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

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 7

ТВЕРЬ 2015

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 конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование осуществляется на основания Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:
www.physchemaspects.ru

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, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4
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 общей 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 978-5-7609-1071-4
ISSN 2226-4442

УДК 539.21.072 : 546.56

О ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КЛАСТЕРОВ МЕДИ РАЗМЕРОМ ДО 100 АТОМОВ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

В.С. Мясниченко[1,2], П.М. Ершов[1], Н.Ю. Сдобняков[1], Д.Н. Соколов[1]
[1]ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Тверь, ул. Желябова, 33
[2]Рубцовский индустриальный институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет имени. И.И. Ползунова»
658207, Алтайский край, Рубцовск, ул. Тракторная, 2/6
viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru

Аннотация: В рамках данной работы нами проведено моделирование структуры (и стабильности) кластеров меди в диапазоне размеров $38-100$ атомов. На основе расчета энергии локальных минимумов с использованием многочастичного потенциала сильной связи были установлены претенденты на «магические» нанокластеры, которые отвечают наиболее стабильному состоянию. Свойства таких кластеров могут выделяться на соответствующих размерных зависимостях термодинамических и структурных характеристик.
Ключевые слова: молекулярная динамика, потенциал сильной связи, нанокластеры меди, температура плавления, магические кластеры.

Изучение структуры нанокластеров может играть важную роль при создании различных наноустройств. Структура и взаимное расположение атомов влияет на оптические, электронные и термодинамические свойства наночастиц. В частности, большую роль структура нанокластеров играет при изучении термодинамических характеристик в процессе фазовых переходов (плавление/кристаллизация). Как отмечали американские эксперты [1] еще в конце 90-х годов, нанонауку (англ. – nanoscience) можно подразделить на два больших направления: 1) изучение свойств отдельных (изолированных) наночастиц; 2) изучение характеристик соответствующих наноструктурированных материалов. Первое из двух указанных направлений является более фундаментальным, т.е. может рассматриваться в качестве научной базы для последующего изучения более сложных наносистем. Второе направление представляет больший интерес с прикладной точки зрения. Вместе с тем, необходимо отметить, что ряд применений наночастиц может быть достаточно адекватно рассмотрен в рамках модели отдельных (изолированных) объектов.

Отметим следующие фундаментальные аспекты актуальности комплексного исследования размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик металлических нанокластеров:

✓ при каком количестве атомов кластер начинает вести себя как объемное вещество? Соответствующие характерные размеры могут

существенно отличаться в зависимости от выбора исследуемого свойства: среднее межатомное расстояние в кластерах приближается к значению для объемного материала уже при числе атомов $N \sim 100$, тогда как температура плавления приближается к температуре плавления объемного материала при $N >> 100$. Вместе с тем, оценка указанного характерного размера на основе исследования размерных зависимостей термодинамических и структурных характеристик металлических нанокластеров весьма затруднительно, а имеющиеся результаты, крайне противоречивы;

✓ специфические особенности поведения термодинамических и структурных характеристик при фазовых переходах в нанокластерах и даже правомерность применения понятия фазового перехода к наночастицам требует дополнительного обоснования.

В работе [2] был проведено комплексное исследование размерной зависимости температуры плавления нанокластеров меди с использованием двух альтернативных методов компьютерного моделирования: Монте-Карло и молекулярной динамики, а также различных, независиморазработанных компьютерных программ. На рис. 1 представлены размерные зависимости температур плавления $T_m(N^{1/3})$, полученные с использованием компьютерного моделирования на основе методов МД и МК. Здесь же приведены данные других авторов для размерной зависимости $T_m(N^{1/3})$.

