

**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
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170100, Тверь, ул. Желябова, 33
samsonoff@inbox.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.571

Аннотация. С учетом результатов наших молекулярно-динамических экспериментов сделан вывод, что из трех обычно рассматриваемых альтернативных моделей плавления наночастиц (гомогенного плавления, жидкой оболочки, нуклеации и роста жидкости) последняя наиболее адекватна. Вместе с тем, более адекватна модель, отвечающая сочетанию непрерывного плавления на начальной стадии процесса с его последующим скачкообразным завершением. Иными словами, нуклеация и рост жидкоподобного поверхностного слоя происходят до достижения некоторого критического радиуса кристаллического ядра частицы, а затем плавление завершается очень быстро, почти скачкообразно (за доли нс) при температуре, интерпретируемой как температура плавления наночастицы T_m . Далее обсуждается роль поверхностного плавления в спекании наночастиц. В соответствии с нашими результатами, спекание металлических наночастиц при высоких температурах нельзя свести к единственному механизму: определенную роль играют поверхностное плавление, поверхностная и объемная диффузия, деформация в зоне контакта и коллективные эффекты, связанные с перемещениями не отдельных атомов, а групп атомов. Выдвинута и обоснована гипотеза о том, что введенная нами ранее переопределенная температура Таммана $T_T = 0,5T_m$ отвечает переключению сценария спекания металлических наночастиц, завершающегося формированием гантелеобразного нанокристалла, на сценарий, отвечающий коалесценции твердых наночастиц, которая завершается формированием дефектного нанокристалла формы, близкой к сферической.

Ключевые слова: *поверхностное плавление, металлические наночастицы, механизмы плавления, коалесценция и спекание, термодинамика, молекулярная динамика, метод погруженного атома, потенциал сильной связи.*

1. Введение

В [1] мы обсуждали закономерности и механизмы поверхностного плавления, в макроскопических телах и в наночастицах. В обоих случаях, следуя Дэшу [2], поверхностное плавление можно интерпретировать как основную (по распространенности и значению) разновидность непрерывного плавления. Вместе с тем, поверхностное плавление можно рассматривать как один из элементарных механизмов ряда процессов как в отдельных наночастицах, так и в наносистемах. Прежде всего, с поверхностным плавлением или его отсутствием связаны механизмы плавления наночастиц, поскольку поверхностное плавление можно рассматривать как начальную стадию плавления, т.е. предплавление.

С фундаментальной точки зрения, плавление на наномасштабах
© В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, В.В. Пуйтов, 2023

напрямую связано с проблемой применимости основных представлений термодинамики, включая понятие фазового перехода, к наночастицам и наносистемам. С практической точки зрения, поверхностное плавление необходимо учитывать при применении наночастиц, например, – в качестве нанокатализаторов, магнитов, сенсоров и структурных единиц наноструктурированных материалов. Ещё в 80-х, в монографии [3] отмечалось, что нанокластеры *Au* обладают свойствами суперпарамагнетиков только в том случае, когда в них сохраняется характерная для объемного металла ГЦК-структура. Плавление же приводит к полному разрушению такой структуры, а поверхностное плавление – к частичному. Наиболее старой проблемой, непосредственно связанной с поверхностным плавлением, является понижение температуры плавления (*depression of the melting temperature*). Этот эффект был впервые теоретически предсказан Павловым [4] и экспериментально подтвержден им самим на микрочастицах сала. Известная формула Томсона, различные модификации которой будут рассмотрены ниже, предсказывает линейную зависимость температуры плавления T_m малого объекта от его обратного радиуса r_0^{-1} . Ранее в наших работах [5-15] и работах других авторов [16, 17], где рассматривалась размерная зависимость температуры плавления, проблема поверхностного плавления непосредственно не затрагивалась. Вместе с тем, как отмечается в [15], при выводе формулы Томсона, которая будет обсуждаться в следующем разделе, сначала предполагается, что кристаллическое ядро окружено оболочкой расплава некоторой толщины δ , а затем δ устремляется к нулю. В то же время, теоретический подход [4] не предполагает существования эффекта поверхностного плавления.

Экспериментальные данные [18-22] и результаты атомистического моделирования [5-15, 23-25] понижения температуры плавления получены, в первую очередь, на наночастицах *Au*, и эти результаты подтверждают, в большей или меньшей степени, линейную зависимость T_m от обратного радиуса наночастиц r_0^{-1} (все упомянутые выше экспериментальные и молекулярно-динамические (МД) результаты для наночастиц *Au* собраны и сопоставлены в нашей недавней работе [25]). Линейное или примерно линейное уменьшение T_m с ростом r_0^{-1} за редким исключением характерно для наночастиц практически всех материалов, в том числе и металлических. Ссылки на аномалии размерной зависимости T_m , т.е. на противоположный эффект повышения температуры плавления с уменьшением размера наночастиц, приведены в обзоре [26]. В частности, в [26] отмечается, что плавление кластеров *Ga* и *Sn* наблюдается при более высокой температуре, чем точка плавления объемной фазы. Такая

аномалия объясняется различием структуры или межатомного взаимодействия (связей) в наночастице и соответствующей ей твердой объемной фазе. К сожалению, как будет показано в разделе 2, линейность зависимости $T_m(r_0^{-1})$ и отклонения от линейности не позволяют однозначно и достоверно судить о механизмах плавления наночастиц.

Если же перейти от отдельных (изолированных) наночастиц к системам из двух и более наноразмерных объектов, то, как отмечалось ранее в нашей работе [25], с поверхностным плавлением непосредственно связаны закономерности и механизмы их спекания – одного из базовых процессов порошковой металлургии. Спеканием однокомпонентных наночастиц могут быть получены дочерние бинарные и многокомпонентные наночастицы [27, 28]. Спекание нанокатализаторов приводит к их деградации (потере каталитической активности) [29], хотя, как отмечается в указанной работе, контролируемое спекание может привести и к положительному эффекту роста числа активных центров. По-видимому, эффект укрупнения зерен наноструктурированных материалов как специфического для них проявления нестабильности [30] также связан с поверхностным плавлением.

2. Механизмы и модели плавления наночастиц

2.1 Термодинамические модели плавления наночастиц

Еще до появления экспериментальных доказательств поверхностного плавления в наночастицах концепция поверхностного плавления воплотилась в двух из трех общепризнанных термодинамических моделях плавления малых объектов [26, 31]. Первая из этих моделей – модель гомогенного плавления («homogeneous melting») – восходит к пионерской работе Павлова [4]. В соответствии с этой моделью, поверхностное плавление вообще отсутствует, т.е. гомогенный вплоть до граничной поверхности нанокристалл резко и полностью переходит в гомогенную наноклапю при температуре плавления T_m . В рамках этой модели в [18] для $T_m(D)$ получена следующая формула:

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

предсказывающая линейную зависимость T_m от обратного диаметра частицы D^{-1} ($D = 2r_0$). Здесь ρ_s – плотность твердой фазы, ρ_l – плотность жидкости, $v_s = \rho_s^{-1}$ – удельный объем твердой фазы, $\lambda_m^{(\infty)}$ – макроскопическое значение удельной теплоты плавления, σ_{lv} – поверхностное натяжение жидкости, т.е. границы раздела жидкость (l) – пар (v), σ_{sv} – поверхностное натяжение соответствующего объемного кристалла.

