

*На правах рукописи*

**Соколов Денис Николаевич**

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

01.04.07 – физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Тверь – 2016

Работа выполнена на кафедре общей физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный университет».

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

Официальные оппоненты: Созаев Виктор Адыгеевич, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт»;

Калабин Александр Леонидович, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой программного обеспечения ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет».

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова»

Защита состоится 27 мая 2016 года в \_\_\_:\_\_\_ час. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170000, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и на сайте в сети Интернет: <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Е.В. Барабанова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы** данной диссертационной работы обусловливается тем, что 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. 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. 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. Оригинальность нашего подхода к атомистическому моделированию обусловливается 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 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 нанокластера алюминия исследована удельная свободная поверхностная энергия нанокластера 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 нанобъектов, влияние на них таких управляющих параметров, как размер, температура, форма, дефекты, тип кристаллической решётки, наличие подложки и др.

**Цель диссертационной работы.** 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 данной 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.

#### **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.

**Практическая значимость работы.** Разработанные в диссертации методы расчета находят свое практическое применение в процессах как спонтанной коалесценции, так и технологической нанопайки (процессы, лежащие в основе нанопайки, растекание и кристаллизация малых капель представляют интерес и для молекулярной электроники, а также для технологии нанокomпозиционных материалов), а исследование размерной зависимости удельной свободной поверхностной энергии позволяет, в частности, исследовать условия механической стабильности наночастиц.

**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 (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. Проведена оценка размерной зависимости 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, д. ф.-м. н. В.М. Самсоновым и уточненного совместно с научным руководителем).

**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.

**Достоверность результатов** обеспечивается 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 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), № 13-03-00119 «Атомистическое и континуальное моделирование нанокластеров и гетерогенных наносистем с различной геометрией» (исполнитель), № 16-33-00742 «Исследование и оптимизация процессов структурообразования в наночастицах и наносплавах ГЦК металлов (теория и компьютерное моделирование)» (исполнитель), а также гранта в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (исполнитель) и гранта Минобрнауки РФ по выполнению государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/К, исполнитель).

**Апробация работы.** Результаты данной работы были доложены и обсуждены на ряде как российских, так и международных конференций, в том числе на II Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (Москва, 2009), 2-м Международном междисциплинарном симпозиуме «Плавление, кристаллизация и свойства оксидов» (Ростов-на-Дону, 2009), VII, VIII национальных конференциях «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны и электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-био-инфо-когнитивные технологии» (Москва, 2009, 2011), 2-м, 3-м, 4-м международном междисциплинарном симпозиуме «Физика низкоразмерных систем и поверхностей» (Ростов-на-Дону, 2010, 2012, 2014), XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2011), 1-м Междисциплинарном, международном симпозиуме «Физика межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик, 2011), международных научно-технических конференциях «Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения» (Москва, 2012-2015), VII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации и материалы нового поколения» (Иваново, 2012), 15-м, 16-м международных симпозиумах «Порядок,



беспорядок и свойства оксидов» (Ростов-на-Дону, 2012-2013), международных междисциплинарных симпозиумах «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (Нальчик, 2012-2015), 15-м, 18-м международных симпозиумах «Упорядочение в минералах и сплавах» (Ростов-на-Дону, 2012, 2015), V Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2013), VI, VII международных научно-технических конференциях «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 2014-2015), Международной научно-практической конференции «Физика и технология наноматериалов и структур» (Курск, 2013), VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (Иваново, 2014), VIII Международной конференции «Фазовые превращения и прочность материалов» (Черноголовка, 2014), 6-й Международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов» (Москва, 2015), VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах» (Воронеж, 2015).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 42 печатные работы, из них 22 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК.

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

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** показана актуальность темы диссертации и 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. Приведены положения, выносимые на защиту, кратко описано содержание разделов диссертации.

**В первой главе** представлен обзор основных вычислительных и экспериментальных методов, используемых при моделировании конденсированных сред и наносистем. Приведены отдельные результаты рассмотрения поведения наночастиц при фазовом переходе 1 рода, полученные классическими методами моделирования. Описаны основные соотношения теоретического рассмотрения размерной зависимости температуры плавления, а также 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 (схема Метрополиса [1]), с использованием многочастичного потенциала Гупта для описания межмолекулярного взаимодействия в металлических системах, изложен алгоритм компьютерной программной оболочки для моделирования

термодинамических и структурных характеристик при фазовом переходе 1 рода. Значение полной потенциальной энергии наночастиц, содержащей  $N$  атомов металла, при использовании потенциала Гупта дается выражением:

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

где  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$  в кластере. Параметры потенциала –  $A, \zeta, p, q, r_0$  для атомов золота, меди, алюминия и кобальта взяты из [2].

Опишем кратко алгоритм Метрополиса. В каноническом ансамбле случайное смещение, выбранного случайным образом  $i$ -го атома, из некоторого «старого» положения  $\mathbf{O}$  в «новое»  $\mathbf{N}$  определяется вероятностью перехода

$$\mathcal{P}(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min\{1, \exp(\Delta U / k_B T)\}, \quad (2)$$

где  $\Delta U$  – разность полных энергий (1), соответствующих двум положениям  $\mathbf{O}$  и  $\mathbf{N}$ . Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись. Переход в равновесное состояние определялся по стабилизации полной энергии системы (2). Чтобы исключить влияние начального состояния на конечный результат для каждого набора параметров проводилась серия из расчетов с последующим усреднением результатов. С учетом этого была разработана программа, имеющая блочную структуру и допускающая возможность ее модернизации, позволяющая не только провести моделирование выбранной системы, но и первичную обработку результатов. Расчет производится в три этапа. На первом этапе строится начальная конфигурация исследуемой системы. Второй этап отвечает непосредственно моделированию эволюции. На третьем этапе выполняется обработка полученных результатов.

