

01,12,16,19

## Молекулярно-динамическое исследование размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров

© В.М. Самсонов, С.А. Васильев, А.Г. Бембель, Т.Е. Самсонов, В.Л. Скопич

Тверской государственный университет,  
Тверь, Россия

E-mail: samsonoff@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 21 ноября 2013 г.)

С использованием изотермической молекулярной динамики и потенциала сильной связи исследовались размерная зависимость температуры и теплоты плавления для нанокластеров переходных металлов: Ni, Au, Cu и Ag. Показано, что теплота плавления  $\Lambda$  нанокластеров размером порядка 1 nm должна быть в 2–3 раза меньше макроскопической теплоты плавления  $\Lambda^{(\infty)}$ . Установлено, что теплота плавления  $\Lambda$  уменьшается с уменьшением размеров нанокластеров и в некотором приближении следует линейной зависимости от их обратного радиуса  $R^{-1}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.

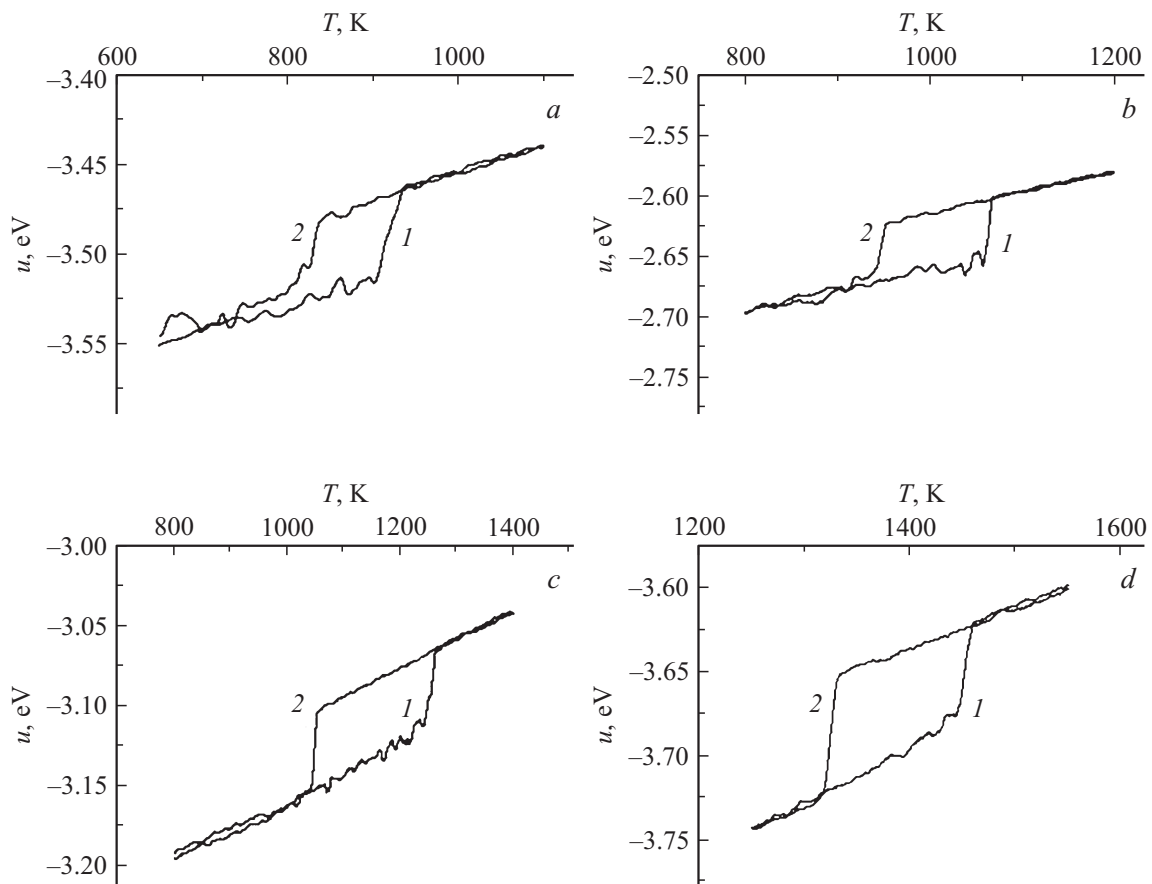
К нанокластерам, в том числе к металлическим нанокластерам, проявляют большой интерес как экспериментаторы, так и теоретики. С фундаментальной точки зрения особое внимание привлекают размерные эффекты, т.е. отличие структурных, термодинамических и других свойств наночастиц от тех же характеристик соответствующих объемных фаз. Вместе с тем применение к нанокластерам таких базовых понятий, как термодинамическая фаза, фазовый переход, и даже понятия температуры требует особого обоснования [1]. С прикладной точки зрения интерес к металлическим нанокластерам, в том числе к нанокластерам переходных металлов, связан с возможностью их применения в ряде областей в нанотехнологии. В частности, в [2] отмечались перспективы применения нанокластеров Ni в качестве магнитных элементов памяти нового поколения. Еще больший интерес вызывают нанокластеры золота. В качестве одного из наиболее интересных примеров отметим сообщение [3] о новой технологии получения нанокристаллов кремния, в которой также используются нанокластеры золота. Ряд других ссылок можно найти в нашей работе [4].

