НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ВЕСТНИК ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ, МЕХАНИКИ И ОПТИКИ
март–апрель 2025 Том 25 № 2 http://ntv.ifmo.ru/
SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL OF INFORMATION TECHNOLOGIES, MECHANICS AND OPTICS
March–April 2025 Vol. 25 No 2 http://ntv.ifmo.ru/en/
ISSN 2226-1494 (print) ISSN 2500-0373 (online)

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ
MATERIAL SCIENCE AND NANOTECHNOLOGIES

doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-2-229-235
УДК 532.6:546.22

Исследование термодинамических характеристик наночастиц золота в процессах плавления и кристаллизации с использованием метода молекулярной динамики

Дамдин Галсанович Цыдыпов[1]✉, Андрей Валерьевич Номоев[2], Баир Заятуевич Гармаев[3]

[1,2,3] Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, 670047, Российская Федерация

[1] damdinkatsydypov@gmail.com✉, https://orcid.org/0009-0005-5571-5075
[2] nomoevav@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-6201-6743
[3] bair.garmaev@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-6086-3658

Аннотация

Введение. Представлены результаты компьютерного моделирования процессов плавления и кристаллизации наночастиц золота сферической формы. Методом молекулярной динамики выполнен анализ термодинамических характеристик (температуры, теплоты, энтропии плавления и кристаллизации) наночастиц для различных скоростей нагрева и охлаждения. Такие исследование позволяют выбирать наиболее подходящие температурные диапазоны формирования нанокристаллических структур и предсказывать их размеры. Уменьшение размера наночастиц золота (менее 100 нм) приводит к значительному увеличению соотношения площади поверхности и объема частиц, в результате чего физические и химические характеристики материала существенно изменяются по сравнению с характеристиками этого же материала в объемной форме. Интерес к наночастицам золота обусловлен усиленной фотоэмиссией, высокими электро- и теплопроводностью, повышенной каталитической активностью поверхности. Наночастицы золота обладают сильным оптическим поглощением и рассеивающими свойствами в видимой области спектра вследствие поверхностных плазмонных колебаний свободных электронов. В известных из литературы исследованиях обнаружено, что с увеличением размера наночастиц гистерезис между температурой плавления и кристаллизации увеличивается, в то время как в теории макроскопические температуры плавления и кристаллизации должны быть одинаковыми. Новизна представленного в данной работе исследования состоит в выявлении ранее не наблюдаемой тенденции к сближению макроскопических температур, теплоты и энтропии плавления и кристаллизации при уменьшении скоростей нагрева и охлаждения. **Метод.** Для изучения термодинамических свойств наночастиц золота применен метод классической молекулярной динамики. Предметом моделирования выбраны наночастицы золота различных размеров сферической формы с гранецентрированной кубической решеткой. В процессе моделирования применялся межатомный потенциал, соответствующий методу «погруженного атома», который был разработан для золота с использованием улучшенной методологии «согласования сил». Моделировались нагрев и охлаждение наночастиц при скоростях изменения температуры 0,1 ТК/с, 1 ТК/с, 3 ТК/с. **Основные результаты.** Путем анализа взаимосвязи потенциальной энергии наночастиц золота и температуры выявлена зависимость температуры плавления и температуры кристаллизации наночастиц от их размера. Установлена связь между размером наночастиц, теплотой, энтропией плавления и кристаллизации при различных скоростях нагрева и охлаждения. Показано, что при уменьшении скоростей нагрева и охлаждения от 3 ТК/с до 0,1 ТК/с происходит «сближение» макроскопических значений температур плавления и кристаллизации (уменьшение разницы от 467 К до 158 К), макроскопических значений теплоты плавления и кристаллизации (от 4,24 кДж/моль до 0,67 кДж/моль), энтропии плавления и кристаллизации (от 1,99 Дж/(моль·К) до 0,16 Дж/(моль·К)). Сделано предположение, что это связано с уменьшением доли образующихся наноструктур, отличных от кубических гранецентрированных. **Обсуждение.** Предсказание температурных режимов плавления и кристаллизации наночастиц золота позволяет управлять фазовыми переходами при изготовлении нанокристаллов с заданными свойствами. Это явление может найти применение в микроэлектронике для формирования тонких пленок с высокой степенью однородности, в катализе для формирования наночастиц с нужными структурами и свойствами.

Ключевые слова

наночастица золота, температуры плавления и кристаллизации, теплота плавления и кристаллизации, энтропия плавления и кристаллизации, метод молекулярной динамики

© Цыдыпов Д.Г., Номоев А.В., Гармаев Б.З., 2025

Благодарности
Работа выполнена Институтом физического материаловедения СО РАН по проекту государственного задания (FWSF-2024-0013) «Разработка физических основ создания функциональных композитных наноструктур, материалов и построение моделей фазовых диаграмм многокомпонентных систем».

