

На правах рукописи

Васильев Сергей Александрович

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫХ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В
НАНОЧАСТИЦАХ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ**

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь – 2021

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

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

Официальные оппоненты: **Гафнер Юрий Яковлевич**,
доктор физико-математических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова», заведующий кафедрой физики и информационных технологий

Боченков Владимир Евгеньевич,
кандидат физико-математических наук,
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
химический факультет, кафедра химической кинетики, ведущий научный сотрудник лаборатории химии низких температур

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук»

Защита состоится 10 декабря 2021 г. в ____ часов на заседании диссертационного совета 24.2.411.03 (Д 212.263.09) при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

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

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.411.03 (Д 212.263.09)

Е. В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования.

Среди металлических наночастиц наночастицам Au посвящено наибольшее число экспериментальных и теоретических исследований, а также работ, связанных с их атомистическим моделированием. Это касается, в частности, размерной зависимости температуры плавления, а также ряда явлений, непосредственно связанных с указанной размерной зависимостью, например, коалесценции наночастиц, спекания твердых наночастиц, смачивания в твердом состоянии на наномасштабах. Вместе с тем, закономерности и механизмы термоиндуцированных структурных превращений даже в наночастицах Au, т.е. в наиболее изученном паттерне металлических наночастиц, остаются не вполне ясными. Это касается, прежде всего, роли поверхностного плавления как возможного механизма плавления наночастиц, а также природа гистерезиса плавления-кристаллизации. На втором месте по числу публикаций – наночастицы Ag, с которыми также связан ряд нерешенных еще проблем и открытых вопросов. В частности, в то время как экспериментальные данные по температуре плавления наночастиц Au удовлетворительно согласуются как друг с другом, так и с молекулярно-динамическими (МД) результатами и теоретическими оценками, имеющиеся экспериментальные данные для Ag предсказывают аномально низкие значения температуры плавления по сравнению с имеющимися МД результатами и оценками с использованием формулы Томсона. Что же касается размерной зависимости температуры плавления наночастиц Cu, то ей посвящено гораздо меньше исследований, а экспериментальные данные являются единичными. Очевидно, это связано с большей склонностью к образованию оксида на поверхности Cu. Таким образом, систематическое исследование плавления наночастиц всех трех металлов подгруппы Cu – Au, Ag и Cu, предполагающее выявление как общих, так и специфических закономерностей, ранее не проводилось. В еще большей степени это касается закономерностей гистерезиса плавления-кристаллизации. Вместе с тем, закономерности и механизмы плавления и затвердевания наночастиц подгруппы Cu принципиально важны для развития научно обоснованных подходов к получению металлических наночастиц (нанопорошков) и их применению в ряде нанотехнологических процессов, включая порошковую металлургию и аддитивные технологии.

Степень разработанности темы исследования.

Размерная зависимость температуры плавления наночастиц различных металлов исследовалась ранее с использованием атомистического моделирования. Это, в частности, касается кандидатских диссертаций Ж.В. Головенько (2012, науч.рук. Ю.Я. Гафнер), Д.Н. Соколова (2016, науч. рук. Н.Ю. Сдобняков) и И.В. Талызина (2019, науч. рук. В.М. Самсонов). Однако в первой из указанных диссертационных работ моделировались лишь наночастицы, содержащие до 2000, а во второй – до 5000 атомов. Вместе с тем, механизмы структурных превращений, в том числе поверхностного

плавления, были изучены явно недостаточно. Кроме того, систематическое МД исследование термоиндуцированных структурных превращений в наночастица всех трех металлов подгруппы Cu ранее не проводилось.

Цель работы: выяснение закономерностей и механизмов плавления и кристаллизации наночастиц, анализ влияния их формы, начальной структуры и других факторов на плавление нанообъектов.

Основные задачи исследования:

1. МД моделирование плавления и кристаллизации металлических наночастиц с использованием двух принципиально разных типов потенциалов межатомного взаимодействия: метода погруженного атома и потенциала сильной связи.
2. Систематическое МД исследование плавления и кристаллизации наночастиц Au, Ag и Cu в условиях постепенного повышения и понижения температуры (циклов нагрева и охлаждения), а также плавления наночастиц в результате их релаксации (отжига) при фиксированных температурах.
3. Прогнозирование размерной зависимости температуры плавления металлических наночастиц с использованием термодинамической теории подобия, сравнительный анализ приведенных размерных зависимостей температуры плавления, построенных с использованием результатов МД моделирования наночастиц ГЦК, ОЦК и ГПУ металлов.
4. МД исследование механизмов плавления наночастиц, включая проверку адекватности существующих представлений о трех моделях плавления наночастиц (гомогенного плавления, жидкой оболочки, нуклеации жидкости и роста).
5. МД исследование возможности и условий образования ИК-изомеров в процессах плавления ГЦК-наночастиц (Au, Ag и Cu) и кристаллизации наночапель тех же металлов.
6. Сравнительный анализ МД закономерностей плавления наночастиц Au с ГЦК и ИК структурой.
7. МД моделирование плавления 1D-объектов (металлической нанопроволоки), сравнение с МД результатами для 0D-объектов (глобулярных наночастиц) того же радиуса.

Объекты исследования.

В качестве основного объекта исследования выступали мезоскопические глобулярные металлические наночастицы (0D-объекты) ГЦК-металлов подгруппы меди: Cu, Au и Ag. Кроме того, моделировались икосаэдрические наночастицы и нанопроволоки конечной и бесконечной длины (1D-объекты). Выбор объектов исследования обуславливается как перспективами их практического применения, так и наличием надежных параметризаций двух альтернативных типов многочастичных потенциалов: потенциала сильной связи (tight binding potential – TBP) и потенциалов, отвечающих методу погруженного атома и его модификаций (embedded atom method – EAM). Под мезоскопическими мы понимаем наночастицы, содержащие от 500 до нескольких сотен тысяч атомов.

Основным предметом исследования являлись размерные зависимости термодинамических характеристик наночастиц, а также закономерности и механизмы изменения структуры при их нагреве и охлаждении. Прежде всего, имеется в виду изменение локальной структуры вблизи температуры плавления.

Научная новизна.

В результате проведенных исследований были получены следующие новые результаты:

1. Впервые проведено систематическое МД исследование плавления и затвердевания наночастиц металлов подгруппы Cu, размером до 200000 атомов. МД результаты для наночастиц Au и Ag хорошо согласуются с калориметрическими экспериментальными данными для температуры плавления.

