

ПОВЕРХНОСТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ В НАНОЧАСТИЦАХ И НАНОСИСТЕМАХ. 1. ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕХАНИЗМЫ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ ФАЗ И НАНОЧАСТИЦ

В.М. Самсонов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, В.В. Пуйтов
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Тверь, ул. Желябова, 33
samsonoff@inbox.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.554

Аннотация: Данная работа отвечает первой части серии из двух статей, опубликованных в данном выпуске журнала и сочетающий краткий обзор теоретических и экспериментальных исследований, а также результатов атомистического моделирования поверхностного плавления в объемных телах и в наночастицах, с представлением наших собственных молекулярно-динамических результатов. Нами изучались закономерности и механизмы поверхностного плавления в металлических наночастицах (золота, серебра, меди, свинца и никеля). Наиболее детально закономерности и механизмы данного явления исследовались на наночастицах золота и серебра. Установлено, что эффект поверхностного предплавления характерен для наночастиц всех указанных выше металлов, хотя с уменьшением размера частиц этот эффект проявляется в меньшей степени. Кроме того, наши молекулярно-динамические результаты не подтвердили теоретические предсказания некоторых авторов о существовании вполне определенного характерного (критического) радиуса наночастиц, ниже которого эффект поверхностного плавления полностью отсутствует.

Ключевые слова: *поверхностное плавление (предплавление), металлические наночастицы, молекулярная динамика, метод погруженного атома, LAMMPS.*

1. Введение

Применительно к макроскопическим твердым телам явление поверхностного плавления было впервые детально рассмотрено в обзоре Дэша [1]. Суть этого явления сводится к тому, что при постоянной температуре ниже точки плавления поверхность твердого тела покрыта тонким слоем его расплава. Предполагается, что этот слой является стабильным, но его образование и исчезновение являются обратимыми с термодинамической точки зрения: толщина жидкого или жидкоподобного слоя увеличивается с ростом температуры, и он должен распространяться на все тело в непосредственной окрестности точки плавления. В свою очередь, при низких температурах эффект поверхностного плавления не должен проявляться. Считается также, что поверхностное плавление является типичным практически для всех твердых тел, но это явление «ускользает от обычного опыта» [1]. Это связано с тем, что предположительно толщина пленки жидкости чрезвычайно мала: несколько молекулярных (атомных) слоев. Четкие и вполне определенные количественные данные о толщине жидкого слоя, ее зависимости от

температуры, а также о характерной температуре, ниже которой эффект поверхностного плавления уже не проявляется, в литературе отсутствуют.

В более позднем обзоре Дэша [2] поверхностное плавление (continuous melting) рассматривается как одна из разновидностей непрерывного плавления. Концепция непрерывного плавления является альтернативой общепринятой концепции скачкообразного фазового перехода (abrupt phase transition), которая положена в основу общепринятой классификации фазовых переходов по Эренфесту [3, 4]. Наряду с поверхностным плавлением к непрерывному плавлению в [2] отнесены дислокационное плавление и фазовые переходы в поверхностных пленках. На наш взгляд, плавление на дислокациях следует, скорее, рассматривать как частный случай локального плавления, которое может характеризоваться и другими механизмами [5]. Так или иначе, поверхностное плавление отвечает основной форме непрерывного плавления, закономерности и механизмы которого остаются не вполне ясными даже применительно к объемным кристаллам.

Эффект поверхностного плавления имеет важное практическое значение. Прежде всего, с ним связаны закономерности и механизмы плавления. Кроме того, эффект поверхностного плавления имеет непосредственное отношение к процессам порошковой металлургии и катализу, росту кристаллов, уплотнению (компактизации) снега, трению о лед. Именно со снегом и льдом связано начало экспериментальных исследований этого явления. Пионером этих исследований является Фарадей: 8 сентября 1842 года он записал свои мысли о снеге и льде, и затем начал серию исследований, которые продолжались 20 лет. Выдержки из его дневника, опубликованные много лет спустя [6], демонстрируют его исключительную проницательность. В частности, Тиндаль также был убежден в существовании жидкой пленки, которая играет важную роль в «регенерации» (агломерации, по современной терминологии) снега. Но, в отличие от Фарадея, Тиндаль и Джеймс Томсон, брат лорда Кельвина, ошибочно считали, что образование жидкости в зоне контакта происходит из-за временного повышения давления в точке соприкосновения [7]. Поверхностное плавление льда привлекало и привлекает внимание исследователей вплоть до настоящего времени. Можно, в частности, отметить еще один обзор Дэша [8] и работы [9-11].

Долгое время концепция поверхностного плавления была чисто умозрительной, т.е. полностью отсутствовали какие-либо подтверждающие ее экспериментальные данные. Согласно [1], это связано с чрезвычайно малой толщиной жидкой пленки: несколько атомных (молекулярных) диаметров (за исключением ближайшей окрестности температуры плавления объемной фазы $T_m^{(\infty)}$). Первые экспериментальные

наблюдения поверхностного плавления были осуществлены на молекулярных твердых телах (аргоне) и металлах. В частности, в 1986 г. Жу [12] оценил толщину жидкого слоя на поверхности кристалла *Ar* в 40 атомных слоев по аномалии температурной зависимости теплоемкости $C(T)$. Однако в [1] отмечается, что недостаточное разрешение пика на зависимости $C(T)$ не позволяет однозначно утверждать, что эти результаты действительно демонстрируют отличие от классического фазового перехода 1-го рода. Что же касается металлов, то поверхностное плавление наблюдалось в основном на свинце [13-18].

Переходя к поверхностному плавлению в наночастицах, следует отметить, что экспериментальные результаты относятся в основном к наночастицам легкоплавких металлов, включая наночастицы *Sn* и *Pb*. Очевидно, впервые эффект поверхностного плавления был обнаружен лишь в конце 80-х на наночастицах *Sn* [19]. Более детальное исследование с использованием метода рентгеноструктурного анализа порошков было осуществлено примерно десятилетие спустя на наночастицах *Pb* [20]: был выявлен обратимый рост жидкого слоя толщиной 0,5 нм на поверхности нанокристаллов *Pb* размером 50 нм. Структура твердое ядро – жидкая оболочка была также обнаружена в инкапсулированных наночастицах *Sn* методом электронной микроскопии [21], а сравнительно недавно – в достаточно крупных наночастицах галлия при комнатной температуре [22]. В [23] поверхностное плавление было зарегистрировано в наночастицах *Pt* с полимерным покрытием. В недавней работе [24], содержание которой мы будем обсуждать ниже более детально, особо подчеркивается, что в [21, 22] использовалась электронная микроскопия без атомного разрешения, тогда как авторы работы [24] обнаружили и исследовали эффект поверхностного плавления в наночастицах *Au* методом электронной микроскопии атомного разрешения. В 2023 г. была опубликована работа [25], в которой таким методом эффект поверхностного плавления наблюдался в достаточно крупных наночастицах *Sn* размером 47 нм.

