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

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 539.213

Оригинальная статья

РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ЛИНЕЙНОГО РАСШИРЕНИЯ И МОДУЛЯ УПРУГОСТИ МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев, П.М. Ершов, Е.М. Давыденкова
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
viplabs@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.260

Аннотация: Проведена серия молекулярно-динамических экспериментов по охлаждению разупорядоченных металлических наночастиц Au , Cu , Al , Ti и биметаллических наносплавов $Au-Cu$ и $Ti-Al$ с использованием потенциала сильной связи. Получены размерные зависимости коэффициента линейного расширения и модуля упругости для моно- и биметаллических частиц. В первом приближении размерная зависимость коэффициента линейного расширения обратно пропорциональна соответствующей зависимости для температуры плавления наночастицы, что коррелирует с аналитической моделью. Молекулярно-динамические результаты предсказывают более умеренный относительный рост коэффициента линейного расширения, по сравнению с аналитической моделью. Установлено, что модуль упругости увеличивается с уменьшением размера наночастиц.

Ключевые слова: биметаллические наночастицы, метод молекулярной динамики, потенциал сильной связи, коэффициент линейного расширения, объёмный модуль упругости, размерная зависимость, аппроксимация.

1. Введение

В настоящее время уже стало очевидным, что отдельные физические свойства металлических наночастиц (НЧ) являются размерно-зависимыми [1]. При этом если размерные зависимости термодинамических характеристик изолированных НЧ [2-4] и наноразмерных пленок [5] нами уже исследованы в достаточной степени, то размерные зависимости механических свойств нуждаются в описании и интерпретации.

Известно, что термодинамические и механические свойства объёмных кристаллических материалов преимущественно определяются энергией связи. Влияние же размера на термодинамические и механические свойства металлов и сплавов по-прежнему изучено хуже, чем размерные зависимости энергии связи и поверхностной энергии, которые являются убывающими с уменьшением размера [6]. Кроме того, технологически сложно реализуемыми являются экспериментальные исследования механических свойств изолированных НЧ и наноразмерных пленок. Именно поэтому в настоящее время все способы определения модуля упругости для НЧ не являются прямыми. В [7] теоретически исследуется вопрос о размерной зависимости модуля упругости нанокристалла. Обозначается проблема неоднозначности в определении механических характеристик нанокристалла из-за произвольного определения его размера. Было

показано, что размеры и форма нанокристалла вносят дополнительную анизотропию в его механические свойства. Важным результатом [7] является оценка масштабных эффектов, возникающих при применении континуальной теории упругости к нанообъектам.

Для теоретической модели нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности в [8] показано, что в области высоких температур модуль упругости уменьшается при уменьшении размера нанокристалла, что обусловлено ростом поверхностного давления. В области низких температур размерная зависимость модуля упругости менее заметна, и возможен случай, когда значение модуля упругости возрастает при уменьшении размера нанокристалла. В [8] данное явление связывают с тем, что при низких температурах рост поверхностного давления (которое больше, чем при высоких температурах) приводит к увеличению модуля упругости всего нанокристалла. Кроме того, было установлено, что чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически устойчивой формы, тем сильнее проявляется размерная зависимость модуля упругости.

В частности механические свойства нанокристаллов аргона и германия исследовались в [9, 10], а зависимость коэффициента теплового расширения от размера и формы нанокристалла в [11]. Для нанопроводов никеля и кремния в [12] проведено теоретическое рассмотрение размерной и температурной зависимостей коэффициента линейного расширения, а также были проанализированы результаты молекулярно-динамического эксперимента.

Существует аналитическая модель, предложенная в [13] и апробированная в [14, 15], согласно которой приведенная размерная зависимость коэффициента линейного расширения связана с соответствующей размерной зависимостью температуры плавления следующим образом:

$$\frac{\alpha_m}{\alpha_m^{(\infty)}} = \frac{T_m^{(\infty)}}{T_m} = \left(1 - \gamma \frac{4\eta d}{D}\right)^{-1}, \quad (1)$$

где $T_m^{(\infty)}, \alpha_m^{(\infty)}$ – температура плавления и коэффициент линейного расширения, отвечающие массивной фазе, γ – параметр, определяемый как отношение числа разорванных связей к общему числу связей, η – параметр формы, d – диаметр атома, D – диаметр НЧ.