Вторая модель – модель жидкой оболочки («liquid skin melting model») – отвечает наличию тонкого жидкого слоя постоянной толщины $\delta \ll D$ на поверхности твердого ядра частицы. В рамках этой модели [32]

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

где σ_{sl} – межфазное натяжение, т.е. удельная свободная межфазная энергия границы раздела sl . В допущении, что $\delta \ll D$ соотношение (2) переходит в обычную формулу Томсона

$$\frac{T_m}{T_m^{(\infty)}} = 1 - \frac{4v_s \sigma_{sl}}{\lambda_m^{(\infty)} r_0}, \quad (3)$$

вывод которой представлен в приложении к нашей работе [15].

Третья модель – модель нуклеации жидкости и роста («liquid nucleation and growth») – отвечает образованию жидкой оболочки на поверхности твердого ядра и последующему росту ее толщины по мере приближения температуры к T_m . Этой модели соответствует формула [26]

$$\frac{T_m}{T_m^{(\infty)}} = 1 - \frac{6v_s}{\lambda_m^{(\infty)} D} \left[\sigma_{sv} - \sigma_{lv} \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{1/2} \right]. \quad (4)$$

Как уже отмечалось выше, концепция поверхностного плавления объемного кристалла предполагает, что толщина жидкого слоя δ должна расти с ростом температуры. С этой точки зрения, третья модель представляется более адекватной. Вместе с тем, все приведенные выше формулы предсказывают линейную или близкую к линейной (при малых δ) зависимость температуры плавления наночастиц от их обратного радиуса (см. рис. 2 в обзоре [26]). Таким образом, по виду зависимости $T_m(r_0^{-1})$ затруднительно сделать обоснованное заключение о механизме плавления, т.е. о наличии или отсутствии поверхностного предплавления.

2.2. Молекулярно-динамическое исследование механизма плавления металлических наночастиц

В нашей работе [33] и в предыдущем сообщении [1] был сделан вывод, что эффект поверхностного плавления имеет место в кристаллических металлических наночастицах произвольного размера, хотя наблюдение этого эффекта в нанокластерах, содержащих лишь несколько сотен атомов как в прямых, так и в компьютерных экспериментах затруднительно. Во всяком случае, как эксперименты [22], так и наши МД эксперименты [1, 33] не подтверждают существования некоторого вполне определенного характерного радиуса наночастиц r_{0c} , ниже которого поверхностное плавление не имеет места. Таким образом, модель гомогенного плавления, предложенная в [4], не подтверждается ни экспериментом, ни нашими результатами атомистического моделирования.

Остается открытым вопрос о выборе между второй и третьей моделями, рассмотренными в предыдущем подпункте, т.е. между моделью жидкой оболочки и моделью зародышеобразования и роста жидкости. Как и следовало ожидать, в наших МД экспериментах [33] мы обнаружили, что последняя более адекватна плавлению металлических наночастиц. Вместе с тем, согласно нашим МД результатам, толщина расплавленного слоя δ монотонно растет с ростом температуры до тех пор, пока не будет достигнут некоторый критический радиус ядра частицы $r_c^{(cr)}$. После уменьшения радиуса ядра r_c до $r_c^{(cr)}$ наночастица плавится скачком, почти мгновенно при постоянной температуре, и именно эту температуру следует, очевидно, интерпретировать как ее температуру плавления T_m , соответствующая полному переходу ядра в жидкое состояние.

Для более убедительного доказательства такого сценария плавления металлических наночастиц мы использовали предложенный в [37] критерий плавления, позволяющий, на наш взгляд, различить два обсуждаемых механизма плавления при атомистическом моделировании. Этот критерий сводится к наличию или отсутствию устойчивой жидкой оболочки при достаточно длительном отжиге. В наших МД экспериментах наночастицы нагревались до температуры T_{an} (ниже T_m , но близкой к T_m), а затем релаксировали (отжигались) при $T = T_{an}$. (нижний индекс an происходит от слова annealing – отжиг). Температуру отжига T_{an} ступенчато повышали от одного МД эксперимента к другому.

Наиболее наглядные результаты могут быть получены для достаточно крупных наночастиц. Соответственно, на рис. 1 представлены зависимости $u(T)$ и $\chi(T)$ для наночастиц Au_{20113} ($r_0 = 4,3$ нм). Видно, что при $T_{an} \leq 1050$ К в процессе нагрева наночастиц $u(T)$ и $\chi(T)$ непрерывно изменялись, а кривые отжига (они окрашены) соответствовали флуктуирующим горизонтальным прямым линиям. Однако при несколько более высокой температуре $T = 1060$ К (интерпретируемой как температура плавления T_m) ядро достигало своего критического значения $r_c^{(cr)} = 3,8$ нм и плавилось очень быстро за время менее 1 нс. Интересно, что критическое значение $\delta^{(cr)} = r_0 - r_c^{(cr)} = 0,5$ нм толщины пленки жидкости δ , найденное нами для наночастиц Au размером 8,6 нм двумя разными методами, совпадает с толщиной пленки жидкости, наблюдавшейся экспериментально в кристаллитах свинца размером 50 нм [31].

Механизм плавления наночастиц свинца, отвечающий постепенному росту толщины жидкого слоя до достижения критического радиуса кристаллического ядра с последующим скачкообразным переходом в жидкое состояние был ранее предложен в работе [35], отталкиваясь от

результатов электронографического исследования плавления и затвердевания наночастиц свинца. Правда, в [35] эта модель была несколько умозрительной, т.е. не в полной мере доказанной экспериментально.

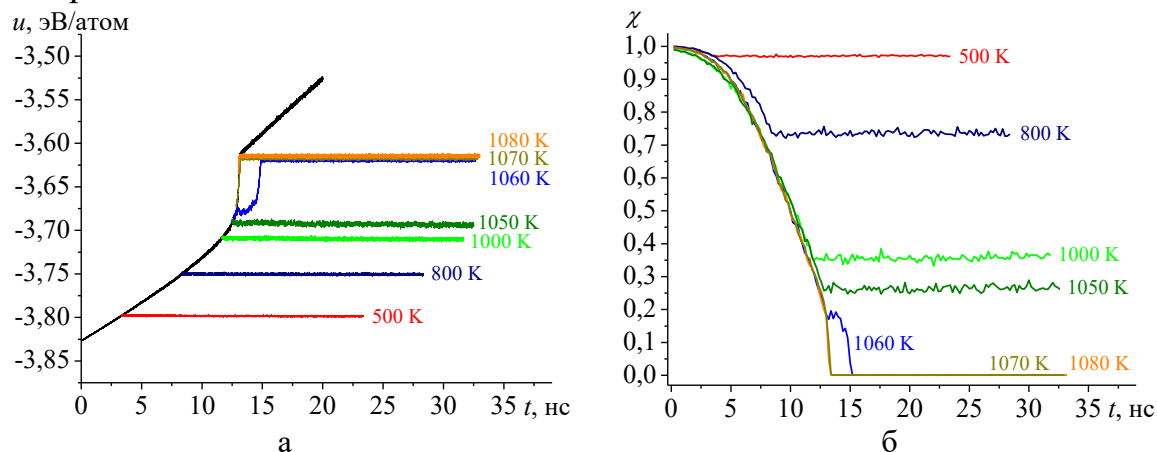


Рис. 1. Кинетические зависимости удельной потенциальной энергии u (а) и степени кристалличности χ (б) для наночастиц Au_{20113} , нагреваемых со скоростью 0,06 К/пс между последующими отжигами в течение 20 нс. Кривые нагрева представлены черными линиями, отжига – цветными. Температуры отжига указаны на рисунках.

