007. – 110 с.
54. Rapaport, D.C. The art of molecular dynamics simulation: 2-nd ed. / D.C. Rapaport. – Cambridge University Press, 2004. – 565 p.
55. Хеерман, Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике / Д.В. Хеерман. – М.: Наука, 1990. – 176 с.
56. Биндер, К. Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике: пер. с англ. В.Н. Задкова / К. Биндер, Д.В. Хеерман. – М.: Наука, Физматлит, 1995. – 144 с.

57. Стариков, С.В. Новые межатомные потенциалы для анализа механизмов фазовых и структурных превращений металлов в экстремальных состояниях: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Стариков Сергей Валерьевич. – Долгопрудный: МФТИ, 2010. – 85 с.
58. Murray, S.D. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / S.D. Murray, M.I. Baskes // *Physical Review B*. – 1984. – V. 29. – I. 12. – P. 6443- 6453.
59. 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 // *Physical Review B*. – 1986. – V. 33. – I. 12. – P. 7983-7991.
60. Finnis, M.W. A simple empirical N-body potential for transition metals / M.W. Finnis, J.E. Sinclair // *Philosophical Magazine A*. – 1984. – V. 50. – I. 1. – P. 45-55.
61. Сдобняков, Н.Ю. Зависимость минимального размера наночастиц металлов от температуры при коалесценции. / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, Д.А. Кульпин, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.Н. Соколов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2010. – № 10. – С. 86-89.
62. Сдобняков, Н.Ю. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов // *Физика металлов и металловедение*. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22.
63. Сдобняков, Н.Ю. Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // *Металлы*. – 2012. – № 2. – С. 48-54.
64. Сдобняков, Н.Ю. О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Т.Ю. Зыков, А.С. Антонов // *Расплавы*. – 2012. – №5. – С. 88-94.

65. Сдобняков, Н.Ю. Компьютерное моделирование самосборки нанопровода на матрице ДНК / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Л.В. Жеренкова, П.С. Кутилин, П.В. Комаров // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 2. – С. 165-172.
66. Соколов, Д.Н. О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, Н.В. Новожилов, О.В. Михайлова, А.С. Антонов // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 78-80.
67. Гафнер, С.Л. Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, В.М. Самсонов, С.С. Харечкин // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 89. – № 7. – С. 425-431.
68. Verlet, L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103.
69. Verlet, L. Computer «experiments» on classical fluids. II. Equilibrium correlation functions / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – V. 165. – I. 1. – P. 201-214.
70. Бембель, А.Г. Молекулярно-динамическое моделирование структурных и фазовых превращений в свободных нанокластерах и наночастицах на поверхности твердого тела: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Бембель Алексей Глебович. – Тверь: ТвГУ, 2011. – 173 с.
71. Metropolis, N. Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, E. Teller, A.N. Teller // Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – I. 6. – P. 1087-1092.
72. Reyes-Nava, J.A. Melting of sodium clusters / J.A. Reyes-Nava, I.L. Garzon, M.R. Beltran // Revista Mexicana de Fisica. – 2002. – V. 48 – I. 5. – P. 450-456.
73. Schmidt, M. Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters / M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland // Nature. – 1998. – V. 393. – P. 238-240.

74. Noya, E.G. Theoretical study of the melting of aluminum clusters / E.G. Noya, J.P.K. Foye, F. Calvo // *Physical Review B*. – 2006. – V. 73. – I. 12. – P. 125407-1-125407-6.
75. Breaux, G.A. Melting, premelting, and structural transitions in size-selected aluminum clusters with around 55 Atoms / G.A. Breaux, C.M. Neal, B. Cao, M.F. Jarrold // *Physical Review Letters*. – 2005. – V. 94. – I. 6. – P. 173401-173405.
76. Guevara, J. Model potential based on tight-binding total-energy calculations for transition-metal systems / J. Guevara, A.M. Llois, M. Weissmann // *Physical Review B*. – 1995. – V. 52. – I. 15. – P. 11509-11516.
77. Daw, M.S. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / M.S. Daw, M.I. Baskes // *Physical Review B*. – 1984. – V. 29. – I. 12. – P. 6443-6453.
78. Gomez, L. Melting properties of fcc metals using a tight-binding potential / L. Gomez, A. Dobry, H.T. Diep // *Physical Review B*. – 1997. – V. 55. – I. 10. – P. 6265-6271.
79. Michaelian, K. Structure and energetics of *Ni*, *Ag* and *Au* nanoclusters / K. Michaelian, N. Rendon, I.L. Garzon // *Physical Review B*. – 1999. – V. 60. – I. 3. – P. 2000-2010.
80. Bachels, T. Melting of isolated tin nanoparticles / T. Bachels, H.-J. Guntherodt, R. Schäfer // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 85. – I. 6. – P. 1250-1253.
81. Cleri, F. Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
82. Rodriguez-López, J.L. Magnetic structure of cobalt clusters / J.L. Rodriguez-López, F. Aguilera-Granja, K. Michaelian, A. Vega // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V. 369. – P. 93-96.
83. Turner, G.W. Investigation of geometric shell aluminum clusters using the Gupta many-body potential / G.W. Turner, R.Y. Johnston, T. Wilson // *Journal of Chemical Physics*. – 2000. – V. 112. – I. 10. – P. 4773-4778.
84. Doye, J.P.K. Identifying structural patterns in disordered metal clusters / J.P.K. Doye // *Physical Review B*. – 2003. – V. 68. – I. 16. – P. 195418-1-195418- 11.

85. Zhan, H. Structural optimization of silver clusters from  $Ag_{61}$  to  $Ag_{120}$  by dynamic lattice searching method / H. Zhan, L. Cheng, W. Cai, X. Shao // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – V. 422. – I. 4-6. – P. 358-362.
86. Darby, S. Theoretical study of  $Cu-Au$  nanoalloy clusters using a genetic algorithm / S. Darby, T.V. Mortimer-Jones, R.L. Johnston, C. Roberts // *The Journal of Chemical Physics*. – 2002. – V. 116. – I. 4. – P. 1536-1550.
87. Garzon, I.L. Structure and thermal stability of gold nanoclusters: the  $Au_{38}$  case / I.L. Garzon, K. Michaelian, M.R. Beltran, A. Posada-Amarillas, P. Ordejon, E. Artacho, D. Sanchez-Portal, J.M. Soler // *The European Physical Journal D Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*. – 1999. – V. 9. – I. 1. – P. 211-215.
88. Garzón, I.L. Lowest energy structures of gold nanoclusters / I.L. Garzón, K. Michaelian, M.R. Beltrán et al. // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 81. – I. 8. – P. 1600-1603.
89. Wilson, N.T. A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy clusters / N.T. Wilson, R.L. Johnson // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12. – I. 10. – P. 2913-2922.
90. Yu, X. Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // *Physical Review B: Condensed Matter*. – 1995 – V. 52. – I. 3. – P. 2102-2106.
91. Lai, S.K. Specific heat and Lindemann-like parameter of metallic clusters: mono- and polyvalent metals / S.K. Lai, W.D. Lin, K.L. Wu, W.H. Li // *Journal of Chemical Physics*. – 2004 – V. 121. – I. 3. – P. 1487-1498.
92. Chamati, H. Second-moment interatomic potential for gold and its application to molecular-dynamics simulations / H. Chamati, N.I. Papanicolou // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. – V. 16. – I. 46. – P. 8399-8407.
93. Belonoshko, A.B. Quasi-Ab Initio molecular dynamic study of  $Fe$  melting / A.B. Belonoshko, R. Ahuja, B. Johansson // *Physical Review Letters*. – 2000 – V. 84. – I. 16. – P. 3638-3641.

94. Belonoshko, A.B. Quasi ab initio molecular dynamic study of Cu melting / A.B. Belonoshko, R. Ahuja, O. Eriksson, B. Johansson // *Physical Review B*. – 2000. – V. 61. – I. 6. – P. 3838-3844.
95. Stillinger, F.H. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon / F.H. Stillinger, T.A. Weber // *Physical Review B*. – 1985. – V. 31. – I. 8. – P. 5262-5271.
96. Tersoff, J. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties / J. Tersoff // *Physical Review B*. – 1988. – V. 38. – I. 14. – P. 9902-9905.
97. Курбанова, Э.Д. Сравнительный анализ инициированных нагревом и плавлением изменений физикохимических свойств нанокластеров кремния и никеля. МД-моделирование / Э.Д. Курбанова, Л.К. Ригмант, В.А. Полухин // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – № 1. – С. 75-79.
98. Полухин, В.А. Молекулярно-динамическое моделирование аморфизации углерода и термического разрушения фуллерена  $C_{60}$  / В.А. Полухин, Е.А. Кибанова // *Журнал физической химии*. – 1999. – Т. 73. – № 3. – С. 494-499.
99. Петров, Ю.И. Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров. – М.: Наука, 1982. – 368 с.
100. Pawlow, P.Z. Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers (Zusatz) / P.Z. Pawlow // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1909. – V. 65. – P. 545-548.
101. Hanszen, K.-J. Theoretische Untersuchungen über den Schmelzpunkt kleiner Kügelchen / K.-J. Hanszen // *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*. – 1960. – V. 157. – I. 5. – P. 523-553.
102. Wronski, C.R.M. The size dependence of the melting point of small particles of tin / C.R.M. Wronski // *British Journal of Applied Physics*. – 1967. – V. 18. – I. 12. – P. 1731-1737.
103. Coombes, C.J. The melting of small particles of lead and indium / C.J. Coombes // *Journal of Physics F: Metal Physics*. – 1972. – V. 2. – I. 5. – P. 441-449.
104. Rahman, M.S. In situ microscopy of the melting point of small crystallites of tin / M.S. Rahman // *Micron*. – 1982. – V. 13. – I. 3. – P. 273-274.

