

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

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 5**

**ТВЕРЬ 2013**

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики  
Тверского государственного технического университета

*А.Н. Болотов*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-  
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Редакционная коллегия:**

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики  
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной  
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики  
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,  
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и  
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией  
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. – Вып. 5. –  
440 с.

ISBN 978-5-7609-0877-3

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных  
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ  
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и  
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области  
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и  
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник  
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей  
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической  
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0877-3

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2013

© Тверской государственной  
университет, 2013

УДК 532.6:546.22

## НАХОЖДЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИХ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

С.А. Васильев, О.Д.О. Обиес, В.М. Самсонов

*Тверской государственный университет*

*170002, Тверь, Садовый переулок, 35*

*samsonoff@inbox.ru*

**Аннотация:** На основе результатов молекулярно-динамического моделирования нанокластеров переходных металлов находились энтальпии плавления и сублимации. Найденные значения энтальпии (теплоты) сублимации хорошо согласуется с табличными значениями для соответствующих объемных фаз, тогда как значения энтальпии (теплоты) плавления в 2-3 раза меньше соответствующих табличных значений.

**Ключевые слова:** *нанокластеры переходных металлов; энтальпия плавления; энтальпия сублимации; молекулярная динамика; потенциал сильной связи.*

Нанокластерам, в том числе к металлическим нанокластерам, проявляется большой интерес, прежде всего в связи с перспективами их применения в нанотехнологии. В частности нанокластеры никеля и золота перспективны в качестве магнитных элементов памяти нового поколения. Если в объемной фазе золото является диамагнетиком, то соответствующие нанокластеры характеризуются наличие ферромагнитного спина, а их ансамбли описываются моделью сверхпарамагнетика [1]. Особые магнитные, электрофизические и другие свойства наночастиц тесно связаны с их структурными и термодинамическими характеристиками. Как правило, требуемые свойства активных и пассивных элементов микро- и наноэлектроники проявляются только в кристаллическом состоянии соответствующих микро- и нанофаз. Фазовые переходы в нанокластерах характеризуются рядом специфических особенностей, что вызывало и вызывает ряд дискуссий. Тем не менее, к настоящему времени большинство авторов признает применимость к наночастицам понятий фазового перехода плавления и температуры данного перехода  $T_m$ . Более дискуссионными являются понятия кристаллизации и температура кристаллизации применительно к нанокластерам. Некоторые авторы избегают использование таких терминов, заменяя их на термины «затвердевание» («freezing») и «температура затвердевания». Вместе с тем, термин «кристаллизация» используется в экспериментальной работе [2], посвященной электронографическому исследованию плавления и кристаллизации наночастиц свинца, а также в работе [3], посвященной молекулярно-

динамическому моделированию плавления и кристаллизации нанокластеров никеля.

В работах [4,5] нами моделировались плавление и кристаллизация металлических наночастиц, в том числе нанокластеров никеля и золота с использованием изотермической молекулярной динамики (МД) и потенциала сильной связи [6]. Было установлено, что для наночастиц наблюдается гистерезис плавления и кристаллизации. В качестве примера петля гистерезиса представлена на рис. 1. На этом рисунке представлены калорические зависимости, т.е. зависимости удельной (в расчете на один атом) потенциальной части внутренней энергии нанокластера  $u$  от абсолютной температуры  $T$ . Фазовым переходом плавления и кристаллизации соответствуют скачки на зависимостях  $u(T)$ , отвечающих нагреву и охлаждению наночастицы. В соответствии с рис. 1, находим, что температура плавления  $T_m \approx 900\text{K}$ , а температура кристаллизации  $T_c \approx 800\text{K}$ . Разумеется, для получения окончательных данных необходима статистическая обработка результатов достаточно большого числа компьютерных экспериментов.

