

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 13

ТВЕРЬ 2021

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: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 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, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

**О ПРОБЛЕМЕ ПРИМЕНИМОСТИ КОНЦЕПЦИИ ТЕМПЕРАТУРЫ
ТАММАНА К НАНОРАЗМЕРНЫМ ОБЪЕКТАМ: К 160-ЛЕТИЮ
ГУСТАВА ТАММАНА**

В.М. Самсонов, И.В. Талызин, В.В. Пуйтов, С.А. Васильев
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
samsonoff@inbox.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.503

Аннотация. Во введении представлен краткий критический обзор имеющихся интерпретаций температуры Таммана, обычно определяемой как $T_T^{(\infty)} = 0,5T_m^{(\infty)}$, и температуры Хюттига $T_H^{(\infty)} = 0,3T_m^{(\infty)}$, где $T_m^{(\infty)}$ – макроскопическое значение температуры плавления материала. Для наночастиц предложено в указанных выше определяющих соотношениях заменить $T_m^{(\infty)}$ на температуру плавления малого объекта T_m , т.е. определить T_T как $0,5T_m$, а T_H как $0,3T_m$. В молекулярно-динамических экспериментах на наночастицах *Au*, осуществленных с помощью LAMMPS, было установлено, что при температуре $T = T_T$ как в центральной части ГЦК-наночастицы, так и в её поверхностном слое возникают локальные очаги квазикристаллической структуры, которые попеременно идентифицируются программой OVITO то как имеющие кристаллическую структуру, то как не имеющие кристаллической упорядоченности. Однако, вопреки мнению Э. Рукенштейна (1984), при $T = T_T$ жидкий слой на поверхности кристаллической наночастицы еще не образуется. Вместе с тем в наших молекулярно-динамических экспериментах не обнаружено какое-либо проявление температуры Хюттига T_H в структуре кристаллических наночастиц *Au*.

Ключевые слова: температура Таммана, температура Хюттига, металлические наночастицы, поверхностное плавление, спекание, молекулярная динамика.

1. Введение

Наряду с П. де Женом, а также Ф. Сауэрвальдом, Я.И. Френкелем и Я.Е. Гегузиным, которых мы цитировали в нашей работе [1], Густава Таммана (1861-1938) можно рассматривать как одного из тех ярких исследователей, усилиями которых современное материаловедение стало глубокой физической наукой. В частности Г. Тамман внес большой вклад в развитие металловедения [2], а введенное им в 20-х – 30-х гг. понятие характерной температуры, которую называют температурой Таммана, столь же интересно, сколь и дискуссионно. В частности, оно провоцирует дискуссии и вопросы на научных форумах. К настоящему времени имеется несколько определений этого понятия и еще больше различных интерпретаций. Эти определения и интерпретации тесно связаны с ещё одной характерной температурой – температурой Хюттига. В соответствии с учебным обзором (tutorial review) [3], температура Таммана

$$T_T^{(\infty)} = 0,5T_m^{(\infty)} \quad (1)$$

определяется как температура, при которой начинается процесс спекания. Здесь $T_m^{(\infty)}$ – макроскопическое значение температуры плавления, т.е. температура плавления объёмного материала. В свою очередь, температура Хюттига $T_H^{(\infty)}$ определяется как

$$T_H^{(\infty)} = 0,3T_m^{(\infty)} \quad (2)$$

и интерпретируется как температура, при которой атомы на поверхности приобретают мобильность. Дополнительно в [3] отмечается, что при $T = T_T^{(\infty)}$ мобильность приобретают атомы в объёмной фазе материала, т.е. становится заметной (наблюдаемой) объёмная диффузия.