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 кристаллической структуре – ГЦК, ГПУ и т.д.).

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  $c = dU/dT$ . Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой температурной области вокруг точки фазового перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавления и кристаллизации кластера.

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. Проведена апробация методики исследования структурных характеристик нанокластера в окрестности фазового перехода с целью идентификации фазового перехода путем изучения такой важной

структурной характеристики, как первого координационного числа  $\langle Z_1 \rangle$ . Такой подход встречается реже, в частности, в [3] температурные зависимости  $\langle Z_1 \rangle$  приведены лишь для леннард-джонсовской наночастицы. На основе тензора циркуляции радиуса («radius of gyration tensor») и его собственных значений были вычислены такие структурные характеристики кластера, как радиус инерции, асферичность, ацилиндричность и относительная анизотропия формы. Из рис. 1 видно, что в кластере, содержащем 1055 атомов, при температуре  $T_m \sim 1340\text{ K}$  происходит скачок значения первого координационного числа с  $Z_1 \sim 10,1$  до  $Z_1 \sim 8,2$  (структура нанокластера становится более «рыхлой»). Было также изучено поведение локальной плотности в зависимости от расстояния до центра инерции. Анализ зависимости локальной плотности  $\rho_{local}(r)$  (см. рис. 2) 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. Интересно, что 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. Оценка приведенной плотности для массивной фазы дает значение  $\rho_{(\infty)}^{(s)} \sim 1,41$  ( $\rho_{(\infty)}^{(s)} > \bar{\rho}_{(s),local}$ ), 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.

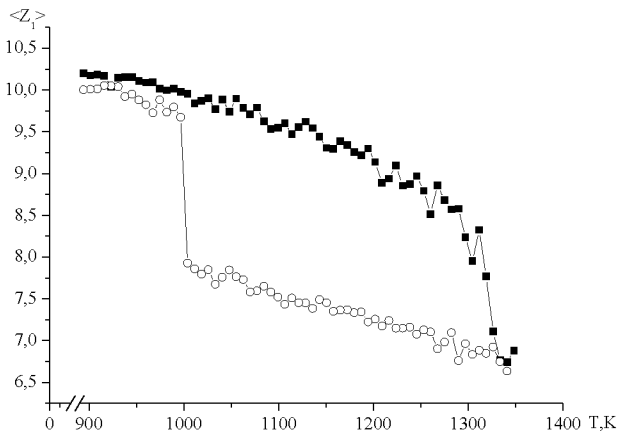


Рисунок 1. Температурная зависимость  $\langle Z_1 \rangle$  для нанокластера золота ( $N = 1055$ ).

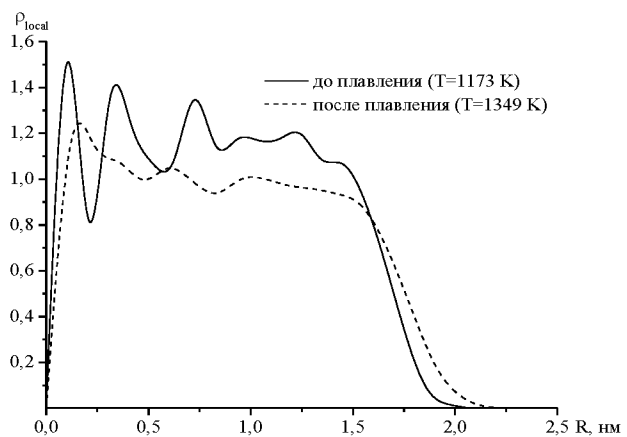


Рисунок 2. Температурная зависимость  $\rho_{local}$  для нанокластера ( $N = 1055$ ) от расстояния до центра инерции.

Для определения структур нанокластера был реализован алгоритм анализа распределения по углам [4]. Результаты расчетов показывают, что в нанокластере золота с увеличением температуры происходит уменьшение числа атомов, образующих ГЦК решетку, в структуре нанокластера появляются 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 подтверждает существование области

предплавления. Анализ структур во время охлаждения показывает, что структура нанокластера восстанавливается, но при этом ГПУ структура практически наравне конкурирует с ГЦК структурой. Более наглядно структурные преобразования в нанокластерах обнаруживаются при визуальном исследовании (см. рис. 3, 4).

