

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

*на правах рукописи*

**Васильев Сергей Александрович**

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

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

Тверь – 2021

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение .....	4
Глава 1. Термоиндуцированные структурные превращения в металлических наночастицах .....	12
1.1. Наночастицы металлов подгруппы меди: получение, специфика свойств и применение .....	12
1.2. Плавление и кристаллизация наночастиц .....	17
1.2.1. Проблема поверхностного плавления на наномасштабах и теоретические подходы к прогнозированию размерной зависимости температуры плавления .....	17
1.2.2. Экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления .....	25
1.2.3. Гистерезис плавления-кристаллизации наночастиц .....	29
1.2.4. Молекулярно-динамическое моделирование плавления и кристаллизации металлических наночастиц .....	32
1.3. Другие структурные превращения: изоморфизм металлических нанокластеров .....	34
1.4. Постановка задач исследования .....	38
Глава 2. Подходы к атомистическому моделированию наночастиц .....	42
2.1. Молекулярная динамика как основной метод атомистического моделирования металлических наночастиц .....	42
2.2. Проблема выбора и параметризации многочастичного потенциала .....	47
2.3. О программах для МД моделирования .....	50
2.4. Подходы и методы анализа структуры наночастиц .....	52
2.4.1. Понятие локальной структуры и методы ее исследования .....	52
2.4.2. Мезоскопическая структура наночастиц .....	54

Глава 3. Гистерезис плавления кристаллизации в металлических наночастицах подгруппы меди .....	59
3.1. Закономерности и механизмы поверхностного плавления металлических наночастиц: взаимосвязь с методами регистрации температур плавления и кристаллизации в МД экспериментах .....	59
3.2. Результаты атомистического и термодинамического моделирования плавления наночастиц Au, Ag, Cu и Ni .....	72
3.3. Атомистическое моделирование затвердевания металлических наночастиц .....	76
3.4. Размерная зависимость температуры плавления металлических наночастиц с позиций термодинамической теории подобия .....	78
Глава 4. Изоморфизм и другие факторы, влияющие на плавление наночастиц .....	87
4.1. Влияние начальной структуры наночастиц на закономерности и механизмы плавления .....	87
4.2. Влияние начальной формы наночастиц на закономерности и механизмы плавления .....	90
Заключение .....	93
Список литературы .....	98

## ВВЕДЕНИЕ

**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. Это, в частности, касается, коалесценции нанок капель, 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 нанокапель 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 – ТВР) и потенциалов, отвечающих методу погруженного атома и его модификаций (embedded atom method – ЕАМ). 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 нанокapель 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.

# Глава 1. Термоиндуцированные структурные превращения в металлических наночастицах

## 1.1. Наночастицы металлов подгруппы меди: получение, специфика свойств и применение

Само понятие наночастицы связывают с нанометровым диапазоном размеров. В качестве общепринятого определения используется определение из рекомендаций IUPAC [1] – Международного союза теоретической и прикладной химии, которое гласит, что наночастица это частица любой формы, чей эквивалентный диаметр примерно равен 1 – 100 нм. Аналогично определяются понятия наноструктура и нанокляп. В общем случае нанокластеры – это разновидность наночастиц, представляющих собой аморфную или поликристаллическую наноструктуру, хотя бы один характерный размер которой находится в пределах 1 – 10 нм [2]. Четкое разграничение между наночастицей и нанокластером в литературе отсутствует. В частности, в [3] под нанокластером понимается любая компактная группа связанных атомов, а в [4] – наночастицы, содержащие не более 2000 атомов. Как правило, при обсуждении результатов прямых экспериментов удобнее использовать диаметр  $D$  или радиус  $r_0$  наночастиц, а для описания результатов компьютерных экспериментов – число атомов  $N$  в частице. В таблице 1 приведено расчетное сопоставление параметров  $N$  и  $D$  для наночастиц подгруппы Cu, а также  $N^{-1/3}$  и  $D^{-1}$ . Выбор двух последних переменных обуславливается тем, что в достаточно хорошем приближении температура плавления наночастиц  $T_m$  уменьшается с ростом их обратного диаметра по линейному закону.

Таблица 1

Соответствие числа атомов  $N$  и диаметра  $D$  для наночастиц подгруппы Cu

$N$	$N^{-1/3}$	Au		Ag		Cu	
		$D$ , нм	$D^{-1}$ , нм <sup>-1</sup>	$D$ , нм	$D^{-1}$ , нм <sup>-1</sup>	$D$ , нм	$D^{-1}$ , нм <sup>-1</sup>
500	0,126	2,53	0,40	2,54	0,39	2,24	0,45
1000	0,100	3,19	0,31	3,19	0,31	2,82	0,35
2000	0,079	4,01	0,25	4,02	0,25	3,56	0,28
3000	0,069	4,60	0,22	4,61	0,22	4,07	0,25
5000	0,058	5,45	0,18	5,46	0,18	4,83	0,21
10000	0,046	6,86	0,15	6,88	0,15	6,08	0,16
20000	0,037	8,65	0,12	8,67	0,12	7,66	0,13
50000	0,027	11,74	0,09	11,77	0,08	10,40	0,10
100000	0,022	14,79	0,07	14,83	0,07	13,10	0,08
200000	0,017	18,63	0,05	18,68	0,05	16,51	0,06

Существуют различные варианты классификации способов получения наночастиц. В монографии [2] сама классификация наночастиц основывается на способе их получения. В обзоре [5] они разделяются на физические и химические. В более поздней статье [6] в качестве основного критерия для классификации используется направление синтеза наночастиц: «сверху», т.е. путем уменьшения размера частиц, и «снизу» – путем сборки наночастиц из отдельных атомов или молекул. Первая категория представлена тремя основными способами: механическое измельчение (с использованием мельнички или механохимических методов), лазерная абляция и

бомбардировка ионами. Категория способов, отвечающих сборке наночастиц, куда шире. Ее можно разделить на 5 основных групп методов: твердофазные методы (физическое и химическое осаждение частиц на твердой поверхности), жидкофазные методы (золь-гель методы, химическое восстановление, гидротермальный метод, сольвотермический метод), газофазные методы (пиролиз распылением, лазерная технология, пламенный пиролиз), биологические методы (синтез с использованием бактерий, грибов, дрожжей, водорослей или экстрактов растений) и прочие методы (электроосаждение, микроволновая технология, осаждение сверхкритических флюидов, ультразвуковая технология).

Из наночастиц металлов подгруппы меди нанозолото получило наиболее широкое применение. Связано это с рядом преимуществ – во-первых, за счет малой химической активности наночастицы золота широко используются в медицине как для доставки действующих веществ в определенные органы, так и для диагностики. Также это свойство и малое электрическое сопротивление прочно закрепило за золотом ведущую роль среди нанопроводников. Наночастицы золота используются в качестве эталонов при проведении сложных исследований нанообъектов, поскольку обладают высокой степенью стабильности и имеют обширную историю изучения их различных параметров. Например, опто-электрические свойства наночастиц золота позволяют значительно расширить возможности биологических исследований малых объектов. Ниже перечислены конкретные применения наночастиц золота:

- В качестве антибиотического, противогрибкового и антимикробного агента при добавлении в пластмассы, покрытия, нановолокна и текстиль.
- В нанопроводах и катализаторах.
- При доставке лекарств.
- Для подключения резисторов, проводников и других элементов электронной микросхемы.

- В фотодинамической терапии – когда излучение попадает на опухоль, содержащую наночастицы золота, частицы быстро нагреваются, убивая опухолевые клетки.
- В различных датчиках, например колориметрический датчик с наночастицами золота может определить, подходят ли продукты для употребления.
- В качестве подложек для измерения колебательной энергии химических связей в спектроскопии комбинационного рассеяния света с усилением поверхности.
- Рассеяние света на золотых наночастицах в настоящее время используется для приложений в биологической визуализации.
- Наночастицы золота довольно плотные, что позволяет использовать их в качестве зондов для просвечивающей электронной микроскопии.
- Для обнаружения биомаркеров при диагностике рака, болезней сердца и инфекций.
- Как катализаторы ряда химических реакций.
- В топливных элементах.

Наночастицы серебра изучены в гораздо меньшей степени и более активно вступают в химические реакции, поэтому обычно не используются в электронике и сенсорах. Однако за счет особых антибактериальных свойств [7] они нашли широчайшее применение в медицине, биологической очистке и прочих областях, связанных со здоровьем человека, например косметологии и производстве одежды.

Наночастицы меди разительно отличаются от более близких друг к другу и достаточно стабильных и безопасных наночастиц золота и серебра. Так, при их продаже [8] обязательно указывается, что наночастицы меди относятся к легковоспламеняющимся твердым веществам, поэтому их необходимо хранить вдали от источников огня. Хорошо известным является и факт о высокой токсичности этих частиц. Например, в статье [9] авторы

изучали влияние размера и концентрации наночастиц на нейроны крысы и установили, что наиболее токсичными являются наночастицы размером в 40-60 нм, и как видно по современным публикациям [10-11], интерес к этой теме не угасает. Несмотря на отмеченные, в целом отрицательные, свойства, у наночастиц меди также имеется целый ряд применений:

- В качестве антибиотического, антимикробного и противогрибкового средства при добавлении в пластмассы, покрытия и текстиль.
- Высокопрочные металлы и сплавы
- Экранирование электро-магнитного излучения
- Радиаторы и материалы с высокой теплопроводностью
- Эффективный катализатор химических реакций и синтеза метанола и гликоля.
- В качестве спекающих добавок и конденсаторных материалов
- Электропроводящие чернила и пасты, содержащие наночастицы Си, могут использоваться в качестве замены очень дорогих благородных металлов, используемых в печатной электронике, дисплеях, а также в проводящих тонких пленках.
- Обработка поверхностных токопроводящих покрытий металлов и цветных металлов
- Производство внутреннего электрода MLCC и других электронных компонентов в электронной суспензии для миниатюризации микроэлектронных устройств;
- В качестве нанометаллических присадок к смазочным материалам

## 1.2. Плавление и кристаллизация наночастиц

### 1.2.1. Проблема поверхностного плавления на наномасштабах и теоретические подходы к прогнозированию размерной зависимости температуры плавления

Обсуждение проблемы размерной зависимости температуры плавления начнем с рассмотрения теоретических подходов, поскольку они появились и развивались задолго до более или менее надежных экспериментальных исследований. В свою очередь, практически все теоретические подходы прямо или косвенно связаны с концепцией поверхностного плавления. Хотя Фарадей привлекал представление о поверхностном плавлении для объяснения некоторых свойств снега и льда еще в 1842 г., считается, что применительно к объемным кристаллам эта концепция была выдвинута Томсоном в 1910г. Именно с этой датой связано название обзора Нанды «Размерная зависимость плавления наночастиц: сто лет термодинамической модели» [12]. Применительно к объемным фазам концепция поверхностного плавления детально анализируется в обзорах Дэша [13, 14], подготовленных с десятилетним интервалом. Суть концепции поверхностного плавления сводится к тому, что при отсутствии внутренних градиентов температуры объемный кристалл, еще не достигший точки плавления, покрыт тонким слоем расплава. По мнению Дэша, поверхностное плавление характерно для всех или почти всех индивидуальных веществ и материалов. С ростом температуры толщина жидкого слоя должна увеличиваться пока не наступает объемный фазовый переход. Долгое время концепция поверхностного плавления была чисто умозрительной, т.е. полностью отсутствовали подтверждающие ее экспериментальные данные. Согласно [13], это связано с чрезвычайно малой толщиной жидкой пленки: несколько атомных (молекулярных) диаметров (за исключением ближайшей окрестности температуры плавления  $T_m^{(\infty)}$ ).

Первые экспериментальные наблюдения поверхностного плавления были осуществлены на молекулярных твердых телах (аргоне) и металлах. В частности, в 1986 г. Жу [15] оценил толщину жидкого слоя на поверхности кристалла Ag в 40 атомных слоев по аномалии температурной зависимости теплоемкости  $C(T)$ . Однако в [13] отмечается, что недостаточное разрешение пика на зависимости  $C(T)$  не позволяет однозначно утверждать, что эти результаты действительно демонстрируют отличие от классического фазового перехода 1-го рода. Что же касается металлов, то поверхностное плавление наблюдалось в основном на свинце [16-21].

Примечательно также, что в названии более позднего обзора Дэша [14] фигурирует не поверхностное плавление, а «непрерывное плавление» ('continuous melting'). На наш взгляд, это понятие является более общим, но, вместе с тем, дискуссионным. В [14] отмечается несколько различных интерпретаций этого термина. Одна из таких интерпретаций отвечает полному отрицанию концепции фазового перехода как резкого качественного изменения состояния вещества, происходящего при вполне определенной температуре – температуре плавления  $T_m^{(\infty)}$ . Очевидно, отчасти такая концепция была навеяна точкой зрения Френкеля [22], который полагал, что принципиальное отличие между твердым телом и жидкостью (расплавом) отсутствует. Как и следовало ожидать, большинство исследователей, включая Дэша, не разделяет такую точку зрения. К непрерывному плавлению Дэш [14] относит также дислокационное плавление. Однако на наш взгляд, плавление на дислокациях следует, скорее, рассматривать как частный случай локального плавления. Другие причины локального плавления рассмотрены в работе Лившица и Гулиды [23]. Так или иначе, поверхностное плавление отвечает основной форме непрерывного плавления, закономерности и механизмы которого остаются не вполне ясными даже применительно к объемным кристаллам.

Лишь в конце 90-х эффект поверхностного плавления был экспериментально обнаружен в наночастицах Pb: методом рентгеноструктурного анализа порошков был выявлен обратимый рост жидкого слоя толщиной 0,5 нм на поверхности нанокристаллов Pb размером 50 нм [24]. Однако задолго до этой работы концепция поверхностного плавления воплотилась в 2-х из 3-х существующих термодинамических моделей плавления наночастиц [12, 24]. Первая из этих моделей – модель гомогенного плавления ('homogeneous melting') – восходит к пионерской работе Павлова [25]. В соответствии с моделью гомогенного плавления, поверхностное плавление вообще отсутствует, т.е. гомогенный вплоть до границы поверхности нанокристалл резко и полностью переходит в гомогенную наноклапю при температуре плавления  $T_m$ . В [26] в рамках этой модели для размерной зависимости температуры плавления была получена следующая формула

$$\frac{T_m}{T_m^{(\infty)}} = 1 - \frac{4v_s}{\lambda_m^{(\infty)} D} \left[ \sigma_{sv} - \sigma_{lv} \left( \frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right], \quad (1.1)$$

где  $D$  – диаметр частицы,  $\rho_s$  – плотность твердой фазы,  $\rho_l$  – плотность жидкости,  $v_s = \rho_s^{-1}$  – удельный объем твердой фазы,  $\lambda_m^{(\infty)}$  – макроскопическое значение удельной теплоты плавления,  $\sigma_{lv}$  – поверхностное натяжение жидкости, то есть границы раздела жидкость ( $l$ ) – пар ( $v$ ),  $\sigma_{sv}$  – поверхностное натяжение соответствующего объемного кристалла.

Вторая модель – модель жидкой оболочки ('liquid skin melting model') – отвечает наличию тонкого жидкого слоя постоянной толщины  $\delta$  на поверхности твердого ядра частицы. В рамках этой модели

$$\frac{T_m}{T_m^{(\infty)}} = 1 - \frac{4v_s \sigma_{sl}}{\lambda_m^{(\infty)} (D - 2\delta)}, \quad (1.2)$$

где  $\sigma_{sl}$  – межфазное натяжение, т.е. удельная свободная межфазная энергия, т.е. удельная свободная поверхностная энергия границы раздела  $sl$ . В

допущении, что  $\delta \ll D$  соотношение (1.2) переходит в известную формулу Томсона:

$$\frac{T_m}{T_m^{(\infty)}} = 1 - \frac{2v_s \sigma_{sl}}{\lambda_m^{(\infty)} r_0}, \quad (1.3)$$

где  $r_0 = D/2$  – радиус частицы.

Вывод формулы (1.3) представлен в приложении к нашей работе [27]. Этот вывод основывается на условии равенства химических потенциалов твердого ядра и окружающего его оболочки расплава. В целом этот вывод представляется вполне адекватным, хотя он связан с несколькими упрощающими допущениями.

Третья модель – модель нуклеации жидкости и роста ('liquid nucleation and growth') – отвечает образованию жидкой оболочки на поверхности твердого ядра и последующему росту ее толщины по мере приближения температуры к температуре плавления  $T_m$ . Этой модели соответствует формула

$$\frac{T_m}{T_m^{(\infty)}} = 1 - \frac{6v_s}{\lambda_m^{(\infty)} D} \left[ \sigma_{sv} - \sigma_{lv} \left( \frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{1/2} \right], \quad (1.4)$$

Как уже отмечалось выше, концепция поверхностного плавления [13, 14] предполагает, что толщина жидкого слоя  $\delta$  должна расти с ростом температуры. С этой точки зрения третья модель должна быть более адекватной. Однако формула Томсона (1.3) используется гораздо чаще и, как отмечается в [28, 29], во многих случаях модель 2 представляется более адекватной. Примечательно также, что формулы (1.1), (1.3) и (1.4) предсказывают линейную зависимость приведенной температуры плавления  $T_m^* = T_m/T_m^{(\infty)}$  от обратного радиуса частицы  $r_0^{-1}$ , и такая зависимость подтверждается в целом как молекулярно-динамическими результатами (п. 1.2.4), так и экспериментальными данными (п. 1.2.2).

В [12] отмечаются также некоторые аномалии в поведении температуры плавления наночастиц. Так, плавление кластеров Ga и Sn наблюдалось при более высокой температуре, чем точка плавления объемной фазы [30, 31]. Такая аномалия объясняется различием структуры или межатомного взаимодействия (связей) в наночастице и соответствующей ей твердой объемной фазе.

До недавнего времени проблема поверхностного плавления, в том числе в наночастицах, представлялась важной, но не слишком актуальной. Однако буквально в последние годы интерес к ней резко возрос. Это касается как компьютерного, так и лабораторного эксперимента. Одной из причин является расширение возможностей экспериментального исследования структуры и структурных превращений в наночастицах. Следует, прежде всего, отметить работу Фостера и др. [32]. Используя сканирующую просвечивающую микроскопию атомного рассеяния, авторы обнаружили эффекты поверхностного плавления в индивидуальных наночастицах 2-5 нм, помещенных на углеродную пленку. В [32] подчеркивается, что ранее поверхностное плавление наблюдалось только в наночастицах Pb. Интересно также, что помимо прямого эксперимента в [32] использовано *ab initio* моделирование очень крупных для таких методов объектов (*'a very large-scale ab initio simulation'*). Сложный, на наш взгляд, экспериментальный метод – рентгеновской дифракции свободных электронов, индуцированных лазерными импульсами (*'diffractive imaging using X-ray free electron pulses'*) был использован в работе [33] для наблюдения гетерогенного плавления (*'heterogeneous melting'*), т.е. поверхностного плавления наночастиц Au, сопровождающегося флуктуациями плотности глубоко внутри частиц. При этом в [33] подчеркивается, что в данном случае плавление было неравновесным.

Среди немногочисленных МД исследований, имеющих непосредственное отношение к проблеме поверхностного плавления,

отметим работу [34]. В соответствии с полученными результатами авторы выделяют три сценария ('trends') плавления наночастиц Ag в зависимости от их размера:

1.  $D = 4-7$  нм ( $N = 2000-10500$ ). В этом диапазоне плавление происходит при вполне определенной температуре без поверхностного плавления (предплавления). Эта ситуация отвечает модели гомогенного плавления;

2.  $D = 8-10$  нм ( $N = 15710-30682$ ). Этот диапазон отвечает расширяющемуся в сторону ядра частицы квазижидкому слою, что соответствует модели нуклеации жидкости и роста;

3.  $D = 12-20$  нм ( $N = 53000-245460$ ). В соответствии с [34], в этом диапазоне сначала образуется жидкий слой толщиной 1,8 нм, а затем формируется квазижидкий слой, толщина которого достигает 5 нм. Интересно, что если  $D \approx 12$  нм, бислоем из жидкой и квазижидкой нанофаз должен заполнить всю частицу. Этот сценарий можно рассматривать как вариант модели нуклеации жидкости и роста.

Работа [34] интересна в том отношении, что ранее в наших работах [35-41] и работах других авторов [42-46] в основном просто исследовалась размерная зависимость температуры плавления, а проблема поверхностного плавления непосредственно не затрагивалась. Вместе с тем, некоторые результаты и интерпретации, фигурирующие в работе [34] вызывают определенные сомнения. Это, в частности, касается правомерности дифференциации жидкого и квазижидкого слоев, рассматриваемых фактически как различные нанофазы. Что же касается роста толщины жидкого или квазижидкого слоя, то этот результат представляется вполне резонным. Он согласуется как с теорией поверхностного плавления [13], так и с мнением Нанды [12] о том, что модель жидкой оболочки, отвечающая постоянной толщине жидкого слоя  $\delta$  вряд ли является адекватной.

Все отмеченные выше теоретические подходы к прогнозированию размерной зависимости температуры плавления наночастиц основываются на формуле Томсона, ее разновидностях или аналогах, некоторые из которых представлены в данном разделе. Ряд других вариантов формулы Томсона рассматривается в монографиях [47, 48]. Попытка строгого вывода варианта формулы Томсона была предпринята в диссертации М.А. Шебзуховой [49], которая исходила из строгого условия равновесия между частицей и окружающим ее паром. В частности, М.А. Шебзухова учла отличие теплоты плавления от ее объемного значения. В результате была предсказана нелинейность зависимости  $T_m$  от обратного радиуса частицы  $r_0^{-1}$ . С точки зрения формальной термодинамики микрогетерогенных систем такое рассмотрение действительно является наиболее строгим. Однако оно не учитывает эффект поверхностного плавления. Формальный учет этого эффекта введением некоторой толщины жидкого слоя  $\delta$  (см. формулу (1.2)) также приводит к нелинейности зависимости  $T_m$  от  $r_0^{-1}$ . На нелинейность этой зависимости ранее особый акцент делали В.П. Скрипов и В.П. Коверда, предложившие в [50] несколько объяснений данного эффекта. Однако отмеченные ниже результаты лабораторных и компьютерных экспериментов не демонстрируют заметного отклонения рассматриваемой зависимости от линейной.

Примерно 15 лет назад появился теоретический подход к размерной зависимости температуры плавления, альтернативный подходу, отвечающему применению формулы Томсона или ее аналогов. Этот альтернативный подход [51] основывается на рассмотрении вибрационной составляющей  $S_{vibr}$  энтропии плавления, которая связана с параметром

$$\alpha = \frac{2S_{vibr}}{3R} + 1,$$

равным также отношению среднеквадратичных смещений атомов на поверхности  $\sigma_s^2$  и в объемной фазе  $\sigma_b^2$ . В записанной формуле  $R$  –

универсальная газовая постоянная. Рассматриваемый подход позволяет получить выражение для температуры плавления наночастиц  $T_m$  и температуры поверхностного плавления  $T_{sm}$ . Схематично результаты для  $T_m$  и  $T_{sm}$  представлены на рис. 1.

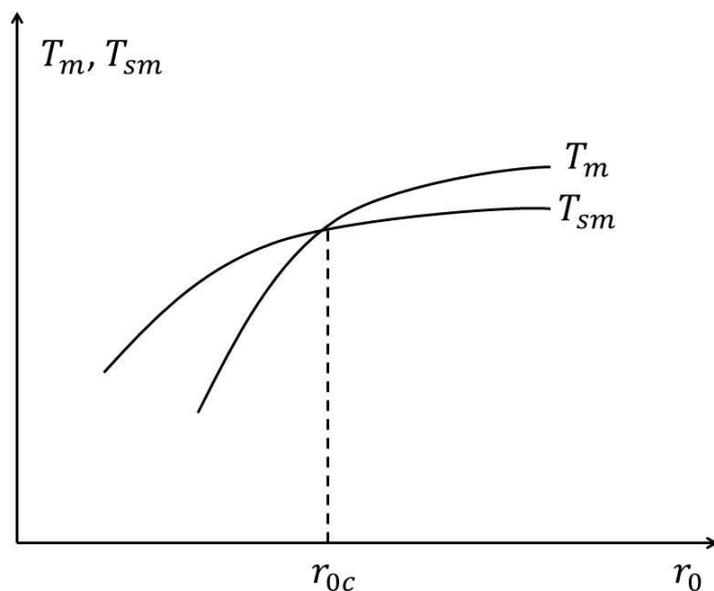


Рис. 1. Вид размерных зависимостей  $T_m(r_0)$  и  $T_{sm}(r_0)$ , отвечающих теоретическому подходу [51].