В [14] данная аналитическая модель была применена к нанокристаллам серебра и никеля, в [15] была также апробирована на нанокристаллах меди, олова, селена и цинка. Для размерной зависимости коэффициента линейного расширения предлагались и эмпирические зависимости, например в работе [16].

Если использовать теоретическую модель (1) применительно к нашим результатам по размерной зависимости температуры плавления для НЧ меди и алюминия [1, 17], то можно оценить поведение аналитической зависимости приведенного коэффициента линейного расширения $\alpha^* = \alpha_m / \alpha_m^{(\infty)}$. Интересно, что хотя соответствующие кластерам алюминия и меди кривые (1 и 2 на рис. 1) и прогнозируют увеличение значения коэффициента линейного расширения с уменьшением размера, но скорость процесса роста существенным образом различается. Кроме того, кривая 1 идет существенно выше кривой 2 даже при относительном размере кластеров $D/d > 20$.

Рис. 1. Аналитическая размерная зависимость приведенного коэффициента линейного расширения $\alpha^* = \alpha_m / \alpha_m^{(\infty)}$ для нанонаночастиц алюминия (кривая 1) меди (кривая 2).

Также для оценки приведенного коэффициента линейного расширения могут быть использованы результаты атомистического моделирования методом молекулярной динамики (МД) для нанокластеров золота и меди (см. рис. 2, 3) [1, 18, 19]. Для нанокластеров золота (см. рис. 2) зависимость коэффициента линейного расширения хорошо согласуется с таковой, полученной на основе экспериментальных данных по температуре плавления. При этом кривая 2, по-видимому, лучше описывает макроскопическое значение. Серия МД экспериментов для наночастиц меди (см. рис. 3) показывает в целом одинаковую тенденцию, однако кривая 1 при $N^{1/3} \geq 12$ предсказывает уже макроскопическое значение для коэффициента линейного расширения.

В связи с бурным развитием атомистического моделирования возможности численного определения термодинамических и механических характеристик, а также предсказания их размерных зависимостей становятся шире при использовании компьютерного эксперимента.

Рис. 2. Размерная зависимость приведенного коэффициента линейного расширения $\alpha^* = \alpha_m / \alpha_m^{(\infty)}$ наночастиц золота от величины $N^{1/3}$ ($D \sim N^{1/3}$): 1 – метод МД на основе данных из [20], 2 – экспериментальные данные на основе данных из [21].

Рис. 3. Размерная зависимость приведенного коэффициента линейного расширения $\alpha^* = \alpha_m / \alpha_m^{(\infty)}$ наночастиц меди от величины $N^{1/3}$ ($D \sim N^{1/3}$): 1 – метод МД, 2 – метод МД с использованием данных работы [22]. Исходные данные опубликованы нами в работе [19].

В работе российских авторов [23] получены расчетные зависимости модуля упругости, объемного модуля сжатия НЧ цезия от их диаметра на основе согласования решений задачи молекулярной динамики и теории упругости. Вычислен критический диаметр НЧ, прочностные характеристики которой будут совпадать со справочными значениями для массивной фазы.

Несмотря на практическую значимость, комплексное исследование размерных зависимостей коэффициентов линейного расширения и объемной упругости для моно- и биметаллических НЧ (состоящих из исследуемых монометаллов), по-видимому, не проводилось. Цель

настоящей работы – на примере металлических нанокластеров Au, Cu, Al, Ti и биметаллических наносплавов $Au-Cu$ и $Ti-Al$ получить размерные зависимости коэффициента линейного расширения и модуля упругости.

2. Два способа получения кластерных структур

Плавное охлаждение из расплава является одним из рациональных способов получения структуры НЧ заданного состава. Начальная конфигурация – блок ГЦК решетки со случайным расположением атомов, но равномерным распределением атомов обоих сортов по координационным числам. Начальная частица выдерживалась при 1000 К в течение 40 пс. Здесь и далее молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием авторского программного обеспечения ClusterEvolution, апробированного ранее в том числе для наносплавов $Au-Cu$ [24]. Уравнения движения интегрировались по времени с использованием алгоритма Верле в скоростной форме с шагом по времени 1 фс. Охлаждение проходило в температурном интервале от 900 К до 200 К со скоростью $0,25 \cdot 10^{12} \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$. Высокая скорость охлаждения позволяет получать характерные для заданного состава структуры биметаллических НЧ, которые при этом не будут являться глобальными минимумами по энергии. Второй набор конфигураций был получен путём перестановки атомов двух сортов по узлам икосаэдрической решётки. Метод решётчного Монте-Карло успешно применялся нами ранее для наноструктур $Au-Ag$ различной размерности [25].