105. Allen, G.L. Small particle melting of pure metals / G.L. Allen, R.A. Bayles, W.W. Gile, W.A. Jesser // *Thin Solid Films*. – 1986. – V. 144. – I. 2. – P. 297-308.
106. Скрипов, В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 232 с.
107. Жданов, Г.С. Кинетика плавления и кристаллизации островковых металлических пленок / Г.С. Жданов // *Известия АН СССР. Серия физическая*. – 1977. – Т. 41. – № 5. – С. 1004-1008.
108. Жданов, Г.С. Кинетика фазового перехода в тонких пленках ртути и олова / Г.С. Жданов // *Физика твердого тела*. – 1976. – Т. 18. – № 5. – С. 1415-1418.
109. Samsonov, V.M. Thermodynamic model of crystallization and melting of small particles / V.M. Samsonov, O.A. Malkov // *Central European Journal of Physics*. – 2004. – V. 2. – I. 1. – P. 90-103.
110. Самсонов, В.М. Зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера / В.М. Самсонов, В.В. Дронников, О.А. Мальков // *Журнал физической химии*. – 2004. – Т. 78. – № 7. – С. 1203-1207.
111. Сдобняков, Н.Ю. О размерной зависимости температуры плавления наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // *Известия РАН. Серия Физическая*. – 2008. – Т. 72. – № 14. – С. 1448-1454.
112. Сдобняков, Н.Ю. Размерная зависимость поверхностного натяжения нанокпель инертных газов и металлических расплавов в широком температурном интервале / Н.Ю. Сдобняков, Е.В. Сидорова // *Межвузовский сб. научных трудов «Механика и физика фрикционных контактов и граничных слоев»*. – Тверь: ТГТУ, 2004. – С. 103-109.
113. Сдобняков, Н.Ю. Размерная зависимость поверхностного натяжения нанокпель натрия, алюминия и меди в широком температурном интервале / Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин, Д.М. Соловьев // *Межвузовский сб. научных трудов «Механика и физика процессов на поверхности и в контакте твердых тел и деталей машин»*. – Тверь: ТГТУ, 2007. – С. 40-45.

114. Gladkich, N.T. Nachweis großer Schmelzpunktserniedrigungen bei dünnen Metallschichten / N.T. Gladkich, R. Niedermayer, K. Spiegel // *Physica status solidi B*. – 1966 – V. 15. – I. 1. – P. 181-192.
115. Скрипов, В.П. Фазовые переходы кристалл-жидкость-пар и термодинамическое подобие / В.П. Скрипов, М.З. Файзулин. – М.: Физматлит, 2003. – 160 с.
116. 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. – I. 3 – P. 359-369.
117. Kofman, R. Surface melting enhanced by curvature effects / R. Kofman, P. Cheyssac, A. Aouaj et al. // *Surface Science*. – 1994. – V. 303. – P. 231-246.
118. Vanfleet, R.R. Thermodynamics of melting and freezing in small particles / R.R. Vanfleet, J.M. Mochel // *Surface Science*. – 1995. – V. 341. – I. 1-2. – P. 40-50.
119. Skripov, V.P. Size effect on melting of small particles / V.P. Skripov, V.P. Koverda, V.N. Skokov // *Physica status solidi (a)*. – 1981. – V. 66. – I. 1. – P. 109-118.
120. Shi, F.G. Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals / F.G. Shi // *Journal of materials research*. – 1994. – V. 9. – I. 5. – P. 1307-1313.
121. Френкель, Я.И. Введение в теорию металлов / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1972. – 424 с.
122. Yu, X. The effects of the size of nanocrystalline materials on their thermodynamic and mechanical properties / X. Yu, Z. Zhan // *Nanoscale Research Letters*. – 2014. – V. 9. – P. 516-1-516-6.
123. Vanithakumari, S.C. A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles / S.C. Vanithakumari, K.K. Nanda // *Physics Letter A*. – 2008. – V. 372. – I. 46. – P. 6930-6934.
124. Valkealahti, S. Structural transitions and melting of copper cluster / S. Valkealahti, M. Manninen // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. – 1993. – V. 26. – I. 1. – P. 255-257.



125. Valkealahti, S. Melting of copper clusters / S. Valkealahti, M. Manninen // Computational Materials Science. – 1993. – V. 1. – I. 2. – P. 123-134.
126. Палатник, Л.С. Исследование температуры плавления тонких конденсированных слоев *Sn* и *Bi* / Л.С. Палатник, Ю.Ф. Комник // Физика металлов и металловедения. – 1960. – Т. 9. – Вып. 3. – С. 374-378.
127. Бойко, В.Т. О плавлении конденсированных пленок индия до критической толщины / В.Т. Бойко, А.Т. Пугачев, В.М. Брацыхин // Физика металлов и металловедения. – 1968. – Т. 10. – Вып. 12. – С. 3567-3570.
128. Барна, А. Жидкоподобное поведение тонких конденсированных слоев индия при росте / А. Барна, П. Барна, Е. Пежа. – В кн.: Рост кристаллов. – М.: Наука, 1968. – Т. 8. – С. 124-130.
129. Poczka, J.F. Investigation of nucleation by «in situ» technique / J.F. Poczka // Proceedings of the international conference on the physics and chemistry of semiconductors heterojunctions and layer structures. – Budapest, Hungary, 1971. – P. 61-82.
130. Леммлейн, Г.Г. Рост кристаллов из паров вблизи тройной точки / Г.Г. Леммлейн, Е.Д. Дукова, А.А. Чернов // Кристаллография. – 1960. – Т. 5, – Вып. 4. – С. 662-665.
131. Valeri, S. The liquidlike layer at the ice surface: A direct experimental evidence / S. Valeri, S. Mantovani // Journal of Chemical Physics. – 1978. – V. 69. – I. 11. – P. 5207-5208.
132. Chernov, A.A. Growth kinetics and capture of impurities during gas phase crystallization / A.A. Chernov // Journal of Crystal Growth. – 1977. – V. 42. – I. 1. – P. 55-76.
133. Goodman, R.M. Low-energy electron diffraction studies of surface melting and freezing of lead, bismuth, and tin single-crystal surfaces / R.M. Goodman, G.A. Somorjai // Journal of Chemical Physics. – 1970. – V. 52. – I. 12. – P. 6325-6331.
134. Гладких, Н.Т. Понижение температуры плавления тонких пленок висмута на различных подложках / Н.Т. Гладких, Р.М. Зайчик, В.П. Лебедев,

- Л.С. Палатник, В.И. Хоткевич. В кн.: Поверхностная диффузия и растекание. – М. Наука, 1969. – С. 222-229.
135. Белевцев, Б.И. Фазовые переходы в тонких пленках галлия, полученных при низкотемпературной конденсации / Б.И. Белевцев, Ю.Ф. Комник // Физика металлов и металловедения. – 1972. – Т. 14. – Вып. 11. – С. 3240-3244.
136. Гладких, Н.Т. Определение поверхностной энергии твердых тел по температуре плавления дисперсных частиц и тонких пленок / Н.Т. Гладких, В.И. Ларин, В.И. Хоткевич // Физика металлов и металловедения. – 1971. – Т. 31. – Вып. 4. – С. 786-789.
137. Sambles, J.R. An electron microscope study of evaporating gold particles: The Kelvin equation for liquid and lowering of the melting point of gold particle / J.R. Sambles // Proceedings of the Royal Society of London. – 1971. – V. A324. – I. 1558. – P. 339-351.
138. Peppiat, S.J. The melting of small particles. I. Lead / S.J. Peppiat, J.R. Sambles // Proceedings of the Royal Society of London. – 1975. – V. A345. – I. 1642. – P. 387-399.
139. Peppiat, S.J. The melting of small particles. II. Bismuth / S.J. Peppiat // Proceedings of the Royal Society of London. – 1975. – V. A345. – I. 1642. – P. 401-412.
140. Жданов, Гл.С. Непосредственное наблюдение процессов конденсации и кристаллизации ртути / Гл.С. Жданов, В.Н. Верцнер // Физика металлов и металловедения. – 1966. – Т. 8. – Вып. 4. – С. 1021-1027.
141. Berman, R.P. The size dependence of the melting point of small particles of indium / R.P. Berman, A.E. Curson // Canadian Journal of Physics. – 1974. – V. 52. – I. 11. – P. 923-929.
142. Жданов, Гл.С. Поверхностное плавление мельчайших металлических кристаллов / Гл.С. Жданов // Кристаллография. – 1976. – Т. 21. – Вып. 6. – С. 1220-1221.

143. Коверда, В.П. Плавление маленьких частиц олова / В.П. Коверда, В.Н. Скоков, В.П. Скрипов // Кристаллография. – 1980. – Т. 25. – Вып. 5. – С. 1024-1029.
144. Buffat, Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J-P. Borel // Physical Review A. – 1976. – V. 13. – I. 6. – P. 2287-2298.
145. Kofman, R. Melting of clusters approaching  $0D$  / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereach, A. Stella // European Physical Journal D. – 1999. – V. 9. – I. 1. – P. 441-444.
146. Самсонов, В.М. Гистерезис плавления и кристаллизации нанокластеров: термодинамика и компьютерный эксперимент / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 578-589.
147. Бембель, А.Г. Молекулярно-динамическое исследование фазовых переходов в свободных кластерах свинца и кластерах свинца на твердой поверхности / А.Г. Бембель, В.М. Самсонов // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2011. – Т. 23. – Вып. 13. – С. 73-81.
148. Garden, J.-L. Thermodynamics of small systems by nanocalorimetry: from physical to biological nano-objects / J.-L. Garden, H. Guillou, A.F. Lopeandia et al. // Thermochemica Acta. – 2009. – V. 492. – I. 1-2. – P. 16-28.
149. Plyasova, L.M. Disperse electrolytic platinum and palladium deposits of submicron thickness on polycrystalline supports: An X-ray diffractometry and microscopy study / L.M. Plyasova, I.Yu. Molina, S.V. Cherepanova et al. // Russian Journal of Electrochemistry. – 2002. – V. 38. – I. 10. – P. 1116-1131.
150. Berry, R.S. In clusters of atoms and molecules: Theory, experiment and clusters of atoms / R.S. Berry, H. Haberland. – Berlin: Springer-Verlag, 1994. – Chapter 2.8.
151. Гладких, Н.Т. Поверхностные явления и фазовые превращения в пленках / Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь и др. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.
152. Макаров, Г.Н. Экспериментальные методы определения температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц / Г.Н. Макаров // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180. – С. 185-207.