Как видно из рисунка, данная теория предсказывает существование некоторого характерного (критического) радиуса частиц  $r_{0c}$ :  $T_m > T_{sm}$  при  $r_0 > r_{0c}$ ,  $T_m = T_{sm}$  при  $r_0 = r_{0c}$  и  $T_m < T_{sm}$  при  $r_0 < r_{0c}$ .

Чернышев А.П. [52], развивший данный подход, и авторы работы [53], применявшие его десятилетием позже, полагали, что только для области размеров  $r_0 \geq r_{0c}$  эти результаты являются физически адекватными, поскольку  $T_{sm}$  не может превышать  $T_m$ . Соответственно, авторы работ [52] и [53] полагали, что при  $r_0 < r_{0c}$  поверхностное плавление отсутствует. При этом Чернышев А.П. допускал эффект разупорядоченности поверхностного слоя и при  $r_0 < r_{0c}$ , но полагал, что такой слой должен быть “псевдокристаллическим”, а не “квазижидким”. Результаты оценок  $r_{0c}$ , сделанные в работе [52], представлены в Таблице 2.

Результаты оценок критического радиуса  $r_{0c}$  [52]

Металл	Au	Ag	Cu	Ni
$r_{0c}$ , нм	3,71	3,62	3,17	2,96

В соответствии с таблицей,  $r_{0c} \approx 3$  нм. Для наночастиц Au  $r_{0c}$  отвечает числу атомов  $N_c = 12600$ , а для наночастиц Ag –  $N_c = 10000$ .

Авторы работы [53], посвященной экспериментальному исследованию спекания наночастиц Ag и Cu под действием лазерных импульсов, полагают, что именно эффект поверхностного плавления обеспечивает спекание твердых наночастиц в температурном интервале от  $T_{sm}$  до  $T_m$ . Не вызывает сомнения и влияние работ [51, 52] на авторов работы [34], посвященной моделированию плавления наночастиц Ag.

### 1.2.2. Экспериментальные данные по размерной зависимости температуры плавления

Как уже отмечалось в п. 1.1 из наночастиц металлов группы меди в рамках прямых экспериментов наиболее хорошо изученными являются наночастицы золота. Как правило, в качестве первой профильной работы по изучению размерной зависимости температуры плавления называют работу [54]. Действительно, это первая экспериментальная работа по температуре плавления наночастиц золота, проведенная с использованием дифракционных методов. В ней также упоминается один из вариантов формулы Томсона и проводится сопоставление полученных результатов с ней, демонстрирующее хорошее согласие. Минимальными исследуемыми объектами являлись наночастицы с диаметром около 2,5 нм. Однако авторы статьи [54] в качестве более ранней работы приводят статью Самблеса 1971

года [55], в которой исследовались частицы радиусом от 10 до 50 нм. Сам Самблес в [55] пишет, что данные по температуре плавления взяты из его PhD диссертации 1970 года, с которой, к сожалению, у нас нет возможности ознакомиться. В [54] отмечается ограниченность метода, используемого в [55], однако в целом полученные данные очень хорошо согласуются. Важно отметить, что Самблес в [55] использует формулу Томсона для проверки полученных экспериментальных результатов и даже приводит зависимость от обратного радиуса, но она имеет нелинейный вид. Результаты, полученные в работе [54] также свидетельствуют о нелинейной зависимости температуры плавления от обратного радиуса, однако для частиц размером более 3 нм в диаметре указанная зависимость может быть описана линейной функцией. Более современной является работа [56], в которой рассматривались частицы размером от 1,5 до 20 нм. В целом она согласуется с отмеченными выше работами, но малый размер частиц и использование дифференциального термического анализа в купе с термогравиметрией, на наш взгляд, позволяют считать ее одной из самых аккуратно выполненных и хорошо подготовленных работ по этой теме. В работе [57] температура плавления определялась не по изменению структуры или калориметрическим данным, а по изменению формы частицы. Как видно из рис. 2 по сравнению с данными других авторов, эти результаты представляются заниженными для малых наночастиц.

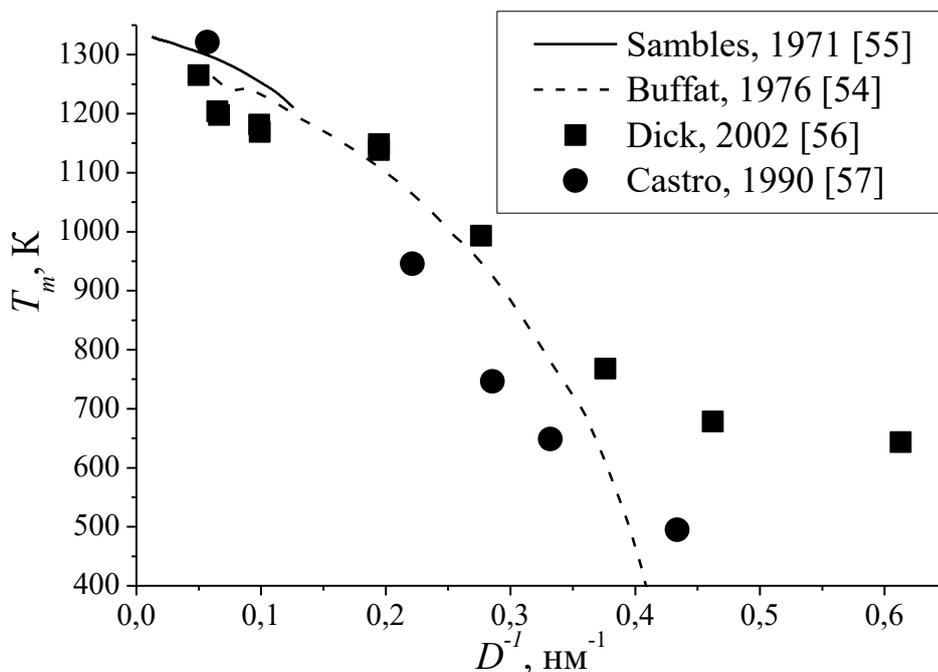


Рис. 2. Зависимости температуры плавления от обратного диаметра наночастиц Au, полученные в экспериментальных работах [54-57].

Несмотря на то, что статья [56] была опубликована почти 20 лет назад, в настоящее время интерес к теме плавления наночастиц переживает новый всплеск. Например, можно отметить публикации [32] и [58], которые посвящены изучению плавления индивидуальных наночастиц золота. Очевидно, это связано с новыми возможностями исследования нанообъектов, в частности получением изображений с атомным разрешением, которые позволяют изучать непосредственно сам процесс плавления, а не просто факт его наличия.

Наночастицы Ag изучены в меньшей степени, однако имеется ряд публикаций, посвященных размерной зависимости температуры плавления этих частиц. Помимо уже упомянутой работы [57] можно отметить статьи [59] и [60], в которых также температура плавления определялась по изменению формы и объема частицы. Примерно в этот же промежуток времени были опубликованы работы [61] и [62], в которых была использована дифференциальная сканирующая калориметрия, что позволило

более точно оценить значения температуры плавления наночастиц серебра. Однако авторы работы [62], как это подчеркнуто в названии, используют не линейную, а квадратичную формулу для описания зависимости  $T_m(D^{-1})$ , хотя, на наш взгляд, полученные ими результаты хорошо описываются и линейной функцией. Представленное на рис. 3 сравнение данных из работ [57] и [59-62] демонстрирует большой разброс этих результатов. Хорошо видно, что только полученные в [62] результаты предсказывают адекватное значение температуры плавления для объемной фазы.

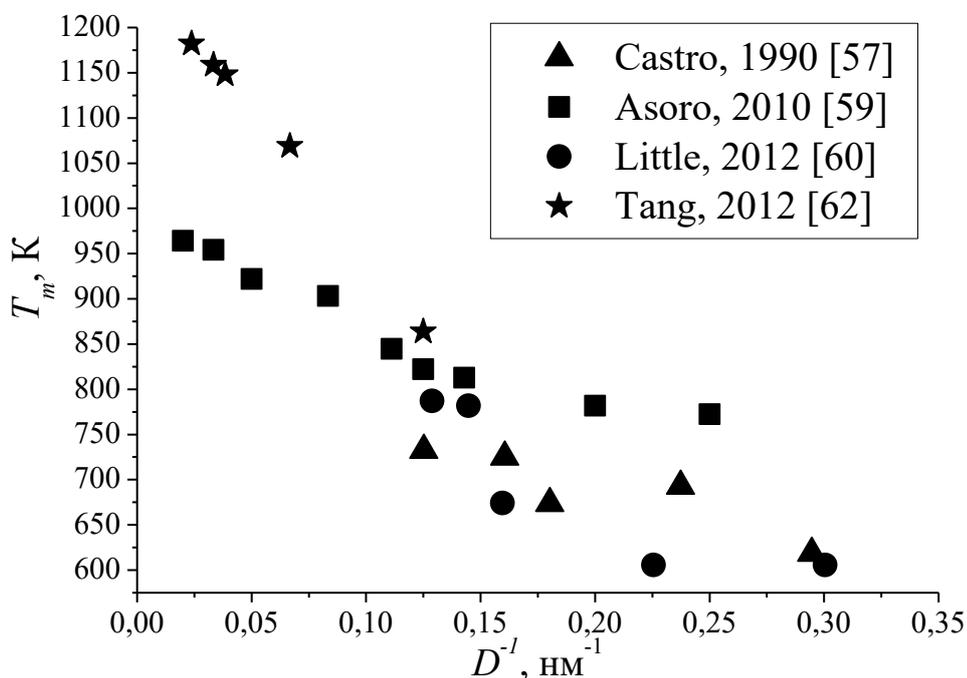


Рис. 3. Зависимости температуры плавления от обратного диаметра наночастиц Ag, полученные в экспериментальных работах [57] и [59-62]. В [61] получено значение только для 8 нм  $D^{-1} = 0,125 \text{ nm}^{-1}$  и оно использовалось в [62] для построения единой зависимости, поэтому на данном рисунке оно тоже отмечено как относящееся к работе [62].

Что же касается наночастиц меди, то нам удалось обнаружить лишь одну экспериментальную работу [63], в которой представлены данные только для 5 размеров частиц диаметром от 35 до 65 нм (рис. 4), поэтому судить об их достоверности достаточно сложно. Отметим только, что они

удовлетворительно соответствуют линейной зависимости  $T_m(D^{-1})$ , а экстраполяция на объемную фазу дает значение температуры плавления около 1310 К, что также удовлетворительно согласуется с табличным значением 1358 К.

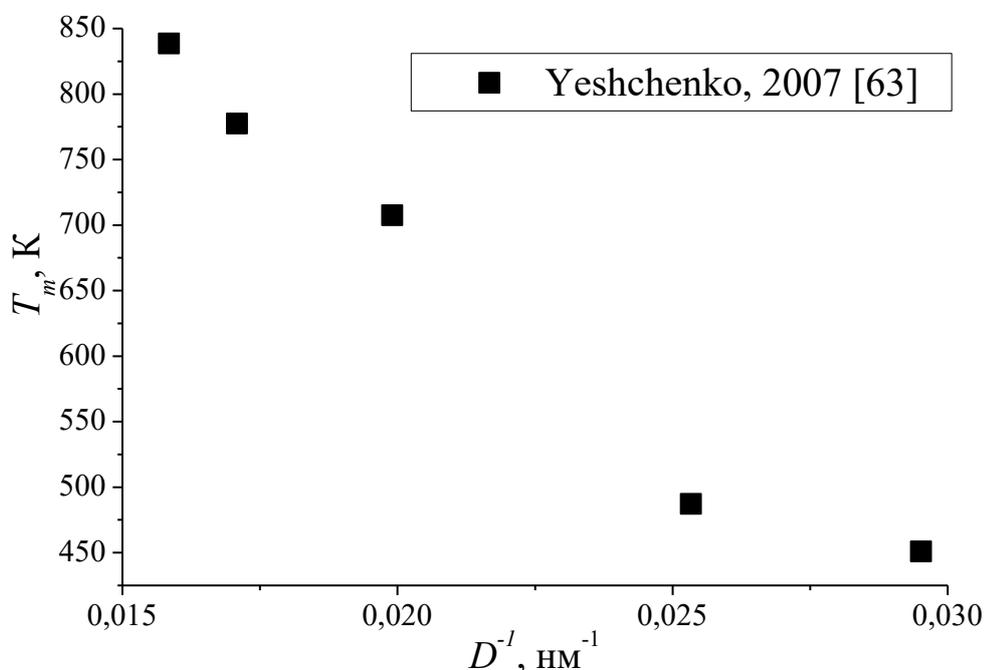


Рис. 4. Зависимость температуры плавления от обратного диаметра наночастиц Cu, полученная в экспериментальной работе [63].

### 1.2.3. Гистерезис плавления-кристаллизации наночастиц

Помимо уменьшения температуры плавления с уменьшением размера частицы, соответствующий фазовый переход характеризуется наличием гистерезиса плавления-кристаллизации, то есть разницей температур переходов из твердого состояние в жидкое и обратно. Само различие температур плавления и кристаллизации характерно и для объемной фазы и связано с неравновесными условиями перехода – необходимо перегреть кристалл или переохладить жидкость, что бы произошел переход. Однако для макроскопических объектов он составляет от 1 до 20 К, для наночастиц

же он превышает сотню кельвинов. Экспериментально величина гистерезиса впервые была определена в 1954 г. [64]. В этой работе были исследованы нанопленки Pb, Sn и Bi, при толщине в 5 нм разность температур плавления и затвердевания составила 116 К, 162 К и 124 К, соответственно. В 1970-х годах аналогичные результаты опубликовал для нанопленок ртути Г.С. Жданов [65].

Для наночастиц подробные данные были представлены в работе Кофмана и др. 1999 г. [66]. В ней представлен график (рис. 5) для наночастиц Pb радиусом до 45 нм, при этом в подписи к рисунку авторы ссылаются на свою предыдущую работу [67], хотя она посвящена измерению угла смачивания наночастиц. На графике представлена зависимость температуры плавления  $T_m$  и температуры замерзания ('freezing')  $T_f$ , которые пересекаются при  $r_0 = 1$  нм, но с увеличением размера возрастают по разным зависимостям. Так,  $T_m \sim 1/r_0$  достаточно резко возрастает по гиперболической кривой и выходит на асимптоту макроскопического значения, в то время как  $T_f$  (в самой статье обозначена как  $T_S$ ) – растет значительно медленнее по параболической кривой. При  $r_0 = 10$  нм разница  $T_m - T_f$  составляет примерно 150 К, при  $r_0 = 30$  нм – примерно 115 К.

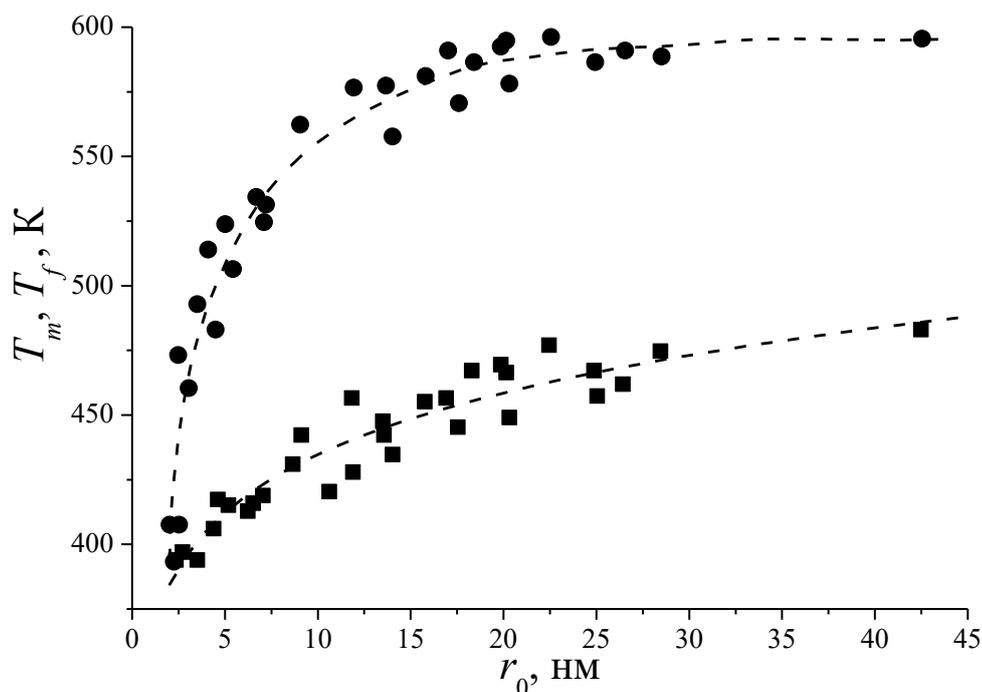


Рис. 5. Экспериментальные данные [66] по размерным зависимостям  $T_m$  (верхняя кривая) и  $T_f$  (нижняя кривая) для частиц свинца.

При анализе этих экспериментальных данных важно выделить два фундаментальных момента. Во-первых, характерный размер  $r_{0i} = 1$  нм, при котором пересекаются зависимости  $T_m$  и  $T_f$ , отвечающий минимальному размеру существования гистерезиса. В монографии [50]  $r_{0i}$  оценивается в 0,8-1,0 нм, и поясняется, что ниже точки пересечения энергетический барьер, препятствующий переходу твердое тело – жидкость, становится слишком низким, и состояние частицы определяется не кинетикой преодоления барьера, а текущим значением термодинамического потенциала. Во-вторых, должна присутствовать еще одна точка пересечения  $T_m$  и  $T_f$ , которая будет отвечать равновесному плавлению макроскопических частиц. Данные [64] и [66] свидетельствуют об уменьшении петли гистерезиса при  $r_0 > 40$  нм, однако каких-либо результатов об экспериментальном обнаружении этой точки нами не было обнаружено.

#### 1.2.4. Молекулярно-динамическое моделирование плавления и кристаллизации металлических наночастиц

Среди первых работ, посвященных МД моделированию наночастиц золота, важно отметить работу [68], в которой проведено исследование не только плавления и затвердевания наночастиц, но и их коалесценция. С помощью метода погруженного атома моделировались частицы размером от 135 до 3997 атомов, но наиболее подробно рассмотрены наночастицы, состоящие из 1055 атомов. При нагреве и охлаждении частиц наблюдался гистерезис плавления-кристаллизации, однако данных по температуре затвердевания авторы не приводят. При этом используется именно термин затвердевание, а не кристаллизация, поскольку после перехода в твердое состояние частица не принимает строгого упорядочения расположения атомов, а скорее имеет аморфную структуру. В диссертации Головенько [69] с использованием потенциала сильной связи были получены результаты для наночастиц Au, содержащих от 135 до 3805 атомов. Д.Н. Соколов в своей диссертации [70] использовал альтернативный метод атомистического моделирования – метод Монте-Карло (МК) для наночастиц Au, содержащих до 1055 атомов. Сопоставление результатов работ [68-70] представлено на рис. 6. МД данные [68] и [69] очень хорошо согласуются друг с другом, в то время как полученные с использованием метода МК результаты представляются завышенными, и практически выходят на макроскопическую температуру плавления  $T_m^{(\infty)} = 1336$  К при  $N = 1055$  атомов.

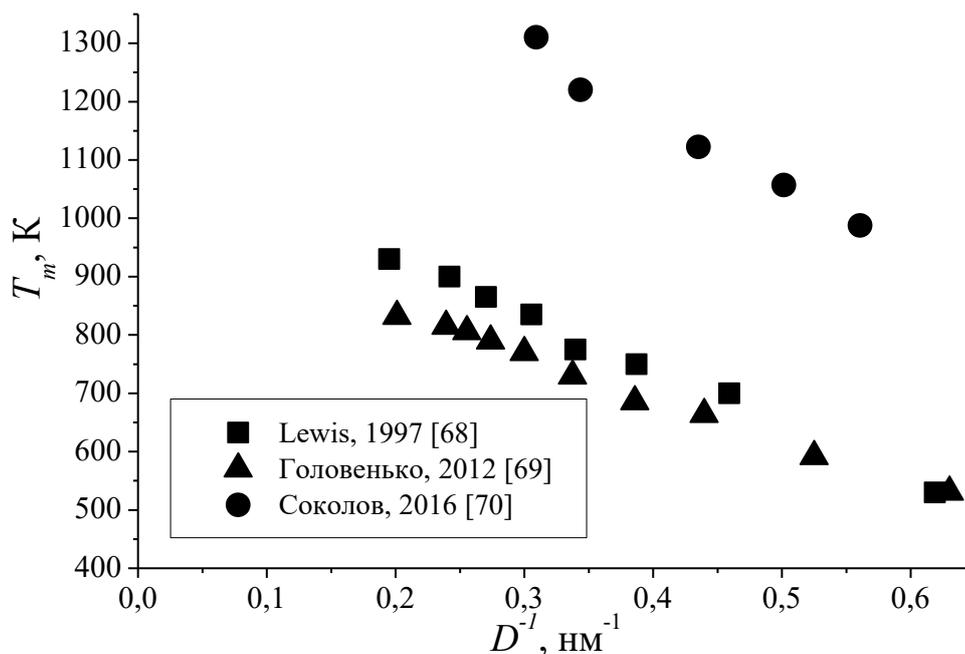


Рис. 6. Результаты атомистического моделирования  $T_m$  [68-70] для наночастиц Au.

В работе [71] также как и в [68] использовался метод погруженного атома, но уже для моделирования наночастиц серебра. Авторы [71] исследовали только частицы размером 3 нм (856 атомов), однако помимо температуры плавления они оценили теплоемкость наночастицы и среднеквадратичное смещение атомов. Авторы [34] очень подробно изучили поведение наночастиц серебра размером от 4 до 20 нм в диаметре при повышении температуры и определили не только температуру плавления всей частицы, но и температуру начала поверхностного плавления. Схожей является работа [72], в которой также моделировался достаточно большой диапазон наночастиц серебра – от 3,5 до 16 нм в диаметре, и была получена размерная зависимость температуры плавления. Основной целью данной работы также являлось изучение механизмов плавления, что будет подробно обсуждено в разделе 3.1. В нашей работе [73] представлены МК данные группы Н.Ю. Сдобнякова, в данном случае какого-либо заметного расхождения полученных результатов не было обнаружено.

В отличие от прямых, компьютерные эксперименты позволяют моделировать даже те наночастицы, которые имеют те или особенности, затрудняющие их исследование. В связи с этим, МД изучение наночастиц меди представлено в большем числе работ, чем экспериментальное исследование. Например в [74] представлены результаты для частиц, содержащих от 140 до 8628 атомов, при этом помимо температуры плавления была оценена и энтропия соответствующего фазового перехода. В [74] использовался метод погруженного атома и наблюдался гистерезис плавления-кристаллизации. Авторы [74] предприняли попытку моделирования объемной фазы, в результате которого получили температур плавления равную 1780 К, что значительно превышает справочное значение 1358 К. Очевидно, это связано с высокой скоростью нагрева частицы, поскольку температура кристаллизации в том же эксперименте равна 800 К, то есть величина гистерезиса-плавления кристаллизации составляет почти 1000 К. В работе [75] наночастицы меди, содержащие от 369 до 2243 атомов, моделировались с использованием потенциала сильной связи, и хотя основной целью работы было выявление вероятности образования той или иной структуры при охлаждении наночастиц, в [75] представлена таблица со значениями температуры плавления. В уже упоминавшейся выше диссертации [70] присутствуют МК данные и для наночастиц Cu.

### **1.3. Другие структурные превращения: изоморфизм металлических нанокластеров**

Еще в 70-х – 80-х гг. из чисто логических соображений отмечалось [76], что при построении плотноупакованных структур путем последовательного присоединения атомов будет последовательно образовываться треугольник, тетраэдр, правильная бипирамида с тетраэдром на одной из граней. Путем дальнейшего присоединения атомов можно образовать тетраэдр на гранях 7-атомного кластера и получить различные

кластерные структуры, содержащие 13, 147, 309, 561 и т.д. атомов. При этом в [76, 77] и других работах отмечаются как обычные кристаллические структуры (куб, тетраэдр, октаэдр, кубооктаэдр, додекаэдр), так и некристаллические типы, содержание среди элементов оси 5-го порядка (икосаэдр, пентагональная пирамида и др.).