Ссылка для цитирования: Цыдыпов Д.Г., Номоев А.В., Гармаев Б.З. Исследование термодинамических характеристик наночастиц золота в процессах плавления и кристаллизации с использованием метода молекулярной динамики // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2025. Т. 25, № 2. С. 229–235. doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-2-229-235

Study of the thermodynamic characteristics of gold nanoparticles in the processes of melting and crystallization by the molecular dynamics method

Damdin G. Tsydypov[1]✉, Andrey V. Nomoev[2], Bair Z. Garmaev[3]

[1,2,3] Institute of Physical Material Science of the Siberian Branch of the RAS, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation

[1] damdinkatsydypov@gmail.com✉, https://orcid.org/0009-0005-5571-5075
[2] nomoevav@mail.ru, https://orcid.org/0009-0000-6201-6743
[3] bair.garmaev@gmail.com, https://orcid.org/0000-0001-6086-3658

Abstract
The article presents the results of computer modeling of melting and crystallization processes of spherical gold nanoparticles. The molecular dynamics method was used to analyze the thermodynamic characteristics (temperature, heat, entropy of melting, and crystallization) of nanoparticles for different heating and cooling rates. Such studies allow choosing the most suitable temperature ranges for the formation of nanocrystalline structures and predicting their sizes. Reducing the size of gold nanoparticles (less than 100 nm) leads to a significant increase in the ratio of the surface area to the volume of particles, as a result of which the physical and chemical characteristics of the material change significantly compared to materials of the same material in bulk form. Interest in gold nanoparticles is due to enhanced photoemission, high electrical and thermal conductivity, and increased catalytic activity of the surface. Gold nanoparticles have strong optical absorption and scattering properties in the visible region of the spectrum due to surface plasmon oscillations of free electrons. In the known studies from the literature, it was found that with an increase in the size of nanoparticles, the hysteresis between the melting and crystallization temperatures increases, while in theory the macroscopic melting and crystallization temperatures should be the same. The novelty of the study presented in this paper is to reveal a previously unobserved tendency for macroscopic temperatures, heat and entropy of melting and crystallization to converge with a decrease in the heating and cooling rates. The classical molecular dynamics method was used to study the thermodynamic properties of gold nanoparticles. The subject of modeling was gold nanoparticles of various sizes, spherical in shape with a face-centered cubic lattice. In the modeling process, the interatomic potential was used corresponding to the embedded atom method which was developed for gold, using an improved force matching methodology. Heating and cooling of nanoparticles were modeled at temperature change rates of 0.1 TK/s, 1 TK/s, 3 TK/s. By analyzing the relationship between the potential energy of gold nanoparticles and temperature, the dependences of the melting and crystallization temperatures of nanoparticles on their size were revealed. A relationship was established between the size of nanoparticles, heat, entropy of melting and crystallization at different heating and cooling rates. It was shown that with a decrease in the heating and cooling rates from 3 TK/s to 0.1 TK/s, there is a convergence of the macroscopic values of the melting and crystallization temperatures (a decrease in the difference from 467 K to 158 K), macroscopic values of the heat of melting and crystallization (from 4.24 kJ/mol to 0.67 kJ/mol), entropy of melting and crystallization (from 1.99 J/(mol·K) to 0.16 J/(mol·K)). It was assumed that this is due to a decrease in the proportion of the formed nanostructures other than face-centered cubic ones. Prediction of temperature regimes of melting and crystallization of gold nanoparticles allows controlling phase transitions in the production of nanocrystals with specified properties. This phenomenon can find application in microelectronics for the formation of thin films with a high degree of homogeneity and in catalysis for the formation of nanoparticles with the required structures and properties. The obtained data can be used to verify the results of real experiments on phase transitions and to adjust molecular dynamics models.

Keywords
gold nanoparticle, melting and crystallization temperatures, heats of melting and crystallization, entropies of melting and crystallization, molecular dynamics method

Acknowledgements
The presented study is performed within the state task of Institute of Physical Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (FWSF-2024-0013) “Development of physical foundations for the creation of functional composite nanostructures, materials and the construction of models of phase diagrams of multicomponent systems”.

For citation: Tsydypov D.G., Nomoev A.V., Garmaev B.Z. Study of the thermodynamic characteristics of gold nanoparticles in the processes of melting and crystallization by the molecular dynamics method. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2025, vol. 25, no. 2, pp. 229–235 (in Russian). doi: 10.17586/2226-1494-2025-25-2-229-235

Введение

Компьютерное моделирование активно применяется для анализа физико-химических свойств металлических наночастиц, так как современные вычислительные мощности компьютеров позволяют проводить подробное их изучение. Использование методов компьютерного моделирования дает возможность прогнозировать различные свойства наночастиц без проведения реальных экспериментов, что является важным при решении прикладных технологических задач.

В работах [1–4] было проведено изучение зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц от размера. Согласно описанной теории, явление гистерезиса плавления-кристаллизации наночастиц было предсказано В.П. Скриповым и В.П. Ковердой [1]. Как указано в [1], с возрастанием размера частиц увеличивается ширина гистерезиса плавления-кристаллизации. В работе [2] исследовались нанокластеры золота с использованием потенциала Гупта [5]. Также отметим работу [3], которая проведена для кластеров меди и никеля с использованием потенциала сильной связи [6]. В работах [2, 3] наблюдалось увеличение ширины гистерезиса плавления-кристаллизации при увеличении размера нанокластеров в отличие от теории, по которой макроскопические температуры плавления и кристаллизации должны совпадать. В настоящей работе исследовались зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц золота сферической формы от размера при разных скоростях нагрева и охлаждения. Также при разных скоростях нагрева и охлаждения изучались размерные зависимости теплоты плавления и кристаллизации, а также энтропии соответствующих фазовых переходов. Для этого было выполнено компьютерное моделирование с использованием метода молекулярной динамики (МД).

