

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**Сумський державний університет**

Факультет електроніки та інформаційних технологій

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра комп'ютеризованих систем управління

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Петро ЛЕОНТЬЄВ

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

4 грудня 2024 р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА**

на здобуття освітнього ступеня магістр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 176 «Мікро- та наносистемна техніка»,

(код та назва)

Освітньо-професійної програми «Нанотехнології та біомедичні системи»

на тему: «Атомістичне моделювання термічної стабільності біметалевої наночастинки зі структурою ядро-оболонка»

Здобувача (ки) групи ФЕ.м-31

(шифр групи)

Кучми Владислава

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

(підпис)

Владислав Кучма

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник доцент кафедри КСУ, д.ф.-м.н., доцент Вадим Борисюк

(посада, науковий ступінь, вчене звання Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

**Суми – 2024**

Сумський державний університет  
(назва вузу)

Факультет Електроніки та інформаційних технологій  
Кафедра комп'ютеризованих систем управління  
Спеціальність 176 – «Мікро та наносистемна техніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ:  
Зав. кафедрою комп'ютеризованих систем управління  
Петро ЛЕОНТЬЄВ  
« 04 » грудня 2024 р.

### ЗАВДАННЯ

на кваліфікаційну роботу магістра здобувачу вищої освіти

Кучма Владислав Андрійович

(Прізвище, ім'я, по-батькові повністю)

1. Тема кваліфікаційної роботи: «Атомістичне моделювання термічної стабільності біметалевої наночастинки зі структурою ядро-оболонка

затверджена наказом ректора СумДУ № 1156-VI від 08.11.2024 р.

2. Термін здачі студентом закінченої роботи: 30 листопада 2024 р.

3. Вихідні дані до кваліфікаційної роботи:

Алгоритм моделювання наночастинки методом класичної молекулярної динаміки, метод занурення атома, атомістичні конфігурації, квантове механічне моделювання, кубічна об'ємна – центрова решітка

4. Зміст кваліфікаційної роботи (питання, що підлягають розробленню):

Моделювання термічної стабільності біметалевої наночастинки зі структурою ядро-оболонка Ag-Au, показник розрахунку Ліндемана, аналіз поведінки атома під час нагрівання.

5. Перелік графічних матеріалів:

Початкові конфігурації наночастинок, атомістичні конфігурації, показник Ліндемана, термічна стабільність, функція радіального розподілу.

6 Дата видачі завдання 18.09.2024р.

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Пор. №	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Аналіз літератури та вирішення завдань	25.09 - 30.09	виконано
2	Розроблення атомістичних моделей наночастинок	3.10 - 05.10	виконано
3	Атомістична модель Visual Molecular Dynamics (VMD)	09.10 - 08.10	виконано
4	Оброблення та аналіз реальних даних	12.10 - 16.10	виконано
5	Формулювання висновків і практичних рекомендацій	14.10 - 20.10	виконано

7. Дата видачі завдання " 18 " вересень 2024 р.

Керівник проекту:

кафедри КСУ, д.ф.-м.н., доцент  
(науковий ступінь, вчене звання, посада)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

доцент  
Вадим Борисюк  
(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

Здобувач:

студент гр. ФЕМ-31  
(шифр групи)

\_\_\_\_\_  
(підпис)

Владислав Кучма

(Ім'я ПРІЗВИЩЕ)

## АНОТАЦІЯ

**Обґрунтування актуальності теми роботи:** Актуальність обговорюється важливістю підтвердженої термічної стабільності біметалевих наночастинок зі структурою ядра-оболонка, що може мати унікальні потужності та широке застосування в каталізі, біомедицині та оптоелектроніці. Особливо увагу приділено наночастинкам на основі золота і срібла, що підвищує високу стабільність і функціональність.

**Об'єкт дослідження:** Під час дослідження біметалеві наночастинок зі структурою ядра-оболонка, містять наночастинок на основі золота і срібла. Вони спостерігають за точками спостереження за температурною стабільністю в умовах високих температур.

**Мета роботи:** Методом роботи є підвищення термічної стабільності біметалічних наночастинок зі структурою ядра-оболонки методом атомістичного моделювання. Це дає змогу домогтися механізму структурних змін і використання складу та розподілу наночастинок для забезпечення їхньої стабільності за підвищених температур.

**Методи дослідження:** У роботі використовується метод атомістичного моделювання для аналізу термічної стабільності біметалевих наночастинок зі структурою ядра-оболонка. Для візуалізації та обробки результатів було розроблено програму Visual Molecular Dynamics (VMD).

**Результат роботи:** У запропонованій роботі було проведено моделювання біметалевої Au-Ag наночастинок зі структурою ядро-оболонка в рамках методів класичної молекулярної динаміки. Для досліджуваного зразка були розраховані температурні залежності структурних параметрів і побудовані атомістичні конфігурації за різних температур.

## ЗМІСТ

Вступ.....	6
РОЗДІЛ 1. АТОМІСТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ БІМЕТАЛЕВОЇ НАНОЧАСТИНКИ.....	7
1.1 Метод молекулярно-динамічного моделювання наночастинок срібла.....	8
1.2 Термодинамічні та фізичні явища наночастинок.....	17
1.3 Поведінка наночастинок срібла при нагріванні .....	20
РОЗДІЛ 2. ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ І ПЛАВЛЕННЯ НАНОКУБА ЯДРО– ОБОЛОНКА Pd-Pt: ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ .....	22
2.1 Нагрівання нанокуба і температурна стабільність .....	22
2.2 Просторовий розподіл атомів та місцеві зміни при плавленні .....	27
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	29
3.1 Результати моделювання плавлення наночастинок.....	29
3.2 Розрахунок структурних параметрів наночастинок під час плавлення.....	30
3.3 Результати моделювання.....	32
3.4 Висновки.....	37
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....	38

## ВСТУП

У випадку розвитку нанотехнологій, матеріалознавство та інженерних рішень нових можливостей для проектування та розробки наноструктур із заданими фізико-хімічними повноваженнями. Одним із перспективних напрямів є створення великих наночастинок, що складається з біметалічних систем, які сприяють власній унікальній силі різних металевих елементів. Такі наночастки характеризуються вдосконаленими каталітичними, оптичними, магнічними та механічними властивостями, які характерні для всіх однокомпонентних аналогів, що забезпечує широкі можливості для їх розвитку у сфері енергетики, сенсорних послуг, наномедицини, хімічної та електронної промисловості.

Особливо цікавими є біметалічні наночастинки з так званою структурою «ядро-оболочка», а внутрішня частина (ядро) складається з одного металу, а поверхнева куля (оболочка) — з іншою. Така архітектура дозволяє оптимізувати термодинамічну та термомеханічну потужність матеріалу, що підвищує стабільність наночастинок з підвищеними вимогами (температурне нагрівання, механічний тиск, механічні переваги). Знання особливостей термічної стабільності таких систем є дуже важливим для розробки нових наноматеріалів з прогнозованою точністю під час нагрівання в умовах високотемпературних процесів.

Варто звернути увагу на стрімкі розробки експериментальних методів, розглянути наноматеріали, уточнення та детальність розвитку структур, динаміки та еволюції наночастинок в атомарному масштабі, часто зі складськими дослідженнями, які необхідні для вивчення теоретичних та комп'ютерних методів моделювання. Атомістичне моделювання дозволяє враховувати різні фактори (різні наночастинки, склад металів, взаємодія ядерних та оболонкових атомів, температура) для формування структурних дефектів, дифузії атомів, зміни морфології та фазових перетворень.

## РОЗДІЛ 1: АТОМІСТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ БІМЕТАЛЕВОЇ НАНОЧАСТИНКИ

Стрімким розвитком нанотехнологій та матеріалознавств, що створює нові можливості для проектування наноструктурованих матеріалів через встановлені владою. Біметалічні наночастки зі структурою «ядро-оболонка» викликають особливі інтереси, пов'язані з переходом різних металів у єдину нанорозмірну систему. Така архітектура дозволяє оптимізувати низькі ключові характеристики, підвищити стійкість до нормального стану, підвищити каталітичну потужність та забезпечити стабільність під час нагрівання. У сучасному промисловому та науково-технічному прогресі, якщо ми можемо довести матеріали до стабільного стану, деталізована зміна процесів структурної перебудови та стабільності великих наночастинок для високих температур є більш актуальною. Традиційні експериментальні методи не дозволяють виявити лише механізми атомарних процесів у перший момент, особливо коли йдеться про нанорозмірні об'єкти. У той же час атомічне моделювання є незамкненим інструментом, який дозволяє аналізувати різні параметри (розмір, склад, тип металевих компонентів, температура) мікроструктури, термічної стабільності та поведінки наночастинок на атомарному рівні.

Крім того, підтверджена термічна стабільність біметалічних наночастинок із структури «ядро-оболонка» шляхом атомістичного моделювання в реальному часі, що може бути фундаментальним, так і прикладне значення для подальшого розвитку високотемпературних наноматеріалів у різних галузях промисловості.