2. Впервые для повышения достоверности МД результатов в рамках единого комплексного исследования, плавление и затвердевание металлических наночастиц, а также изоморфные превращения моделировались с использованием двух принципиально разных типов многочастичных потенциалов: потенциала сильной связи и потенциалов, отвечающих методу погруженного атома.

3. Впервые размерные зависимости температуры плавления наночастиц различных по структуре металлов, включая ГЦК-металлы, проанализированы с позиций термодинамической теории подобия. С этой целью зависимости приведенной (безразмерной) температуры плавления от обратного приведенного диаметра наночастиц построены как с использованием формулы Томсона и экспериментальных значений межфазного натяжения, так и наших МД результатов. На основе анализа приведенных размерных зависимостей температуры плавления установлено, что наночастицы плотноупакованных металлов (ГЦК и ГПУ) образуют группу подобия.

4. Установлено, что поверхностное плавление и другие механизмы непрерывного плавления наблюдаются при нагревании наночастиц любого размера, в том числе наночастиц размера меньше 7 нм (число атомов меньше $N < 10000$) вопреки имеющимся некоторым теоретическим моделям, предсказывающим существование характерного критического радиуса $r_{0c} \approx 3,5$ нм, ниже которого поверхностное плавление не должно иметь места.

5. Обнаружено, что при охлаждении наночапель Au, Ag и Cu с определенной вероятностью могут образовываться не только ГЦК-нанокристаллы, но и икосаэдрические (ИК) изомеры.

6. Проведено сравнительное МД исследование плавления ГЦК-нанокристаллов и ИК-изомеров того же размера, которое не выявило принципиальных различий в поведении размерных зависимостей температуры плавления.

7. Проведено сравнительное МД исследование плавления глобулярных наночастиц и нанопроволок того же радиуса. Установлено, что при повышении температуры имеет место потеря стабильности металлической

нанопроволоки, отвечающая переходу к глобулярной частице с последующей возможной рекристаллизацией.

Теоретическая и практическая значимость работы. МД результаты по структурным превращениям в наночастицах могут быть использованы как для разработки соответствующих теоретических моделей, так и для предварительного планирования экспериментальных исследований, а также получения и последующего применения металлических наночастиц в порошковой металлургии, аддитивных технологиях и других технологических процессах с использованием наночастиц.

Методология и методы исследования, достоверность результатов. Основным методом исследования являлось атомистическое молекулярно-динамическое моделирование. Достоверность МД результатов обеспечивалась применением двух различных компьютерных программ, одна из которых, условно названная CSEG, разрабатывалась в Тверском госуниверситете, а другая – LAMMPS – в известной национальной лаборатории США (Sandia National Laboratories). Кроме того, нами использовались два различных силовых поля, отвечающие ТВР и ЕАМ, а также различные параметризации этих потенциалов. Основные результаты, полученные с использованием обоих альтернативных многочастичных потенциалов, удовлетворительно согласуются друг с другом. Помимо атомистического моделирования поставленные задачи исследования решались с использованием термодинамического моделирования, включая распространение термодинамической теории подобия на малые объекты.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Плавление и затвердевание наночастиц подгруппы Cu характеризуется общими закономерностями и механизмами. Результаты МД моделирования структурных превращений в наночастицах с использованием потенциала сильной связи и метода погруженного атома хорошо согласуются друг с другом. Плавление металлических наночастиц размером от 1 нм происходит в две стадии: непрерывное (поверхностное) плавление и последующее скачкообразное плавление ядра частицы.
2. Приведенная температура плавления металлических наночастиц, т.е. ее отношение к температуре плавления объемной фазы, является универсальной функцией приведенного радиуса наночастиц. В одну группу подобия входят не только наночастицы металлов подгруппы Cu, но и других металлов, характеризующихся плотноупакованной кристаллической структурой объемной фазы (ГЦК и ГПУ).
3. Переход от глобулярных наночастиц к нанопроволоке того же радиуса не сводится к изменению вида размерной зависимости температуры плавления: в соответствии с полученными МД результатами при повышении температуры имеет место потеря стабильности металлической нанопроволоки, отвечающая переходу к глобулярной частице с последующей возможной рекристаллизацией.

Основное содержание работы опубликовано в 17 статьях в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах данных WoS и Scopus.

Личный вклад автора. Основные результаты диссертационной работы получены лично автором и опубликованы в соавторстве с научным руководителем и к.ф.-м.н. И.В. Талызиным. Постановка задач и выбор методик расчета осуществлялись совместно с научным руководителем. Автором лично проведены все молекулярно-динамические расчеты с использованием ТВР. Расчеты с использованием программы LAMMPS осуществлялись с участием к.ф.-м.н. И.В. Талызина.

Благодарности. Автор выражает признательность своему научному руководителю В.М. Самсонову, а также И.В. Талызину, с участием которого был выполнен ряд исследований по теме диссертации, и В.В. Пуйтову, разработавшему компьютерную программу для генерации изомеров металлических наночастиц. Автор также выражает признательность Н.Ю. Сдобнякову и П.В. Комарову за дискуссию.

Апробация работы. Исследования по теме диссертационной работы выполнялись в рамках госзаданий № 0817-2020-0007 и № 3.5506.2017/БЧ, а также проектов РФФИ (№ 18-03-00132 и № 18-33-00985). Основные результаты и выводы представлялись и докладывались на следующих международных конференциях: Международный междисциплинарный симпозиум “Физика поверхностных явлений межфазных границ и фазовые переходы” (Нальчик–Ростов-на-Дону–Грозный–пос. Южный, 2015), VI Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” (Тверь, 2016), XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia «RTAC-2016» (St. Petersburg, Russia, 2016), VIII International Conference on Material Technologies and Modeling MMT-2016 (Ariel, Israel, 2016), DIMAT 2017 - International Conference on Diffusion in Materials (Haifa, Israel, 2017), 3-я Международная научно-практическая конференция “Физика и технология наноматериалов и структур” (Курск, 2017), IX Международная научно-техническая конференция “Микро- и нанотехнологии в электронике” (Нальчик, 2017), 20-й Международный симпозиум “Упорядочение в минералах и сплавах” ОМА-20 (Ростов-на-Дону – пос. Южный, 2017), VIII Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” (Тверь, 2018), 21-й Международный междисциплинарный симпозиум “Упорядочение в минералах и сплавах”. ОМА-21, (Ростов-на-Дону – пос. Шепси, 2018), IX Международная научная конференция “Химическая термодинамика и кинетика” (Тверь, 2019), 22 Международный междисциплинарный симпозиум "Упорядочение в минералах и сплавах". ОМА-22 (Ростов-на-Дону – пос. Шепси, 2019), XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia «RCCT-2019» (St. Petersburg, Russia, 2019).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы. Работа содержит

110 страниц основного текста, 31 рисунок, 8 таблиц, список литературы из 124 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы основные задачи исследования, отмечена научная новизна полученных результатов.