С термодинамической точки зрения, поверхностное плавление должно наблюдаться в том случае, когда удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение) твердого тела σ_{sv} превышает сумму удельной поверхностной энергии расплава σ_{lv} и удельной свободной межфазной энергии границы кристалл-расплав σ_{sl} [1, 20], т.е. при выполнении условия

$$\Delta\sigma = \sigma_{sv} - \sigma_{lv} - \sigma_{sl} > 0. \quad (1)$$

Более продвинутый вариант термодинамической теории поверхностного плавления применительно как к объемным твердым телам, так и к

нанокристаллам был разработан в работе [26]. Очевидно, при термодинамическом рассмотрении начальной стадии поверхностного плавления, когда толщина жидкого слоя мала, в выражении для избыточной энергии Гиббса следовало бы учитывать расклинивающее давление [27]. Можно отметить еще один теоретический подход к поверхностному плавлению в наноразмерных объектах: согласно [28], авторы разработали продвинутую фазово-полевую (phase-field) теорию поверхностного плавления. Однако, по-видимому, эта теория не оказала заметного влияния на последующие исследования поверхностного плавления в макро- и наносистемах.

Особого внимания заслуживает появившийся примерно 15 лет назад теоретический подход, который, напротив, обратил на себя внимание и повлиял на представления о закономерностях и механизмах поверхностного плавления в наносистемах. Этот подход к размерной зависимости температуры плавления непосредственно связан с поверхностным плавлением (предплавлением) и альтернативен обычному подходу к размерной зависимости температуры плавления, отвечающему применению формулы Томсона и ее аналогов [29-34]. Рассматриваемый подход был заложен в работе [35] и затем развит Чернышевым [36]. Он основывается на рассмотрении вибрационной составляющей S_{vibr} энтропии плавления, которая связана с параметром

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

равным отношению среднеквадратичных смещений атомов на поверхности и в объемной фазе. Здесь R – универсальная газовая постоянная. В рамках рассматриваемого подхода были получены выражения для температуры плавления наночастиц T_m и поверхностного плавления (предплавления) T_{sm} . Схематично результаты работы [35] для T_m и T_{sm} представлены на рис. 1.

Как видно из рисунка, данная теория предсказывает существование некоторого характерного (критического) значения r_{0c} радиуса частиц r_0 : $T_m > T_{sm}$ при $r_0 > r_{0c}$, $T_m = T_{sm}$ при $r_0 = r_{0c}$ и $T_m < T_{sm}$ при $r_0 < r_{0c}$. Чернышев [36], развивший подход [35] и его последователи [37], применявшие его десятилетием позже при рассмотрении спекания металлических наночастиц, вполне резонно положили, что только для области размеров $r_0 \geq r_{0c}$ результаты, представленные на рис. 1, являются физически адекватными, поскольку температура предплавления T_{sm} не может превышать температуру плавления T_m . Соответственно, Чернышев сделал вывод, что при $r_0 < r_{0c}$ эффект поверхностного плавления отсутствует. При этом он допускал эффект разупорядоченности поверхностного слоя и при $r_0 < r_{0c}$, но полагал, что такой слой должен быть «псевдокристаллическим»,

а не «квазижидким». Результаты оценок r_{0c} , сделанные в работе [36], представлены в Таблице 1.

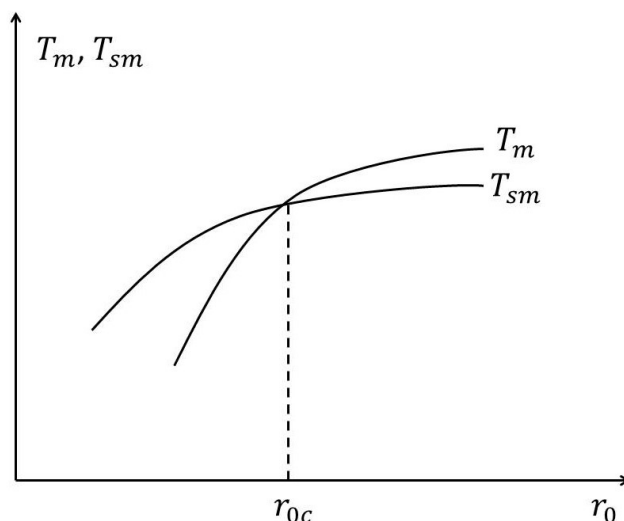


Рис. 1. Вид размерных зависимостей $T_m(r_0)$ и $T_{sm}(r_0)$, отвечающих теоретическому подходу [35].

Таблица 1. Результаты оценок критического радиуса r_{0c} [36].

Металл	<i>Au</i>	<i>Ag</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>
r_{0c} , нм	3,71	3,62	3,17	2,96

В соответствии с Таблицей 1, $r_{0c} \approx 3$ нм. Для наночастиц *Au* это значение r_{0c} отвечает числу атомов $N_c = 12600$, а для наночастиц *Ag* – $N_c = 10000$.

Среди немногочисленных молекулярно-динамических (МД) исследований, имеющих непосредственное отношение к проблеме поверхностного плавления, отметим работу [38], на авторов которой, несомненно, оказала влияние теория [35, 36]. В соответствии с полученными в [38] результатами, авторы выделяют три сценария («trends») плавления наночастиц *Ag* в зависимости от их размера:

1. $D = 4-7$ нм ($N = 2000-10500$). В этом диапазоне плавление происходит при вполне определенной температуре без поверхностного плавления (предплавления), что соответствует модели гомогенного плавления;
2. $D = 8-10$ нм ($N = 15710-30682$). Этот диапазон отвечает расширяющемуся в сторону ядра частицы квазижидкому слою, что соответствует термодинамической модели нуклеации жидкости и роста;
3. $D = 12-20$ нм ($N = 53000-245460$). В соответствии с [38], в этом диапазоне размеров сначала образуется жидкий слой толщиной 1,8 нм, а затем формируется квазижидкий слой, толщина которого достигает 5 нм. Интересно, что если $D \approx 12$ нм, бислоем из жидкой и квазижидкой нанопаз должен заполнить всю частицу. Этот сценарий также можно рассматривать как вариант модели нуклеации жидкости и роста.

До недавнего времени проблема поверхностного плавления, в том числе в наночастицах, не представлялась актуальной. Точка зрения авторов работ [35-38], которые полагали, что для наночастиц малого размера поверхностное плавление не характерно, никем не оспаривалась. Однако в последние годы интерес к поверхностному плавлению на наномасштабах резко возрос. Одной из причин является расширение возможностей экспериментального исследования структуры и структурных превращений в наночастицах. В связи с этим особого внимания заслуживает уже упомянутая выше работа Фостера и др. [24]. Используя сканирующую электронную микроскопию атомного разрешения, авторы обнаружили эффект поверхностного плавления в индивидуальных наночастицах *Au* размером 2 – 5 нм, помещенных на углеродную пленку. Углеродные подложки являются низкоэнергетическими, т.е. не влияют непосредственно на плавление наночастиц и играют роль опоры. Помимо прямого эксперимента в [24] использовано *ab initio* моделирование очень крупных для таких методов объектов («a very large-scale *ab initio* simulation»).

Учитывая, что экспериментальные результаты Фостера и его соавторов [24] противоречат теоретической модели [35, 36] и МД результатам [38], в нашей недавней работе [39] мы моделировали поверхностное плавление в наночастицах различных ГЦК-металлов, включая *Au* и *Ag*. Полученные нами результаты согласуются с результатами Фостера и его соавторов, т.е. не подтверждают существование критического размера наночастиц, ниже которого поверхностное плавление не наблюдается. Поскольку в русскоязычных изданиях наши последние результаты по поверхностному плавлению не были представлены, они кратко рассматриваются в следующем разделе. По сравнению с работой [39], основное внимание уделено более детальному анализу и обсуждению этих результатов.