Особое внимание в литературе уделялось конфигурациям икосаэдрического (ИК) типа. Согласно [76], во многих конфигурациях ИК типа каждый из 12 поверхностных атомов за счет небольшой упругой деформации (по сравнению с обычными кристаллическими типами) приобретает 5 соседей вместе 4-х, как это характерно для ГЦК и ГПУ. Такие ИК конфигурации, имеющие ось симметрии 5-го порядка, должны быть достаточно стабильными. Каждой из ИК-частиц соответствует частица-двойник с ГЦК- или ГПУ-структурой. Согласно [76], образование малых ГЦК- и ГПУ-частиц должно происходить через образование наночастиц кристаллического типа. Согласно [78], ИК-структуры можно представить в виде набора многократно сдвойникованных незначительно деформированных ГЦК-кристаллов.

Примечательно также, что, согласно [76], число стабильных изомеров должно резко возрастать с ростом числа атомов в нанокластере до  $N \sim 10^3$ . Вместе с тем, в [76] к относительно крупным ультрадисперсным частицам, для которых адекватны понятия дальнего порядка и кристаллической структуры, относят наночастицы диаметром не менее 10 нм (для наночастиц Au такой размер отвечает 30000 атомам). Однако результаты последующих экспериментальных и теоретических исследований, включая атомистическое моделирование, не согласуются с рядом выводов, сделанных в [76], когда термин «наночастица» и «нанокластер» еще не вошли в научный обиход. Действительно, обычно в современной литературе рассматриваются изомеры металлических наночастиц, содержащие несколько сотен атомов. В частности, в [32] методом электронной микроскопии высокого разрешения

изучали наиболее часто образующиеся изомеры нанокластеров  $Au_{561}$ , отвечающие одному из структурных магических чисел. Исходной была смесь декаэдрических (ДК) и ГЦК кластеров в равновесной пропорции изомеров. Кластеры получали магнетронным распылением с последующей сегрегацией кластерного пучка. Согласно [32], полученные кластеры осторожно помещали на подложку из аморфного нитрида кремния. Кластеры нагревались от 20 до 500°C. Верхняя граница интервала близка к температуре плавления наночастиц данного размера [79]. В [32] отмечены два температурных интервала: низкотемпературный (20-125°C), где наблюдалось кинетическое поведение, отвечающее переходу метастабильных ДК наночастиц в ГЦК-кластеры, и высокотемпературную ультрастабильную стадию (125-500°C). ИК-кластеры оказались стабильными только при низкой температуре. Так, при 20°C смесь содержала 5% ИК-кластеров, 25% – нераспознанных, 30% – ДК и 40% ГЦК-наночастиц. При приближении к температуре плавления ИК-нанокластеры уже не обнаруживались.

Вместе с тем, в работе [80], в МД экспериментах на нанокластерах на наночастицах Au размером 2-5 нм ( $N = 296 - 4630$ ) было обнаружено, что вплоть до некоторого характерного размера, входящего в данный интервал размеров, нагревание ГЦК-наночастиц сопровождалось их переходом в ИК-структуру перед плавлением. Ранее, в МД экспериментах [81, 82] образование ИК-кластеров наблюдали при затвердевании наноклапель Au, содержащих от 459 до 3000 атомов. Переход ГЦК→ИК, предшествующий плавлению, был обнаружен также в МД экспериментах на нанокластерах Ni, содержащих 135 атомов [83]. При моделировании использовался потенциал сильной связи [84]. При  $N = 201$  рассматриваемый переход уже не наблюдался. В той же работе МД эксперименты проводились на леннард-джонсовских нанокластерах, и ИК-структуры наблюдались при охлаждении наноклапель, содержащих не более 150 атомов.

Таким образом, несмотря на ряд важных различий между отмеченными выше МД результатами и экспериментальными данными [32], все они свидетельствуют о том, что спонтанное образование ИК-кластеров из ГЦК-частиц или при затвердевании наноклапель возможно только для нанокластеров, содержащих сравнительно малое число атомов. Согласно [32] и [80], соответствующий предельный (критический) размер отвечает нескольким сотням атомов, тогда как в [81, 82] он отвечал 3000 атомов. В [80] также отмечается, что критический размер, отвечающий переходам ГЦК-кластеров или наноклапель в ИК-структуры, должен зависеть от выбора металла. Согласно МД результатам [85], в нанокластерах Cu ИК-структуры могут сохраняться до  $N = 1000$ , а при больших размерах в довольно широком интервале ( $1000 < N < 30000$ ) наблюдались ДК-структуры.

В [80] также отмечается, что некоторые экспериментальные данные противоречат МД результатам. В частности, в работе [86] были получены ИК-наночастицы Au гораздо больших размеров. Однако, во-первых, в [86] отмечается, что равновесными должны быть не «классические» ИК, а «обрезанные икосаэдры» (truncated icosahedra). Во-вторых, характерный предельный размер образования обрезанных ИК-структур четко не отмечен. В-третьих, авторы использовали очень специфический способ получения ИК-нанокластеров Au, основывающийся на способности связывать Au (III) и затем переводить его в Au (0). Столь необычный для технологий получения наночастиц способ обосновывается тем, что конденсация паров и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) – быстрые процессы, не позволяющие получать равновесные структуры. Эти соображения представляют интерес. Однако обычно МЛЭ считается как раз медленным процессом, при котором происходит постепенное, поатомное наращивание пленки или наночастицы.

Таким образом, с образованием изомеров нанокластеров связан целый ряд нерешенных еще проблем и открытых вопросов.

#### 1.4. Постановка задач исследования

В соответствии с представленным в данной главе обзором, структурные превращения в металлических наночастицах, включая наночастицы переходных металлов, размерная зависимость их температуры плавления изучались в ряде теоретических работ и работ, отвечающих МД моделированию наночастиц. Имеющиеся экспериментальные данные относятся преимущественно к легкоплавким металлам (Pb) и золоту. Имеются также экспериментальные данные по плавлению наночастиц серебра, а для наночастиц меди такие данные практически отсутствуют.

Атомистическому моделированию металлических наночастиц был посвящен ряд диссертаций, включая диссертационные работы Ж.В. Головенько [69], Д.Н. Соколова [70] и И.В. Талызина [79]. Однако в [69] рассматривались только наночастицы Au, а МД моделирование ограничивалось диапазоном размеров от 1,6 до 5 нм ( $r_0 = 0,8-2,5$  нм,  $N = 125-3865$  атомов). В диссертации Д.Н. Соколова применялся в основном альтернативный метод атомистического моделирования – метод Монте-Карло, и моделировались наночастицы, содержащие до 2000 атомов. Соответственно, размеры наночастиц в диссертациях [69] и [70] заведомо не достигали критического радиуса  $r_{0c} \approx 3$  нм, предсказанного А.П. Чернышовым [41]. Что же касается диссертации [79] И.В. Талызина, то в ней моделировались металлические наночастицы, содержащие до 500 000 атомов, однако автора интересовали в основном кинетические аспекты плавления и кристаллизации наночастиц. В частности, он не затрагивал проблему поверхностного плавления.

Таким образом, остается целый ряд нерешенных еще проблем и открытых вопросов:

1. Не ясно, в какой степени выбор силового поля, т.е. типа многочастичного потенциала, повлияет на вид размерной зависимости температуры плавления наночастиц и закономерности их затвердевания.

2. Остаются не вполне ясными как общие, так и специфические черты плавления и кристаллизации наночастиц Au, Ag и Cu. Не ясны, в частности, причины того, что экспериментальные данные по плавлению наночастиц Ag отвечают, как правило, гораздо более низким температурам плавления, чем температуры плавления, предсказанные имеющимися МД результатами.

3. Остается открытым и вопрос о том, насколько поведение размерной зависимости температуры плавления наночастиц металлов подгруппы меди отличается от аналогичной зависимости для наночастиц других ГЦК-металлов, например Ni, и для наночастиц металлов с другими кристаллическими структурами.

4. Остается не ясным, реализуются ли на практике все три отмеченные выше модели плавления наночастиц: модель гомогенного плавления (homogeneous melting model), модель жидкой оболочки (liquid-skin melting model) и модель нуклеации жидкости и роста (liquid nucleation and growth model). Это же касается более поздних разновидностей указанных моделей.

5. Противоречивой является имеющаяся в литературе информация о возможности образования ИК изомеров перед плавлением наночастиц с ГЦК структурой. С одной стороны, в экспериментальной работе [32] утверждается, что ИК-наночастицы Au могут быть стабильными только при низких температурах (до 300 К). С другой стороны, МД результаты [80] для наночастиц Au, а также МД результаты [83] для наночастиц Ni и леннарджонсовских наночастиц свидетельствуют о том, что плавлению ГЦК-нанокластеров и леннарджонсовских наночастиц малого размера (содержащих до 300-500 атомов) предшествует их переход в ИК-изомеры.

6. Не ясно, в какой степени начальная структура металлических наночастиц, например ГЦК или ИК, повлияет на закономерности их плавления и вид размерной зависимости температуры плавления.

7. Не ясно, как влияет переход от 0D наночастиц к 1D объектам (нанопроволоке) на их температуру плавления. Возникает и более общий вопрос о том, сводится ли переход от глобулярных наночастиц к нанопроволоке лишь к некоторому изменению температуры плавления, как это предсказывается имеющимися теоретическими подходами.

С учетом отмеченного выше, в данной диссертационной работе были поставлены следующие 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 нанокапель 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.

## **Глава 2. Подходы к атомистическому моделированию наночастиц**

### **2.1. Молекулярная динамика как основной метод атомистического моделирования металлических наночастиц**

Метод молекулярной динамики (МД) достаточно хорошо известен, и он детально рассмотрен в монографиях [87-89]. Помимо него для атомистического моделирования используется метод Монте-Карло, но в гораздо меньшей степени. Основными преимуществами метода МД над Монте-Карло являются: моделирование в режиме реального времени, и, соответственно, непосредственный учет теплового движения атомов, которое оказывает значительное влияние на кинетику процессов плавления и кристаллизации; меньшее время счета.

Метод МД основывается на решении системы уравнений второго закона Ньютона для всех входящих в состав моделируемой системы атомов или молекул. С расширением возможностей компьютерной техники активно растет и предельное число атомов, из которых может состоять моделируемый нанообъект. 18 лет назад в работе [90] моделирование процесса растекания металлических наночапель, состоящих из 65000 атомов, осуществлялось с использованием суперкомпьютера, а сейчас такие системы легко моделируются обычных компьютерах с использованием параллельных вычислений на видеокартах.

Выделяют два основных варианта МД: изотермическую и адиабатическую. Последний из них в большей степени соответствует классической механике и исходит из постоянства полной энергии моделируемой системы. Вместе с тем, этот вариант МД используется достаточно редко, поскольку не вполне адекватно описывает эволюцию реальных систем в связи с тем, что он не учитывает диссипацию энергии. Изотермическая МД подразумевает использование дополнительного алгоритма – термостата, который обеспечивает поддержание заданной

температуры. К термостату предъявляется два основных требования: во-первых, такой алгоритм должен выполнять свое основное назначение и контролировать температуру системы; во-вторых, он не должен оказывать заметного влияния на фазовую траекторию системы, т.е. не искажать сценарий ее эволюции, предписываемый системой уравнений второго закона Ньютона:

$$\begin{aligned}
 a_{xi} &= \frac{dv_{xi}}{dt} = m^{-1} \left( \sum_{i \neq j} F_{xij} + \sum_i f_{xi} \right), \\
 a_{yi} &= \frac{dv_{yi}}{dt} = m^{-1} \left( \sum_{i \neq j} F_{yij} + \sum_i f_{yi} \right), \\
 a_{zi} &= \frac{dv_{zi}}{dt} = m^{-1} \left( \sum_{i \neq j} F_{zij} + \sum_i f_{zi} \right),
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

где  $a_{xi}$ ,  $a_{yi}$  и  $a_{zi}$  – компоненты вектора ускорения  $i$ -го атома,  $v_{xi}$ ,  $v_{yi}$  и  $v_{zi}$  – компоненты вектора скорости,  $t$  – время,  $m$  – масса атома,  $F_{xij}$ ,  $F_{yij}$  и  $F_{zij}$  – компоненты внутренних сил, действующих на атом  $i$ , а  $f_{xi}$ ,  $f_{yi}$  и  $f_{zi}$  – компоненты внешних сил, равные нулю для свободной наночастицы. При реализации алгоритмов моделирования уравнения системы (2.1) заменяются конечно-разностными уравнениями путем разбиения интегрального временного интервала на отвечающие моментам времени  $t^{(2)}, t^{(3)}, \dots, t^{(n-1)}, \dots$  малые конечные интервалы  $\Delta t$ . Предполагая, что в момент времени  $t^{(n-1)}$  координаты  $x_i^{(n-1)}$  всех молекул заданы, а в момент времени  $t^{(n)}$  заданы координаты  $x_i^{(n)}$ , скорости  $v_i^{(n)}$  и ускорения  $a_i^{(n)}$ , делается первое предсказание положений частиц в момент времени  $t^{(n+1)}$ :

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

Подставляя полученные таким способом координаты в (2.1), предсказываются значения ускорений  $a_i^{(n+1)}$ . С их помощью находятся координаты и скорости во втором приближении:

$$v_i^{(n+1)} = v_i^{(n)} + \frac{1}{2} \Delta t \left( \bar{a}_i^{(n+1)} + \bar{a}_i^{(n)} \right),$$

$$x_i^{(n+1)} = x_i^{(n)} + \frac{1}{2} \Delta t \left( v_i^{(n+1)} + v_i^{(n)} \right).$$

Описанную выше итерационную процедуру продолжают до тех пор, пока разность между приближениями  $(n + 1)$  и  $n$  не станет меньше заранее заданной величины, после чего для момента времени  $t^{(n+2)}$  повторяются аналогичные расчеты. Координаты, скорости и ускорения в заданные моменты времени сохраняются в оперативной памяти. Взаимно противоречащие требования уменьшения времени счета и точности решения приводят к компромиссному значению  $\Delta t$  порядка  $10^{-15}$  с = 1 фс, принятому в настоящее время большинством авторов. При использовании более крупного временного шага образуются перекрывающиеся конфигурации частиц, т.е. атомы проникают друг в друга, что приводит на следующем шаге к их разлету с большой скоростью, зависящей от конкретного вида потенциала межатомного отталкивания.

Как в диссертациях [79, 91], так и в данной работе, метод конечных разностей был реализован в виде “алгоритма предсказания и поправки” [87]. Сначала рассмотрим общую идею различных вариантов данного алгоритма. С этой целью будем исходить из разложения в ряд Тейлора кинематических характеристик частицы:

$$\vec{r}^{(p)}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}(t)(\Delta t)^2 + \frac{1}{6} \vec{b}(t)(\Delta t)^3 + \dots,$$

$$\vec{v}^{(p)}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \vec{a}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \vec{b}(t)(\Delta t)^2 + \dots,$$

$$\vec{a}^{(p)}(t + \Delta t) = \vec{a}(t) + \vec{b}(t)\Delta t + \dots$$

Здесь верхний индекс  $p$  обозначает предсказанные (predicted) величины. Исходя из полученных таким образом новых координат, можно вычислить действующие в системе в момент времени  $(t + \Delta t)$  силы, а из них – значения ускорений  $\vec{a}^{(c)}(t + \Delta t)$ . Индекс  $c$  означает “правильный” (correct). Исходя из вычисленной ошибки предсказаний на данном шаге, вносятся поправки в ускорение, координату и скорость частицы:

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

где  $c_0$  и  $c_1$  – поправочные коэффициенты.

Примером подобного алгоритма предсказания-поправки может служить алгоритм Рамана:

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

Результаты, полученные при использовании данного алгоритма, достаточно точны, но его программная реализация достаточно сложна и для хранения большого количества величин требует значительного объема памяти [87]. Поэтому чаще используется более удобный алгоритм Верле, основывающийся на следующих соотношениях:

$$\begin{aligned}\vec{r}(t + \Delta t) &= 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)(\Delta t)^2, \\ \vec{v}(t) &= \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}.\end{aligned}$$

В данной работе применялся “модифицированный алгоритм скоростей Верле” [87], широко используемый в МД моделировании:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)(\Delta t)^2,$$

$$\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t,$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t.$$

Остановимся далее на проблеме термостатирования при использовании изотермической МД. К настоящему времени разработано много вариантов термостатирования [87]. В программе CSEG [91], разработанной А.Г. Бембелем под руководством В.М. Самсонова, использовался термостат Берендсена [92]. В этом методе на каждом шаге моделирования скорости атомов перемасштабируются с использованием множителя

$$\chi = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{t_T} \left( \frac{T}{T_{\text{кин}}} - 1 \right)}, \quad (2.2)$$

где  $T$  – заданная термодинамическая температура,  $T_{\text{кин}}$  – текущая кинетическая температура системы, которая находится через среднюю кинетическую энергию теплового движения,  $t_T$  – заданная константа, имеющая размерность времени и отвечающая времени релаксации системы. Как видно из формулы (2.2), при больших значениях  $t_T$  (в предельном случае при  $t_T \rightarrow \infty$ ) параметр  $\chi$  будет близок к единице, что соответствует выключению термостата. При  $t_T = \Delta t$  параметр  $\chi$  будет равняться  $\sqrt{T/T_{\text{кин}}}$ , что эквивалентно грубому перемасштабированию скоростей, которое будет приводить к неадекватности полученных результатов МД моделирования. Метод Берендсена имеет свои преимущества и недостатки. Плюсом является то, что температура непосредственно задается и контролируется только в рамках этого метода. Это удобно, если регистрация температур фазовых переходов является одной из целей проводимого моделирования. Недостаток метода связан с так называемыми “горячими точками”, которые могут возникать при его использовании. Соответственно, для их устранения в

программе CSEG была предусмотрена дополнительная процедура, осуществляющая контроль возможного отклонения значений скоростей от максвелловского распределения скоростей. При использовании программы LAMMPS применялся термостат Нозе-Гувера [93], который используется гораздо чаще. В нем теплообмен с окружающей средой описывается путем введения силы трения

$$\vec{F}_i = -\nabla U(\vec{r}) - \varepsilon(t)m_i\vec{v}(t),$$

где  $U$  – общая потенциальная энергия системы, а параметр  $\varepsilon(t)$  определяет величину коэффициента силы трения и задается следующим образом:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{f}{Q}(T - T_{\text{кин}}),$$

где  $f$  – число степеней свободы,  $Q$  – временной параметр термостата порядка пикосекунды.

## 2.2. Проблема выбора и параметризации многочастичного потенциала

При использовании программы LAMMPS для моделирования металлических систем как правило применяются многочастичные потенциалы, отвечающие методу погруженного атома (embedded atom method) [89, 94]. В дальнейшем будет использовано сокращение EAM. К настоящему времени предложено много вариантов данного метода и различные параметризации используемых потенциалов. В этом методе потенциальная энергия  $i$ -го атома сорта  $\beta$  задается следующим уравнением

$$E_i = F_\alpha \left( \sum_{j \neq i} \rho_\beta(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{\alpha\beta}(r_{ij}), \quad (2.3)$$

где  $F_\alpha$  – энергия погружения, являющаяся функцией атомной электронной плотности  $\rho_\beta(r_{ij})$ ,  $\phi_{\alpha\beta}$  – потенциальная энергия парного взаимодействия между элементами сортов  $\alpha$  и  $\beta$ . С целью ускорения расчетов вводится радиус обрезки  $r_{cut}$ , за пределами которого энергия взаимодействия атомов

полагается равной нулю. Такой подход применяется как для потенциала ЕАМ, так и для потенциала сильной связи (ТВР), который используется в программе CSEG. Обе суммы в формуле (2.3) считаются по всем атомам  $j$ , для которых расстояние до  $i$  атома  $r_{ij}$  не превышает  $r_{cut}$ . Многочастичный вид потенциала ЕАМ определяется членом, учитывающим энергию погружения. Среди многочастичных потенциалов, предложенных для описания межатомного взаимодействия в металлических системах, ЕАМ наиболее адекватно учитывает то, что даже однокомпонентный металл состоит из ионного основания и электронного газа, т.е. представляет собой бинарную систему. При этом каждому типу кристаллической решетки будет отвечать определенная функция погружения, т.е. один и тот же ЕАМ потенциал не может применяться для описания межатомного взаимодействия в металлах с разными типами кристаллической решетки. Различные варианты ЕАМ потенциалов обсуждаются в монографии [89].

При использовании программы CSEG применялся потенциал ТВР (tight-binding potential), который также называют потенциалом Гупта. Этот потенциал также активно используется при моделировании металлических систем, но гораздо реже, чем ЕАМ. Хотя ТВР является полуэмпирическим, он имеет квантовомеханическое обоснование, т.е. основывается на квантовомеханическом приближении сильной связи. В рамках этого подхода энергия  $i$ -того атома  $E_i$  рассматривается как функция  $r_{ij}$ , т.е. не учитывает в виде отдельного вклада энергии электрон-ионного и электрон-электронного взаимодействий. При этом одна и та же потенциальная функция применяется не только к ГЦК-металлам, но и к ОЦК-металлам. ТВР был предложен Гуптой для описания межатомного взаимодействия в поверхностном слое, а не в объемной фазе, что можно рассматривать как критерий адекватности выбора данного потенциала для металлических наночастиц. Для переходных металлов, в том числе металлов подгруппы Cu, параметризации данного потенциала были предложены в работе [84]. Сами авторы [84] апробировали

свои параметризации применительно к расчетам энергии связи металлов и упругих постоянных. Было показано, что в среднем эта параметризация приводит к меньшим расхождениям с экспериментальными данными, чем предыдущие варианты.

Согласно [84], потенциальная часть внутренней энергии (когезионная энергия) системы  $E_c$  находится как сумма двух вкладов

$$E_c = \sum_i (E_R^i + E_B^i), \quad (2.4)$$

т.е. представляется в виде суммы вкладов сил отталкивания  $E_R^i$  и притяжения  $E_B^i$ . Нижний индекс  $R$  происходит от слова “repulsion” – отталкивание, а индекс  $B$  – от слова “binding” – связь. Энергия отталкивания и энергия притяжения для  $i$ -го атома, в свою очередь, вычисляются по уравнениям:

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)}, \quad (2.5)$$

$$E_B^i = - \left\{ \sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right\}^{1/2}. \quad (2.6)$$

где  $A_{\alpha\beta}$ ,  $p_{\alpha\beta}$ ,  $\xi_{\alpha\beta}$  и  $q_{\alpha\beta}$  – параметры, значения которых представлены в работе [84],  $r_0^{\alpha\beta}$  – расстояние между ближайшими соседями, т.е. радиус первой координационной сферы. Одним из преимуществ ТВР, помимо отмеченных выше, является то обстоятельство, что уже в работе [84] авторы представили данный потенциал в такой форме, которая может быть легко использована для теоретических расчетов и атомистического моделирования не только однокомпонентных, но и бинарных металлических систем. Соответственно, индексы  $\alpha$  и  $\beta$  отвечают компонентам  $\alpha$  и  $\beta$ . Вместе с тем, соотношения (2.5) и (2.6) применимы к однокомпонентным системам, которым, прежде всего, и посвящена работа [84], а именно: к переходным металлам (d- и f-металлам), а также к некоторым другим металлам (p-

металлам), включая свинец. Как видно из формул (2.5) и (2.6), энергия отталкивания определяется как сумма парных взаимодействий, а нахождение силы притяжения уже не соответствует модели парных взаимодействий.

Из отмеченного выше следует, что оба этих потенциала имеют свои преимущества и недостатки, поэтому в данной работе они будут дополнять друг друга.

### **2.3. О программах для МД моделирования**

Программа LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), разработанная Sandia National Laboratories [94], это известная, открытая и хорошо апробированная компьютерная программа для моделирования как нанообъектов, так и объемных фаз, которая позволяет использовать параллельные вычисления, в том числе вычисления на видеокартах, что существенно сокращает время, необходимое для расчетов, расширяет диапазоны характерных размеров моделируемых объектов и характерные времена их эволюции, воспроизводимые в компьютерных экспериментах. В данной работе программа LAMMPS использовалась для расчетов с потенциалом EAM, но она позволяет работать и с другими потенциалами, например Терсоффа или ADP (Angular Dependent Potential), имеющими иную структуру и предназначенными для моделирования неметаллических систем. Подробное описание данной программы представлено на указанном выше сайте [94]. В данной работе мы использовали параметризацию [95] для EAM потенциала.

