Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 7

ТВЕРЬ 2015

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:
Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-1071-4
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015
© Тверской государственный университет, 2015

УДК 532.6:544.022

ОБ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ПОДХОДАХ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ РАДИУСА И ДРУГИХ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ

В.М. Самсонов
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170024, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
samsonoff@inbox.ru

Аннотация: Проанализировано понятие радиуса наночастицы и его взаимосвязь с числом содержащихся в ней молекул (атомов), содержащихся в частице. Сделан вывод о том, что в большинстве случаев, когда изменение размера частицы вследствие протекающих в ней структурных превращений не является принципиальным, радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности может использоваться в качестве адекватной меры размера частицы.
Ключевые слова: наночастица, радиус, эквимолекулярная разделяющая поверхность, метод поверхностных фаз Гиббса, радиус Вигнера-Зейтца, радиус инерции, распределение плотности.

Данная работа посвящена проблеме корректного определения и применения понятия радиуса наночастицы (нанокластера), а также других геометрических характеристик наноразмерных объектов. Как станет понятным из дальнейшего изложения, данная проблема отнюдь не тривиальна и не умозрительна. Например, без корректной конкретизации понятия объема частицы V не может быть и речи о корректном нахождении коэффициента теплового расширения $\alpha = V^{-1} dV / dT$, для которого, согласно [1, 2], могут наблюдаться аномалии как величины, так и знака.

Однако прежде, чем обсуждать геометрические характеристики наночастиц, следует коснуться классификации наноразмерных объектов, которая к настоящему времени не является в полной мере однозначной и общепринятой. Согласно [3], кластер – это любая система связанных атомов и молекул (от англ. cluster – гроздь, группа, скопление). Понятие кластера было впервые введено в 60-х годах столетия Ф.А. Коттоном для полиэдрической группы, содержащей конечное число атомов металла. В настоящее время используется также термин «нанокластер». В наших работах [4-10] термин «нанокластер» использовался как синоним термина «наночастица» в случае, когда она характеризуется более или менее глобулярной (сферической) формой. В данной работе мы не планируем обсуждать проблему классификации наночастиц более или менее детально. Отметим лишь, что в литературе, а также в устных дискуссиях на конференциях приходится сталкиваться с различными, а подчас и весьма странными, на наш взгляд, подходами к дифференциации понятий нанокластера и наночастицы. Однако многие из таких альтернативных

интерпретаций содержат и рациональное зерно, заслуживающее внимания. В частности, высказывается мнение, что кластером следует называть только частицу с полностью заполненной внешней оболочкой, поскольку только она отвечает некой квазимолекуле. Несколько отличная, но близкая интерпретация отвечает представлению о том, что нанокластерами следует называть наночастицы, содержащие число атомов N , отвечающее магическим числам. Однако магические числа могут иметь различную природу и определяться как атомной, так и электронной структурой наночастицы. Первоначальному определению металлического нанокластера отвечают значения N, соответствующие ряду Кини [11]. Вместе с тем, если, как это принято в настоящее время, определить магические числа как значения N, отвечающие наиболее стабильным частицам, то таких чисел будет достаточно много, а их происхождение не всегда понятно. Кроме того, различие в свойствах наночастиц, отвечающих магическим и немагическим значениям N является, как правило, незначительным. Следовательно, использовать различную терминологию применительно к наночастицам в зависимости от того, является ли число атомов N магическим или нет, нам не представляется целесообразным. В [12] представлена более близкая к нашей позиция применительно к использованию терминов «нанокластер» и «наночастица»: «верхней границе кластера соответствует такое число атомов, когда добавление еще одного атома уже не меняет свойств кластера». Разумеется, такая граница условна, но, согласно [12], обычно ей отвечает $N = 1000 - 2000$. Свободные наночастицы большого размера в [12] предложено назвать изолированными наночастицами.