2. МД исследование закономерностей и механизмов поверхностного плавления в металлических наночастицах

Моделирование поверхностного плавления было выполнено в *NVT* ансамбле с помощью известной открытой программы LAMMPS [40] с использованием алгоритма скоростей Верле и термостата Нозе-Гувера (более детально методы и подходы к моделированию и обработке МД результатов изложены в [39].) Межатомные взаимодействия в металлических наночастицах были воспроизведены с помощью метода погружённого атома с параметризациями [41] для *Au*, *Ag* и *Cu*, [42] для *Pb* и [43] для *Ni*. Чтобы можно было сравнить наши результаты с результатами работ [24] и [38], более детально изучалось поверхностное

плавление в наночастицах *Au* и *Ag*. Вместе с тем, все основные выводы, касающиеся закономерностей и механизмов поверхностного плавления в металлических наночастицах, подтверждаются МД результатами, относящимися к наночастицам *Cu*, *Ni* и *Pb* [39].

Сферический фрагмент объемной ГЦК решетки (отрелаксированный при начальной температуре T_0 намного ниже температуры плавления наночастиц) помещался в центр кубической ячейки моделирования с ребром длиной 60 нм. Исходная отрелаксированная конфигурация равномерно нагревалась от выбранной начальной температуры T_0 до конечной температуры T_1 , заведомо превышающей температуру плавления наночастиц T_m . Температуру плавления T_m мы регистрировали двумя принципиально различными способами: 1) как температуру $T_m^{(1)}$ окончания резкого подъема (скачка) на калорической кривой, т.е. на температурной зависимости потенциального (когезионного) вклада u в удельную (на атом) внутреннюю энергию наночастицы (рис. 1); 2) как температуру $T_m^{(2)}$, соответствующей резкому падению степени кристалличности χ до нуля (рис. 2). Первый подход достаточно традиционен: его обычно использовали для определения T_m в МД экспериментах других авторов [38, 44] и в наших МД экспериментах [45-47].

Второй подход [48] основан на анализе температурной зависимости степени кристалличности χ , которую мы определили как долю атомов наночастицы, имеющих локальное кристаллическое окружение. Для определения χ мы использовали анализ общих соседей (common neighbor analysis, CNA) [49, 50], который реализован в программе Ovito [51]. При нахождении χ атомы наружного монослоя исключаются из рассмотрения, поскольку они заведомо не могут иметь полностью заполненные первые координационные сферы. Из рис. 2а видно, что для наночастицы *Ag*, содержащей 20113 атомов ($R=4,3$ нм), скачок на кривой $u(T)$ заканчивается при $T_m^{(1)} = 1130$ К, и именно эту температуру мы интерпретируем как температуру плавления наночастицы. Верхний индекс ⁽¹⁾ подчеркивает, что речь идет о первом способе регистрации температуры плавления T_m . В то же время, фактически переход из твердоподобного состояния в жидкоподобное начинается при более низкой, чем $T_m^{(1)}$ температуре $T_{sm}^{(1)}$ примерно равной 1020 К. Эту температуру мы будем называть температурой поверхностного плавления или предплавления. Аналогичный вид, отвечающий непрерывному плавлению, имеют зависимости $u(T)$ для наночастиц, содержащих на порядок меньшее число атомов, хотя с уменьшением размера наночастиц разность между $T_m^{(1)}$ и $T_{sm}^{(1)}$

постепенно уменьшается. Зависимость $\chi(T)$ еще более отчетливо демонстрирует, что наночастицы плавятся по механизму непрерывного плавления. При этом примечательно, что температура плавления $T_m^{(2)}$, определенная по падению $\chi(T)$ до нуля, практически совпадает со значением температуры плавления $T_m^{(1)}$. В то же время, температура поверхностного предплавления $T_{sm}^{(2)}$ существенно ниже, чем $T_{sm}^{(1)}$: судя по рис. 2б, образование жидкоподобного слоя на поверхности наночастиц начинается уже при температуре 500 – 600 К, т.е. при температуре, вдвое меньшей, чем температура плавления наночастиц $T_m = T_m^{(1)} = T_m^{(2)}$.

Для наночастиц *Ag*, содержащих на порядок меньшее число атомов (2093), температурные зависимости удельной когезионной энергии (см. рис. 2 в) и степени кристалличности (см. рис. 2 г) также демонстрируют непрерывный фазовый переход, хотя с уменьшением размера частиц непрерывность зависимости $u(T)$ становится менее выраженной, тогда как спад степени кристалличности χ также начинается при 500 – 600 К.

Вместе с тем, следует отметить, что по виду зависимостей $u(T)$ и $\chi(T)$ можно сделать вывод о том, отвечает ли плавление скачкообразному или непрерывному фазовому переходу, но нельзя сделать обоснованное заключение о том, что предплавление действительно отвечает поверхностному плавлению. В связи с этим, в работе [39] после анализа вида зависимостей $u(T)$ и $\chi(T)$ мы анализировали также конфигурации наночастиц, построенные с помощью программы Ovito, чтобы убедиться, что непрерывное плавление действительно отвечает поверхностному плавлению. В качестве примера на рис. 3 показана одна из таких конфигураций, демонстрирующая эффект поверхностного плавления.

Далее, чтобы убедиться, что неупорядоченные поверхностные слои действительно являются жидкоподобными, а не аморфными, мы дополнительно находили и анализировали радиальные распределения удельной когезионной энергии $u(r)$ и коэффициента самодиффузии $D(r)$. Здесь r – текущее значение радиальной координаты.

3. Обсуждение результатов

Отчасти данная работа отвечает дальнейшему уточнению, осмыслению и популяризации результатов, представленных в нашей недавней работе [39]. Необходимость корректного доказательства того, что непрерывное плавление металлических наночастиц действительно отвечает поверхностному плавлению, а также того, что неупорядоченные поверхностные слои являются жидкоподобными, а не аморфными, привела

к тому, что указанная работа оказалась несколько перегруженной деталями, которые отчасти затеняют её основные результаты и не представляют интереса для широких кругов научного сообщества.