Программа CSEG была разработана А.Г. Бембелем [91] и являлась развитием более ранней программы для молекулярно-динамического моделирования наночастиц, разработанной в рамках кандидатской диссертации В.В. Дронникова [96]. Программа имеет блочную структуру, допускает возможность ее дополнения другими модулями, например новыми вариантами потенциалов межчастичного взаимодействия, режимов моделирования. CSEG позволяет моделировать как свободные наночастицы,

так и наночастицы, находящиеся в силовом поле твердой поверхности. Этот вариант программы был усовершенствован и переработан М. Ю. Пушкарем для моделирования процессов эпитаксиального роста [97]. На рис. 7 представлена блок-схема основного алгоритма программы CSEG.



Рис. 7. Блок-схема алгоритма программы CSEG [91].

Пользователем задаются типы атомов, из которых состоят наночастица и подложка, геометрические параметры моделируемой системы, температура системы и режим ее изменения, а также потенциал взаимодействия. Можно выделить три основных этапа расчета. Начальные конфигурации наночастицы и подложки задаются на первом этапе. Далее осуществляется непосредственно моделирование. На третьем этапе производится анализ полученных результатов.

На заключительном этапе “основного цикла” выполняются термостатирование и процедура коррекции термостата. Как уже отмечалось выше, в программе CSEG используется термостат Берендсена, дополненный процедурой коррекции максвелловского распределения скоростей для обнаружения и устранения “горячих точек”. Подробно эта процедура описывается в диссертациях В.В. Дронникова [96] и А.Г. Бембея [91].

## **2.4. Подходы и методы анализа структуры наночастиц**

### **2.4.1. Понятие локальной структуры и методы ее исследования**

Для исследования структурных превращений необходимо корректно определять структуру наночастиц в тот или иной момент времени. Существуют два основных препятствия для распространения методов, принятых при определении структур объемной фазы, на моделируемые в компьютерных экспериментах наночастицы. Во-первых, в связи с малым размером частиц в них существует только ближний порядок. Во-вторых, несмотря на тот факт, что мы знаем точные координаты всех атомов при любом шаге моделирования, они не всегда соответствуют равновесным положениям атомов – они отклоняются от положения равновесия в результате тепловых колебаний.

В связи с этим используется понятие локальной структуры – структуры ближайшего окружения атома, или его первой координационной сферы. Принято говорить, что атом обладает ГЦК-структурой, если его первая координационная сфера соответствует первой координационной сфере ГЦК решетки. Если все атомы в одной области наночастицы обладают одним типом структуры, то мы можем утверждать, что вся эта область соответствует определенной кристаллической решетке. Очевидно, что для атомов на поверхности невозможно построить подобные многогранники и они всегда будут считаться не имеющими структуры, даже если частица

представляет собой фрагмент идеальной кристаллической решетки. Для определения таких структур используется метод анализа многогранников Вороного-Делоне (координационных многогранников). В [98] этот метод рассматривается как наиболее перспективный метод анализа некристаллических структур, т.е. структур, не соответствующих в полной мере идеальным кристаллическим структурам, которые рассматриваются в классической кристаллографии. На рис. 8 представлены приведенные в [99] примеры таких многогранников, отвечающих различным видам структур.

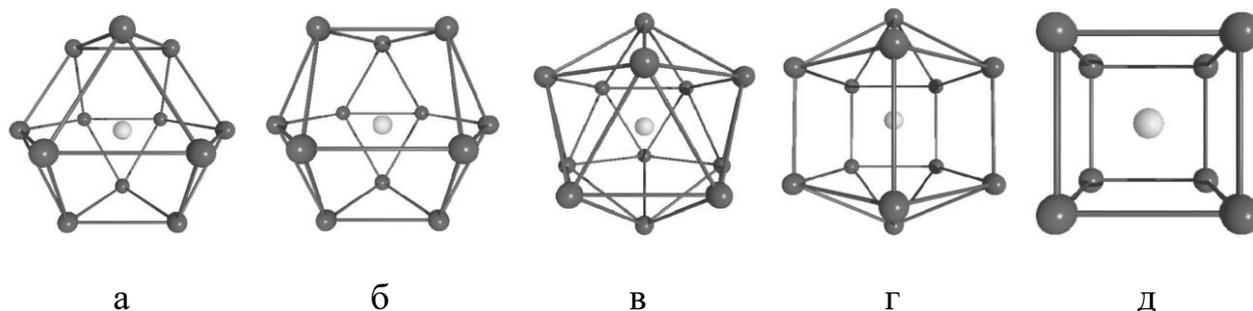


Рис. 8. Примеры координационных многогранников: а – кубооктаэдр (ГЦК), б – антикубооктаэдр (ГПУ), в – икосаэдр (ИК), г – усеченный дэкаэдр (ДК), д – куб (ОЦК).

Поскольку ГЦК, ГПУ и ОЦК структуры хорошо известны, отметим только тот факт, что координационные многогранники ГЦК и ГПУ структур очень похожи, на рис. 8 видно, что они отличаются только положением верхних 3 атомов. Особый интерес представляют ИК и ДК наночастицы, поскольку оси симметрии 5-го порядка не рассматриваются в классической кристаллографии, однако в наночастицах такие структуры возможны не только локальном уровне, но и в масштабах самой частицы. Связано это с тем, что на 13-атомный икосаэдр могут наслаиваться атомы таким образом, что получится правильный икосаэдр, состоящий из большого числа частиц. Например, на рис. 9 представлена ИК наночастица Au, содержащая 2869 атомов. Однако, анализ локальной структуры такой частицы покажет, что только один центральный атом имеет ИК структуру, а остальные атомы будут определяться как ГЦК и ГПУ. Икосаэдр можно разделить на 20

треугольных пирамид, основаниями которых будут являться грани, а вершиной – центр икосаэдра. Внутри этих пирамид атомы будут определяться как имеющие ГЦК структуру, поскольку в результате наслаения там образуется плоскость (111) ГЦК решетки. На стыках пирамид эти плоскость создают особую структуру, координационные многогранники которой соответствуют антикубооктаэдрам, т.е. ГПУ структуре. ДК структура нестабильна и проявляется как промежуточное состояние между ИК и ГЦК/ГПУ.

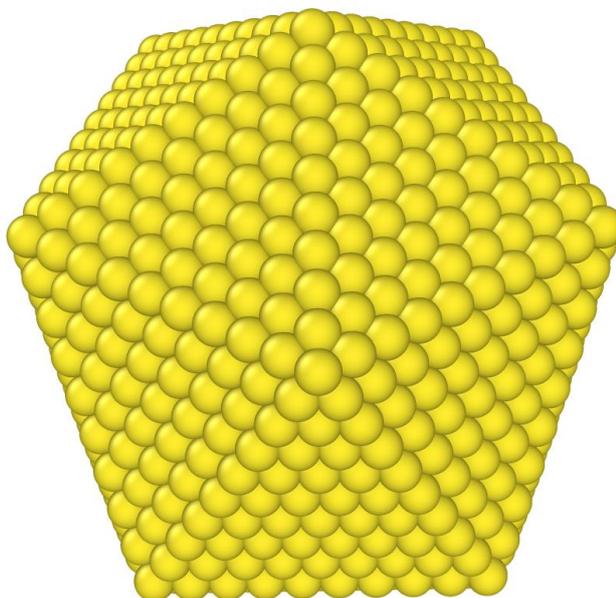


Рис. 9. ИК наночастица Au, содержащая 2869 атомов.

Для автоматического анализа конфигураций, получаемых в ходе МД экспериментов нами использовалась компьютерная программа OVITO [100] и ее варианты процедуры CNA (Common Neighbor Analysis), которая соответствует описанному выше методу анализа локальной структуры с использованием многогранников Вороного-Делоне.

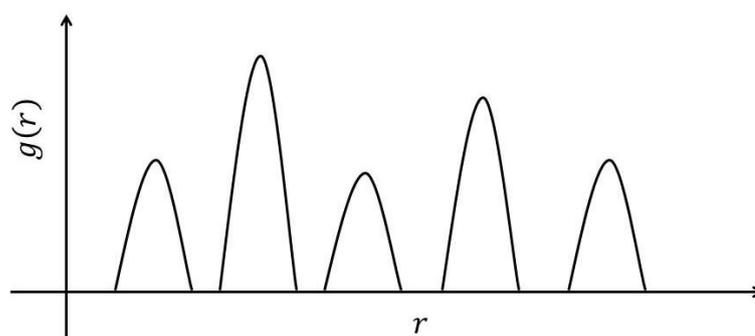
#### 2.4.2. Мезоскопическая структура наночастиц

Греческое слово “мезос (μεσος)” означает “средний”, “промежуточный”. Наиболее часто используется термин “мезоскопическая

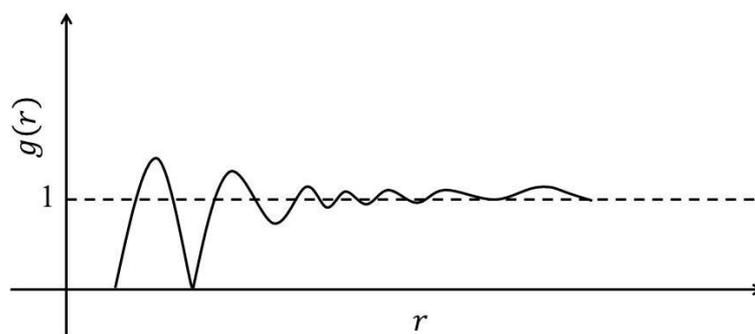
физика”, отвечающий рассмотрению некоторой системы на масштабах, промежуточных между макроскопическим и микроскопическим. В данной работе мы используем термин “мезоскопический” для обозначения структурного уровня, промежуточного между структурой наночастицы в целом и ее локальной структурой (см. п. 2.4.1). В частности, мезоскопической структуре отвечает выделение в наночастице кристаллического ядра и жидкой (или жидкоподобной) оболочки, а также жидкоподобного включения в кристаллической структуре. Центральную кристаллическую область (кристаллическое ядро) и жидкую оболочку можно рассматривать как некоторые нанофазы, хотя, разумеется, этот термин является условным и не соответствует в полной мере определению макроскопической термодинамической фазы. В данной диссертации основной метод идентификации мезоскопической структуры будет основываться на анализе локальной структуры, т.е. локального окружения всех атомов наночастицы с помощью программы OVITO. Как было отмечено в п. 2.4.1, если локальное окружение всех или почти всех атомов в некоторой выделенной области, например ядра наночастицы, будет соответствовать определенной кристаллической структуре, то такая область будет идентифицироваться как кристаллическая на мезоскопическом уровне.

Более сложной задачей является дифференциация между жидким и аморфным состоянием оболочки наночастицы. Еще в 50-х гг. Кобеко П.П. [101] предложил критерий, позволяющий различать кристаллическое, аморфное и жидкое состояния объемной фазы по виду функции радиального распределения атомов  $g(r)$ . В соответствии с этим критерием, для кристаллического состояния характерно наличие нескольких хорошо разрешенных максимумов (рис. 10а), для аморфного лишь один хорошо разрешенный максимум (рис. 10б), а для жидкого – отсутствие даже одного хорошо разрешенного максимума (рис. 10в). Под хорошим разрешением Кобеко П.П. понимал то обстоятельство, что оба минимума  $g(r)$ ,

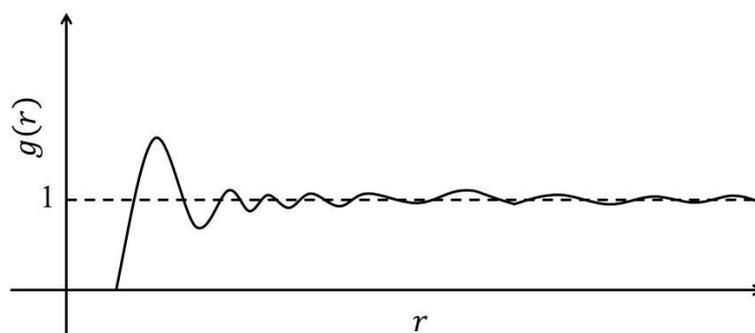
ограничивающие рассматриваемый максимум, достигают нулевого или почти нулевого значения  $g(r)$ . Вместе с тем, критерий Кобеко не всегда выполняется, в частности, – для объемных металлов. В [102] в качестве признака аморфного состояния предлагалось рассматривать расщепление второго пика  $g(r)$  на два, один из которых сильный, а другой – слабый. Так или иначе, нахождение  $g(r)$  не для наночастицы в целом, а для ее отдельных областей, например для центрального ядра и оболочки, затруднительны.



а



б



в

Рис. 10. Вид функции радиального распределения атомов  $g(r)$  для кристалла (а), аморфного тела (б) и жидкости (в).

В данной работе нас будет интересовать состояние наночастицы, предшествующее ее плавлению. Довольно часто в качестве критерия плавления используется критерий Линдемана, который сводится к тому, что плавление происходит тогда, когда среднеквадратичное значение амплитуды колебания атомов превышает некоторое пороговое значение. Существует несколько версий математической интерпретации этого критерия, предложенного Ф. Линдеманом в 1910 г. Обычно предполагается, что все атомы в кристалла колеблются с одной и той же частотой  $\nu$  (модель Эйнштейна) и используют теорему о распределении энергии кристалла  $E$  в расчете на атом по степеням свободы. Имеем

$$E = 4\pi^2 m \nu^2 A^2 = kT,$$

где  $m$  – масса атома,  $A$  – амплитуда колебаний,  $k$  – постоянная Больцмана. Амплитуда колебаний  $A$  можно выразить через среднее межатомное расстояние  $d$ :

$$A = K_L d,$$

где  $K_L$  – постоянная, называемая постоянной Линдемана. Полагая далее частоту  $\nu$  равной характеристической температуре Эйнштейна или Дебая  $\theta_{ch}$ , получим

$$T_m^{(\infty)} = \frac{2\pi m K_L d^2 \theta_{ch}^2 k}{h}, \quad (2.7)$$

где  $h$  - постоянная Планка. Согласно [103],  $K_L = 0,15 - 0,30$  для большинства материалов. В докторской диссертации Чернышева А.П. [104] было показано, что критерий Линдемана должен выполняться и для наночастиц. Однако непосредственное применение этого критерия для подтверждения эффекта поверхностного плавления представляется затруднительным. Вместе с тем, сама идея нахождения постоянной  $K_L$  для различных нанофаз представляется реализуемой в перспективе в МД экспериментах.

Амплитуду колебаний  $A$  можно рассматривать как один из кинетических параметров, связанных с плавлением. При плавлении должно также изменяться отношение удельной кинетической энергии  $E_{\text{кин}}$  к удельной потенциальной энергии  $u$ . В МД исследовании [34] было предложено дифференцировать кристаллическое ядро и жидкоподобную оболочку по подвижности атомов, которая характеризуется кинетической энергией  $E_{\text{кин}}$ <sup>1</sup>. Но, по нашему мнению, использование изотермической МД не позволяет получить достоверные результаты для локальной кинетической энергии  $E_{\text{к}}$ , поскольку термостатирование эквивалентно выравниванию значений  $E_{\text{к}}$ .

По сравнению со среднеквадратичным значением амплитуды атомных колебаний  $A$  больший интерес представляет среднеквадратичное смещение атома  $\langle(\Delta\vec{r})^2\rangle$ , непосредственно связанное с коэффициентом самодиффузии  $\tilde{D}$  формулой Эйнштейна. При переходе от кристаллического состояния к жидкому коэффициент самодиффузии изменяется на несколько порядков. Для металлических наночастиц такое изменение было обнаружено в диссертации Талызина И.В. [79] с использованием результатов МД экспериментов. Однако даже для наночастицы в целом использование формулы Эйнштейна не вполне корректно, поскольку ее вывод адекватен, строго говоря, бесконечной среде.

Таким образом, на данный момент наиболее адекватным представляется первый подход, отвечающий определению мезоскопической структуры наночастиц по их локальной структуре, хотя все другие отмеченные выше подходы также могут быть в той или иной степени реализованы.

---

<sup>1</sup> Следует отметить, что обычно подвижностью называют коэффициент пропорциональности между силой, действующей на частицу в жидкости, и ее скоростью [22]. Подвижность носителей заряда в физике полупроводников – принципиально иное понятие [105].

## Глава 3. Гистерезис плавления кристаллизации в металлических наночастицах подгруппы меди

### 3.1. Закономерности и механизмы поверхностного плавления металлических наночастиц: взаимосвязь с методами регистрации температур плавления и кристаллизации в МД экспериментах

Как уже отмечалось в Главе 1, для исследуемых наночастиц характерно проявление поверхностного плавления. Сама суть этого явления заключается в том, что при приближении к температуре плавления на поверхности объекта должен образовываться жидкий слой, постепенный рост которого и приводит к плавлению. На рис. 11 представлена полученная в наших МД экспериментах кривая нагрева наночастицы Ag, содержащей 20113 атомов, т.е. температурная зависимость части потенциальной удельной внутренней энергии  $u$  (когезионной энергии). Из рисунка видно, что частица изменяет свою структуру постепенно, а не скачком. Соответственно, мы можем говорить о том, что плавление происходит постепенно, что согласуется с концепцией непрерывного плавления в обзоре Деша [14]. В качестве еще одного параметра, напрямую связанного со структурой, целесообразно рассмотреть степень кристалличности  $\chi_{cryst}$ . Как описывалось в Главе 2, для каждого отдельного атома в наночастице мы можем определить локальную структуру по его первой координационной сфере или сделать вывод об ее отсутствии. Таким образом, можно оценить долю атомов в наночастице, имеющих локальную кристаллическую структуру, однако у атомов, находящихся в поверхностном слое, первая координационная сфера не заполнена и при использовании автоматических программных средств они определяются как не имеющие кристаллическую структуру даже если частица является сегментом идеальной кристаллической решетки, вырезанной из объемной фазы. В связи с этим  $\chi_{cryst} = 1$  соответствует не случаю, когда для всех атомов определяется локальное кристаллическое окружение, а расчету для начальной конфигурации частицы

соответствующего размера, т.е. вырезанной из объемной фазы частице. На рис. 12 представлена температурная зависимость  $x_{cryst}$  для частицы, для которой потенциальная часть внутренней энергии представлена на рис. 11. Видно, что падение степени кристалличности до нуля и завершение нелинейного участка температурной зависимости потенциальной энергии происходит при одной и той же температуре  $T = T_m = 1135$  К.

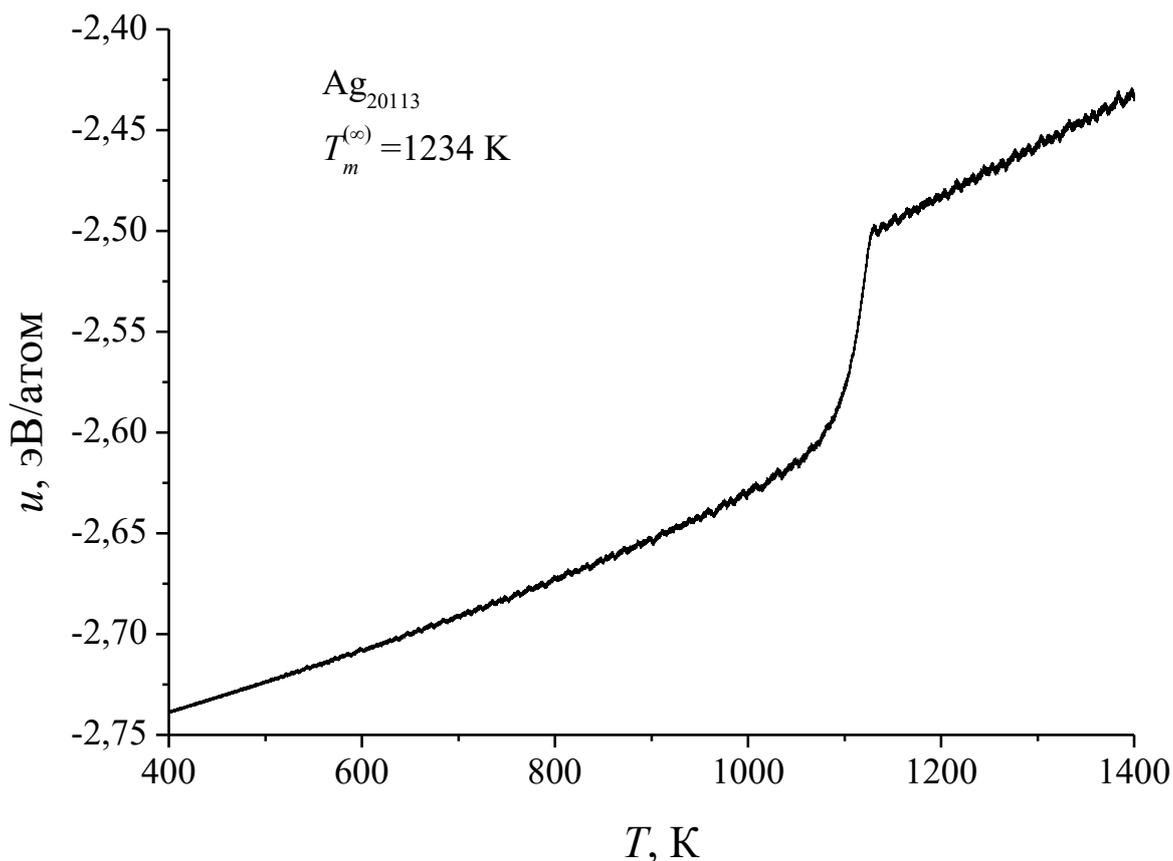


Рис. 11. Температурная зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии наночастицы Ag, содержащей 20113 атомов.

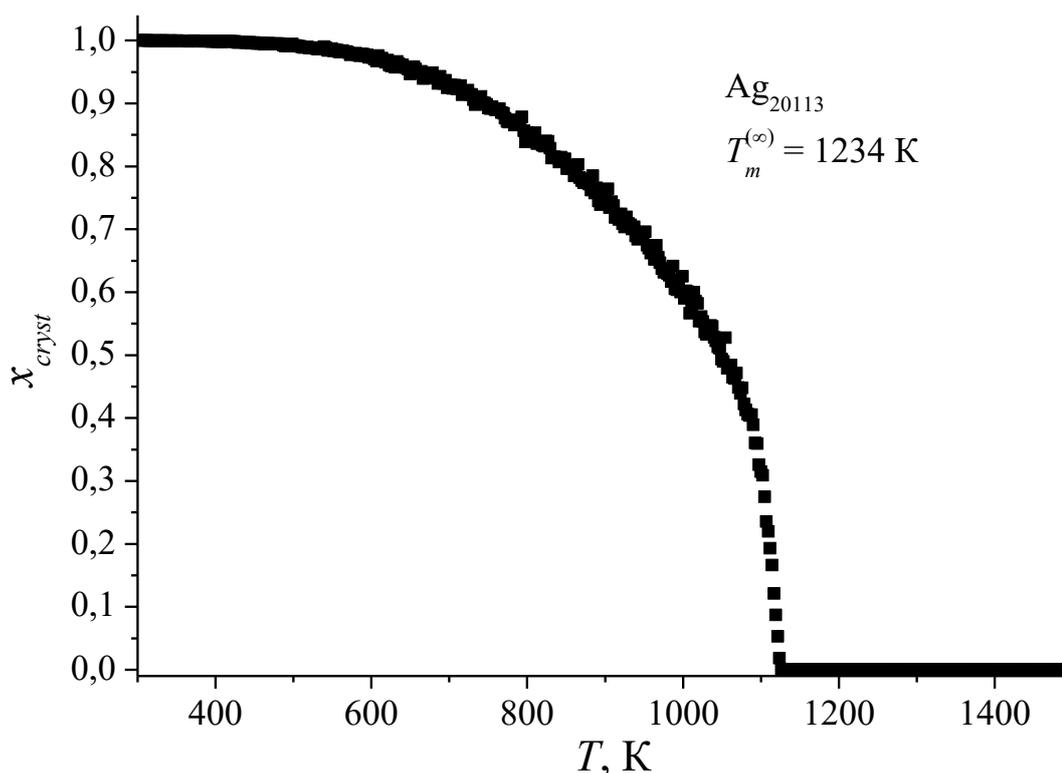
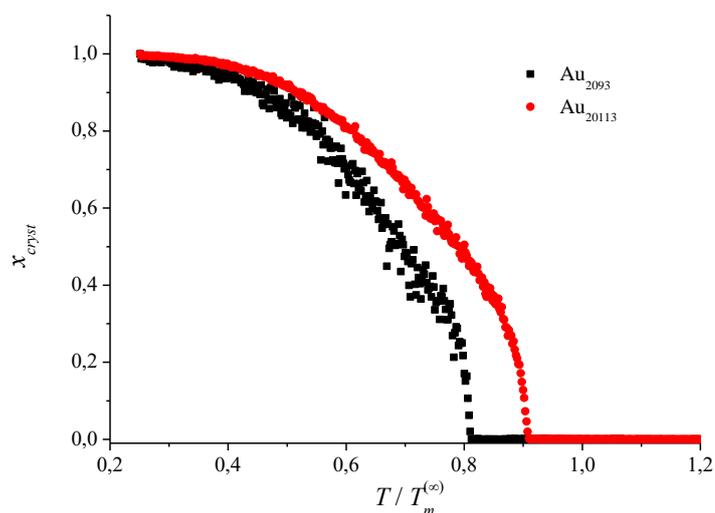
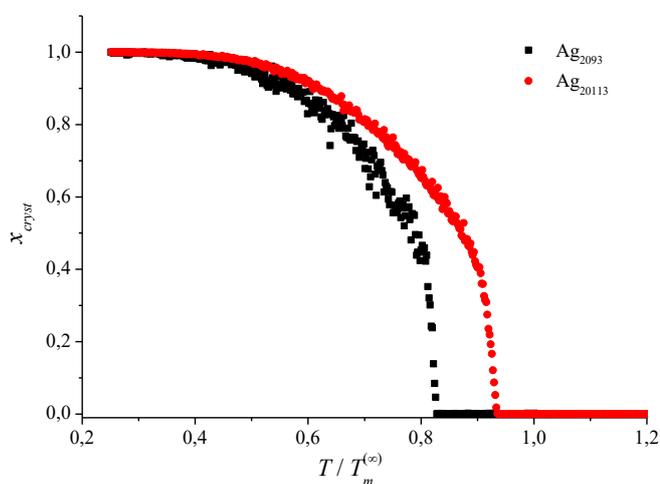


Рис. 12. Температурная зависимость степени кристалличности наночастицы Ag, содержащей 20113 атомов.