В работе [4] высказано предположение, что максимальные температуры плавления и кристаллизации будут достигнуты при значительно больших размерах частиц, чем те, которые можно исследовать в лабораторных условиях или с помощью компьютерного моделирования. Также в [4] допущено, что при достижении определенного размера частицы размерные зависимости температур плавления и кристаллизации сойдутся скачкообразно.

Отметим, что различие между макроскопическими температурами плавления и кристаллизации является следствием высоких значений скоростей нагрева и охлаждения, при которых в наночастице в процессах плавления и кристаллизации образуются кристаллические структуры (гексагональные плотноупакованные, икосаэдрические, декаэдрические), отличные от гранецентрированных кубических (ГЦК) [7]. В результате этих процессов исследуемая наночастица имеет отличные от наночастицы с ГЦК структурой температуры плавления и кристаллизации. Можно предположить, что если скорости нагрева и охлаждения будут низкими, то расхождение макроскопических значений будет минимальным.

Новизна настоящей работы состоит в выявлении тенденции к сближению температур, теплоты, энтропии плавления и кристаллизации в «макроскопическом пределе» при уменьшении скоростей нагрева и охлаждения от 3 ТК/с до 0,1 ТК/с.

Реализация моделирования процессов плавления и кристаллизации наночастиц золота

В настоящей работе проведено моделирование процессов плавления и кристаллизации наночастиц золота сферической формы с ГЦК решеткой с помощью МД-метода. В ходе моделирования использовался межатомный потенциал, соответствующий методу «погруженного атома» [8], разработанный для золота с использованием улучшенной методологии «согласования сил».

Для моделирования процессов релаксации, нагрева и охлаждения частицы до необходимой температуры применялся термостат Нозе–Гувера (канонический ансамбль NVT), который считается одним из лучших методов для МД-моделирования. Работа выполнялась при временном шаге, равном 1 фс.

Первоначально проводилась релаксация наночастицы золота при температуре 300 К длительностью в 500 пс. Затем моделировался нагрев наночастицы от температуры 300 К до 1800 К при скоростях нагрева 0,1 ТК/с, 1 ТК/с, 3 ТК/с. После нагрева вновь выполнялась релаксация при температуре 1800 К в течение 500 пс. Далее моделировалось охлаждение от 1800 К до 300 К при скоростях охлаждения 0,1 ТК/с, 1 ТК/с, 3 ТК/с.

Результаты и их обсуждение

В работе [9] изучены зависимости температуры плавления наночастиц серебра от их диаметра с применением различных межатомных потенциалов, а также определены макроскопические температуры плавления для каждого из используемых потенциалов. В [10] для повышения точности определения макроскопических значений температуры плавления проанализированы зависимости температуры плавления наночастиц серебра от обратного радиуса частицы с использованием тех же межатомных потенциалов, что и в [9]. Также в [10] исследованы зависимости теплоты плавления наночастиц серебра от их размера при применении различных потенциалов. В результате в [9, 10] сделано утверждение, что необходимо обращать внимание на выбор потенциала для наночастиц, так как он оказывает значительное влияние на результат моделирования.

Известно, что с уменьшением размера наночастиц их температура плавления также уменьшается. Зависимость температуры плавления T_m наночастицы от обратного радиуса ($1/r$) является линейной и выражается формулой Томсона [11]:

$$T_m = T_0\left(1 - \frac{2\sigma_{sl}\upsilon_s}{\lambda_0}\frac{1}{r}\right),$$

где T_0 — макроскопическая температура плавления; λ_0 — макроскопическая удельная теплота плавления;

σ_{sl} — межфазное натяжение на границе раздела кристалл-расплав; υ_s — удельный объем твердой фазы; r — радиус наночастицы.

В настоящей работе получены температурные зависимости потенциальной энергии для наночастиц золота различных размеров с использованием межатомного потенциала [8]. Температуры плавления и кристаллизации определялись по резкому изменению температурной зависимости потенциальной энергии наночастицы. За температуры плавления и кристаллизации принимались значения, расположенные в середине интервала между началом и завершением фазового перехода.

На рис. 1 представлены зависимости температур плавления $T_m(N^{-1/3})$ (N — количество атомов в частице, $r \sim N^{1/3}$) и кристаллизации $T_c(N^{-1/3})$ наночастицы от размера с использованием потенциала [8] для различных скоростей нагрева и охлаждения.

Путем линейной экстраполяции зависимостей температур плавления и кристаллизации частицы от ее размера к $N^{1/3} \to \infty$, были получены макроскопические значения температур плавления $T_m^{(\infty)}$ и кристаллизации $T_c^{(\infty)}$. В результате моделирования для скорости изменения температуры 3 ТК/с получены значения $T_m^{(\infty)} = 1295$ К и $T_c^{(\infty)} = 828$ К, для 1 ТК/с — 1 ТК/с $T_m^{(\infty)} = 1227$ К, $T_c^{(\infty)} = 921$ К, для 0,1 ТК/с – $T_m^{(\infty)} = 1179$ К, $T_c^{(\infty)} = 1021$ К. Таким образом, при снижении скоростей нагрева и охлаждения от 3 ТК/с до 0,1 ТК/с разница между $T_m^{(\infty)}$ и $T_c^{(\infty)}$ сокращается от 467 К до 158 К, т. е. наблюдается тенденция к слиянию значений $T_m^{(\infty)}$ и $T_c^{(\infty)}$.