В **первой главе** «Термоиндуцированные структурные превращения в металлических наночастицах» рассмотрены основные экспериментальные и теоретические результаты, а также результаты компьютерного моделирования, связанные с размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации, а также с полиморфизмом в наночастицах. Сделан вывод о том, что применительно к наночастицам более корректным является применение терминов «изомеры» и «изоморфные превращения». В завершающей части главы на основе проведенного анализа имеющихся публикаций сделаны выводы и поставлены конкретные задачи исследования.

Во **второй главе** «Подходы к атомистическому моделированию наночастиц» излагаются теоретические основы метода молекулярной динамики и обсуждаются многочастичные потенциалы межатомного взаимодействия, используемые затем при моделировании металлических систем. Кроме того, обсуждается проблема выбора параметризации для осуществления моделирования на примере сравнения двух альтернативных потенциалов ТВР и ЕАМ.

Особое внимание уделено методологии определения и интерпретации данных по локальной структуре наночастиц. Рассмотрены ключевые отличия икосаэдрических нанокластеров от ГЦК и ГПУ нанокластеров.

В **третьей главе** «Гистерезис плавления кристаллизации в металлических наночастицах подгруппы меди» представлены результаты атомистического и термодинамического моделирования наночастиц металлов подгруппы меди, а также сравнение полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными других авторов, и с результатами для наночастиц другого ГЦК-металла – Ni, поскольку они достаточно детально изучались в МД экспериментах других авторов. Основное внимание уделено выяснению механизмов плавления, в частности роли поверхностного плавления. С использованием введенного в работе параметра «степень кристалличности x_{cryst} » подтверждена особая роль поверхностного плавления в поведении частицы при температурах, близких к температуре плавления наночастиц T_m . На рис. 1 представлены температурные зависимости x_{cryst} для наночастиц Au и Ag, из которых видно, что характер изменения структуры при плавлении не зависит от размера частицы. На рис. 2 представлены температурные зависимости x_{cryst} для наночастиц различных металлов и Si, которые также свидетельствуют об общих закономерностях плавления для наночастиц металлов, т.е. о наличии

эффекта поверхностного плавления и о его отсутствии в полупроводниковых наночастицах Si.

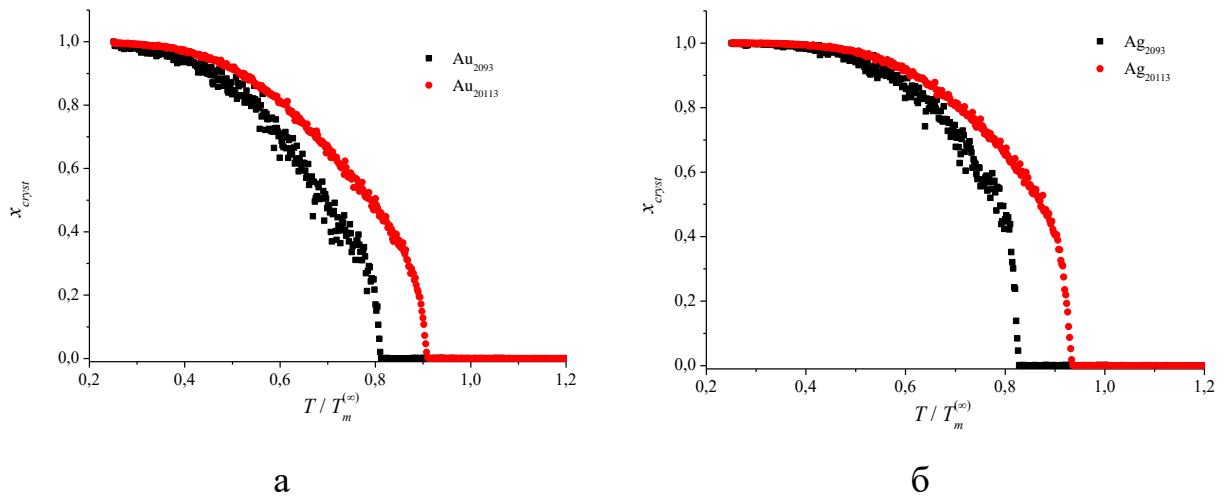


Рис. 1. Температурные зависимости степени кристалличности x_{cryst} для наночастиц золота (а) и серебра (б).

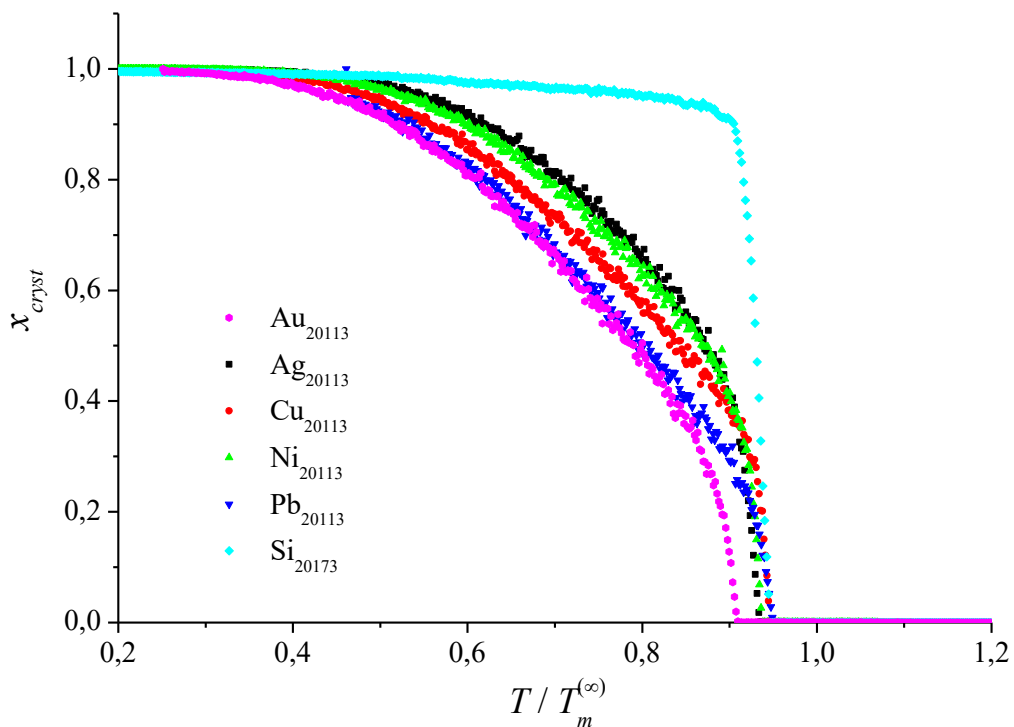


Рис. 2. Температурные зависимости степени кристалличности x_{cryst} для наночастиц различных металлов и кремния.