В связи с данным принципом дифференциации нанокластеров и наночастиц следует отметить, что, как правило, заметное изменение структуры и свойств при добавлении к объекту единственного атома может наблюдаться только для очень малых значений $N \sim 10$ и при низких температурах, близких к 0 К [13]. По мере роста N и температуры T такой принцип деления малых объектов на нанокластеры и наночастицы становится все менее оправданным. В работе [14], посвященной молекулярно-динамическому исследованию гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц Ni, содержащих от нескольких сотен до нескольких тысяч атомов, использован термин «мезоскопические нанокластеры», подразумевающий, что речь идет о наночастицах, промежуточных по размеру между малыми и большими нанокластерами.

Как уже отмечалось выше, детальное обсуждение проблем классификации наноразмерных объектов и дифференциации понятий нанокластера и наночастицы выходит за рамки данной работы. Однако уже из представленного выше краткого обсуждения можно сделать вывод, что

число атомов (молекул) N следует рассматривать как более универсальную и менее дискуссионную характеристику размера наночастицы, адекватную вплоть до самых малых значений N, отвечающих димерам, тримерам и т.д. Однако как с теоретической, так и с практической точек зрения, нанонаука и нанотехнология немыслимы без возможного перехода от N к геометрическим характеристикам глобулярной наночастицы, прежде всего, – к ее радиусу R.

В наших работах [4-10] в качестве первого приближения к R мы рассматривали его значение, определяемое из формулы

$$N = n_\infty \frac{4}{3}\pi R^3, \tag{1}$$

где n_∞ – плотность числа атомов (молекул) в объемной фазе, отвечающей материалу наночастицы. Задолго до появления терминов «наночастица», «нанонаука» и «нанотехнология» А.И. Русанов [15] ввел для такой фазы термин «материнская фаза». Разумеется, более корректное выражение для N должно включать среднюю плотность нанокластера $\bar{n}$:

$$N = \bar{n}(R)\frac{4}{3}\pi R^3. \tag{1'}$$

Однако, как правило, величина $\bar{n}$ заранее не известна.

При использовании формулы (1) целесообразно перейти к приведенному радиусу частицы $R^* = R/a$ и приведенной плотности $n_\infty^* = n_\infty a^3$, где a – эффективный диаметр атома или молекулы. Для простого флюида величину n_∞^* можно оценить, если воспользоваться условием устойчивости

$$v_0 = v_m / 2, \tag{2}$$

полученным И.З. Фишером [16]. Здесь $v_0 = \pi a^3/6$ – собственный размер атома (молекулы), v_m – объем, приходящийся на один атом (молекулу) при температуре плавления. Согласно (3),

$$n_m^* = v_m^{*-1} = 3/\pi = 0{,}96 \approx 1.$$

Оценки для конкретных жидкостей дают близкие, но несколько меньшие значения (около $0{,}9$). Для простой кубической решетки $n_m^* \approx 1$, а для плотноупакованных структур (ГЦК и ГПУ) $n_m^* \approx 1{,}2$.

Из (1) находим

$$R^* = \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{1}{n_\infty^{*1/3}} N^{1/3}. \tag{3}$$

Если в (3) положить $n^* = 1$, то получим приближенное соотношение

$$R^* \approx 0{,}6 N^{1/3}. \tag{3'}$$

Аналогичное соотношение

$$R = R_0 N^{1/3} \tag{4}$$

было предложено в [3] в качестве базового определения радиуса нанокластера. Здесь R_0 – радиус атома или молекулы. Как отмечается в [3], введенный таким образом радиус частицы R – не что иное, как радиус Вигнера-Зейтца. Поскольку $R_0 = a/2$, то соотношение (4) можно переписать в виде

$$R^* = 0{,}5N^{1/3}. \qquad (4')$$

Сравнивая (3′) и (4′), убеждаемся, что эти формулы незначительно отличаются друг от друга лишь значением числового множителя. Однако такое значение числового множителя будет адекватно только для жидкообразных нанокластеров или нанокластеров в твердом состоянии с плотной упаковкой атомов. Мы не останавливаемся здесь на обсуждении проблемы применимости к наночастицам понятий твердого и жидкого состояний (см. работу [17] и главу монографии [18]).