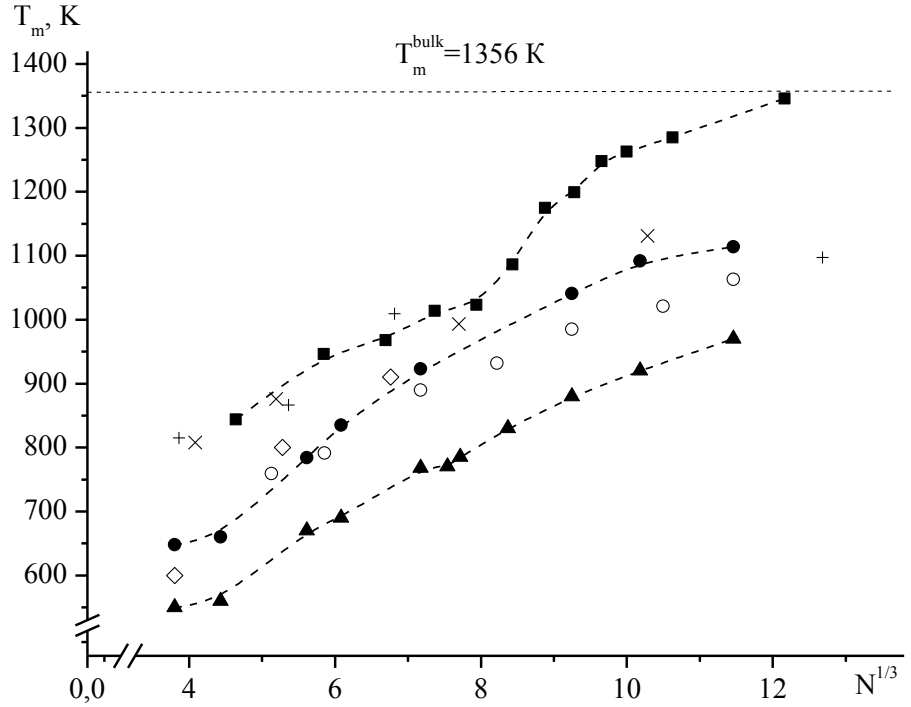


Рис. 1. Размерные зависимости температур плавления, полученные нами для нанокластеров меди: ■ – метод МД (В.М. Самсонов, С.А. Васильев), ● – метод МК (Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов), ▲ – метод МД (В.С. Мясниченко), ○, +, ×, ◊ – молекулярно-динамические результаты других авторов [3-6] с использованием различных многочастичных потенциалов. Пунктирные кривые – аппроксимации расчетных данных.

Анализ рис. 1 показывает, что проведенные нами исследования, представляющие результаты двух альтернативных методов компьютерного моделирования (МК и МД), в целом хорошо согласуются с имеющимися к настоящему времени МД расчетами ряда других авторов [3-6].

С одной стороны следует отметить, что характерный размер нанокластеров, выше которого значения температуры плавления начинают приближаться к ее макроскопическому значению, превышает 1000 атомов, с другой стороны, поведение термодинамических характеристик, в частности, температуры плавления в области размеров $N \sim 100$ остается практически неизученной. В частности, в работе [7] были проведены МД эксперименты в диапазоне размеров $3 \div 55$ атомов, при этом анализировалась лишь поведение потенциальной части внутренней энергии. В работе [6] рассматривалось плавление свободных нанокластеров меди, отвечающих «магическим» размерам, в частности нанокластер, состоящий из 55 атомов. В работе [4] методом молекулярной динамики изучалась взаимосвязь между структурой нанокластера (икосаэдрическая, кубическая) и температурой плавления. Было установлено, что в рассматриваемом диапазоне размеров икосаэдрические нанокластеры плавятся при температурах выше, чем те которые фиксируются при плавлении соответствующих кубических нанокластеров. Кроме того, авторы работы [4] высказали предположение о том, что температура плавления пропорциональна среднему значению первого координационного числа.