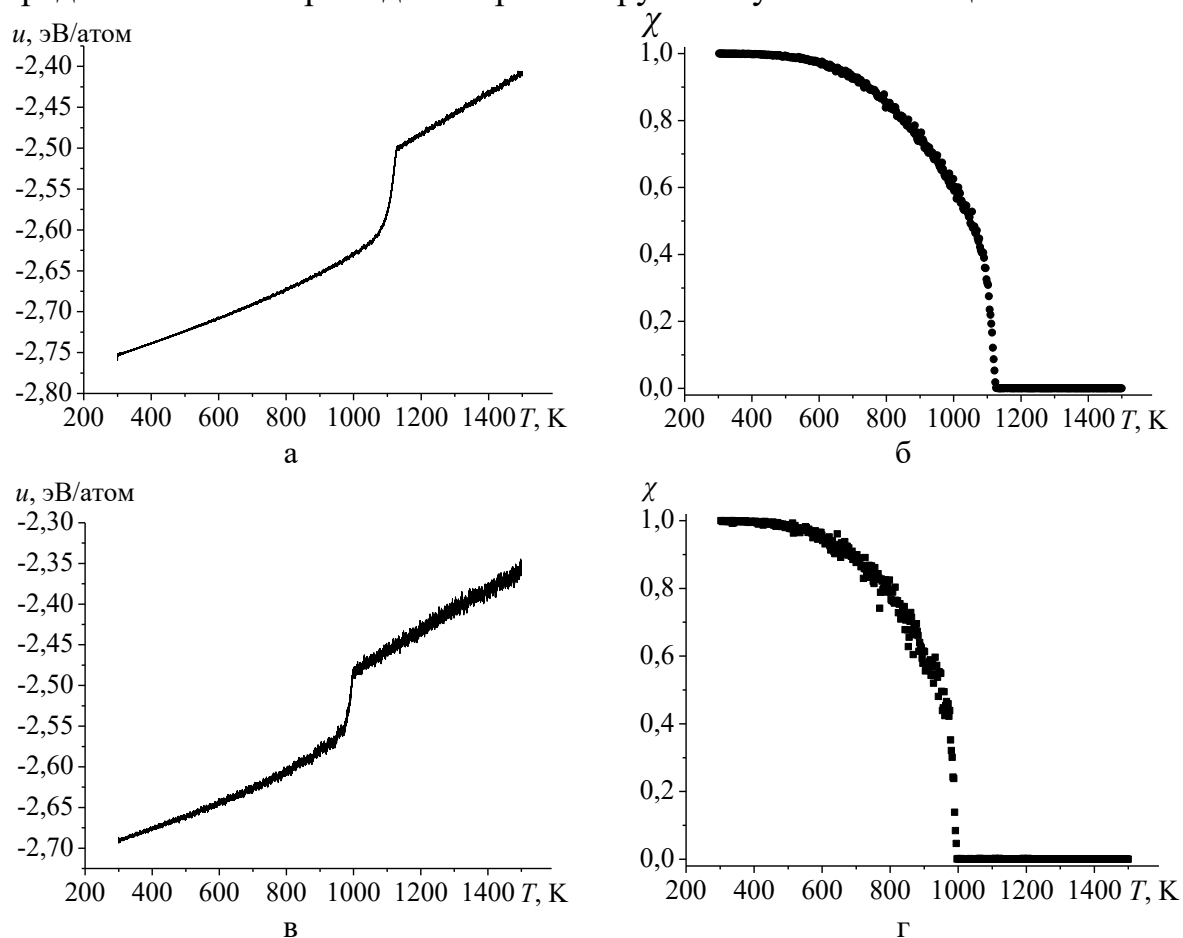


Рис. 2. Температурные зависимости потенциального вклада в удельную внутреннюю энергию u и степени кристалличности χ для наночастиц Ag , содержащих 20113 атомов (а, б) и 2093 атомов (в, г).

Основной результат работы [39] и данной работы сводится к тому что эффект поверхностного плавления наблюдается, очевидно, в наночастицах всех металлов произвольного размера. Хотя с уменьшением размера частиц данный эффект становится менее заметным (толщина жидкоподобного слоя уменьшается), мы не обнаружили каких-либо признаков существования характерного (критического) размера наночастиц, ниже которого эффект поверхностного плавления скачкообразно исчезает. Иными словами, наши МД результаты не подтверждают концепцию критического радиуса наночастиц, равного примерно 3 нм, ниже которого эффектного поверхностного плавления не наблюдается. Таким образом, полученные нами результаты согласуется с экспериментальными результатами Фостера и его соавторов [24] и не согласуется с результатами работ, предсказывающих существование указанного характерного радиуса наночастиц.

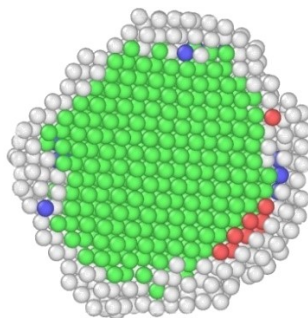


Рис. 3. Центральное сечение наночастицы Au_{2093} , отожженной при $T=950$ К ($T/T_m = 0,98$). Полученная структура была оптимизирована по энергии с помощью утилиты LAMMPS с невязкой по энергии $e_{tot} = 10^{-4}$. Атомы, идентифицированные программой Ovito как не имеющие кристаллического окружения, окрашены в белый цвет, атомы с ГЦК- и ГПУ-локальными окружениями отмечены зеленым и красным цветами, соответственно. Несколько атомов, окрашенных в синий цвет, были идентифицированы как имеющие локальное ОЦК окружение.

Вместе с тем, следует отметить, что с формальной точки зрения теоретический подход [36] представляется вполне логичным и даже красивым. Не случайно он обратил на себя внимание и нашел последователей. Четырьмя годами ранее аналогичный теоретический подход был развит другими авторами [52]. Однако, в отличие от Чернышева, авторы этой работы и других отмеченных во введении публикаций не оценивали рассматриваемый характерный радиус наночастиц. Помимо работы [24] была опубликована еще одна интересная работа [53], в которой экспериментально изучалось плавление поверхности системы стеклянных микросфер. Несмотря на то, что данная работа была опубликована недавно, она обратила на себя внимание научного сообщества и уже была популяризирована другими авторами [54]. Очевидно, рассмотренная в [53] система представляет самостоятельный интерес как паттерн коллоидной системы и гранулированной материи конечного размера. Вместе с тем, стеклянные сферы можно рассматривать как модели атомов, а сам подход – как физическое (натуральное) моделирование поверхностного плавления в атомно-молекулярных системах. Такой подход используется редко, и его можно рассматривать как дальнейшее развитие подхода Бернала, который моделировал твердые тела, жидкости и наносистемы (по современной терминологии) системами (насыпками) из шаров [55, 56]. Как это ни странно на первый взгляд, Берлин и Балабаев [57] полагали, что идеи Бернала могут быть полезными и при разработке некоторых современных подходов к компьютерному моделированию.

Следует также отметить, что в данной работе мы рассматривали спонтанное поверхностное плавление, не индуцированное какими-либо

внешними факторами. Однако поверхностное плавление может быть и термоиндуцированным, и такая его разновидность уже применяется в нанотехнологии [58].

4. Заключение

С использованием МД мы моделировали поверхностное плавление в наночастицах золота, серебра, меди, свинца и никеля. Более детально закономерности и механизмы поверхностного плавления изучались на наночастицах золота и серебра, поскольку для сравнения имеются некоторые экспериментальные результаты и результаты атомистического моделирования, относящиеся к наночастицам именно этих металлов. В соответствии с полученными результатами, для наночастиц различных металлов могут быть характерны некоторые специфические закономерности, отмеченные в нашей работе [39]. Однако эффект поверхностного предплавления наблюдался в наночастицах всех указанных металлов. С уменьшением размера наночастиц, т.е. при переходе от наночастиц, содержащих несколько десятков тысяч атомов, к нанокластерам из нескольких тысяч и, тем более, нескольких сотен атомов, эффект поверхностного плавления проявляется в меньшей степени. Однако наши МД результаты не подтвердили теоретические предсказания [36] о существовании вполне определенного значения некоторого характерного (критического) радиуса наночастиц, ниже которого эффект поверхностного плавления полностью отсутствует. Вместе с тем, мы полагаем, что не следует проявлять излишнюю категоричность и полностью отрицать возможность качественного изменения закономерностей поверхностного плавления при переходе к наночастицам других металлов. В частности, почти все имеющиеся к настоящему времени экспериментальные результаты и результаты компьютерного моделирования, включая наши МД результаты, относятся к наночастицам ГЦК металлов. Разумеется, эффект поверхностного плавления является важной составной частью явлений как в отдельных наночастицах, включая их плавление, так и в наносистемах. Прежде всего, мы имеем в виду процесс их спекания наночастиц. Эти прикладные аспекты поверхностного плавления будут рассмотрены во втором сообщении [59].