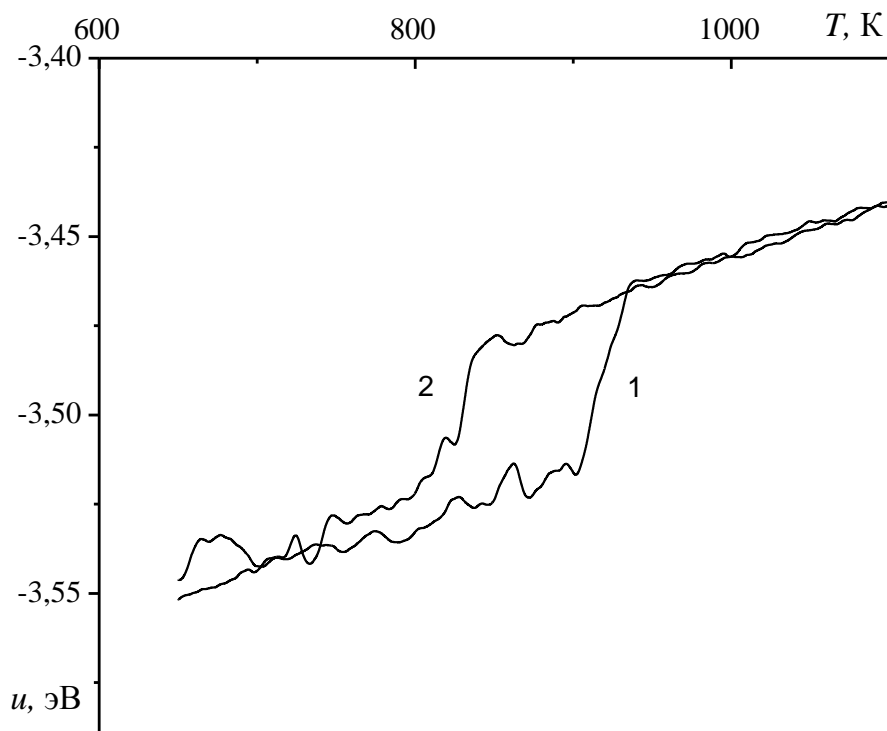


Рис. 1. Кривые плавления (1) и кристаллизации (2) кластера золота, содержащего 1000 атомов.

Однако в данной работе основное внимание уделено тому, что из кривых плавления можно извлечь важную дополнительную информацию о поведении других термодинамических характеристик наночастиц, прежде

всего энергетических характеристик процессов плавления, испарения и сублимации. Калорические кривые позволяют оценить теплоты плавления, кристаллизации и испарения по величине скачков  $u$ , наблюдающихся при температуре плавления и температуре кристаллизации. В данной работе мы рассмотрим только нахождение теплот плавления, испарения и сублимации.

Как известно из термодинамики [7], скачок  $\Delta H$  энтальпии  $H = U + PV$  при фазовом переходе будет равен изобарической теплоте соответствующего перехода. Здесь  $P$  – давление,  $V$  – объем системы. В частности, для удельной теплоты испарения  $\lambda_{ev}$  находим

$$\lambda_{ev} = (u_v - u_l) + P(v_v - v_l), \quad (1)$$

где  $u_v$  и  $u_l$  – удельные внутренние энергии пара и жидкости, соответственно,  $v_v$  и  $v_l$  – удельные объемы тех же фаз. Поскольку в соответствии с существующими представлениями [8] число степеней свободы атома  $f$  не меняется при переходе из жидкой фазы в газообразную, удельная кинетическая энергия  $fkT/2$  не будет испытывать скачка ( $k$  – постоянная Больцмана). Применительно к переходу атома из кристаллической фазы в газообразную, тот же вывод остается в силе, если под  $f$  понимать число степеней свободы, отвечающих только кинетической части внутренней энергии. Соответственно под  $u_v$  и  $u_l$  следует понимать только ее потенциальную часть. Именно она и находится из калорических кривых. При температурах близких к температуре плавления, пар хорошо описывается приближением идеального газа, т.е.  $Pv_v \approx kT$ . Учитывая также, что  $v_v \gg v_l$ , формулу (1) можно переписать в виде

$$\lambda_{ev} = -u_l + kT. \quad (2)$$

При записи формулы (2) учтено также, что  $|u_v| \ll |u_l|$ . Второе слагаемое в (2) составляет примерно 10% от первого. Удельная теплота сублимации  $\lambda_{sub}$  находится по этой же формуле, только вместо потенциальной части внутренней энергии жидкости  $u_l$  нужно взять потенциальную часть удельной внутренней энергии нанокристалла  $u_s$ .

Рассмотрим аналогично фазовый переход плавления. Энтальпия плавления  $\Delta H_m$  может быть найдена по формуле

$$\Delta H_m = (U_l - U_s) + P(V_l - V_s), \quad (3)$$

где  $U_s, U_l$  – потенциальная часть внутренней энергии твердой частицы (нанокристалла) и нанокапли,  $V_s, V_l$  – их объемы соответственно. В окрестностях температуры плавления вторым слагаемым в (3) можно пренебречь.

Соответственно, для удельной теплоты плавления находим:

$$\lambda_m = u_l - u_s. \quad (4)$$

Молярные теплоты плавления  $\Delta H_m$ , испарения  $\Delta H_{ev}$  и сублимации  $\Delta H_{sub}$  нетрудно найти умножением соответствующих удельных теплот на число Авогадро. В Таблице 1 представлены результаты оценок теплоты плавления  $\Delta H_m$  и теплоты сублимации  $\Delta H_{sub}$ , найденные для кластеров переходных металлов, состоящих из 1000 атомов. Как видно из таблицы, значение теплоты сублимации, найденные из результатов компьютерных экспериментов, достаточно хорошо согласуются с экспериментальными данными для макроскопической теплоты сублимации [9]. Согласие с экспериментальными данными [9] расчетных значений теплоты плавления является лишь удовлетворительным. Следует однако отметить, что это расхождение отражает, очевидно, размерный эффект теплоты плавления, и, по-видимому, не случайно, что нанокластеры характеризуются в 2-3 раза меньшими значениями, чем соответствующая макроскопическая фаза.

Таблица 1. Оценка теплоты плавления  $\Delta H_m$  и теплоты сублимации  $\Delta H_{sub}$  нанокластеров переходных металлов ( $N = 1000$ ) при  $T = T_m$ .