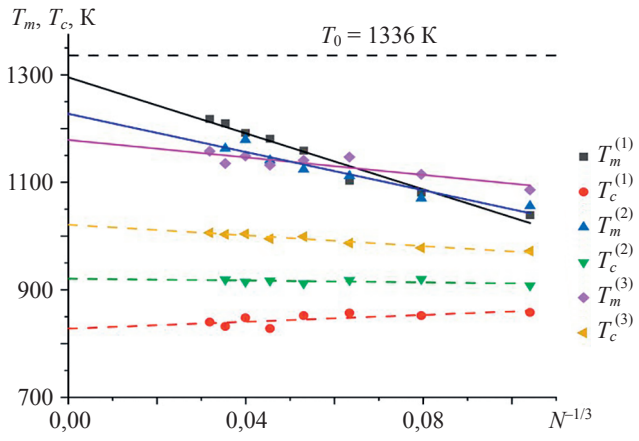

Рис. 1. Зависимости температур плавления и кристаллизации наночастицы золота от размера для различных скоростей нагрева и охлаждения при использовании потенциала [8]. Температуры плавления и кристаллизации для скоростей нагрева и охлаждения: $T_m^{(1)}$ и $T_c^{(1)}$ для 3 ТК/с; $T_m^{(2)}$ и $T_c^{(2)}$ для 1 ТК/с; $T_m^{(3)}$ и $T_c^{(3)}$ для 0,1 ТК/с.

Штриховая линия — справочное значение макроскопической температуры плавления золота $T_0 = 1336$ К [12]

Fig. 1. Dependences of melting and crystallization temperatures of gold nanoparticles vs. their size for different heating and cooling rates using the potential [8]. Melting and crystallization temperatures for heating and cooling rates: $T_m^{(1)}$ and $T_c^{(1)}$ for 3 TK/s; $T_m^{(2)}$ and $T_c^{(2)}$ for 1 TK/s; $T_m^{(3)}$ and $T_c^{(3)}$ for 0.1 TK/s.

Dashed line — reference value of the macroscopic melting temperature of gold $T_0 = 1336$ K [12]

На рис. 2 представлены зависимости температур плавления и кристаллизации нанокластеров золота от размера, рассчитанные в работе [2] с использованием потенциала Гупта [5] при скоростях нагрева (10,36 ТК/с) и охлаждения (1,04 ТК/с) нанокластеров.

Рассчитаны значения макроскопических температур плавления частицы $T_m^{(\infty)} = 1568$ К и кристаллизации $T_c^{(\infty)} = 1199$ К. Разница между значениями $T_m^{(\infty)}$ и $T_c^{(\infty)}$ довольно большая (369 К) в отличие от разницы, полученной в настоящей работе для скоростей нагрева и охлаждения 0,1 ТК/с (158 К).

Также важными термодинамическими характеристиками наночастиц являются теплота и энтропия плавления и кристаллизации.

Метод определения теплоты плавления с использованием зависимости потенциальной энергии наночастицы от температуры подробно описан в работах [13–16].

На рис. 3 представлены зависимости теплоты плавления $H_m(N^{-1/3})$ и кристаллизации $H_c(N^{-1/3})$ наночастицы золота от размера при различных скоростях нагрева и охлаждения при применении потенциала [8].

В работах [13–17] установлено, что зависимость теплоты плавления от обратного радиуса ($1/r$) имеет почти линейный характер, что позволяет выполнить линейную экстраполяцию зависимостей теплоты плавления и кристаллизации частицы от размера к $N^{1/3} \to \infty$ ($r \sim N^{1/3}$) для определения макроскопических значений теплоты плавления $H_m^{(\infty)}$ и кристаллизации $H_c^{(\infty)}$. При скорости нагрева и охлаждения 3 ТК/с получены результаты $H_m^{(\infty)} = 7{,}96$ кДж/моль и $H_c^{(\infty)} = 3{,}72$ кДж/моль; для 0,1 ТК/с — $H_m^{(\infty)} = 6{,}47$ кДж/моль и $H_c^{(\infty)} = 5{,}8$ кДж/моль. Таким образом, при уменьшении скоростей нагрева и охлаждения от 3 ТК/с до 0,1 ТК/с раз-

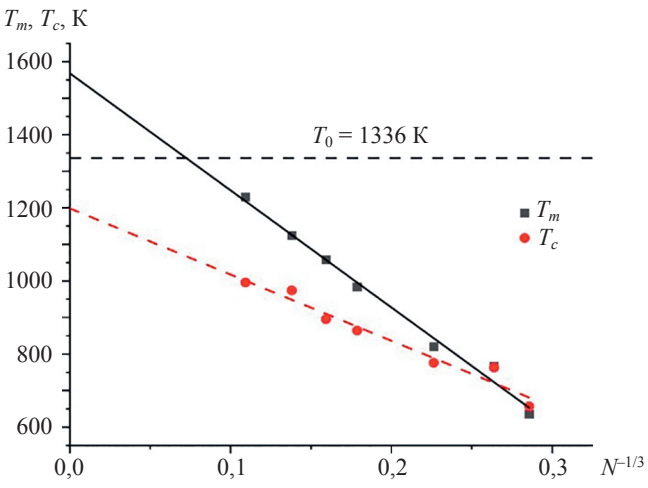

Рис. 2. Зависимости температур плавления и кристаллизации нанокластеров золота от размера, рассчитанные в [2].

