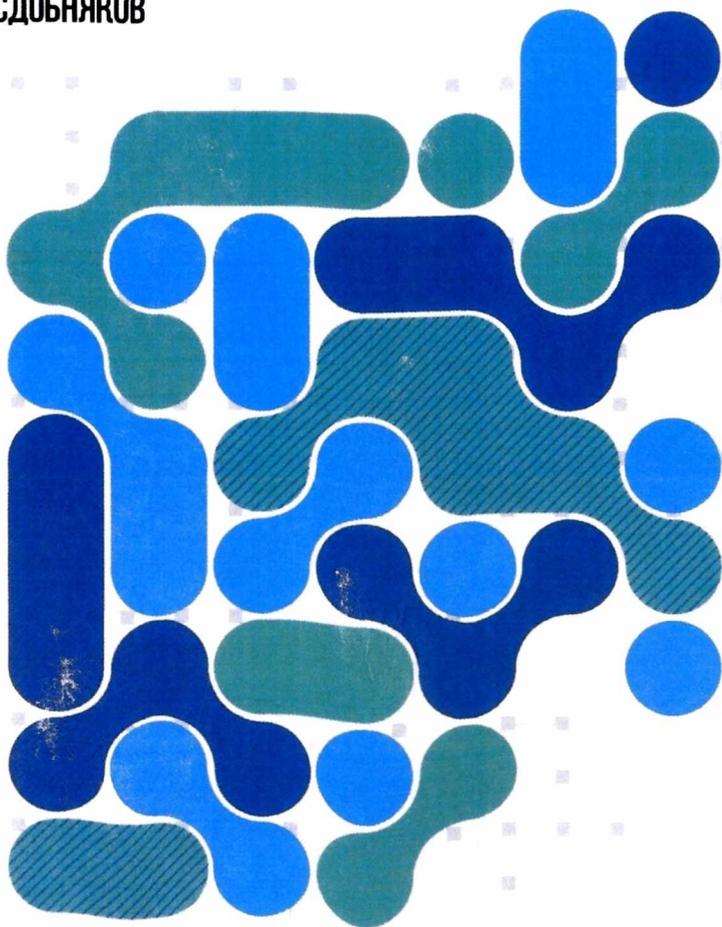


# МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМАХ

Н. Ю. СДОБНЯКОВ



УЧЕБНИК ДЛЯ ВУЗОВ

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

**Н.Ю. СДОБНЯКОВ**

**МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
В ОДНОКОМПОНЕНТНЫХ И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСИСТЕМАХ**

Учебник



УДК 539.23(075.8)

ББК В353.2-4я73-1

C27

**Сдобняков Н.Ю.**

**C27 Моделирование структурных превращений в однокомпонентных и многокомпонентных металлических наносистемах: учебник. 2025. – 408 с.**

**Рецензенты:**

Ларин С.В. – заместитель директора по научной работе Филиала Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Института высокомолекулярных соединений, к.ф.-м.н.

Комаров П.В. – ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института элементарных соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, профессор кафедры общей физики Федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Тверской государственной университете», д.ф.-м.н., доцент

Учебник раскрывает сущность комплексного подхода, сочетающего применение атомистического и термодинамического моделирования, для изучения структурных превращений в металлических наносистемах и демонстрирует его реализацию при последовательном переходе от изучения однокомпонентных металлических наночастиц как объектов исследования к более сложным (бинарным и многокомпонентным металлическим наночастицам и наносплавам). Описанные результаты могут быть использованы в качестве предварительного этапа планирования лабораторных экспериментов по синтезу и изучению свойств металлических наночастиц. Учебник предназначен для студентов, аспирантов и преподавателей физических, химических и технологических факультетов вузов. Учебник может быть полезен научным сотрудникам, работающим в области моделирования процессов структурообразования в моно- и многокомпонентных наносистемах, а также представляет интерес для специалистов в области нанозлектроники и технологии синтеза наноконпозиционных материалов

Табл. 29. Ил. 115. Библиограф. 571 назв.

