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 8

ТВЕРЬ 2016

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензент сборника:
Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Рецензирование статей 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, 2016. – Вып. 8. – 448 с.

ISBN 978-5-7609-1161-2
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 978-5-7609-1161-2
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2016
© Тверской государственный университет, 2016

УДК 539.21 : 536.42

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА С «МАГИЧЕСКИМ» ЧИСЛОМ АТОМОВ

Д.Н. Соколов[1], В.С. Мясниченко[1,2], А.П. Андрийчук[1], В.В. Кулагин[1], Н.Ю. Сдобняков[1]
[1]ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Тверь, Садовый переулок, д. 35
[2]ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова»
656038, Барнаул, Ленина, д. 46
[1]nsdobnyakov@mail.ru, [2]virtson@gmail.com

Аннотация: Проведены исследования термодинамических и структурных характеристик нанокластеров кобальта в процессе фазового перехода плавление/кристаллизация с целью выявления особенностей их поведения, характерных для кластеров с «магическим» числом атомов. Температура плавления нанокластеров определена по температурной зависимости удельной внутренней энергии нанокластеров.

Ключевые слова: нанокластеры кобальта, фазовый переход, температура плавления, «магические» числа.

В настоящее время практически отсутствуют апробированные экспериментальные методики по выявлению структурных превращений в процессе плавления/кристаллизации наночастиц и определение наиболее устойчивых конфигураций. Использование методов компьютерного моделирования позволяет исследовать равновесные структуры и конфигурации, структурные превращения в нанокластерах, определять их термодинамических свойств и возможные размерные эффекты (см. например [1]). Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования термодинамических характеристик, является применение классического метода Монте-Карло (МК) [2-3] с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе. При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, в частности для определения термодинамических характеристик, необходимо использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. К настоящему времени выполнено достаточно большое число работ посвященных решению задачи восстановления металлического потенциала. Обычно для этого используются экспериментальные данные по энергии когезии атомов. В настоящее время, в расчетах свойств металлических кластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [4].

В настоящей работе проведено исследование поведения термодинамических и структурных характеристик нанокластеров кобальта в процессе фазового перехода плавление/кристаллизация с целью выявления особенностей, характерных для кластеров с «магическим» числом атомов. Достаточно подробный анализ литературных источников по размерной зависимости температуры фазового перехода, изучения поведения термодинамических и структурных характеристик в области температур вблизи фазового перехода плавление/кристаллизация, а также стабильности «магических» нанокластеров представлена в [5].

На основе анализа потенциальной части удельной внутренней энергии нами были определены температуры плавления для нанокластеров золота с числом атомов близким к «магическим» числам $N = 55, 147, 561$. В целях реализации компьютерного эксперимента нами была разработана компьютерная программа, в основу работы которой был положен метод МК (схема Метрополиса [2]). Для описания взаимодействия между атомами в кластере использовался многочастичный потенциал Гупта, который хорошо зарекомендовал себя для описания металлических систем. Аналитическое выражение для данного потенциала задаётся формулой:

$$U = \sum_{i=1}^{N} \left\{ \sum_{j \neq i}^{N} A \exp\left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) - \left[\sum_{j \neq i}^{N} \zeta^2 \exp\left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (1)$$

Здесь r_{ij} – расстояние между атомами i и j в кластере, параметр A – экспериментальное значение энергии когезии, r_0 – параметр кристаллической решётки, p и q – значения упругих постоянных кристаллической структуры при $T = 0$ К. Приведённые выше параметры определяют на основе эксперимента по энергии когезии. Для кобальта нами были использованы следующие параметры $r_0 = 0,25$ нм, $A = 0,0950$ эВ, $p = 11,604$, $\zeta = 1,4880$ и $q = 2,2860$ [6].