Штриховая линия — справочное значение макроскопической температуры плавления золота $T_0 = 1336$ К [12]

Fig. 2. Size dependences of melting and crystallization temperatures of gold nanoclusters, calculated in [2].

Dashed line — reference value of the macroscopic melting temperature of gold $T_0 = 1336$ K [12]

ница между $H_m^{(\infty)}$ и $H_c^{(\infty)}$ уменьшается от 4,24 кДж/моль до 0,67 кДж/моль. При скорости нагрева и охлаждения 0,1 ТК/с значения $H_m^{(\infty)}$ и $H_c^{(\infty)}$ практически совпадают.

На рис. 4 представлены графики зависимостей теплоты плавления и кристаллизации нанокластеров золота от размера, на основании расчетов [17] при применении потенциала Гупта [5]. Отметим, что в [17] зависимости были получены для высоких скоростей нагрева (10,36 ТК/с) и охлаждения (1,04 ТК/с), при значениях $H_m^{(\infty)}$ = 17,16 кДж/моль, $H_c^{(\infty)}$ = 13,08 кДж/моль.

Разница между $H_m^{(\infty)}$ и $H_c^{(\infty)}$ большая (4,08 кДж/моль) в отличие от текущей работы, в которой значения $H_m^{(\infty)}$ и $H_c^{(\infty)}$ почти совпадают при скорости нагрева и охлаждения 0,1 ТК/с.

На рис. 5 представлены рассчитанные с использованием потенциала [8] зависимости энтропии плавления $\Delta S_m = H_m(N^{-1/3})/T_m(N^{-1/3})$ и кристаллизации $\Delta S_c = H_c(N^{-1/3})/T_c(N^{-1/3})$ наночастицы золота от размера для различных скоростей нагрева и охлаждения.

При скорости нагрева и охлаждения 3 ТК/с получены значения $\Delta S_m^{(\infty)}$ = 6,47 Дж/(моль·К), $\Delta S_c^{(\infty)}$ = = 4,48 Дж/(моль·К), при 0,1 ТК/с – $\Delta S_m^{(\infty)}$ = = 5,54 Дж/(моль·К), $\Delta S_c^{(\infty)}$ = 5,7 Дж/(моль·К). Таким образом, при уменьшении скорости от 3 ТК/с до 0,1 ТК/с разница между $\Delta S_m^{(\infty)}$ и $\Delta S_c^{(\infty)}$ уменьшается от 1,99 Дж/(моль·К) до 0,16 Дж/(моль·К). При скорости нагрева и охлаждения 0,1 ТК/с зависимости энтропии плавления и кристаллизации частицы от размера почти сливаются в «макроскопическом пределе».

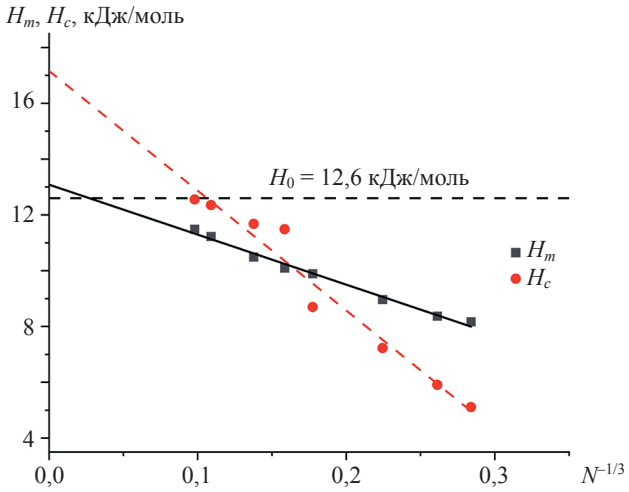

Рис. 4. Зависимости теплоты плавления и кристаллизации нанокластеров золота от размера, рассчитанные в [17].

Штриховая линия — справочное значение макроскопической теплоты плавления золота H_0 = 12,6 кДж/моль [12]

Fig. 4. Dependences of the heat of melting and heat of crystallization of gold nanoclusters vs. size, calculated in [17].

Dashed line — reference value of the macroscopic heat of melting of gold H_0 = 12.6 kJ/mol [12]

На рис. 6 показаны рассчитанные в [18] зависимости энтропии плавления и кристаллизации нанокластеров золота от размера. Зависимости были рассчита-

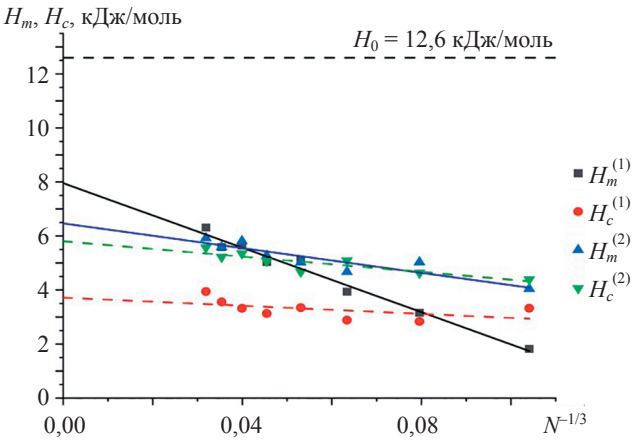

Рис. 3. Зависимости теплоты плавления и кристаллизации наночастицы золота от размера для различных скоростей нагрева и охлаждения при использовании потенциала [8]. Теплота плавления и кристаллизации для скоростей нагрева и охлаждения: $H_m^{(1)}$ и $H_c^{(1)}$ для 3 ТК/с; $H_m^{(2)}$ и $H_c^{(2)}$ для 0,1 ТК/с.