Икосаэдр является структурным мотивом, оптимальным для кластеров Ti из нескольких сотен атомов (по нашим данным), а также для малых частиц других металлов [26]. Икосаэдрические кластеры ванадия стабильны, в отличие от кубооктаэдрической ГЦК формы. Для проведения компьютерных экспериментов создавались НЧ восьми магических размеров: 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057 и 2869 атомов.

3. Используемый потенциал межатомного взаимодействия

Аналитическое выражение полуэмпирического потенциала сильной связи, используемого для определения энергии межатомного взаимодействия, дается следующей формулой:

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

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j в кластере, r_0 – расстояние между ближайшими соседями, A, ζ, p, q – свободные параметры, которые подбираются по экспериментальным значениям энергии когезии, параметру

решетки (с учетом ограничения на атомный объем) и независимых упругих постоянных в соответствующей кристаллической структуре при температуре $T = 0$ К [27, 28]. Перекрестные параметры были рассчитаны с использованием правила Лоренца-Бертло.

4. Алгоритм расчёта модуля упругости

Всестороннему сжатию/растяжению НЧ подвергается в случае, когда к её поверхности со всех сторон приложены силы одной величины. Модуль упругости можно вычислить как частное от деления давления на абсолютную величину относительного изменения объема:

$$K = \frac{P}{|\Delta V / V_0|}. \quad (3)$$

При наличии аналитической зависимости давления от объёма удобнее считать модуль упругости по следующей формуле:

$$K = -V_0 \frac{dp}{dV}. \quad (4)$$

Предварительно каждая НЧ релаксировалась при температуре 1 К и нулевом давлении. Далее к НЧ прикладывалось внешнее давление от $-1,0$ ГПа до $1,0$ ГПа с шагом $0,05$ ГПа. На каждом шаге выдерживали 4 пс (релаксация) и ещё 6 пс для усреднения значений объёма по времени. Полученная зависимость $p(V)$ аппроксимировалась полиномом второй степени. Равновесный объём V_0 вычислялся как корень уравнения $p(V) = 0$, принадлежащий расчётному диапазону давления.

5. Алгоритм расчёта коэффициента линейного расширения

Для вычисления коэффициента линейного расширения строилась зависимость среднего межатомного расстояния a , как выбранной характеристики линейного размера, от температуры. НЧ плавно нагревалась с шагом 3 К и скоростью $0,5 \cdot 10^{12}$ К·с⁻¹. Полученный таким образом набор точек $a(T)$ в диапазоне от 75 К до 225 К аппроксимировался полиномом третьей степени. В обоих случаях аппроксимации применялся метод наименьших квадратов, а система линейных алгебраических уравнений решалась методом Гаусса-Жордана [29].

Поясним, что мы определяем коэффициент линейного расширения на интервале температур от 100 до 200 К. Интервал нагревания НЧ специально был расширен, в обе стороны, для уменьшения ошибки приближения полиномом. Далее вычислялись значения $a_1 = a(100)$ и $a_2 = a(200)$ подставлялись в формулу:

$$\alpha(T_1, T_2) = \frac{(a_2 - a_1)}{a_1 (T_2 - T_1)}. \quad (5)$$

6. Анализ полученных результатов

Как было сказано ранее, икосаэдр является характерной и термодинамически стабильной структурой для монометаллических частиц рассматриваемых размеров. Поэтому требовалось проверить их стабильность только для биметаллических составов. На рис. 4 представлены сечения рассматриваемых упорядоченных наночастиц $Au-Cu$ и $Ti-Al$. Поверхностная сегрегация наблюдается в обоих случаях.

Рис. 4. Экваториальные сечения биметаллических наночастиц из 2869 атомов: а – состав $Ti-Al$, б – состав $Au-Cu$. Цветовое обозначение: Al – коричневый, Ti – серый, Au – жёлтый и Cu – синий.

Рис. 5. Размерная зависимость модуля упругости для моно- и биметаллических наночастиц при нулевом давлении.