Ранее [5–7] с использованием результатов молекулярно-динамических экспериментов нами было показано, что процессы плавления и кристаллизации как леннард-джонсовских, так и металлических нанокластеров демонстрируют гистерезис. Впервые гистерезис плавления и кристаллизации металлических нанокластеров наблюдал экспериментально Жданов еще в 70-х годах [8], и тогда его результаты были отрицательно восприняты специалистами по фазовым переходам. Вместе с тем и в настоящее время экспериментальные исследования наноразмерных объектов и наносистем связаны с рядом трудностей принципиального характера, что приводит к отсутствию у большинства специалистов доверия к результатам изучения размерных зависимостей термодинамических и других физических характеристик наночастиц. Это делает актуальным дальнейшее развитие в

данной области и применение к нанокластерам методов компьютерного моделирования (и прежде всего метода молекулярной динамики (МД)), которые именно для наноразмерных объектов выступают в роли реальной альтернативы аналогичным прямым экспериментам.

Для проведения компьютерных экспериментов нами разработана собственная программа, основанная на применении метода изотермической МД (алгоритм скоростей Верле, термостат Берендсена). Начальная конфигурация нанокластера, отвечающая сферическому фрагменту соответствующей объемной фазы (например, ГЦК-решетке выбранных переходных металлов), помещается в центр ячейки моделирования и дополнительно релаксирует при некоторой начальной температуре  $T_0$ , много меньшей макроскопической температуры плавления  $T_m^{(\infty)}$ . Затем кластер подвергается заданному числу циклов постепенного нагрева до некоторой максимальной температуры  $T_{\max} > T_m^{(\infty)}$  и охлаждения до первоначальной температуры  $T_0$ . Межатомное взаимодействие в нанокластерах переходных металлов описывалось с использованием потенциала сильной связи, предложенного в [9] с учетом некоторых результатов квантовой механики и апробированного авторами указанной работы на свойствах объемных фаз переходных металлов.

На рис. 1 представлены калорические кривые для нанокластеров нескольких переходных металлов, содержащих 1000 атомов, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии  $u$  от абсолютной температуры  $T$ . Скачки на зависимостях  $u(T)$ , отвечающие нагреву и охлаждению, следует, по-видимому, интерпретировать как температуру плавления кластера  $T_m$  и температуру кристаллизации  $T_c$  соответственно (подробнее см. в [5–7]). В работе [4] нами проведен сравнительный анализ кривых гистерезиса плавления-кристаллизации для нанокластеров Ni и Au, причем представленные в [4] размерные зависимости температуры плавления нанокластеров золота гораздо



**Рис. 1.** Петли гистерезиса плавления-кристаллизации нанокластеров переходных металлов, содержащих 1000 атомов. *a* — Au, *b* — Ag, *c* — Cu, *d* — Ni. Кривые 1 отвечают нагреву частиц, кривые 2 — охлаждению.

лучше согласуются с прямыми экспериментами, чем МД-результаты других авторов.