Располагая взаимосвязью между радиусом частицы R и числом содержащихся в ней атомов или молекул N , нетрудно найти объем частицы $V = (4/3)\pi R^3$, а также приведенный объем $V^* = V/a^3$. Согласно (3)

$$V^* = N/n_\infty^*. \qquad (5)$$

Если положить $n_\infty^* = 1$, то получается, что $V^* = N$. Можно также ввести площадь поверхности частицы $S = 4\pi R^2$. С учетом (1) имеем

$$S = 4\pi a^2 (3/4\pi)^{2/3} N^{2/3} / n_\infty^{*2/3}. \qquad (6)$$

Можно также оценить число «поверхностных» атомов $N_S = S/(1/4)\pi a^2$:

$$N_S = 8(3/4\pi)^{2/3}\left(N/n_\infty^*\right)^{2/3}, \qquad (7)$$

а также относительное число поверхностных атомов $F = N_S/N$.
С учетом (7),

$$F = 8(3/4\pi)^{2/3} n_\infty^{*-2/3} N^{-1/3}. \qquad (8)$$

Если положить, что $n_\infty^* = 1$, то формулу (8) можно переписать в виде

$$F \approx 3{,}1N^{-1/3}, \qquad (9)$$

что отличается от зависимости

$$F = 4N^{-1/3}, \qquad (10)$$

представленной в [3], лишь значением числового множителя.

Разумеется, величина N_S как число поверхностных атомов имеет условный характер. Правильнее было бы вести речь о числе атомов наружного монослоя. Более того, по мере уменьшения размера наночастицы рано или поздно наступает такая ситуация, когда в частице уже нельзя выделить центральное ядро, отвечающее по своей структуре и свойствам объемной материнской фазе и граничный слой. Оценка соответствующих критических (характерных) значений R и N не представляет серьезных трудностей, если известен радиус действия

(радиус обрезания) потенциала межатомного (межмолекулярного) взаимодействия r_{cut}. Действительно, исчезновению центрального ядра, отвечающего объемной материнской фазе, будет соответствовать условие $R < r_{cut}$. Для леннард-джонсовских нанокластеров можно положить $r_{cut} = 3a$, что отвечает характерному приведенному радиусу частицы $R_c^* = R_c / a = 3$ и $N_c^* \approx 100$ (мы положили $n_\infty^* = 1$). Для металлических нанокластеров ГЦК-металлов, описываемых потенциалом сильной связи [19], в этой работе рекомендовано значение r_{cut}, равное пяти радиусам первой координационной сферы r_1. Поскольку $r_1 \approx a$, то для нанокластеров переходных металлов $R_c^* = 5$, а $N_c \approx 500$. Рассмотренные характерные значения R и N могли бы послужить еще одной основой для дифференциации нанокластеров и наночастиц, но мы, как уже отмечалось выше, не считаем такого рода дифференциацию вполне оправданной и целесообразной. Следует также отметить, что условие $R < R_c$ $(N < N_c)$ можно рассматривать как условие, при котором в наночастице начинают перекрываться поверхностные слои, т.е. имеет место эффект, аналогичный эффекту расклинивающего давления [20]. Применительно к нанокаплям такой эффект предсказывался ранее А.И. Русановым [21], а также Т.В. Быковым и А.К. Щекиным [22].

Хотя, как мы видим, обсуждавшиеся ранее соотношения, связывающие радиус наночастицы R и число содержащихся в ней атомов N, несомненно представляют интерес, вопрос о том, адекватны ли найденные таким образом значения радиуса частицы, особенно в случае малых R, остается открытым. Несомненно, проблема характеризации размера малых объектов ставилась задолго до появления нанонауки в физике межфазных явлений и коллоидной химии. Поскольку для малых объектов понятия границы раздела и граничной поверхности весьма условны, то на первый взгляд, для придания понятию радиуса наночастицы большей определенности и однозначности представляется целесообразным рассматривать в качестве радиуса частицы R радиус геометрической разделяющей поверхности, вводимой в рамках метода поверхностных фаз Гиббса. Как уже отмечалось выше, применительно к нанокластеру вполне возможна такая ситуация, когда в нем уже не представляется возможным выделить центральное ядро, отвечающее по своим свойствам объемной фазе. Однако как положение геометрической разделяющей поверхности, так и относимые к ней избытки экстенсивных величин могут быть определены по отношению к объемной материнской фазе [15]. В работе [23] нами введено в рассмотрение более общее понятие фазы сравнения, применимое даже в том случае, когда материнская фаза,

диспергированием которой можно получить рассматриваемую частицу, вообще отсутствует.