## 1.1 Метод молекулярно-динамічного моделювання наночастинок срібла

Молекулярно-динамічне моделювання — це числовий метод, застосований для дослідження структури, динаміки та системи властивостей на атомному та молекулярному рівнях, що дозволяє прослідкувати за еволюцією перетворення частинок у часі, виходячи з класичної механіки. В основі методу лежить інтеграція електромагнітного руху атомів і молекул під вказаними силовими полями, які моделюють міжатомні та міжмолекулярні взаємодії. Завдяки цьому підходу можна спостерігати за тим, як молекули в рідинах, тілах або біологічних засобах переміщуються, перебудовуються і реагують на інше під впливом температури, тиску або хімічного середовища. Наприклад, у випадку, якщо дослідник білка може побачити, як змінюється їх конформація та механізми зв'язку з малими молекулами або іншими з іншими. Молекулярно-динамічні розрахунки особливо корисні там, де проведення експерименту важко або неможливо, а також для отримання результатів вимірювань. Вони знаходять застосування не тільки в біофізиці та біохімії, але і в матеріалоутриманні, що дозволяє передбачити властивості нових матеріалів, поведінку наночастинок або особливості фазових переходів. Візуалізація молекулярної динаміки може являти собою набір рухомих атомів, представлених у вигляді шарів або більш складних графічних об'єктів, що демонструють різні структури та траєкторії в часі.

Експериментально і теоретично було показано, що наночастинок плавляться при температурах нижче температури плавлення. об'ємний матеріал за рахунок більшої сонячної енергії.<sup>5-11</sup> Найбільш широко використовуваними моделями для прогнозування повних температур плавлення ( $T_m$ ) наночастинок є модель крапель<sup>12</sup>, модель Ши<sup>13</sup> та модель Хансена.<sup>14</sup> Згідно з моделлю Хансена, плавлення наночастинок починається з утворення тонкого рідкого шару при  $T_m$  наночастинок, який потім розширюється до свого центру, що призводить до повного переходу структури з твердого стану в рідкий. Ця початкова стадія плавлення називається



поверхневим попереднім плавленням, при якому зменшується загальна міжфазна маса матеріалу. Для того, щоб можна було використовувати зовнішнє попереднє плавлення, повинні бути виконані умови, за яких міжфазна енергія твердої пари ( $\gamma_{sv}$ ) повинна бути більшою, ніж міжфазні енергії тверда рідина ( $\gamma_{sl}$ ) та рідина-пара ( $\gamma_{lv}$ ).<sup>15</sup> Ця умова стосується лише наночастинок Ag і не є вірною для мікрочастинок або об'ємного срібла, коли передплавлення розплаву не спостерігається.

Поверхнєве передплавлення було експериментально підтверджено для наночастинок Sn,<sup>17,18</sup> Pb,<sup>19</sup> і Pt,<sup>20</sup>, а також кількісно доведено для наночастинок Au,<sup>21</sup> V,<sup>22</sup> і для нанокластерів Cu,<sup>23</sup> і Ni.<sup>24,25</sup> Нещодавно Чернишов розробив аналітичну модель для визначення початкової температури попереднього плавлення поверхні ( $T_{sm}$ ) наночастинок в межах середнього поля.<sup>26</sup>

Експериментально отримані сумарні температури плавлення ( $T_m$ ) наночастинок Ag виявилися рівними [1]. Вчені у статті проводять дослідження поведінки срібних наночастинок при нагріванні, вивчаючи процес повного плавлення та передплавлення поверхні. Їхня головна мета — зрозуміти, як розміри наночастинок впливають на температуру цих процесів, що важливо для застосування в нанотехнологіях, пайці та електроніці [1]. Для цього вони використовують молекулярну динаміку (МД) як метод, що дозволяє моделювати рух атомів. Вибрано методіку вбудованого атома (ЕАМ), оскільки вона добре відображає взаємодію в металах, забезпечуючи баланс між швидкістю та обчислювальною ефективністю. Наночастинки моделюються як ідеальні кристали з гранями (111) та (100), що дозволяє враховувати їх властивості з дефектами.

Дослідження засноване на трьох основних теоретичних підходах: моделі рідкої краплі, критерії Ліндемана та моделі Ханзена. Ці підходи наводять формули, що описують точки плавлення в залежності від розміру частинок. виражається формулою:

$$T_m(d) = T_m(\infty) \left(1 - \frac{\beta}{d}\right)$$

Де  $T_m(d)$  - температура плавлення діаметра наночастинок  $d$ ,  $T_m(\infty)$  - температура плавлення об'ємного матеріалу,  $\beta$  - залежить від енергії поверхні

Моделювання показало, що частинки розміром менше 8 нм плавляться без стадії передплавлення: їхня структура відразу переходить у рідкий стан. Для часток розміром 8-20 нм спочатку спостерігається утворення квазірідкого шару, який потім проникає всередину. Цей процес описаний на графіку зміни контрольованої енергії (PE), де відбувається три стадії: твердий стан, квазірідкий та повне плавлення [1]. На зображеннях статей показано ці стадії. Наприклад, на одному з графіків (рис. 1) видно, як енергія змінюється з підвищенням температури, а на атомних схемах (рис. 2) показані частки частинок: сірий колір – твердий стан, синій – квазірідкий, червоний – рідкий. Це допомагає візуалізувати, як частки переходять із однієї фази до іншої. Показані частки частинок: сірий колір - твердий стан, синій - квазірідкий, червоний - рідкий. Це допомагає візуалізувати, як частки переходять із однієї фази до іншої.

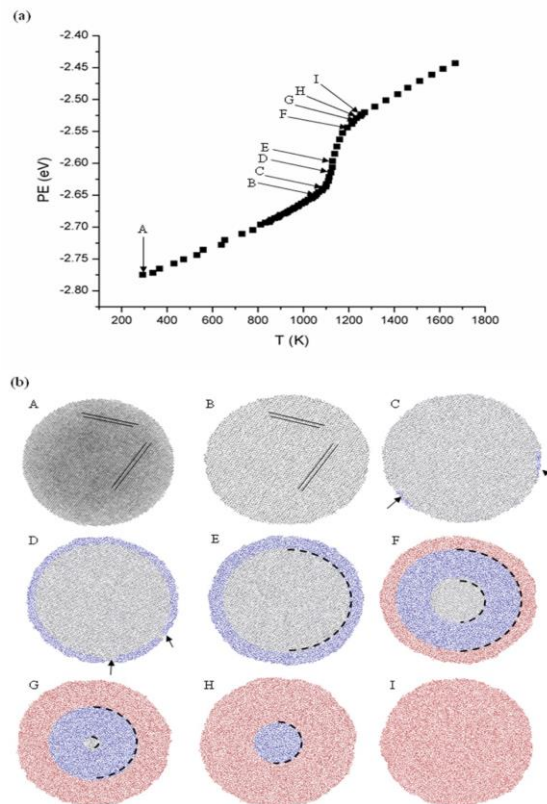


Рис 1.(а) Значення потенціальної енергії (PE) під час нагрівання 18 нм Ag частинка. (б) Розташування атомів 18 нм частинки Ag при різних температури, позначені літерами на кривій PE. Атоми є представлені крапками. Лінії на атомних графіках точок А і В представляють орієнтації кристалграфічних площини. Стрілки на ділянці С вказує на квазірідкі водойми. Стрілки на графіку D вказують у напрямку тверді ділянки на поверхні. Кожен колір на атомних графіках представляє а фаза (сірий: твердий, синій: квазірідкий, червоний: рідкий) і пунктирні дуги представляють межі розділу між цими фазами.

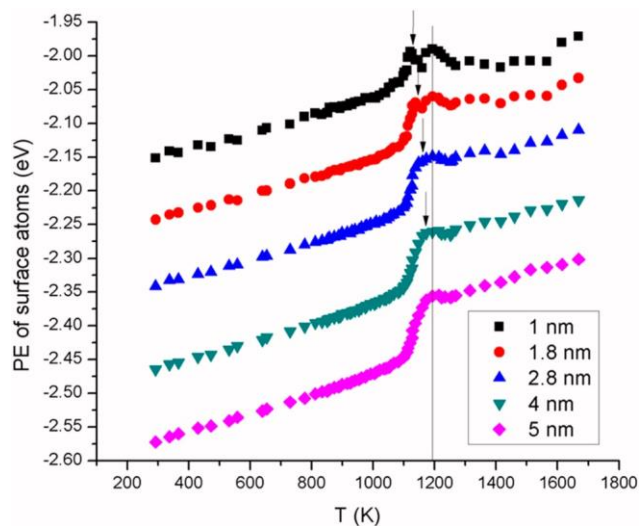


Рис 2. Значення потенціальної енергії (PE) зовнішнього шару 18 нм частинок різної товщини в процесі нагрівання. The стрілки показують температуру, при якій шар переходить у квазірідку фазу. Вертикальна лінія показує точку, в якій 1,8 нм утворюється рідкий шар [1].