С использованием соотношения (4) для металлических кластеров Au, Cu, Al, Ti и биметаллических НЧ $Au-Cu$ и $Ti-Al$ получены размерные зависимости модуля упругости (см. рис. 5) около нулевого внешнего давления. При $N > 1000$ значение модуля упругости изменяется

незначительно для всех исследованных систем, кроме золота, зависимость для которого хуже других аппроксимируется степенным законом. Остается неясным лишь один факт: по какой причине получаемые значения для монометаллических кластеров существенно ниже соответствующих макроскопических значений модуля упругости. При этом, например, в работе [10] для нанокристаллов германия с $N=223$ значения модуля упругости на два порядка меньше, чем для макрокристалла.

Рис. 6. Размерные зависимости приведенного коэффициента линейного расширения $\alpha^* = \alpha_m / \alpha_m^{(N_{\max})}$ ($\alpha_m^{(N_{\max})}$ – значение коэффициента линейного расширения, соответствующее максимальному размеру из рассматриваемых частиц): а – для НЧ системы $Ti-Al$, б – для НЧ системы $Au-Cu$.

На рис. 6 представлены результаты обработки молекулярно-динамических экспериментов для коэффициента линейного расширения. Видно, что размерная зависимость для коэффициента линейного расширения по форме коррелирует с зависимостями, представленными на рис. 1-3. Хотя относительное увеличение коэффициента линейного расширения на рис. 6 выражено слабее, чем на рис. 1-3.

7. Заключение

Полученные размерные зависимости для коэффициента линейного расширения в первом приближении согласуются с аналитической моделью, описываемой соотношением (1). Однако, по нашему мнению, относительный рост приведенного значения коэффициента линейного расширения ограничивается значением $\alpha^* = \alpha_m / \alpha_m^{(N_{\max})} \sim 1,5$. Ранее в [30] нами была исследована температурная зависимость коэффициента линейного расширения на примере титансодержащих биметаллических кластеров. Был выявлен немонотонный характер такой зависимости.

Расхождение полученных значений модуля упругости с имеющимися экспериментальными данными для массивных кристаллов можно

объяснять, с одной стороны, условиями молекулярно-динамического эксперимента ($T=2\text{ K}$), с другой стороны – исследуемый нами размер кластеров нельзя рассматривать даже как микроскопический. Подобное поведение модуля пружинности было предсказано в [8]. Заметим также, что при атмосферном давлении вычисленные значения модуля упругости возрастают на несколько процентов для каждой исследованной наностистемы.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-37-70007. Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20-37-70007.

Библиографический список:

1. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.
2. **Samsonov, V.M.** On the size dependence of the heats of melting of metal nanoclusters / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, S.A. Vasilyev, D.N. Sokolov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2016. – V. 80. – I. 5. – P. 494-496. DOI: 10.3103/S1062873816050166.
3. **Samsonov, V.M.** Size dependence of the surface energy and surface tension of metal nanoparticles / V.M. Samsonov, A.A. Chernyshova, N.Yu. Sdobnyakov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2016. – V. 80. – I. 6. – P. 698-701. DOI: 10.3103/S1062873816060290.
4. **Sdobnyakov, N.Yu.** Size dependence of the entropies of melting and crystallisation of metal nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, A.D. Veselov, P.M. Ershov, et al. // Computational Materials Science. – 2018. – V. 153. – P. 153-158. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.06.037.
5. **Samsonov, V.M.** Size dependence of the melting temperature of metallic films: two possible scenarios / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.G. Bembel, D.N. Sokolov, N.V. Novozhilov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2013. – V. 5. – № 4. – P. 04005-1-04005-3.
6. **Myasnichenko, V.S.** Molecular dynamic investigation of size-dependent surface energy of icosahedral copper nanoparticles at different temperature / V.S. Myasnichenko, M. Razavi, M. Outokesh, N.Yu. Sdobnyakov, M.D. Starostenkov // Letters on materials. – 2016. – V. 6. – I. 4. – P. 266-270. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-266-270.
7. **Кривцов, А.М.** О механических характеристиках наноразмерных объектов / А.М. Кривцов, Н.Ф. Морозов // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – Вып. 12. – С. 2158-2163.
8. **Магомедов, М.Н.** Об изменении модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла / М.Н. Магомедов // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – Вып. 9. – С. 9-17.
9. **Магомедов, М.Н.** Размерная зависимость упругих свойств нанокристалла аргона / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – Вып. 1. – С. 148-153. DOI:

10.21883/FTT.2019.01.46905.175.

10. **Магомедов, М.Н.** Изменение термодинамических свойств при уменьшении размера нанокристалла германия в различных $P-T$ –условиях / М.Н. Магомедов // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14. – № 1-2. – С. 19-30. DOI: 10.21517/1992-7223-2019-1-2-19-30.