Обычно [15] при рассмотрении размерной зависимости поверхностного натяжения используют поверхность натяжения. Однако в наших работах [24-30] мы использовали эквимолекулярную разделяющую поверхность. Такая поверхность адекватна однокомпонентной системе «частица-пар» и определяется как поверхность, которой отвечает нулевая автоадсорбция. Некоторые преимущества использования эквимолекулярной разделяющей поверхности отмечались А.И. Русановым [15, 21]. В сравнительно недавней работе [31], посвященной анализу размерной зависимости поверхностного натяжения капли, вывод о преимуществе выбора эквимолекулярной разделяющей поверхности сформулирован гораздо более категорично. В данной работе мы ограничимся рассмотрением случая низких температур, т.е. температур T, гораздо меньших критической температуры вещества $T_c\,(T \ll T_c)$. При выполнении этого условия плотность объемной материнской фазы n_∞ будет много больше плотности насыщенного пара n_∞^*. Тогда радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности R_e

$$R_e = \left(3N / 4n_\infty\right)^{1/3} \tag{11}$$

для частицы, содержащей N атомов (молекул) будет определяться из формулы (1) при условии, что $R = R_e$. Примечательно, что R_e определяется, согласно (11), только числом атомов N, содержащихся в наночастице, и плотностью объемной материнской фазы n_∞. Следовательно, при $N = const$ радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности R_e инвариантен по отношению к структурным превращением в малом объекте, включая структурные перестройки, сопровождающиеся изменением реального объема частицы. С одной стороны, в некоторых случаях такая инвариантность может рассматриваться как положительная особенность радиуса эквимолекулярной разделяющей поверхности R_e. С другой стороны, все отмеченные выше определения радиуса частицы R совершенно не пригодны для рассмотрения коэффициента объемного расширения и других характеристик наночастицы, прямо или косвенно связанных с изменением ее объема по сравнению с объемом материнской фазы, содержащим то же число атомов (молекул) N.

Учитывая отмеченное выше, в наших работах, посвященных компьютерному моделированию наночастиц, в том числе металлических нанокластеров, формула (1) использовалась только для первоначальной оценки радиуса частицы и необходимого размера ячейки моделирования. Более точное текущее значение радиуса частицы R определялось как

значение текущего радиуса r, отвечающее резкому спаду локальной плотности $n(r)$. В качестве примера на рис. 1 представлен профиль плотности для нанокластера Ni, содержащего 700 атомов.

Одно из преимуществ такого определения радиуса частицы R связано с тем, что оно автоматически учитывает возможные отклонения формы глобулярного нанокластера от сферической. Однако это определение не учитывает вклад в R собственного размера атома, определяемого размером его электронного облака. Однако поскольку размер атома можно считать постоянным, отмеченное обстоятельство не влияет на результаты исследования кинетики изменения радиуса частицы R и ее объема V.

В работах других авторов [32], посвященных компьютерному моделированию наночастиц, радиус частицы R определялся через гироскопический радиус R_G (радиус инерции)

$$R = \sqrt{5/3}R_G = 1{,}3R_G\,, \tag{12}$$

где $R_G = \left(R_{Gx}^2 + R_{Gy}^2 + R_{Gz}^2\right)$, $R_{G\alpha}^2 = (1/N)\sum_{i=1}^{N}\left(\alpha_i^2 - \alpha_c^2\right)$, $\alpha = x, y, z$; $\alpha_c = x_c, y_c, z_c$ – координаты центра масс частицы.