В рамках данной работы нами проведено моделирование структуры кластеров меди в диапазоне размеров $38-100$ атомов многочастичного потенциала сильной связи с использованием программного обеспечения, апробированного в работе [8]. На основе расчета энергии локальных минимумов для нанокластеров меди были установлены претенденты на «магические» нанокластеры, которые отвечают наиболее стабильному состоянию и их поведение может выделяться на соответствующих размерных зависимостях термодинамических и структурных характеристик (температура плавления, теплота плавления, теплоемкость, температура структурных переходов и т.д.).

С целью определения наиболее стабильных структур нами произведен расчет второго дифференциала энергии связи (см. рис. 2), формула для которого может быть записана в виде:

$$\Delta_2 E(N) = E(N+1) + E(N-1) - 2E(N), \qquad (1)$$

где $E(N)$ – представляет собой полную энергию кластера, состоящего из N атомов, $\Delta_2 E(N)$ – позволяет оценить относительную устойчивость кластера, состоящего из N атомов, по сравнению с кластером близкого размера. При этом пики зависимости $\Delta_2 E(N)$ совпадают с разрывами в

масс-спектрах. При этом в дальнейшем мы будем исследовать кластеры, отвечающие высоким значениям (максимальным) $\Delta_2 E(N)$, т.е. согласно рис. 2 необходимо исследовать также размеры $38, 43, 46, 49, 55, 75, 77, 79$. Для подтверждения изменения структурного мотива кластера меди при его росте и выявления сопутствующих геометрических искажений также был вычислен второй дифференциал от объема кластера $\Delta_2 V(N)$ (см. рис. 2)

$$\Delta_2 V(N) = V(N+1) + V(N-1) - 2V(N). \qquad (2)$$

Если в диапазоне размеров $38-60$ абсолютные значения скорости «прироста» объема незначительны, то в области от $60-80$, а также при приближении к 100 атомам можно предположить существенную внутреннюю перестройку атомов. При этом интересным фактом является то, что для 76 атомного кластера расчеты показывают практически максимальную скорость «прироста» объема, в то время как для соседних размеров согласно рис. 2 наблюдается резкий рост на зависимости $\Delta_2 E(N)$.