11. **Магомедов, М.Н.** О зависимости коэффициента теплового расширения от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. – Вып. 6. – С. 239-246.

12. **Sun, H.L.** Size- and temperature-dependent Young's modulus and size-dependent thermal expansion coefficient of nanowires / H.L. Sun, L.Y. Chen, S. Sun, T.-Y. Zhang // Science China Technological Sciences. – 2018. – V. 61. – № 5. – P. 687-698. DOI: 10.1007/s11431-018-9227-8.

13. **Zhu, Y.F.** Modeling of the melting point, Debye temperature, Thermal expansion coefficient, and specific heat of nanostructured materials // .F. Zhu, J.S. Lian, Q. Jiang// The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – I. 39. – P. 16896-16900. DOI: 10.1021/jp902097f

14. **Singh, M.** Modelling of thermal expansion coefficient and specific heat of nanomaterials / M. Singh // National University of Lesotho International Science, Technology and Innovation Conference and Expo (NULSTICE 2018), 23-26 January 2018, Maseru, Lesotho: proceedings. – Lesotho: National University of Lesotho, 2018. – P. 81-84.

15. **Singh, M.** Impact of size and temperature on thermal expansion of nanomaterials / M. Singh, M. Singh // PRAMANA – Journal of Physics. – 2015. – V. 84. – № 4. – P. 609-619. DOI: 10.1007/s12043-014-0844-0

16. **Omar, M.S.** Models for mean bonding length, melting point and lattice thermal expansion of nanoparticle materials / M.S. Omar // Materials Research Bulletin. – 2012. – V. 47. – I. 11. P. 3518-3522. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.06.067.

17. **Sdobnyakov, N.Yu.** Correlation between the size-dependent melting and crystallization temperatures of metal nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, S.V. Repchak, V.M. Samsonov, et al. // Journal of surface investigation. x-ray, synchrotron and neutron techniques. – 2011. – V. 5. – I. 3. – P. 508-511. DOI: 10.1134/S1027451011050120.

18. **Сдобняков, Н.Ю.** Влияние структуры и симметрии на термодинамические свойства наночастиц с «магическим» числом атомов / Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, А.П. Андрийчук, Д.Н. Соколов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. – Вып. 6. – С. 362-369.

19. **Самсонов, В.М.** Об особенностях поведения размерной зависимости температуры плавления нанокластеров золота и меди: методы Монте-Карло и молекулярной динамики / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.С. Мясниченко, С.А. Васильев, Д.Н. Соколов // Четвертый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы», 16-21 сентября 2014, пос. Южный: труды симпозиума. – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – С. 90-92.

20. **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.

21. **Buffat, Ph.** Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J-P. Borel // Physical Review A. – 1976. – V. 13. – I. 6. – P. 2287-2298. DOI: 10.1103/PhysRevA.13.2287.

22. **Гафнер, С.Л.** Моделирование методом молекулярной динамики процессов

структурообразования нанокластеров никеля и меди в рамках потенциала сильной связи: дис. ... докт. физ.-мат. наук: 1.04.07: защищена 25.05.11 / Гафнер Светлана Леонидовна. – Барнаул: ХГУ, 2011. – 344 с.

23. **Вахрушев, А.В.** Исследование механизмов формирования наночастиц металлов, определение механических и структурных характеристик нанобъектов и композиционных материалов на их основе / А.В. Вахрушев, А.Ю. Федотов, А.А. Вахрушев, А.А. Шушков, А.В. Шушков // Химическая физика и мезоскопия. – 2010. – Т. 12. – № 4. – С. 487-495.

24. **Myasnichenko, V.S.** Formation of fivefold axes in the FCC-metal nanoclusters / V.S. Myasnichenko, M.D. Starostenkov // Applied Surface Science. – 2012. – V. 260. – P. 51-53. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.039.

25. **Myasnichenko, V.** Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling / V. Myasnichenko, S. Fidanova, R. Mikhov, L. Kirilov, N. Sdobnyakov // Advances in High Performance Computing. HPC 2019. In: Studies in Computational Intelligence; ed. by I. Dimov, S. Fidanova. – Cham: Springer, Cham, 2021. – V. 902. – P. 61-72.