153. Castro, T. Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters / T. Castro, R. Reifenger, E. Choi, R.P. Andres // *Physical Review B*. – 1990. – V. 42. – I. 13. – P. 8548-8556.
154. Самсонов, В.М. Термодинамическая модель плавления тонких металлических пленок / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, М.В. Самсонов, Н.В. Новожилов // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2015. – № 8. – С. 76-80.
155. Jiang, Q. Melting thermodynamics of nanocrystals embedded in a matrix / Q. Jiang, Z. Zhang, J.C. Li // *Acta Materialia*. – 2000. – V. 48. – I. 20. – P. 4791-4795.
156. Zhao, M. Melting and surface melting of low-dimensional *In* crystals / M. Zhao, Q. Jiang // *Solid State Communications*. – 2004. – V. 130. – I. 1-2. – P. 37-39.
157. Xu, F. Superheating and melting behaviors of *Ag* clusters with *Ni* coating studied by molecular dynamics and experiments / F. Xu, J. Zhong, Z. Jin, K. Lu // *Science in China Series E: Technological Sciences*. – 2001. – V. 44. – I. 4. – P. 432-440.
158. Борман, В.Д. О плавлении нанокластеров золота, сформированных импульсным лазерным осаждением на различных подложках / В.Д. Борман, П.В. Борисюк, О.С. Васильев, М.А. Пушкин, И.В. Тронин, В.И. Троян // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2010. – Т. 92, – № 3. – С. 189-193.
159. Saka, H. Melting temperature of *In* particles embedded in an *Al* matrix / H. Saka, Y. Nishikawa, T. Imura // *Philosophical Magazine A*. – 1988. – V. 57. – I. 6. – P. 895-906.
160. Lu, K. Melting and superheating of low-dimensional materials / K. Lu, Z.H. Jin // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2001. – V. 5. – I. 1. – P. 39-44.
161. Shibuta, Y. Effect of wettability on phase transition in substrate-supported bcc-metal nanoparticles: A molecular dynamics study / Y. Shibuta, T. Suzuki // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – V. 486. – I. 4-6. – P. 137-143.

162. Lai, S.L. Size-dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric Measurements / S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – I. 1. – P. 99-102.
163. Depero, L.E. Melting of nanostructured Sn probed by in-situ x-ray diffraction / L.E. Depero, E. Bontempi, L. Sangaletti, S. Pagilara // *Journal of Chemical Physics*. – 2003. – V. 118. – I. 3. – P. 1400-1403.
164. Zhang, M. Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements / M. Zhang, M.Yu. Efremov, F. Schiettekatte, E.A. Olson, A.T. Kwan, S.L. Lai, T. Wisleder, J.E. Greene, L.H. Allen // *Physical Review B*. – 2000. – V. 62. – I. 15. – P. 10548-10557.
165. Zou, C-d. Size-dependent melting properties of Sn nanoparticles by chemical reduction synthesis / C-d. Zou, Y-l. Gao, Y. Bin, Q.-j. Zhai // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2010. – V. 20. – I. 2. – P. 248-253.
166. Юров, В.М. Поверхностное натяжение твердых тел / В.М. Юров // *Вестник КарГУ. Серия Физика*. – 2007. – № 1 (45). – С. 23-29.
167. Jurov, V.M. Superficial tension of pure metals / V.M. Jurov // *Eurasian Physical Technical Physics*. – 2011. – V. 8. – I. 1 (15). – P. 10-14.
168. Gupta, R.P. Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // *Physical Review B*. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.
169. Wang, Y. Melting and equilibrium shape of icosahedral gold nanoparticles / Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago // *Chemical Physics Letters*. – 2004. – V. 394. – № 4-6. – P. 257-261.
170. Комаров, П.В. Многомасштабное моделирование нанодисперсных полимерных систем: дис. ... док-ра физ.-мат. наук: 02.00.04 / Комаров Павел Вячеславович. – Тверь: ТвГУ, 2014. – 300 с.
171. Непийко, С.А. Физические свойства малых металлических частиц / С.А. Непийко. – Киев: Наукова думка, 1985. – 216 с.
172. Нагаев, Э.Л. Малые металлические частицы / Э.Л. Нагаев // *Успехи физических наук*. – 1992. – Т. 162. – № 9. – С. 49-124.

173. Edelstein, A.S. Nanomaterials: Synthesis, properties, and applications / A.S. Edelstein, R.C. Cammarata. – London: Institute of Physics Publishings, 1998. – 596 p.
174. Jauho, A.P. Frontiers in nanoscale science of micron / A.P. Jauho, E.V. Buzaneva // submicron devices. NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences. Kluwer Academic Publishers, 1995. – V. 328. – 554 p.
175. Смирнов, Б.М. Генерация кластерных пучков / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 2003. – Т. 173. – № 6. – С. 609-648.
176. Макаров, Г.Н. Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью / Г.Н. Макаров // Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176. – №2. – С. 121-174.
177. Moro, R. Spin uncoupling in free Nb clusters: support for nascent superconductivity / R. Moro, S. Yin, X. Xu, W.A. Heer // Physical Review Letters. – 2004. – V. 93. – I. 8. – P. 086803-1-086803-4.
178. Andersen, K.E. Origin and temperature dependence of the electric dipole moment in niobium clusters / K.E. Andersen, V. Kumar, Y. Kawazoe, W.E. Pickett // Physical Review B. – 2006. – V. 73. – I. 12. – P. 125418-1-125418-14.
179. Xu, X. Nonclassical dipoles in cold niobium clusters / X. Xu, S. Yin, R. Moro, A. Liang, J. Bowlan, W.A. Heer // Physical Review B. – 2007. – V. 75. – I. 8. – P. 085429-1-085429-6.
180. Макаров, Г.Н. Кластерная температура. Методы ее измерения и стабилизации / Г.Н. Макаров // Успехи физических наук. – 2008. – Т. 178. – № 4. – С. 337-376.
181. Lindemann, F.A. The calculation of molecular vibration frequencies / F.A. Lindemann // Physikalische Zeitschrift. – 1910. – V. 11. – S. 609-612
182. Wales, D.J. Coexistence in finite systems / D.J. Wales, R.S. Berry // Physical Review Letters. – 1994. – V. 73. – I. 21. – P. 2875-2875.
183. Берри, Р.С. Фазовые переходы и сопутствующие явления в простых системах связанных атомов / Р.С. Берри, Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175. – № 4. – С. 367-411.

184. Борисов, Б.Ф. Акустические исследования плавления и кристаллизации наноструктурированного декана / Б.Ф. Борисов, А.В. Гартвик, А.Г. Горчаков, Е.В. Черная // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – № 4. – С. 777-782.
185. 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.
186. Honeycutt, J.D. Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters / J.D. Honeycutt, H.C. Andersen // Journal of Physical Chemistry. – 1987. – V. 91. – I. 19. – P. 4950-4963.
187. Медведев, Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. / Н.Н. Медведев. – Новосибирск: Издательство НИЦ ОИГГМ СО РАН, Изд-во СО РАН, 2000. – 214 с.
188. Ackland, G.J. Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation / G.J. Ackland, A.P. Jones // Physical Review B. – 2006. – V. 73. – I. 5. – P. 054101-1-054104-7.
189. Сапожников, Ф.А. Метод адаптивного шаблона для анализа кристаллических структур и дефектов при молекулярно-динамическом моделировании высокоскоростных деформаций / Ф.А. Сапожников, Г.В. Ионов, В.В. Дремов // Химическая физика. – 2008. – Т. 27. – № 3. – С. 63-70.
190. Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO - the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – V. 1. – P. 015012-1-015012-7.
191. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 192 с.
192. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
193. George, S. Surface defects on plate-shaped silver nanoparticles contribute to its hazard potential in a fish gill cell line and zebrafish embryos / S. George, S. Lin, Z. Ji et al. // ACS Nano. – 2012. – V. 6. – № 5. – P. 3745-3759.

194. Сторожев, В.Б. Численное моделирование процесса плавления наночастицы металла, заключенной в матрицу / В.Б. Сторожев // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72. – № 6. – С. 830-838.
195. Маньков, Ю.И. Влияние формы антиферромагнитной наночастицы на ее намагниченность / Ю.И. Маньков, Р.Г. Хлебопрос // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82. – № 5. – С. 157-158.
196. Smith, R.P. Bond and molecular polarizability tensors. I. Mathematical treatment of bond tensor additivity / R.P. Smith, E.M. Mortensen // Journal of Chemical Physics. – 1960. – V. 32. – P. 502-507.
197. Smith, R.P. Bond and molecular polarizability tensors. II. Discussion of values of polarizability parameters for some single bond involving carbon / R.P. Smith, E.M. Mortensen // Journal of Chemical Physics. – 1960. – V. 32. – P. 508-511.
198. Doros, N.T. Shape of unperturbed linear polymers: polypropylene / N.T. Doros, W.S. Ulrich // Macromolecules. – 1985. – V. 18. – № 6. – P. 1206-1214.
199. 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.
200. Reis, H. The effect of surface on melting point / H. Reis, I. Wilson // Journal of Colloid Science. – 1948. – V. 3. – I. 6. – P. 551-561.
201. Frenken, J.W.M. Observation of surface melting / J.W.M. Frenken, J.F. van der Veen // Physical Review Letters. – 1985. – V. 54. – I. 2. – P. 134-137.
202. Соколов, Д.Н. Исследование изменения формы наночастиц золота при фазовом переходе кристалл-жидкость / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов // Ученые записки Орловского государственного университета. – 2013. – № 3 (53). – С. 85-90.
203. Юров, В.М. Толщина поверхностного слоя металлов / В.М. Юров, В.Ч. Лауринас, С.А. Гученко, О.Н. Завацкая // Электронный научный журнал



«Современные проблемы науки и образования». – 2012. – № 5. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/105-r6930>.

204. Фишер, И.З. Статистическая теория жидкостей / И.З. Фишер. – М.: Физматгиз, 1961. – 280 с.

205. Perevezentsev, V.N. The theory of evolution of the microstructure of superplastic alloys and ceramics; ed. N. Ridley / V.N. Perevezentsev // Superplasticity. 60 years after Pearson. – London: Bourne Press, 1995. – P. 51-59.

206. Соколов, Д.Н. Исследование структурных характеристик нанокластеров металлов в процессе плавления/кристаллизации с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, А.П. Андрийчук, М.А. Харитоновна, И.В. Карташов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 301-316.

207. Сдобняков, Н.Ю. Исследование структурных характеристик нанокластеров меди в процессе плавления и кристаллизации / Н.Ю. Сдобняков, М.А. Харитоновна, А.П. Андрийчук, А.Н. Базулев, И.В. Карташев, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 353-361.

208. Feynman, R.P. There's plenty of room at the bottom / R.P. Feynman // Engineering and Science. – 1960. – V. 23. – № 2. – P. 22-29.

209. Соколов, Д.Н. О проблеме технологического использования наночастиц металлов при изменении температуры / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов // Наноматериалы и наноструктуры – XXI век. – 2013. – № 3. – Т. 4. – С. 8-14.