Полученные результаты опровергают сделанные в [1-3] заключения об отсутствии поверхностного плавления в наночастицах диаметром меньше 7 нм. Вместе с тем на качественном уровне, эффект поверхностного плавления в нанокластерах Au размером порядка 2 нм подтверждается недавними экспериментальными данными [4].

На представленных выше рис. 1 и 2 хорошо видно, что с повышением температуры степень кристалличности плавно убывает, но непосредственно перед плавлением испытывает резкий скачок от $x_{cryst} \approx 0,3$ до 0. Авторы работы [5] полагают, что плавление наночастицы завершается при определенной температуре T_m после постепенного уменьшения ее кристаллического ядра до некоторого критического радиуса r_m . Дальнейшее плавление этого ядра осуществляется уже без повышения температуры, но требует некоторого времени. Из рис. 3 хорошо видно, что при достижении температур меньших или равных 1050 К частица Au, содержащая 20113 атомов, в значительной степени теряет кристаллическое упорядочение атомов, однако сохраняет твердое ядро, т.е. частица в целом остается стабильной. При нагреве до температур $T > 1070$ К наблюдается переход в жидкую фазу с полным разрушением кристаллической решетки. При нагреве же до 1060 К и последующей релаксации при данной температуре имеет место иное поведение частицы. Несмотря на тот факт, что частица не перешла в жидкое состояние в процессе нагрева, она все равно плавится при последующей релаксации, при этом достаточно резко. Соответственно, можно сделать вывод о том, что именно при этой температуре наночастица золота, содержащая 20113 атомов, уменьшает свое кристаллическое ядро ниже критического размера r_m , что приводит к плавлению частицы даже без подвода тепла.

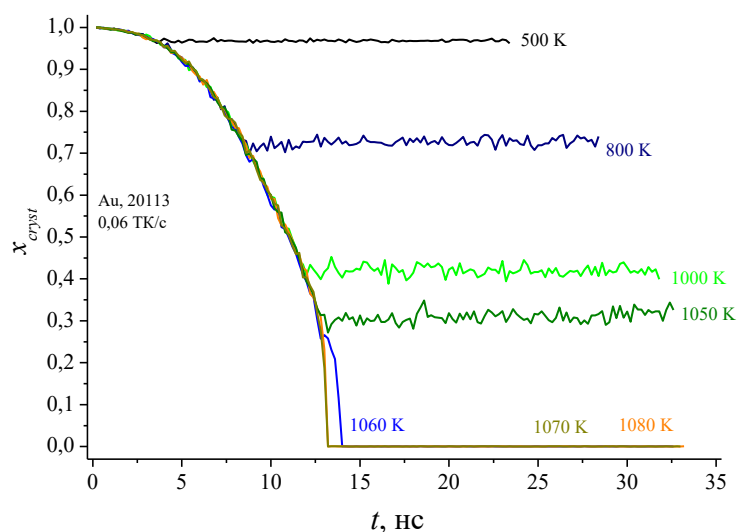


Рис. 3. Кинетические зависимости степени кристалличности для наночастиц Au₂₀₁₁₃ в процессе их нагрева до заданной температуры со скоростью 0,06 ТК/с и дальнейшего отжига при этой температуре в течение 20 нс.

На рис. 4 представлена размерная зависимость температуры плавления наночастиц Au. Видно, что МД результаты, полученные с использованием двух альтернативных силовых полей, хорошо согласуются друг с другом и с калориметрическими экспериментальными данными [6],

которые мы считаем наиболее надежными, а также с результатами рентгеноструктурного анализа [7], относящимися к наночастицам диаметром $D > 3$ нм ($D^{-1} < 0,33$ нм $^{-1}$). Экспериментальные данные [8], полученные по изменению формы наночастиц относятся, скорее к температуре начала плавления (предплавления) и, соответственно, являются, по нашему мнению, заниженными, если они интерпретируются как T_m .

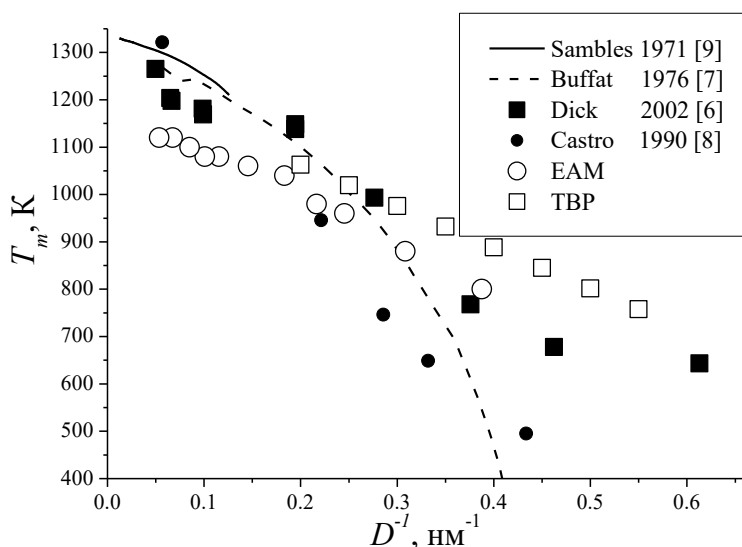


Рис. 4. Размерные зависимости температуры плавления наночастиц Au: полученные нами с использованием ТВР и ЕАМ потенциалов МД результаты и данные экспериментальных работ [6-9].

МД результаты для наночастиц Ag, полученные с использованием разных типов потенциала межатомного взаимодействия и представленные на рис. 5 также хорошо согласуются друг с другом. Результаты экстраполяции МД результатов на $D^{-1} < 0,066$ нм $^{-1}$ ($D \geq 15$ нм) хорошо согласуются и с калориметрическими экспериментальными данными [10]. Остальные экспериментальные данные, полученные по изменению формы наночастиц, являются, по нашему мнению, заниженными.