Судя по нашим МД результатам, такой механизм плавления наночастиц, не сводящийся полностью к третьей термодинамической модели, характерен для наночастиц всех металлов. Обосновываемый нами механизм плавления не соответствует ни общепринятой концепции скачкообразного фазового перехода, ни концепции непрерывного перехода: этот механизм сочетает непрерывное плавление на начальной стадии процесса и скачкообразный фазовый переход после достижения критического радиуса кристаллического ядра.

3. Поверхностное плавление как один из механизмов спекания наночастиц

Коалесценция и спекание – важная составная часть спонтанных и индуцированных процессов в наносистемах. В работе [36] были представлены наши результаты МД моделирования коалесценции металлических наночастиц и спекания твердых наночастиц Au , Pd и Pt с использованием программы LAMMPS (см. ссылку в [1]) и метода погруженного атома (МПА). Позднее [25] закономерности и механизмы этих процессов были более детально исследованы на примере наночастиц Au . Особое внимание мы обратили на то, что применительно к наночастицам большинство авторов использует термины «коалесценция» и «спекание» как синонимы, тогда как по нашему мнению, следовало бы различать коалесценцию, отвечающую полному слиянию наночастиц, и спекание твердых наночастиц, при котором образуется некий агломерат из

двух и более исходных объектов.

Вместе с тем, в работе [36] было установлено, что в окрестности температуры плавления сценарий спекания твердых наночастиц переключается на сценарий коалесценции, т.е. их полного слияния. Такая ситуация реализуется не при температуре плавления наночастиц T_m , зависящей от их размера, а при некоторой более низкой характерной температуре $T_B \approx 0,9T_m$, которую можно интерпретировать как критическую температуру, отвечающую явлению бифуркации. Рассматриваемая бифуркация сводится к тому, что при той же самой фиксированной температуре в диапазоне от $T_B - 2$ К до $T_B + 2$ К дочерние наночастицы, содержащие одно и то же число атомов, могут демонстрировать либо жидкоподобное поведение (коалесценцию), либо спекание, не завершающееся их полным слиянием в сферическую дочернюю наночастицу. При температурах, более низких, чем температура плавления наночастиц T_m по крайней мере на 100 К, механизмы и закономерности спекания твердых наночастиц заметно отличаются от закономерностей и механизмов коалесценции наноклапел, которую можно рассматривать как гидродинамическое явление на наномасштабах (см. нашу работу [37]).

В работе [25] мы изучали закономерности и механизмы спекания металлических наночастиц на примере наночастиц золота при температурах, не менее чем на 100 К более низких по сравнению с их температурами плавления, зависящими от размера наночастиц. В работе [25] было показано, что при низких температурах, например при комнатной, спекание приводит к образованию контакта между сферическими наночастицами, в результате которого образуется гантелеобразный монокристалл с почти идеальной ГЦК-структурой во всем его объеме. (см. рис. 2 а, в). Как было показано в [25], возможно также образование нанокристалла, состоящего из двух зерен, различающихся своей ориентацией. Как видно из рис. 2б, при более высокой температуре (1000 К) в результате спекания образуются наночастицы, форма которых близка к сферической, но с наличием огранения. В соответствии с рис. 2г, данную наночастицу можно рассматривать как пятизеренный дефектный ГЦК нанокристалл, у которого в границах зерен присутствуют атомы с локальной ГПУ структурой и атомы с нераспознанной локальной структурой. Результаты, отвечающие рис. 2, были получены с использованием МПА. Аналогичные результаты были получены и с использованием потенциала сильной связи (ПСС) [38] (см. рис. 3). Различие между результатами, полученными с использованием МПА и ПСС, все же имеется, и мы обсудим его ниже.

Таким образом, сценарий спекания зависит от температуры, при

которой этот процесс происходит. Размерные зависимости температуры плавления наночастиц Au , полученные с использованием МПА и ПСС, представлены на рис. 4. Наночастицам Au , содержащим 10000 атомов, отвечает радиус $r_0 = 3,4$ нм ($D = 6,8$ нм, $D^{-1} = 0,15$ нм⁻¹), и оба силовых поля (МПА и ПСС) предсказывают близкие значения температуры плавления: 1100 К (МПА) и 1075 К (ПСС). Поскольку программа [39] не предполагает использования параллельных вычислений, на рис. 4 результатам, полученным с использованием ПСС, отвечает наибольшее значение диаметра наночастиц, равное 5 нм. Соответственно, значение $T_m = 1075$ К найдено путем экстраполяции. По той же причине, используя МПА, мы смогли реализовать длительный для МД экспериментов отжиг в течение 2 мкс (см. рис. 2), тогда как с использованием ПСС мы смогли осуществить релаксацию наночастиц лишь в течение лишь 2 нс.