210. Соколов, Д.Н. О температурном интервале технологического использования наночастиц металлов и их энергетических поверхностных свойствах / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // Нанотехника. – 2012. – №2 (30). – С. 11-16.

211. Физические величины. Справочник. – М.: Энергия. 1991. – 1232 с.
212. Hendy, S. Coalescence of nanoscale metal clusters: molecular-dynamics study / S. Hendy, S.A. Brown, M. Hyslop // *Physical Review B*. – 2003. – V. 68. – P. 241403-1-241403-4.
213. Нанотехнология в электронике / под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 448 с.
214. Samsonov, V.M. A thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // *Central European Journal of Physics*. – 2003. – V. 1. – № 2. – P. 344-354.
215. Колосов, А.Ю. Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, Т.Ю. Зыков, В.А. Хашин // *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, 2012. – Вып. 4. – С. 129-142.
216. Arcidiacono, N.R. On the coalescence of gold nanoparticles. / N.R. Arcidiacono, S. Bieri, D. Poulikakos, C.P. Grigoropoulos // *Science direct International Journal of Multiphase Flow*. – 2004. – V. 30. – P. 979-994.
217. Колосов, А.Ю. Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Н.В. Новожилов, В.А. Хашин, Д.Н. Соколов // *Нанотехника*. – 2013. – № 2 (34). – С. 65-71.
218. Сдобняков, Н.Ю. Моделирование процесса коалесценции наночастиц алюминия методом Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.А. Хашин // *Мониторинг. Наука и технологии*. – 2012. – № 3(12). – С. 97-106.
219. Колосов, А.Ю. Моделирование процесса коалесценции наночастиц металлов различной формы / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Н.В. Новожилов, А.Н. Базулев, Д.Н. Соколов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под*

- общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Тверской гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 134-145.
220. Рабинович, Р.М. Теоретическое исследование изменения длины острия СТМ вследствие разогрева энергией Ноттинггама / Р.М. Рабинович // Тезисы ВНКСФ-7. – СПб: СПбГУ, 2001. – С. 242.
221. Владимиров, Г.Г. Влияние физико-химических свойств материала острия на модификацию поверхности импульсом напряжения в сканирующем туннельном микроскопе / Г.Г. Владимиров, А.В. Дроздов, А.Н. Резанов // Письма в Журнал технической физики. – 2000. – Т. 26. – Вып. 9. – С. 36-40.
222. Владимиров, Г.Г. О механизме модификации поверхности в СТМ под воздействием импульса напряжения / Г.Г. Владимиров, А.В. Дроздов, Л.М. Баскин // Письма в Журнал теоретической физики. – 1995. – Т. 21. – Вып. 11. – С. 66-71.
223. Baskin, L.M. The thermal expansion as a possible mechanism of nanofabrication / L.M. Baskin, A.V. Drozdov, G.G. Vladimirov // Surface Science. – 1996. – V. 369. – P. 385-392.
224. Vladimirov, G.G. Surface modification by voltage pulse in a scanning tunnelling microscope / G.G. Vladimirov, A.V. Drozdov // Journal of Vacuum Science Technology B. – 1997. – V. 15. – № 2. – P. 482-488
225. Чайка, А.Н. Использование монокристаллического вольфрама для создания высокоразрешающих зондов СТМ с контролируемой структурой / А.Н. Чайка, С.С. Назин, В.Н. Семенов и др. // Металлы. – 2011. – № 4. – С. 3-10.
226. Сдобняков, Н.Ю. Измерение вольт-амперных характеристик туннельного контакта вольфрам-золото / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.Н. Соколов, Е.А. Воронова, О.В. Михайлова // Нанотехника. – 2012. – № 2(30). – С. 16-19.
227. Корнилов, О.А. Изучение влияния формы туннельного барьера на туннельный ток в СТМ / О.А. Корнилов // Тезисы ВНКСФ-7. – СПб: СПбГУ, 2001. – С. 187.

228. Polak, W. Size dependence of freezing temperature and structure instability in simulated Lennard-Jones clusters / W. Polak // The European Physical Journal D: Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics. – 2006. – V. 40. – P. 231-242.
229. Мясниченко, В.С. Применение представления о структурных многогранниках заполнения координационных сфер в объемных кристаллах к проблеме поиска устойчивых форм нанокластеров / В.С. Мясниченко, М.Д. Старостенков // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2012. – Т. 9. – № 3. – С. 284-288.
230. Самсонов, В.М. Об особенностях поведения размерной зависимости температуры плавления нанокластеров золота и меди: методы Монте-Карло и молекулярной динамики / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.С. Мясниченко, С.А. Васильев, Д.Н. Соколов // Труды четвертого международного междисциплинарного симпозиума «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы». 16-21 сентября 2014. – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – С. 90-92.
231. Todorov, I.T DL\_POLY\_3 : the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations / I.T Todorov, W. Smith // Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2004. – V. 362. – № 1822. – P. 1835-182.
232. Гафнер, С.Л. Моделирование методом молекулярной динамики процессов структурообразования нанокластеров никеля и меди в рамках потенциала сильной связи: дис. ... докт. физ.-мат. наук: 1.04.07 / Гафнер Светлана Леонидовна. – Барнаул: ХГУ, 2011. – 344 с.
233. Wang, L. Melting of *Cu* nanoclusters by molecular dynamics simulation / L. Wang, Y. Zhang, X. Bian, Y. Chen // Physics Letters A. – 2003. – V. 310. – I. 2-3. – P. 197-202.
234. Lei, H. Melting of free copper clusters / H. Lei // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – V. 13. – № 13. – P. 3023-3030.

235. Cheng, H.-P. Complete statistical thermodynamics of the cluster solid-liquid transition / H.-P. Cheng, X. Li, R.L. Whetten, R.S. Berry // *Physical Review A*. – 1992. – V. 46. – № 2. – P. 791-801.
236. Nonnenmacher, Th.F. Quantum size effect on the specific heat of small particles / Th.F. Nonnenmacher // *Physical Review A*. – 1976. – V. 51. – № 4. – P. 213-214.
237. Baltes, H.P. Specific heat of lead grains / H.P. Baltes, E.R. Hilf // *Solid State Communications*. – 1973. – V. 12. – № 5. – P. 369-373.
238. Callen, H. *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*. / H. Callen. – New York: Wiley, 1985. – 512 p.
239. Goll, G. Specific heat of nanocrystalline and colloidal noble metals at low temperatures / G. Goll, H. Lohneyen // *Nanostructured Materials*. – 1995. – V. 6. – № 5-8. – P. 559-562.
240. Rupp, J. Enhanced specific-heat-capacity ( $c_p$ ) measurements (150-300 K) of nanometer-sized crystalline materials / J. Rupp, R. Birringer // *Physical Review B*. – 1987. – V. 36. – № 15. – P. 7888-7890.
241. Trampenau, J. Vibrational behavior of nanocrystalline *Ni* / J. Trampenau, K. Bauszus, W. Petry, U. Herr // *Nanostructured Materials*. – 1995. – V. 6. – № 5-8. – P. 551-554.
242. Лихачёв, В.Н. Аномальная теплоёмкость наночастиц / В.Н. Лихачёв, Т.Ю. Астахова, Г.А. Виноградов, М.И. Алымов // *Химическая физика*. – 2007. – Т. 26. – №1. – С. 89-93.
243. Tschöpe, A. On the origin of enhanced specific heat in nanocrystalline platinum / A. Tschöpe, R. Birringer // *Philosophical Magazine B*. – 1993. – V. 68. – № 2. – P. 223-229.
244. Гафнер, Ю.Я. Возможные механизмы роста теплоемкости в наноструктурированных металлах / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, И.С. Замулин, Л.В. Редель, В.М. Самсонов // *Физика твердого тела*. – 2013. – Т. 55. – Вып. 10. – С. 2026-2033.
245. Самсонов, В.М. Термодинамический подход к загадке теплоемкости наноструктурированных материалов / В.М. Самсонов // *Физико-химические*

- аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып. 3. – С. 200-205.
246. Gafner, S.L. Peculiar features of heat capacity for *Cu* and *Ni* nanoclusters / S.L. Gafner, L.V. Redel, Yu.Ya. Gafner, V.M. Samsonov // Journal of Nanoparticle Research. – 2011. – V. 13(12). – P. 6419-6425.
247. Samsonov, V.M. Surface tension in small droplets and nanocrystals / V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, N.Yu. Sdobnyakov // Journal of Physical Chemistry. – 2003. – V. 77. – Suppl. 1. – P. 158-162.
248. Самсонов, В.М. Об альтернативных подходах к определению радиуса и других геометрических характеристик наночастиц / В.М. Самсонов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Вып. 7. – Тверь: Твер. Гос. ун-т, 2015. – С. 413-424.
249. Магомедов, М.Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы кристалла / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 928-937.
250. Хоконов, Х.Б. Поверхностные явления в расплавах и возникающих в них твердых фазах. / Х.Б. Хоконов. В кн.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. – Кишинев: Штиинца, 1974. – С. 190-261.
251. Tolman, R.C. The effect of droplet size on surface tension / R.C. Tolman // Journal of Chemical Physics. – 1949. – V. 17. – № 2. – P. 333-337.
252. Sonnefeld, J. The influence of the choice of a suitable dividing surface on the results of surface-charge density calculation / J. Sonnefeld, W. Vogelsberger, G. Rudakoff // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1992. – Bd 176, – P. 199-209.
253. Русанов, А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
254. Самсонов, В.М. Об условиях термодинамической стабильности наночастиц / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2004. – № 2. – С. 73-78.