Следуя диссертации И.В. Талызина [13], при МД моделировании плавления наночастиц использовались два подхода: регистрация температуры плавления в условиях гистерезиса плавления-кристаллизации (динамический вариант) и нахождение T_m путем релаксации наночастиц при фиксированных температурах (квазистатический вариант). В последнем случае состояние отрелаксированных частиц можно рассматривать как равновесные, т.е. второй подход представляется нам более надежным, и именно он использовался для получения МД результатов, представленных на рис. 4 и 5. Однако для изучения структурных превращений в металлических наночастицах применялся динамический вариант исследований, поскольку для реализации термоиндуцированных структурных превращений необходимо осуществить циклы нагрева и охлаждения наночастиц.

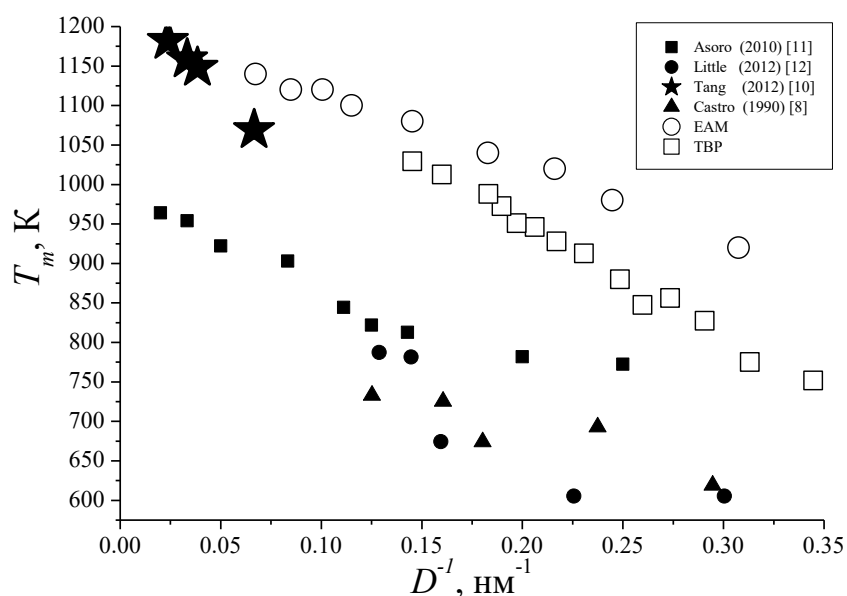


Рис. 5. Размерная зависимость температуры плавления наночастиц Ag: полученные нами с использованием ТВР и ЕАМ потенциалов МД результаты и данные экспериментальных работ [8, 10-12].

В таблице 1 представлены результаты расчетов определяющего критерия термодинамического подобия $z = p_c M / \rho_c R T_c$, рассчитанные по экспериментальным данным для критической температуры T_c , критического давления p_c и критической плотности ρ_c , взятым из работы В.Е. Фортова и др. [14] (R – универсальная газовая постоянная, M – масса моля). Видно, что для всех представленных здесь металлов значения z практически совпадают, т.е. отвечают интервалу от 0,28 до 0,29. Соответственно – все эти металлы следует отнести к одной группе подобия. Однако подобие объемных металлов еще не свидетельствует в полной мере о подобии свойств наночастиц.

Таблица 1.

Расчет определяющего критерия термодинамического подобия.

Металл	Структура	$\rho_c, 10^3 \text{ кг/м}^3$	$T_c, \text{ К}$	$p_c, 10^6 \text{ Па}$	$M, 10^{-3} \text{ кг/моль}$	z
Au	ГЦК	5,68	8970	610	197,0	0,28
Ag	ГЦК	2,93	7010	450	107,9	0,29
Cu	ГЦК	2,39	8390	746	63,6	0,29
Ni	ГЦК	2,19	10330	912	58,7	0,29
Pt	ГЦК	5,02	14330	870	195,1	0,28
Pd	ГЦК	3,2	10760	764	106,4	0,28
Mo	ОЦК	3,18	16140	1263	95,9	0,28
Ti	ГПУ, $t^0 < 882^\circ\text{C}$ ОЦК, $t^0 > 882^\circ\text{C}$	1,31	11790	763	47,9	0,28

Соответственно, с использованием МД результатов для наночастиц Au, Ag, Cu, Ni и Mo, была проанализирована степень универсальности зависимости приведенной температуры $T_m^{(r)} = T_m/T_m^{(\infty)}$ от обратного приведенного диаметра $D^{*-1} = (D/d)^{-1}$, где d – эффективный атомный диаметр. Из рис. 6 видно, что представленные в безразмерном виде МД результаты по размерной зависимости температуры плавления наночастиц различных металлов достаточно хорошо согласуются друг с другом.

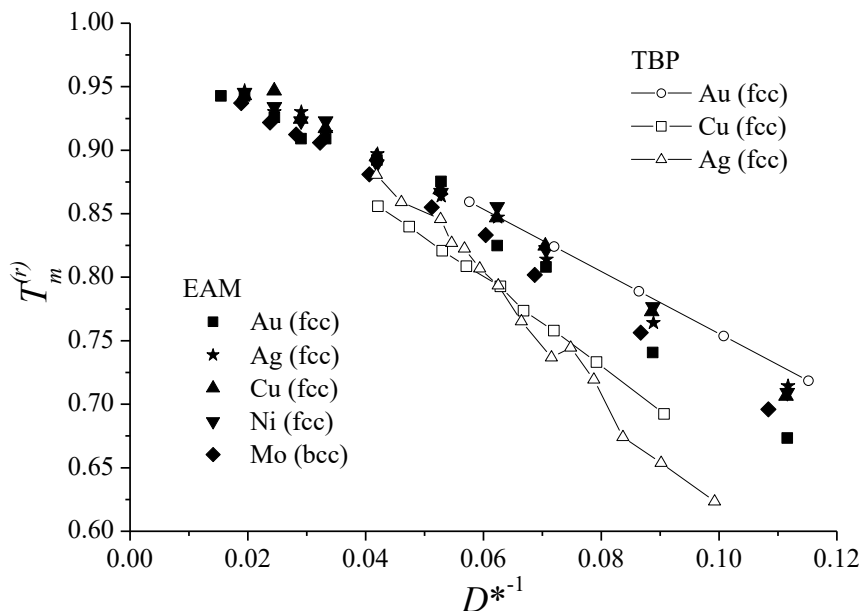


Рис. 6. Приведенные размерные зависимости $T_m^{(r)}$ от D^{*-1} для различных металлов, полученные с использованием ТВР и ЕАМ потенциалов.