Отметим, что в ряде работ особые физические свойства нанокластеров часто связывают с «магическими» числами, отвечающими определенному числу атомов в наиболее стабильных конфигурациях. Очевидно, нанокластеры с «магическим» числом атомов обнаруживаются по локальным минимумам на размерной зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластера. В настоящее время принято подразделять [7] «магические» числа на структурные, определяемые атомной структурой, и электронные. Для нахождения структурных «магических» можно, например, воспользоваться рядом Кини [8]:

$$N_n = \frac{10n^3 + 15n^2 + 11n}{3} + 1, \; n = 1, 2, 3, \ldots \quad (2)$$

Нами в качестве объектов исследования нами были выбраны нанокластеры

кобальта различных размеров $Co_{55}, Co_{147}, Co_{561}, Co_{561}ico$ (см. рис. 1), т.е. соответствующие второму, третьему и пятому члену разложения ряда Кини. Так же по калорическим зависимостям были определены температуры плавления нанокластеров Co с другими начальными структурами и количеством атомов, лежащих в окрестности «магических» чисел.

На рис. 2 представлены калорические кривые потенциальной части внутренней энергии для нанокластеров кобальта с «магическим» числом атомов $N = 55, 147, 561$. По скачкам температурной зависимости потенциальной части внутренней энергии нами определены значения температуры плавления исследуемых в данной работе нанокластеров кобальта: $T_m(N = 55) = 909K$, $T_m(N = 147) = 1173K$, $T_m(N = 561) = 1497K$, $T_m(N = 561)_{ico} = 1379K$. Заметим, что для ГЦК и икосаэдрической конфигурации нанокластеров кобальта Co_{561} и $Co_{561}ico$ значение температуры плавления несколько различается.

На рис. 3 представлен гистерезис плавление-кристаллизации для нанокластера Co_{147}. Аналогичный гистерезис был получен при расчёте температурной зависимости среднего значения первого координационного числа $< Z_1 >$. Отметим, что ширина гистерезиса по, определяемая по рис. 3 больше, чем представленная на рис. 2. Это свидетельствует о том, что внутреннее перемещение атомов (структурная перестройка) начинается раньше, чем это скажется на поведении калорической кривой.

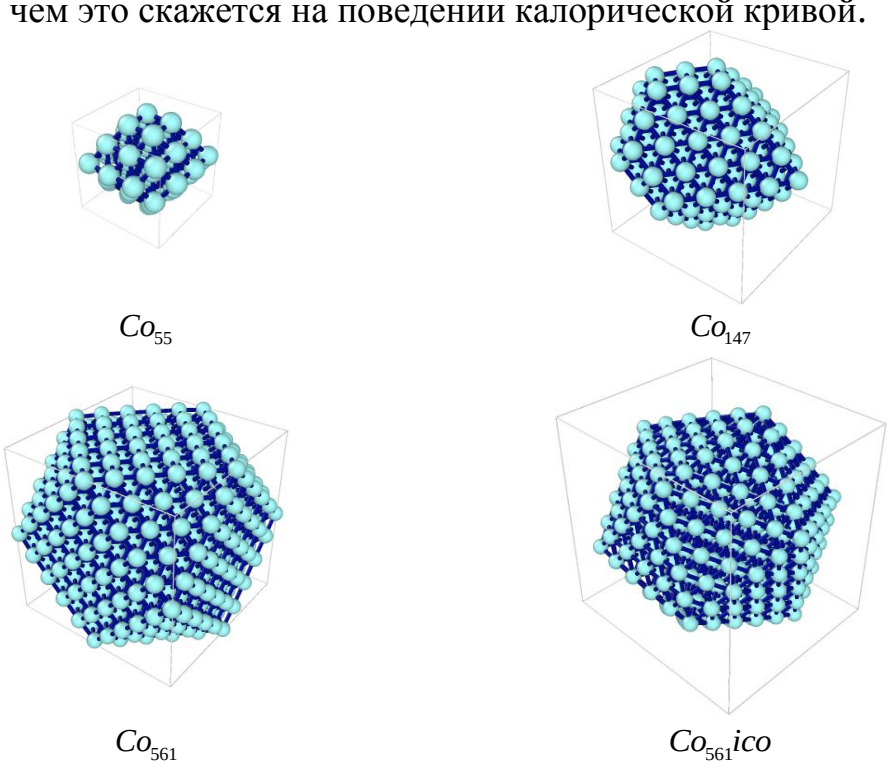

Рис.1. Исследуемые нанокластеры кобальта.