255. Samsonov, V.M. On thermodynamic stability conditions for nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.N. Bazulev // Surface Science. – 2003. – V. 532-535. – P. 526-530.
256. Самсонов, В.М. О проблеме применимости к наночастицам понятий термодинамической фазы и фазового перехода / В.М. Самсонов. В кн.: Динамические явления в сложных системах под ред. А.В. Мокшина и др. – Казань: РИЦ «Школа» Министерства образования и науки Республики Татарстан, 2011. – С. 237-261.
257. Соколов, Д.Н. Моделирование фазового перехода плавление-кристаллизация нанокластеров кобальта методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2012. – Вып. 16. – С. 54-65.
258. Bazulev, A.N. Thermodynamic perturbation theory calculations of interphase tension in small objects / A.N. Bazulev, V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2002. – V. 76. – № 11. – P. 1872-1876.
259. Сдобняков, Н.Ю. Моделирование термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов, содержащих поверхностные и объемные дефекты при фазовом переходе кристалл-расплав / Н.Ю. Сдобняков, Т.А. Ванюшева, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, А.С. Михайлов // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». – 2013. – № 38. – Вып. 20. – С. 27-45.
260. Абросимова, Г.Е. Влияние размера на совершенство структуры нанокристаллов на основе *Al* и *Ni* / Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – Вып. 1. – С. 154-158.
261. Колесников, С.В. Моделирование процесса образования вакансий при сканировании поверхности *Cu(100)* / С.В. Колесников, А.Л. Клавсюк, А.М. Салецкий // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 89. – Вып. 9. – С. 560-566.
262. Викарчук, А.А. Пентагональные кристаллы меди: многообразие форм роста и особенности внутреннего строения / А.А. Викарчук, А.П. Воленко // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 2. – С. 339-344.

263. Сдобняков, Н.Ю. О влиянии поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц металлов при фазовом переходе плавление-кристаллизация / Н.Ю. Сдобняков, Т.А. Ванюшева, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.В. Новожилов, А.С. Михайлов, А.П. Андрийчук, И.В. Карташов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 2. – С. 60-68.
264. Сдобняков, Н.Ю. Моделирование термодинамических характеристик наночастиц золота при наличии поверхностных и объемных дефектов / Н.Ю. Сдобняков, И.В. Карташов, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов // Мониторинг. Наука и технологии. – 2015. – № 4. – С. 77-82.
265. Tersoff, J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems / J. Tersoff // Physical Review B. – 1988. – V. 37. – I. 12. – P. 6991-7000.
266. Schommers, W. The effect of van de Waals-type interactions in metals: a pseudopotential model / W. Schommers // Zeitschrift fur Physik B. – 1976. – V. 24. – P. 171-175.
267. Schommers, W. Disorder effects at the *Al*(100) surface / W. Schommers, C. Mayer, H. Cobel, P. Blanckenhagen // Journal of Vacuum Science & Technology A. – 1995. – V. 13. – I. 3. – P. 1413-1415.
268. Rieth, M. Modelling in der nanophysik / M. Rieth, W. Schommers, S. Baskoutas, C. Politis // Nachrichten - Forschungszentrum Karlsruhe. – 1999. – V. 31. – № 2-3. – S. 137-148.
269. Рит, М. Наноконструирование в науке и технике. / М. Рит. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – С. 28-29.
270. Egelstaff, P.A. An Introduction to the Liquid State: 2-nd edition. / P.A. Egelstaff. – Oxford: Clarendon Press, 1994. – 408 p.
271. Samsonov, V.M. Size dependence of the surface tension and the problem of Gibbs thermodynamics extension to nanosystems / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.N. Bazulev // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2004. – V. 239. – P. 113-117.



272. Schiff, D. Computer experiments on liquid metals / D. Schiff // *Physical Review*. – 1969. – V. 186. – № 1. – P. 151-154.
273. Matteoli, E. A simple expression for radial functions of pure fluids and mixtures / E. Matteoli, G. Mansoori // *Journal of Chemistry Physics*. – 1995. – V. 103. – № 11. – P. 4672-4677.
274. Старостенков, М.Д. Атомная конфигурация термических антифазных границ в упорядоченных сплавах со сверхструктурой  $L_{12}$  / М.Д. Старостенков, Б.Ф. Демьянов, Н.В. Горлов // *Известия СО РАН СССР. Сер. техн. наук*. – 1986. – Вып. 3. – № 16. – С. 101-104.
275. Аюшина, Г.Д. Влияние температуры и состава на плотность и поверхностную энергию жидких сплавов алюминия с кобальтом и никелем / Г.Д. Аюшина, Е.С. Левин, Н.В. Гельд // *Журнал физической химии*. – 1969. – V. 43. – № 11. – С. 2756-2760.
276. Еременко, В.Н. Поверхностное натяжение расплавов некоторых интерметаллидов / В.Н. Еременко, В.И. Ниженко, Ю.В. Найдич // *Известия АН СССР. Серия Металлургия и топливо*. – 1961. – № 3. – С. 150-154.
277. Найдич, Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах / Ю.В. Найдич. – Киев: Наукова Думка, 1972. – С. 50, 100.
278. Brandes, E.A. *Smithells metals reference book: 7-th Ed.* / E.A. Brandes, G.D. Brook. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. – P. 14-5, 14-7.
279. Погосов, В.В. Современные методы и результаты расчета поверхностных свойств жидких металлов и характеристик металлических капель / В.В. Погосов. *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ*. – М.: ТФЦ ИВТАН, – 1989. – №5 (79). – С. 4-75.
280. Сдобняков Н.Ю., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Кульпин Д.А., Соколов Д.Н. Исследование удельной свободной поверхностной энергии наночапель алюминия с использованием потенциала Шоммерса // *Журнал структурной химии*. – 2009. – Т. 50. – №6. – С. 1223-1228.

281. Thomson, W. The equilibrium of vapour at a curved surface of liquid / W. Thomson // *Philosophical Magazine. Series 4.* – 1871. – V. 42. – I. 282. – P. 448-452.
282. Валов, П.М. Плавление и кристаллизация нанокристаллов  $CuCl$ , входящих в ультрадисперсную систему эвтектического типа в стекле / П.М. Валов, Л.В. Грачева, В.И. Лейман // *Физика и химия стекла.* – 1997. – Т. 23. – № 2. – С. 187-198.
283. Сдобняков, Н.Ю. Размерная зависимость поверхностного натяжения наночастиц и проблема их термодинамической устойчивости: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Сдобняков Николай Юрьевич. – Тверь: ТвГУ, 2003. – 217 с.
284. Алымов, М.И. Влияние размерных факторов на температуру плавления и поверхностное натяжение ультрадисперсных частиц / М.И. Алымов, М.Х. Шорохов // *Металлы.* – 1999. – № 2. – С. 29-31.
285. Алымов, М.И. Влияние размера зерна на плотность объемных нанокристаллических материалов / М.И. Алымов, А.Б. Анкудинов, К.Н. Агафонов и др. // *Металлы.* – 2009. – № 3. – С. 95-98.
286. Валов, П.М. Размерные эффекты в энергии экситонов и фазовых переходах первого рода в нанокристаллах  $CuCl$  в стекле / П.М. Валов, В.И. Лейман // *Физика твердого тела.* – 1999. – Т. 4. – № 2. – С. 310-318.
287. Zhang, Z. Size effect on the freezing temperature of lead particles. / Z. Zhang, J.C. Li, Q. Jiang // *Journal of Materials Science Letters.* – 2000. – V. 19. – № 21. – P. 1893-1895.
288. David, T.B. Solid-liquid transition in ultra-fine lead particles / T.B. David, L. Lereah, G. Deutscher et al. // *Philosophical Magazine A.* – 1995. – V. 71. – P. 1135-1143.
289. Kai, H.Y. Nanocrystalline materials. A study of their preparation and characterization: PhD Thesis / H.Y. Kai. – Netherlands. Amsterdam: Universiteit van Amsterdam, 1993. – 113 p.
290. Миссол, В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах / В. Миссол. – М.: Металлургия, 1978. – 235 с.

291. Gladkich, N.T. Nachweis grober Schmelzpunktnidrigungen bei dunner Metallschichten / N.T. Gladkich, R. Niedermayer, K. Spiegel // *Physica Status Solidi*. – 1966. – V. 15. – № 1. – S. 181-192.
292. Turnbull, D. Isothermal rate of solidification of small droplets of mercury and tin / D. Turnbull // *Journal of Chemical Physics*. – 1950. – Т. 18. – № 5. – P. 768-769.
293. Дигилов, Р.М. Измерение поверхностного натяжения тугоплавких металлов в твердом состоянии / Р.М. Дигилов, С.Н. Задумкин, В.К. Кумыков, Х.Б. Хоконов // *Физика металлов и металловедение*. – 1976. – Т. 41. – № 5. – С. 979-982.
294. Sondergard, E. Measurement of the wetting angle of nanoparticles using surface melting / E. Sondergard, R. Kofman, P. Cheyssac, F. Celestini, T. David Ben, Y. Lereah // *Surface Science*. – 1997. – V. 388. – I. 1-3. – P. L1115- L1120.
295. Breaux, G.A. Hot and solid gallium clusters: too small to melt / G.A. Breaux, R.C. Benirschke, T. Sugai, B.S. Kinnear, M.F. Jarrold // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 91. – I 21. – P. 215508-1-215508-4.
296. Соколов, Д.Н. Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // *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, 2011. – Вып. 3. – С. 229–238.
297. Дзидзигури, Э.Л. Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием / Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, В.В. Ленина, Е.Н. Сидорова // *Перспективные материалы*. – 2000. – № 6. – С. 87-92.
298. Андриевский, Р.А. Изменение физических свойств при спекании / Р.А. Андриевский // *Процессы массопереноса при спекании*. – Киев: Наукова Думка, 1987. – С. 100-106.
299. Алымов, М.И. Влияние температуры отжига на минимальный размер металлический наночастиц / М.И. Алымов, С.И. Аверин, С.А. Тихомиров, В.А. Зеленский // *Металлы*. – 2005. – № 5. – С. 59-62.

300. Алымов, М.И. Влияние размерных факторов на минимальный размер восстановленных металлических наночастиц / М.И. Алымов, С.И. Аверин, А.А. Коробанов // Перспективные материалы. – 2006. – № 3. – С. 53-55.
301. Sdobnyakov, N.Yu. On the size dependence of the surface tension in the range of melting temperature to the critical point / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov // On the size dependence of the surface tension in the range of melting temperature to the critical point Central European Journal of Physics. – 2005. – V. 1. – № 3. – P. 474-484.
302. Samsonov, V.M. Surface tension in small droplets and nanocrystals / V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, N.Yu. Sdobnyakov // Journal of Physical Chemistry. – 2003. – V. 77. – Sup. 1. – P. 158-161.
303. Chen, Y.Y. Magnetic susceptibility and low temperature specific heat of palladium nanocrystals / Y.Y. Chen, Y.D. Yao, S.U. Jen et al. // Nanostructured Materials. – 1995. – V. 6. – № 5-8. – P. 605-608.
304. Yao, Y.D. Thermal and magnetic studies of nanocrystalline *Ni* / Y.D. Yao, Y.Y. Chen, C.M. Hsu et al. // Nanostructured Materials. – 1995. – V. 6. – № 5-8. – P. 933-936.
305. Samsonov, V.M. On the conundrum of the heat capacity of metallic nanoclusters / V.M. Samsonov, Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner, I.S. Zamulin // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2012. – V. 14. – P. 305-311.
306. Gafner, Yu.Ya. Evaluation of the heat capacity of compactified and nanostructured metals exemplified on palladium nanoclusters / Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner, L.V. Redel, I.S. Zamulin, V.M. Samsonov // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. – 2015. – V. 12. – № 6. – P. 901-908.
307. Соколов, Д.Н. О размерной зависимости теплоемкости наночастиц кобальта / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.С. Мясниченко // Труды четвертого международного междисциплинарного симпозиума «Физика низкоразмерных систем». 15-19 сентября 2014. – Ростов н/Д – пос. Южный: Изд-во МАРТ, 2014. – С. 110-113.