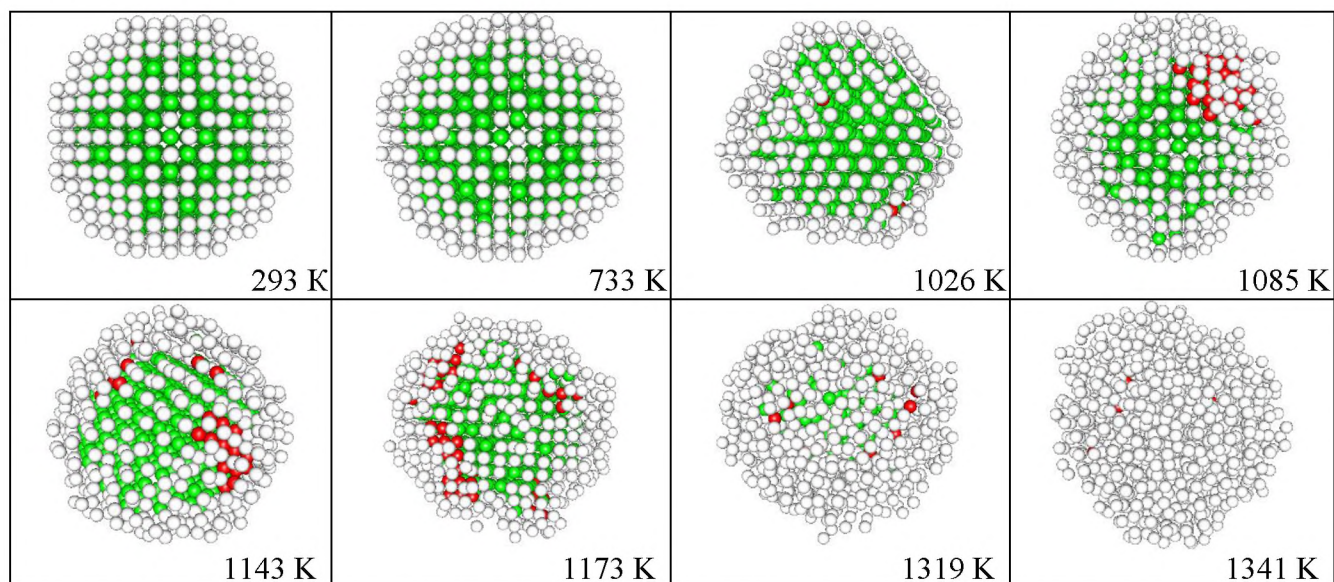


Рисунок 3. Структурные превращения в нанокластере  $Au_{1055}$  в процессе нагревания: зелёный цвет – ГЦК структура, красный цвет – ГПУ структура, белый цвет – структура не распознана.

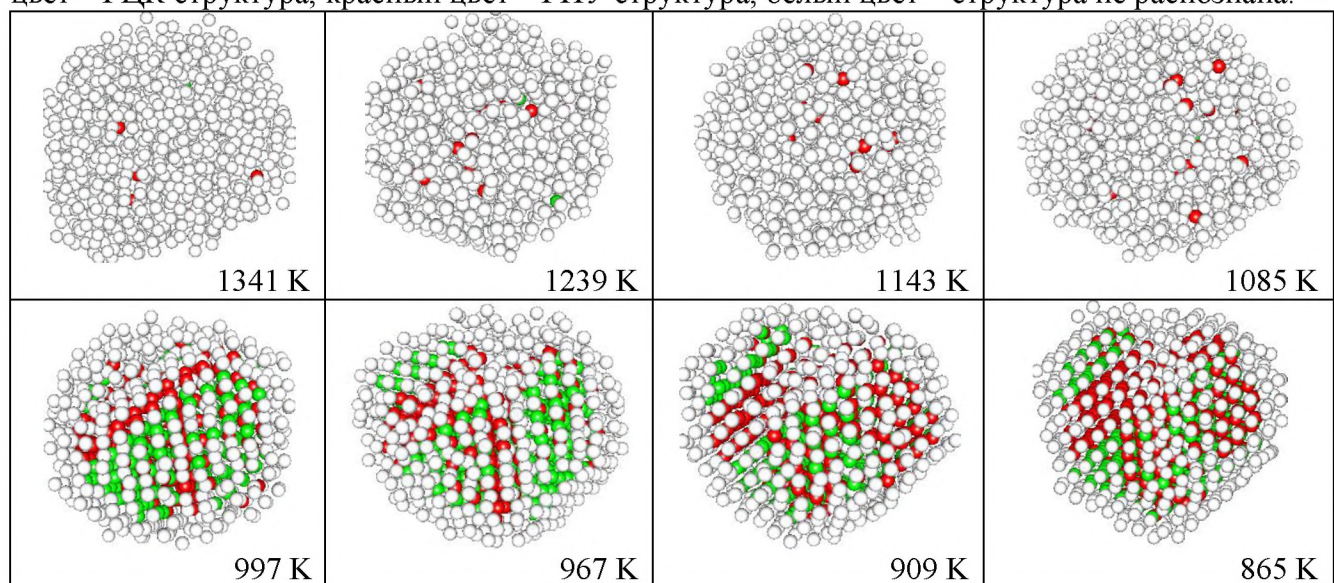


Рисунок 4. Структурные превращения в нанокластере  $Au_{1055}$  в процессе охлаждения: зелёный цвет – ГЦК структура, красный цвет – ГПУ структура, белый цвет – структура не распознана.

**Третья глава** посвящена непосредственному описанию результатов по моделированию термодинамических и структурных характеристик при фазовом переходе первого рода для нанокластеров металлов методом Монте-Карло.

На рис. 5 представлены температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров золота различного размера, полученные при нагревании до температур существенно выше точки плавления с шагом 7 К. Одной из задач исследования являлось определение области гистерезиса температур плавления и кристаллизации кластеров. Еще в [5] 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. Отметим, что с ростом размера кластера ширина температурной области гистерезиса растет, выходя на некоторое асимптотическое значение, при достижении системой размеров, соответствующих макроскопическим, ширина температурной области должна резко сокращаться. На рис. 6 представлен гистерезис температуры плавления – кристаллизации для нанокластера  $Au_{1055}$ .