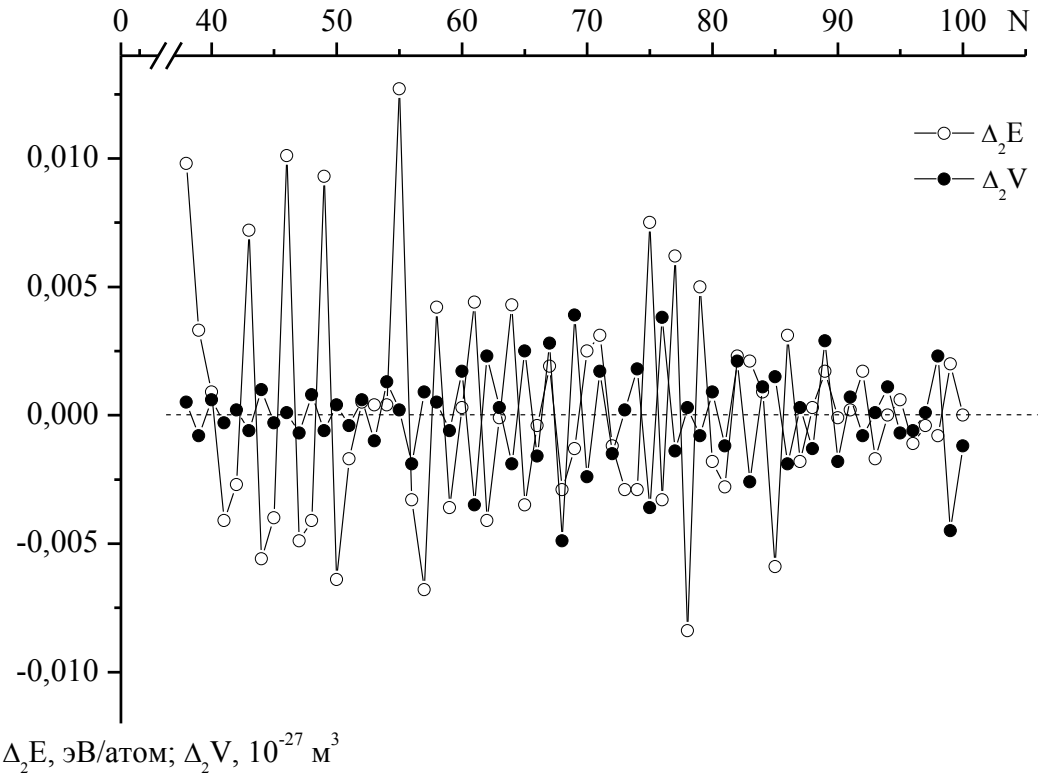
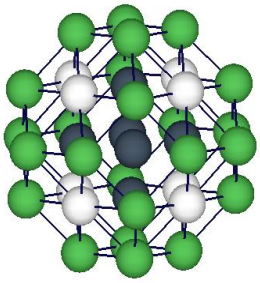
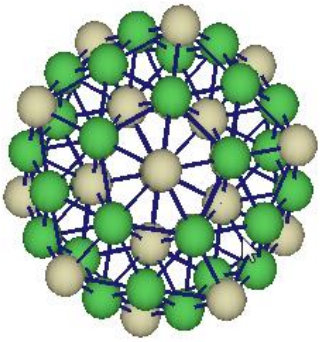
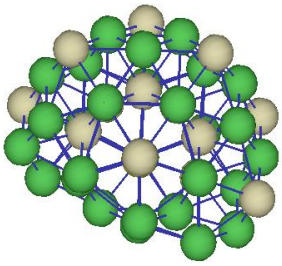
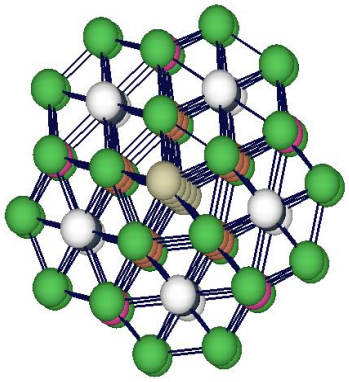
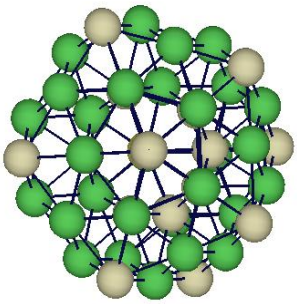
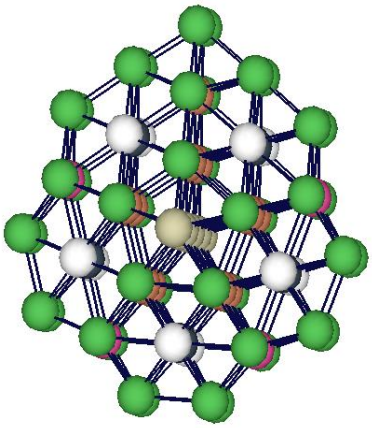
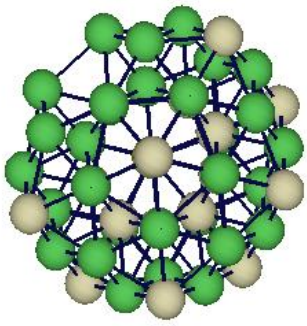
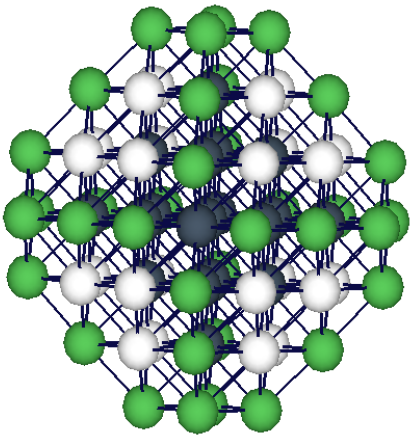


Рис. 2. Значение второго дифференциала потенциальной части внутренней энергии и объема для нанокластеров меди $N = 38-100$.