Обе отмеченных в [3] интерпретации температуры $T_T^{(\infty)}$ восходят к самому Тамману. Действительно, уже из названия его работы 1926 года [4] видно, что он имел в виду «температуру начала внутренней диффузии в кристаллах». Вместе с тем, в работе Таммана и Мансури [5] $T_T^{(\infty)}$ определялась и экспериментально находилась как наименьшая температура, при которой порошки данного материала начинают спекаться. Что же касается Хюттига, то в своей работе 1942 года [6] он ввел в рассмотрение некую обобщенную характерную температуру $T_{ch} = \alpha T_m^{(\infty)}$ и привел значение $\alpha = 0,29$ для «разрыхления поверхности (Autlockerung der Oberfläche)» и $\alpha = 0,42$ для «разрыхления кристаллической решетки (Autlockerung des Kristallgitters)». Таким образом, Хюттиг полагал, что $T_T^{(\infty)} = 0,42T_m^{(\infty)}$.

Позднее в работе [7] со ссылкой на отмеченные выше работы Таммана и Хюттига утверждается, что Тамман ввел температуру $T_T^{(\infty)}$ как температуру, при которой начинается спекание частиц, тогда как по Хюттигу $T_T^{(\infty)}$ – это температура, «при которой ожидается вступление твердого тела в твердофазную реакцию», и эта температура лежит в интервале от $0,37T_m^{(\infty)}$ до $0,53T_m^{(\infty)}$. В диссертации А.В. Рощина [8] температура Таммана определяется как температура перехода от преимущественно поверхностной к объёмной диффузии и утверждается, что, согласно Тамману $T_T^{(\infty)} = (0,52 - 0,6)T_m^{(\infty)}$, а для большинства оксидов $T_T^{(\infty)} = (0,51 - 0,55)T_m^{(\infty)}$. В недавней же монографии В.Е. Рощина и А.В. Рощина [9] дается более сложное определение $T_T^{(\infty)}$ как температуры «транскристаллической диффузии и начала твердофазного взаимодействия».

Известный теоретик Э. Рукенштейн предположил в [10], что температура Таммана, определяемая соотношением (1), отвечает появлению на поверхности малого объекта жидкоподобного слоя, т.е. проявлению эффекта поверхностного плавления. Таким образом,

действительно, имеется несколько различных определений температуры Таммана, а также различных соотношений между $T_T^{(\infty)}$ и $T_m^{(\infty)}$. Температуру Таммана использовали и в работах, посвященных структурным превращениям в наночастицах [11]. Однако в [11] остается не вполне ясным, какую именно температуру плавления имели в виду авторы этой работы: температуру плавления объёмной фазы $T_m^{(\infty)}$ или же температуру плавления наночастиц T_m , которая, в соответствии с имеющимися экспериментальными данными [12-14] и результатами теоретического рассмотрения и компьютерных экспериментов [15-20], ниже, чем $T_m^{(\infty)}$. Учитывая отмеченное выше, в данной работе были поставлены две следующих основных задачи исследования:

1. Выяснить, как температура Таммана $T_T = 0,5T_m$, определяемая через температуру плавления наночастиц данного размера, проявляется в структуре нагретых до этой температуры кристаллических наночастиц Au .
2. Выяснить, действительно ли спекание наночастиц Au имеет место только при $T \geq T_T$.

2. Методы и подходы

Чтобы выяснить, влияет ли нагрев кристаллических ГЦК-наночастиц до температуры Таммана

$$T_T = 0,5T_m \quad (3)$$

на их структуру, мы осуществили МД моделирование наночастиц Au , содержащих примерно 50000 атомов, в условиях их постепенного нагрева до $T = T_T$. МД моделирование осуществлялось с помощью программы LAMMPS. Межатомное взаимодействие в наночастицах описывалось в рамках метода погружённого атома с параметризацией для Au , предложенной в работе [21]. Термостатирование осуществлялось с использованием термостата Нозе-Гувера [22]. Размерная зависимость температуры плавления T_m наночастиц Au изучалась нами ранее методом МД с использованием того же потенциала межатомного взаимодействия [21]. Результаты этих исследований представлены на рис. 1.