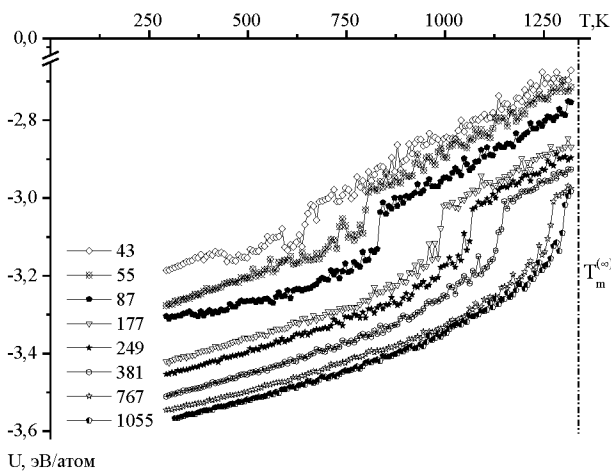


Рисунок 5. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров золота, содержащих 43, 55, 87, 177 и 249, 381, 767, 1055 атомов.

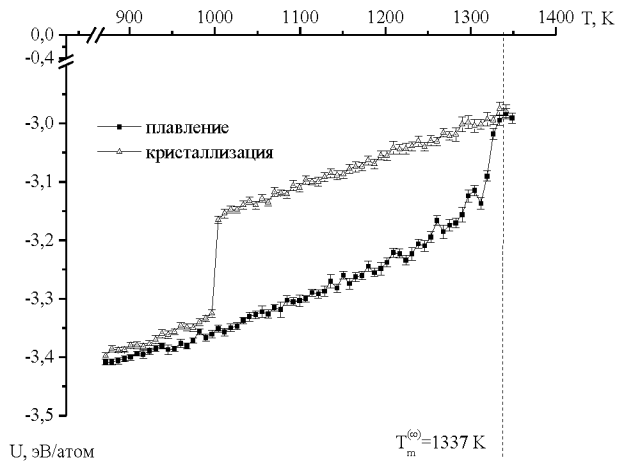


Рисунок 6. Гистерезис плавления – кристаллизации нанокластера  $Au_{1055}$ . Верхняя кривая соответствует процессу кристаллизации, нижняя – плавлению. На расчетные кривые нанесена абсолютная ошибка вычислений.

Далее приведены размерные зависимости температур плавления  $T_m(N^{1/3})$ , а также результаты комплексного исследования методами МК и МД (см. рис. 7, 8). Показано, что проведенные исследования, представляющие результаты двух альтернативных методов компьютерного моделирования (МК и МД), в целом хорошо согласуются с имеющимися к настоящему времени МД расчетами ряда других. Аналогичные исследования были проведены и для нанокластеров меди.

Как уже отмечено выше теплоёмкость нанокластера позволяет также идентифицировать фазовый переход, при этом особый интерес представляет ее размерная зависимость. Теплоёмкость нанокластера определяется фоновым спектром и вкладом поверхности. Уменьшение размера кластера должно приводить к низкочастотному обрезанию фононного спектра и, как следствие, к уменьшению среднеквадратичных смещений, что может привести к уменьшению теплоёмкости для кластеров по сравнению с массивным материалом. По-видимому, именно этот эффект наблюдается в области средних размеров (см. рис. 9).

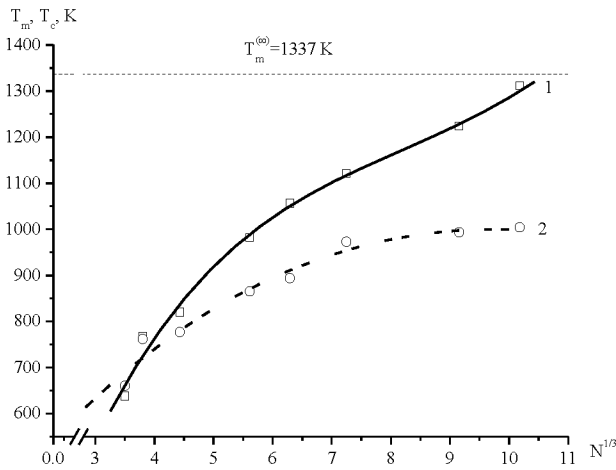


Рисунок 7. Размерные зависимости температуры плавления (кривая 1) и кристаллизации (кривая 2) для нанокластеров золота. Сплошные кривые – аппроксимация расчетных значений, пунктиром обозначена макроскопическая температура плавления.

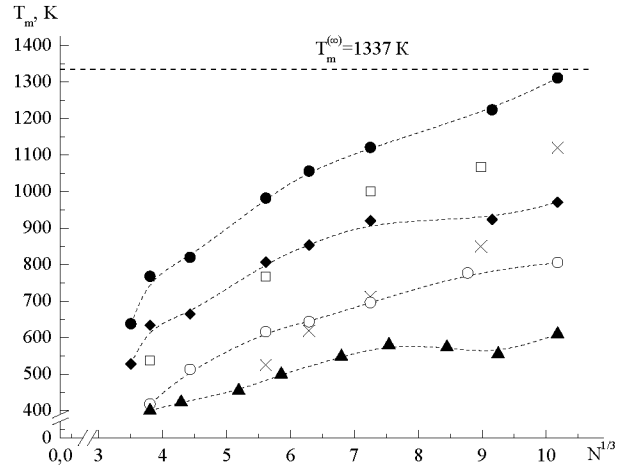


Рисунок 8. Размерные зависимости температур плавления, полученные для нанокластеров золота:  $\blacklozenge$  – метод МД [3],  $\bullet$  – метод МК,  $\blacktriangle$  – метод МД [6],  $\circ$  – метод МД, программа DL\_POLY [7],  $\times$  – МД результаты [8],  $\square$  – экспериментальные данные [9].