В четвертой главе «Полиморфизм и другие факторы, влияющие на плавление наночастиц» рассматривается влияние исходной структуры и начальной формы на температуру плавления наночастиц. Достаточно очевидно, что далеко не все наночастицы можно рассматривать как сферические. Как правило, корректнее вести речь о глобулярной форме. В частности, это относится к наночастицам икосаэдрической (ИК) формы. В некоторых классификациях нанокластеров объекты икосаэдрической формы выделяются в отдельную категорию, а иногда считаются наиболее характерными для наночастиц, состоящих из нескольких тысяч атомов металлов. Структура ИК частиц также отличается от ГЦК. Однако проведенные нами МД исследование размерной зависимости температуры плавления не выявило различий в температурах плавления икосаэдрических и сферических ГЦК нанокластеров, содержащих одинаковое число атомов, что объясняется «сглаживанием» формы ИК наночастицы в результате поверхностного предплавления. На рис. 7 представлены примеры начальных конфигураций ГЦК и ИК наночастиц.

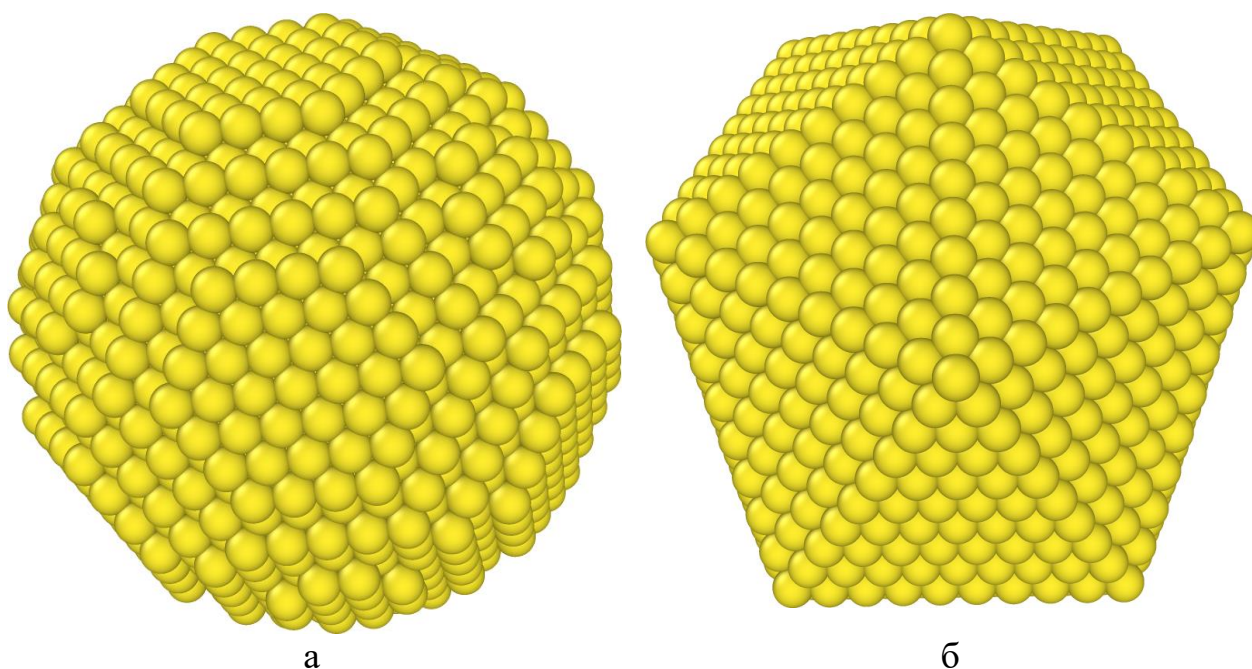


Рис. 7. Начальные конфигурации наночастиц Au различной формы:

а – глобулярная ГЦК наночастица, содержащая 3043 атома, б – ИК наночастица, содержащая 2869 атомов.

В диссертации также моделировалось плавление нанопроволоки Au, Ag и Cu различного радиуса, т.е. модельных 1D объектов. В одном из двух вариантов МД экспериментов исходное состояние отвечало цилиндрическим нанонитям бесконечной длины. Бесконечность одного из измерений в МД экспериментах обеспечивалась с помощью периодических граничных условий. В Таблице 2 представлены данные для наночастиц Au радиуса $r^* = r_0/a$, равного 5 (a – параметр кристаллической ГЦК-решетки). Из таблицы 2 видно, что для нанопроволоки температура плавления несколько превышает сферических наночастиц.

Таблица 2

Температуры плавления объектов Au различной размерности

Размерность	r^*	T_m , К
0D	5	960
1D	5	1000
3D	∞	1336

Однако необходимо отметить, что применение термина «плавление» для нанопроволок не вполне корректно, и соответственно, сводить переход от 0D к 1D объектам лишь к некоторому изменению вида размерной зависимости, как это делается в некоторых имеющихся публикациях, также некорректно. Корректнее вести речь о потере стабильности формы и исходной структуре при некоторой определенной температуре. Действительно, МД результаты свидетельствуют о некоторой характерной температуре разрыва нанопроволоки. Важно отметить, что до разрыва

выраженного нарушения кристаллической структуры не наблюдается, т.е. температура разрыва ниже температуры плавления соответствующей структуры. Однако после разрушения начальной структуры система достаточно быстро переходит в жидкое состояние. В связи с этим указанную температуру можно интерпретировать как температуру плавления, хотя разрыв нанопроволоки более сложным явлением, которое требует дополнительного изучения, выходящего за рамки данной диссертации. Второй вариант выбора исходного объекта исследований отвечает нанопроволоке конечной длины. В этом случае потеря стабильности формы отвечает скручиванию нанопроволоки и образованию структуры в виде «узлов и отростков». Примеры представлены на Рис. 8.