26. **Myshlyavtsev, A.V.** A systematic computational study of the structure crossover and coordination number distribution of metallic nanoparticles / A.V. Myshlyavtsev, P.V. Stishenko, A.I. Svalova // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. – V. 19. – I. 27. – P. 17895-17903. DOI: 10.1039/C6CP07571A.

27. **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. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.

28. **Karolewski, M.A.** Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals / M.A. Karolewski // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2001. – V. 153. – I. 3. – P. 239-255. DOI: 10.1080/10420150108211842.

29. **Miller, A.R.** Pascal programs for scientists and engineers / R.A. Miller. – Berkeley, CA: SYBEX, 1981. – XXI, 374 p.

30. **Мясниченко, В.С.** О температурной зависимости коэффициента линейного расширения и структурных превращениях в титансодержащих биметаллических нанокластерах / В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, П.М. Ершов, Е.М. Давыденкова, Ю.Н. Акимов // Первый междисциплинарный научный конгресс «Фазовые переходы и Новые материалы» PT&NM-2020, 1-10 сентября 2020, Нальчик-Ростов-на-Дону-Москва-пос. Шепси: труды конгресса. – Ростов-на-Дону: Фонд науки и образования, 2020. – С. 270-272.

References:

1. **Sdobnyakov, N.Yu.** Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i komp'yuternoe modelirovanie: monografiya [Study of thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in melting and crystallization processes: theory and computer modeling: monograph] / N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov. – Tver: Tverckoi gosudarstvennyi universitet, 2018. – 176 p. (In Russian).

2. **Samsonov, V.M.** On the size dependence of the heats of melting of metal nanoclusters / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, S.A. Vasilyev, D.N. Sokolov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2016. – V. 80. – I. 5. – P. 494-496. DOI: 10.3103/S1062873816050166.

3. **Samsonov, V.M.** Size dependence of the surface energy and surface tension of metal

- nanoparticles / V.M. Samsonov, A.A. Chernyshova, N.Yu. Sdobnyakov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2016. – V. 80. – I. 6. – P. 698-701. DOI: 10.3103/S1062873816060290.
4. **Sdobnyakov, N.Yu.** Size dependence of the entropies of melting and crystallisation of metal nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, A.D. Veselov, P.M. Ershov, et al. // Computational Materials Science. – 2018. – V. 153. – P. 153-158. DOI: 10.1016/j.commatsci.2018.06.037.
5. **Samsonov, V.M.** Size dependence of the melting temperature of metallic films: two possible scenarios / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.G. Bembel, D.N. Sokolov, N.V. Novozhilov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2013. – V. 5. – № 4. – P. 04005-1-04005-3.
6. **Myasnichenko, V.S.** Molecular dynamic investigation of size-dependent surface energy of icosahedral copper nanoparticles at different temperature / V.S. Myasnichenko, M. Razavi, M. Outokesh, N.Yu. Sdobnyakov, M.D. Starostenkov // Letters on materials. – 2016. – V. 6. – I. 4. – P. 266-270. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-266-270.
7. **Krivtsov, A.M.** On mechanical characteristics of nanocrystals / A.M. Krivtsov, N.F. Morozov // Physics of the Solid State. – 2002. – V. 44. – I. 12. – P. 2260-2265.
8. **Magomedov, M.N.** On the change in the modulus of elasticity with a decrease in the size of a nanocrystal / M.N. Magomedov // Technical Physics Letters. – 2013. – V. 39. – I. 9. – P. 409-412. DOI: 10.1134/S1063785013050076.
9. **Magomedov, M.N.** Size dependence of elastic properties of argon nanocrystals / M.N. Magomedov // Physics of the Solid State. – 2019. – V. 61. – I. 1. – C. 23-29. DOI: 10.1134/S1063783419010165.
10. **Magomedov, M.N.** The changes in the thermodynamic properties of a germanium nanocrystal with a decrease in its size under various $P-T$ – conditions / M.N. Magomedov // Nanotechnologies in Russia. – 2019. – V. 14. – № 1-2. – P. 21-32. DOI: 10.1134/S1995078019010063.
11. **Magomedov, M.N.** O zavisimosti koefitsienta teplovogo rasshireniya ot razmera i formy nanokristalla [On the dependencies of the coefficient of thermal expansion versus size and shape of nanocrystal] / M.N. Magomedov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2014. – I. 6. – P. 239-246. (In Russian).
12. **Sun, H.L.** Size- and temperature-dependent Young's modulus and size-dependent thermal expansion coefficient of nanowires / H.L. Sun, L.Y. Chen, S. Sun, T.-Y. Zhang // Science China Technological Sciences. – 2018. – V. 61. – № 5. – P. 687-698. DOI: 10.1007/s11431-018-9227-8.
13. **Zhu, Y.F.** Modeling of the melting point, Debye temperature, Thermal expansion coefficient, and specific heat of nanostructured materials // Y.F. Zhu, J.S. Lian, Q. Jiang // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – V. 113. – I. 39. – P. 16896-16900. DOI: 10.1021/jp902097f.
14. **Singh, M.** Modelling of thermal expansion coefficient and specific heat of nanomaterials / M. Singh // National University of Lesotho International Science, Technology and Innovation Conference and Expo (NULSTICE 2018), 23-26 January 2018, Maseru, Lesotho: proceedings. – Lesotho: National University of Lesotho, 2018. – P. 81-84.
15. **Singh, M.** Impact of size and temperature on thermal expansion of nanomaterials / M. Singh, M. Singh // PRAMANA – Journal of Physics. – 2015. – V. 84. – № 4. – P. 609-619. DOI: 10.1007/s12043-014-0844-0
16. **Omar, M.S.** Models for mean bonding length, melting point and lattice thermal expansion of nanoparticle materials / M.S. Omar // Materials Research Bulletin. – 2012. – V. 47. – I. 11. P. 3518-3522. DOI: 10.1016/j.materresbull.2012.06.067.