Товщина квазірідкого шару також вивчалася за допомогою кінетичної енергії (KE) атомів. Для частинок діаметром 18 нм, наприклад, квазірідкий шар досяг 5 нм до того, як перейде в рідкий стан товщиною 1,8 нм. Це критичне значення (1,8 нм) узгоджується з теорією Ханзена, яка передбачає мінімальну густоту рідкого шару, необхідну врівноваження. Вчені виявили лінійну залежність між більшими шарами квазірідчини та радіусами частинок при температурі передплавлення. Це дозволяє передбачити фазові переходи для наночастинок різного розміру. Їхні результати підтверджують моделі Хансена для різних розмірів, а також розширюють розуміння, яке ми пропонуємо для більших частинок. Отримані дані можна використовувати розробки матеріалів, що працюють в екстремальних температурних умовах [1]. Також виявили лінійну залежність між великим шаром квазірідчини та радіусом частинки. Ця залежність дозволяє передбачати поведінку часток різних розмірів за певних температур. На одному з графіків статті (рис 3) видно, що зростання товщини шару прямо пропорційне температурі передплавлення. Це підтверджує, що передплавлення більш виражено

частинки більшого розміру, де поверхня грає необхідну роль енергетичному балансі.

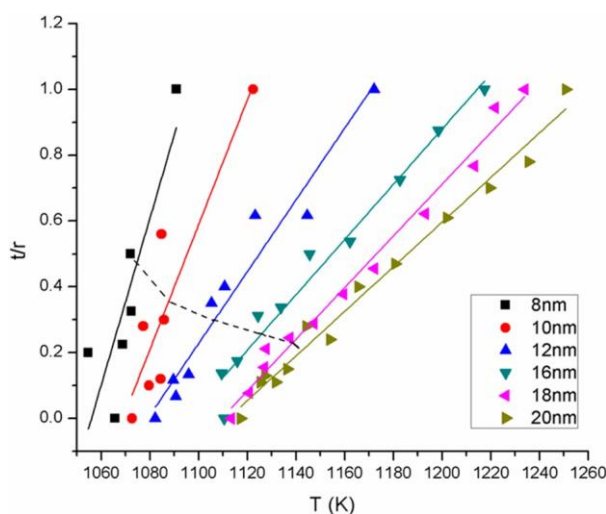


Рис. 3. Зв'язок між співвідношенням квазірідинних шарів товщини до радіуса наночастинки та температури. Лінії показати лінійну відповідність даних для кожного розміру наночастинок. Пунктирна лінія перехоплює дані на критичній товщині ( $t_0 = 1,8$  нм).

Цікавим аспектом дослідження є використання кінетичної енергії (КЕ) атомів для аналізу фазових переходів. На рис. 4 показано, як зовнішні шари частинок спочатку переходять у квазіжидке стан. Це пояснює тим, що атоми на поверхні менш освітлені, ніж атоми в центрі частинок, що робить їх більш рухливими при нагріванні. Такий градієнт енергії між шарами вуглеводу, що плавлення починається з поверхні і поступово захоплює тверді частинки.

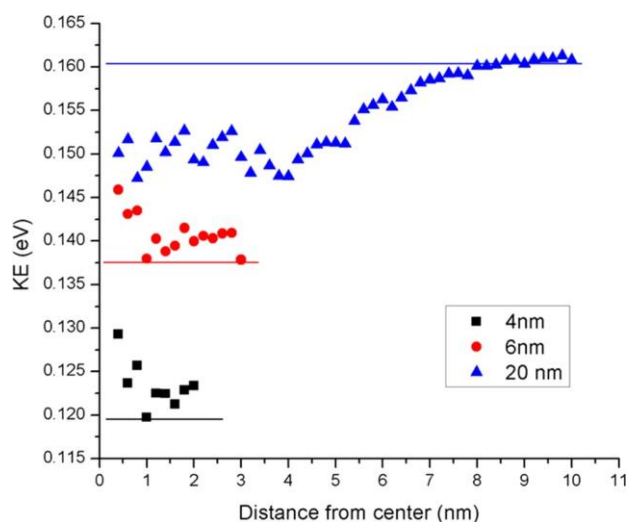


Рис 4. Середня кінетична енергія (КЕ) атомів у кожному шарі 0,2 нм для різних розмірів наночастинок за температури, при якій шар рідини утворюється на поверхні. Горизонтальні лінії показують межу між рідкими та квазірідкими областями для кожного розміру. Смуги похибок були усунуті через їх інтерференцію із середнім значенням КЕ інших температур.

Особливе увагу уділено процесу охолодження частинок після повного плавлення. Описаний експеримент, в якому частинки діаметром 4 нм після нагрівання до 1700 К мали холод, в результаті чого утворилася полікристалічна структура. Це заморожування спричинило за собою дефекти в кристалічній решітці, що в наслідку привело до зниження температури повторного плавлення. Такий процес термічної гістерезису підсилює, що властивості наночастинок обумовлені не тільки їх розміром, але і їх термічною історією. Практична інноваційність роботи полягає у можливості використовувати одержані дані для розробки нових матеріалів. Наприклад, наночастки срібла з певними температурами передплавлення можуть використовуватися в сенсорах або термоіндикаторах. Крім того, розуміння процесів плавлення дозволяє оптимізувати використання наночастинок у низькотемпературній пайці та інших високотехнологічних областях, де точне керування термодинамічних матеріалів є ключовим. Якщо враховувати вплив факторів на

реальне застосування, важливо відзначити, що модель Ханзена, підтверджена методикою роботи, допомагає передбачити мінімальну товщину квазірідкого шару, необхідну для переходу до повного плавлення. Це знання може бути використане для керування ефектами наночастинок у виробничих процесах, таких як термічна обробка або синтез наноматеріалів [1]. Також варто звернути увагу на поведінці міжатомних зв'язків та структурних змін усередині наночастинок у процесі плавлення та передплавлення. Використовувана в моделюванні вбудованого атома (EAM) дозволяє точно описати взаємодію між атомами, включаючи вплив їхнього положення всередині частинок. Це особливо важливо для поверхневих атомів, які характеризуються меншим ступенем глобалізації та, з точки зору теорії, більш високою потенційністю, що робить їх менш стабільними у разі підвищення температури.

Важливий висновок дослідження полягає в тому, що передплавлення - це процес, що залежить не тільки від температури, а й від радіусу наночастинок. Чим більша відстань між частинками, тим більше атомів знаходиться на поверхні, сприяючи утворенню квазірідкого шару. На рис. 3 показано, що кришка квазірідкого шару зростає з підвищенням температури та радіусу частинок, демонструючи лінійну залежність. Для частинок діаметром 8-10 нм утворення квазірідкого шару починається при температурі близько 1100 К, тоді як для більших частинок (наприклад, 18-20 нм) цей процес починається при нижчих температурах через більший вклад поверхневої енергії. Особливу увагу приділено впливу термічної історії частинок. На рис. 5 показаний експеримент, де частки спочатку нагрівалися до повного плавлення, потім охолоджувалися, а потім знову нагрівалися. При повторному нагріванні температура плавлення виявилася нижчою, ніж у вихідному стані. Це з появою дефектів в кристалічному середовищі, що утворюються при охолодженні. Такий ефект термічної гістерезис підкреслює, що властивості наночастинок можуть змінюватися в залежності від циклічного термічного впливу, що важливо при розробці термостійких наноматеріалів [1].

Отже, дослідження як розкриває механізми фазових переходів у срібних наночастинках, а й забезпечує теоретичну основу їх прогнозування. Це відкриває можливості для створення нових матеріалів з контрольованими методами, важливими для таких регіонів, як електроніка, сенсорні технології, низькотемпературне та температурне паяння.

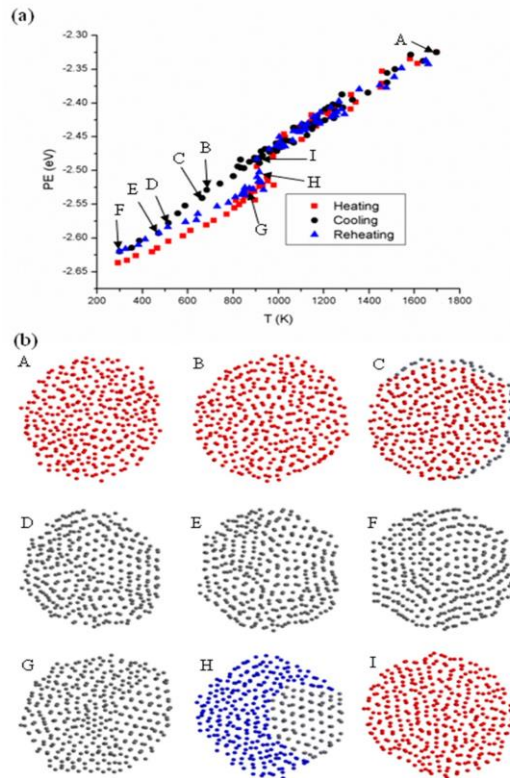


Рис 5. (а) Значення потенціальної енергії (PE) під час нагрівання, охолодження, повторного нагріву частинки Ag розміром 4 нм. Стрілки над значеннями спрямовані до точок охолодження, а стрілки під значеннями спрямовані до точок повторного нагріву. (b) Атомне розташування частинок Ag розміром 6 нм при різних температурах, показано літерами на кривій PE. Атоми позначаються крапками. Кожен колір на атомних графіках представляє фазу (сірий: тверда речовина, синій: квазірідина, червоний: рідина).