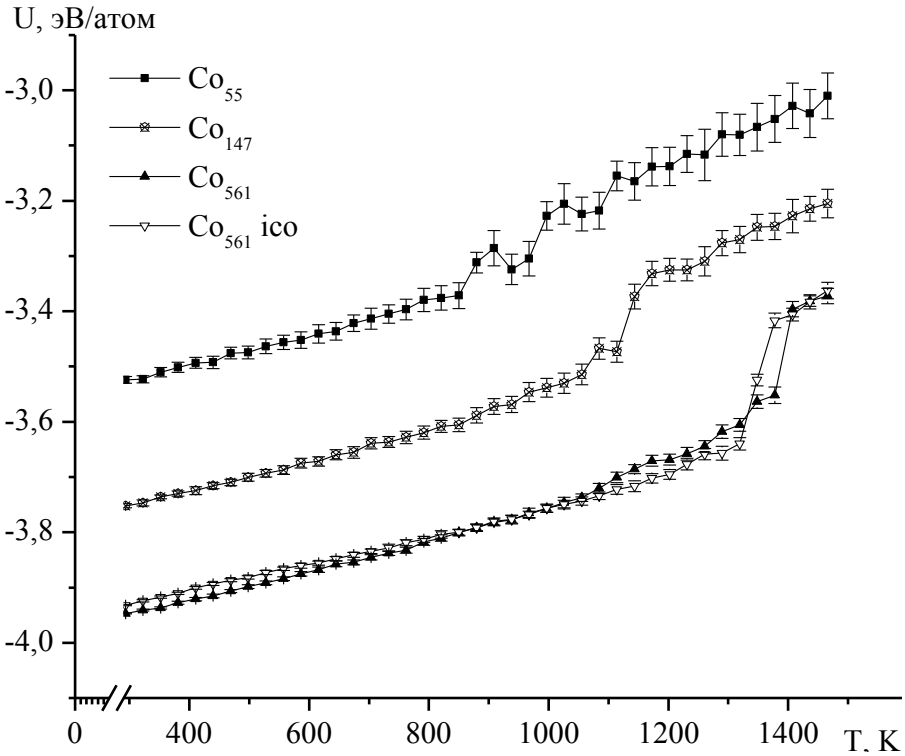

Рис. 2. Калорические кривые для нанокластеров кобальта с «магическим» числом атомов.

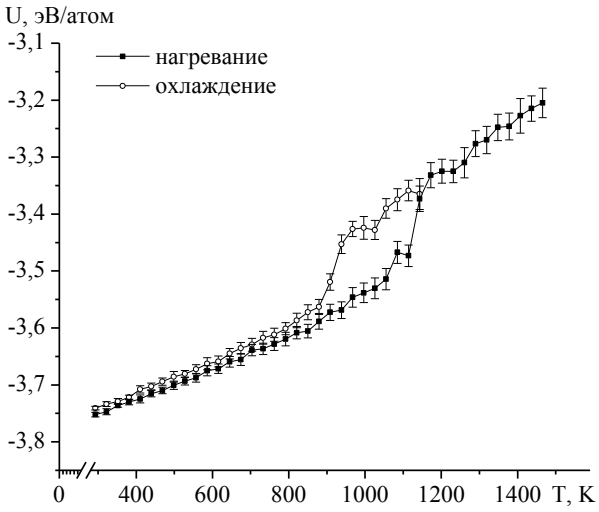

Рис. 3. Гистерезис температуры плавления и кристаллизации на примере нанокластера Co_{147}.

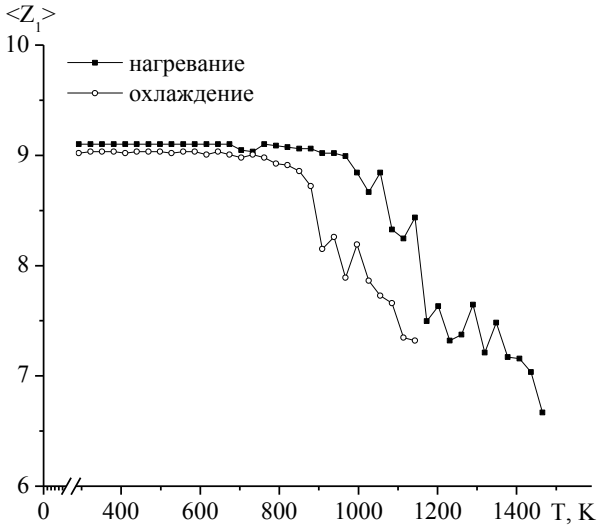

Рис. 4. Гистерезис среднего значения первого координационного числа на примере нанокластера Co_{147}.