Локальная структура наночастиц идентифицировалась нами с помощью программы OVITO [23], которая распознаёт ближайшее окружение рассматриваемого атома, т.е. определяет тип кристаллической структуры или же отсутствие признаков кристалличности. Если вполне определённая кристаллическая структура идентифицируется для некоторого атомного кластера, то можно вести речь о соответствующем мезоскопическом кристаллическом включении. Включение может также состоять из атомов, которые не распознаны как кристаллические. Если

такое включение не распознаётся как кристаллическое на протяжении нескольких шагов МД-эволюции, то его можно интерпретировать как жидкоподобное. Если же атомы некоторого локального мезоскопического объёма попеременно распознаются то как имеющие кристаллическое окружение, то как не имеющие, то это свидетельствует о большой амплитуде атомных колебаний, превышающей характерные для кристаллов значения. Такие локальные включения мы назовём квазикристаллическими.

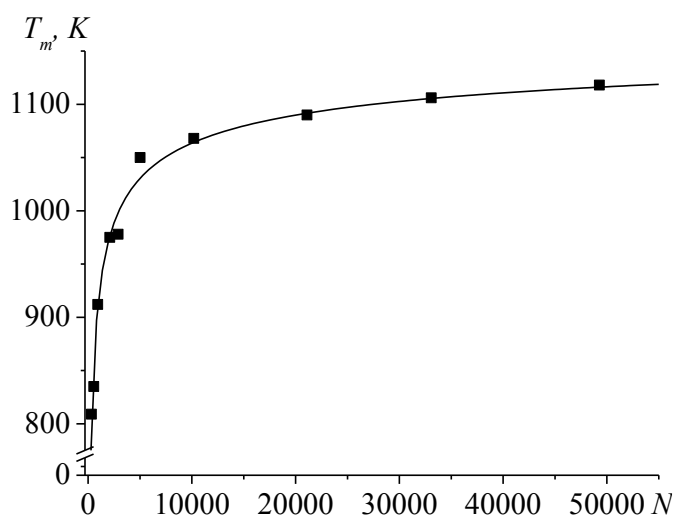


Рис. 1. Наши МД результаты для зависимости температуры плавления T_m наночастиц Au от числа содержащихся в них атомов N .

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2. Представлены центральные сечения наночастицы Au , содержащей 50141 атом и имеющей исходную ГЦК-структуру. При $T = 300$ К (см. рис. 2 а) атомы наружного монослоя, представленные белыми сферами, идентифицируются как не имеющие кристаллического окружения. Однако это связано не с эффектом поверхностного плавления, а с меньшим числом соседей у атома на поверхности частицы.

При температуре Таммана $T_T = 564$ К (см. рис. 2 б) в наночастице возникают мезоскопические очаги квазикристаллической структуры, которые, как уже отмечалось выше, попеременно идентифицируются программой OVITO то как кристаллические, то как некристаллические. Однако такие квазикристаллические включения ещё не свидетельствуют о локальном разрушении кристаллической структуры, т.е. о локальном плавлении. Следует также отметить, что локальные включения возникают как в центральной части наночастицы (в её ядре), так и вблизи наружного монослоя. Примечательно также, что температура Хюттинга T_H никак себя не проявила в структуре МД конфигураций наночастиц Au .