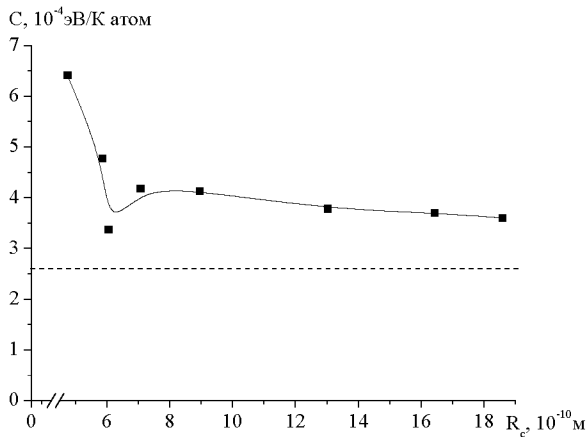


Рисунок 9. Размерная зависимость удельной теплоёмкости нанокластеров золота при температуре 500 К. Пунктиром показано экспериментальное значение. Сплошная кривая – аппроксимация расчетных значений.

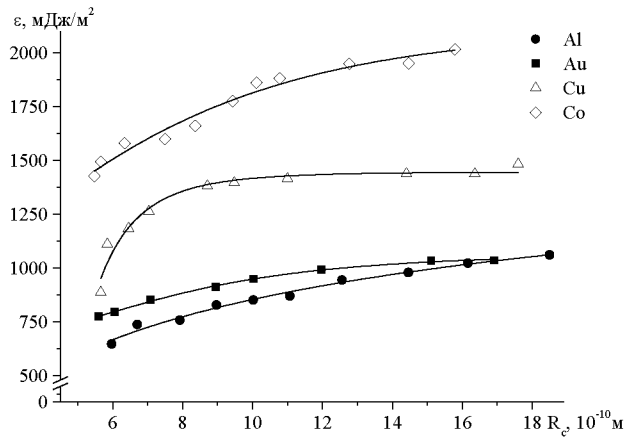


Рисунок 10. Размерная зависимость удельной избыточной поверхностной энергии для кластеров золота, меди, алюминия и кобальта при температуре  $T = 586$  К. Сплошная кривая – аппроксимация расчетных данных.

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. Для кластера, состоящего из  $N$  атомов, избыточная энергия  $\Psi$  может быть рассчитана по формуле

$$\Psi = U_c(N) - U_{tot}, \quad (3)$$

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). Конкретизация радиуса малого объекта 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. 10). 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  $\varepsilon(R)$ .

На рис. 11 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.

На рис. 12 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, слои ГЦК-структуры и слои ГПУ-структуры чередуются. 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.

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.

Завершается глава результатами исследования влияния дефектов (вакансий) на термодинамические и структурные характеристики на примере нанокластеров алюминия. Установлено, что при моделировании объемных и поверхностных дефектов (вакансий) в металлических наночастицах наблюдаются отклонения от значений температуры плавления и удельной избыточной поверхностной энергии, характерных для бездефектных наночастиц.

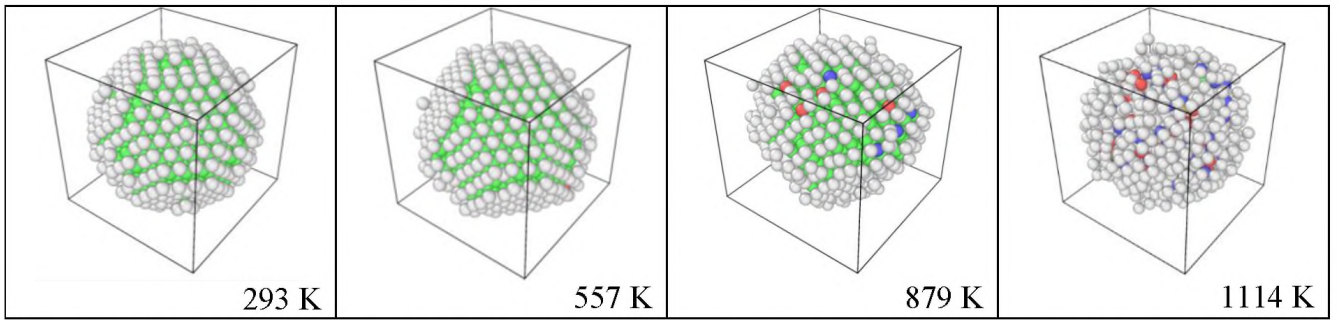


Рисунок 11. Структурная эволюция нанокластера  $Cu_{1157}$  в процессе нагревания: зелёные атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие атомы – ОЦК, оранжевые атомы – икосаэдрическая структура, белые атомы – структура не распознана).