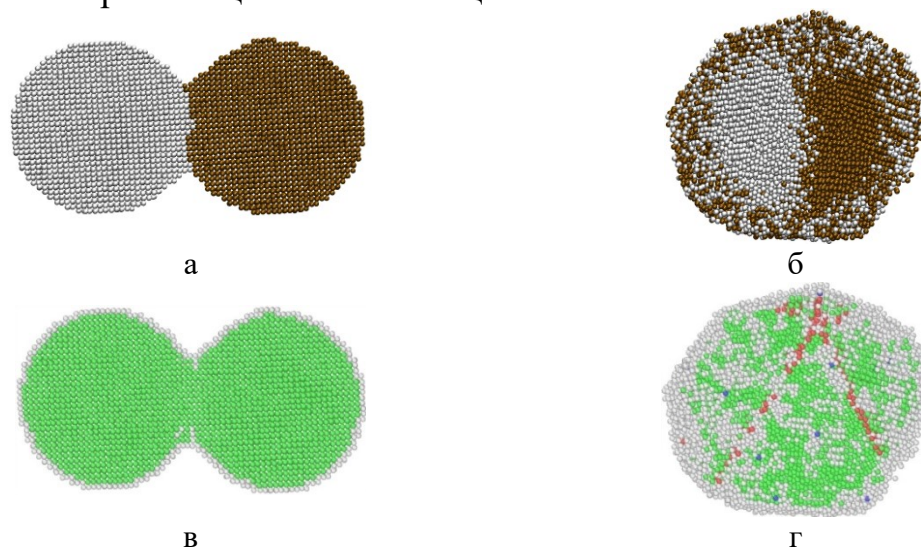


Рис. 2. Центральные сечения дочерних наночастиц, полученной в МД экспериментах путем спекания двух одинаковых твердых наночастиц Au той же ориентации [100], состоящих из 10000 атомов каждая, при 300 К (а) и при 1000 К (б) с последующим отжигом в течение 2 мкс при той же температуре. На вкладках (а, б) атомы, принадлежащие разным исходным наночастицам, окрашены в разные цвета (серый и темно-коричневый). Вкладки (в, г) демонстрирует CNA (Common Neighbor Analysis) результаты, полученные с использованием программы Ovito (ссылка приведена в работе [1]): зелеными сферами представлены атомы, отвечающие локальной ГЦК-структуре, ОЦК структуре отвечают синие сферы и ГПУ – красные. Серым цветом представлены атомы с неидентифицированной локальной структурой. Все изображения, представленные на данном рисунке, взяты из нашей работы [25].

Согласно рис. 2 а, в и 3 а, в, при низких температурах, порядка комнатной, поверхностное плавление либо совсем не проявляется при спекании, либо проявляется, но незначительно. Действительно, на рис. 2 в нераспознанные программой Ovito атомы относятся почти исключительно к наружному монослою, в котором атомы не окружены полностью заполненными координационными сферами. В [25] нами было показано,

что, судя по величине коэффициента самодиффузии, при комнатной температуре поверхностные слои в наночастицах Au не следует интерпретировать как жидкоподобные. Следует также отметить, что 2 мкс – достаточно большое для МД экспериментов время эволюции наносистемы, содержащей 20000 атомов. Однако форма и структура гантелеобразных монокристаллов после формирования контакта между сферическими наночастицами практически не менялись, что не удивительно, поскольку гантелеобразные нанокристаллы Au наблюдались и в прямых экспериментах (сканирующая электронная микроскопия атомного разрешения) на временах порядка секунды и даже часа после получения таких нанокристаллов методом спекания [41-43]. Разумеется, некоторая эволюция дочерних нанокристаллов имеет место [41], в частности, судя по рисункам в этой работе, – как следствие поверхностной диффузии, индуцированной капиллярностью (см. работу [44]), в направлении перешейка, соединяющего исходные наночастицы. При комнатной температуре такой процесс очень медленный, и он не может наблюдаться в МД экспериментах даже при использовании параллельных вычислений на суперкомпьютере или на графических процессорах.

В соответствии с рис. 3 в, МД конфигурация, полученная с применением ПСС и показанная на рис. 3 а, отвечает двухзеренному кристаллу с границей зерен в виде дислокации на границе между слегка разориентированными зернами. Возможность двух низкотемпературных сценариев спекания наночастиц – с образованием границы зерен и без границы зерен – отмечается также в экспериментальных работах [41-42].

При высоких температурах процесс спекания является более сложным и не сводится к единственному механизму. В [25] мы сделали вывод, что механизмы высокотемпературного спекания включают поверхностное плавление, в результате которого помимо диффузии имеют место перемещение элементарных объёмов содержащих несколько атомов (коллективный эффект). Рис. 2 б показывает, что при 1000 К в дочерней наночастице сохраняются кристаллическое ядро, отвечающие исходным наночастицам. Вместе с тем, толщина поверхностного разупорядоченного слоя существенно возросла по сравнению с исходными наночастицами. Заметная самодиффузия (перемешивание атомов) имеет место именно в этом поверхностном слое. Уже тот факт, что такая диффузия произошла за промежуток времени 2 мкс свидетельствует о жидкоподобном состоянии этого слоя. Очевидно, поверхностное плавление сочетается с эффектом поверхностной диффузией, индуцированной капиллярностью, который был рассмотрен в [44] применительно к смачиванию на наномасштабах.

Как уже отмечалось выше, рис. 2 г, отвечающий результатам, полученным с использованием МПА, демонстрирует пятизеренный

нанокристалл с заметной дефектностью. Что же касается рис. 3 г, демонстрирующего структуру дочерней наночастицы, полученной в МД экспериментах с применением ПСС, то на этом рисунке признаки кристалличности полностью отсутствуют. Иными словами, при температуре 1000 К, примерно на 75 К более низкой, чем температура плавления исходных наночастиц *Au* (см. рис. 4), спекание отвечает коалесценции исходных наночастиц с полным разрушением их кристаллической структуры.

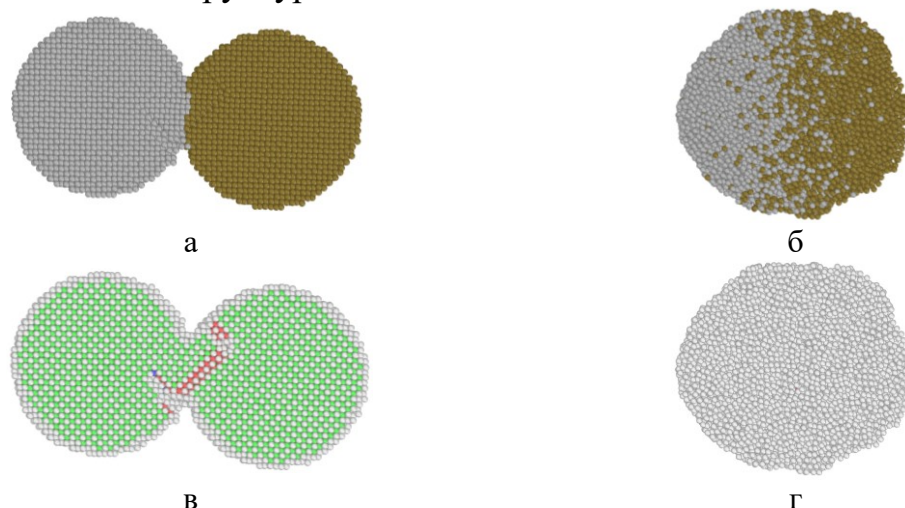


Рис. 3. Центральные сечения дочерних наночастиц, полученной в МД экспериментах с использованием ПСС и альтернативной компьютерной программы [43] путем спекания двух одинаковых твердых наночастиц *Au* той же ориентации [100], состоящих из 10000 атомов каждая, при 300 К (а) и 1000 К (б) с последующим отжигом в течение 2 нс при той же температуре. На вкладках (а, б) атомы, принадлежащие разным исходным наночастицам, окрашены в разные цвета. Вкладки (в, г) демонстрирует СНА результаты, полученные с использованием программы Ovito. Цвета поясняются в подписи к рис. 2.