Следует отметить, что, строго говоря, в формуле (12) должен фигурировать множитель $5/2$ вместо $5/3$. Действительно, выражение для R_G получается приравниванием момента инерции шара $(2/5)MR_G^2$ сумме $\sum mr_i^2$ моментов инерции всех атомов, где m – масса атома, $M = Nm$ – масса всей частицы. Однако как показали наши оценки, выполненные для нанокластеров Au и Ni, формула (12) с множителем $5/3$ дает более адекватные результаты, лучше согласующиеся с расчетами по формуле (1) и с оценками по распределению локальной плотности. Гироскопический радиус R_G также учитывает реальное изменение объема частицы и связан с ее средней плотностью $\bar{n}$. Нахождение R_G менее трудоемко, чем нахождение радиуса частицы по профилю локальной плотности, но используемый нами метод представляется нам более адекватным. Однако для очень малых N, когда возможны существенные отношения от глобулярной формы, использование локальной плотности $n(r)$ как функции радиальной координаты r становится некорректным, хотя с формальной точки зрения соотношения (1), (4) и (11) могут применяться при любом значении N.

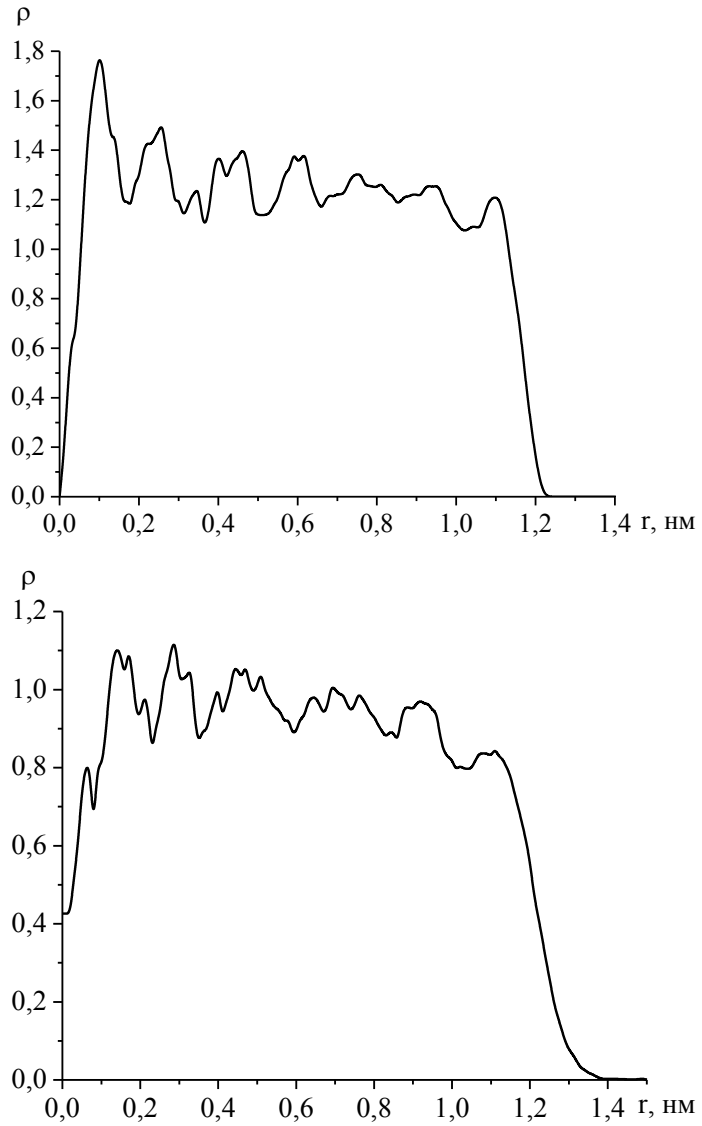

Рис. 1. Равновесные распределения локальной плотности в нанокластере никеля из 700 атомов, полученные усреднением по 5 конфигурациям, отвечающим различным последовательным моментам времени: верхний рисунок – $T = 1650$ K, нижний рисунок – $T = 1720$ K ($T_m = 1680$ K).