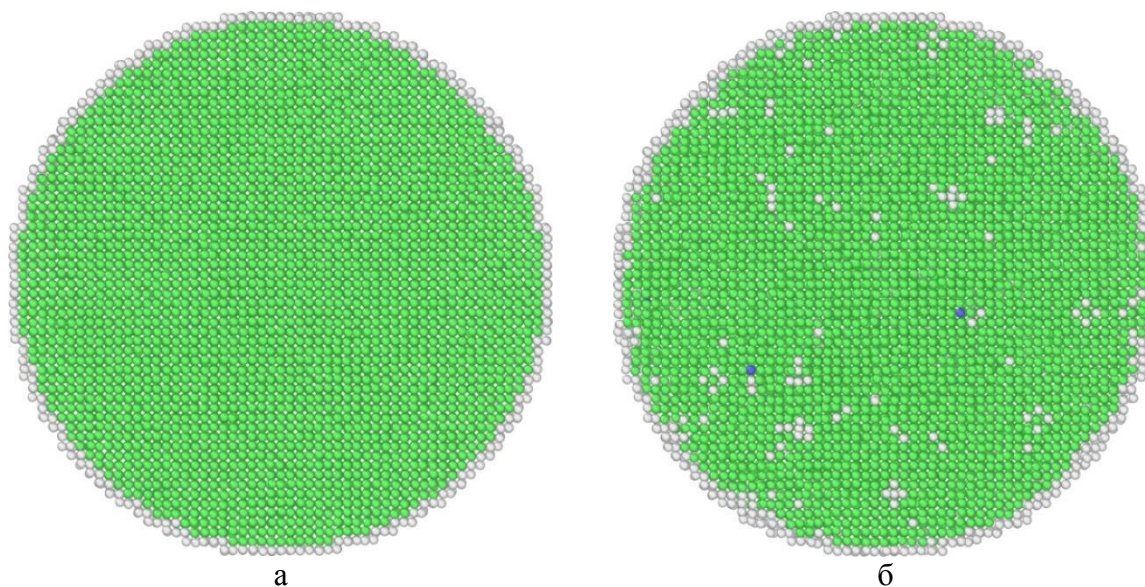


Рис. 2 Центральное сечение наночастицы Au_{50141} при $T = 300$ К (а) и при температуре Таммана $T_T = 564$ К. Температура плавления наночастицы $T_m = 1070$ К (б). Зелёными сферами представлены атомы, отнесённые программой OVITO к локальной ГЦК структуре, серыми сферами – атомы, не имеющие кристаллического окружения. Синим цветом представлены атомы с локальной ОЦК структурой.

На рис. 3 представлена температурная зависимость степени кристалличности наночастиц Au_{50141} , воспроизведённых в наших МД экспериментах. Степень кристалличности χ определялась как отношение числа атомов, имеющих кристаллическое окружение, к общему числу атомов. При этом атомы наружного слоя не учитывались как не имеющие кристаллического окружения по соображениям, отмеченным в разделе 2. Из рис. 3 видно, что именно при $T = T_T$ степень кристалличности начинает уменьшаться. С дальнейшим ростом температуры наблюдается рост толщины уже стабильного наружного слоя атомов оболочки, которые вполне однозначно идентифицировались как не имеющие кристаллического окружения. Иными словами, при $T > T_T$ имело место поверхностное плавление. В непосредственной окрестности температуры плавления $T_m > T \geq 0,9T_m$ наблюдается резкое падение степени кристалличности.

Таким образом, плавление наночастиц Au происходит в две стадии: 1) непрерывное плавление, связанное с постепенным уменьшением степени кристалличности и увеличением толщины жидкой оболочки; 2) скачкообразный спад χ до нуля, связанный с плавлением ядра наночастицы.

Вопреки основной интерпретации температуры Таммана как температуры, при которой начинается спекание порошков, в наших МД

экспериментах спекание наночастиц Au наблюдалось как при температурах $T > T_T$, так и при температурах $T < T_T$ (см. рис. 4). Возможно, такой результат отвечает специфической особенности спекания наночастиц.

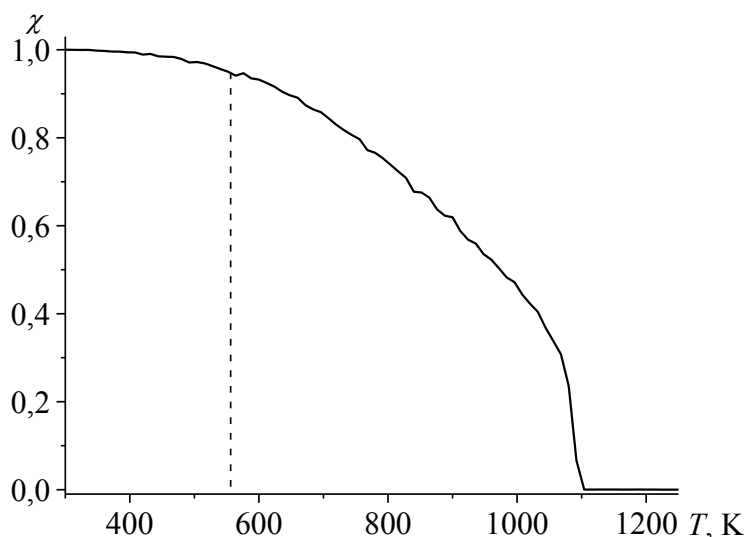


Рис. 3. Температурная зависимость степени кристалличности χ наночастиц Au_{50141} . Вертикальной штриховой линией отмечена температура Таммана, найденная по формуле (3).