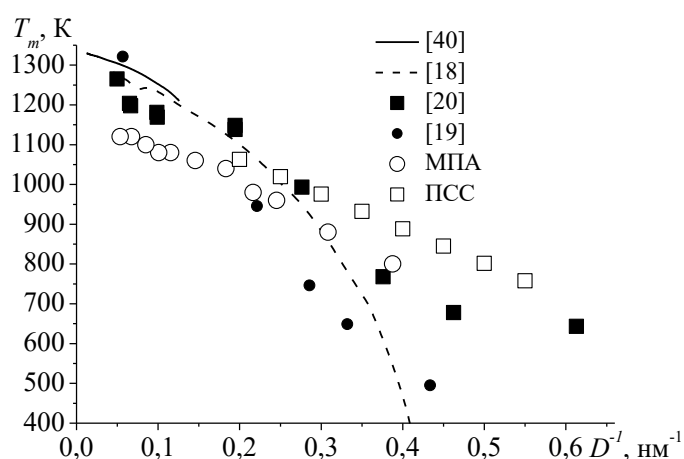


Рис. 4. Сравнение наших МД результатов по зависимости температуры плавления от обратного диаметра наночастиц *Au* с экспериментальными данными [18-20, 40].

В данной работе мы не будем детально обсуждать, почему спекание может приводить к плавлению при температуре, более низкой, чем T_m .

Очевидно, это определяется двумя факторами: бóльшим размером дочерней наночастицы и неравновесным характером конфигурации после релаксации в течение 2 нс. Действительно, дочерней наночастице, содержащей 20000 атомов будет отвечать $D = 12,9$ нм, т.е. $D^{-1} = 0,08$ нм⁻¹. Если на рис. 4 экстраполировать ПСС результаты к этому значению D^{-1} , то получим значение $T_m = 1200$ К, которое очень близко к макроскопическому значению температуры плавления Au . Что же касается второго фактора, то, очевидно, эффект плавления при соударении и спекании наночастиц аналогичен эффекту плавления при соударении частицы со стенкой [45].

В заключение данного раздела мы сформулируем гипотезу о взаимосвязи между температурой Таммана и поверхностным плавлением. Понятие температуры Таммана и распространение этого понятия на наномасштабы рассматривались в нашей работе [46]. Обычно температура Таммана $T_T^{(\infty)}$ вводится для макроскопической фазы и определяется соотношением $T_T^{(\infty)} = 0,5T_m^{(\infty)}$ через температуру плавления объемной фазы $T_m^{(\infty)}$. Основная интерпретация температуры Таммана: это температура, при которой начинается спекание макро- или микрочастиц, хотя в [46] отмечаются и другие интерпретации. Однако спекание имеет место и при температурах, меньших, чем температура Таммана, хотя при низких температурах процесс припекания будет медленным, а степень агломерации более низкой. В [46] была выдвинута вполне резонная, на наш взгляд, идея, что для наночастиц температуру Таммана T_T следует определить не через $T_m^{(\infty)}$, а через температуру плавления самого малого объекта T_m , т.е. как $0,5T_m$. В МД экспериментах на наночастицах Au , осуществленных с помощью LAMMPS с использованием МПА [25], 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 имеющих кристаллическую структуру, то как не имеющие кристаллической упорядоченности.

В данной работе мы выдвигаем гипотезу о том, что именно переопределенная температура Таммана T_T отвечает началу поверхностного плавления наночастиц и, соответственно, – началу перехода сценария спекания с формированием гантелеобразного монокристалла или нанокристалла, состоящего из нескольких зерен, к сценарию, отвечающему полному слиянию (коалесценции) спекаемых наночастиц. При этом, поверхностное плавление в исходных наночастицах выступает в качестве одного из механизмов процесса высокотемпературного спекания. Одним из подтверждений этой гипотезы

является начало спада степени кристалличности именно при температуре $T = T_r$. Для наночастиц *Ag*, состоящих из 20113 атомов, резкое падение степени кристалличности χ начинается при 500-600 К (см. рис. 4 в работе [1]), что примерно соответствует половине температуры плавления наночастиц данного размера.

4. Заключение

Основной вывод, связанный с выяснением закономерностей и механизмов плавления наночастиц с использованием результатов МД экспериментов, сводится к тому, что из трёх общепринятых термодинамических моделей плавления наиболее адекватна модель нуклеации и роста жидкого слоя. Однако результаты наших МД экспериментов свидетельствуют о том, что и эта модель не в полной мере соответствует механизму плавления металлических наночастиц. Более адекватна модель, отвечающая сочетанию непрерывного плавления с его последующим скачкообразным завершением, т.е. нуклеацией и ростом жидкоподобного поверхностного слоя до достижения некоторого критического радиуса кристаллического ядра частицы с его последующим быстрым (за доли нс) плавлением при температуре, интерпретируемой как температура плавления наночастицы T_m . Применительно к наночастицам *Pb*, такой механизм был предложен ранее в работе [35] на основе электронографических исследований тех же авторов. Вместе с тем, нельзя считать, что в этих экспериментах такой механизм был в полной мере доказан. Мы полагаем, что этот механизм реализуется при плавлении наночастиц всех металлов. Во всяком случае, он подтверждается результатами наших МД экспериментов на наночастицах *Au*, *Ag*, *Cu*, *Pb* и *Ni*, хотя в данном сообщении приводятся результаты, подтверждающие данный механизм на примере наночастиц *Ag*.

Еще один важный результат, связанный с выяснением закономерностей плавления наночастиц и уже отмеченный в сообщении [1], сводится к тому, что наши МД эксперименты не подтверждают существования критического (характерного) радиуса наночастиц, ниже которого эффект поверхностного плавления полностью отсутствует. Если принять сделанный вывод, то модель гомогенного плавления без поверхностного жидкоподобного слоя даже в принципе нереализуема.

Вместе с тем, следует отметить, что наши результаты были получены на наночастицах ГЦК металлов. Соответственно, на данный момент не следует проявлять излишнюю категоричность и утверждать, что модель гомогенного плавления не выполняется для наночастиц всех других металлов и неметаллических материалов. Хотелось бы также подчеркнуть,

что с теоретической точки зрения подход, развитый, в частности в [47], представляется интересным и вполне логичным. Соответственно, категоричное отрицание возможности реализации гомогенного механизма плавления наночастиц представляется преждевременным.

В нашей работе [25] мы уже отмечали, что спекание наночастиц при высоких температурах нельзя свести к единственному механизму: определенную роль играют поверхностное плавление, поверхностная и объемная диффузия, деформация в зоне контакта и коллективные эффекты, связанные с перемещениями не отдельных атомов, а групп атомов. В данной работе выдвинута и обоснована гипотеза о том, что введенная нами ранее переопределенная температура Таммана $T_T = 0,5T_m$ [46] отвечает переходу сценария спекания металлических наночастиц, завершающегося формированием гантелеобразного нанокристалла, к связанному с поверхностным плавлением сценарию, отвечающему коалесценции твердых наночастиц, которая завершается формированием дефектного сферического нанокристалла или аморфной наночастицы.