В Таблице 1 представлены конфигурации нанокластеров, отобранных нами, на основе анализа поведения зависимости второго дифференциала энергии связи от числа атомов в нанокластере (см. рис. 2).

Таблица 1. Конфигурации кластеров, содержащих $38, 43, 46, 49, 55, 75, 77, 79$ атомов соответственно.

$N = 38$		$N = 55$	
$N = 43$		$N = 75$	
$N = 46$		$N = 77$	
$N = 49$		$N = 79$	

Если поведение $\Delta_2 E(N)$ для нанокластера из $Cu55$ не вызывает удивления, то для кластеров, состоящих из $43, 46, 49$ атомов, по-видимому, наличие локального максимума обусловлено уже достаточно хорошо сформированным внутренним остовом, что позволяет быть более стабильными по сравнению с нанокластерами близкого размера.
Интересно, что в работе [7] максимумы $\Delta_2 E(N)$ фиксировались для размеров $N = 40, 44, 50$ соответственно. Отметим, что существует ряд размеров, которым соответствует $\Delta_2 E(N) < 0$. Для данных конфигураций возможно ожидать более низкие значения температуры плавления. Отметим также нанокластер, содержащий 38 атомов, имеющий локальный минимум с ГЦК–структурой (в форме усеченного кубоктаэдра). При нагревании до температуры $T_{fcc \to dec}(N = 38) = 375$ K данный кластер превращается в декаэдр.

Таким образом, при построении зависимости $T_m(N^{1/3})$ (см. рис. 3) особый интерес представляет собой исследование калорических зависимостей потенциальной части внутренней энергии для нанокластеров меди в рассматриваемом диапазоне с акцентированием внимания на выбранные нами размеры с высокими значениями (максимальными) $\Delta_2 E(N)$.

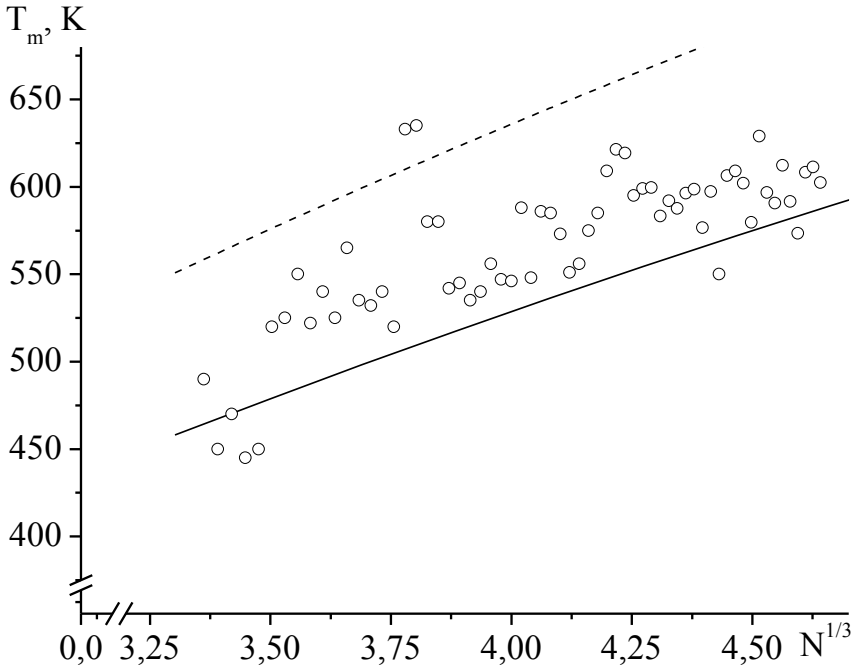


Рис. 3. Размерные зависимости температур плавления, полученные нами для нанокластеров меди. Пунктирные кривые – аппроксимации расчетных данных согласно рис. 1 в область рассматриваемых нами размеров (▲ – сплошная кривая, ● – пунктирная кривая).