## 1.2 Термодинамічні та фізичні явища наночастинки

**Роль кінетичної енергії:** Кінетична енергія атомів (KE) є індикатором фазових переходів. На рис. 3 показані графіки розподілу KE для різних шарів наночастинок. Верхні лінії графіка відповідають шарам частинок, де KE збільшується найшвидше. Це з тим, що атоми лежить на поверхні мають менше сусідів, що робить їх рухливими. У той же час атоми в ядрі залишаються відносно стабільними щодо технологій, поки квазірідкий шар не поширюється всередині. Результати показують, що перехід із твердої фази в квазірідкий зв'язок з різким стрибком KE, повний перехід у рідкий стан супроводжується стабілізацією KE на новому рівні. Це дозволяє точно визначати температуру фазових переходів для часток різного розміру.

**Поведінка при охолодженні:** Один з найцікавіших результатів дослідження, пов'язаного з поведінкою наночастинок при охолодженні. На рис 5 показаний процес заморожування частинок діаметром 4 нм після повного плавлення. змінами енергетичної конфігурації атомів. Подібний ефект термічної гістерезис має важливе значення для додатків, де наночастинки використовуються циклічному нагріванню і охолодженню.

**Порівняння з теоретичними моделями:** Отримані дані добре узгоджуються з теоретичними моделями, такими як модель рідкої краплі і модель Ханзена. Однак, як зазначають автори, для часток діаметром понад 10 нм спостерігаються відхилення. Це з тим, що модель Ханзена передбачає просте поширення квазірідкого шару всередині частинок, тоді як у реальності відбувається утворення кількох верств, які взаємодіють друг з одним. Рис. 6 показані температури повного плавлення ( $T_m$ ) та передплавлення ( $T_m$ ) для часток різного розміру. Видно, що для частинок діаметром 8-10 нм результати добре збігаються з моделлю Ханзена, але для більших частинок експериментальні значення вищі за теоретичні. Це основний компонент енергетичної стабільності внутрішніх верств, які потребують більшої енергії для руйнування [1].

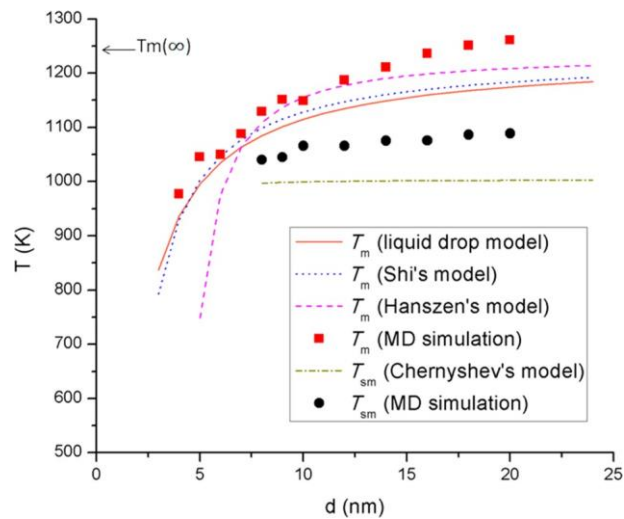


Рис 6. Точки плавлення ( $T_m$ ) і точки попереднього плавлення поверхні ( $T_{sm}$ ) різних розмірів наночастинок Ag, визначені нашим моделюванням та іншими теоретичними моделями.

Основою роботи є визначення мінімальної енергії, необхідної для повного плавлення наночастинок. Цей енергетичний бар'єр пов'язаний з утворенням квазірідкого шару та його поширенням усередині частинок. На рис 7 показано, як банка квазірідкого шару росте з підвищенням температури, досягнувши критичної товщини 1,8 нм перед початком повного плавлення.

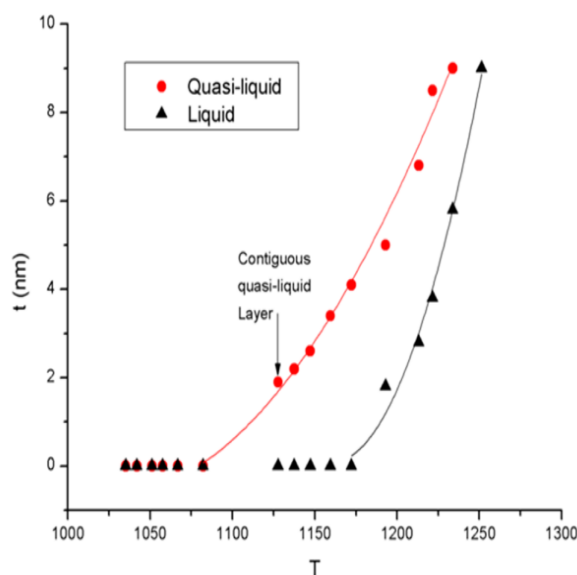


Рис 7. Товщина квазірідкого та рідкого шарів під час процес нагрівання частинки 18 нм. Стрілка вказує на перший суміжний квазірідкий шар. Криві показують параболічну підгонку товщини квазірідких і рідких шарів.

Для частинок діаметром 18 нм освіта квазірідкого шару починається, наприклад, при температурі близько 1128 К, повне плавлення завершується при температурі 1193 До. Це підкреслює, що процес плавлення не є одномоментним: він включає поступове зниження впорядкованості атомів від поверхні до центру. Енергія, необхідна руйнування внутрішніх атомних зв'язків, вище, ніж поверхневих атомів, що причиною багат шарового характеру плавлення частинок більшого розміру. Цей процес добре ілюструється на графіках КЕ (рис 3), де видно, як зовнішні рівні перших станів стану з високою кінетичною енергією, тоді як основа залишається у твердому стані доти, доки енергія не перерозподіляється по всій частинці. Поведінка часток при циклічному нагріванні та охолодженні вивчалася в рамках окремого експерименту. На рис 5 представлені частинки діаметром 4 нм, нагріті до температури 1700 К, потім охолоджені, що призвело до утворення полікристалічної структури. Після повторного нагрівання температури плавлення ця частка виявилася нижчою, ніж у вихідному стані. Це пов'язано з появою дефектів, таких як вакансії та межі, що знижують стабільність енергетичної системи.

Цей ефект термічної гістерезис має вирішальне значення для додатків, де наночастинки піддаються повторним термічним циклам, наприклад, в сенсорах або електроніці. Отримані результати показують, що термодинамічні властивості частинок залежать від їхньої термічної історії, що мало враховуватися при їх проектуванні.

### 1.3 Поведінка наночастинок срібла при нагріванні

Квазірідкий шар є ключовою характеристикою передплавлення наночастинок. Його освіта дозволяє змінити баланс зовнішньої енергетики на кордоні «тверде-рідке» та «рідко-парове». Формула для передплавлення температури, заснована на моделі Хана, виглядає так [1]:

$$T_m(d) = T(\infty) - \frac{2T_m(\infty)}{Q} \left[ \frac{\gamma_{sl}}{\rho_s \left(\frac{d}{2} - t_0\right)} + \left(\frac{2\gamma_{lv}}{d} + \frac{\Delta p}{2}\right) \left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_l}\right) \right]$$

де  $Q$  — прихована теплота плавлення основної маси,  $d_0$  — критична товщина шару рідини,  $\gamma_{sl}$  і  $\gamma_{lv}$  — об'ємна міжфазна енергія між твердим тілом-рідиною і рідиною-паром відповідно,  $\rho_s$  і  $\rho_l$  — густини твердого і рідкого тіл, відповідно,  $\Delta p$  — різниця між тиском пари плоскої поверхні рідини ( $r = \infty$ ) при  $T_m(\infty)$  і тиском пари на поверхні рідкої оболонки з зовнішнім радіус  $r$  при  $T_m(d)$ . Підставляючи наступні значення змінних  $Ag$  в eq 13,  $Q = 1,06 \times 10^9$  ерг/г,  $\gamma_{sl} = 184$  дин/см,  $\gamma_{lv} = 910$  дин/см,  $\rho_s = 10,49$  г/см<sup>3</sup> і  $\rho_l = 9,35$  г/см<sup>3</sup> (для  $Ag$   $\Delta p$  можна ігнорувати), отримаємо наступне спрощене рівняння [1].

Робота комп'ютера, у якій використання молекулярних динаміків разом із теоретичними моделями, дає точне опис властивостей наночастинок срібла. Реальна поведінка часток може відрізнитися від змодельованого через реальні фактори, які не враховуються в моделях:

- Наявність дефектів у кристалічній реальності.
- Дотримання умов довкілля чи субстратів, у яких використовуються американські наночастинок.
- Зміна поверхневої енергії через окислення або адсорбцію молекул із навколишнього середовища.

На рис. 8 показані дані про те, як швидкість нагрівання впливає на температурне плавлення. При повільному нагріванні (крок 5) температура плавлення частинок знижувалася так, як система коригувала досягнення

рівноважного стану. Навпаки, швидке нагрівання призводило до ефекту перегріву, коли частинки плавилися при температурах вище теоретичних вимірювань.