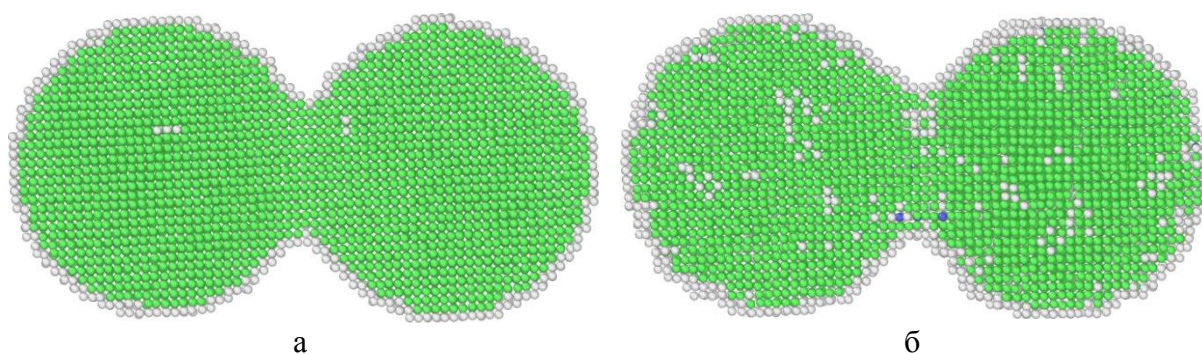


Рис. 4. Центральные сечение дочерних наночастиц, образовавшихся при коалесценции двух одинаковых наночастиц Au_{10005} при температуре $T = 300 \text{ K} < T_T$ (а) и $T = 600 \text{ K} > T_T$ (б).

4. Заключение

Таким образом, на примере наночастиц Au мы установили, что температура Таммана $T_T = 0,5T_m$, определяемая через температуру плавления наночастицы данного размера, действительно может рассматриваться как характерная температура, при которой в кристаллических наночастицах возникают локальные очаги квазикристаллической структуры, отвечающие аномально высокой амплитуде колебаний атомов и попеременно идентифицируемые

программой OVITO то как кристаллические, то как некристаллические. Однако при $T = T_T$ жидкоподобная оболочка в наночастице ещё не образуется, но при $T > T_T$ она постепенно начинает формироваться, что проявляется в уменьшении степени кристалличности. Температура Хюттинга $T_H = 0,3T_m$ не проявляется в структуре моделируемых наночастиц. Не выявлено какой-либо корреляции между температурой Таммана $T_T = 0,5T_m$ и с началом спекания наночастиц по крайней мере наночастиц сферической формы. Иными словами, в наших МД экспериментах наночастицы *Au* спекались и при $T < T_T$. Возможно, это характерно именно для нанометрового диапазона размеров и не характерно для микро- и макрочастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007).

Библиографический список:

1. **Самсонов, В.М.** О механизмах коалесценции нанокпель и спекания твердых наночастиц / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, М.И. Алымов // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82. – № 5. – С. 618-629. DOI: 10.31857/S0023291220050158.
2. **Ткаченко, С.В.** Густав Тамман: вклад в металловедение / С.В. Ткаченко, А.П. Жуков // Успехи в химии и химической технологии. – 2009. – Т. 23. – № 5 (98). – С. 114-117.
3. **Dai, Yu.** The physical chemistry and material science behind sinter-resistant catalysts / Yu. Dai, P. Lu, Zh. Cao, C.T. Campbell, Y. Xia // Chemical Society Reviews. – 2018. – V. 47. – I. 12. – P. 4314-4331. DOI: 10.1039/C7CS00650K.
4. **Tammann, G.** Die temperatur des beginns innerer diffusion in kristallen / G. Tammann // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1926. – V. 157. – I. 1. – P. 321-325. DOI: 10.1002/zaac.19261570123.
5. **Tammann, G.** Metallographische mitteilungen aus dem institut für physikalische chemie der universität göttingen cxiii. zur rekristallisation von metallen und salzen / G. Tammann, Q.A. Mansuri // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1923. – V. 126. – I. 1. – P. 119-128. DOI: 10.1002/zaac.19231260109.
6. **Hüttig, G.F.** Über reaktionen fester stoffe: 126. Mitteilung. Über die entgasung fester stoffe / G.F. Hüttig, H. Theimer, W. Breuer // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1942. – V. 249. – I. 2. – P. 134-145. DOI: 10.1002/zaac.19422490202.
7. **Finch, G.I.** On Reaction in the solid state / G.I. Finch, K.P. Sinha // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. – 1957. – V. 239. – I. 1217. – P. 145-153. DOI: 10.1098/rspa.1957.0028.
8. **Рощин, А.В.** Механизм твердофазного карботермического восстановления вкрапленных хромовых руд: автореферат дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / А.В. Рощин. – Челябинск: Юж.-Ур. гос. ун-т, 2002. – 24 с.
9. **Рощин, В.Е.** Физика пирометаллургических процессов / В.Е. Рощин, А.В. Рощин. – Москва-Вологда: Инфра-Инженерия, 2021. – 304 с.
10. **Ruckenstein, E.** The effect of interactions among metal, support and atmosphere on the behaviour of supported metal catalysts / E. Ruckenstein // In: Materials Science Research; ed. by G.C. Kuczynski, A.E. Miller, G.A. Sargent. – Boston, MA: Springer, 1984. – P. 199-221. DOI: 10.1007/978-1-4613-2761-5_15.
11. **Sun, J.** Toward monodispersed silver nanoparticles with unusual thermal stability / J. Sun, D. Ma, H. Zhang et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – V. 128. – I. 49. – P. 15756-15764. DOI: 10.1021/ja064884j.
12. **Castro, T.** Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters / T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi, R.P. Andres // Physical Review B. – 1990. – V. 42. – I. 13. – P. 8548-8556. DOI: 10.1103/PhysRevB.42.8548.
13. **Kofman, R.** Melting of clusters approaching 0D / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereach, A. Stella // The

- European Physical Journal D. Atomic, molecular and optical physics. – 1999. – V. 9. – P. 441-444. DOI: 10.1007/978-3-642-88188-6_88.
14. **Dick, K.** Size-dependent melting of silica-encapsulated gold nanoparticles / K. Dick, T. Dhanasekaran, Zh. Zhang, D. Meisel // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – V. 124. – I. 10. – P. 2312-2317. DOI: 10.1021/ja017281a.
15. **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. 563-569.
16. **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 государственной университет, 2018. – 176 с.
17. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев и др. // *Расплавы*. – 2012. – №5. – С. 88-94.
18. **Самсонов, В.М.** Комплексный подход к компьютерному моделированию плавления и кристаллизации нанокластеров золота / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель и др. // *Вестник национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»*. – 2013. – Т. 2. – № 4. – С. 448-451.
19. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2011. – № 5. – С. 109-112.
20. **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 et al. // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2020. – V. 22. – I. 8. – Art. № 247. – 15 p. DOI: 10.1007/s11051-020-04923-6.
21. **Adams, J.B.** Self-diffusion and impurity diffusion of fcc metals using the five-frequency model and the embedded atom method / J.B. Adams, S.M. Foiles, W.G. Wolfer // *Journal of Materials Research*. – 1989. – V. 4. – I. 1. – P. 102-112. DOI: 10.1557/JMR.1989.0102.
23. **Nosé, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nosé // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519. DOI: 10.1063/1.447334.
23. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.