Исследования выполнены в Тверском государственном университете при поддержке гранта РФФИ (проект № 23-22-00414, <https://rscf.ru/project/23-22-00414/>).

Библиографический список:

1. **Dash, J.G.** Surface melting / J.G. Dash // Contemporary Physics. – 1989. – V. 30. – I. 2. – P. 89-100. DOI: 10.1080/00107518908225509.
2. **Dash, J.G.** History of the search for continuous melting / J.G. Dash // Reviews of Modern Physics. – 1999. – V. 71. – I. 5. – P. 1737-1743. DOI: 10.1103/RevModPhys.71.1737.

3. **Базаров, И.П.** Термодинамика. Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. / И.П. Базаров. – М.: Высшая школа, 1991. – 376 с.
4. **Ландау, Л.Д.** Теоретическая физика: в 10 т. Т. 5. Ч. 1: Статистическая физика. Часть 1. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Физматлит, 2002, 616 с.
5. **Лифшиц, Е.М.** Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем / Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1987. – С. 407-410.
6. **Faraday, M.** Faraday's first public report of his work on the subject was in a lecture at the Royal Institution in the Athenaeum (1850) / M. Faraday // Faraday's Diary. – London: Bell & Sons, 1933. – V. 4. – P. 79-81.
7. **Thomson, J.** Note oil Professor Faraday's recent experiments on regelation / J. Thomson // Proceedings of the Royal Society of London. – 1861. – V. 11. – P. 198-204. DOI: 10.1098/rspl.1860.0041.
8. **Dash, J.G.** The physics of premelted ice and its geophysical consequences / J.G. Dash, A.W. Rempel, J.S. Wettlaufer // Reviews of Modern Physics. – 2006. – V. 78. – I. 3. – P. 695-741. DOI: 10.1103/RevModPhys.78.695.
9. **Makkonen, L.** Surface melting of ice / L. Makkonen // The Journal of Physical Chemistry B. – 1997. – V. 101. – I. 32. – P. 6196-6200. DOI: 10.1021/jp963248c.
10. **Murata, K.** Thermodynamic origin of surface melting on ice crystals / K. Murata, H. Asakawa, K. Nagashima, G. Sazaki // PNAS. – 2016. – V. 113. – I. 44. – P. E6741-E6748. DOI: 10.1073/pnas.1608888113.
11. **Limmer, D.T.** Closer look at the surface of ice / D.T. Limmer // PNAS. – 2016. – V. 113. – I. 44. – P. 12347-12349. DOI: 10.1073/pnas.1615272113.
12. **Zhu, D.-M.** Surface melting and roughening of adsorbed argon films / D.-M. Zhu, J.G. Dash // Physical Review Letters. – 1986. – V. 57. – I. 23. – P. 2959-2962. DOI: 10.1103/PhysRevLett.57.2959.
13. **Frenken, J.W.M.** Observation of surface melting / J.W.M. Frenken, J.F. van der Veen // Physical Review Letters. – 1985. – V. 54. – I. 2. – P. 134-137. DOI: 10.1103/PhysRevLett.54.134.
14. **Frenken, J.W.M.** Observation of surface-initiated melting / J.W.M. Frenken, P.M.J. Marée, J.F. van der Veen // Physical Review B. – 1986. – V. 34. – I. 11. – P. 7506-7516. DOI: 10.1103/physrevb.34.7506.
15. **Frenken, J.W.M.** Self-diffusion at a melting surface observed by He scattering / J.W.M. Frenken, J.P. Toennies, Ch. Wöll // Physical Review Letters. – 1988. – V. 60. – I. 17. – P. 1727-1730. DOI: 10.1103/physrevlett.60.1727.
16. **Pluis, B.** Crystal-face dependence of surface melting / B. Pluis, A.W.D. van der Gon, J.W.M. Frenken, J.F. van der Veen // Physical Review Letters. – 1987. – V. 59. – I. 23. P. 2678-2681. DOI: 10.1103/physrevlett.59.2678.
17. **Prince, K.C.** Anisotropy of the order-disorder phase transition on the Pb(110) surface / K.C. Prince, U. Breuer, H.P. Bonzel // Physical Review Letters. – 1988. – V. 60. – I. 12. – P. 1146-1149. DOI: 10.1103/physrevlett.60.1146.
18. **Fuoss, P.H.** X-ray scattering studies of the Si-SiO₂ interface / P.H. Fuoss, L.J. Norton, S. Brennan, A. Fischer-Colbrie // Physical Review Letters. – 1988. – V. 60. – I. 7. – P. 600-603. DOI: 10.1103/physrevlett.60.600.
19. **van der Veen, J.F.** Surface melting / J.F. van der Veen, B. Pluis, A. W. Denier van der Gon // Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII; ed. by R. Vanselow, R. Howe. – Berlin, Heidelberg: Springer, 1988. – P. 455-490. DOI: 10.1007/978-3-642-73902-6_16.
20. **Peters, K.F.** Melting of Pb nanocrystals / K.F. Peters, J.B. Cohen, Y.-W. Chung // Physical Review B. – 1998. – V. 57. – I. 21. – P. 13430-13438. DOI: 10.1103/physrevb.57.13430.
21. **Kofman, R.** Melting of clusters approaching 0D / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereah, A. Stella // The European Physical Journal D. – 1999. – V. 9. – I. 1. – P. 441-444. DOI: 10.1007/s100530050475.
22. **Losurdo, M.** Thermally stable coexistence of liquid and solid phases in gallium nanoparticles / M. Losurdo, A. Suvorova, S. Rubanov et al. // Nature Materials. – 2016. – V. 15. – I. 9. – P. 995-1002. DOI: 10.1038/nmat4705.
23. **Wang, Z.L.** Shape transformation and surface melting of cubic and tetrahedral platinum nanocrystals / Z.L. Wang, J.M. Petroski, T.C. Green, M. A. El-Sayed // The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – V. 102. – I. 32. – P. 6145-6151. DOI: 10.1021/jp981594j.
24. **Foster, D.M.** Atomic-resolution imaging of surface and core melting in individual size-selected Au nanoclusters on carbon / D.M. Foster, T. Pavloutidis, J. Kioseoglou, R.E. Palmer // Nature Communications. – 2019. – V. 10 – I. 1. – Art. № 2583. – 8 p. DOI: 10.1038/s41467-019-10713-z.
25. **Kryshchal, A.** Direct imaging of surface melting on a single Sn nanoparticle / A. Kryshchal, S. Bogatyrenko, O. Khshanovska // Nano Letters. – 2023. – V. 23. – I. 14. – P. 6354-6359. DOI: 10.1021/acs.nanolett.3c00943.
26. **Vegh, A.** Modelling surface melting of macro-crystals and melting of nano-crystals for the case of perfectly