В работе [34] было предложено выделить для наночастиц серебра три диапазона размеров, самому малому из которых (4-7 нм,  $N < 10000$  атомов) соответствует случай скачкообразного плавления, т.е. без образования жидкого слоя. Более того, в МД работе [72] размер частиц 7,5 нм также определялся как критический для механизма плавления, только выше которого проявлялось поверхностное плавление. Как видно из рис. 13а, на качественном уровне плавление частиц размером 2093 атомов (относящейся к обозначенному диапазону) и уже обсуждавшейся частицы из 20113 атомов различается лишь величиной флуктуаций. Но так как работа [34] была посвящена именно наночастицам серебра, мы провели аналогичные исследования и для наночастиц этого металла, результаты представлены на рис. 13б. Хорошо видно, что степень кристалличности  $x_{cryst}$  уменьшается плавно, т.е. с постепенным переходом из твердого состояния в жидкое.



а



б

Рис. 13. Температурные зависимости степени кристалличности  $x_{cryst}$  для наночастиц Au (а) и Ag (б).

Нами были проведены МД эксперименты по плавлению частиц других металлов, а также наночастиц кремния. Как видно из рис. 14 в целом для металлов поверхностное плавление происходит аналогично, в то время как для наночастиц кремния характерен именно скачкообразный переход. Примечательно, что падение степени кристалличности от значения, равного единице, происходит при температуре  $T = 0,5T_m^{(\infty)}$ , которая соответствует температуре Таммана – температуре, при которой происходит припекание наночастиц [106].

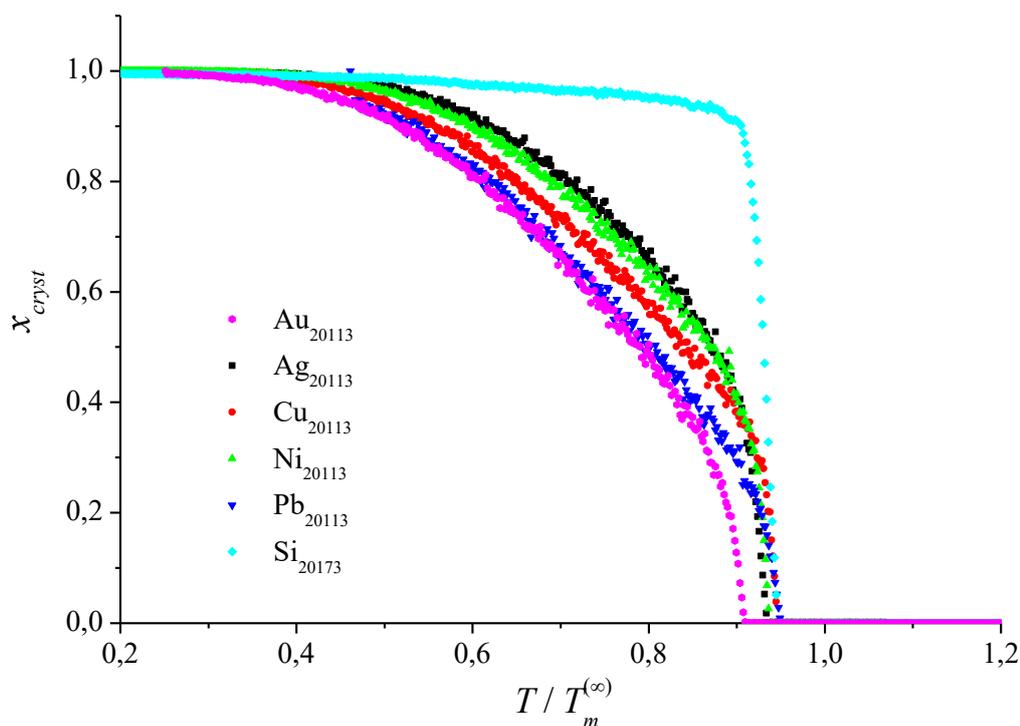
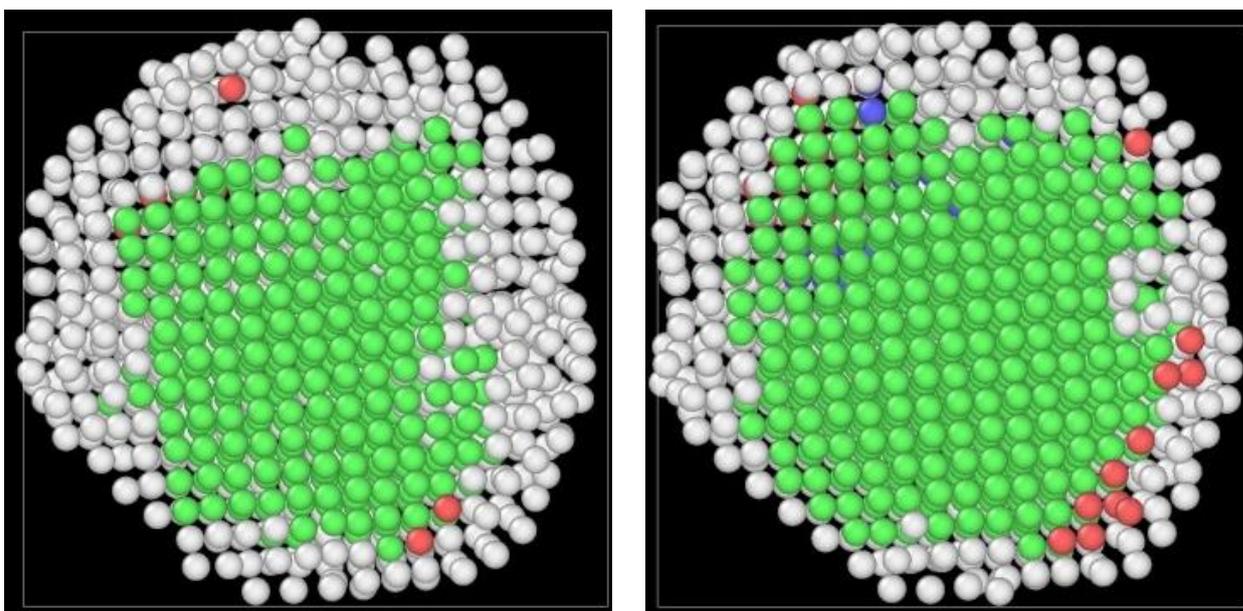


Рис. 14. Температурные зависимости степени кристалличности  $x_{cryst}$  для наночастиц различных металлов и кремния.

Если же рассмотреть непосредственно структуру частицы, например состоящей из 2093 атомов золота, то на мгновенных кадрах рис. 15 наличие кристаллического ядра не столь очевидно. Действительно, при автоматическом определении локальной структуры атомов значительная часть ядра считается не имеющей кристаллической структуры, хотя отчетливо видно, что в целом атомы упорядочены и имеются атомные ряды. Связано это с тем, что на отдельном кадре запечатлена мгновенная структура, в которой атомы не находятся в положении равновесия, а отклоняются от него, из-за чего они определяются как некристаллические. Для подтверждения этого утверждения нами были проведены дополнительные расчеты, в которых осуществлялась процедура минимизация энергии, то есть процедура оптимизация структуры, при которой атомы занимают положения равновесия. Данная процедура применялась к уже проведенным МД экспериментам. Важно отметить, что минимизация энергии может использоваться с разными параметрами, т.е.





а

б

Рис. 16. Центральное сечение наночастицы  $\text{Au}_{2093}$  при  $T = 950$  К, полученной в процессе нагрева со скоростью  $0,06$  ТК/с. Температура плавления наночастицы  $T_m = 968$  К. Затем полученная структура была минимизирована по энергии при помощи программы LAMMPS. а – оптимизация структуры с невязкой по энергии  $e_{tot} = 10^{-3}$ , б – оптимизация структуры с невязкой по энергии  $e_{tot} = 10^{-4}$ . Белым цветом даны атомы, идентифицированные программой Ovito как не имеющие кристаллического окружения, зеленым и красным цветами – атомы, имеющие fcc и hcp локальное окружение, соответственно.

Как видно из рис. 16, процедура минимизации энергии оказывает значительное влияние на внешний вид системы, однако именно это позволяет наглядно продемонстрировать наличие твердого ядра и оболочки. Поскольку на рис. 6 атомы оболочки идентифицируются как не имеющие кристаллического окружения независимо от степени оптимизации, такую оболочку следует интерпретировать как жидкоподобную.

На рис. 17 представлена размерная зависимость степени кристалличности для случаев отсутствия и разной степени минимизации энергии. Хорошо видно, что после полного расплавления частицы даже

жесткий способ оптимизации структуры не создает кристалличности, что, в свою очередь, рассматривается нами как один из критериев адекватности использованного метода.

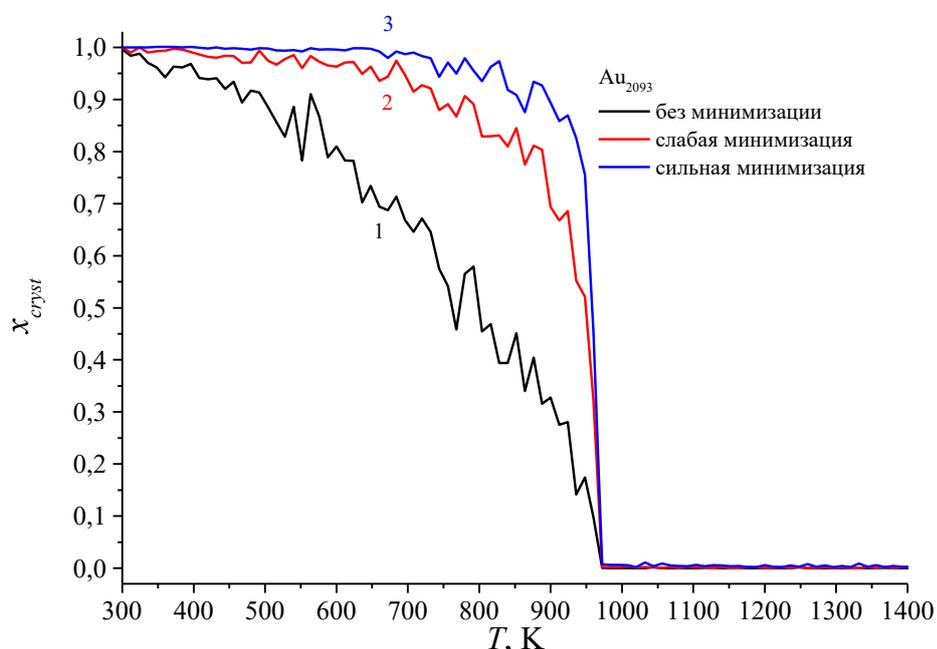


Рис. 17. Температурные зависимости степени кристалличности наночастицы  $Au_{2093}$  при  $T = 950$  К, полученной в процессе нагрева со скоростью  $0.06$  ТК/с. 1 – без оптимизации структуры, 2 – с оптимизацией структуры с невязкой по энергии  $10^{-3}$ , 3 – с оптимизацией структуры с невязкой по энергии  $10^{-4}$ .

Представленные результаты свидетельствуют о наличии поверхностного плавления даже в небольших наночастицах, содержащих всего 2000 атомов. Выделение различных механизмов плавления, как это было сделано в [34] и [72] нам также представляется неуместным, поскольку увеличение числа атомов на порядок не вносит заметных корректировок в поведение наночастицы. На наш взгляд имеет место неверная интерпретация результатов, полученных авторами отмеченных выше работ. Как уже отмечалось в 1.2.1 в соответствии с теоретическим подходом [52] температура плавления  $T_m$  и температура начала поверхностного плавления  $T_{sm}$  возрастают с увеличением размера, но в соответствии с разными

зависимостями, вследствие чего имеется точка их пересечения, ниже которой  $T_m < T_{sm}$  и  $T_{sm}$  теряет свой физический смысл, а значит и само явление поверхностного плавления должно исчезнуть. В работе [34] приводятся размерные зависимости  $T_m$  и  $T_{sm}$ , при этом  $T_{sm}(8 \text{ нм}) < T_m(5 \text{ нм})$ . Очевидно, что при диаметре частицы 5 нм температура  $T_{sm}$  должна быть меньше чем  $T_m$  и определяться в ходе эксперимента, однако авторы [34] утверждают, что  $T_{sm}$  существует только для частиц диаметром от 8 нм. Помимо наличия и отсутствия поверхностного плавления в наночастицах в [34] используется еще одно деление частиц по механизму плавления: для наночастиц от 12 нм характерно образование и последующий рост жидкого слоя на поверхности частицы, в то время как для частиц с диаметром 8-10 нм толщина такого слоя фиксирована и составляет 1,8 нм, а вглубь частицы растет квазижидкий слой. Для определения толщин квазижидкого и жидкого слоев использовалась радиальная зависимость средней кинетической энергии, которая определялась для слоев толщиной 0,2 нм. С одной стороны такой подход имеет под собой определенное обоснование, поскольку кинетическая энергия связана с подвижностью атомов. Однако с другой стороны, характер такой связи представляется нам достаточно сложным и, соответственно, однозначное подразделение на жидкий и квазижидкий слои должно иметь дополнительное обоснование. Авторы работы [34] также отмечают, что для больших частиц толщина квазижидкого слоя может достигать 5 нм. Естественно в наночастицах диаметром до 10 нм этого не может быть по причине недостаточного радиуса самой частицы, что, как правило, интерпретируется крайним случаем, а не отдельным механизмом. Авторы более поздней работы [72] в качестве основного критерия между двумя механизмами плавления использовали наличие или отсутствие стабильной жидкой оболочки при длительном отжиге, однако вне зависимости от размера использовали один шаг в 10 К. Действительно, это достаточно удобный и наглядный шаг для больших частиц, далее мы сами будем его использовать для наночастиц, содержащих 20113 атомов. Однако для

меньшего размера необходим меньший шаг, иначе можно просто “проскочить” стабильную структуру. Более того, на рисунках с конфигурациями наночастиц в статье [72] показаны частицы размером 5 и 7 нм при различных температурах, у которых четко видно наличие твердого ядра и жидкой фазы на промежуточных стадиях нагрева, но авторы работы [72] все равно делают вывод об отсутствии предплавления в таких частицах.

На представленных выше рисунках хорошо видно, что с повышением температуры степень кристалличности плавно убывает, но непосредственно перед плавлением испытывает резкий скачок. При этом он проявляется и для разных металлов, и для разных размеров. В [66] указано, что плавление наночастицы происходит при некоторой температуре  $T_m$  за счет достижения ее кристаллическим ядром некоторого критического радиуса  $r_m$ . Дальнейшее плавление этого ядра осуществляется уже без повышения температуры, но требует некоторого времени. Для проверки этого факта мы провели серию МД экспериментов, в которых наночастица золота, состоящая из 20113 атомов, нагревалась до некоторой близкой к  $T_m$  температуры и далее выдерживалась при этой температуре. Соответствующие зависимости  $u(T)$  и  $x_{cryst}(T)$  представлены на рис. 18. Из графиков хорошо видно, что при достижении температур меньших или равных 1050 К частица в значительной степени теряет кристаллическое упорядочение атомов ( $x_{cryst}$  уменьшается вплоть до 0,3), однако сохраняет твердое ядро и остается в целом стабильной. При нагреве до температур больше или равных 1070 К наблюдается переход в жидкую фазу с полным разрушением кристаллической решетки. При нагреве же до 1060 К и последующей релаксацией 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. Следуя работе [66], можно сделать вывод о том, что именно при этой температуре наночастицы золота, содержащие 20113 атомов уменьшают свое кристаллическое ядро

ниже критического размера, что приводит к плавлению частиц даже без подвода тепла. Более того, ранее [79] было показано, что при использовании адиабатической молекулярной динамики в окрестности температуры плавления в наночастицах наблюдался эффект отрицательной теплоемкости: даже при сохранении подвода тепла внутренняя энергия системы уменьшалась, т.е. плавление происходило за счет уменьшения энергии системы. Однако до достижения этой точки мы можем говорить о предплавлении в наночастицах, т.е. наличие жидкой оболочки и твердого ядра.

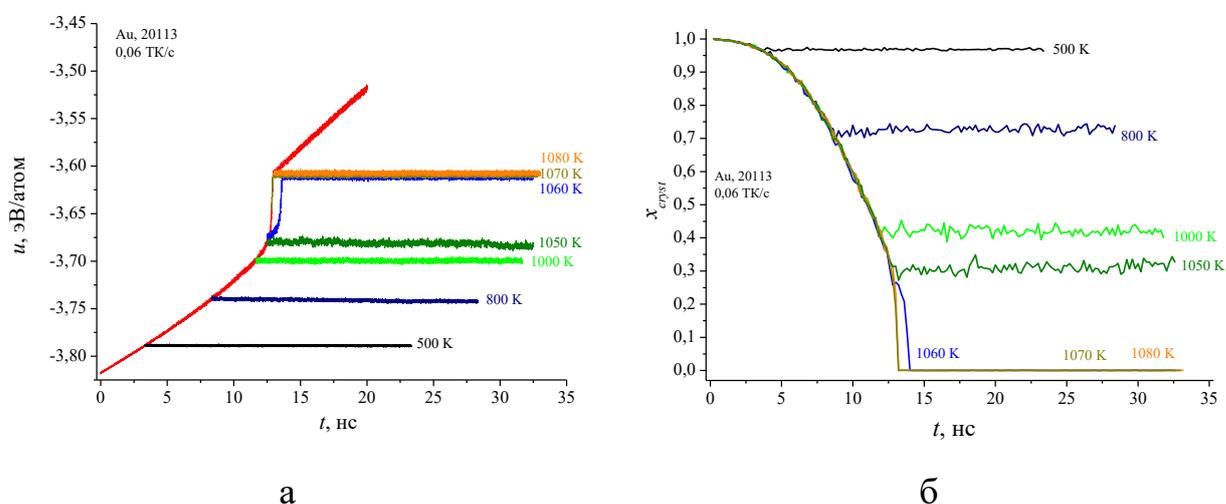


Рис. 18. Кинетические зависимости потенциальной энергии (а) и степени кристалличности (б) для наночастиц Au<sub>20113</sub> в процессе их нагрева до заданной температуры со скоростью 0,06 ТК/с и дальнейшего отжига при этой температуре в течение 20 нс.

В связи с изложенным выше, мы приходим к выводу, что температурой плавления наночастиц  $T_m$  следует считать температуру, при которой завершаются скачки на температурных зависимостях потенциальной части внутренней энергии наночастицы  $u$  и степени кристалличности  $x_{cryst}$ . Для определения температуры затвердевания мы руководствуемся теми же соображениями: как только появляются стабильные центры кристаллизации, частицу уже нельзя считать жидкой, но при этом в определенном диапазоне температур она не будет полностью затвердевшей, так как будет иметь

поверхностный жидкий слой даже в точке слияния кривой охлаждения с кривой нагрева, т.е. в соответствующей точке замыкания петли гистерезиса плавления-кристаллизации (рис. 19). Соответственно, температурой затвердевания  $T_f$  мы считаем температуру начала скачка температурных зависимостей потенциальной части внутренней энергии наночастицы  $u$  и степени кристалличности  $x_{cryst}$ . С этой точки зрения термин температура затвердевания  $T_f$  является более адекватным, чем понятие температуры кристаллизации, которое использовалось ранее в работах [42, 83]. Действительно, при  $T = T_f$  в наночастице может сохраняться поверхностная жидкоподобная оболочка.

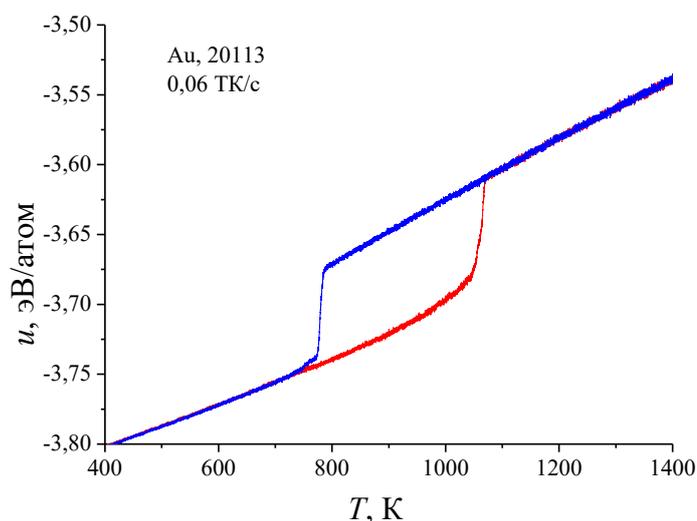


Рис. 19. Петля гистерезиса для наночастицы Au, содержащей 20113 атомов. Красный цвет соответствует нагреву, синий – охлаждению.

Еще одним важным фактором, влияющим на механизм и закономерности плавления, является скорость изменения температуры. На рис. 20 представлены кривые нагрева для разных скоростей. Хорошо видно, что увеличение скорости нагрева частицы значительно влияет на температуру завершения перехода твердое-тело жидкость, однако стоит подчеркнуть, что в МД моделировании ввиду технических ограничений мы используем скорости порядка ТК/с, которые являются верхним пределом для

прямых экспериментов. На рис. 21 представлены аналогичные зависимости для степени кристалличности  $x_{cryst}$ . Видно, что на поведение зависимости  $x_{cryst}(T)$  оказывает меньшее влияние.