References:

1. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A., Alymov M.I. On the mechanisms of coalescence of nanodroplets and sintering of solid particles, *Colloid Journal*, 2020, vol. 82, issue 5, pp. 573-583. DOI: 10.1134/S1061933X20050154.
2. Tkachenko S.V., Zhukov A.P. Gustav Tamman: vklad v metallovedeniye [Gustav Tamman: contribution to metal science], *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii [Advances in Chemistry and Chemical Technology]*, 2009, vol. 23, no. 5 (98), pp.114-117. (In Russian).
3. Dai Yu., Lu P., Cao Zh., Campbell C.T., Xia Y. The physical chemistry and material science behind sinter-resistant catalysts, *Chemical Society Reviews*, 2018, vol. 47, issue 12, pp. 4314-4331. DOI: 10.1039/C7CS00650K.
4. Tammann G. Die temperatur des beginns innerer diffusion in kristallen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1926, vol. 157, issue 1, pp. 321-325. DOI: 10.1002/zaac.19261570123.
5. Tammann G., Mansuri Q.A. Metallographische mitteilungen aus dem institut für physikalische chemie der universität göttingen cxiii. zur rekristallisation von metallen und salzen, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1923, vol. 126, issue 1, pp. 119-128. DOI: 10.1002/zaac.19231260109.
6. Hüttig G.F., Theimer H., Breuer W. Über reaktionen fester stoffe: 126. Mitteilung. Über die entgasung fester stoffe, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 1942, vol. 249, issue 2, pp. 134-145. DOI: 10.1002/zaac.19422490202.
7. Finch G.I., Sinha K.P. On Reaction in the solid state, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1957, vol. 239, issue 1217, pp. 145-153. DOI: 10.1098/rspa.1957.0028.
8. Roshchin A.V. *Mekhanizm tverdogaznogo karbotermicheskogo vosstanovleniya vkraplennykh khromovykh rud* [Mechanism of solid-phase carbothermal reduction of disseminated chromium ores], Cand. tech. sci. diss. Abstr. Chelyabinsk, SUSU Publ., 2002, 24 p. (In Russian).
9. Roshchin V.E., Roshchin A.V. *Fizika pirometallurgicheskikh protsessov* [Physics of pyrometallurgical

- processes], Moscow-Vologda, Infra-Engineering Publ., 2021, 304 p. (In Russian).
10. Ruckenstein E. The effect of interactions among metal, support and atmosphere on the behaviour of supported metal catalysts, *Materials Science Research*, ed. by G.C. Kuczynski, A.E. Miller, G.A. Sargent. – Boston, MA: Springer, 1984. – P. 199-221. DOI: 10.1007/978-1-4613-2761-5_15.
11. Sun J., Ma D., Zhang H. et al. Toward monodispersed silver nanoparticles with unusual thermal stability, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, vol. 128, issue 49, pp. 15756-15764. DOI: 10.1021/ja064884j.
12. Castro T., Reifengerger R., Choi E., Andres R.P. Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters, *Physical Review B*, 1990, vol. 42, issue 13, pp. 8548-8556. DOI: 10.1103/PhysRevB.42.8548.
13. Kofman R., Cheyssac P., Lereach Y., Stella A. Melting of clusters approaching 0D, *The European Physical Journal D. Atomic, molecular and optical physics*, 1999, vol. 9, pp. 441-444. DOI: 10.1007/978-3-642-88188-6_88.
14. Dick K., Dhanasekaran T., Zhang Zh., Meisel D. Size-dependent melting of silica-encapsulated gold nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, vol. 124, issue 10, pp. 2312-2317. DOI: 10.1021/ja017281a.
15. Samsonov V.M., Kharechkin S.S., Gafner S.L., Redel' L.V., Gafner Yu.Ya. Molecular dynamics study of the melting and crystallization of nanoparticles, *Crystallography Reports*, 2009, vol. 54, issue 3, pp. 526-531. DOI: 10.1134/S1063774509030250.
16. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. *Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i komp'yuternoe modelirovanie: monografiya* [Study of the thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p. (In Russian).
17. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Bazulev A.N. et al. Relation between the size dependences of the melting and crystallization temperatures of metallic nanoparticles, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013, no. 2, pp. 100-105. DOI: 10.1134/S0036029513020110.
18. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Y., Bembel' A.G. et al. Complex approach to the computer simulation of the melting and crystallization of gold nanoclusters, *Vestnik natsional'nogo issledovatel'skogo yadernogo universiteta «MIFI» [Bulletin of the National Research Nuclear University «MEPhI»]*, 2013, vol. 2, no. 4, pp. 448-451. (In Russian).
19. Sdobnyakov N.Yu., Repchak S.V., Samsonov V.M. et al. Correlation between the size-dependent melting and crystallization temperatures of metal nanoparticles, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2011, vol. 5, issue 3, pp. 508-511. DOI: 10.1134/S1027451011050120.
20. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Nebyvalova K.K. et al. Melting temperature and binding energy of metal nanoparticles: size dependences, interrelation between them, and some correlations with structural stability of nanoclusters, *Journal of Nanoparticle Research*, 2020, vol. 22, issue 8, art. № 247, 15 p. DOI: 10.1007/s11051-020-04923-6.
21. Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G. Self-diffusion and impurity diffusion of fcc metals using the five-frequency model and the embedded atom method, *Journal of Materials Research*, 1989, vol. 4, issue 1, pp. 102-112. DOI: 10.1557/JMR.1989.0102.
22. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *The Journal of Chemical Physics*, 1984, vol. 81, issue 1, pp. 511-519. DOI: 10.1063/1.447334.
23. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.