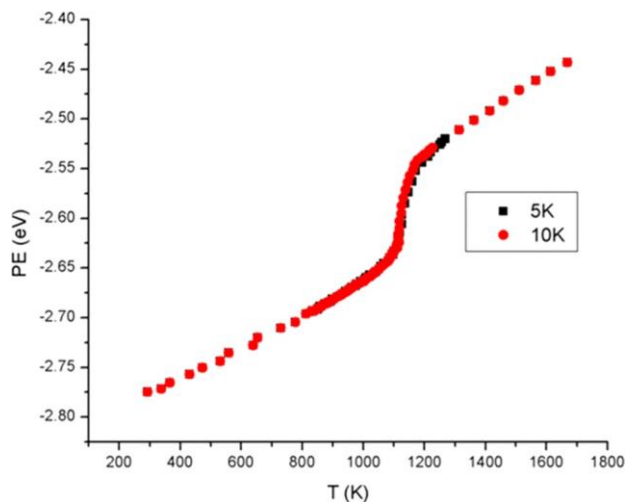


Рис. 8 Значення потенціальної енергії (PE) при нагріванні 4 нм Ag частинок на двох різних температурних ступенях у температурному режимі (від 825 до 1275 К).

Дослідження надає істотні можливості для практичного застосування:

**Розробка наночастинок для низькотемпературної пайки** - наночастинки з прийнятними температурами плавлення можуть бути використані для матеріалів, де потрібне мінімальне термічне вплив. **Термоіндикатори** - наночастинки з визначеною температурою прогнозу можуть сигналізувати про підвищення критичної температури в датчиках.

**Тверді матеріали** - для додатків, де потрібна висока термічна стабільність, можна використовувати більш великі наночастинки, які забезпечують повільне передплавлення та високу температуру повного плавлення.

Таким чином, робота розкриває фундаментальні механічні процеси плавлення наночастинок срібла, що надає не тільки нові теоретичні дані, але й практичні рекомендації щодо їх використання в сучасних технологіях. Вона підтримує

напрямки молекулярної динаміки, теоретичних моделей і експериментальних відкриттів для більш повного розуміння властивостей наноматеріалів.

## РОЗДІЛ 2: ТЕРМІЧНА СТІЙКІСТЬ І ПЛАВЛЕННЯ НАНОКУБА ЯДРО–ОБОЛОНКА Pd-Pt: ДОСЛІДЖЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

### 2.1 Нагрівання нанокуба і температурна стабільність

Для розуміння термічної стабільності біметалевої наночастинки зі структурою ядро-оболонка, було розглянуто статтю [4] яка присвячена дослідженню молекулярної динаміці нанокуба зі структурою ядро-оболонка Pd - Pt . У статті процес нагріву нанокуба моделювався з використанням термостата Берендсена. Це контроль температури системи, поступово збільшуючи її від 300 К до 2500 К. Для розрахунку міжатомних взаємодій застосовувався метод вбудовування атомів (Modified Embedded Atom Method, MEAM). Він добре відтворює основні властивості металевих систем, включаючи біметалічні нанокластери. Такий підхід допоміг досягти точного опису термодинамічних властивостей нанокубу. Одним із основних інструментів аналізу був індекс Ліндеманна, який дозволяє відстежувати структурні зміни всередині нанокуби.

$$q_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j \neq i} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle}$$

де  $r_{ij}$  – відстань між атомами  $i$  та  $j$ , а кутові дужки означають усереднення за часом при постійному значенні температури.

На графіку, який представлений у статті (Рис. 2.1), видно, що при температурі близько 1750 К індекс Ліндеманна починає виявлятися. Це свідчить про руйнування впорядкованої кристалічної структури та початок фазового переходу.

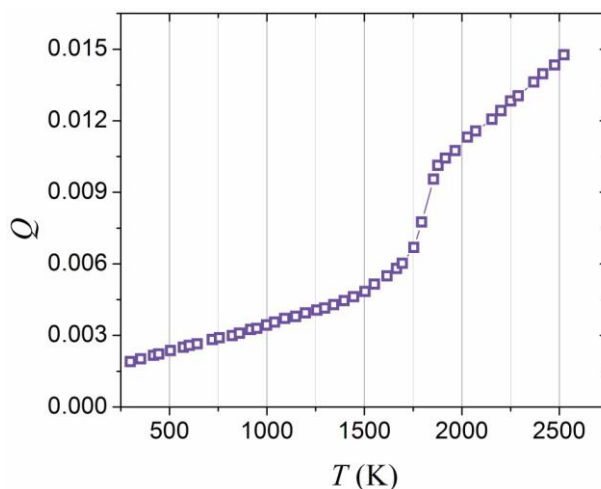


Рис 2.1 температурна залежність індексу Ліндеманна для нанокуба Pd-Pt наночастинки зі структурою ядро–оболонка.

Одним із важливих знахідок стало те, що плавлення починається з ядра, що складається з паладію. Це пов'язано з нижчою температурою плавлення паладію (1828 К) порівняно з платиною (2041 К). При цьому корпусі з платини, незважаючи на її високу температуру плавлення, поверхня починає частково плавитися через місцеві термічні флуктуації. На рис. 2.1 у статті атомістичні схеми нанокуба при температурах 1500 К і 2500 К. На цих зображеннях видно, що за 1500 К структура залишається відносно стабільною, а за 2500 К кристалічний порядок порушується повністю в ядрі, хоча й зберігається залишкова впорядкованість. Для додаткового аналізу використовувалася радіальна функція розподілу [4] :

$$g(r_1) = \frac{vh_n}{2\pi N_m^2 r_n^2 \Delta r}$$

де  $V$  - основна маса вибірки;  $hn$  - число атомних пар  $(i, j)$ ;  $Nm$  - загальне число атомів;  $Dr$  – параметр дискретизації міжатомних відстаней, а  $rn = (n - 1/2)Dr$  вказує на значення міжатомних відстаней.

На графіках RDF (рис. 2.2) видно, що за низьких температур присутні чіткі піки, що вказують на далекий порядок атомів. При мінімальному підвищенні температури ці піки зменшуються шириною і шириною, що свідчить про руйнування структурності.

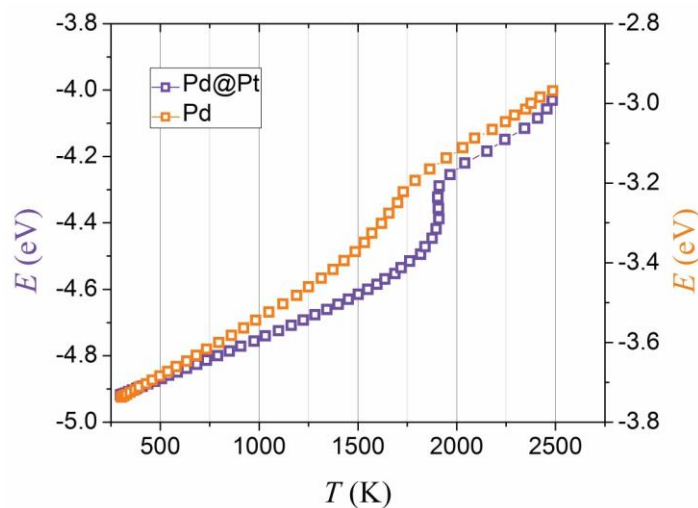


Рис. 2.2 температурна залежність усередненої потенціальної енергії для нанокубів наночастинки зі структурою ядро-оболонка Pd-Pt та монометалічних Pd.

Залежність надійної енергії від температури показує, що до 1750 K енергія зростає лінійно, що характерно для стабільних систем. При підвищенні температури плавлення відбувається стрибок енергії, що забезпечує фазовий перехід. У кубі Pd-Pt цей стрибок спостерігається за вищою температурою, ніж



у монометалічного паладію, завдяки стабілізуючому ефекту платинової оболонки. У статті [4] докладно розглядається, як структура нанокуба змінюється за різних температур. Використовувалися візуалізації атомних конфігурацій, створених програмним забезпеченням OVITO. На малюнках показані зміни розташування атомів у процесі нагрівання. За температури близько 1750 K ядро з паладію починає втрачати свою структурну структуру. Це вимагає більш низької температури плавлення паладію порівняно з платиною. Однак при більш високих температурах (близько 2000 K) починається часткове плавлення і в оболонці з платини, особливо на її поверхні. Цей ефект зумовлений термічними флуктуаціями, які сильніше впливають на атоми, що знаходяться на зовнішніх кордонах. На рис. 2.3 наведеному, показано просторові розподіли атомів з урахуванням результатів індексу Ліндемманна. Звідси видно, що атоми в центрі нанокуба (ядро) демонструють вищі значення індексу при температурі близько і вище точки плавлення (2020 K). Це чітко вказує на початок плавлення саме в ядрі.