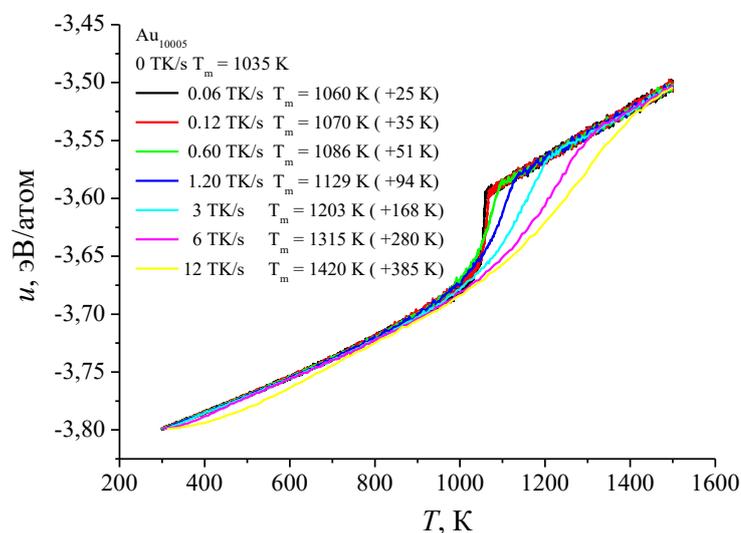


Рис. 20. Температурная зависимость удельной потенциальной части внутренней энергии наночастицы  $Au_{10005}$  при ее нагреве с различными скоростями.

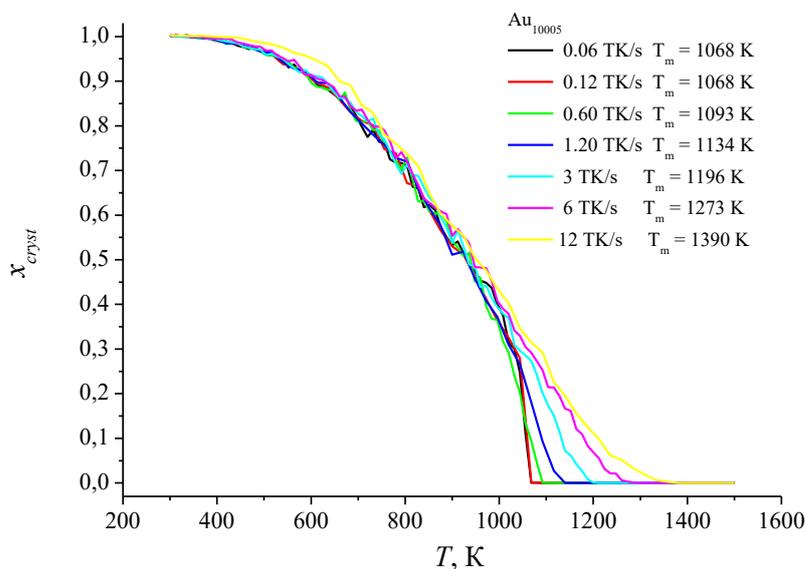


Рис. 21. Температурная зависимость степени кристалличности  $x_{cryst}$  наночастицы  $Au_{10005}$  при ее нагреве с различными скоростями.

### 3.2. Результаты атомистического и термодинамического моделирования плавления наночастиц Au, Ag, Cu и Ni

В рамках данной работы с использованием двух различных многочастичных потенциалов и компьютерных программ были получены МД результаты по температуре плавления, на рис. 22 представлено их сравнение с данными прямого эксперимента. Как уже было отмечено в п. 1.2.2 наиболее достоверными экспериментальными данными мы считаем результаты, полученные в работе [56]. Полученные нами зависимости удовлетворительно согласуются как друг с другом, так и с данными работы [56], а также с [54] в области  $D > 3$  нм ( $D^{-1} < 0,33$  нм $^{-1}$ ).

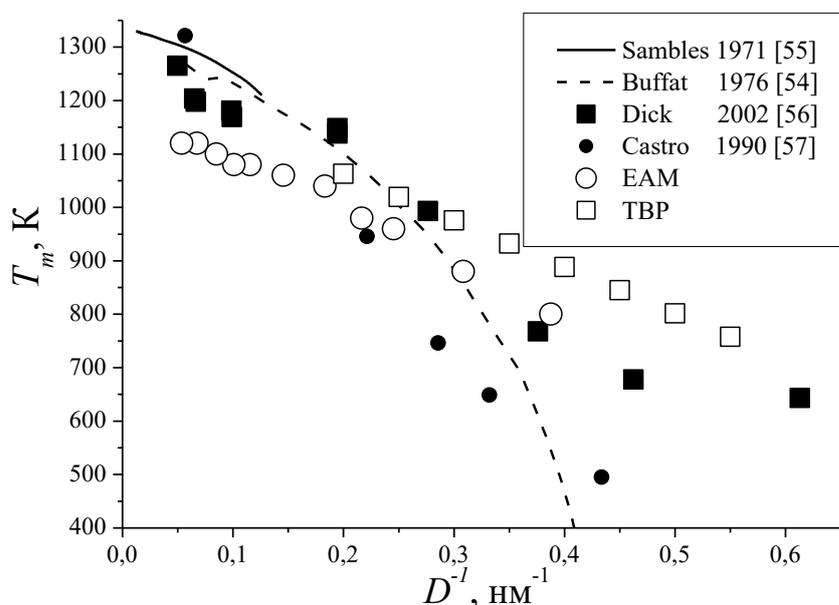


Рис. 22. Сравнение полученных в данной работе МД результатов по зависимости температуры плавления от обратного диаметра наночастиц Au с экспериментальными данными [54-57].

Отдельно хотелось бы обсудить работу [57], авторы которой определяли температуру плавления не по изменению структуры или калориметрическим данным, а по изменению формы частицы. Действительно, при таком фазовом переходе как плавление должны испытывать скачок первые производные от энергии Гиббса, одной из

которых является объем. Но, как было показано в п. 3.1, применительно к наночастицам такой подход даст заниженные значения из-за предплавления частицы, значительно влияющего на внешнюю оболочку частицы. С другой стороны, в области  $D < 5$  нм ( $D^{-1} > 0,2$  нм<sup>-1</sup>) результаты [57] удовлетворительно согласуются с [54].

Более остро проблема корректного определения температуры плавления стоит для наночастиц Ag. Действительно, большинство авторов наблюдало за изменением формы наночастиц, а не калориметрическими или структурными характеристиками. Соответственно, имеет место большой разброс полученных результатов. Как видно из рис. 23, наши МД данные для обоих потенциалов хорошо согласуются друг с другом и при экстраполяции на большие размеры с работой [62], в которой использовалась сканирующая калориметрия. В связи с этим, мы считаем именно работу [62] наиболее достоверной. Очевидно, результаты других авторов корректнее интерпретировать не как данные по температуре плавления  $T_m$ , а как данные по температуре начала поверхностного плавления  $T_{sm}$ , однако большой разброс результатов [57, 59, 60] не позволяет однозначно принять данную трактовку.

На рис. 24 представлены наши МД результаты для наночастиц Cu, которые хорошо согласуются между собой, однако с данными работы [63] коррелируют только при экстраполяции зависимости на объемную фазу. К сожалению это единственная известная нам экспериментальная работа, однако в соответствии с ней, даже для крупных наночастиц около 50 нм в диаметре  $T_m \approx 0,5T_m^{(\infty)}$ , что не характерно для любых других упомянутых выше металлов. Такая наночастица Cu должна содержать порядка 5,5 млн атомов, что является недоступным для нашего моделирования размером частиц.

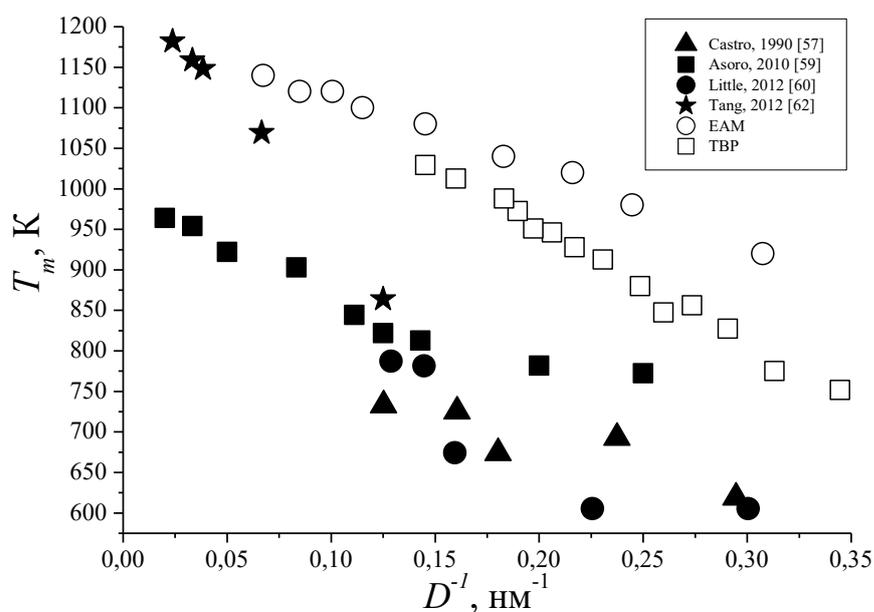


Рис. 23. Сравнение полученных в данной работе МД результатов по зависимости температуры плавления от обратного диаметра наночастиц Ag с экспериментальными данными [57] и [59-62]. В [61] получено значение только для 8 нм  $D^{-1} = 0,125 \text{ нм}^{-1}$  и оно использовалось в [62] для построения единой зависимости, поэтому на данном рисунке оно тоже отмечено как относящееся к работе [62].

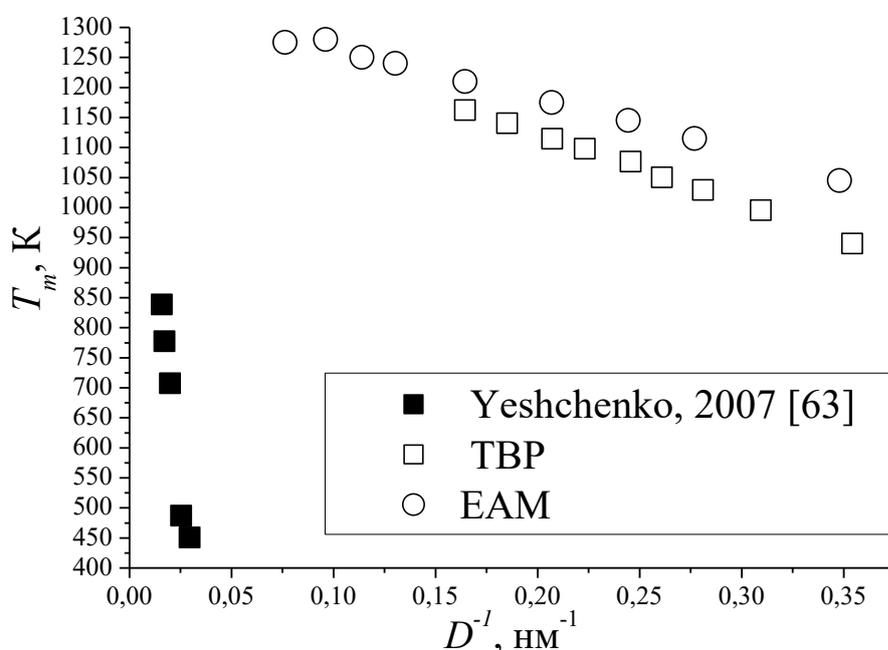


Рис. 24. Сравнение полученных в данной работе МД результатов по зависимости температуры плавления от обратного диаметра наночастиц Cu с экспериментальными данными [63].

Для того, что бы сопоставить полученные данные для разных металлов между собой, мы использовали универсальные приведенные координаты  $T_m^{(r)} = T_m/T_m^{(\infty)}$  и  $D^* = D/d$ , где  $d$  – эффективный атомный диаметр. В п. 1.2.1. уже обсуждалась подобная зависимость с точки зрения вариантов формулы Томсона, которая предсказывает линейность  $T_m^{(r)}$  от  $D^{*-1}$ . На рис. 25 сравниваются представленные в таком виде МД результаты для наночастиц подгруппы меди, а также для наночастиц Ni, которые были подробно исследованы в диссертации [79] с использованием аналогичной методики, и, соответственно, могут выступать в качестве подтверждения корректности полученных результатов. Также по формуле Томсона (1.3) нами были проведены расчеты размерной зависимости температуры плавления для наночастиц Au, Ag, Cu и Ni. Результаты этих расчетов представлены на рис. 25 прямыми линиями. Из рисунка хорошо видно, что полученные в результате МД экспериментов с использованием обоих потенциалов температуры плавления демонстрируют ярко выраженную линейную зависимость  $T_m^{(r)}$  от  $D^{*-1}$ , что согласуется с основной концепцией формулы Томсона. В тоже время, угол наклона для этих зависимостей отличается, пусть и не значительно. Более подробно особенности этих зависимостей будут рассмотрены в разделе 3.4.

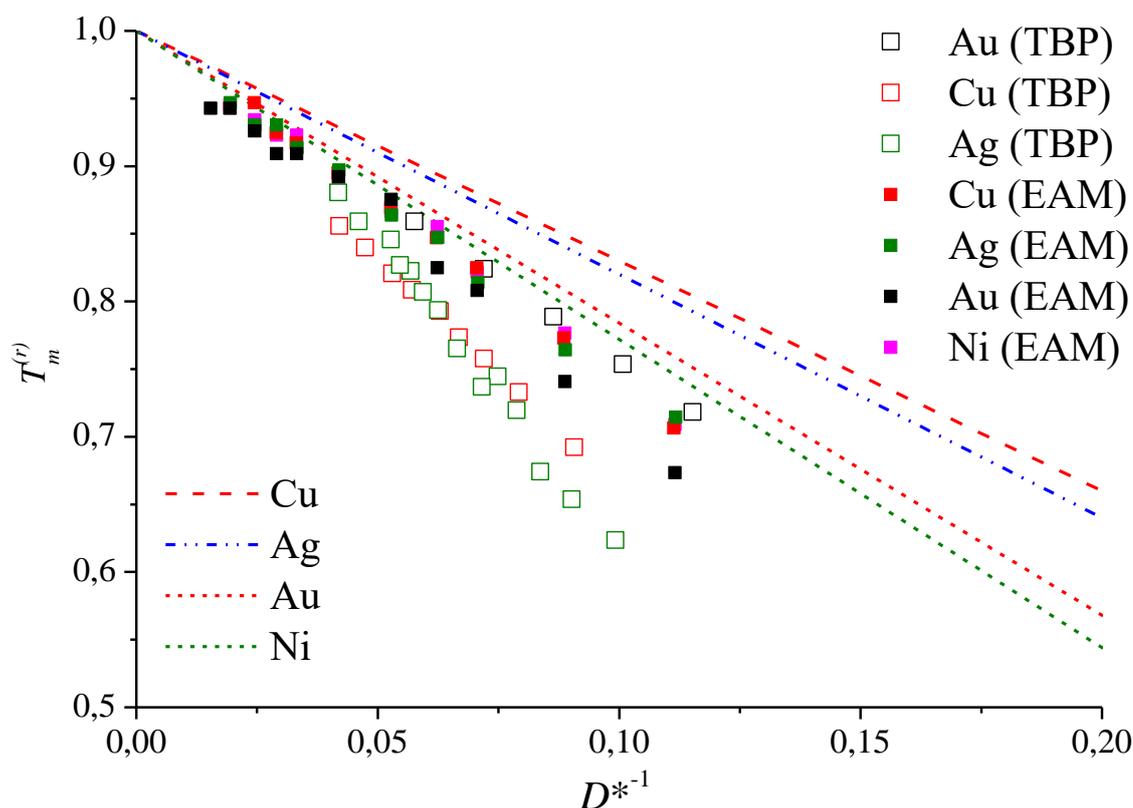


Рис. 25. Зависимости  $T_m^{(r)}$  от  $D^{*-1}$  полученные с использованием МД и атомистического моделирования. Пустыми квадратами представлены результаты МД моделирования с потенциалом ТВР, закрашенными квадратами – с потенциалом ЕАМ. Прямые линии – расчет по формуле Томсона (1.3).

### 3.3. Атомистическое моделирование затвердевания металлических наночастиц

Помимо плавления наночастиц в рамках данной работы нами исследовалось и затвердевание наночастиц. В п. 3.1 уже был сделан вывод о том, что понятие кристаллизации не совсем корректно для наночастиц. Во-первых, в наночастицах при охлаждении возможно состояние, когда частица имеет одновременно твердое ядро и жидкоподобную оболочку. Во-вторых, к наночастицам не применимо понятие дальнего порядка кристаллической структуры, а «средний порядок» обычно характерен для

аморфного состояния, переход к которому из жидкой фазы также принято называть затвердеванием. На рис. 26 представлены размерные зависимости температуры плавления  $T_m$  и затвердевания  $T_f$  от  $N^{-1/3}$  для наночастиц Au. Как и  $T_m$ , полученная нами размерная зависимость температуры затвердевания имеет линейный характер от  $N^{-1/3} \sim D^{-1}$ . Результаты, представленные в экспериментальных работах [64] и [66] для нанопленок и наночастиц Pb свидетельствуют о постепенном уменьшении разницы между  $T_m$  и  $T_f$  при увеличении размера, однако происходит оно при  $D \approx 50$  нм, что значительно превышает предел наших вычислительных мощностей. Очевидно, такое уменьшение действительно должно иметь место, поскольку, как это отмечается в монографии [50], при приближении к объемной фазе величина гистерезиса плавления кристаллизации должна уменьшаться и практически сойти на нет. В диссертации [70] с использованием атомистического МК моделирования такая точка была обнаружена для наночастиц Cu при  $N = 1500$  атомов, что расходится с полученными нами данными.

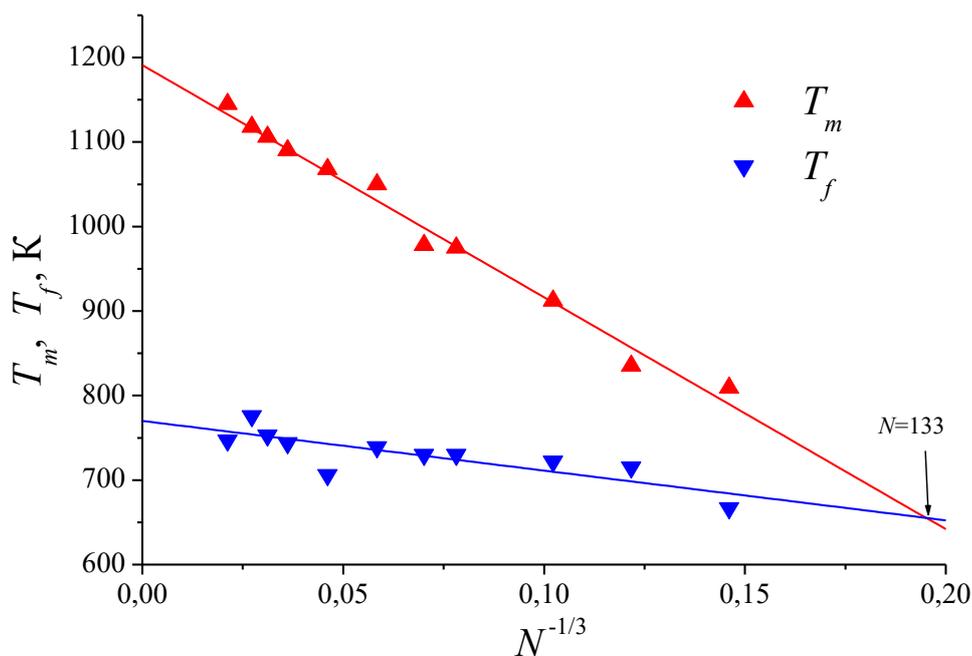


Рис. 26. Размерные зависимости температуры плавления  $T_m$  и затвердевания  $T_f$  от  $N^{-1/3}$  для наночастиц Au.

В п. 1.2.3 при обсуждении экспериментальных данных мы уже касались другой особой точки на графике размерных зависимостей  $T_m$  и  $T_f$  – точки их пересечения при малых  $N$ . Полученные нами результаты для наночастиц золота демонстрируют пересечение этих прямых при  $N = 133$  атомов, т.е. радиусу частицы  $r_{0i} = 0,8$  нм. Этот размер близок к полученным экспериментально в работах [65] и [66] точкам пересечения при  $r_{0i} = 1$  нм и соответствует нижнему пределу теоретических оценок [50], где предсказывались значения  $r_{0i} = 0,8 - 1,0$  нм.

### **3.4. Размерная зависимость температуры плавления металлических наночастиц с позиций термодинамической теории подобия**

Теория подобия возникла как теоретическая основа физического моделирования, т.е. как теория, позволяющая распространять результаты испытаний уменьшенных моделей судов, самолетов, мостов и других технических систем на реальный объект [107]. С именами Ван-дер-Ваальса и Каммерменг-Оннеса связано возникновение особого и сравнительно мало известного направления теории подобия – термодинамической теории подобия. Начало этому направлению было положено законом соответственных состояний, впервые сформулированном Ван-дер-Ваальсом в 1873 г. В соответствии с этим законом, все вещества подчиняются одному и тому же уравнению состояния, если это уравнение записано с использованием приведенных переменных: приведенной температуры  $T^* = T/T_c$ , приведенного объема  $V^* = V/V_c$  и приведенного давления  $p^* = p/p_c$ , где  $T_c$ ,  $V_c$  и  $p_c$  – соответствующие критические параметры. Основанием для такой формулировки послужило то обстоятельство, что приведенное уравнение Ван-дер-Ваальса не содержит ни одной индивидуальной постоянной. Однако позднее выяснилось, что закон соответственных состояний выполняется не для всех веществ, а для группы

подобных веществ. На феноменологическом уровне принадлежность к одной группе подобия отвечает одному и тому же значению безразмерного комплекса

$$z = \frac{p_c V_c}{RT_c}, \quad (3.1)$$

играющего роль определенного критерия подобия. Такое понимание закона соответственных состояний связано с именем И.И. Новикова [108]. Им же был введен термин «термодинамическое подобие». На атомно-молекулярном уровне одной группе подобия отвечает один и тот же потенциал межмолекулярного (межатомного) взаимодействия [109].

В нашей работе [110] мы впервые предприняли попытку применения термодинамической теории подобия к прогнозированию размерной зависимости температуры плавления металлических наночастиц. С этой целью мы исходили из формулы Томсона. Использование этой формулы не означает окончательного принятия допущения о строго линейной зависимости температуры плавления наночастиц  $T_m$  от их обратного диаметра. Целью являлся адекватный выбор параметров приведения для  $T_m$  и  $D$  и проверка выполнимости закона подобия для размерной зависимости температуры плавления.

Согласно [24], предложенные разновидности формулы Томсона, представленные в п. 1.2.1, можно представить общим соотношением

$$\frac{T_m}{T_m^{(\infty)}} = 1 - \frac{2A}{\rho_s \lambda_m^{(\infty)} r_0}, \quad (3.2)$$

где  $A$  – параметр, зависящий от выбранной модели. Трудность идентификации механизма плавления наночастиц по отмеченным в п. 1.2.1. моделям обуславливается также тем, что в некотором приближении для межфазного натяжения  $\sigma_{sl}$  выполняется правило Антонова  $\sigma_{sl} = \sigma_{sv} - \sigma_{lv}$ . Соответственно три альтернативных выбора параметра  $A$  могут привести к практически одной и той же зависимости  $T_m$  от  $r_0$ . Очевидно, одной из

причин появления многочисленных формул для  $T_m$ , в которых фигурируют величины  $\sigma_{sv}$  и  $\sigma_{lv}$ , но не фигурирует  $\sigma_{sl}$ , как раз и являлось отсутствие экспериментальных данных по межфазному натяжению твердого тела на границе с собственным расплавом. Однако к настоящему времени имеются достаточно надежные экспериментальные данные по межфазному натяжению на границе металл-собственный расплав, и их обзор представлен в работах [111, 112].

Примечательно также, что формулу Томсона можно представить в виде

$$T_m = T_m^{(\infty)}(1 - \delta/r_0), \quad (3.3)$$

где  $\delta$  – постоянная, имеющая размерность длины. Формулу (3) можно рассматривать как разложение величины  $T_m$  в ряд по степеням  $r_0^{-1}$ , в котором сохранены два первых слагаемых. В [113] для учета нелинейности зависимости  $T_m$  от  $r_0^{-1}$  было предложено использовать ряд с тремя членам разложения:

$$T_m = T_m^{(\infty)}(1 + K_1 r_0^{-1} + K_2 r_0^{-2} + \dots), \quad (3.4)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  – эмпирические константы. Однако в данной работе будем исходить из линейной зависимости  $T_m$  от  $r_0^{-1}$ , т.е. формулы (3.3).