**Sdobnyakov N.Yu.**

**C27 Simulation of structural transformations in monocomponent and multicomponent metal nanosystems: a textbook, 2025. – 408 p.**

**Reviewers:**

Larin S.V. – Vice Director, Branch of Petersburg Nuclear Physics Institute named by B.P. Konstantinov of National Research Centre «Kurchatov Institute» – Institute of Macromolecular Compounds, Ph. D.

Komarov P.V. – Leading Researcher, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, Professor of the Department of General Physics, Tver State University, Dr. Sc., Associate professor

The textbook reveals the essence of an integrated approach that combines the use of atomistic and thermodynamic modeling to study structural transformations in metal nanosystems and demonstrates its implementation in a consistent transition from the study of single-component metal nanoparticles as objects of research to more complex ones (binary and multicomponent metal nanoparticles and nanoalloys). The described results can be used as a preliminary stage in planning laboratory experiments on the synthesis and study of the properties of metal nanoparticles. The textbook is intended for undergraduates, graduate students and teachers of physics, chemistry and technology faculties of universities. The textbook can be useful to researchers working in the field of modeling structure formation processes in mono- and multicomponent nanosystems, and is also of interest to specialists in the field of nanoelectronics and technology for the synthesis of nanocomposite materials

29 tables. 115 figures. 571 references.

Рекомендовано к изданию учебно-методическим советом (протокол № 2 от 19.02.2025) и научно-техническим советом (протокол № 1 от 17.01.2025) Тверского государственного университета.

Учебник опубликован при поддержке Минобрнауки РФ (проект № 0817-2023-0006)

УДК 539.23(075.8)

ББК В353.2-4я73-1

ISBN 978-5-7609-2019-5

DOI: 10.26456/sny.2025.408

Все права защищены. Никакая часть настоящего учебника не может быть воспроизведена или передана в какой бы то ни было форме и какими бы то ни было средствами, будь то электронные или механические, включая фотокопирование и запись на магнитный носитель, а также размещение в Интернете, если на то нет письменного разрешения владельца.

All rights reserved. No part of this textbook may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and recording on magnetic media, as well as posting on the Internet, without the written permission of the owner.



## Содержание

Введение	7
<b>Глава 1. Металлические наночастицы: получение, структура, применение и методы изучения</b>	21
1.1. Синтез и области применения однокомпонентных металлических наночастиц	21
1.2. Методы получения и области применения бинарных и многокомпонентных наносплавов	34
1.3. Экспериментальные методы изучения структуры и структурных превращений в металлических наночастицах	41
1.4. Подходы к классификации и теоретической интерпретации стабильности наночастиц и наноструктурированных материалов	46
1.5. Атомистическое моделирование однокомпонентных металлических наночастиц, бинарных и многокомпонентных наносплавов	51
1.6. Заключение	64
1.7. Вопросы для самостоятельного изучения и дискуссии	66
<b>Глава 2. Термодинамические подходы к прогнозированию свойств однокомпонентных металлических наночастиц и их стабильности/нестабильности</b>	68
2.1. Прогнозирование размерной зависимости поверхностной энергии металлических наночастиц	68
2.1.1. Размерная зависимость поверхностного натяжения в температурном диапазоне от температуры плавления до критической точки	68
2.1.2. Термодинамический подход к прогнозированию размерной зависимости удельной свободной поверхностной энергии малых кристаллов	78