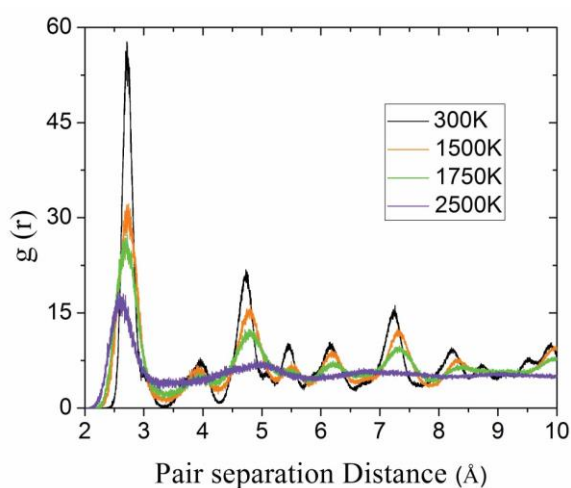


Рис. 2.3 функції радіального розподілу для нанокуба зі структурою ядро-оболонка Pd-Pt при різних температурах. Загальний вигляд і поперечні перерізи нанокуба до плавлення і при максимальній температурі моделювання показано на рис. 2.3

Для кожного атома було розраховано локальний індекс Ліндеманна. Цей параметр дає змогу не тільки визначити температуру початку плавлення, а й локалізувати ділянки нанокуба, де відбуваються суттєві структурні зміни. Атоми, розташовані в центрі ядра, мають найбільше значення індексу, в той час як атоми в оболонці підтримують відповідний порядок тривалості. На рисунку також показано область підвищеної активності в поверхневих шарах покриття. Це підтверджується висновком про те, що плавлення поверхні відбувається одночасно з руйнуванням ядра, але меншою мірою зачіпає внутрішню частину обробки.

На графіку, що визначає надійну енергію від температури (рис 2.4), видно стрибок енергії в місцях плавлення. У Pd-Pt цей стрибок відбувається пізніше, ніж у монометалевого паладію. Це пов'язано із захисною температурою, яка утримує стабільність куба до більш високих температур.

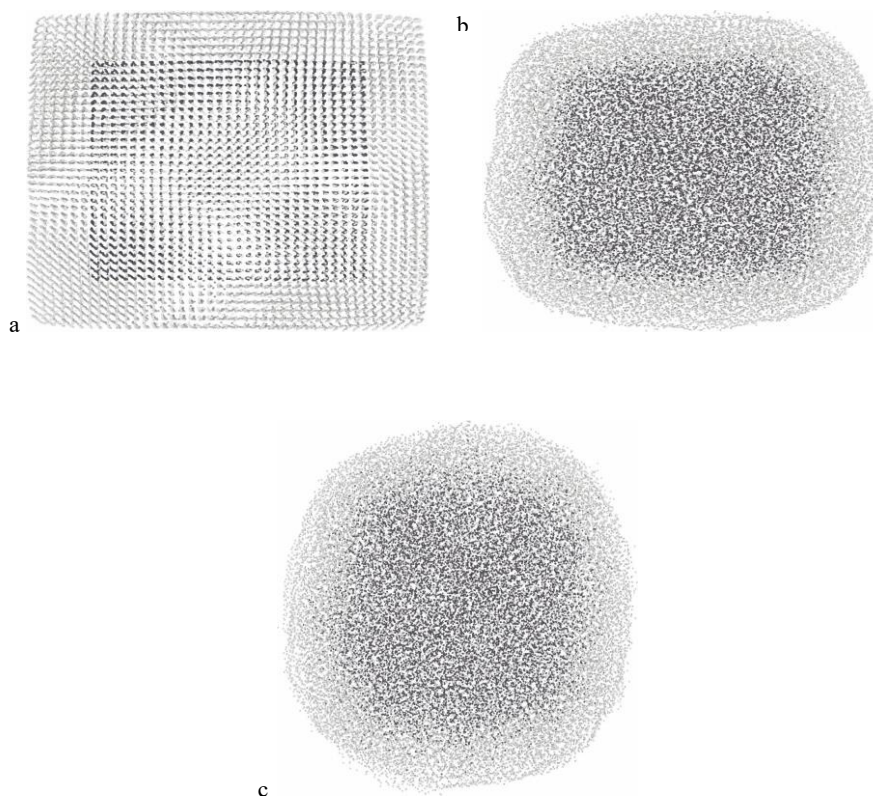


Рис. 2.4 Атомістичні конфігурації нанокуба Pd-Pt наночастинки зі структурою ядро–оболонка з видимими міжатомними просторами: а) 700 К, б) 2200 К і в) 2500 К

## 2.2 Просторовий розподіл атомів та місцеві зміни при плавленні

Одним із важливих аспектів дослідження стало розуміння того, як атоми в ядрі та оболонці нанокуба поведуться при підвищенні температури. Для цього автори використовували просторовий розподіл атомів, відображений через локальний індекс Ліндемманна. На ілюстраціях (наприклад, Рисунок 2.3 у статті [4]) видно, як атоми зі змінними значеннями індексу. На зображеннях чітко показано, що плавлення починається з паладієвого ядра. Це пов'язано з більш низькою температурою плавлення паладію (1828 К), що робить його більш змінним термічним сонцем. Коли температура досягне 2020 К, більшість ядер атомів почнуть збільшувати індекс збільшення. Водночас оболонка з платини частково плавиться, особливо на своїй поверхні. Цей ефект зумовлений локальними термічними флуктуаціями, які сильніше впливають на атоми, розташовані ближче до зовнішніх меж. Однак центральна частина шару залишається кристалічною навіть за температури близько 2500 К. Це вказує на роль стабілізуючого фактора для всієї структури нанокуба. Зміни в ході куба на рівні міжатомних відстаней. Радіальна функція розподілу  $g(r_1)$  чітко показує перехід структури від упорядкованої до аморфної. При температурі нижче 1500 К ясно виражено, що свідчить про збереження далекого порядку. Однак уже за 1750 К піки починають плавитися, а за 2500 К вони майже зникають, за винятком першого піка, який відповідає середній відстані між атомами в рідкій або аморфній фазі.

Цей процес являє собою руйнування кристалічної структури і перехід системи в рідкий стан. Саме ця аморфізація дозволяє наноструктурам

адаптуватися до високих температур, зберігаючи певну стабільність завдяки оболонці з платини. Потенційна енергетична система зростала залежно від температури від 300 К до 1750 К. Це вказує на те, що структура куба залишається стабільною, незважаючи на зростання температури. Однак при досягненні точки плавлення (1750 К) стався різкий стрибок стійкої енергії, що ясно вказує на фазовий перехід.

Графік залежності енергоспоживання від температури також забезпечує різницю між кубом Pd-Pt і монометалевим кубом із паладію. У паладієвому кубі стрибок енергії відбувається при більш низькій температурі, що підкреслює роль платини як стабілізуючого матеріалу. Цей критичний висновок, який підтримує, що покриття з платини не тільки збільшує температурні плавлення, а й призводить до зміни термічної стабільності системи. Це дослідження дає чітке розуміння того, як матеріали з різною температурою плавлення взаємодіють у рамках однієї наноструктури. Головний висновок - оболонка з платини стабілізує структуру нанокуба, що призводить до витримування більш високих температур без будь-яких пошкоджень. Плавлення починається з ядра паладію, але замикання зберігає свою кристалічну форму, минаючи захисну структуру.

Каталізатори: такі наночастинки можуть бути корисними в каталізаторах, що працюють за високих температур, де важлива стабільність наноматеріалу.

Ця наноелектроніка: у пристроях, що зазнають змін перегріву, структура може підвищити надійність і продовжити термін служби компонентів.

Оптика і біологія: Платинові конструкції можна використовувати для створення біосенсорів або наночастинок з високою стійкістю до термічного пошкодження.

## РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 3.1 РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ ПЛАВЛЕННЯ НАНОЧАСТИНКИ

У представлених роботах розглядалася сферична наночастинка Au-Ag, яка являє собою хімічний елемент (золото) - оболонка (сірий). Совнішній погляд досліджуваного зразка наведено на Рис. 3.1 (зображено створено для додаткового програмного забезпечення Visual Molecular Dynamics ). На початковому етапі моделювання атоми золота та набору були розміщені у вузлах гранецентрованих кубічних решіток, які забезпечують їхні кристалічні конфігурації. Моделювання проводиться для умов у далеких межах. Початковий діаметр наночастинок став 8,5 нм, з атомами діаметром 4 нм (розділ. Рис. 3.1). Загалом кількість атомів у системі стала 15444, серед них було 13478 атомів срібла і 1966 атомів золота.

Температурні системи послідовно підвищували від 300 К до 1500 К за допомогою термостата Берендсена, повторюваного за алгоритмом, описаним у роботі. Для дослідження м'яких компонентів застосовано метод зануреного атома (EAM), який було розширено в класичному моделюванні металевих сплавів. Цей метод вперше виявляє основні властивості матеріалів і широко використовується в дослідженнях такого типу.

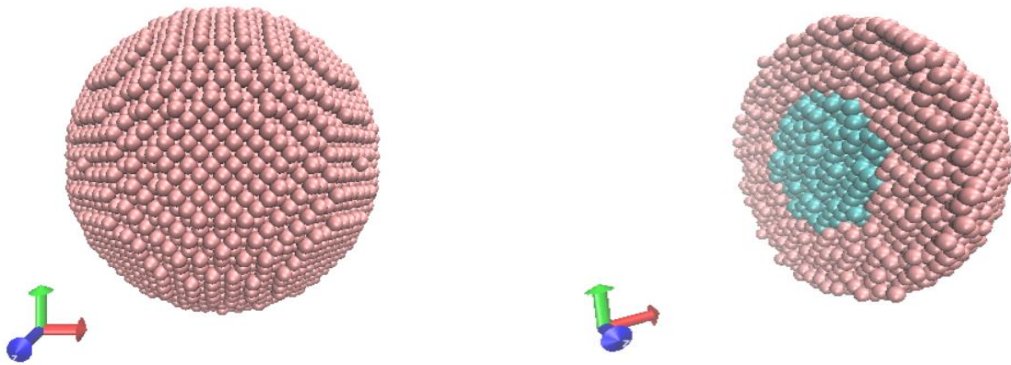


Рисунок 3.1 – Початкові атомістичні конфігурації Au-Ag наночастинки зі структурою ядро-оболонка, загальний вигляд та сегментний переріз.