Заметим, что при аппроксимации расчетных данных, представленных на рис. 1, в область рассматриваемых нами размеров практически все полученные нами значения входят в интервал между сплошной кривой, отвечающей использованию метода МД и пунктирной кривой, отвечающей альтернативному методу – методу МК, за исключением размеров $N = 54, 55$. Данный факт еще раз подтверждает возможность особого поведения размерных зависимостей термодинамических характеристик для нанокластеров с «магическим» числом атомов [9-12]. Согласно рис. 3 для нанокластеров, содержащих $38, 43, 46, 49, 75, 77, 79$ атомов, также фиксируются значения температуры плавления существенно выше относительно ближайших размеров. Таким образом, можно считать в достаточной мере апробированным подход, позволяющий на основе анализа значений второго дифференциала потенциальной части внутренней энергии, для ближайших соседей предсказывать конфигурации нанокластеров, для которых значения термодинамических характеристик (температура плавления, теплота плавления) будут иметь более высокие значения.

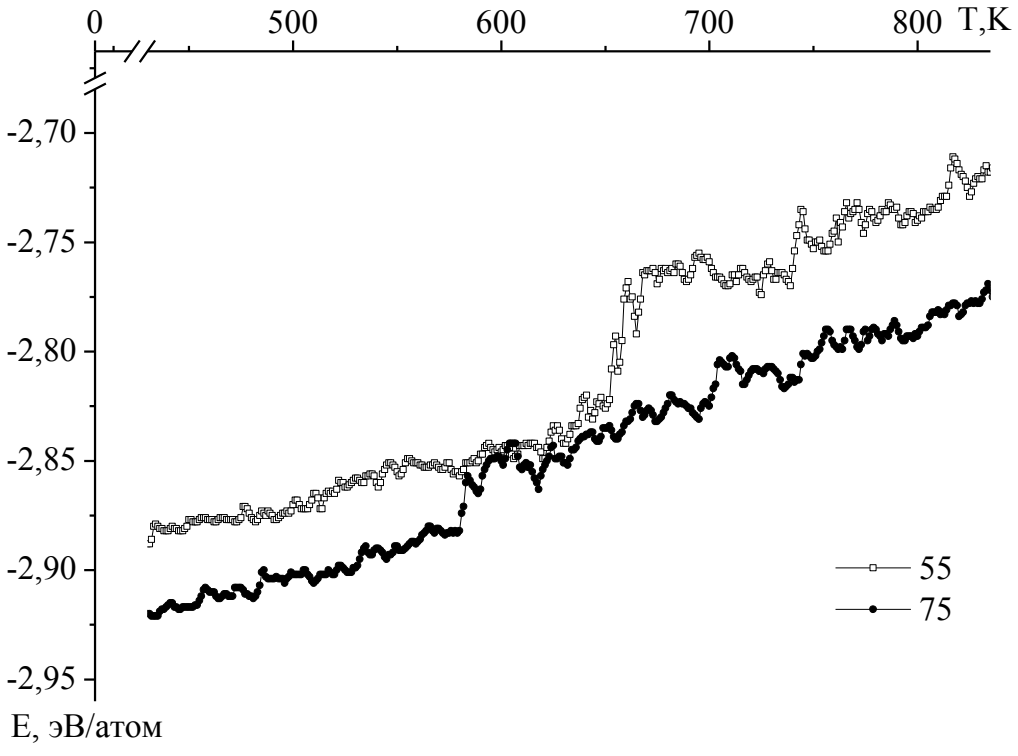


Рис. 4. Калорическая кривая потенциальной части внутренней энергии для нанокластеров меди ($N = 55, 75$) с использованием потенциала сильной связи (показано по одному результату из серии повторных экспериментов для каждого размера).