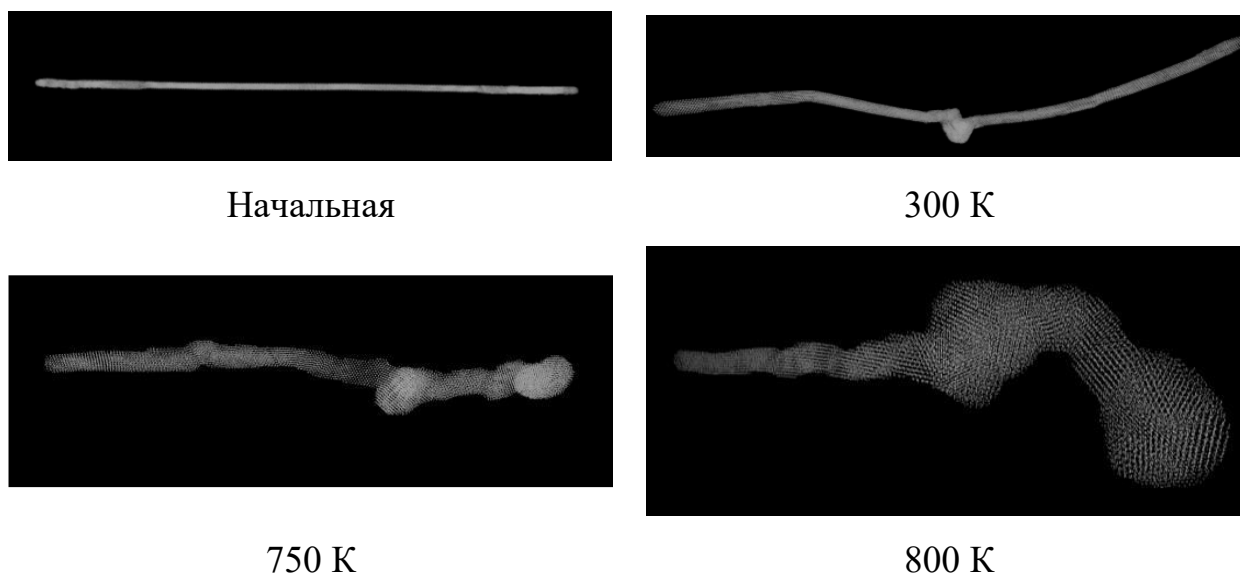


Рис. 8. Структуры в виде «узлов и отростками» для нанопроволоки Ag ($r^* = 7$, длина 125 параметров решетки).

В качестве еще одного дополнительного фактора, осложняющего процессы плавления и кристаллизации наночастиц можно рассматривать их изоморфизм, т.е. появление в наночастицах металлов подгруппы меди, т.е. ГЦК металлов без полиморфизма в объемной фазе, локальных элементов не только ГПУ и ОЦК, но и ИК и других структур, не рассматриваемых в классической кристаллографии. Вместе с тем, следуя А.И. Русанову [15] применительно к наночастицам корректнее вести речь об изоморфных модификациях (изомерах), поскольку при одной и той же температуре с определенной вероятностью могут наблюдаться различные изомеры металлических наночастиц. В данной работе с использованием обоих отмеченных выше силовых полей мы наблюдали образование ИК изомеров при затвердевании наночастиц ГЦК металлов. Преимущественно эффект образования ИК изомеров наблюдался для наночастиц металлов подгруппы меди, содержащих не более 1000 атомов.

Основные результаты и выводы:

1. В МД экспериментах последовательные циклы нагрева и охлаждения наночастиц металлов подгруппы Cu, т.е. Au, Ag и Cu, демонстрируют гистерезис плавления-кристаллизации, что согласуется как с теоретическими предсказаниями, так и с имеющимися экспериментальными данными.
2. Для повышения достоверности МД результатов плавления и кристаллизации наночастицы Au, Ag и Cu моделировались с использованием двух принципиально разных силовых полей, отвечающих потенциалу сильной связи и методу погруженного атома. Установлено, что МД-результаты, полученные с использованием различных потенциалов межатомного взаимодействия, хорошо согласуются друг с другом.
3. В МД-экспериментах поверхностное плавление (предплавление) наблюдалось в наночастицах Au, Ag и Cu размером от 1 нм. Таким образом, не подтверждаются некоторые теоретические предсказания и МД-результаты других авторов, свидетельствующие о том, что при радиусах наночастиц, меньших 7 нм (число атомов меньше 10000) поверхностное плавление не наблюдается.
4. Установлено, что поверхностное плавление начинается при температуре, приблизительно равной температуре Таммана $T_T = 0,5T_m$.
5. Плавление наночастиц подгруппы Cu размером от 1 нм происходит в две стадии: 1) непрерывное плавление, отвечающее постоянному уменьшению степени кристалличности; 2) скачкообразное уменьшение степени кристалличности до нуля.
6. С использованием термодинамического и атомистического моделирования, а также имеющихся экспериментальных данных установлено, что для наночастиц плотноупакованных металлов (ГЦК и ГПУ) приведенная температура плавления является универсальной функцией обратного приведенного диаметра наночастиц.
7. В соответствии с полученными МД-результатами, размерные зависимости температуры плавления сферических наночастиц Au с ГЦК структурой и ИК-наночастиц Au практически совпадают.
8. В МД-экспериментах установлено, что переход от 0D-объектов (сферических наночастиц) к 1D-объектам (нанопроволокам конечной длины и того же радиуса) не сводится к изменению вида размерной зависимости температуры плавления: нагрев нанопроволоки приводит к потере стабильности ее формы (переходу в глобулярную наночастицу), с последующей возможной рекристаллизацией.
9. Установлено, что при затвердевании нанок капель ГЦК-металлов помимо ГЦК нанокристаллов могут образовываться наночастицы с ИК структурой.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

Статьи в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus

1. **Самсонов, В.М.** Сравнительное молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации нанокластеров никеля и золота / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, О.В. Шакуло, С.А. Васильев // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – № 4. – С. 641-647.
2. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое исследование размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, А.Г. Бембель, Т.Е. Самсонов, В.Л. Скопич // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – Вып. 12. – С. 2289-2292.
3. **Самсонов, В.М.** О размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, С.А. Васильев, Д.Н. Соколов // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – № 5. – С. 547-550.
4. **Самсонов, В.М.** Размерная зависимость температуры плавления металлических нанокластеров с позиций термодинамического подобия / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, А.Г. Бембель // Физика металлов и металловедение. – 2016. – Т. 117. – Вып. 8. – С. 775-781.
5. **Самсонов, В.М.** О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, Ю.А. Рыжков // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – Т. 103. – Вып. 2. – С. 100-105.
6. **Самсонов, В.М.** Нахождение магических чисел для нанокластеров серебра и меди методом молекулярной динамики / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, М.В. Самсонов, А.Г. Бембель, А.В. Белоцерковский, Д.И. Рыбаков // Журнал структурной химии. – 2017. – Т. 58. – № 7. – С. 1415-1420.
7. **Samsonov, V.M.** Solid-state wetting at the nanoscale: molecular dynamics and surface diffusion approach / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, I.V. Popov, S.A. Vasilyev, I.V. Talyzin // Surface Innovations. – 2017. – V. 5. – I. 3. – P. 161-169.
8. **Самсонов, В.М.** Сравнительный анализ размерной зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц серебра: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, И.В. Талызин, В.В. Кулагин, С.А. Васильев, А.Г. Бембель, А.Ю. Картошкин, Д.Н. Соколов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – №12. – С.65-69.
9. **Sdobnyakov, N.Yu.** Size dependence of the entropies of melting and crystallisation of metal nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, A.D. Veselov, P.M. Ershov, D.N. Sokolov, V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, V.S. Myasnichenko // Computational Materials Science. – 2018. – V. 153. – P. 153-158.
10. **Samsonov, V.M.** Molecular dynamics and thermodynamic simulations of segregation phenomena in binary metal nanoparticles / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, A.Yu Kartoshkin., S.A. Vasilyev, I.V. Talyzin // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2018. – V. 133. – I. 2. – P. 1207-1217.