2.1.3. Оценка коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения на основе результатов компьютерного моделирования наночастиц	86
2.1.4. Оценка коэффициента пропорциональности в формуле Русанова для поверхностного натяжения по кинетике испарения наночастиц и усадки вакансионных пор	91
2.2. Термодинамический подход к прогнозированию стабильности металлических наночастиц	100
2.2.1. Вывод и анализ условия механической стабильности наночастиц	100
2.2.2. Оценка влияния внешнего давления на стабильность наночастиц	112
2.2.3. Размер металлических наночастиц как фактор их стабильности	115
2.3. Термодинамическое прогнозирование закономерностей плавления и затвердевания металлических наночастиц	119
2.4. Выводы к главе 2	137
2.5. Вопросы для самостоятельного изучения и дискуссии	139
<b>Глава 3. Методы и подходы к атомистическому моделированию металлических наночастиц</b>	140
3.1. Проблема выбора силового поля	140
3.2. Алгоритмы и программы для молекулярно-динамического моделирования	147
3.3. Метод Монте-Карло	153
3.4. Нахождение термодинамических характеристик металлических наночастиц по результатам атомистического моделирования	163
3.5. Методы идентификации структуры и структурных превращений в наночастицах по результатам атомистического моделирования	174

3.6. Обоснование целесообразности комплексного подхода к атомистическому моделированию, сочетающему применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло	179
3.7. Выводы к главе 3	183
3.8. Вопросы для самостоятельного изучения и дискуссии	184
<b>Глава 4. Изучение размерных зависимостей термодинамических характеристик и закономерностей структурных превращений в однокомпонентных металлических наночастицах с использованием методов атомистического моделирования</b>	<b>186</b>
4.1. Размерные зависимости температур плавления и кристаллизации	186
4.2. Размерные зависимости теплот плавления и кристаллизации	205
4.3. Размерные зависимости энтропий плавления и кристаллизации	214
4.4. Закономерности структурной сегрегации в однокомпонентных металлических наночастицах	229
4.5. Выводы к главе 4	233
4.6. Вопросы для самостоятельного изучения и дискуссии	235
<b>Глава 5. Комплексный подход к атомистическому моделированию структурных превращений в бинарных и многокомпонентных металлических наночастицах</b>	<b>236</b>
5.1. Изучение закономерностей сегрегации в бинарных металлических наночастицах	236
5.1.1. Бинарные наносплавы с малым размерным несоответствием атомов компонентов	237
5.1.2. Сегрегация в бинарных наносплавах с большим размерным несоответствием атомов компонентов	240
5.1.3. О проблеме стабильности/нестабильности биметаллических наночастиц	247

5.2. Коалесценция и спекание как способ синтеза бинарных металлических наночастиц	256
5.2.1. Атомистическое моделирование	256
5.2.2. Сравнение результатов компьютерного моделирования с экспериментальными данными	268
5.3. Атомистическое моделирование тернарных наносплавов	282
5.3.1. Методологические аспекты моделирования многокомпонентных наночастиц на примере исследования тернарной наносистемы $Ti_6Al_4V$	282
5.3.2. Результаты атомистического моделирования структурных превращений в тернарном наносплаве $TiAlV$	287
5.4. Моделирование фазового перехода и структурных превращений в четырехкомпонентной наносистеме $Au - Cu - Pd - Pt$	294
5.5. Перспективы моделирования пятикомпонентных наночастиц, включая высокоэнтропийные наносплавы	302
5.6. Выводы к главе 5	312
5.7. Вопросы для самостоятельного изучения и дискуссии	316
<b>Основные выводы</b>	318
<b>Список публикаций, на основе которых подготовлено издание</b>	323
<b>Список цитируемой литературы</b>	342

## Введение

Наночастицы находят все более широкие области практического применения в качестве нанокатализаторов, сенсоров, элементов наноэлектроники и оптических систем, а также структурных единиц современных функциональных материалов. К настоящему времени большой интерес вызывают металлические наночастицы, поскольку в наноразмерном состоянии они демонстрируют свойства, не характерные для соответствующих объемных фаз. Это открывает новые возможности для их применения в различных областях нанотехнологий. Вместе с тем, для наноматериалов, особенно многокомпонентных, характерна большая вариативность свойств, связанная, в частности, с вариантностью их состава. По этой причине поиск новых наноматериалов на чисто эмпирической основе малопродуктивен. Кроме того, не только при разработке методов синтеза металлических наночастиц, но и при их дальнейшем применении необходимо учитывать как протекающие в них структурные превращения, в том числе термондуцированные, так и степень стабильности результирующей структуры по отношению к распаду или деградации свойств.