308. Birtcher, R.C. Behavior of crystalline *Xe* nanoprecipitates during coalescence / R.C. Birtcher, S.E. Donnelly, M. Song, K. Furuya, K. Mitsuishi, C.W. Allen // *Physical Review Letters*. – 1999. – V. 83. – № 8. – P. 1617-1620.
309. Самсонов, В.М. Модель кристаллизации и плавления малой частицы / В.М. Самсонов, О.А. Мальков // *Расплавы*. – 2005. – № 2. – С. 71-79.
310. Магомедов, М.Н. Теплота плавления для наночастицы / М.Н. Магомедов // *Журнал технической физики*. – 2011. – Т. 81. – Вып. 9. – С. 57-62.
311. Самсонов, В.М. Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок / В.М. Самсонов, М.В. Самсонов // Труды одиннадцатого международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах». 10-15 сентября 2008. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2008. – Т. 2. – С. 153-156.
312. Самсонов, В.М. Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель, Д.Н. Соколов // *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, 2012. – Вып. 4. – С. 257-263.
313. Самсонов, В.М. Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель, Д.Н. Соколов, Н.В. Новожилов // *Известия РАН. Серия физическая*. – 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 960-963.
314. Delogy, F. Structural and energetic properties of unsupported *Cu* nanoparticles / F. Delogy // *Physical Review B*. – 2005. – V. 72. – I. 20. – P. 205418-1-205418-9.
315. Костиков, В.И. Гидродинамика пористых графитов / В.И. Костиков, Г.В. Белов. – М.: Металлургия, 1988. – 208 с.
316. Яковлев, В.М. Об учете вклада автоадсорбции при оценках межфазной энергии в системе твердый металл – собственный расплав / В.М. Яковлев, А.И. Крестелев // *Письма в журнал технической физики*. – 1998. – Т. 24. – № 5. – С. 81-83.

317. Allen, G.L. The melting temperature of micro-crystals embedded in a matrix / G.L. Allen, W.W. Gile, W.A. Jesser // *Acta Metallurgica*. – 1980. – V. 28. – I. 12. – P. 1695-1701.
318. Graback, L. and Andersen H.H. Superheating and supercooling of lead precipitates in aluminum / L. Graback, J. Bohr, E. Johnson, A. Johansen, L. Sarholt-Kristensen // *Physical Review Letters*. – 1990. – V. 64. – I. 8. – P. 934-937.
319. Zhang, D.L. Melting behaviour of In and Pb particles embedded in an Al matrix / D.L. Zhang, B. Cantor // *Acta Metallurgica et Materialia*. – 1991. – V. 39. – I. 8. – P. 1595-1602.
320. Гладких, Н.Т. Размерный эффект при смачивании островковыми конденсатами металлов свободных углеродных пленок / Н.Т. Гладких, В.И. Ларин, С.В. Дукаров // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. – Киев: Наукова Думка, 1987. – № 19. – С. 36-42.
321. Ким, Д.А. Исследование эллипсометрическим методом зависимости показателя преломления от толщины наноразмерной пленки этилового спирта / Д.А. Ким, Н.Ю. Сдобняков, Н.В. Новожилов, А.С. Антонов, Д.Н. Соколов, Е.В. Воронова, О.В. Михайлова // *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, 2012. – Вып. 4. – С. 122-128.
322. Дохов, М.П. О межфазной энергии твердое тело-расплав разнородных металлов / М.П. Дохов // *Письма в Журнал технической физики*. – 1996. – Т. 22. – № 12. – С. 25-28.
323. Самсонов, В.М. О поверхностном натяжении малых объектов / В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения*. – 2002. – № 10. – С. 267-271.
324. Сдобняков, Н.Ю. Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц на основе термодинамической теории возмущений / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов // *Известия ВУЗов: Химия и химическая технология*. – 2003. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 90-94.

325. Самсонов, В.М. О линейной формуле Русанова для поверхностного натяжения малых объектов / В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // Доклады Академии Наук. – 2003. – Т. 389. – № 2. – С.211-213.
326. Сдобняков, Н.Ю. Размерная зависимость термодинамических характеристик нанокапель / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9. – № 2. – С. 156-160.
327. Сдобняков, Н.Ю. О поверхностном натяжении нанокристаллов различной природы / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2007. – Т. 9. – № 3. – С. 250-255.
328. Громов, Д.Г. Кинетика процесса плавления-диспергирования тонких пленок меди / Д.Г. Громов, С.А. Гаврилов, Е.Н. Редичев, Р.М. Аммосов // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – Вып. 1. – С. 172-178.
329. Бальмаков, М.Д. О температуре плавления наночастиц / М.Д. Бальмаков // Физика и химия стекла. – 2008. – Т. 34. – № 1. – С. 140-143.

**Приложение. Графики и рисунки, описывающие эволюцию структурных характеристик для нанокластеров алюминия и кобальта в процессе плавления и кристаллизации**

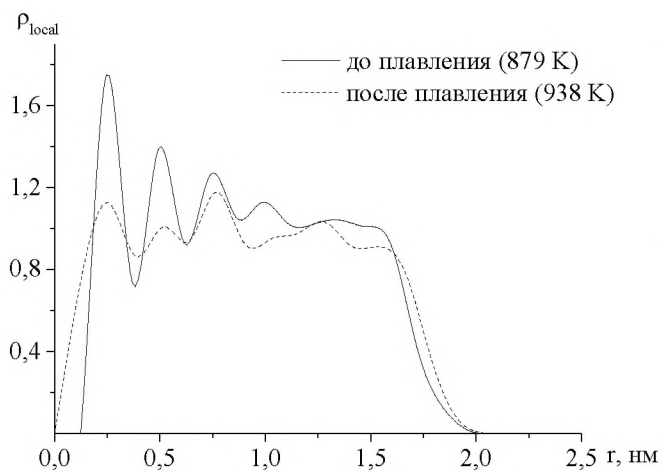


Рис. 1. Локальная плотность  $\rho_{\text{local}}$  атомов кластера  $Al_{1055}$  в зависимости от расстояния до центра инерции.

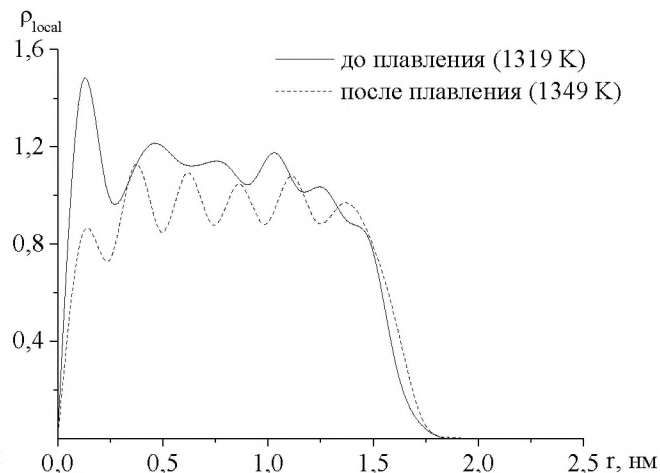


Рис. 2. Локальная плотность  $\rho_{\text{local}}$  атомов кластера  $Co_{935}$  в зависимости от расстояния до центра инерции.

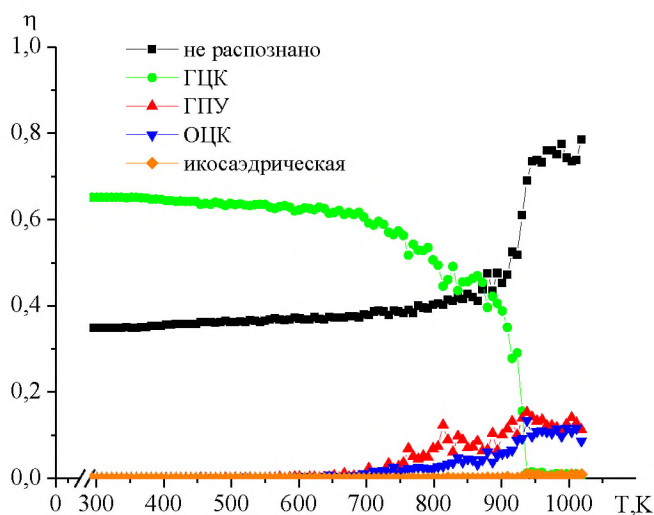


Рис. 3. Температурная зависимость доли различных структур  $\eta$  в нанокластере  $Al_{1055}$  в процессе нагревания.

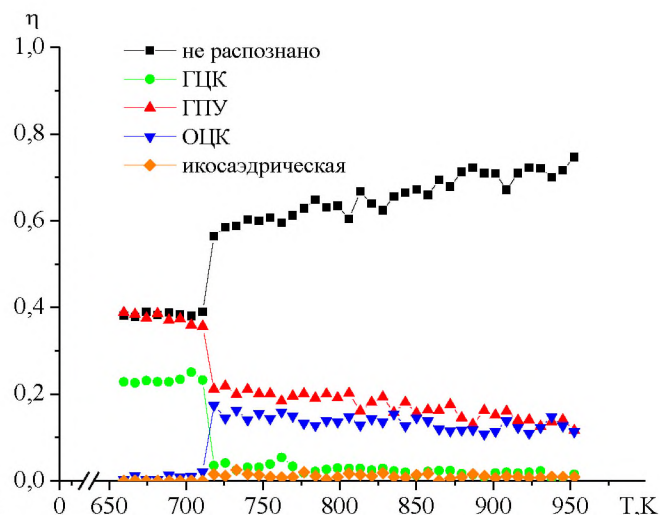


Рис. 4. Температурная зависимость доли различных структур  $\eta$  в нанокластере  $Al_{1055}$  в процессе охлаждения.