Металл	$T_m, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m, \text{кДж/моль}$			$\Delta H_{sub}, \text{кДж/моль}$	
		компьютерный эксперимент		прямой эксперимент, макроскопическое значение	компьютерный эксперимент	прямой эксперимент, макроскопическое значение (температура сублимации)
		МД	МК [10]			
<i>Ni</i>	1455,0	7,2	–	17,6	348,0	370,0 (2800 °C)
<i>Au</i>	1063,4	4,8	11,3	12,6	333,6	331,0 (2877 °C)
<i>Cu</i>	1083,0	5,3	10,9	13,0	295,0	302,0 (2543 °C)

МД результаты для теплоты плавления удовлетворительно согласуются и с результатами [10], полученными на основе метода Монте-Карло (МК) с использованием многочастичного потенциала Гупта. Отметим лишь, что эти значения гораздо ближе к табличным макроскопическим значениям энтальпий плавления.

Хорошее согласие результатов расчета энтальпии сублимации с экспериментом можно рассматривать как важное подтверждение адекватности нашей компьютерной программы и многочастичного потенциала сильной связи, использованного при расчетах. Согласие с макроскопическими экспериментальными значениями  $\Delta H_{sub}$  не вызывает удивления, поскольку энтальпия сублимации определяется локальной структурой кристалла, в том числе нанокристалла. Если бы выполнялась модель парных взаимодействий, то величина  $u$  могла бы быть оценена по

формуле  $u \approx \Phi(r_1)z_1/2$ , где  $r_1$  – радиус первой координационной сферы,  $z_1$  – среднее значение первого координационного числа. Параметры  $r_1$  и  $z_1$  для нанокристалла не отличаются существенно от тех же параметров для соответствующего макроскопического монокристалла. Что же касается оценки энтальпии плавления, то она находится по разности близких по величине энергий, отвечающих жидкой и кристаллической фазам. В данном случае отличие структуры наночастиц от структуры соответствующего объемного идеального кристалла становится более существенным. Поскольку в целом структура нанокластеров в твердом состоянии менее совершенная и менее однородная, чем структура идеального кристалла, уменьшение теплоты плавления по сравнению с ее макроскопическим значением представляется вполне резонным.

Разумеется, обнаруженный эффект столь заметного уменьшения теплоты плавления с уменьшением размера кристалла следует в дальнейшем подвергнуть более тщательной проверке. Если он действительно имеет место, то его необходимо учитывать в нанотермодинамике. В частности, теплота плавления фигурирует в известной формуле Томсона

$$\lambda_\infty \frac{T_m^{(\infty)} - T_m}{T_m^{(\infty)}} = \frac{2\sigma_{sl}}{R} v_s, \quad (5)$$

где  $T_m^{(\infty)}$  – макроскопическая температура плавления,  $\lambda_\infty$  – макроскопическое значение теплоты плавления,  $\sigma_{sl}$  – межфазное натяжение на границе раздела кристалла с собственным расплавом,  $v_s$  – удельный объем твердой (кристаллической) фазы. В свете полученных результатов, целесообразно разобраться, какая именно теплота плавления: макроскопическое значение или значение, отвечающее наночастице, – должно фигурировать в формуле (5). И если более корректным является последний вариант выбора, то необходимо учитывать размерную зависимость не только температуры, но и теплоты плавления [10].

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 13-03-00119 и № 11-02-58003 p\_сибирь\_a).*

### Библиографический список:

1. **Hori, H.** Magnetic properties of nano-particles of Au, Pd and Pd/Ni alloys / H. Hori, T. Teranishi, M. Taki, S. Yamada, M. Miyake, Y. Yamamoto // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2001. – V. 226-230. – P. 1910-1911.
2. **Kofman, R.** Surface melting enhanced by curvature effects / R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereach, A. Stella // The European Physical Journal D. – 1999. – V. 9. – P. 441-444.
3. **Qi, Y.** Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard // Journal of Chemical Physics. – 2001. – V. 114. – P.

385-394.

4. **Самсонов, В.М.** Гистерезис плавления и кристаллизации нанокластеров: термодинамика и компьютерный эксперимент / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 578-589.
5. **Самсонов, В.М.** Комплексный подход к компьютерному моделированию плавления и кристаллизации нанокластеров золота / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель, Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, С.А. Васильев, О.В. Шакуло // Вестник национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». – 2013. – Т. 2. – №4. – С. 448-451.
6. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – № 1. – P. 22-33.
7. **Базаров, И.П.** Термодинамика / И.П. Базаров. – СПб., М., Краснодар: Лань, 2010. – 375 с.
8. **Румер, Ю.Б.** Термодинамика, статистическая физика и кинетика / Ю.Б. Румер, М.Ш. Рывкин. – Новосибирск: Новосибирский гос. ун-т.: Сибирское университетское изд-во, 2001. – 608 с.
9. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
10. **Сдобняков, Н.Ю.** Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов, Н.В. Новожилов, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 376-344.