17. **Sdobnyakov, N.Yu.** Correlation between the size-dependent melting and crystallization temperatures of metal nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, S.V. Repchak, V.M. Samsonov, et al. // Journal of surface investigation. x-ray, synchrotron and neutron techniques. – 2011. – V. 5. – I. 3. – P. 508-511. DOI: 10.1134/S1027451011050120.
18. **Sdobnyakov, N.Yu.** Vliyanie struktury i simmetrii na termodinamicheskie svoystva nanochastits s «magicheskim» chislom atomov [Effect of the structure and symmetry on the thermodynamic properties of nanoparticles with the «magic» number of atoms] / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, A.P. Andriychuk, D.N. Sokolov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2014. – I. 6. – P. 362-369. (In Russian).
19. **Samsonov, V.M.** Ob osobennostyakh povedeniya razmernoi zavisimosti temperatury plavleniya nanoklasterov zolota i medi: metody Monte-Carlo i molekulyarnoi dinamiki [On the features of the behavior of the size dependence of the melting temperature of gold and copper nanoclusters: Monte Carlo and molecular dynamics methods] / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, P.V. Komarov, V.S. Myasnichenko, S.A. Vasilyev, D.N. Sokolov // Chetvertyi mezhdunarodnyi mezhdistsiplinarnyi simpozium «Fizika poverkhnostnykh yavlenii, mezhfaznykh granits i fazovye perekhody», 16-21 sentyabrya 2014, pos. Yuzhnyi: trudy simpoziuma. – Nal'chik – Rostov n/D – Groznyi – pos. Yuzhnyi: Izd-vo Fond nauki i obrazovaniya, 2014. – P. 90-92. (In Russian).
20. **Samsonov, V.M.** Molecular dynamics study of the melting and crystallization of nanoparticles / V.M. Samsonov, S.S. Kharechkin, S.L. Gafner, L.V. Redel', Yu.Ya. Gafner // Crystallography Reports. – 2009. – V. 54. – I. 3. – P. 526-531. DOI: 10.1134/S1063774509030250.
21. **Buffat, Ph.** Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J-P. Borel // Physical Review A. – 1976. – V. 13. – I. 6. – P. 2287-2298. DOI: 10.1103/PhysRevA.13.2287.
22. **Gafner, S.L.** Modelirovanie metodom molekulyarnoi dinamiki protsessov strukturoobrazovaniya nanoklasterov nikelya i medi v ramkakh potentsiala sil'noi svyazi [Molecular dynamics simulation of structure formation processes of nickel and copper nanoclusters within the framework of the tight-binding potential]: dis. ... dokt. fiz.-mat. nauk: 1.04.07: zashchishchena 25.05.11 / Gafner Svetlana Leonidovna. – Barnaul: KhGU, 2011. – 344 p. (In Russian).
23. **Vakhrouchev, A.V.** Issledovanie mekhanizmov formirovaniya nanochastits metallov, opredelenie mekhanicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanoob"ektov i kompozitsionnykh materialov na ikh osnove [Study of process formation of metal nanoparticles, determination of mechanical and structural parameters of nanoobjects and composites on its basic] / A.V. Vakhrouchev, A.Y. Fedotov, A.A. Vakhrouchev, A.A. Shushkov, A.V. Shushkov // Khimicheskaya fizika i mezoskopiya. – 2010. – V. 12. – № 4. – P. 487-495. (In Russian).
24. **Myasnichenko, V.S.** Formation of fivefold axes in the FCC-metal nanoclusters / V.S. Myasnichenko, M.D. Starostenkov // Applied Surface Science. – 2012. – V. 260. – P. 51-53. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.03.039.
25. **Myasnichenko, V.** Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling / V. Myasnichenko, S. Fidanova, R. Mikhov, L. Kirilov, N. Sdobnyakov // Advances in High Performance Computing. HPC 2019. In: Studies in Computational Intelligence; ed. by I. Dimov, S. Fidanova. – Cham: Springer, Cham, 2021. – V. 902. – P. 61-72.
26. **Myshlyavtsev, A.V.** A systematic computational study of the structure crossover and coordination number distribution of metallic nanoparticles / A.V. Myshlyavtsev,