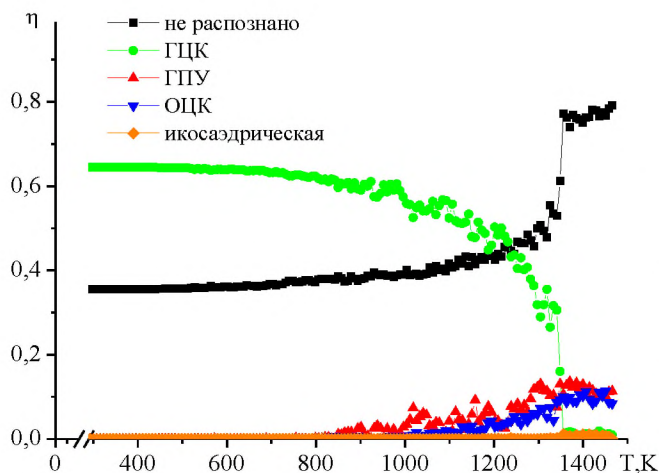


Рис. 5. Температурная зависимость доли различных структур  $\eta$  в нанокластере  $Co_{935}$  в процессе нагревания.

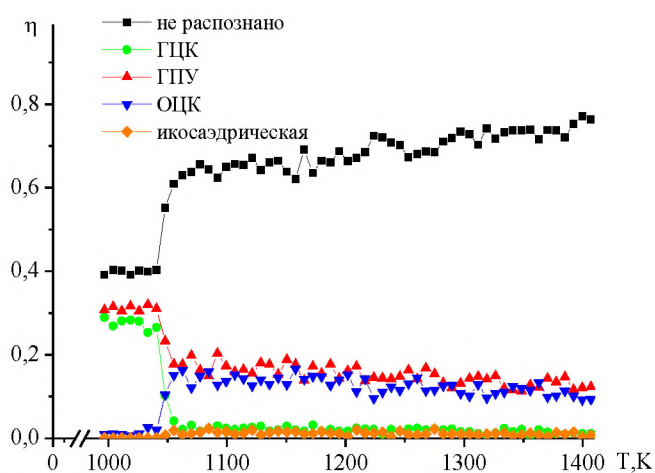


Рис. 6. Температурная зависимость доли различных структур  $\eta$  в нанокластере  $Co_{935}$  в процессе охлаждения.

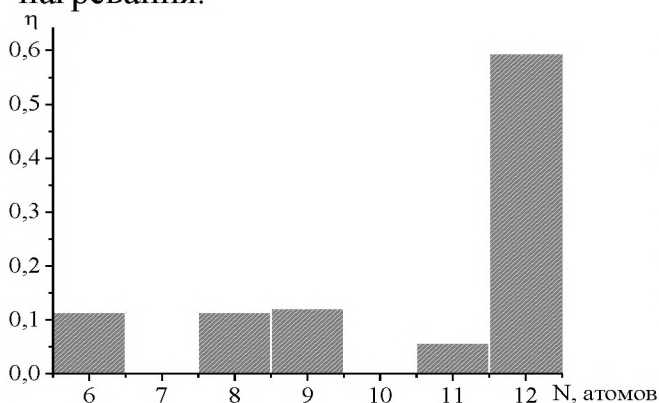


Рис. 7. Доля атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов. Гистограмма соответствует начальной конфигурации кластера  $Al_{1055}$  до плавления ( $T = 293$  К).

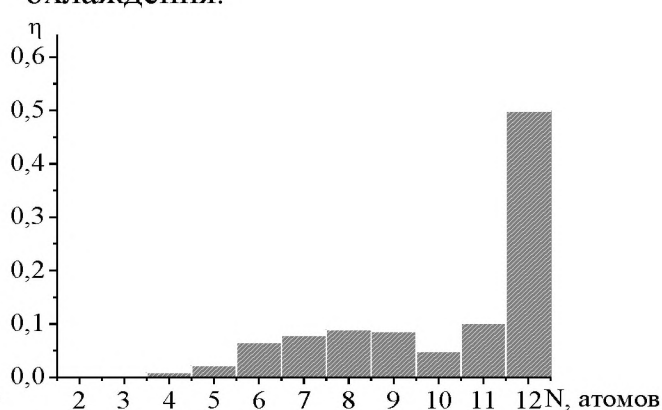


Рис. 8. Доля атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов. Гистограмма соответствует начальной конфигурации кластера  $Al_{1055}$  после охлаждения ( $T = 660$  К).

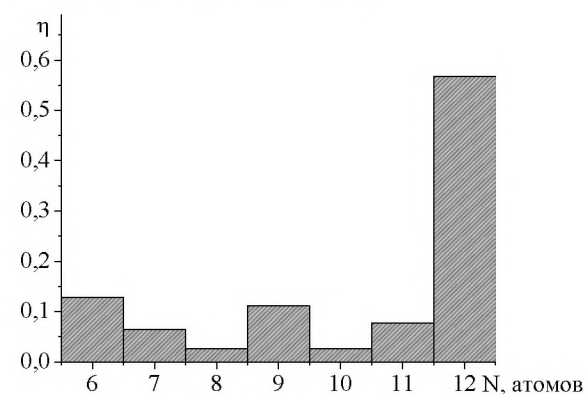


Рис. 9. Доля атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов. Гистограмма соответствует начальной конфигурации кластера  $Co_{935}$  до плавления ( $T = 293$  К).

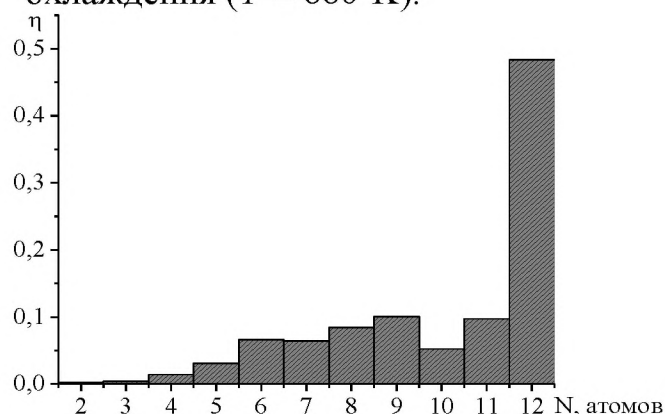


Рис. 10. Доля атомов  $\eta$ , содержащих возле себя  $N$  соседних атомов. Гистограмма соответствует начальной конфигурации кластера  $Co_{935}$  после охлаждения ( $T = 997$  К).

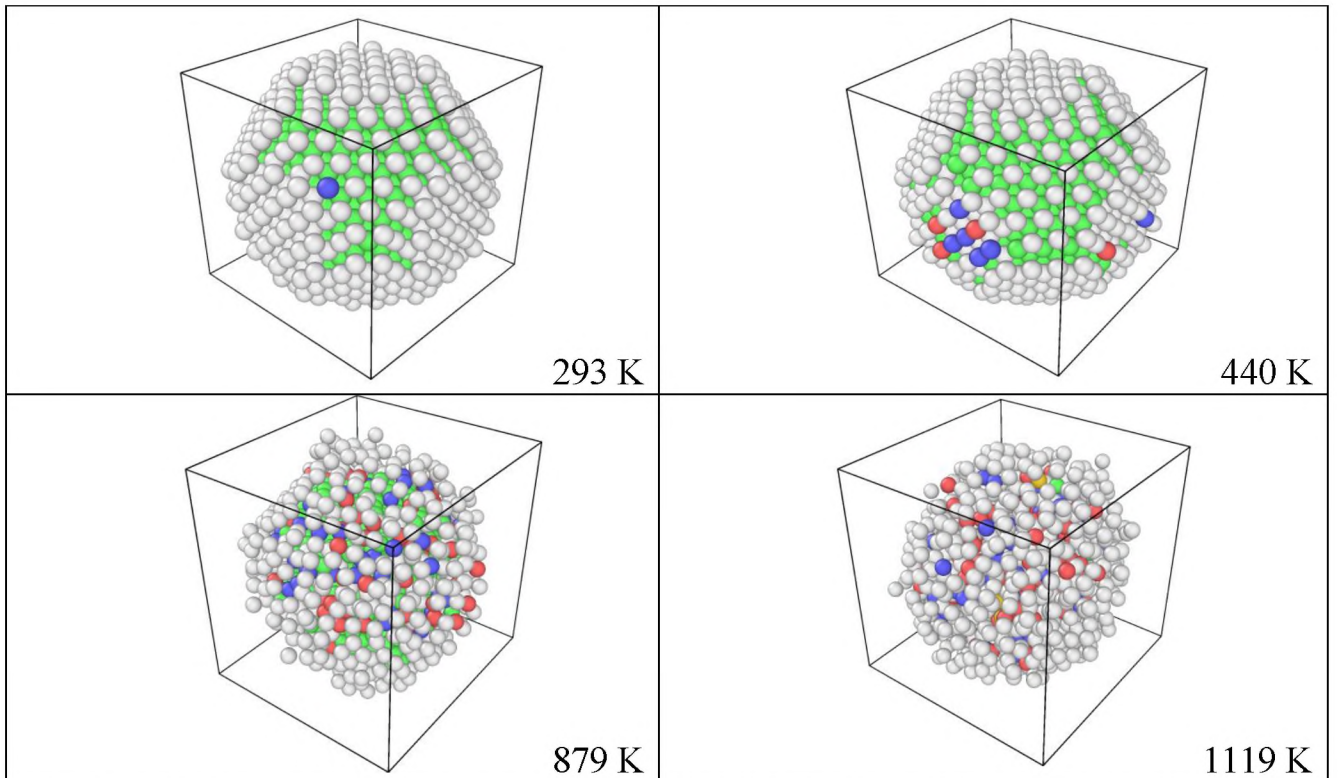


Рис. 11. Структурная эволюция нанокластера  $Al_{1055}$  в процессе нагревания: зелёные атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие атомы – ОЦК, оранжевые атомы – икосаэдрическая структура, белые атомы – нераспознанная структура.