В заключение отметим, что анализ калорических зависимостей также показывает на калорических кривых, в непосредственной близости от

температуры плавления, наличие единичных осцилляции (см. в качестве примера рис. 4), что может свидетельствовать о наличии области предплавления, которая, в частности, предсказана нами в работе [13-14]. При этом температурная область предплавления для нанокластера, содержащего 55 атомов, шире, чем для нанокластера из 75 атомов. С одной стороны, это может быть связано с разницей в количестве атомов в нанокластере, с другой стороны, наличие внутренних напряжений в икосаэдрической структуре, отвечающей «магическим» нанокластерам, может, по-видимому, в большей степени способствовать более выраженному процессу предплавления.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/К).

Библиографический список:

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса, П. Аливисатоса; пер. с англ. А.В. Хачояна; под ред. Р.А. Андриевского. – М.: Мир, 2000. – 292 с.
2. **Самсонов, В.М.** Об особенностях поведения размерной зависимости температуры плавления нанокластеров золота и меди: методы Монте-Карло и молекулярной динамики / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.С. Мясниченко, С.А. Васильев, Д.Н. Соколов // Четвертый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП 4): труды симпозиума, Нальчик – п. Южный, 16-21 сентября 2014. Выпуск 4. – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – Т. 1. – С. 90-92.
3. **Gafner, S.L.** Simulation of the processes of structuring of copper nanoclusters in terms of the tight-binding potential / S.L. Gafner, L.V. Redel, Yu.Ya. Gafner // Journal of Experimental and Theoretical Physics. – 2009. – V. 108. – I. 5. – P. 784-799.
4. **Valkealahti, S.** Structural transitions and melting of copper clusters / S. Valkealahti, M. Manninen // Zeitschrift fur Physik D. – 1993. – V. 26. – I. 1. – P. 255-257.
5. **Wang, L.** Melting of *Cu* nanoclusters by molecular dynamics simulation / L. Wang, Y. Zhang, X. Bian, Y. Chen / Physics Letters A. – 2003. – V. 310. – I. 2-3. – P. 197-202.
6. **Lei, H.** Melting of free copper clusters / H. Lei // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – V. 13. № 13. – P. 3023-3030.
7. **Kabir, M.** Structure and stability of copper clusters: A tight-binding molecular dynamics study / M. Kabir, A. Mookerjee, A.K. Bhattacharya // Physical Review A. – 2004. –V. 69. – I. 4. – P. 043203-1.
8. **Myasnichenko, V.S.** Formation of fivefold axes in the FCC-metal nanoclusters / V.S. Myasnichenko, M.D. Starostenkov // Applied Surface Science. – 2012. – V. 260. – P. 51-53.
9. **Сдобняков, Н.Ю.** Влияние структуры и симметрии на термодинамические свойства наночастиц с «магическим» числом атомов / Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, А.П. Андрийчук, Д.Н. Соколов // Физико-химические аспекты изучения

кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 362-369.

10. **Васильев, С.А.** Структурные магические числа для нанокластеров переходных металлов: атомистическое моделирование / С.А. Васильев, Д.И. Рыбаков, В.М. Самсонов // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения: материалы Международной научно-технической конференции «INTERMATIC–2014»: материалы конференции, Москва, 1-5 декабря 2014. – М.: МГТУ МИРЭА, 2014. – Часть 1. – С. 26-28.

11. Самсонов В.М., Васильев С.А., Обиес О.Д.О. Молекулярно-динамическое исследование магических чисел для металлических нанокластеров // Четвертый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП 4): труды симпозиума, Нальчик – п. Южный, 16-21 сентября 2014. Выпуск 4. – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – Т. 1. – С. 86-89.

12. **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. 326-333.

13. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 5. – С. 109-112.

14. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Т.Ю. Зыков, А.С. Антонов // Расплавы. – 2012. – №5. – С. 88-94.