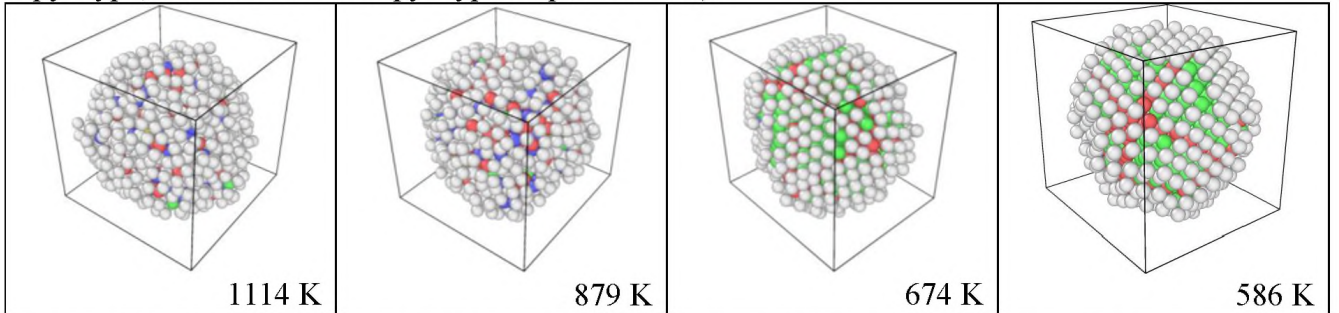


Рисунок 12. Структурная эволюция нанокластера  $Cu_{1157}$  в процессе охлаждения: зелёные атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие атомы – ОЦК, оранжевые атомы – икосаэдрическая структура, белые атомы – структура не распознана.

**В четвертой главе** излагается термодинамический подход к исследованию размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, теплоты плавления, удельной свободной поверхностной энергии наночастиц металлов.

Для изучения взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов 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, а также размерная зависимость температуры плавления

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

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 плотности и теплоты плавления в данном случае пренебрегаем. С использованием приближения, предложенного для температуры кристаллизации и достаточно хорошо описывающего экспериментальные данные в [10], и с учетом размерных



зависимостей поверхностного натяжения для твердой и жидкой фаз

$$T_c(r) = T_m(r) \left( 1 - v_s [\sigma_s(r) - \sigma_l(r)] / H_m^{(\infty)} \delta \right) \quad (6)$$

и соотношения (5) были рассчитаны размерные зависимости температуры кристаллизации наночастиц для олова и меди при условии наличия поверхностного слоя толщины  $\delta$  при предплавлении (см. рис. 13). В целях проверки подхода по оценке размерной зависимости температуры кристаллизации на основе соотношения (6) также использовалось соотношение

$$T_c(r) = T_m(r) - \Delta T(r), \quad (7)$$

где  $\Delta T(r)$  – размерная зависимость температуры переохлаждения («undercooling temperature»), которая определяется как  $\Delta T(r) = \Delta T(\infty) H(r) / H_m^{(\infty)}$ , при этом  $\Delta T(\infty) = 0, 2T_m(\infty)$ , а  $H(r)$  – функция, описывающая размерную зависимость теплоты плавления. Для анализа влияния параметра  $\delta$  на вид размерных зависимостей температуры кристаллизации для олова, алюминия и меди были построены пространственные зависимости вида  $T_c(r, \delta)$ . Установлено, что для наночастиц алюминия и олова профиль зависимости  $T_c(r, \delta)$  представляет собой своего рода трансляцию зависимости  $T_c(r)$ , в то время как для наночастиц меди характер зависимости  $T_c(r, \delta)$  более сложен. Данный эффект может быть связан с тем, что у меди выше макроскопическое значение температуры плавления, чем у олова и алюминия.

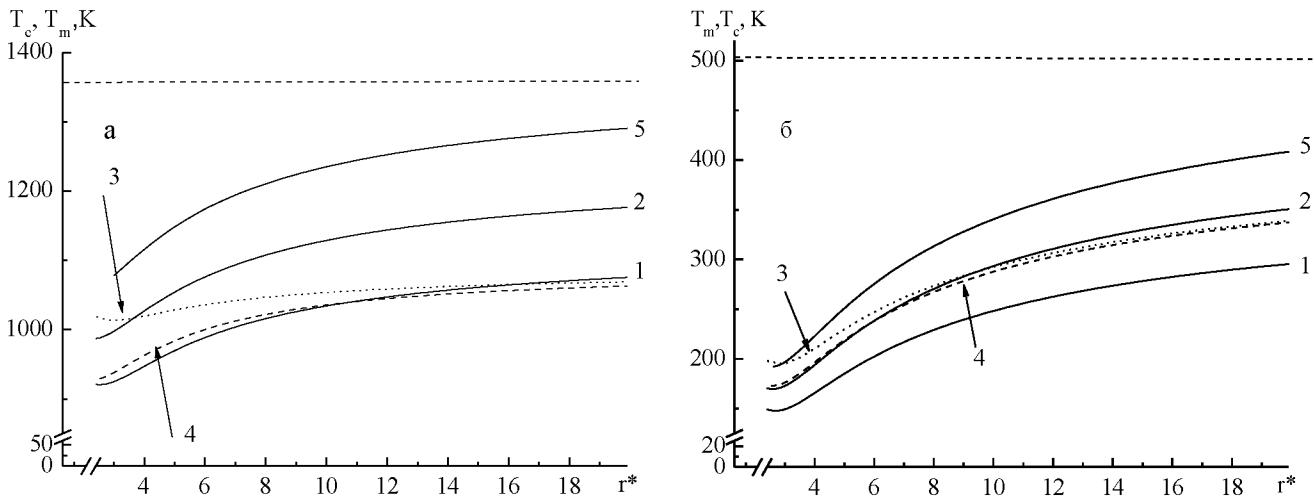


Рисунок 13. Размерные зависимости температуры кристаллизации меди (а) и олова (б)  $T_c(r^* = r/a)$ , полученные на основе приближения (6) (кривые 1, 2) и приближения (7) (кривые 3, 4). Поверхностный слой для рассматриваемых объектов составляет 1 и 2 нм соответственно, кривая 5 – размерная зависимость температуры плавления  $T_m(r^* = r/a)$ , найденная согласно (5). Здесь  $a$  – эффективный диаметр атома. Горизонтальной пунктирной линией обозначено макроскопическое значение температуры кристаллизации.