- wetting liquids in one-component systems using lead as an example / A. Vegh, G. Kaptay // *Calphad*. – 2018. – V. 63. – P. 37-50. DOI: 10.1016/j.calphad.2018.08.007.
27. **Бойнович, Л.Б.** Дальнейшие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии / Л.Б. Бойнович // *Успехи химии*. – 2007. – Т. 76. – Вып. 5. – С. 510-528. DOI: 10.1070/RC2007v076n05ABEH003692.
28. **Levitas, V.I.** Size and mechanics effects in surface-induced melting of nanoparticles / V.I. Levitas, K. Samani // *Nature Communications*. – 2011. – V. 2. – I. 1. – Art. № 284. – 6 p. DOI: 10.1038/ncomms1275.
29. **Гусев, А.И.** Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 115 с.
30. **Родунер, Э.** Размерные эффекты в наноматериалах / Э. Родунер. – М.: Техносфера, 2010. – 352 с.
31. **Nanda, K.K.** Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model / K.K. Nanda // *Indian Academy of Sciences*. – 2009. – V. 72. – I. 4. – P. 617-628. DOI: 10.1007/s12043-009-0055-2.
32. **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.
33. **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.
34. **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.
35. **Jiang, Q.** Size effect on the phase stability of nanostructures / Q. Jiang, C.C. Yang // *Current Nanoscience*. – 2008. – V. 4. – I. 2. – P. 179-200. DOI: 10.2174/157341308784340949.
36. **Chernyshev, A.P.** Effect of nanoparticle size on the onset temperature of surface melting / A.P. Chernyshev // *Materials Letters*. – 2009. – V. 63. – I. 17. – P. 1525-1527. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.04.009.
37. **Lee, Ch.** Calculating the threshold energy of the pulsed laser sintering of silver and copper nanoparticles / Ch. Lee, J.W. Hahn // *Journal of the Optical Society of Korea*. – 2016. – V. 20. – I. 5. – P. 601-606. DOI: 10.3807/JOSK.2016.20.5.601.
38. **Alarifi, H.A.** Determination of complete melting and surface pre-melting points of silver nanoparticles by molecular dynamics simulation / H.A. Alarifi, M. Atiş, C. Özdoğan et. al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – V. 117. – I. 23. – P. 12289-12298. DOI: 10.1021/jp311541c.
39. **Samsonov, V.M.** On surface pre-melting of metallic nanoparticles: molecular dynamics study / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, S.A. Vasilyev et al. // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2023. – V. 25. – I. 6. – Art. № 105. – 15 p. DOI: 10.1007/s11051-023-05743-0.
40. **Thompson, A. P.** LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales / A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger et. al. // *Computer Physics Communications*. – 2022. – V. 271. – Art. № 108171. – 34 p. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
41. **Adams, J.B.** Self-diffusion and impurity diffusion of FCC metals using the 5-frequency model and the Embedded Atom Method / J.B. Adams, S.M. Foiles, W.G. Wolfer // *Journal of Materials Research*. – 1989. – V. 4. – I. 1. – P. 102-112. DOI: 10.1557/JMR.1989.0102.
42. **Zhou, X.W.** Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers / X.W. Zhou, R.A. Johnson, H.N.G. Wadley // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69. – I. 14. – Art. № 144113. – 10 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.144113.
43. **Foiles, S.M.** Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // *Physical Review B*. – 1986. – V. 33. – I. 12. – P. 7983-7991. DOI: 10.1103/physrevb.33.7983.
44. **Qi Y.** Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Çağın, W.L. Johnson, W. A. Goddard III // *The Journal of Chemical Physics*. – 2001. – V. 115. – I. 1. – P. 385-394. DOI: 10.1063/1.1373664.
45. **Samsonov, V.M.** Molecular dynamics study of the melting and crystallization of nanoparticles / V.M. Samsonov, S.S. Kharechkin, S.L. Gafner et. al. // *Crystallography Reports*. – 2009. – V. 54. – I. 3. – P. 526-531. DOI: 10.1134/S1063774509030250.
46. **Samsonov, V.M.** Comparative molecular dynamics study of melting and crystallization of Ni and Au nanoclusters / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, O.V. Shakulo, S.A. Vasilyev. // *Crystallography Reports*. – 2014. – V. 59. – I. 4. – P. 580-585. DOI: 10.1134/S1063774514040166.
47. **Gafner, S.L.** Structural transitions in small nickel clusters / S.L. Gafner, L.V. Redel', Z.V. Goloven'ko et.

- al. // JETP Letters. – 2009. – V. 89. – I. 7. – P. 364-369. DOI: 10.1134/s0021364009070121.
48. **Васильев, С.А.** Молекулярно-динамическое моделирование термоиндуцированных структурных превращений в наночастицах металлов подгруппы меди: дисс. ... канд. физ.-мат. наук : 1.3.8. / Васильев Сергей Александрович. – Тверь: Тверской государственный университет, 2021. – 110 с.
49. **Stukowski, A.** Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials / A. Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2012. – V. 20. – I. 4. – Art. № 045021. 15 p. DOI: 10.1088/0965-0393/20/4/045021.
50. **Polak, W.** Efficiency in identification of internal structure in simulated monoatomic clusters: Comparison between common neighbor analysis and coordination polyhedron method / W. Polak // *Computational Materials Science*. – 2022. – V. 201. – Art. № 11088. – 7 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110882.
51. **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. – Art. № 015012. – 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
52. **Chang, J.** Surface and bulk melting of small metal clusters / J. Chang, E. Johnson // *Philosophical Magazine*. – 2005. – V. 85. – I. 30. – P. 3617-3627. DOI: 10.1080/14786430500228663.
53. **Tian, L.** Surface melting of a colloidal glass / L. Tian, C. Bechinger // *Nature Communications*. – 2022. – V. 13. – I. 1. – Art. № 6605. – 5 p. DOI: 10.1038/s41467-022-34317-2.
54. Surface melting of glass. Physicists make a surprising discovery when they detect surface melting in glasses. – Режим доступа: www.url: www.sciencedaily.com/releases/2022/11/221104113506.htm. – 15.07.2023.
55. **Bernal, J.D.** The Bakerian lecture, 1962. The structure of liquids / J.D. Bernal // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 1964. – V. 280. – I. 1382. – P. 299-322. DOI: 10.1098/rspa.1964.0147.
56. **Bernal, J.D.** 1960. Packing of spheres: co-ordination of randomly packed spheres / J.D. Bernal, J. Mason // *Nature*. – 1960. – V. 188. – I. 4754. – P. 910-911. DOI: 10.1038/188910a0.
57. **Берлин, А.А.** Имитация свойств твердых тел и жидкостей методами компьютерного моделирования / А.А. Берлин, Н.К. Балабаев // *Соросовский образовательный журнал. Физика*. – 1997. – № 11. – С. 85-92.
58. **Wu, T.-C.** Microstructure and surface texture driven improvement in in-vitro response of laser surface processed AZ31B magnesium alloy / T.-C. Wu, S.S. Joshi, Y.H. Ho et al. // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2021. – V. 9. – I. 4. – P. 1406-1418 DOI: 10.1016/j.jma.2020.11.002.
59. **Самсонов В.М.** Поверхностное плавление в наночастицах и наносистемах. 2. Научные и нанотехнологические аспекты роли поверхностного плавления в наночастицах и наносистемах / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, В.В. Пуйтов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов – 2023. – Вып. 15. – С. 571-588.* DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.571.