Слід зазначити, що дослідження плавлення Au-Ag наночастинки менших розмірів вивчалось в роботі, тому проведення моделювання також дозволило відстежити вплив розмірів наночастинки на температуру плавлення.

### 3.2 Розрахунок структурних параметрів наночастинки під час плавлення

В якості числового параметру, що описує зміни у структурі наночастинки, був використаний показник Ліндемана. Локальний показник Ліндемана  $i$ -го атома визначався за формулою.

$$q_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j \neq i} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle} \quad (2)$$

де  $r_{ij}$  – відстань між атомами  $i$  та  $j$ , а кутові дужки означають усереднення за часом при постійному значенні температури.

Загальний показник Ліндемана  $q_N$  для системи з  $N$  атомів розраховувався як

середнє значення за усіма атомами зразка. Відомо, що при збільшенні температури системи показник Ліндемана спочатку зростає лінійно, після чого спостерігається різке зростання його значень поблизу точки плавлення, що можна розглядати як початок фазового переходу. Для масивних зразків у залежності від типу матеріалів критичне значення показника Ліндемана  $q_c$ , що відповідає точці плавлення, перебуває у діапазоні 0,1–0,15. Але, як свідчать останні дослідження, плавлення наночастинок може відбуватися при набагато меншому значенні показника Ліндемана  $q_c$ , що знаходиться у діапазоні 0,03–0,05.

Для дослідження структурних змін у зразках також були розраховані радіальні функції розподілу (РФР). Зазначені залежності можуть бути визначені як відносна ймовірність знаходження пари атомів на деякій відстані один від одного. Піки на кривій функції радіального розподілу відповідають найбільш ймовірним міжатомним відстаням у зразку. Для ідеального кристалу зазначена залежність мала б нескінченно вузькі та високі піки, у той час як для реальних зразків піки дещо розмиті внаслідок температурних флуктуацій. Інший зміст РФР – середнє число атомів у сферичній оболонці деякого радіуса та деякої товщини з певним атомом у центрі.

РФР може бути визначена з використанням гістограми дискредитованих парних міжатомних відстаней. Якщо  $h_n$  – число атомних пар  $(i, j)$ , для відстаней між якими виконується умова. Зазначені залежності можуть бути визначені як відносна ймовірність знаходження пари атомів на деякій відстані один від одного. Піки на кривій функції радіального розподілу відповідають найбільш ймовірним міжатомним відстаням у зразку. Для ідеального кристалу зазначена залежність мала б нескінченно вузькі та високі піки, у той час як для реальних зразків піки дещо розмиті внаслідок температурних флуктуацій. Інший зміст РФР – середнє число атомів у сферичній оболонці деякого радіуса та деякої товщини з певним атомом у центрі.

РФР може бути визначена з використанням гістограми дискредитованих

парних міжатомних відстаней. Якщо  $h_n$  – число атомних пар  $(i, j)$ , для відстаней між якими виконується умова.

$$(n-1)\Delta r \leq r_{ij} \leq n\Delta r, \quad (3)$$

де  $\Delta r$  – параметр дискретизації міжатомних відстаней. Тоді, вважаючи, що  $\Delta r$  має достатньо малі значення, функцію радіального розподілу  $g(r_n)$  можна розрахувати як

$$g(r_n) = \frac{Vh_n}{2\pi N_m^2 r_n^2 \Delta r}, \quad (4)$$

де  $V$  – об'єм зразка;  $h_n$  – число атомних пар  $(i, j)$ ;  $N_m$  – загальне число атомів;  $\Delta r$  – параметр дискретизації міжатомних відстаней, що інтерпретується, як товщина оболонки, а значення міжатомних відстаней  $r_n$  визначаються як

$$r_n = \left(n - \frac{1}{2}\right)\Delta r. \quad (5)$$

Таким чином, знаходячи відстані між кожною парою атомів зразка, можна отримати кількісні параметри його структури.

### 3.3 Результати моделювання

У процесі моделювання плавлення під час підвищення температури графік показу Ліндемана обчислювався з інтервалом 50 К, а близькість точки плавлення - з інтервалом 10 К. Температурні системи поступово розширювалися шляхом масштабування швидкості атомів для додаткового



термостата Берендсена. Після стабілізації температури, протягування часу  $\Delta t = 0,2 \cdot 10^5$  записувалися атомістичні конфігурації систем, в основі яких були формулювання (1) обраховувався показник Ліндемана  $q_{\text{Au-Ag}}$ . Розіграші відбуваються в температурному діапазоні від 300 К до 1300 К. Температурна густина показника Ліндемана для наночастинок Au-Ag, отримана в результаті обрахунку, подана на Рис. 3.2. Із графіки видно, що ця залежність типова для наноструктур: показник Ліндемана поступово збільшується до температури плавлення, яка стає близькою до  $T_c \approx 1100$  К біля цієї точки  $q_{\text{Au-Ag}}$  перевищує критичне значення  $q_c = 0,03$  після чого спостерігається помітно швидка поява показника Ліндемана при додатковому підвищенні температури.

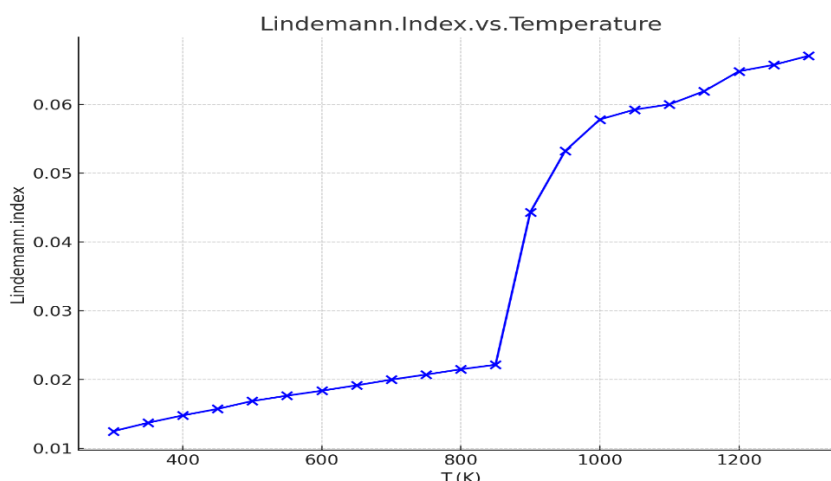


Рисунок 3.2 – Температурна залежність показника Ліндемана для досліджуваного зразка

Необхідно зазначити, що подальше необмежене зростання  $q_{\text{Au-Ag}}$  може бути пояснене використанням вільних граничних умов під час моделювання, у результаті чого, поряд із підвищенням інтенсивності дифузійних процесів, відбувається поступове випаровування атомів. Для виявлення змін у структурі

наночастинки також були розраховані радіальні функції розподілу  $g(r_n)$  для початкової конфігурації (при температурі  $T = 300$  К), при проміжній температурі  $T = 500$  К та при приблизній температурі плавлення  $T = 1100$  К.

Отримані залежності наведені на Рис. 2.3. Можна бачити, що при температурах  $T = 300$  К та  $T = 500$  К атомна структура наночастинки характеризується наявністю дальнього порядку, а при  $1100$  К в атомній конфігурації спостерігається лише ближній порядок. Таким чином, значення температури  $1100$  К можна розглядати як приблизну температуру плавлення досліджуваного зразка.

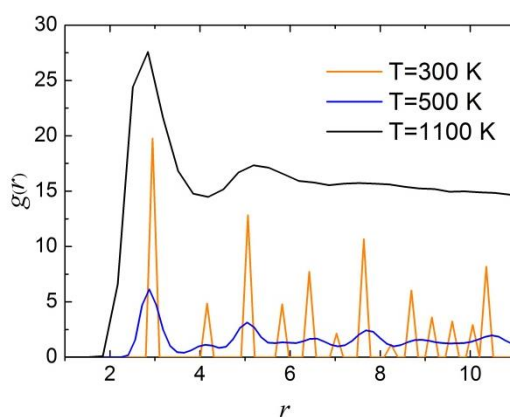


Рисунок 3.3 – Функції радіального розподілу атомів для досліджуваної наночастинки при різних температурах.

Зміни в атомістичній конфігурації системи при різних значеннях температури наведені на Рис. 3.4. На зазначеному рисунку помітно поступову руйнацію кристалічної структури зразка. Так, при температурі  $T = 300$  К атоми формують майже ідеальну ГЦК решітку (на рисунку наведена  $[001]$  площина).