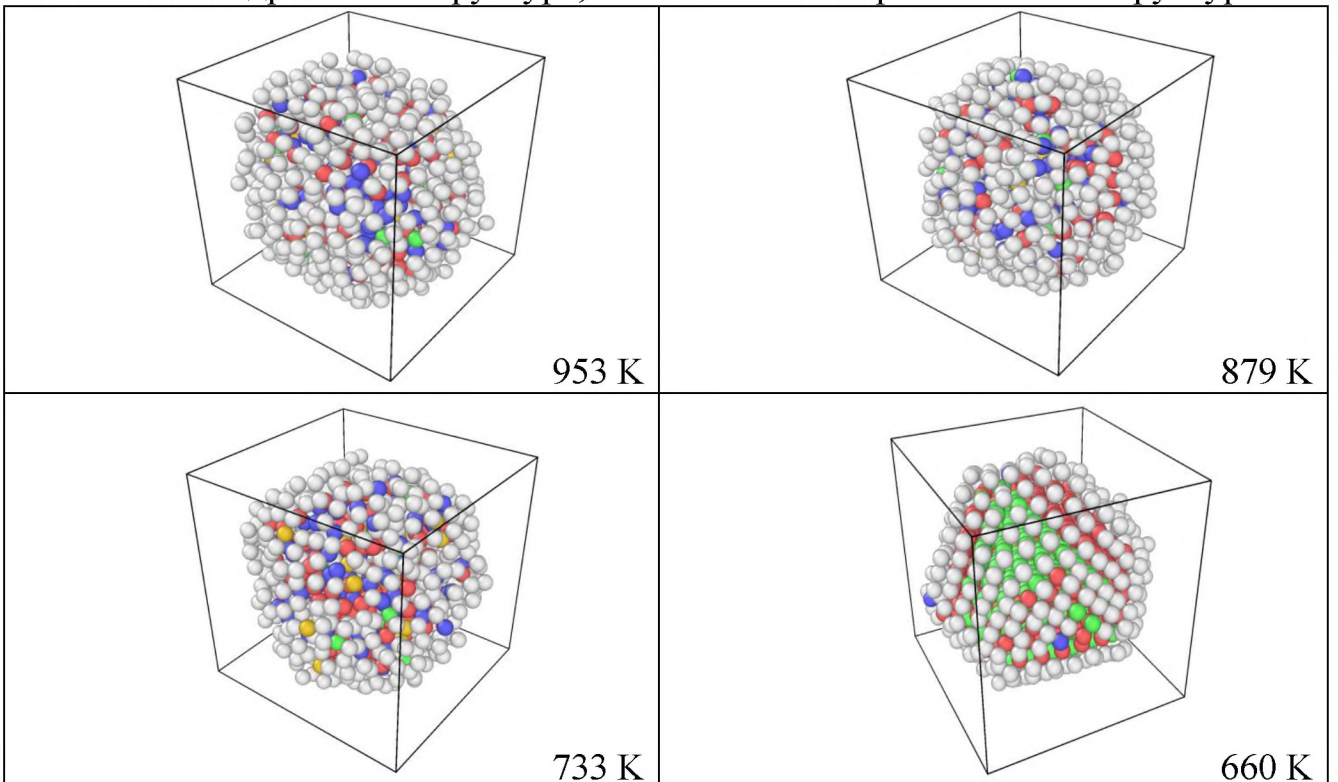


Рис. 12. Структурная эволюция нанокластера  $Al_{1055}$  в процессе охлаждения: зелёные атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие атомы – ОЦК, оранжевые атомы – икосаэдрическая структура, белые атомы – нераспознанная структура.



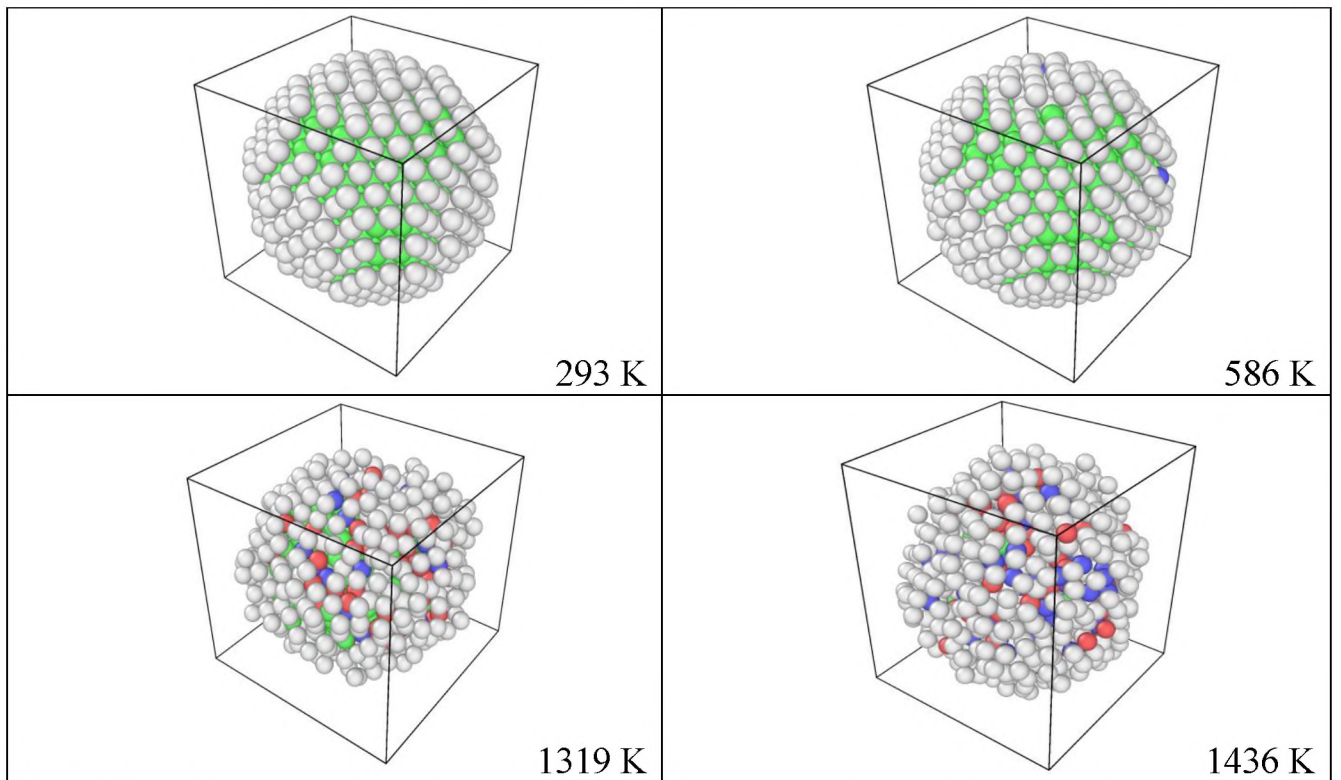


Рис. 13. Структурная эволюция нанокластера  $Co_{935}$  в процессе нагревания: зелёные атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие атомы – ОЦК, оранжевые атомы – икосаэдрическая структура, белые атомы – нераспознанная структура.

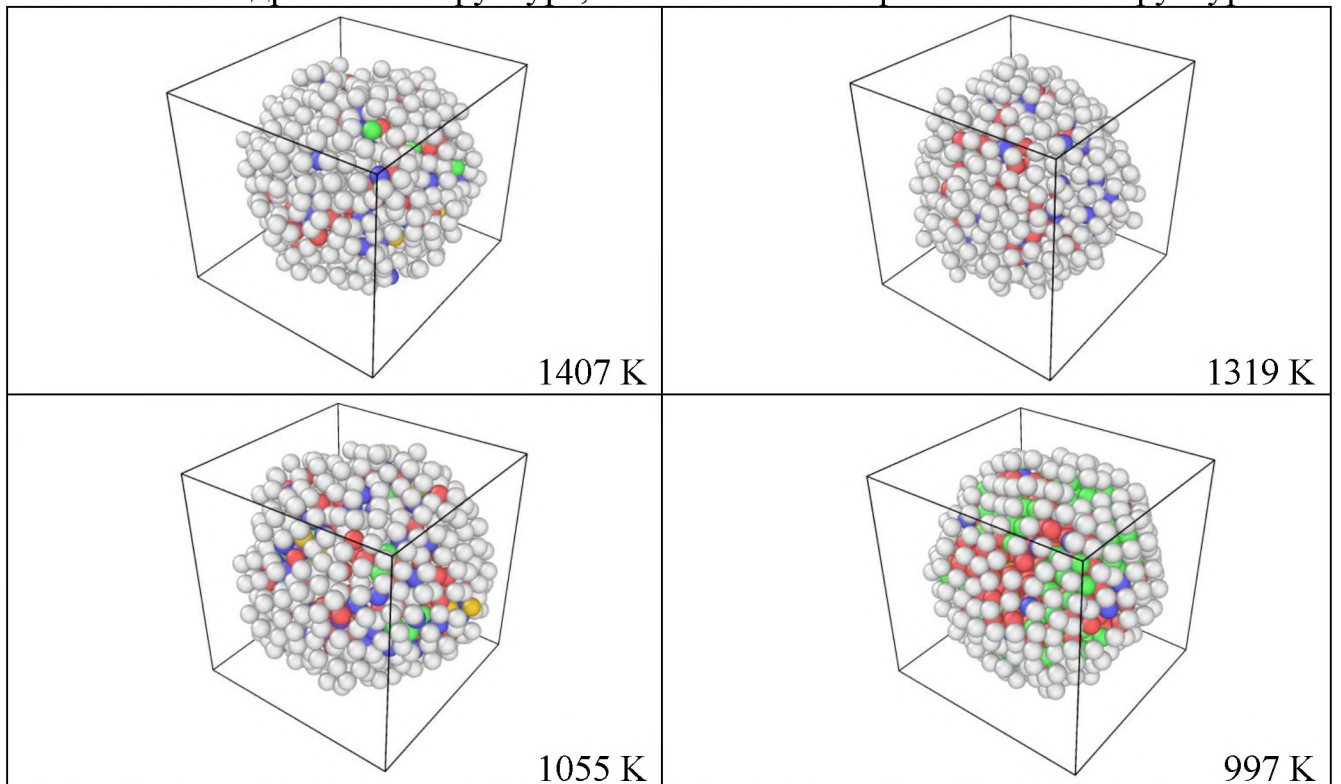


Рис. 14. Структурная эволюция нанокластера  $Co_{935}$  в процессе охлаждения: зелёные атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие атомы – ОЦК, оранжевые атомы – икосаэдрическая структура, белые атомы – нераспознанная структура.