В работе [24] был сделан вывод о выполнимости формулы (3.2) в достаточно хорошем приближении. Примечательно также, что найденное в [24] значение параметра  $A$ , равное для Pb  $0,040$  Дж/м<sup>2</sup>, идеально согласуется с экспериментальным значением межфазного натяжения  $\sigma_{sl} = 0,040$  Дж/м<sup>2</sup> [111]. Формула (3.3) может быть записана в виде линейного критериального соотношения

$$T_m^{(r)} = 1 - r_r^{-1}, \quad (3.5)$$

между приведенной температурой плавления малого объекта  $T_m^{(r)} = T_m/T_m^{(\infty)}$  и обратным значением приведенного радиуса частицы  $r_r = r_0/\delta$ . Ранее эта

зависимость с позиции теории термодинамического подобия не анализировалась. Не ясен, в частности, физический смысл характерного линейного масштаба  $\delta$ , являющегося параметром приведения для радиуса частицы  $r_0$ .

Критерии подобия  $T_m^{(r)}$  и  $r_r$ , фигурирующие в формуле (3.5), являются симплексами, т.е. отношениями величин, имеющих одну и ту же размерность. Иными словами, формула (3.5) отвечает одному из наиболее простых типов критериальных соотношений. С формальной точки зрения, линейный масштаб  $\delta$  можно определить как характерное значение радиуса наночастицы  $r_0$ , при котором температура плавления обращается в нуль. Очевидно, должна подразумеваться экстраполяция линейной корреляции между  $T_m^{(r)}$  и  $r_r^{-1}$  к значению  $T_m^{(r)} = 0$ . Однако важно учесть тот факт, что наночастицы малого размера имеют зачастую не сферическую, а, как это будет показано в Главе 4, икосаэдрическую форму, в связи с чем необходимо ввести поправочный коэффициент асферичности  $\alpha$ . Следует также отметить, что было бы некорректным отождествлять фактор асферичности  $\alpha = 1,38$  идеального геометрического икосаэдра с фактором асферичности, например, 13-ти атомного ИК-кластера, поскольку реально он не имеет ни граней, ни ребер, т.е. характеризуется идеальной сферической формой. Следовательно, для такого нанокластера  $\alpha = 1$ . Однако если параметр  $\delta$  определяется с помощью линейной экстраполяции зависимости  $T_m^{(r)}(r_r^{-1})$  к  $T_m^{(r)} = 0$ , то фактор формы  $\alpha \neq 1$  должен быть принят во внимание. Но и в этом случае необходимо учесть, что при конечных температурах  $T \gg 0$  К реальные леннард-джонсовские и металлические нанокластеры обычно не принимают идеальную геометрическую форму. В частности, в молекулярно-динамических экспериментах на леннард-джонсовских нанокластерах [114], а также в прямых лабораторных экспериментах на металлических наночастицах [115] действительно наблюдали признаки ограничения, но оно, как и следовало ожидать, очень редко бывает идеальным. И поскольку

точный расчет параметра  $\alpha$  для реальных металлических наночастиц затруднителен, в данной работе мы используем значение  $\bar{\alpha} = 1,19$ , равное среднему арифметическому значений  $\alpha = 1,38$  (икосаэдр) и  $\alpha = 1$  (сфера). В рамках этого допущения параметр  $\delta$  можно оценить по формуле

$$\delta = \bar{\alpha}\delta_0 = 1,19\delta_0, \quad (3.6)$$

где  $\delta_0$  – не зависящий от формы параметр, равный  $2\sigma_{sl}/\rho_s\lambda_m^{(\infty)}$ .

Найденное таким образом значение  $\alpha$  согласуется со сделанным в [116] выводом о том, что величина  $\alpha$  заключена в пределах от 1 до 1,49, хотя, в отличие от нас, авторы работы [116] приняли при дальнейших оценках, что  $\alpha = \alpha_{\max} = 1,49$ . Результаты расчетов параметра  $\delta_0$  представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Расчет характерных радиусов нанокластера  $\delta_0$ .

Металл	$\rho_s$ , кг/м <sup>3</sup> [117]	$\lambda_m^{(\infty)}$ , кДж/моль [117]	$\sigma_{sl}$ , мДж/м <sup>2</sup> [112]	$\delta_0$ , нм
Cu	8960	13	200	0,218
Ag	10500	11,3	143	0,260
Au	19320	12,6	190	0,307
Ni	8910	17,6	378	0,283
Pt	21450	20	323	0,294
Pb	11336	4,77	40	0,307
Al	2689	10,8	158	0,294
Co	8900	16,3	342	0,278
Ti	4505	15,1	153	0,215
In	7310	3,34	43	0,404

Для проверки гипотезы о том, что параметр  $\delta_0$  должен соответствовать радиусу первой координационной сферы  $r_1$ , а также эффективному диаметру атома  $d$ , в табл. 4 представлены значения симплексов  $\delta_0/r_1$  и  $\delta_0/d$ .

Таблица 4.

Сравнение параметров  $\delta_0/r_1$  и  $\delta_0/d$  для различных металлов

Металл	Структура объемной фазы [118]	$\delta_0$ , нм	d, нм [119]	$r_1$ , нм [118]	$\delta_0/r_1$	$\delta_0/d$
Cu	ГЦК	0,218	0,256	0,256	0,85	0,85
Ag	ГЦК	0,260	0,288	0,289	0,90	0,90
Au	ГЦК	0,307	0,284	0,288	1,07	1,08
Ni	ГЦК	0,283	0,248	0,249	1,14	1,14
Pt	ГЦК	0,294	0,276	0,288	1,02	1,06
Pb	ГЦК	0,307	0,350	0,350	0,88	0,88
Al	ГЦК	0,294	0,286	0,286	1,03	1,03
Co	ГПУ	0,278	0,26	0,250	1,11	1,06
Ti	ГПУ	0,215	0,290	0,289	0,74	0,74
In	тетрагональная	0,404	0,298	0,325	1,24	1,36

Как видно из таблицы 4, для всех плотноупакованных металлов, за исключением Ti, отношения  $\delta_0/r_1$  и  $\delta_0/d$  действительно близки к единице. Это подтверждает адекватность исходной формулы Томсона и интерпретации линейного параметра  $\delta_0$  как радиуса первой координационной сферы  $r_1$ . Заметное отклонение величины симплексов  $\delta_0/r_1$  и  $\delta_0/d$  в сторону значений, больших единицы, имеет место лишь для In, что очевидно, объясняется его тетрагональной структурой.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что приведенная температура плавления  $T_m^{(r)} = T_m/T_m^{(\infty)}$  является, в некотором приближении, универсальной функцией приведенного диаметра наночастиц  $D^* = D/d$ . Обозначение  $T_m^{(r)}$  введено, поскольку обозначение  $T^*$  уже использовано для приведенной температуры  $T^* = T/T_c$ . Однако хотя в [27, 110] был получен ряд интересных, на наш взгляд, результатов, остается ряд открытых вопросов, требующих дополнительного исследования:

1. Межфазное натяжение  $\sigma_{sl}$ , фигурирующее в уравнении Томсона – параметр, который экспериментально определяется с очень большой погрешностью, соответственно, остается не вполне ясным, является ли

расстояние между зависимостями  $T_m^{(r)}(r_{ch}^*)$  следствием отклонения от термодинамического подобия или же следствием неточности  $\sigma_{sl}$ ;

2. Остается не ясным, существенен ли тип кристаллической структуры металла (ГЦК, ГПУ, ОЦК) для отнесения соответствующих наночастиц к различным группам подобия или же закон подобия выполняется в достаточно хорошем приближении для наночастиц всех металлов. Действительно, по крайней мере переходные металлы могут описываться одним и тем же типом потенциала межатомного взаимодействия, например потенциалом сильной связи или потенциалом, отвечающим методу погруженного атома.

Как уже отмечалось выше, на феноменологическом уровне принадлежность металлов к одной группе подобия можно установить на основе оценок определенного критерия термодинамического подобия  $z$ . Новиковым И.И. [108] и Филлиповым Л.П. [109] этот критерий оценивался в основном для молекулярных жидкостей. К сожалению, для металлов имеющиеся в литературе экспериментальные и теоретические значения критических параметров характеризуются большим разбросом [120, 121]. Мы воспользуемся экспериментальными данными из работы [122], опубликованной еще в 70-х гг., но выполненной на высоком научном уровне. В соответствии с Таблицей 5 определяющий критерий термодинамического подобия  $z$  принимает практически одно и то же значение 0,28 – 0,29 для всех представленных здесь металлов. Непосредственно расчеты проводились по формуле

$$z = \frac{p_c M}{\rho_c R T_c}, \quad (3.7)$$

вытекающей из (3.1), если молярный критический объем  $V_c$  выразить через критическую плотность  $\rho_c$  и массу моля  $M$ . С этой точки зрения, все эти металлы должны входить в одну группу подобия. Однако термодинамическая теория до настоящего времени применялась почти

исключительно к жидкому состоянию вещества. В связи с этим нет полной уверенности в том, что определяющий критерий термодинамического подобия, отвечающий экстремально высокой температуре, будет идеально определять подобие металлов в твердом состоянии, для которого может быть характерен полиморфизм. В еще большей степени выше сказанное относится к наночастицам.

Таблица 5.

Расчет определяющего критерия термодинамического подобия  $z$ .

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 при $t^0 < 882^\circ\text{C}$ ОЦК при $t^0 > 882^\circ\text{C}$	1,31	11790	763	47,9	0,28

Следует также отметить, что в [120] рассчитывался параметр

$$z_{cr} = \frac{p_c}{\rho_c R T_c},$$

который не является безразмерной величиной и, следовательно, не может выступать в роли критерия подобия.

Для ответа на оставшиеся открытые вопросы и для проверки вывода, сделанного на основании оценки определяющего критерия термодинамического подобия нами было проведено сравнительное МД исследование приведенных зависимостей  $T_m^{(r)}(D^*)$  не только для наночастиц ГЦК- металлов, но и металлов с другим типом кристаллической структуры. На рис. 27 представлены МД результаты для наночастиц Au, Ag, Cu, Ni и Mo, на основе которых была проанализирована степень универсальности

зависимости приведенной температуры  $T_m^{(r)} = T_m/T_m^{(\infty)}$  от обратного приведенного диаметра  $D^{*-1} = (D/d)^{-1}$ . Из рисунка видно, что представленные в безразмерном виде МД результаты по размерной зависимости температуры плавления наночастиц различных металлов достаточно хорошо согласуются друг с другом.

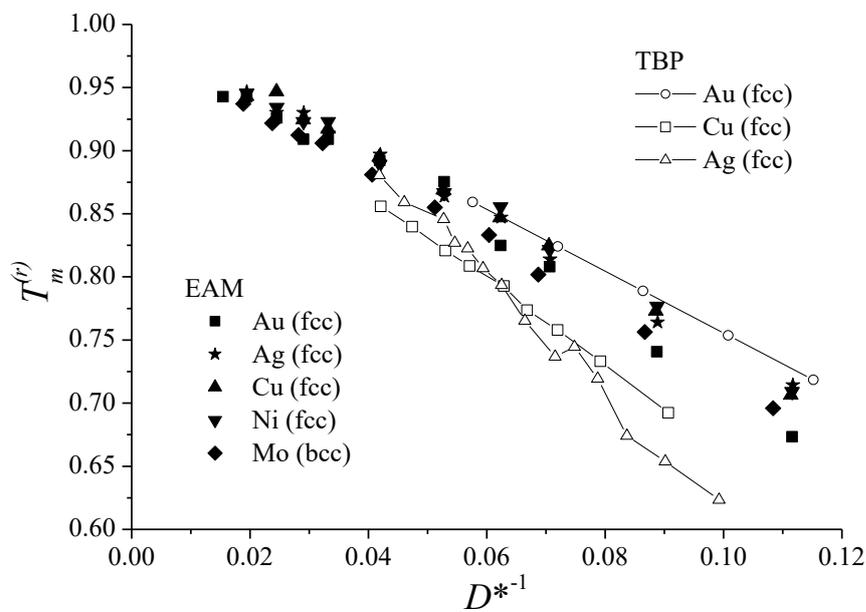


Рис. 27. Приведенные размерные зависимости  $T_m^{(r)}$  от  $D^{*-1}$  для различных металлов, полученные с использованием ТБР и ЕАМ потенциалов.

## Глава 4. Изоморфизм и другие факторы, влияющие на плавление наночастиц

### 4.1. Влияние начальной структуры наночастиц на закономерности и механизмы плавления

Как уже отмечалось в п.3.3 при затвердевании наночастиц возможно образование различных видов особых структур, в том числе имеющих не классические виды симметрии. В первую очередь, мы имеем в виду структуры типа икосаэдр (ИК), который обладает осями симметрии 5-го порядка. На рис. 28 представлены примеры таких структур, полученных в результате охлаждения наноклапни Au, содержащей 500 атомов. Поскольку при нахождении температуры плавления путем нагрева частицы используются циклы повышения-понижения температуры, т.е. при втором, третьем и т.д. нагреве плавится не идеальная ГЦК-наночастица, а образованная в результате охлаждения наноклапни частица, то необходимо исследовать два связанных с этим процессом фактора:

1. Вероятность образования ИК наночастиц при охлаждении наноклапель.
2. Влияние начально ИК структуры наночастиц на температуру плавления.

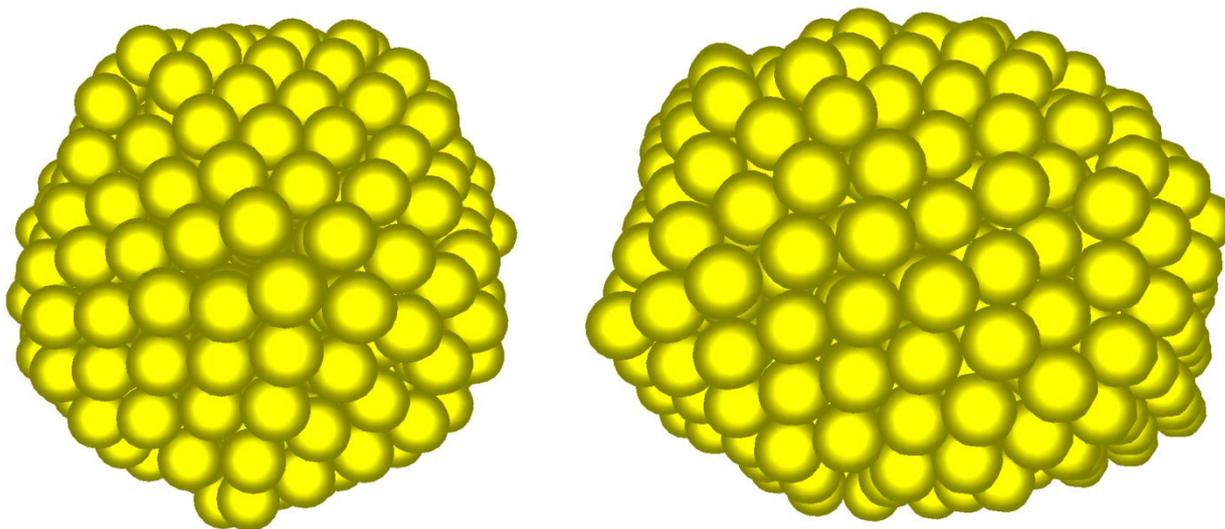


Рис. 28. Примеры структур наночастиц, полученных в результате охлаждения наноклапни Au, содержащей 500 атомов.

В таблицах 6-8 представлены вероятности образования ИК и других структур с осью симметрии 5-го порядка при охлаждении наноклапель Au, Ag

и Cu с различными скоростями. Хорошо видно, что по мере увеличения скорости и размера эта вероятность уменьшается.

Таблица 6.

Вероятность образования (в процентах) структуры с осью 5-го порядка для наночастиц Au различного размера, охлаждаемых с различной скоростью.

<i>N</i>	0.28 ТК/с	0.7 ТК/с	1.4 ТК/с	3.5 ТК/с	7 ТК/с
201	60	60	60	20	0
321	20	40	20	20	0
531	10	0	0	0	0

Таблица 7.

Вероятность образования (в процентах) структуры с осью 5-го порядка для наночастиц Ag различного размера, охлаждаемых с различной скоростью.

<i>N</i>	0.28 ТК/с	0.7 ТК/с	1.4 ТК/с	3.5 ТК/с	7 ТК/с
201	80	80	80	20	0
321	80	60	60	20	0
531	40	40	20	0	0
1000	20	20	20	0	0
2000	0	0	0	0	0

Таблица 8.

Вероятность образования (в процентах) структуры с осью 5-го порядка для наночастиц Cu различного размера, охлаждаемых с различной скоростью.

<i>N</i>	0.28 ТК/с	0.7 ТК/с	1.4 ТК/с	3.5 ТК/с	7.0 ТК/с
201	100	100	100	60	60
321	100	80	100	60	40
531	80	60	40	20	10
1000	60	40	20	10	10
2000	0	0	0	0	0

Как видно из таблиц 6-8, для наночастиц Au характерна наименьшая вероятность образования ИК наночастиц, что, очевидно, объясняется более выраженным поверхностным плавлением наночастиц Au. Наночастицы Cu, в свою очередь наоборот, демонстрируют высокую вероятность образования структур с осью симметрии 5-го порядка. В экспериментальной работе [123] методом электроосаждения были получены частицы Cu с пентагональной симметрией размером более 10 мкм. В наших же МД экспериментах уже для

наночастиц, содержащих 2000 атомов, подобных структур не обнаруживалось. Мы предполагаем, что это связано с очень высокими скоростями охлаждения, характерными для МД моделирования. В отдельных МД экспериментах со скоростями порядка 0.06 ТК/с нам удавалось получить ИК наночастицы размером до 5000 атомов, однако технические ограничения, связанные с очень большим временем расчета процессов нагрева и охлаждения наночастиц с такими скоростями, не позволили провести достаточное число экспериментов для адекватной оценки вероятностей образования таких структур.

Для определения влияния начальной структуры на температуру плавления мы выбрали наночастицы Au, поскольку для них такие структуры наименее характерны, и, соответственно, должны оказывать наибольшее влияние на эволюцию системы. На рис. 9 в Главе 2 представлен пример начальной ИК структуры. Однако наши МД результаты (рис. 29) свидетельствуют об отсутствии выраженного влияния начальной структуры на температуру плавления наночастиц одинакового размера.

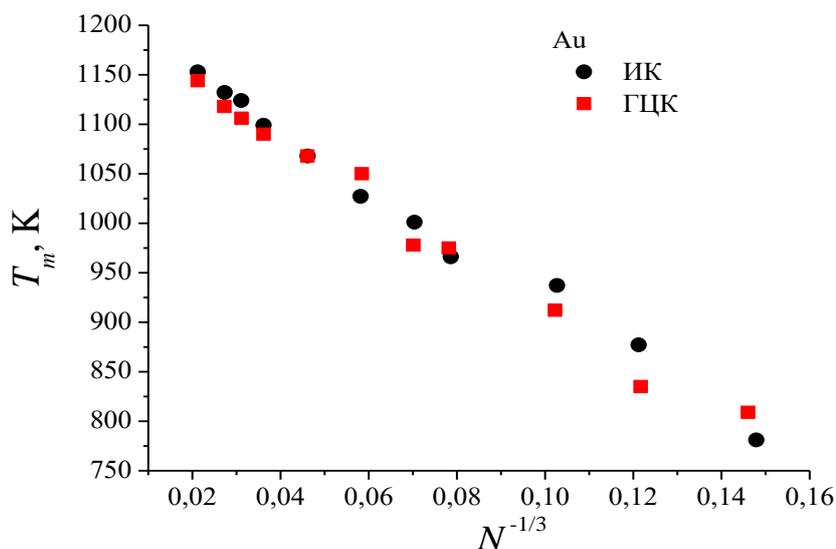


Рис. 29. Размерная зависимость температуры плавления для наночастиц Au, имеющих изначальную ИК и ГЦК структуры

## 4.2. Влияние начальной формы наночастиц на закономерности и механизмы плавления

Проблеме размерной зависимости температуры плавления малых сферических частиц (0D-объектов) уделяется большое, в то время как размерная зависимость температуры плавления 1D-объектов (нанопроволок, нанонитей) исследовалась в гораздо меньшей степени. Вместе с тем, в работе [124] получены формулы для размерных зависимостей температур плавления сферических наночастиц (0D-случай), нанонитей (1D-случай) и пленок наноразмерной толщины (2D-случай). Эти формулы можно рассматривать как аналоги известной Томсона (3.3), т.к. аргументом являлось обратное значение характерного размера объекта (диаметр в 0D и 1D случаях, толщина в 2D случае). Важно отметить, что на основе результатов работы [124] можно сделать вывод о большей температуре плавления нанопроволоки, чем наночастицы такого же диаметра.

Тем не менее, на наш взгляд даже сама постановка задачи в работе [124], связанная не с проблемой термической стабильности одномерных объектов, а лишь с размерной зависимостью температуры плавления нанопроволоки является не вполне корректной. Иными словами, следовало бы поставить задачу изучения термической стабильности 1D и 2D-объектов, поскольку их форма является заведомо неравновесной. В рамках данной работы мы моделировали нанопроволоки конечной и бесконечной длины. Бесконечность одного из измерений в молекулярно-динамических экспериментах обеспечивалась с помощью периодических граничных условий. Для определения свойств нанопроволок при различных температурах была проведена серия МД экспериментов, в которых одинаковые проволоки релаксировались при различных температурах. В результате выявлялась некоторая характерная температура, ниже которой нанопроволоки находились в твердом состоянии, а при релаксации при более высоких температурах происходил фазовый переход или разрыв. В некотором смысле, именно эту температуру можно считать температурой плавления  $T_m$ ,

хотя переход нанопроволоки в жидкое состояние имеет куда более сложную природу и  $T_m$  нельзя полностью отождествлять с температурой плавления в привычном ее понимании.

На рис. 30 представлены последовательные конфигурации нанопроволоки Au. Видно, что в процессе нагревания нанопроволока разрывается еще до плавления. При этом важно отметить, что после разрыва формируется частица с кристаллической структурой, которая переходит в жидкое состояние при заметно большей температуре. Очевидно, что из-за периодических граничных условий температура плавления образовавшейся сферической наночастицы зависит от длины моделируемой проволоки, т.к. именно она определяет число атомов и, соответственно, размер получившейся частицы. Тем не менее, на качественном уровне различие этих температур подтверждалось во всех рассмотренных нами системах.

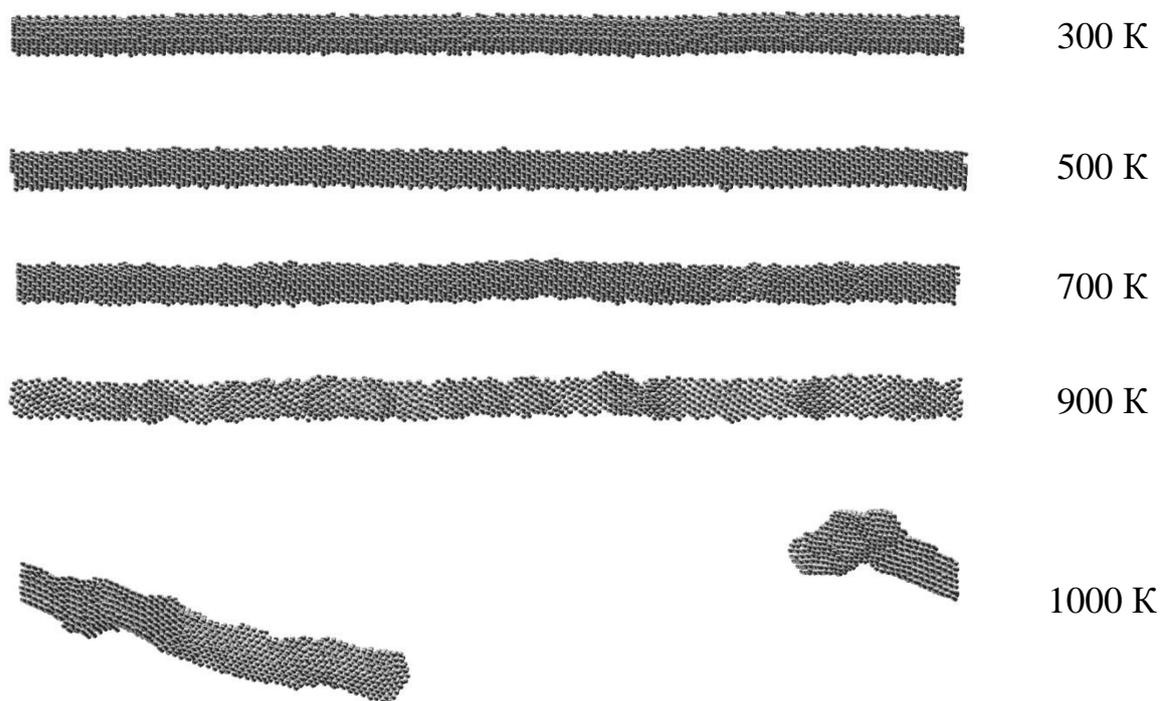


Рис. 30. Последовательные стадии эволюции нанопроволоки Au, отвечающие различным температурам.