References:

1. Dash J.G. Surface melting, *Contemporary Physics*, 1989, vol. 30, issue 2, pp. 89-100. DOI: 10.1080/00107518908225509.
2. Dash J.G. History of the search for continuous melting, *Reviews of Modern Physics*, 1999, vol. 71, issue 5, pp. 1737-1743. DOI: 10.1103/RevModPhys.71.1737.
3. Bazarov I.P. *Termodinamika. Uchebnik dlya vuzov* [Thermodynamics. Textbook for high schools], 4th ed., Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1991, 376 p. (In Russian).
4. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Teoreticheskaya fizika. Tom 5, Chast' 1: Statisticheskaya fizika* [Theoretical physics. Vol. 5, Part 1: Statistical physics]. Moscow: Fizmatlit Publ., 2002, 616 p.
5. Lifshitz E.M. *Izbrannyye trudy. Fizika real'nykh kristallov i neuporyadochennykh system* [Selected works. Physics of real crystals and disordered systems], Moscow. Nauka Publ., 1987, pp. 407-410. (In Russian).
6. Faraday M. *Faraday's first public report of his work on the subject was in a lecture at the Royal Institution in the Athenaeum (1850)*, Faraday's Diary, London, Bell & Sons, 1933, vol. 4, pp. 79-81.
7. Thomson J. Note oil Professor Faraday's recent experiments on regelation, *Proceedings of the Royal Society of London*, 1861, vol. 11, pp. 198-204. DOI: 10.1098/rspl.1860.0041.
8. Dash J.G., Rempel A.W., Wettlaufer J.S. The physics of premelted ice and its geophysical consequences, *Reviews of Modern Physics*, 2006, vol. 78, issue 3, pp. 695-741. DOI: 10.1103/RevModPhys.78.695.
9. Makkonen L. Surface melting of ice, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, vol. 101, issue 32, pp. 6196-6200. DOI: 10.1021/jp963248c.
10. Murata K., Asakawa H., Nagashima K, Sasaki G. Thermodynamic origin of surface melting on ice crystals, *PNAS*, 2016, vol. 113, issue 44, pp. E6741-E6748. DOI: 10.1073/pnas.1608888113.

11. Limmer D.T. Closer look at the surface of ice, *PNAS*, 2016, vol. 113, issue 44, pp. 12347-12349. DOI: 10.1073/pnas.1615272113.
12. Zhu D.-M., Dash J.G. Surface melting and roughening of adsorbed argon films, *Physical Review Letters*, 1986, vol. 57, issue 23, pp. 2959-2962. DOI: 10.1103/PhysRevLett.57.2959.
13. Frenken J.W.M., van der Veen J.F. Observation of surface melting, *Physical Review Letters*, 1985, vol. 54, issue 2, pp. 134-137. DOI: 10.1103/PhysRevLett.54.134.
14. Frenken J.W.M., Marée P.M.J., van der Veen J.F. Observation of surface-initiated melting, *Physical Review B*, 1986, vol. 34, issue 11, pp. 7506-7516. DOI: 10.1103/physrevb.34.7506.
15. Frenken J.W.M., Toennies J.P., Wöll Ch. Self-diffusion at a melting surface observed by He scattering, *Physical Review Letters*, 1988, vol. 60, issue 17, pp. 1727-1730. DOI: 10.1103/physrevlett.60.1727.
16. Pluis B., van der Gon A.W.D., Frenken J.W.M., van der Veen J.F. Crystal-face dependence of surface melting, *Physical Review Letters*, 1987, vol. 59, issue 23, pp. 2678-2681. DOI: 10.1103/physrevlett.59.2678.
17. Prince K.C., Breuer U., Bonzel H.P. Anisotropy of the order-disorder phase transition on the Pb(110) surface, *Physical Review Letters*, 1988, vol. 60, issue 12, pp. 1146-1149. DOI: 10.1103/physrevlett.60.1146.
18. Fuoss P.H., Norton L.J., Brennan S., Fischer-Colbrie A. X-ray scattering studies of the Si-SiO₂ interface, *Physical Review Letters*, 1988, vol. 60, issue 7, pp. 600-603. DOI: 10.1103/physrevlett.60.600.
19. van der Veen J.F., Pluis B., Denier van der Gon A.W. *Surface melting*, Chemistry and Physics of Solid Surfaces VII, ed. by R. Vanselow, R. Howe, Berlin, Heidelberg, Springer, 1988, pp. 455-490. DOI: 10.1007/978-3-642-73902-6_16.
20. Peters K.F., Cohen J.B., Chung Y.-W. Melting of Pb nanocrystals, *Physical Review B*, 1998, vol. 57, issue 21, pp. 13430-13438. DOI: 10.1103/physrevb.57.13430.
21. Kofman R., Cheyssac P., Lereah Y., Stella A. Melting of clusters approaching 0D, *The European Physical Journal D*, 1999, vol. 9, issue 1, pp. 441-444. DOI: 10.1007/s100530050475.
22. Losurdo M., Suvorova A., Rubanov S. et al. Thermally stable coexistence of liquid and solid phases in gallium nanoparticles, *Nature Materials*, 2016, vol. 15, issue 9, pp. 995-1002. DOI: 10.1038/nmat4705.
23. Wang Z.L., Petroski J.M., Green T.C., El-Sayed M. A. Shape transformation and surface melting of cubic and tetrahedral platinum nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, vol. 102, issue 32, pp. 6145-6151. DOI: 10.1021/jp981594j.
24. Foster D.M., Pavludis T., Kioseoglou J., Palmer R.E. Atomic-resolution imaging of surface and core melting in individual size-selected Au nanoclusters on carbon, *Nature Communications*, 2019, vol. 10, issue 1, art. no. 2583, 8 p. DOI: 10.1038/s41467-019-10713-z.
25. Kryshchal A., Bogatyrenko S., Khshanovska O. Direct imaging of surface melting on a single Sn nanoparticle, *Nano Letters*, 2023, vol. 23, issue 14, pp. 6354-6359. DOI: 10.1021/acs.nanolett.3c00943.
26. Vegh A., Kaptay G. Modelling surface melting of macro-crystals and melting of nano-crystals for the case of perfectly wetting liquids in one-component systems using lead as an example, *Calphad*, 2018, vol. 63, pp. 37-50. DOI: 10.1016/j.calphad.2018.08.007.
27. Boinovich L.B. Long-range surface forces and their role in the progress, *Russian Chemical Reviews*, 2007, vol. 76, no. 5, pp. 471-488. DOI: 10.1070/rc2007v076n05abeh003692.
28. Levitas V.I., Samani K. Size and mechanics effects in surface-induced melting of nanoparticles, *Nature Communications*, 2011, vol. 2, issue 1, art. no. 284, 6 p. DOI: 10.1038/ncomms1275.
29. Gusev A.I. *Nanokristallicheskiye materialy: metody polucheniya i svoystva* [Nanocrystalline materials: preparation methods and properties], Yekaterinburg, Ural Branch of RAS Publ., 1998. 115 p. (In Russian).
30. Roduner E. *Nanoscope materials: size-dependent phenomena and growth principles*, Cambridge, RSC Publishing, 2014, 439 p. DOI: 10.1039/9781839168970.
31. Nanda K.K. Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred years of thermodynamic model, *Indian Academy of Sciences*, 2009, vol. 72, issue 4, pp. 617-628. DOI: 10.1007/s12043-009-0055-2.
32. 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. no. 247, 15 p. DOI: 10.1007/s11051-020-04923-6.
33. 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).
34. 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.