В работах Н.Ю. Сдобнякова и др. [33-36], в том числе в нашей совместной работе [37] радиус наночастиц определяется тремя методами: на основе связи числа частиц и радиуса; по распределению частиц по энергиям; на основе нахождения радиуса инерции (оценки по данному методу практически совпадают по оценке падения плотности).

При сравнении значений радиуса наночастиц *Au*, представленных в работе [32] и найденных по формуле (12), с нашими оценками формулам (4) и (11), также представленными в Таблице 1, был получен неожиданный результат. Оказалось, что оценки [32] и $R = R_e$ очень близки по величине.

Таблица 1. Сравнение значений радиуса нанокластеров Au, полученных различными методами.

N	R, Å		
	[32]	Формула (11)	Формула (4)
135	8,08	8,14	7,38
321	10,89	10,88	9,85
531	12,92	12,85	11,64
767	14,72	14,52	13,15
1055	16,37	16,15	14,63
1505	18,50	18,15	16,46
2093	20,68	20,28	18,37
3997	25,62	26,16	22,80

Таким образом, хотя радиус эквимолекулярной поверхности R_e нечувствителен к структурным превращениям в наночастицах, но в большинстве случаев он вполне может быть рекомендован для достаточно адекватной оценки радиуса наночастиц. Необходимые для расчетов значения плотности Au, и атомного радиуса R_0 были взяты из справочника [38].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/K).

Библиографический список:

1. **Zheng, X.G.** Giant negative thermal expansion in magnetic nanocrystals / X.G. Zheng, H. Kubozono, H. Yamada, K. Kato, Y. Ishiwata and C.N. Xu // Nature Nanotechnology. – 2008. – V. 3. – P. 724-726.
2. **Николаев, В.И.** О тепловом расширении наночастиц / В.И. Николаев, А.М. Шипилин // Физика твердого тела. – 2000. – Т. 42. – Вып. 1. – С. 109.
3. **Лахно, В.Д.** Кластеры в физике, химии, биологии / В.Д. Лахно. – М.-Иваново, 2001. – 256 с.
4. **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.
5. **Гафнер, С.Л.** Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, В.М. Самсонов, С.С. Харечкин // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 89. – Вып. 7. – С. 425-431.
6. **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.
7. **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.
8. **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.
9. **Гафнер, Ю.Я.** Возможные механизмы роста теплоемкости в наноструктурированных металлах. / Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, И.С. Замулин, Л.В. Редель, В.М. Самсонов // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55. – Вып. 10. – С. 2026-2033.
10. **Самсонов, В.М.** Гистерезис плавления и кристаллизации нанокластеров: термодинамика и компьютерный эксперимент / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 578-589.
11. **Chini, P.** Synthesis of large anionic carbonyl clusters as models for small metallic crystallites / P. Chini // Gazzetta Chimica Italiana. – 1979. – V. 109. – P. 225-240.
12. **Гусев, А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 416 с.
13. **Кузьмин, В.И.** Строение кластеров серебра с магическими числами атомов по данным молекулярной динамики / В.И. Кузьмин, Д.Л. Тытик, Д.К. Белащенко, А.Н. Сиренко // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70. – № 3. – С. 316-329.
14. **Qi, Yue.** Melting and crystallization in *Ni* nanoclusters: The mesoscale regime / Yue Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard // The Journal of Chemical Physics. – 2001. – V. 115. – I. 1. – P. 385-394.
15. **Русанов, А.И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления / А.И. Русанов, – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
16. **Фишер, И.З.** Статистическая теория жидкостей / И.З. Фишер. – М.: Наука, 1961. – 280 с.
17. **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. 1011-1015.
18. **Самсонов, В.М.** О проблеме применимости к наночастицам понятий термодинамической фазы и фазового перехода / В.М. Самсонов. В кн.: Динамические явления в сложных системах; / под редакцией А.В. Мокшина, С.А. Демина, Р.М. Хуснутдинова, О.Ю. Панищева. – Казань: Изд-во Министерства образования и науки РТ. – 2011. – С. 237-259.
19. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
20. **Дерягин, Б.В.** Поверхностные силы / Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер. – М.: Наука, –1985. – 398 с.
21. **Русанов, А.И.** Лекции по термодинамике поверхностей / А.И. Русанов, – С.Пб.: Лань, 2013. – 240 с.
22. **Быков, Т.В.** Термодинамические характеристики малой капли в рамках метода функционала плотности / Т.В. Быков, А.К. Щекин // Коллоидный журнал. – 1999. – Т. 61. – № 2. – С. 164-171.
23. **Самсонов, В.М.** Условия применимости термодинамического описания высокодисперсных и микрогетерогенных систем / В.М. Самсонов // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 11. – С. 2047-2051.