Также важно отметить, что  $T_m$  сферической наночастицы того же радиуса, что и нанопроволока на рис. 30, равна 880 К, т.е. ниже температуры

разрыва нанопроволоки, что согласуется со сделанным в [124] выводе о более низком значении  $T_m$  для сферических наночастиц при одинаковом радиусе.

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», соответственно сложно говорить даже о каком-либо аналоге  $T_m$  для таких нанопроволок. Пример эволюции нанопроволоки конечной длины представлен на Рис. 31.

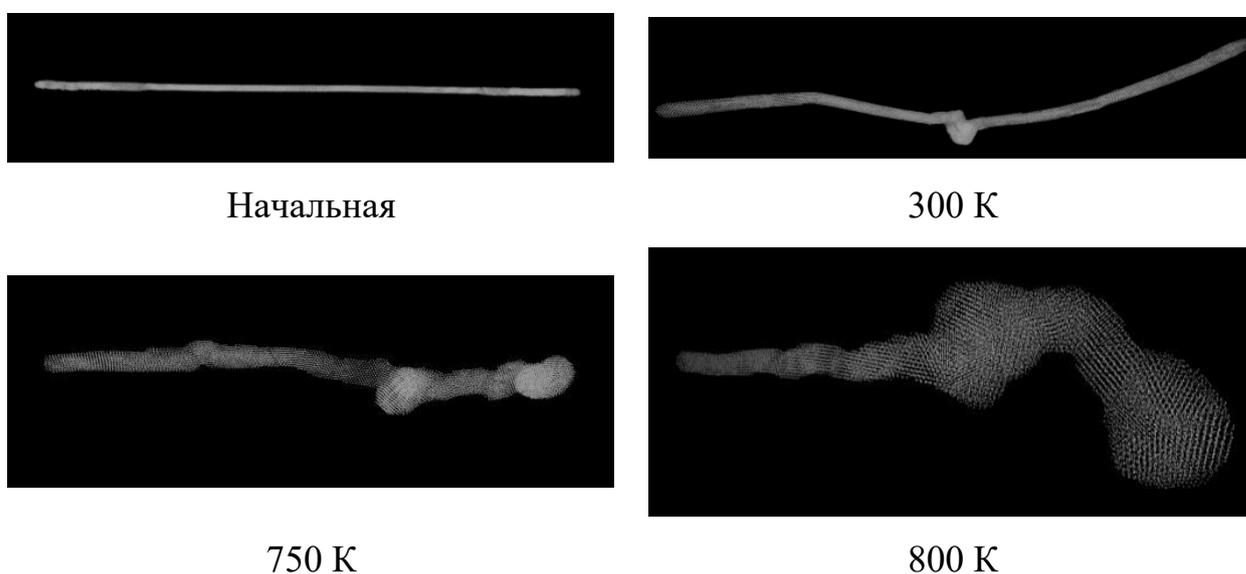


Рис. 31. Структуры в виде «узлов и отростками» для нанопроволоки Ag ( $r_0 = 2,86$  нм, начальная длина 51 нм).

Таким образом, результаты наших МД экспериментов свидетельствуют об условности понятия температуры плавления применительно к одномерным объектам. Вместе с тем, можно принять, что под температурой плавления нанопроволоки понимается температура потери ее термической стабильности, т.е. температура, при которой нанопроволока разрывается. Если исходить из такого определения температуры плавления, то можно сделать вывод, что одномерные объекты характеризуются более высокой температурой плавления, чем наночастицы сферической формы.

## Заключение

По результатам работы сделаны следующие 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 теоретически 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 нанокпель 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.

## Список литературы

1. **Jones, R.G.** Terminology of polymers in advanced lithography (IUPAC Recommendations 2020) / R.G. Jones, C.K. Ober, T. Hayakawa, C.K. Luscombe, N. Stingelin // *Journal Pure and Applied Chemistry*. – 2020. – V. 92. – I. 11. – P. 1861-1891.
2. **Суздальев, И.П.** Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И.П. Суздальев. – М.: КомКнига, 2006. – 592 с.
3. **Лахно, В.Д.** Кластеры в физике, химии, биологии / В.Д. Лахно. – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001. – 256 с.
4. **Гусев, А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 412 с.
5. **Schmid, G.** Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities / G. Schmid, B. Corain // *European Journal of Inorganic Chemistry*. – 2003. – V. 2003. – I. 17. – P. 3081-3098.
6. **Jamkhandea, P.G.** Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications / P.G. Jamkhandea, N.W. Ghuleb, A.H. Bamer, M.G. Kalaskard // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. – 2019. – V. 53. – P. 101174-101200.
7. **Zhang, X.-F.** Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Properties, Applications, and Therapeutic Approaches / X.-F. Zhang, Zh.-G. Liu, W. Shen, S. Gurunathan // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2016. – V. 17. – I. 9. – Art. № 1534. – 34 p.
8. <https://www.acsmaterial.com/copper-nanoparticles-100nm.html>
9. **Prabhu, B.M.** Copper nanoparticles exert size and concentration dependent toxicity on somatosensory neurons of rat / B.M. Prabhu, S.F. Ali, R.C. Murdock, S.M. Hussain, M. Srivatsan // *Nanotoxicology*. – 2010. – V. 4. – I. 2. – P. 150-160.

10. **Hejazy, M.** Toxicity of manufactured copper nanoparticles - A review / M. Hejazy, M.K. Koochi, A.B.M. Pour, D. Najafi // *Nanomedicine Research Journal*. – 2018. – V. 3. – I. 1. – P. 1-9.
11. **Zhou, X.** The Toxic Effects and Mechanisms of Nano-Cu on the Spleen of Rats / X. Zhou, L. Zhao, J. Luo, et al. // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2019. – V. 20. – I. 6. – Art. № 1469. – 18 p.
12. **Nanda, K.K.** Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model / K.K. Nanda // *Indian Academy of Sciences*. – 2009. – V. 72. – N. 4. – P. 617-628.
13. **Dash, J.G.** Surface melting / J.G. Dash // *Contemporary Physics*. – 1989. – V. 30. – I. 2. – P. 89-100.
14. **Dash, J.G.** History of the search for continuous melting / J.G. Dash // *Reviews of Modern Physics*. – 1999. – V. 71. – I. 5. – P. 1737-1743.
15. **Zhu, D.-M.** Surface Melting and Roughening of Adsorbed Argon Films / D.-M. Zhu, J.G. Dash // *Physical Review Letters*. – 1986. – V. 57. – I. 23. – P. 2959-2962.
16. **Frenken, J.W.M.** Observation of surface melting / J.W.M. Frenken, J.F. van der Veen // *Physical Review Letters*. – 1985. – V. 54. – I. 2. – P. 134-137.
17. **Frenken, J.W.M.** Observation of surface-initiated melting / J.W.M. Frenken, P.M. Marée, J.F. van der Veen // *Physical Review B*. – 1986. – V. 34. – I. 11. – P. 7506-7516.
18. **Frenken, J.W.M.** Self-diffusion at a melting surface observed by He scattering / J.W.M. Frenken, J.P. Toennies, Ch. Wöll // *Physical Review Letters*. – 1988. – V. 60. – I. 17. – P. 1727-1730.
19. **Pluis, B.** Crystal-face dependence of surface melting / B. Pluis, A.W.D. van der Gon, J.W.M. Frenken, J.F. van der Veen // *Physical Review Letters*. – 1987. – V. 59. – I. 23. – P. 2678-2681.
20. **Prince, K.C.** Anisotropy of the order-disorder phase transition on the Pb(110) surface / K.C. Prince, U. Breuer, H.P. Bonzel // *Physical Review Letters*. – 1988. – V. 60. – I. 12. – P. 1146-1149.

21. **Fuoss, P.H.** X-ray scattering studies of the Si-SiO<sub>2</sub> interface / P.H. Fuoss, L.J. Norton, S. Brennan, A. Fischer-Colbrie // *Physical Review Letters*. – 1988. – V. 60. – I. 7. – P. 600-603.
22. **Френкель, Я.И.** Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель – Л.: Наука, 1975. – 592 с.
23. **Лифшиц, И.М.** Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем / Лифшиц И.М. – М.: Наука, 1987. – С. 407-410.
24. **Peters, K.F.** Melting of Pb nanocrystals / K.F. Peters, J.B. Cohen, Y.W. Chung // *Phys. Rev. B*. – 1998. – V. 57. – P. 13430-13438.
25. **Pawlow, P.** Ober die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers (Zusatz.) / P. Pawlow // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 1909. – V. 65. – P. 545-548.
26. **Thomson, W.** On the equilibrium of a vapour at a curved surface of liquid / W Thomson // *Philos. Mag.* – 1871. – V. 42. – № 2. – P. 448-452.
27. **Samsonov, V.M.** Melting temperature and binding energy of metal nanoparticles: size dependences, interrelation between them, and some correlations with structural stability of nanoclusters / V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, K.K. Nebyvalova, I.V. Talyzin, N.Y.Sdobnyakov, D.N. Sokolov, M.I. Alymov // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2020. – V.22. – I. 8. – Art. № 247.–15 p.
28. **Wronski, C.R.W.** The size dependence of the melting point of small particles of tin / C.R.W. Wronski // *British Journal Applied Physics*. –1967. – V. 18. – № 12. – P. 1731-1737.
29. **Hanszen, K.-J.** Theoretische untersuchungen uber den schmelzpunkt kleiner kugelchen / K.-J. Hanszen // *Zeitschrift für Physik A: Hadrons and Nuclei*. – 1960. – V. 157. – I. 5. – P. 523-553.
30. **Shvartsburg, A.A.** Solid Clusters above the Bulk Melting Point / A.A. Shvartsburg, M.F. Jarrold // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 85. – I. 12. – P. 2530-2532.

31. Breaux, G.A. Hot and Solid Gallium Clusters: Too Small to Melt / G.A. Breaux, R.C. Benirschke, T. Sugai, B.S. Kinnear, M.F. Jarrold // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 91. – I. 21. – P. 215508.
32. **Foster, D.M.** Experimental determination of the energy difference between competing isomers of deposited, size-selected gold nanoclusters / D.M. Foster, R. Ferrando, R.E. Palmer // *Nature Communications*. – 2018. – V. 9. – Art. № 1323. – 6 p.
33. **Ihm, Y.** Direct observation of picosecond melting and disintegration of metallic nanoparticles / Y. Ihm, D.H. Cho, D. Sung, et al. // *Nature Communications*. – 2019. – V. 10. – Art. № 2411.
34. **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.
35. **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.
36. **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.
37. **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.
38. **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.

39. **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.

40. **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.

41. **Samsonov, V.M.** Molecular Dynamics Simulation of Melting and Freezing of Gold Nanoclusters / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, S.A. Vasilyev // Proceedings of the international conference nanomaterials: applications and properties. – 2013. – V. 2. – № 2. – 02PCN11(3pp).

42. **Qi, Y.** Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, Y. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard // J. Chem. Phys. – 2001. – V. 115. – P. 385-394.

43. **Song, P.** Experimental and Numerical Study of Nanoparticles for Potential Energy Applications / P. Song // A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at University of London, 2010. – 320 p.

44. **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.

45. **Самсонов, В.М.** О структурных переходах в наночастицах / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер, Ж.В. Головенко // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т. 74. – № 5. – С. 707-710.

46. **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.
47. **Гусев, А.И.** Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев – Екатеринбург: УрО РАН, 1998.
48. **Родунер, Э.** Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер – М.: Техносфера, 2010. – 352 с.
49. **Шебзухова, М.А.** Поверхностные явления и фазовые равновесия в одно- и двухкомпонентных нано- и макросистемах / М.А. Шебзухова. Дисс. док. физ.-мат. наук. – Нальчик, 2019. – 321 с.
50. **Скрипов, В.П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда – М.: Наука, 1984. – 232 с.
51. **Jian, Q.** Size Effect on the Phase Stability of Nanostructures / Q. Jiang, C.C. Yang // Current Nanoscience. – 2008. – V. 4. – I. 2. – P. 179-200.
52. **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.
53. **Lee, Ch.** Calculating the threshold energy of the pulsed laser sintering of silver and copper nanoparticles / Ch. Lee, J.W. Hahn // Journal of the Optical Society of Korea. – 2016. – V. 20. – No 5. – P. 601-606.
54. **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.
55. **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.
56. **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.

57. **Castro, T.** Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters / T Castro., Reifenger R. // *Physical Review B*. – 1990. – V. 42. – № 13. – P. 8548-8556.
58. **Schlexer, P.** Size-Dependence of the Melting Temperature of Individual Au Nanoparticles / P. Schlexer, A.B. Andersen, B. Sebok et al. // *Particle & Particle Systems Characterization*. – 2019. – V. 36. – I. 3. – Art. № 1800480.
59. **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.
60. **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.
61. **Chen, C.L.** In situ observations of crystalline-to-liquid and crystalline-to-gas transitions of substrate-supported Ag nanoparticles / C.L. Chen, J.-G. Lee, K. Arakawa, H. Mori // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V. 96. – I. 25. – P. 253104.
62. **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.
63. Yeshchenko O A, Dmitruk I M, Alexeenko A A and Dmytruk A M 2007 Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles embedded in a silica matrix / O.A. Yeshchenko, I.M. Dmitruk, A.A. Alexeenko, A.M. Dmytruk // *Physical Review B*. – 2007. – V. 75. – I. 8. – P. 085434.
64. **Takagi, M.** Electron-Diffraction Study of Liquid-Solid Transition of Thin Metal Films / M. Takagi // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1954. – V. 9. – No. 3. – P. 359-363.
65. **Жданов, Г.С.** Кинетика плавления и кристаллизации островковых металлических пленок / Г.С. Жданов // *Изв. АН СССР, сер. физ.* – 1977. – Т. 41. – Вып. 5. – С. 1004-1008.

66. **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.
67. **Søndergård, E.** Measurement of the wetting angle of nanoparticles using surface melting / E. Søndergård, R. Kofman, P. Cheyssac, et al. // Surface Science. – 1997. – V. 388. . – I. 1-3. – P. L1115-L1120.
68. **Lewis, L.J.** Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters / L.J. Lewis, P. Jensen, J.-L. Barrat // Physical Review B. – 1997. – V. 56. – N 4. – P.2248-2257.
69. **Головенько, Ж.В.** Анализ особенностей формирования структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации / Ж.В. Головенько. Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Барнаул, 2012. – 123 с.
70. **Соколов, Д.Н.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование / Д.Н. Соколов Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Тверь, 2016. – 239 с.
71. **Cui, J.** Molecular Dynamics Simulation Study of the Melting of Silver Nanoparticles / J. Cui, L. Yang, Y. Wang // Integrated Ferroelectrics. – 2013. – V. 145. – P. 1-9.
72. **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.
73. **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.
74. **Wang, L.** Melting of Cu nanoclusters by molecular dynamics simulation / L. Wang, Y. Zhang, X. Bian, Y. Chen // Physics Letters A. – 2003. – V. 310. – P. 197-202.

75. **Гафнер, С.Л.** Образование структурных модификаций в нанокластерах Cu / С.Л. Гафнер, С.В. Костерин, Ю.Я. Гафнер // Физика твердого тела. – 2007. – Т. 49. – Вып. 8. – С. 1484-1487.
76. **Морохов, И.Д.** Физические явления в ультрадисперсных средах / И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, В.Н. Лаповок. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
77. Friedel, G. Les états mésomorphes de la matière / G. Friedel // Annales de Physique. – 1922. – V. 9. – № 18. – P. 273-474.
78. **Ino, S.** Epitaxial Growth of Metals on Rocksalt Faces Cleaved in Vacuum. II. Orientation and Structure of Gold Particles Formed in Ultrahigh Vacuum // S. Ino // Journal of the Physical Society of Japan. – 1966. – V. 21. – I. 2. – P. 346-362.
79. **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.
80. **Kuo, C.-L.** Melting and Freezing Characteristics and Structural Properties of Supported and Unsupported Gold Nanoclusters / C.-L. Kuo, P. Clancy // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109. – I. 28. – P. 13743-13754.
81. **Chushak, Y.G.** Melting and Freezing of Gold Nanoclusters / Y.G. Chushak, L.S. Bartell // The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V. 105. – I. 47. – P. 11605-11614.
82. **Nam, H.-S.** Formation of an icosahedral structure during the freezing of gold nanoclusters: surface-induced mechanism / H.-S. Nam, N.M. Hwang, B.D. Yu, J.-K. Yoon // Physical Review Letters. – 2002. – V. 89. – I. 27. – P. 275502.
83. **Гафнер, С.Л.** Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, В.М. Самсонов, В.М. Харечкин // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89. – Вып. 7. – С. 425-431.
84. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – № 1. – P. 22-33.

85. **Baletto, F.** Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters / F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Mottet // *The Journal of Chemical Physics*. – 2002. – V. 116. – I. 9. – P. 3856-3863.
86. **Ascencio, J.A.** Truncated icosahedral structure observed in gold nanoparticles / J.A. Ascencio, M. Perez, M.J. Yacaman // *Surface Science*. – 2000. – V. 447. – I. 1-3. – P. 73-80.
87. **Allen, M.P.** *Computer Simulation of Liquids* / M.P. Allen, D.J. Tildesley. New York: Oxford University Press, 1987. – 385 p.
88. **Полухин, В.А.** Моделирование аморфных металлов / В.А. Полухин, Н.А. Ватолин. М.: Наука, 1985. – 288 с.
89. **Гельчинский, Б.Р.** Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров / Б.Р. Гельчинский, А.А. Мирзоев, А.Г. Воронцов. М: Физматлит, 2011. – 200 с.
90. **Webb III, E.B.** Precursor Film Controlled Wetting of Pb on Cu / E.B. Webb III, G.S. Grest, D.R. Heine // *Phys. Rev. Lett.* 2003. – V. 91(23). – P. 236102.
91. **Бембель, А.Г.** Молекулярно-динамическое моделирование структурных и фазовых превращений в свободных нанокластерах и наночастицах на поверхности твердого тела / А.Г. Бембель. Дисс. канд. физ.-мат. наук. – Тверь, 2011. – 173 с.
92. **Berendsen, H.J.C.** Molecular dynamics with coupling to an external bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak // *J. Chem. Phys.* – 1984. – V. 81. – P. 3684-3690.
93. **Nose, S.A.** Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble / S.A. Nose // *Molec. Phys.* – 1984. – V. 52. – P. 255-268.
94. <http://lammmps.sandia.gov/>
95. **Adams, J.B.** Self-diffusion and impurity diffusion of FCC metals using the 5-frequency model and the Embedded Atom Method/ J.B. Adams, S.M. Foiles, W.G. Wolfer // *Journal of Materials Research*. – 1989. – V. 4. – P. 102-112.

96. **Дронников, В.В.** Молекулярно-динамическое моделирование растекания нанометровых капель простых и полимерных жидкостей по структурированной поверхности твердого тела / В.В Дронников. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тверь, 2003. – 190 с.
97. **Пушкарь, М.Ю.** Молекулярно-динамическое моделирование процесса роста наноструктур из атомного пучка / М.Ю. Пушкарь Дисс. канд. физ.-мат. наук. Тверь, 2006. – 130 с.
98. **Медведев, Н.Н.** Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем / Н.Н. Медведев. – Новосибирск: Изд. СО РАН, НИЦ ОИГГМ. 2000. – 209 с.
99. **Polak, W.** Size dependence of freezing temperature and structure instability in simulated Lennard-Jones clusters / W. Polak // Eur. Phys. – 2006. – V. 40. – P. 231-242.
100. <https://www.ovito.org/>
101. **Кобеко, П.П.** Аморфные вещества: Физико-химические свойства простых и высокомолекулярных аморфных тел / П.П. Кобеко. – М.- Л.: Изд-во АН СССР, 1952. – 431 с.
102. **Гриднев, С.А.** Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. – М.: БИНОМ, 2015. – 352 с.
103. **Nelson, D.R.** Defects and Geometry in Condensed Matter Physics / D.R. Nelson. – Cambridge: Cambridge University Press, 2002. – 392 p.
104. **Чернышев, А.П.** Термоактивируемые физические процессы с размерными эффектами в твердом теле / А.П. Чернышев Дисс. доктора. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2014. – 304 с.
105. **Федотов, Я.А.** Основы физики полупроводниковых приборов / Я.А.Федотов. – М.: Советское радио, 1969. – 592 с.
106. **Sun, J.** Aggregation-Free Gold Nanoparticles in Ordered Mesoporous Carbons: Toward Highly Active and Stable Heterogeneous Catalysts / J. Sun, D.

- Ma, H. Zhang et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 135. – I. 32. – P. 11849–11860.
107. **Алабушев, Л.М.** Теории подобия и размерностей. Моделирование / Л.М. Алабушев, В.Б. Геронимус, Л.М. Минкевич, Б.А. Шеховцов. – М.: Высшая школа, 1968. – 208 с.
108. **Вукалович, М.П.** Термодинамика / М.П. Вукалович, И.И. Новиков. – М.: Машиностроение, 1972. – 672 с.
109. **Филиппов, Л.П.** Подобие свойств веществ / Л.П. Филиппов. – М.: Московский университет, 1978. – 255 с.
110. **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.
111. **Eustathopoulos, N.** Energetics of solid/liquid interfaces of metals and alloys / N Eustathopoulos // International metals reviews. – 1983. – V. 28. – № 4. – P.189-210.
112. **Шебзухова, М.А.** Межфазное натяжение кристаллической наночастицы в жидкой материнской фазе в однокомпонентной металлической системе / М.А. Шебзухова, З.А. Шебзухов, А.А.Шебзухов // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – Вып. 1. – С. 173-181.
113. Patterson, V.M. Melting and freezing behavior of ultrafine granular metal films / V.M. Patterson, K.M. Unruh, S.I. Shah // Nanostructured Materials. – 1992. – V. 1. – № 1. – P. 65-70.
114. **Самсонов, В.М.** Сравнительное молекулярно-динамическое исследование процессов нанокристаллизации в однокомпонентных и бинарных системах / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, Р.П. Барбасов // Известия РАН. Серия физическая. – 2006. – Т. 70. – № 7. – С. 1004-1007.
115. **Sugano, S.** Microcluster Physics / S. Sugano, H. Koizumi // Springer Series in Material Science. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. – V. 20. – 236p.

116. **Qi, W.H.** Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles // *Materials Chemistry and Physics* / W.H. Qi, M.P. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – V. 88. – P. 280-284.
117. **Григорьев, И.С.** Физические величины. Справочник / И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов (ред.). – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
118. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель– М.: Наука, 1978. – 791 с.
119. **Гордон, А.** Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
120. **Levashov, P.R.** Equation of state for liquid metals / P.R. Levashov, V.E. Fortov, K.V. Khishchenko, I.V. Lomonosov // *Shock compression of Condensed Matter* / Ed. by M.D. Furnish, L.C. Chhabildas and R.S. Nixon. 1999. – P. 89-92.
121. **Khomkin, A.L.** The thermodynamics and transport properties of transition metals in critical point / Khomkin A.L., Shumkin A.S. // *High Temperatures-High Pressures*. – 2017. – V. 46. – I. 4-5. – P. 367-380.
122. **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.
123. **Викарчук, А.А.** Пентагональные кристаллы меди: многообразие форм роста и особенности внутреннего строения / А.А. Викарчук, А.П. Воленко // *Физика твердого тела*. – 2005. – Т. 47. – Вып. 2. – С. 339-344.
124. **Kumar, R.** Effect of size on cohesive energy, melting temperature and Debye temperature of nanomaterials / R. Kumar, M. Kumar // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. – 2012. – V. 50. – I. 5. – P. 329-334.