Нами было исследовано поведение размерной зависимости теплот плавления и кристаллизации наночастиц. Для нахождения величины молярной теплоты плавления использовалось очевидное соотношение:

$$H(r) = N_A \Delta U(r), \quad (8)$$

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. На рис. 14 в качестве примера представлены размерные зависимости приведенных молярных теплот плавления и кристаллизации для нанокластеров золота. Характерно, что полученная зависимость  $H(r)$ , равно как и зависимость  $T_m(r)$ , близка к линейной в координатах  $H(r) - 1/r - N^{-1/3}$ . Кроме того, 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 [11]:

$$H(r) = H^{(\infty)} [1 - t/r]^3. \quad (9)$$

Здесь параметр  $t$  по своему смыслу близок к величине скин-слоя  $\delta$ , авторы [11] подбирали его для совпадения с экспериментальными данными.

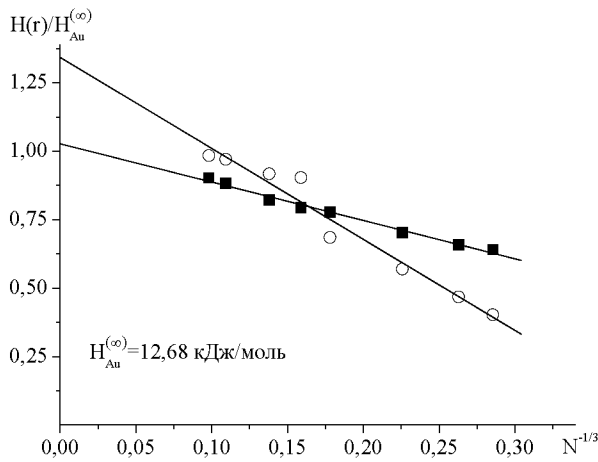


Рисунок 14. Размерная зависимость приведенных молярных теплот плавления (■) и кристаллизации (○) нанокластеров золота.

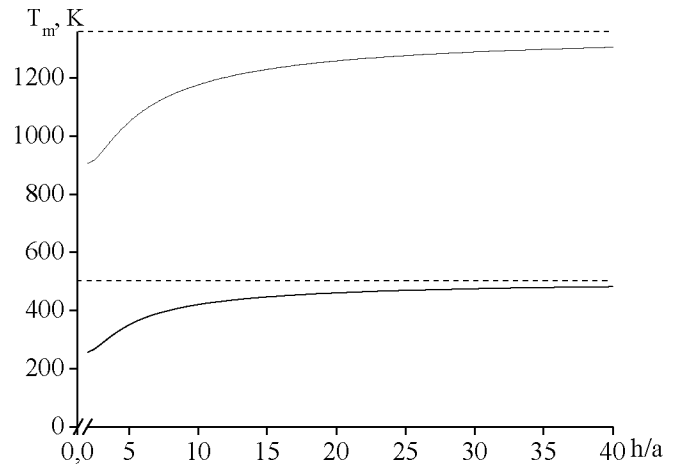


Рисунок 15. Размерные зависимости температур плавления пленок меди (верхняя кривая) и олова (нижняя кривая) на границе с тем же металлом при наличии скин-слоя толщиной  $\delta = 1$  нм. Пунктир – экспериментальное макроскопическое значение температуры плавления.

Была исследована размерная зависимость температуры плавления  $T_m$  наноразмерных по толщине свободных металлических пленок и металлических пленок на твердой подложке, включая другой тугоплавкий металл и углерод. В соответствии с полученными результатами увеличение температуры плавления с уменьшением толщины пленки  $h$  может наблюдаться для металлических пленок на углеродной подложке. На рис. 15, 16 представлены размерные зависимости температур плавления пленок меди и олова, с использованием приближения, предложенного в [12]:

$$\Delta T/T_m^{(\infty)} = [2(\sigma_s - \sigma_l) + \sigma_l \cos \theta_e (1 - \rho_s^{(\infty)}/\rho_l^{(\infty)})] (\rho_l^{(\infty)} H_m^{(\infty)} h)^{-1} \quad (10)$$

(здесь  $\theta_e$  – краевой угол смачивания), для двух случаев: 1) на твердой подложке, представленной тем же металлом, 2) на углеродной подложке. 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. Для системы, представленной металлической пленкой на поверхности другого металла, приведенная зависимость температуры плавления от толщины пленки является менее выраженной и соответствует уменьшению  $T_m$  с уменьшением  $h$  (см. рис. 17).