Однако петли гистерезиса позволяют извлечь из них важную информацию не только о  $T_m$  и  $T_c$ , но и о ряде других термодинамических характеристик нанокластеров. В частности, кривые плавления  $u(T)$ , полученные в процессе нагрева кластера, позволяют найти энтальпию (теплоту) плавления  $\Delta H_m$  и исследовать ее размерную зависимость. По определению энтальпия  $H$  получается из внутренней энергии  $E$  преобразованием Лежандра по переменным  $P$  и  $V$  [10], где  $P$  — давление,  $V$  — объем, т.е.  $H = E + PV$ . Соответственно для энтальпии плавления  $\Delta H_m$  находим

$$\Delta H_m = (U_l - U_s) + (P_l V_l - P_s V_s), \quad (1)$$

где первое слагаемое правой части отвечает разности потенциальных вкладов  $U_l$  и  $U_s$  во внутреннюю энергию кластера в жидком (индекс  $l$ ) и твердом (индекс  $s$ ) состояниях. Второе слагаемое следует интерпретировать как работу, которой сопровождается изменение фазового состояния кластера. Поскольку в алгоритм классической МД фононная модель заранее не закладывается, кинетическая  $E_k$  и потенциальная  $U$  части внутренней энергии учитываются в нем независимо

друг от друга, причем в соответствии с теоремой о равномерном распределении энергии по степеням свободы [11]  $E_k = (i/2)NkT_m$  как в твердой, так и в жидкой фазе. Здесь  $N$  — число атомов в кластере,  $k$  — постоянная Больцмана,  $i = 3$  — число степеней свободы атома, определяющих величину кинетической энергии системы. Соответственно  $\Delta E = E_l - E_s = \Delta U = U_l - U_s$ , что и обосновывает соотношение (1).

Обычно [10] рассматривается скрытая теплота плавления  $\Lambda$ , не включающая члена  $(P_l V_l - P_s V_s)$ . Для фазового перехода в макроскопической системе соответствующий вклад будет равен  $P(V_l - V_s)$ , что полностью соответствует определению работы для простой термодинамической системы. Однако применительно к наночастицам возникает ряд новых методологических проблем, которые тем не менее не повлияют на вид выражения для удельной (в расчете на один атом) скрытой теплоты плавления:

$$\lambda = \Lambda/N = u_l - u_s. \quad (2)$$

Действительно, скачок объема при плавлении  $\Delta V = V_l - V_s$  мал, а  $P_l \approx P_s$ . Соответственно второе слагаемое в (1) будет пренебрежимо малым, а отличие скрытой теплоты плавления  $\Lambda$  от энтальпии плавления  $\Delta H_m$  — незначительным. Вывод о несущественности

Оценка температуры плавления  $T_m$ , теплоты плавления  $\Lambda$  и энтропии плавления  $\Delta S$  нанокластеров переходных металлов ( $N = 1000$ )

Металл	$T_m$ , К	$\Delta$ , кJ/mol		$\frac{\Lambda}{\Lambda^{(\infty)}}$	$\Delta S_m$ , J/mol · К
		Компьютерный эксперимент	Прямой эксперимент, макроскопическое значение [13]		
Ni	1453	7.2	17.6	0.40	4.96
Au	921	4.8	12.6	0.38	5.21
Cu	1261	5.3	13.0	0.41	4.20
Ag	1063	5.3	11.3	0.47	4.99

вклада работы в энтальпию плавления наночастицы можно также сделать исходя из того, что при  $T = T_m$  давление пара над металлическим кластером практически равно нулю, т.е. если исходный кластер находится в вакууме, то отсутствует окружающая среда, над которой совершалась бы работа. В связи с обсуждаемым здесь вопросом была бы уместна дискуссия о реальности или нереальности огромных значений капиллярных давлений в кластере  $2\gamma_l/R_l$  и  $2\gamma_s/R_s$ , где  $\gamma_l$  и  $\gamma_s$  — поверхностные натяжения для жидкой и твердой частиц соответственно,  $R_l$  и  $R_s$  — радиусы частиц в указанных состояниях. И хотя мы не согласны с некоторыми доводами Петрова [12], мы полностью разделяем его заключение о нереальности бесконечно больших давлений в нанокластерах, предсказываемых записанными выше формулами при  $R_l, R_s \rightarrow 0$ . Однако более детальная дискуссия на эту тему выходит за рамки настоящей работы.