Штриховая линия — справочное значение макроскопической теплоты плавления золота H_0 = 12,6 кДж/моль [12]

Fig. 3. Dependences of the heat of melting and crystallization of gold nanoparticles vs. the size for different heating and cooling rates using the potential [8]. Heats of melting and crystallization for heating and cooling rates: $H_m^{(1)}$ and $H_c^{(1)}$ for 3 TK/s; $H_m^{(2)}$ and $H_c^{(2)}$ for 0.1 TK/s.

Dashed line — reference value of the macroscopic heat of melting of gold H_0 = 12.6 kJ/mol [12]

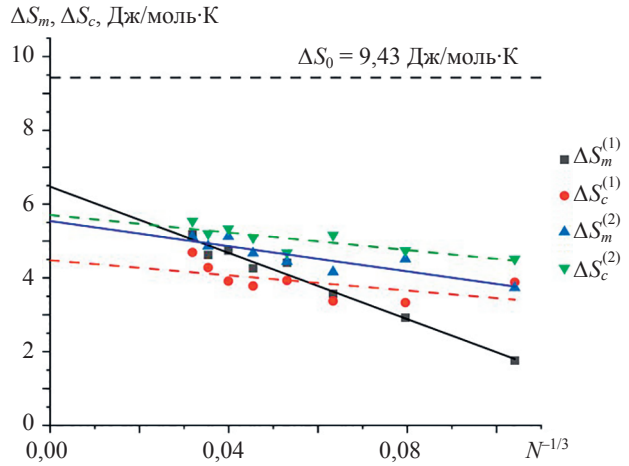

Рис. 5. Зависимости энтропии плавления и кристаллизации наночастицы золота от размера для различных скоростей нагрева и охлаждения при использовании потенциала [8]. Энтропия плавления и кристаллизации для скоростей нагрева и охлаждения: $\Delta S_m^{(1)}$ и $\Delta S_c^{(1)}$ для 3 ТК/с; $\Delta S_m^{(2)}$ и $\Delta S_c^{(2)}$ для 0,1 ТК/с.

Штриховая линия — справочное значение макроскопической энтропии плавления золота ΔS_0 = 9,43 Дж/(моль·К) [12]

Fig. 5. Dependences of the entropies of melting and crystallization of a gold nanoparticle vs. its size for different heating and cooling rates using the potential [8]. Entropies of melting and crystallization for heating and cooling rates: $\Delta S_m^{(1)}$ and $\Delta S_c^{(1)}$ for 3 TK/s; $\Delta S_m^{(2)}$ and $\Delta S_c^{(2)}$ for 0.1 TK/s.

Dashed line — reference value of the macroscopic entropy of melting of gold ΔS_0 = 9.43 J/(mol·K) [12]

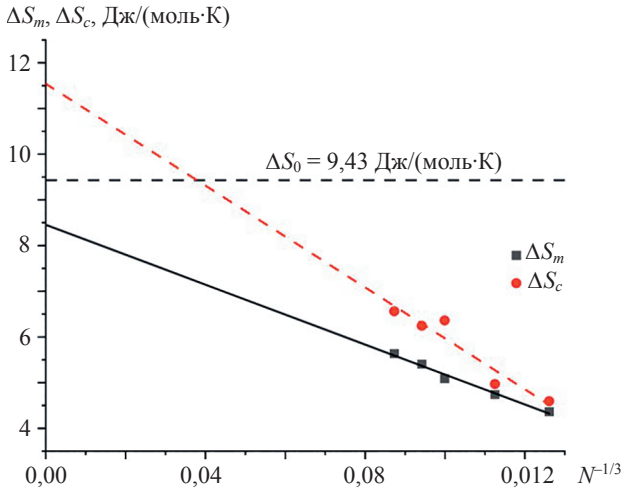

Рис. 6. Зависимости энтропии плавления и кристаллизации нанокластеров золота от размера, рассчитанные в [18].

Штриховая линия — справочное значение макроскопической энтропии плавления золота ΔS_0 = 9,43 Дж/(моль·К) [12]

Fig. 6. Dependences of the entropies of melting and crystallization of gold nanoclusters vs. size, calculated in [18].

Dashed line — reference value of the macroscopic entropy of melting of gold ΔS_0 = 9.43 J/(mol·K) [12]

ны с помощью полученных в [2] и [17] зависимостей температур плавления и кристаллизации кластеров от размера, теплоты плавления и кристаллизации кластеров от размера. Таким образом, рассчитанные в [18] зависимости также соответствуют высоким скоростям нагрева и охлаждения. Получены значения $\Delta S_m^{(\infty)}$ = = 11,54 Дж/(моль·К), $\Delta S_c^{(\infty)}$ = 8,45 Дж/(моль·К). Разница между $\Delta S_m^{(\infty)}$ и $\Delta S_c^{(\infty)}$ большая (3,09 Дж/(моль·К)) в отличие от настоящей работы, в которой наблюдается слияние зависимостей энтропии плавления и кристаллизации частицы от размера в «макроскопическом пределе» при скорости нагрева и охлаждения 0,1 ТК/с.