Таким образом, экспериментальные исследования наноматериалов необходимо дополнить теоретическими подходами к прогнозированию структурных превращений, а также компьютерным моделированием, включая атомистическое. Моделирование «из первых принципов» позволяет получить детальную информацию о структуре наночастиц, включая их электронную структуру, однако получаемые на его основе результаты относятся к нулевой абсолютной температуре. Соответственно, первопринципное моделирование не позволяет воспроизвести структурные превращения в наночастицах, существенно зависящих от температуры. Кроме того, моделирование «из первых принципов» может применяться только к наночастицам малого размера, содержащим до 1000 атомов, при

этом большинство работ ограничиваются размерным диапазоном до 100 атомов.

В то же время термодинамический подход применяется, как правило, в рамках равновесной термодинамики. В случае рассмотрения неравновесных систем его применение связано с серьезными трудностями. В термодинамике термин «стабильность» применяется лишь в достаточно узком смысле как синоним «устойчивости термодинамического равновесия». При этом, прогнозирование стабильности термодинамического равновесия отвечает одной из ключевых задач термодинамики. Вместе с тем, с уменьшением размера малых объектов результаты термодинамического прогнозирования становятся все менее достоверными. В свою очередь, атомистическое моделирование позволяет воспроизводить кинетику процессов в неравновесных системах в режиме реального времени и на уровне их атомной структуры, в том числе в нанокластерах, содержащих лишь несколько сотен атомов. Поскольку проблемы прогнозирования стабильности наносистем и практической стабилизации наночастиц также являются приоритетными в нанотехнологии, вполне естественно сделать вывод о том, что некоторые методы и подходы термодинамики целесообразно распространить на наносистемы, и решение этой проблемы отвечает одной из задач исследования, поставленных в данном издании. Соответственно, целесообразно развитие комплексного подхода к изучению структурных превращений в металлических наносистемах и прогнозированию стабильности наночастиц, что выходит за рамки термодинамического рассмотрения.

Комплексный подход, представляемый в данном издании, основан на применении двух альтернативных методов атомистического моделирования: молекулярной динамики и Монте-Карло, дополненных использованием термодинамики для прогнозирования термодинамических характеристик однокомпонентных металлических наночастиц, их размерных зависимостей и стабильности. Применение двух различных методов атомистического

моделирования, а также различных потенциалов межатомного взаимодействия (потенциала сильной связи и потенциалов метода погруженного атома) позволило повысить достоверность результатов моделирования.

Полученные к настоящему времени результаты и имеющиеся в литературе концепции, связанные с нанотермодинамикой, в том числе с применением метода поверхностных избытков Гиббса к наноразмерным объектам [1, 2] являются не вполне апробированными. Вместе с тем, далеко не все проявления стабильности наночастиц сводятся к стабильности термодинамического равновесия. Кроме того, несмотря на ряд интересных, полученных к настоящему времени результатов в области термодинамики наносистем, возможности феноменологической термодинамики являются все же сильно ограниченными. В связи с этим автор исходил из целесообразности развития комплексного подхода, сочетающего применение термодинамики и атомистического моделирования к прогнозированию свойств металлических наночастиц, включая их стабильность.

Необходимость развития и применения методов моделирования наносистем обуславливается еще и тем, что, несмотря на прогресс экспериментальных методов исследования, эксперименты на наночастицах в ряде случаев затруднительны. В частности, возникают существенные трудности, связанные с варьированием параметров наносистем при экспериментальных исследованиях. В наибольшей степени это относится к бинарным и многокомпонентным наносплавам. Имеющиеся экспериментальные данные относятся, как правило, лишь к отдельным размерам и отдельным соотношениям компонентов таких систем. Соответственно, термодинамическое прогнозирование и атомистическое моделирование позволяют в значительной степени восполнить указанный пробел [3, 4]. В последние годы прослеживается идея перехода от атомистического моделирования однокомпонентных и бинарных металлических наночастиц к тернарным [5], четырехкомпонентным [6] и