Исследования выполнены в ТвГУ при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 23-22-00414, <https://rscf.ru/project/23-22-00414/>).

Библиографический список:

1. **Самсонов В.М.** Поверхностное плавление в наночастицах и наносистемах. 1. Закономерности и механизмы поверхностного плавления макроскопических фаз и наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2023. – Вып. 15. – С. 554-570. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.554.
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. **Петров, Ю.И.** Физика малых частиц / Ю.И. Петров – М.: Наука, 1982. – 359 с.
4. **Pawlow, P.** Über die abhängigkeit des schmelzpunktes von der oberflächenenergie eines festen körpers (zusatz) / P. Pawlow // Zeitschrift Für Physikalische Chemie. – 1909. – V. 65u. – I. 1. – P. 545-548. DOI: 10.1515/zpch-1909-6532.
5. **Самсонов, В.М.** Сравнительное молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации нанокластеров никеля и золота / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, О.В. Шакуло, С.А. Васильев // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – Вып. 4. – С. 641-647.
6. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое исследование размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, А.Г. Бембель и др. // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – Вып. 12. – С. 2289-2292.
7. **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. – Вып. 4. – С. 448-451. DOI: 10.1134/S2304487X13040160.
8. **Самсонов, В.М.** Комплексное применение атомистического и термодинамического моделирования к исследованию размерной зависимости температуры плавления металлических наночастиц / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, С.А. Васильев и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 411-421. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.411.
9. **Самсонов, В.М.** О размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, С.А. Васильев и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – № 5. – С. 547-550. DOI: 10.7868/s0367676516050161.
10. **Самсонов, В.М.** О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин и др. // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики.

- 2016. – Т. 103. – Вып. 2. – С. 100-105. DOI: 10.7868/s0370274x16020041
11. **Samsonov, V.M.** Molecular dynamics simulation of melting and freezing of gold nanoclusters / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, S.A. Vasilyev // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. – 2013. – V. 2. – I. 2. – Art. № 02PCN11. – 3 p.
12. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер и др. // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – Вып. 3. – С. 530-536.
13. **Самсонов, В.М.** О структурных переходах в наночастицах / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. – Т. 74. – Вып. 5. – С. 707-710.
14. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов и др. // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 111. – Вып. 1. – С. 15-22.
15. **Samsonov, V.M.** Melting temperature and binding energy of metal nanoparticles: size dependences, interrelation between them, and some correlations with structural stability of nanoclusters / V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, K.K. Nebyvalova et al. // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – V. 22. – I. 8. – Art. № 247. – 15 p. DOI: 10.1007/s11051-020-04923-6.
16. **Qi Y.** Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Çağın, W.L. Johnson et al. // The Journal of Chemical Physics. – 2001. – V. 115. – I. 1. – P. 385-394. DOI: 10.1063/1.1373664.
17. **Song, P.** Experimental and numerical study of nanoparticles for potential energy applications / P. Song // A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy. – London: University of London, 2010. – 320 p.
18. **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.
19. **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.
20. **Dick, K.** Size-dependent melting of silica-encapsulated gold nanoparticles / K. Dick, T. Dhanasekaran, Zh. Zhang et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – V. 124. – I. 10. – P. 2312-2317. DOI: 10.1021/ja017281a.
21. **Duan, H.** Influence of size on melting thermodynamics of nanoparticles: mechanism, factors, range, and degree / H. Duan, Y. Xue, Z. Cui et al. // Particle & Particle Systems Characterization. – 2018. – V. 35. – I. 8. – Art. № 1800156. – 6 p. DOI: 10.1002/ppsc.201800156.
22. **Foster, D.M.** Atomic-resolution imaging of surface and core melting in individual size-selected Au nanoclusters on carbon / D.M. Foster, T. Pavloudis, J. Kioseoglou et al. // Nature Communications. – 2019. – V. 10. – Art. № 2583. – 8 p. DOI: 10.1038/s41467-019-10713-z.
23. **Delgado-Callico, L.** A universal signature in the melting of metallic nanoparticles / L. Delgado-Callico, K. Rossi, R. Pinto-Miles et al. // Nanoscale. – 2021. – V. 13. – I. 2. – P. 1172-1180. DOI: 10.1039/d0nr06850k.
24. **Zeni, C.** Data-driven simulation and characterisation of gold nanoparticle melting / C. Zeni, K. Rossi, T. Pavloudis et al. // Nature Communications. – 2021. – V. 12. – Art. № 6056. – 8 p. DOI: 10.1038/s41467-021-26199-7.
25. **Samsonov, V.M.** When mechanisms of coalescence and sintering at the nanoscale fundamentally differ: Molecular dynamics study / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, V.V. Puytov et al. // The Journal of Chemical Physics. – 2022. – V. 156. – I. 21. – Art. № 214302. – 52 p. DOI: 10.1063/5.0075748.
26. **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.
27. **Suliz, K.V.** Control of cluster coalescence during formation of bimetallic nanoparticles and nanoalloys obtained via electric explosion of two wires / K.V. Suliz, A.Yu. Kolosov, V.S. Myasnichenko et al. // Advanced Powder Technology. – 2022. – V. 33. – I. 3. – Art. № 103518. – 15 p. DOI: 10.1016/j.apt.2022.103518.
28. **Sdobnyakov, N.** Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles / N. Sdobnyakov, A. Khort, V. Myasnichenko et al. // Computational Materials Science. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936. – 12 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109936.
29. **Dai, Y.** The physical chemistry and materials science behind sinter-resistant catalysts / Y. Dai, P. Lu, Z. Cao et al. // Chemical Society Reviews. – 2018. – V. 47. – I. 12. – P. 4314-4331. DOI: 10.1039/c7cs00650k.
30. **Андриевский, Р.А.** Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и перспективы / Р.А. Андриевский. – М.: Бином, 2012. – 255 с.
31. **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.
32. **Wronski, C.R.W.** The size dependence of the melting point of small particles of tin / C.R.W. Wronski //