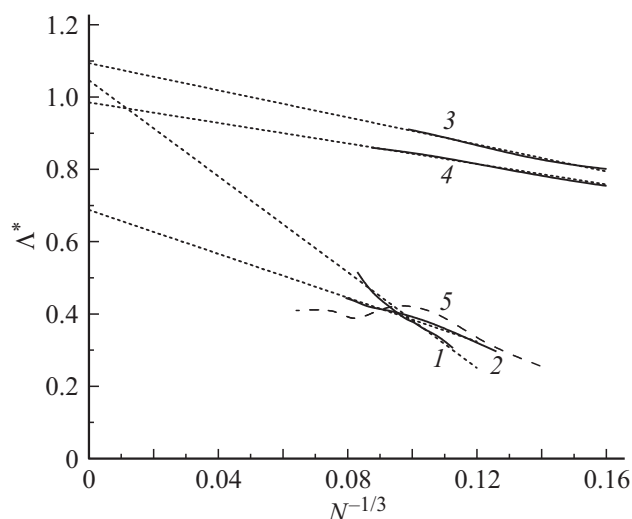
В таблице представлены значения молярной теплоты плавления  $\Lambda = \lambda N_A$  ( $N_A$  — число Авогадро), найденные с использованием формулы (2) и калорических кривых  $u(T)$ , полученных в наших компьютерных экспериментах на нанокластерах переходных металлов, содержащих  $N = 1000$  атомов. Кроме того, в таблице представлены значения приведенной (относительной) теплоты плавления  $\Lambda^* = \Lambda(R)/\Lambda^{(\infty)}$ , где  $\Lambda^{(\infty)}$  — ее макроскопическое (табличное) значение. Радиус нанокластеров, содержащих 1000 атомов, будет заключаться в интервале 1.5–2.0 nm. Как видно из таблицы, для нанокластеров такого размера  $\Lambda$  составляет 0.3–0.5 от соответствующего макроскопического значения  $\Lambda^{(\infty)}$ .

В этой же таблице представлены значения энтропии плавления  $\Delta S_m = \Lambda/T_m$ . Видно, что значения  $\Delta S_m$  гораздо ближе по величине, чем значения  $\Lambda$ , отвечающие нанокластерам различных металлов. Остается неясным только, почему значение  $\Delta S_m$  для нанокластеров Au превышает значение энтропии плавления нанокластеров Ni. Действительно, распределения многогранников Вороного–Делоне в нанокластерах Ni и Au [4] свидетельствуют о том, что в твердом состоянии последние имеют менее однородную структуру: помимо локальной ГЦК-структуры присутствуют признаки локальной икосаэдрической структуры, не наблюдавшиеся в нанокластерах Ni. Можно было бы ожидать, что это приведет к уменьшению удельной (в расчете на один атом) и

молярной энтропий плавления нанокластеров Au по сравнению с нанокластерами Ni.

К сожалению, работы, в которых были бы приведены результаты прямых экспериментов по изучению размерной зависимости  $\Lambda(N)$  для наночастиц металлов, представленных в таблице, нам неизвестны. Однако косвенно адекватность полученных нами результатов подтверждают экспериментальные данные для нанокластеров In на поверхности SnN (обычно предполагается, что подложка, по крайней мере низкоэнергетическая, слабо влияет на температуру и теплоту плавления помещенных на нее наночастиц и выступает лишь в роли опоры). Согласно [14], величина  $\Lambda$  уменьшается от 30 J/g для частиц радиусом 10 nm до 10 J/g при  $R = 1.5$  nm. Согласно [13], для In  $\Lambda^{(\infty)} = 29.08$  J/g, т.е. значение, полученное в [14], совпадает в пределах погрешности измерений с макроскопическим значением теплоты плавления. Соответственно для нанокластеров In радиусом 1.5 nm ( $N = 500$ ) приведенная теплота плавления  $\Lambda^*$  составляет 0.33, что хорошо согласуется с оценками для других металлов, полученными нами на основе МД. К сожалению, в работе [9] не представлены параметры потенциала сильной связи для In, что не позволяет найти размерные зависимости термодинамических характеристик соответствующих нанокластеров.

На рис. 2 представлены более детальные данные по размерным зависимостям теплоты плавления для нанокластеров Au и Cu в диапазоне размеров от 300 до 2000 атомов. Выбор в качестве аргумента переменной  $N^{-1/3}$  обуславливается тем, что в работе [15], посвященной изучению размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров на основе метода Монте-Карло (МК) утверждается, что зависимость  $\Lambda$  от  $1/R$  близка к линейной, что эквивалентно в достаточно хорошем приближении линейной зависимости  $\Lambda$  от  $N^{-1/3}$ . Линейность зависимости  $\Lambda(N^{-1/3})$  отмечается также в работе [17], посвященной молекулярно-динамическому моделированию нанокластеров никеля. Как видно из рис. 2, полученные нами значения приведенной теплоты плавления и значения, представленные в работе [15], достаточно хорошо описываются линейной зависимостью  $\Lambda^*$  от обратного радиуса. Однако найденные в [15] значения  $\Lambda(N)$  представляются существенно завышенными с учетом отмеченных выше экспериментальных данных [14] для нанокластеров In. Примечательно также, что линейная экстраполяция зависимостей



**Рис. 2.** Размерные зависимости приведенной теплоты плавления для нанокластеров Au и Cu. 1 и 2 — МД-результаты для нанокластеров Au и Cu соответственно, полученные в настоящей работе, 3 и 4 — МК-результаты [15] для нанокластеров Au и Cu соответственно, 5 — МД-результаты [16] для нанокластеров Au.