24. **Samsonov, V.M.** Investigation of the microdrop surface tension and the linear tension of the wetting perimeter on the basis of similarity concepts and the thermodynamic perturbation theory / V.M. Samsonov, L.M. Shcherbakov, A.R. Novoselov, A.V. Lebedev // Colloids and Surfaces. – 1999. – V. 160. – I. 2. – P. 117-121.
25. **Базулев, А.Н.** Применение термодинамической теории возмущений к расчету поверхностного и межфазного натяжений нанометровых микрокапель / А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – № 11. – С. 2057-2061.
26. **Самсонов, В.М.** О линейной формуле Русанова для поверхностного натяжения малых объектов / В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // Доклады Академии Наук. – 2003. – Т. 389. – № 2. – С. 211-213.
27. **Сдобняков, Н.Ю.** Применение термодинамической теории возмущений к расчету удельной избыточной свободной энергии и расклинивающего давления в смачивающем слое неполярной жидкости с выпуклой границей раздела / Н.Ю. Сдобняков, Д.А. Кульпин, В.М. Самсонов, В.В. Зубков, А.Н. Базулев // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т. 73. – № 8. – С. 1198-1202.
28. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование удельной свободной поверхностной энергии нанокапель алюминия с использованием потенциала Шоммерса / Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – № 6. – С. 1223-1228.
29. **Samsonov, V.M.** On applicability of Gibbs thermodynamics to nanoparticles / V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, N.Yu. Sdobnyakov // Central European Journal of Physics. – 2003. – V. 1. – № 3. – P. 474-484.
30. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц на основе термодинамической теории возмущений / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов // Известия ВУЗов: Химия и химическая технология. – 2003. – Т. 46. – Вып. 5. – С. 90-94.
31. **Blokhuis, E.M.** Density functional theory of a curved liquid-vapour interface: evaluation of the rigidity constants / E.M. Blokhuis, A.E. van Giessen // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2013. V. 25. № 22. P. 225003-225014.
32. **Lewis, L.S.** Melting, freezing and coalescence of gold nanoclusters / L.S. Lewis, P. Jensen, J.L. Barrat // Physical Review B. – 1997. – V. 56. – I. 4. – P. 2248-2257.
33. **Сдобняков, Н.Ю.** О влиянии поверхностных и объемных дефектов на термодинамические и структурные характеристики наночастиц металлов при фазовом переходе плавление-кристаллизация / Н.Ю. Сдобняков, Т.А. Ванюшева, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, Н.В. Новожилов, А.С. Михайлов, А.П. Андрийчук, И.В. Карташов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2015. – № 2. – С. 60-68.
34. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование структурных характеристик нанокластеров меди в процессе плавления и кристаллизации / Н.Ю. Сдобняков, М.А. Харитонова, А.П. Андрийчук, А.Н. Базулев, И.В. Карташев, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. − Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 353-361.
35. **Соколов, Д.Н.** Исследование структурных характеристик нанокластеров металлов в процессе плавления/кристаллизации с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, А.П. Андрийчук, М.А. Харитонова, И.В. Карташов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров,

наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. − Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. – С. 301-316.

36. **Соколов, Д.Н.** Исследование изменения формы наночастиц золота при фазовом переходе кристалл-жидкость / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов // Ученые записки Орловского государственного университета. – 2013. – Т. 53. №4. С. 85-90.

37. **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.

38. **Гордон, А.** Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – С. 95-101.