- British Journal of Applied Physics. – 1967. – V. 18. – № 12. – P. 1731-1737. DOI: 10.1088/0508-3443/18/12/308.
33. **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.
34. **Liang, T.** Size-dependent melting modes and behaviors of Ag nanoparticles: a molecular dynamics study / T. Liang, D. Zhou, Z. Wu, P. Shi // Nanotechnology. – 2017. – V. 28. – I. 48. – Art. № 485704. – 19 p. DOI: 10.1088/1361-6528/aa92ac.
35. **Kofman, R.** A. Melting of clusters approaching 0D / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereah et al. // The European Physical Journal D. – 1999. – V. 9. – I. 1. – P. 441-444. DOI: 10.1007/s100530050475.
36. **Пуйтов, В.В.** Закономерности и механизмы коалесценции наночастиц и спекания металлических наночастиц: молекулярно-динамическое моделирование / В.В. Пуйтов, А.А. Романов, И.В. Талызин и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – № 4. – С. 686-693.
37. **Самсонов, В.М.** О механизмах коалесценции наночастиц и спекания твердых наночастиц / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, и др. // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82. – Вып. 5. – С. 618-629. DOI: 10.31857/s0023291220050158.
38. **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.
39. **Свидетельство № 2013610101 Российская Федерация.** Компьютерная программа для молекулярно-динамического моделирования нанокластеров: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, М.Ю. Пушкар; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный университет». – № 2013610101; заявл. 08.11.2012; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 09.01.2013. – 1 с.
40. **Sambles, J.R.** An electron microscope study of evaporating gold particles: Kelvin equation for liquid gold and the lowering of melting point of solid gold particles / J.R. Sambles // Proceedings of The Royal Society A. – 1971. – V. 324. – I. 1558. – P. 339-351. DOI: 10.1098/rspa.1971.0143.
41. **Yuk, J.M.** In situ atomic imaging of coalescence of Au nanoparticles on graphene: rotation and grain boundary migration / J.M. Yuk, M. Jeong, S.Y. Kim et al. // Chemical Communications. – 2013. – V. 49. – I. 98. – P. 11479-11481. DOI: 10.1039/c3cc46545d.
42. **Surrey, A.** Quantitative measurement of the surface self-diffusion on Au nanoparticles by aberration-corrected transmission electron microscopy / A. Surrey, D. Pohl, L. Schultz et al. // Nano Letters. – 2012. – V. 12. – I. 12. – P. 6071-6077. DOI: 10.1021/nl302280x.
43. **Алымов, М.И.** Коагуляция наночастиц золота в тонких аморфных пленках при облучении пучком быстрых электронов / М.И. Алымов, А.А. Тимофеев, А.Г. Гнедовец // Российские нанотехнологии. – 2013. – Т. 8. – № 11-12. – С. 40-47.
44. **Samsonov, V.M.** Solid-state wetting at the nanoscale: molecular dynamics and surface diffusion approach / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, I.V. Popov et al. // Surface Innovations. – 2017. – V. 5. – I. 3. – P. 161-169. DOI: 10.1680/jsuin.17.00015.
45. **Болеста А.В.** Плавление на контакте при соударении кластера никеля с жесткой стенкой / А.В. Болеста, И.Ф. Головнев, В.М. Фомин // Физическая мезомеханика – 2001. – Т. 4. – № 1. – С. 5-10.
46. **Самсонов, В.М.** О проблеме применения концепции температуры Таммана к наноразмерным объектам: к 160-летию Густава Таммана / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, В.В. Пуйтов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 503-512. DOI:10.26456/pcascnn/2021.13.503.
47. **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.

References:

1. Samsonov V.M., Vasiliev S.A., Talyzin I.V. et al. Poverkhnostnoe plavlenie v nanochastitsakh i nanosistemakh. 1. Zakonomernosti i mekhanizmy poverkhnostnogo plavleniya makroskopicheskikh faz i nanochastits [Surface melting in nanoparticles and nanosystems. 1. Regularities and mechanisms of surface melting of macroscopic phases and nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 554-570. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.554. (In Russian).
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. Petrov Yu.I. *Fizika malykh chastits* [Physics of small particles], Moscow, Nauka Publ., 1982, 359 p. (In Russian).
4. Pawlow P. Über die abhängigkeit des schmelzpunktes von der oberflächenenergie eines festen körpers (Zusatz), *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 1909, vol. 65u, issue 1, pp. 545-548. DOI: 10.1515/zpch-1909-6532.
5. 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.
6. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Bembel A.G. et al. Molecular dynamics investigation of the size dependence of the heat of melting of metal nanoclusters, *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, issue 12, pp. 2369-2373. DOI: 10.1134/s1063783414120270.
7. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bembel A.G. et al. Kompleksnyy podkhod k komp'yuternomu modelirovaniyu plavleniya i kristallizatsii nanoklasterov zolota [A complex approach to computer simulation of melting and crystallization of gold nanoclusters], *Vestnik natsional'nogo issledovatel'skogo yadernogo universiteta «MIFI»* [Bulletin of the National Research Nuclear University «MIFI»], 2013, vol. 2, issue 4, pp. 448-451. DOI: 10.1134/S2304487X13040160. (In Russian).
8. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A. et al. Kompleksnoe primeneniye atomisticheskogo i termodinamicheskogo modelirovaniya k issledovaniyu razmernoj zavisimosti temperatury plavleniya metallicheskikh nanochastits [Combined application of atomistic and thermodynamic simulations to investigation of size dependence of the melting temperature of metal nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2017, issue 9, pp. 411-421. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.411.
9. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Y., Vasilyev S.A. et al. On the size dependence of the heats of melting of metal nanoclusters, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2016, vol. 80, issue 5, pp. 494-496. DOI: 10.3103/s1062873816050166.
10. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Talyzin I.V. et al. On reasons for the hysteresis of melting and crystallization of nanoparticles, *JETP Letters*, 2016, vol. 103, issue 2, pp. 94-99. DOI: 10.1134/S0021364016020119.
11. Samsonov V.M., Bembel A.G., Vasilyev S.A. Molecular dynamics simulation of melting and freezing of gold nanoclusters, *Proceedings of the international conference nanomaterials: applications and properties*, 2013, vol. 2, issue 2, art. no. 02PCN11, 3 p.
12. 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.
13. Samsonov V.M., Kharechkin S.S., Gafner S.L. et al. On structural transitions in nanoparticles, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2010, vol. 74, issue 5, pp. 673-676. DOI: 10.3103/s1062873810050254.
14. Sdobnyakov N.Y., Komarov P.V., Sokolov D.N. et al. Study of the thermodynamic characteristics of gold nanoclusters using a Gupta many-body potential, *The Physics of Metals and Metallography*, 2011, vol. 111, issue 1, pp. 13-20. DOI: 10.1134/s0031918x11010121.
15. 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.
16. Qi Y., Çağın T., Johnson W.L. et al. 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.
17. Song P. *Experimental and numerical study of nanoparticles for potential energy applications*, A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy, London, University of London, 2010, 320 p.
18. Buffat Ph., Borel J.P. Size effect on the melting temperature of gold particles, *Physical Review A*, 1976, vol. 13, issue 6, pp. 2287-2298. DOI: 10.1103/PhysRevA.13.2287.
19. 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.
20. Dick K., Dhanasekaran T., Zhang Zh. et al. 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.
21. Duan H., Xue Y., Cui Z. et al. Influence of size on melting thermodynamics of nanoparticles: mechanism, factors, range, and degree, *Particle & Particle Systems Characterization*, 2018, vol. 35, issue 8, art. no. 1800156, 8 p. DOI: 10.1002/ppsc.201800156.
22. Foster D.M., Pavludis T., Kioseoglou J. et al. 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.
23. Delgado-Callico L., Rossi K., Pinto-Miles R. et al. A universal signature in the melting of metallic nanoparticles, *Nanoscale*, 2021, vol. 13, issue 2, pp. 1172-1180. DOI: 10.1039/d0nr06850k.
24. Zeni C., Rossi K.; Pavloudis T. et al. Data-driven simulation and characterisation of gold nanoparticle melting, *Nature Communications*, 2021, vol. 12, art. no. 6056, 8 p. DOI: 10.1038/s41467-021-26199-7.
25. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puytov V.V. et al. When mechanisms of coalescence and sintering at the nanoscale fundamentally differ: Molecular dynamics study, *The Journal of Chemical Physics*, 2022, vol. 156, issue 21, art.no. 214302, 52 p. DOI: 10.1063/5.0075748.
26. 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.
27. Suliz K.V., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S., et al. Control of cluster coalescence during formation of bimetallic nanoparticles and nanoalloys obtained via electric explosion of two wires, *Advanced Powder Technology*, 2022, vol. 33, issue 3, art. no. 103518, 15 p. DOI: 10.1016/j.apt.2022.103518.
28. Sdobnyakov N., Khort A., Myasnichenko V. et al. Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles, *Computational Materials Science*, 2020, vol. 184, – art. no. 109936, 12 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2020.109936.
29. Dai Y., Lu P., Cao Z. et al. The physical chemistry and materials science behind sinter-resistant catalysts *Chemical Society Reviews*, 2018, vol. 47, issue 12, pp. 4314-4331. DOI: 10.1039/c7cs00650k.
30. Andriyevskiy R.A. *Osnovy nanostrukturnogo materialovedeniya. Vozможности i perspektivy* [Fundamentals of nanostructural materials science. Opportunities and prospects], Moscow, Binom Publ., 2012, 255 p. (In Russian).
31. 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.
32. Wronski C.R.W. The size dependence of the melting point of small particles of tin, *British Journal of Applied Physics*, 1967, vol. 18, no. 12, pp. 1731-1737. DOI: 10.1088/0508-3443/18/12/308.
33. 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. DOI: 10.1007/s11051-023-05743-0.
34. Liang T., Zhou D., Wu Z., Shi P. Size-dependent melting modes and behaviors of Ag nanoparticles: a molecular dynamics study, *Nanotechnology*, 2017, vol. 28, issue 48, art. no. 485704, 19 p. DOI: 10.1088/1361-6528/aa92ac.
35. 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.
36. Puytov V.V., Romanov A.A., Talyzin I.V., Samsonov V.M. Features and mechanisms of coalescence of nanodroplets and sintering of metal nanoparticles: molecular dynamics simulation, *Russian Chemical Bulletin*, 2022, vol. 71, issue 4, pp. 686-693. DOI: 10.1007/s11172-022-3466-6.
37. 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.
38. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
39. Samsonov V.M., Bembel A.G., Pushkar M.Yu. *Komp'yuternaya programma dlya molekulyarnodinamicheskogo modelirovaniya nanoklasterov* [Computer program for molecular dynamics simulation of nanoclusters]. Certificate RF, no. 2013610101, 2013. (In Russian).
40. Sambles J.R. An electron microscope study of evaporating gold particles: Kelvin equation for liquid gold and the lowering of melting point of solid gold particles, *Proceedings of The Royal Society A*, 1971, vol. 324, issue 1558, pp. 339-351. DOI: 10.1098/rspa.1971.0143.
41. Yuk J.M., Jeong M., Kim S.Y. et al. In situ atomic imaging of coalescence of Au nanoparticles on graphene: rotation and grain boundary migration, *Chemical Communications*, 2013, vol. 49, issue 98, pp. 11479-11481. DOI: 10.1039/c3cc46545d.
42. Surrey A., Pohl D., Schultz L. et al. quantitative measurement of the surface self-diffusion on Au nanoparticles by aberration-corrected transmission electron microscopy, *Nano Letters*, 2012, vol. 12, issue 12, pp. 6071-6077. DOI: 10.1021/nl302280x.
43. Alymov M.I., Timofeev A.A., Gnedovets A.G. Coagulation of gold nanoparticles in thin amorphous films under irradiation with a fast electron beam, *Nanotechnologies in Russia*, 2013, vol. 8, issue 11-12, pp. 727-736. DOI: 10.1134/s1995078013060037.
44. Samsonov V.M., Bembel A.G., Popov I.V. et al. Solid-state wetting at the nanoscale: molecular dynamics