Заключение

В работе получены термодинамические характеристики наночастицы золота в процессах плавления и кристаллизации с помощью компьютерного моделирования молекулярно-динамическим методом в случае применения потенциала [8] для различных скоростей нагрева и охлаждения. Установлено, что с увеличением размера наночастиц гистерезис между плавлением и кристаллизацией расширяется несмотря на то, что в теории макроскопические температуры плавления и кристаллизации должны быть одинаковыми. Разницу между макроскопическими температурами кристаллизации и плавления можно объяснить высокими скоростями нагрева и охлаждения, при которых в наночастице в процессах плавления и кристаллизации происходит образование кристаллических структур, отличных от гранецентрированных кубических. По этой причине наночастица обладает отличными от гранецентрированной кубической структуры температурами плавления и кристаллизации. При снижении скоростей нагрева и охлаждения от 3 ТК/с до 0,1 ТК/с разница между $T_m^{(\infty)}$ и $T_c^{(\infty)}$ сократилась от 467 К до 158 К, т. е. наблюдается тенденция к сближению макроскопических значений $T_m^{(\infty)}$ и $T_c^{(\infty)}$. При снижении скорости нагрева и охлаждения от 3 ТК/с до 0,1 ТК/с разница между $T_m^{(\infty)}$ и $T_c^{(\infty)}$ уменьшилась от 4,24 кДж/моль до 0,67 кДж/моль, а между $H_m^{(\infty)}$ и $H_c^{(\infty)}$ — от 1,99 Дж/(моль·К) до 0,16 Дж/(моль·К). Можно сделать вывод, что при скорости 0,1 ТК/с зависимости теплоты плавления и кристаллизации частицы от размера и энтропии плавления и кристаллизации частицы от размера почти сливаются в «макроскопическом пределе». Предположительно, это обусловлено низкими скоростями нагрева и охлаждения, при которых в наночастице меньше образуются кристаллические структуры, отличные от гранецентрированных кубических.

Литература

1. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей: Зарождение кристаллов в жидкостях и аморфных твердых телах. М.: Наука, 1984. 232 с.
2. Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Самсонов В.М. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111. № 1. С. 15–22.
3. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 563–569.
4. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Зыков Т.Ю., Антонов А.С. О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц // Расплавы. 2012. № 5. С. 88–94.
5. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface // Physical Review B. 1981. V. 23. N 12. P. 6265–6270. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.6265
6. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Physical Review B. 1993. V. 48. N 1. P. 22–33. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22
7. Самсонов В.М., Васильев С.А., Талызин И.В., Рыжков Ю.А. О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц //

References

1. Skripov V.P., Koverda V.P. *Spontaneous Crystallization of Supercooled Liquids: Nucleation of Crystals in Liquids and Amorphous Solids*. Moscow, Nauka Publ.,1984. 232 p. (in Russian)
2. Sdobnyakov N.Yu., Komarov P.V., Sokolov D.N., Samsonov V.M. Study of the thermodynamic characteristics of gold nanoclusters using a Gupta many-body potential, The Physics of Metals and Metallography, 2011, vol. 111, no. 1, pp. 13–20. https://doi.org/10.1134/S0031918X11010121
3. Samsonov V.M., Kharechkin S.S., Gafner S.L., Redel' L.V., Gafner Yu.Ya. Molecular dynamics study of the melting and crystallization of nanoparticles, *Crystallography Reports*, 2009, vol. 54, no. 3, pp. 526–531. https://doi.org/10.1134/S1063774509030250
4. Sdobnyakov N.Y., Sokolov D.N., Bazulev A.N., Samsonov V.M., Zykov T.Y., Antonov A.S. Relation between the size dependences of the melting and crystallization temperatures of metallic nanoparticles. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013, vol. 2013, no. 2, pp. 100–105. https://doi.org/10.1134/S0036029513020110
5. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface. *Physical Review B*, 1981, vol. 23, no. 12, pp. 6265–6270. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.6265
6. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B*, 1993, vol. 48, no. 1, pp. 22–33. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22

Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2016. Т. 103. № 1-2. С. 100–105.
8. Grochola G., Russo S.P., Snook I.K. On fitting a gold embedded atom method potential using the force matching method // The Journal of Chemical Physics. 2005. V. 123. N 20. P. 204719. https://doi.org/10.1063/1.2124667
9. Цыдыпов Д.Г., Номоев А.В. Вычисление зависимости температуры плавления наночастицы серебра от размера наночастицы с использованием различных потенциалов погруженного атома // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2022. № 2-3. С. 22–30. https://doi.org/10.18101/2306-2363-2022-2-3-22-30
10. Цыдыпов Д.Г., Номоев А.В., Гармаев Б.З. Определение теплофизических свойств и функции радиального распределения наночастицы серебра с применением численных методов // Доклады Академии наук высшей школы Российской Федерации. 2023. № 3 (60). С. 20–31. https://doi.org/10.17212/1727-2769-2023-3-20-31
11. Thomson W. LX. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1871. V. 42. N 282. P. 448–452. https://doi.org/10.1080/14786447108640606
12. Бабичев А.П. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
13. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В. Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2011. № 3. С. 229–238.
14. Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Колосов А.Ю., Новожилов Н.В., Соколов Д.Н., Кульпин Д.А. Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 3. С. 337–344.
15. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Васильев С.А., Соколов Д.Н. О размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2016. Т. 80. № 5. С. 547–550. https://doi.org/10.7868/S0367676516050161
16. Самсонов В.М., Васильев С.А., Бембель А.Г., Самсонов Т.Е., Скопич В.Л. Молекулярно-динамическое исследование размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров // Физика твёрдого тела. 2014. Т. 56. № 12. С. 2289–2292.
17. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Мясниченко В.С., Базулев А.Н. Расчет размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2014. № 6. С. 342–348.
18. Sdobnyakov N.Yu., Veselov A.D., Ershov P.M., Sokolov D.N., Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Myasnichenko V.S. Size dependence of the entropies of melting and crystallisation of metal nanoparticles // Computational Materials Science. 2018. V. 153. P. 153–158. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.06.037

7. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Talyzin I.V., Ryzhkov Y.A. On reasons for the hysteresis of melting and crystallization of nanoparticles. *JETP Letters*, 2016, vol. 103, no. 2, pp. 97–99. https://doi.org/10.1134/S0021364016020119
8. Grochola G., Russo S.P., Snook I.K. On fitting a gold embedded atom method potential using the force matching method. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, vol. 123, no. 20, pp. 204719. https://doi.org/10.1063/1.2124667
9. Tsydypov D.G., Nomoev A.V. Calculation of the dependence of the melting point temperature of a silver nanoparticle on the nanoparticle size using different embedded atom potentials. *BSU bulletin. Chemistry. Physics*, 2022, no. 2-3, pp. 22–30. (in Russian). https://doi.org/10.1063/1.2124667
10. Tsydypov D.G., Nomoev A.V., Garmaev B.Z. Determination of thermophysical properties and the radial distribution function of a silver nanoparticle using numerical methods. *Proceedings of the Russian Higher School Academy of Sciences*, 2023, no. 3 (60), pp. 20–31. (in Russian). https://doi.org/10.17212/1727-2769-2023-3-20-31
11. Thomson W. LX. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1871, vol. 42, no. 282, pp. 448–452. https://doi.org/10.1080/14786447108640606
12. Babichev A.P. *Physical Quantities*. Handbook. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991. 1232 p. (in Russian)
13. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Komarov P.V. The calculation of the size dependencies of the heat of fusion for metal nanoparticles. *Physical and Chemical Aspects of the Study of Custers, Nanostructures and Nanomaterials*, 2011, no. 3, pp. 229–138. (in Russian)
14. Sdobnyakov N.Yu., Komarov P.V., Kolosov A.Yu., Novozhilov N.V., Sokolov D.N., Kulpin D.A. The calculation of the size dependencies of the heat of fusion for metal nanoparticles. *Condensed Matter and Interphases*, 2013, vol. 15, no. 3, pp. 334–344. (in Russian)
15. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Vasilyev S.A., Sokolov D.N. On the size dependence of the heats of melting of metal nanoclusters. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2016, vol. 80, no. 5, pp. 494–496. https://doi.org/10.3103/S1062873816050166
16. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Bembel A.G., Samsonov T.E., Skopich V.L. Molecular dynamics investigation of the size dependence of the heat of melting of metal nanoclusters. *Physics of the Solid State*, 2014, vol. 56, no. 12, pp. 2369–2373. https://doi.org/10.1134/S1063783414120270
17. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Myasnichenko V.S., Bazulev A.N. Calculation of the heat of fusion and the heat of freezing size dependencies for metal nanoparticles. *Physical and Chemical Aspects of the Study of Custers, Nanostructures and Nanomaterials*, 2014, no. 6, pp. 342–348. (in Russian)
18. Sdobnyakov N.Yu., Veselov A.D., Ershov P.M., Sokolov D.N., Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Myasnichenko V.S. Size dependence of the entropies of melting and crystallisation of metal nanoparticles. *Computational Materials Science*, 2018, vol. 153, pp. 153–158. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.06.037

Авторы

Цыдыпов Дамдин Галсанович — аспирант, Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, 670047, Российская Федерация, https://orcid.org/0009-0005-5571-5075, damdinkatsydypov@gmail.com

Номоев Андрей Валерьевич — доктор физико-математических наук, доцент, заведующий лабораторией, Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, 670047, Российская Федерация, SC 6505488442, https://orcid.org/0009-0000-6201-6743, nomoevav@mail.ru

Гармаев Баир Заятуевич — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ, 670047, Российская Федерация, SC 50561272800, https://orcid.org/0000-0001-6086-3658, bair.garmaev@gmail.com

Authors

Damdin G. Tsydypov — PhD Student, Institute of Physical Material Science of the Siberian Branch of the RAS, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation, https://orcid.org/0009-0005-5571-5075, damdinkatsydypov@gmail.com

Andrey V. Nomoev — D.Sc. (Physics & Mathematics), Associate Professor, Head of Laboratory, Institute of Physical Material Science of the Siberian Branch of the RAS, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation, SC 6505488442, https://orcid.org/0009-0000-6201-6743, nomoevav@mail.ru

Bair Z. Garmaev — PhD (Physics & Mathematics), Senior Researcher, Institute of Physical Material Science of the Siberian Branch of the RAS, Ulan-Ude, 670047, Russian Federation, SC 50561272800, https://orcid.org/0000-0001-6086-3658, bair.garmaev@gmail.com

Статья поступила в редакцию 19.10.2024
Одобрена после рецензирования 29.01.2025
Принята к печати 20.03.2025

Received 19.10.2024
Approved after reviewing 29.01.2025
Accepted 20.03.2025

Работа доступна по лицензии
Creative Commons
«Attribution-NonCommercial»