$\Lambda^*(N^{-1/3})$  к  $N \rightarrow \infty$  ( $N^{-1/3} \rightarrow 0$ ) для нанокластеров золота дает разумное значение, приблизительно равное 1.1 как по результатам, полученным нами на основе МД, так и по результатам, полученным в [15] с использованием метода МК. В [16] представлены значения  $\Lambda$  для нанокластеров золота, полученные с использованием изотермической МД и того же потенциала сильной связи, но при применении другой, независимо разработанной компьютерной программы. Видно, что полученные в [16] значения  $\Lambda$  близки к нашим результатам, но не следуют линейной зависимости от  $N^{-1/3}$ .

Для нанокластеров меди линейная экстраполяция наших результатов к  $N^{-1/3} = 0$  дает заниженное значение  $\Lambda^* \sim 0.7$ . Пока окончательная интерпретация заметного отличия этого значения от единицы затруднительна. Вполне возможно, что это связано с отклонением зависимости  $\Lambda^*(N^{-1/3})$  от линейной в широком диапазоне значений  $N$  именно для нанокластеров Cu.

В дальнейшем было бы целесообразно исследовать размерную зависимость не только теплоты плавления, но и теплоты кристаллизации, которая вследствие существования гистерезиса должна несколько отличаться от  $\Lambda$ . Согласно [18], размерная зависимость температуры кристаллизации  $T_c(R)$  должна выражаться через размерные зависимости  $T_m$  и  $\Lambda$ .

## Список литературы

- [1] В.М. Самсонов, Д.Э. Деменков, В.И. Карачаров, А.Г. Бембель. Изв. РАН. Сер. физ. **75**, 1133 (2011).
- [2] H.I. Smith, D.J.D. Carter, J.G. Goodberlet, M.L. Schattenburg, J.M. Carter, R.C. Fleming, M.K. Mondol. RLE Prog. Rep. 29 (1998).

- [3] M. Heurlin, M.H. Magnusson, D. Lindgren, M. Ek, L.R. Wallenberg, K. Deppert, L. Samuelson. Nature **492**, 90 (2012).
- [4] В.М. Самсонов, А.Г. Бембель. Ядерная физика и инжиниринг **4**, 578 (2013).
- [5] В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер. Кристаллография **54**, 530 (2009).
- [6] С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, В.М. Самсонов, С.С. Харечкин. Письма в ЖЭТФ **89**, 425 (2009).
- [7] В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер, Ж.В. Головенько. Изв. РАН. Сер. физ. **74**, 707 (2010).
- [8] Г.С. Жданов. Изв. РАН. Сер. физ. **41**, 1004 (1977).
- [9] F. Cleri, V. Rosato. Phys. Rev. B. **48**, 22 (1993).
- [10] И.П. Базаров. Термодинамика. Лань, СПб.–М.–Краснодар (2010). 375 с.
- [11] Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. Изд-во НГУ, Сиб. универ. изд-во, Новосибирск (2001). 608 с.
- [12] Ю.И. Петров. Заблуждения и ошибки фундаментальных концепций физики. Кн. дом „Либроком“, М. (2013). С. 338.
- [13] Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.
- [14] M. Zhang, M.Yu. Efremov, F. Schiettekatte, E.A. Olson, A.T. Kwan, S.L. Lai, T. Wisleder, J.E. Greene, L.H. Allen. Phys. Rev. B **62**, 10 548 (2000).
- [15] Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов, Н.В. Новожилов, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин. Конденсированные среды и межфазные границы **15**, 326 (2013).
- [16] Ж.В. Головенько. Анализ особенностей формирования структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации. Канд. дис. Абакан. (2012). С. 81.
- [17] Y. Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard III. J. Chem. Phys. **115**, 385 (2001).
- [18] Z. Zhang, J.C. Li, Q. Jiang. J. Mater. Sci. Lett. **19**, 1893 (2000).