and surface diffusion approach, *Surface Innovations*, 2017, vol. 5, issue 3, pp. 161-169. DOI: 10.1680/jsuin.17.00015.

45. Bolesta A.V., Golovnev I.F., Fomin V.M. Plavleniye na kontakte pri soudarenii klastera nikelya s zhestkoy stenкой [Melting at a contact upon collision of a nickel cluster with a rigid wall], *Fizicheskaya mezomekhanika* [*Physical Mesomechanics*], 2001, vol. 4, issue 1, pp. 5-10. (In Russian).

46. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puitov V.V., Vasilyev S.A. O probleme primeneniya kontseptsii temperatury Tammana k nanorazmernym ob'ektam: k 160-letiyu Gustava Tammana [To the problem of applicability of the Tamman temperature concept to nanosized objects: to the 160th anniversary of Gustav Tamman], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [*Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*], 2021, issue 13, pp. 503-512. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.503.

47. 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.

Original paper

SURFACE MELTING IN NANOPARTICLES AND NANOSYSTEMS.

2. SCIENTIFIC AND NANOTECHNOLOGICAL ASPECTS OF THE ROLE OF SURFACE MELTING IN NANOPARTICLES AND NANOSYSTEMS

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.571

Abstract: Taking into account results of our molecular dynamics experiments, we have concluded that of the three commonly considered alternative models of nanoparticle melting (homogeneous melting, liquid shell, nucleation of liquid and growth), the latter is the most adequate. At the same time, a more adequate model corresponds to a combination of continuous melting at the initial stage of the process with its subsequent abrupt completion. In other words, nucleation and growth of a liquid-like surface layer occur until a certain critical radius of the crystalline core of the particle is reached, and then melting is completed very quickly, almost abruptly (in fractions of a nanosecond) at a temperature interpreted as the nanoparticle melting temperature T_m . Then, the role of surface melting in nanoparticle sintering is discussed. According to our results, the sintering of metal nanoparticles at high temperatures cannot be reduced to a single mechanism: a certain role play surface melting, surface and bulk diffusion, deformation in the contact zone, and collective effects associated with the displacements of groups (clusters) of atoms rather than of individual atoms. We also have put forward and substantiated the hypothesis that the previously introduced redetermined Tamman temperature $T_T=0,5T_m$ corresponds to the switching of the scenario of sintering of metal nanoparticles from formation of a dumbbell-shaped nanocrystal at low temperatures to the scenario corresponding to coalescence of solid nanoparticles resulting in the formation of a defective nanocrystal of a shape close to spherical.

Keywords: surface melting, metal nanoparticles, melting mechanisms, coalescence and sintering, molecular dynamics, thermodynamics.

Самсонов Владимир Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики 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»

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»

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

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

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

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

Поступила в редакцию/received: 02.09.2023; после рецензирования/revised: 10.10.2023; принята/accepted: 15.10.2023.