- P.V. Stishenko, A.I. Svalova // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. – V. 19. – I. 27. – P. 17895-17903. DOI: 10.1039/C6CP07571A.
27. **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. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
28. **Karolewski, M.A.** Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals / M.A. Karolewski // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2001. – V. 153. – I. 3. – P. 239-255. DOI: 10.1080/10420150108211842.
29. **Miller, A.R.** Pascal programs for scientists and engineers / R.A. Miller. – Berkeley, CA: SYBEX, 1981. – XXI, 374 p.
30. **Myasnichenko, V.S.** O temperaturnoi zavisimosti koefitsienta lineinogo rasshireniya i strukturnykh prevrashcheniyakh v titansoderzhashchikh bimetallicheskich nanoklasterkh [On the temperature dependence of the linear expansion coefficient and structural transformations in titanium-based bimetallic nanoclusters] / V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov, P.M. Ershov, E.M. Davydenkova, Yu.N. Akimova // Pervyi mezhdistsiplinarnyi nauchnyi kongress «Fazovye perekhody i Novye materialy» PT&NM-2020, 1-10 sentyabrya 2020, Nal'chik-Rostov-na-Donu-Moskva-pos. Shepsi: trudy kongressa. – Rostov-na-Donu: Fond nauki i obrazovaniya, 2020. – P. 270-272. (In Russian).

Original paper

**SIZE DEPENDENCES OF LINEAR EXPANSION AND VOLUME ELASTICITY OF
MONO- AND BIMETALLIC NANOCLUSTERS**

V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov, A.N. Bazulev, P.M. Ershov, E.M. Davydenkova
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.260

Abstract: A series of molecular dynamics experiments on cooling disordered *Au*, *Cu*, *Al*, *Ti* metal nanoparticles and *Au–Cu*, *Ti–Al* bimetallic nanoalloys using the tight-binding potential have been performed. The size dependences of the temperature coefficient of linear expansion and the elasticity modulus for mono- and bimetallic particles are obtained. In the first approximation, the size dependence of the linear expansion coefficient is inversely proportional to the corresponding dependence for the melting temperature of a nanoparticle, which correlates with an analytical model. Molecular dynamics results predict a more moderate relative increase in the linear expansion coefficient compared to the analytical model. It was found that the modulus of elasticity increases with decreasing the nanoparticle size.

Keywords: *bimetallic nanoparticles, molecular dynamics, tight-binding potential, linear expansion coefficient, bulk modulus, size dependence, approximation.*

Мясниченко Владимир Сергеевич – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Сдобняков Николай Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Базулев Анатолий Николаевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Ершов Павел Михайлович – аспирант кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Давыденкова Екатерина Михайловна – студентка 2 курса магистратуры физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Vladimir S. Myasnichenko – Researcher of the General Physics Department, Tver State University

Nickolay Yu. Sdobnyakov – Ph. D., Docent of the General Physics Department, Tver State University

Anatolii N. Bazulev – Ph. D., Docent of General Physics Department, Tver State University

Pavel M. Ershov – postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Ekaterina M. Davydenkova – 2st year graduate student, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 04.09.2020; после рецензирования/revised: 04.10.2020; принята/accepted 11.10.2020.