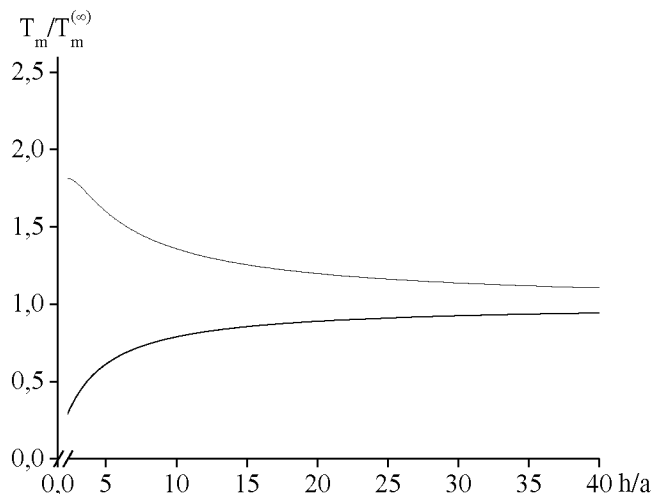


Рисунок 16. Приведенные размерные зависимости температур плавления меди (верхняя кривая) и олова (нижняя кривая) на углеродной подложке.

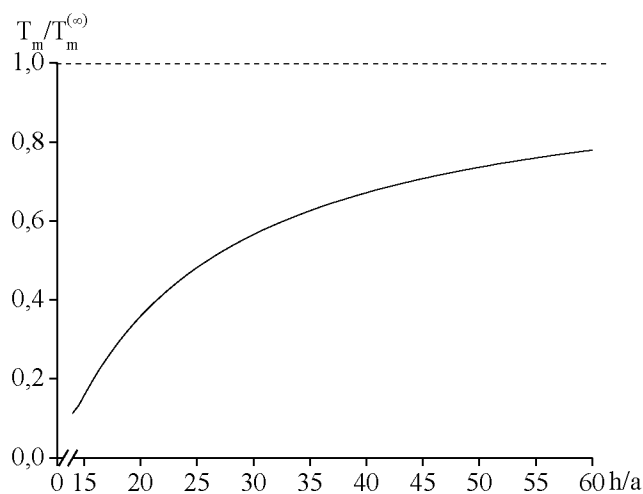


Рисунок 17. Приведенная размерная зависимость температуры плавления в системе олово-медь.

Отметим, что для корректного определения размерной зависимости температуры плавления пленок, с использованием соотношения (10), необходимо учитывать соответствующий размерный эффект для поверхностного натяжения пленки, аналогичный рассмотренному нами ранее размерному эффекту поверхностного натяжения и удельной теплоты плавления натяжения малых объектов.

## 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 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.

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.

**Основные положения диссертации опубликованы в изданиях, рекомендованных ВАК:**

1. Сдобняков, Н.Ю. Исследование удельной свободной поверхностной энергии нанокapель алюминия с использованием потенциала Шоммерса / Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – №6. – С. 1223-1228.
2. 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.
3. 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.
4. Sdobnyakov, N.Yu. Investigation of size dependence of surface tension and evaporation heat of metallic droplets using different pair potentials / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, D.A. Kulpin, D.N. Sokolov // Functional Materials. – 2011. – Т.18. – №1. – С. 101-106.
5. 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.
6. Сдобняков, Н.Ю. Исследование проблемы термодинамической устойчивости манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин, А.Н. Базулев и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13. – № 2. – С. 196-202.
7. Сдобняков, Н.Ю. О проблеме термодинамической устойчивости манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами металлов / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Е.А. Цветкова // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.25. – №7. – С. 29-34.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Сдобняков, Н.Ю. Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов,

- Н.В. Новожилов, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 337-344.
12. 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.
13. Samsonov, V.M. Size dependence of the melting temperature of metallic films: two possible scenarios / V.M. Samsonov, N.Yu.A.G. Sdobnyakov Bembel, D.N. Sokolov, N.V. Novozhilov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2013. – V. 5. – No 4. – P. 04005-1-04005-3.
14. Сдобняков, Н.Ю. О влиянии формы манжеты жидкости между двумя сферическими наночастицами на размерные зависимости термодинамических характеристик / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов, А.С. Антонов, А.Н. Базулев, Н.В. Новожилов // Нанотехника. – 2013. – № 2 (34). – С. 75-77.
15. Колосов, А.Ю. Моделирование процесса коаглюляции 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.
16. 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.
17. Самсонов, В.М. Комплексный подход к компьютерному моделированию плавления и кристаллизации нанокластеров золота / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель, Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, С.А. Васильев, О.В. Шакуло // Вестник национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». – 2013. – Т. 2. – № 4. – С. 448-451.
18. 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.
19. Сдобняков, Н.Ю. Математическая модель манжеты жидкости между двумя твердыми сферическими частицами одинакового радиуса / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, Е.М. Козлова, Т.М. Неверова, А.Ю. Колосов // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Прикладная математика». – 2014. – № 1. – С. 5-19.
20. Сдобняков, Н.Ю. О влиянии поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц алюминия при плавлении / Н.Ю. Сдобняков, Т.А. Ванюшева, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 2. – С. 60-68.
21. 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.

22. 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.

### Список цитируемой литературы:

1. Metropolis, N. Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, E. Teller, A.N. Teller // The Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – I. 6. – P. 1087-1092.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Сдобняков, Н.Ю. Влияние структуры и симметрии на термодинамические свойства наночастиц с «магическим» числом атомов / Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, А.П. Андрийчук и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 362-369.
7. 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.
8. Yu, X. Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // Physical Review B. – 1995 – V. 52. – I. 3. – P. 2102-2106.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.

Подписано в печать 24.03.2016. Формат 60 x 84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Усл.печ.л. 1,5. Тираж 100 экз. Заказ № 100.  
Тверской государственный университет,  
Редакционно-издательское управление  
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.  
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.