11. **Васильев, С.А.** Молекулярно-динамическое моделирование плавления бинарной металлической нанопроволоки / С.А. Васильев, А.Ю. Картошкин, М.В. Самсонов, Е.В. Дьякова // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – С. 431-435.
12. **Талызин, И.В.** О фазовой диаграмме наносплава Au-Si: молекулярно-динамическое и термодинамическое моделирование / И.В. Талызин, А.Ю. Картошкин, С.А. Васильев, М.В. Самсонов, В.М. Самсонов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – С. 364-373.
13. **Samsonov, V.M.** Surface segregation in binary Cu–Ni and Au–Co nanoalloys and the core–shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu Kartoshkin., S.A. Vasilyev // Applied Nanoscience. – 2019. –V. 9. – I. 1. – P.119-133.
14. **Samsonov, V.M.** Size dependence of the melting temperature and mechanisms of the coalescence/sintering on the nanoscale / V.M. Samsonov, M.I. Alymov, I.V. Talyzin, S.A. Vasilyev // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1352. – No. 1. – P. 012044.
15. **Samsonov, V.M.** Melting temperature and binding energy of metal nanoparticles: size dependences, interrelation between them, and some correlations with structural stability of nanoclusters / V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, K.K. Nebyvalova, I.V. Talyzin, N.Y.Sdobnyakov, D.N. Sokolov, M.I. Alymov // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. –V.22. – I. 8. –Art. № 247.–15 p.

Статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК:

1. **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.
2. **Самсонов, В.М.** Комплексное применение атомистического и термодинамического моделирования к исследованию размерной зависимости температуры плавления металлических наночастиц / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, А.Ю. Картошкин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2017. – Вып. 9. – С. 411-421.

Цитируемая литература

- [1] **Chernyshev, A.P.** Effect of nanoparticle size on the onset temperature of surface melting / A.P. Chernyshev // *Materials letters*. – 2009. – V. 63. – I. 17. – P. 1525-1527.
- [2] **Alarifi, H.A.** Determination of Complete Melting and Surface Premelting Points of Silver Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulation / H.A. Alarifi, M. Atiş, C. Özdoğan, A. Hu, M. Yavuz, Y. Zhou // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – I. 23. – P. 12289-12298.
- [3] **Liang, T.** Size-dependent melting modes and behaviours of Ag nanoparticles: a molecular dynamics study / T. Liang, D. Zhou, Zh. Wu, P. Shi // 2017. – V 28. – № 27. – P. 485704.
- [4] **Foster, D.M.** Atomic-resolution imaging of surface and core melting in individual size-selected Au nanoclusters on carbon / D.M. Foster, Th. Pavloudis, J. Kioseoglou, R.E. Palmer // *Nature Communications*. – 2019. – V. 10. – Art. № 2583. – 8 p.
- [5] **Kofman, R.** Melting of clusters approaching 0D / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereach, A. Stella // *Eur. Phys. J. D*. – 1999. – V. 9. – P. 441-444.
- [6] **Dick, K.** Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles / K. Dick, T. Dhanasekaran, Zh. Zhang, D. Meisel // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124. – №. 10. – P. 2312-2317.
- [7] **Buffat, P.** Size effect on the melting temperature of gold particles / P. Buffat, J. Borel // *Physical Review A*. – 1976. – V. 13. – № 6. – P. 2287-2298.
- [8] **Castro, T.** Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters / T Castro., Reifengerger R. // *Physical Review B*. – 1990. – V. 42. – № 13. – P. 8548-8556.
- [9] **Sambles, J.R.** An electron microscope study of evaporating gold particles: Kelvin equation for liquid gold and the lowering of melting point of solid gold particles / J.R. Sambles // *Proceedings of The Royal Society A*. – 1971. – V. 324. – P. 339-351.
- [10] **Tang, C.** Nonlinear size-dependent melting of the silica-encapsulated silver nanoparticles / C. Tang, Y.-M. Sung, J. Lee // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 100. – I. 20. – P. 201903.
- [11] **Asoro, M.A.** Size Effects on the Melting Temperature of Silver Nanoparticles: In-situ TEM Observations / M.A. Asoro, J Damiano, P.J. Ferreira // *Microscopy and Microanalysis*. – 2009. – 15(SUPPL. 2). – P. 706-707.
- [12] **Little, S.A.** Optical detection of melting point depression for silver nanoparticles via in situ real time spectroscopic ellipsometry / S.A. Little, T. Begou, R.W. Collins, S. Marsillac // *Applied Physics Letters*. – 2012. – V. 100. – I. 5. – P. 051107.
- [13] **Талызин, И.В.** Молекулярно-динамическое исследование термодинамических и кинетических аспектов плавления и кристаллизации металлических наночастиц / И.В. Талызин. Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Тверь, 2019. – 148 с.

[14] **Фортов, В.Е.** Оценка параметров критической точки / В.Е. Фортов, А.Н. Дремин., А.А. Леонтьев // Теплофизика высоких температур. – 1975. – Т. 13. – № 5. – С. 1072-1080.

[15] **Русанов, А.И.** Удивительный мир наноструктур / А.И. Русанов // Журнал общей химии. – 2002. – Т. 72. – № 4. – С. 532- 549.

Подписано в печать 08.10.2021. Формат 60 x 84 1/16.

Усл. печ. л. 1,16. Тираж 100 экз. Заказ № 323.

Издательство Тверского государственного университета

Адрес: 170100, г. Тверь, Студенческий пер. 12, корпус Б.

Тел.: (4822) 35-60-63