35. Jiang Q., Yang C.C. Size effect on the phase stability of nanostructures, *Current Nanoscience*, 2008, vol. 4, issue 2, pp. 179-200. DOI: 10.2174/157341308784340949.
36. Chernyshev A.P. Effect of nanoparticle size on the onset temperature of surface melting, *Materials Letters*, 2009, vol. 63, issue 17, pp. 1525-1527. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.04.009.
37. Lee Ch., Hahn J.W. Calculating the threshold energy of the pulsed laser sintering of silver and copper nanoparticles, *Journal of the Optical Society of Korea*, 2016, vol. 20, issue 5, pp. 601-606. DOI: 10.3807/JOSK.2016.20.5.601.
38. Alarifi H.A., Atiş M., Özdoğan C. et. al. Determination of complete melting and surface premelting points of silver nanoparticles by molecular dynamics simulation, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, vol. 117, issue 23, pp. 12289-12298. DOI: 10.1021/jp311541c.
39. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A. et. al. On surface pre-melting of metallic nanoparticles: molecular dynamics study, *Journal of Nanoparticle Research*, 2023, vol. 25, issue 6, art. no. 105, 15 p. DOI: 10.1007/s11051-023-05743-0.
40. Thompson A. P., Aktulga H. M., Berger R. et. al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Computer Physics Communications*, 2022, vol. 271, art. no. 108171, 34 p. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
41. Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G. Self-diffusion and impurity diffusion of FCC metals using the 5-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.
42. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers, *Physical Review B*, 2004, vol. 69, issue 14, art. no. 144113, 10 p. DOI: 10.1103/PhysRevB.69.144113.
43. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys, *Physical Review B*, 1986, vol. 33, issue 12, pp. 7983-7991. DOI: 10.1103/physrevb.33.7983.
44. Qi Y., Çağın T., Johnson W.L., Goddard III W. A. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime, *The Journal of Chemical Physics*, 2001, vol. 115, issue 1, pp. 385-394. DOI: 10.1063/1.1373664.
45. Samsonov V.M., Kharechkin S.S., Gafner S.L. et. al. Molecular Dynamics Study of the Melting and Crystallization of Nanoparticles, *Crystallography Reports*, 2009, vol. 54, issue 3, pp. 526-531. DOI: 10.1134/S1063774509030250.
46. Samsonov V.M., Bembel A.G., Shakulo O.V., Vasilyev S.A. Comparative molecular dynamics study of melting and crystallization of Ni and Au nanoclusters, *Crystallography Reports*, 2014, vol. 59, issue 4, pp. 580-585. DOI: 10.1134/S1063774514040166.
47. Gafner S.L., Redel' L.V., Goloven'ko Z.V. et. al. Structural transitions in small nickel clusters, *JETP Letters*, 2009, vol 89, issue 7, pp. 364-369. DOI: 10.1134/s0021364009070121.
48. Vasilyev S.A. *Molekulyarno-dinamicheskoye modelirovaniye termoinducirovannykh strukturnykh prevrashcheniy v nanochastitsakh metallov podgruppy medi* [Molecular dynamics modeling of thermally induced structural transformations in nanoparticles of copper subgroup metals], Cand. phys.-math. sci. diss.: 1.3.8, Tver, TSU Publ., 2021, 110 p. (In Russian).
49. Stukowski A. Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2012, vol. 20, issue 4, art. no. 045021, 5 p. DOI: 10.1088/0965-0393/20/4/045021.
50. Polak W. Efficiency in identification of internal structure in simulated monoatomic clusters: Comparison between common neighbor analysis and coordination polyhedron method, *Computational Materials Science*, 2022, vol. 201, art. no. 11088, 7 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110882.
51. 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, art. no. 015012, 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
52. Chang J., Johnson E. Surface and bulk melting of small metal clusters, *Philosophical Magazine*, 2005, vol. 85, issue 30, pp. 3617-3627. DOI: 10.1080/14786430500228663.
53. Tian L., Bechinger C. Surface melting of a colloidal glass, *Nature Communications*, 2022, vol. 13, issue 1, art. no. 6605, 5 p. DOI: 10.1038/s41467-022-34317-2.
54. Surface melting of glass. Physicists make a surprising discovery when they detect surface melting in glasses. Available at: www.sciencedaily.com/releases/2022/11/221104113506.htm (accessed 15.07.2023).
55. Bernal J.D. The Bakerian lecture, 1962. The structure of liquids, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1964, vol. 280, issue 1382, pp. 299-322. DOI: 10.1098/rspa.1964.0147.

56. Bernal J.D., Mason J., 1960. Packing of spheres: co-ordination of randomly packed spheres, *Nature*, 1960, vol. 188, issue 4754, pp. 910-911. DOI: 10.1038/188910a0.
57. Berlin A.A., Balabaev N.K. Imitatsiya svoystv tverdykh tel i zhidkostej metodami komp'yuternogo modelirovaniya [Simulation of the properties of solids and liquids by computer simulation methods], *Sorosovskiy obrazovatel'nyy zhurnal. Fizika* [Soros Educational Journal. Physics], 1997, no. 11, pp. 85-92. (In Russian).
58. Wu T.-C., Joshi S.S., Ho Y.H. et. al. Microstructure and surface texture driven improvement in in-vitro response of laser surface processed AZ31B magnesium alloy, *Journal of Magnesium and Alloys*, 2021, vol. 9, issue 4, pp. 1406-1418. DOI: 10.1016/j.jma.2020.11.002.
59. Samsonov V.M., Vasilyev S.A. Talyzin I.V., Puitov V.V. Poverkhnostnoe plavlenie v nanochastitsakh i nanosistemakh. 2. Nauchnye i nanotekhnologicheskie aspekty roli poverkhnostnogo plavleniya v nanochastitsakh i nanosistemakh [Surface melting in nanoparticles and nanosystems. 2. Scientific and nanotechnological aspects of the role of surface melting in nanoparticles and nanosystems], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2023, issue 15, pp. 571-588. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.571 (In Russian).

Original paper

**SURFACE MELTING IN NANOPARTICLES AND NANOSYSTEMS. 1. REGULARITIES
AND MECHANISMS OF SURFACE MELTING OF MACROSCOPIC PHASES AND
NANOPARTICLES**

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.554

Abstract: Being the first part of a two-part series, published in this issue of the journal, this paper combines a brief overview of theoretical and experimental studies, as well as the results of atomistic simulations of surface melting in bulk bodies and nanoparticles with presentation of our own molecular dynamics results. We have studied the patterns and mechanisms of surface melting in metal nanoparticles (gold, silver, copper, lead and nickel). The patterns and mechanisms of this phenomenon were studied in most detail on gold and silver nanoparticles. It has been established that the effect of surface premelting is characteristic for nanoparticles of all the above metals, although with decreasing particle size this effect manifests itself to a lesser extent. In addition, our molecular dynamics results do not confirm theoretical predictions of some authors about the existence of a quite definite characteristic (critical) radius of nanoparticles, below which the effect of surface melting is completely absent.

Keywords: surface melting (premelting), metal nanoparticles, molecular dynamics, embedded atom method, LAMMPS.

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

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

Васильев Сергей Александрович – к.ф.-м.н., доцент кафедры прикладной физики, научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Пуйтов Владимир Владимирович – лаборант 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

Sergey A. Vasilyev – Ph. D., Docent, Applied Physics Department, Researcher, Management of Scientific Research, Tver State University

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

Поступила в редакцию/received: 07.09.2023; после рецензирования/revised: 12.10.2023; принята/accepted: 19.10.2023.