Original paper

**TO THE PROBLEM OF APPLICABILITY OF THE TAMMAN TEMPERATURE
CONCEPT TO NANOSIZED OBJECTS: TO THE 160TH ANNIVERSARY OF GUSTAV
TAMMAN**

V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, V.V. Puitov, S.A. Vasilyev
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.503

Abstract: The introduction provides a brief critical review of the available definitions and interpretations of the Tamman temperature, usually defined as $T_T^{(\infty)} = 0,5T_m^{(\infty)}$, and of the Hüttig temperature $T_H^{(\infty)} = 0,3T_m^{(\infty)}$ where $T_m^{(\infty)}$ is the macroscopic value of the melting point of the material. For

a nanoparticle we propose to replace in the above relations $T_m^{(\infty)}$ by the melting temperature of the small object T_m , i.e. to define T_T as $0,5T_m$ and T_H as $0,3T_m$. In our molecular dynamics experiments on *Au* nanoparticles, carried out using the LAMMPS program, we found that at the temperature $T = T_T$, in both the central part of the fcc nanoparticle (the core) and in its surface layer (the shell), some local species of a quasicrystalline structure appear which are alternately identified either as crystalline or as non-crystalline by the OVITO program. However, contrary to opinion of E. Rukenstein (1984), at $T = T_T$, a liquid layer on the surface of the crystalline nanoparticle is not formed yet. However, a liquid-like layer was gradually developed in the course of the further temperature elevation. At the same time, in our molecular dynamics experiments we did not reveal any manifestation of the Hüttig temperature T_H in the structure of crystalline *Au* nanoparticles reproduced in our molecular dynamics experiments. It is also of interest that in our molecular dynamics experiments the nanoparticle sintering took place not only above the Tammann temperature but below it as well.

Keywords: Tamman temperature, Hüttig temperature, metal nanoparticles, surface melting, sintering, molecular dynamics.

Самсонов Владимир Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Талызин Игорь Владимирович – к.ф.-м.н., научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Пуйтов Владимир Владимирович – лаборант Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Васильев Сергей Александрович – старший преподаватель кафедры прикладной физики, научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Vladimir M. Samsonov – Dr. Sc., Full Professor, General Physics Department, Tver State University

Igor V. Talyzin – Ph. D., Researcher, Management of Scientific Research, Tver State University

Vladimir V. Puitov – Laboratory Assistant, Scientific Research Department, Tver State University

Sergey A. Vasilyev – Senior Lecturer, Applied Physics Department, Researcher, Scientific Research Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 01.10.2021; после рецензирования/revision: 20.10.2021; принята/accepted 29.10.2021.