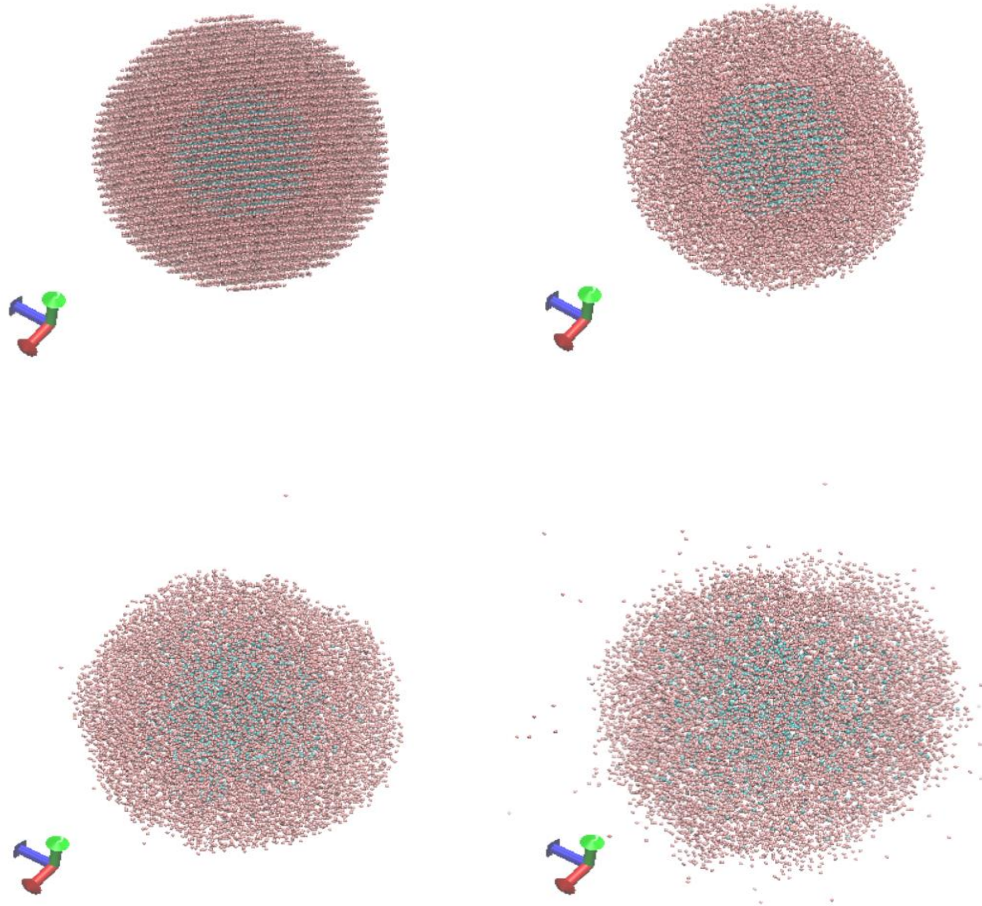


Рисунок 3.4 – Атомістичні конфігурації Au-Ag наночастинки зі структурою ядро–оболонка при температурах  $T = 300$  К (а),  $T = 500$  К (б),  $T = 900$  К (в),  $T = 1200$  К (г)

Подальше підвищення температури до  $T \approx 500$  К приводить до збільшення теплових флуктуацій атомів та до змін міжатомних відстаней, але при цьому загальна кристалічна структура зразка зберігається. При температурах

$T = 900$  К дальній порядок у кристалічній структурі зразка починає руйнуватися, у той самий час, як структура ядро–оболонка зберігається. Нарешті при температурах  $T \geq 1100$  К у зразку інтенсивно відбуваються процеси плавлення, що викликає руйнування кристалічної структури. Слід зазначити, що при значеннях, вищих за приблизну температуру плавлення  $T_c = 1100$  К, структура ядро–оболонка наночастинки також руйнувалася. Остання ситуація може бути пояснена збільшенням швидкості дифузійних процесів.

Загальний вигляд атомістичні конфігурації розплавленої наночастинки (при температурі  $T = 1200$  К) наведено на Рис 3.5. Як видно з рисунку, при температурі плавлення в зразку відсутня чітка межа у структурі ядро–оболонка, порівняно з початковою конфігурацією. Атоми золота (ядро наночастинки) з часом припиняють бути локалізованими у центрі зразка та поступово дифундують у весь його об'єм.

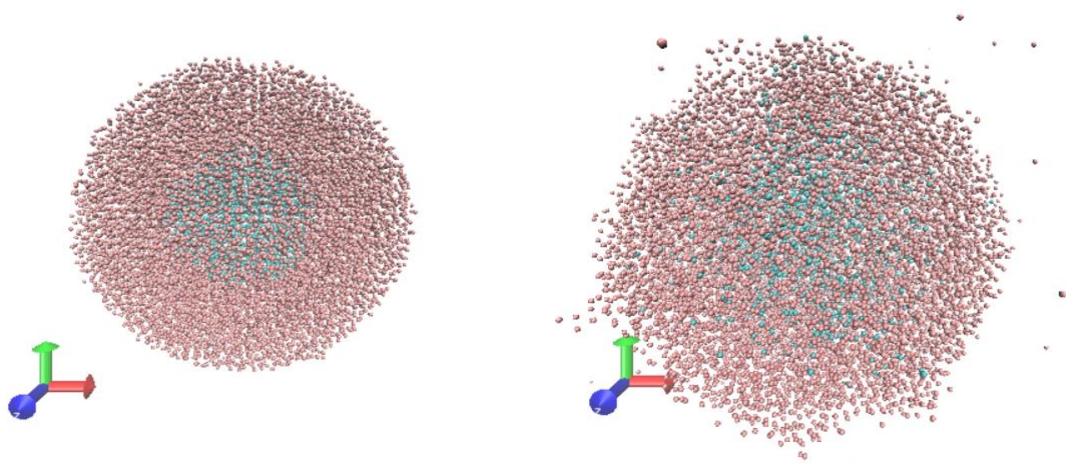


Рисунок 3.5 – Загальний вигляд (а) та переріз (б) Au-Ag наночастинки при температурі  $T = 1200$  К

Тому із часом при температурі, що близька до значення  $T_c = 1100$  К, наночастинка стає «сумішню» із атомів золота та срібла.

### 3.4 ВИСНОКИ

У запропонованій роботі було проведено моделювання біметалевої Au-Ag наночастинки зі структурою ядро-оболонка в рамках методів класичної молекулярної динаміки. Для досліджуваного зразка були розраховані температурні залежності структурних параметрів і побудовані атомістичні конфігурації за різних температур. Розрахунок числових характеристик структури наночастинки дав можливість визначити приблизне значення температури плавлення зразка, яке становило  $T_c \approx 1100$  К.

Візуальний аналіз атомістичних конфігурацій досліджуваної наночастинки показав, що зі зростанням температури зразка відбувається збільшення амплітуди теплових флуктуацій атомів, що приводить до руйнування початкової кристалічної будови та структури ядро-оболонка.

Також необхідно зазначити, що в реальних умовах наночастинки синтезуються, як правило, у спеціальних розчинах, або адсорбуються на поверхнях інших речовин, окрім цього, розміри отриманих зразків становлять декілька нанометрів, тому експериментально дослідити процес плавлення металевих наночастинок в умовах вакууму досить складно. Враховуючи зазначене вище, отриманні в роботі результати слід розглядати як орієнтовні значення, які можуть бути використані в подальших експериментальних чи теоретичних дослідженнях.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Alarifi, H. A., et al. "Determination of Complete Melting and Surface Premelting Points of Silver Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulation." *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 25, 2013, pp. 12289–12297
2. Yang, Zhen, Xiaoning Yang, and Zhijun Xu. "Molecular Dynamics Simulation of the Melting Behavior of Pt-Au Nanoparticles with Core-Shell Structure." *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, no. 13, 2008, pp. 4937–4947
3. Tsuji, Masaharu, et al. "Crystal Structures and Growth Mechanisms of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Prepared by the Microwave-Polyol Method." *Crystal Growth & Design*, vol. 6, no. 8, 2006, pp. 1801–1807
4. Борисюк, В. М., и У. С. Швець. "Визначення температури плавлення біметалевої Au@Ag наночастинки методами комп'ютерного моделювання." *Журнал нано- та електронної фізики*, том 5, № 4, 2013, стаття 04001
5. Song, Jae Hee, et al. "Crystal Overgrowth on Gold Nanorods: Tuning the Shape, Facet, Aspect Ratio, and Composition of the Nanorods." *Chemistry – A European Journal*, vol. 11, no. 3, 2005, pp. 910–916
6. Наталіч, Б., У. Швець, и В. Борисюк. "Моделювання термічної стабільності та плавлення біметалевої наночастинки Ag@Pd." *Вісник Львівського університету. Серія фізична*, вип. 49, 2014, с. 1–12
7. Thermal stability and melting of the core-shell Pd@Pt nanocube: a molecular dynamic study / В. V. Natalich, Ya. O. Kravchenko, O. V. Maksakova, O.M. Bogatyr, & V.M. Borysiuk // *High Temp. Mat. Proc.* – 2020. – Vol. 24, № 2. – P. 121–130.