На рис. 5-6 представлены температурные зависимости долей различных структур во время нагревания кластера Co_{147} и после его охлаждения. Из рис. 5 видно, что при температуре соответствующей температуре плавления происходит резкое уменьшение доли ГЦК-

структуры и появление незначительного количество атомов, принадлежащих другим структурам. Во время охлаждения (см. рис. 6) при температуре $1143K$ происходит рост долей атомов ГЦК- и ГПУ-структур. Однако, далее при температуре $615K$ происходит уменьшение доли атомов ГЦК- и ГПУ-структуры и рост атомов ОЦК-структуры. В конечном состоянии нанокластер восстанавливается с приблизительно равными долями ГПУ- и ОЦК- структуры. Таким образом, начальная структура нанокластера в ходе моделирования не восстановилось в исходное состояние с преимущественной долей ГЦК-атомов.

Для «немагических» нанокластеров, в частности, для нанокластера, содержащего 177 атомов, по нашим предварительным оценкам обнаруживается несколько иная ситуация: при приближении к температуре плавления появляется больше ГПУ-структур, а при определенной температуре число ГЦК- и ГПУ-структур становится примерно равным. Далее при последующем охлаждении тенденция равенства ГЦК- и ГПУ-структур проявляется вновь вплоть до комнатной температуры, что с одном стороны близко к результату, представленному на рис. 6, в области низких температур, но не проявляется для «магических» нанокластеров в области средних температур.

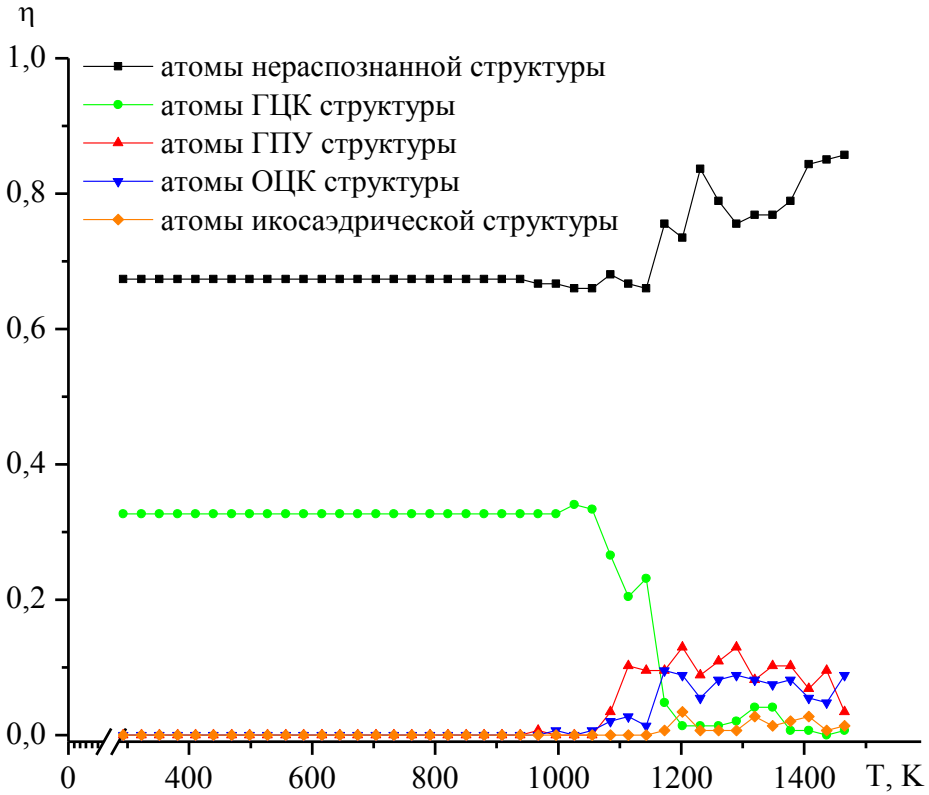

Рис. 5. Температурная зависимость доли различных структур в процессе нагревания в нанокластере Co_{147}.

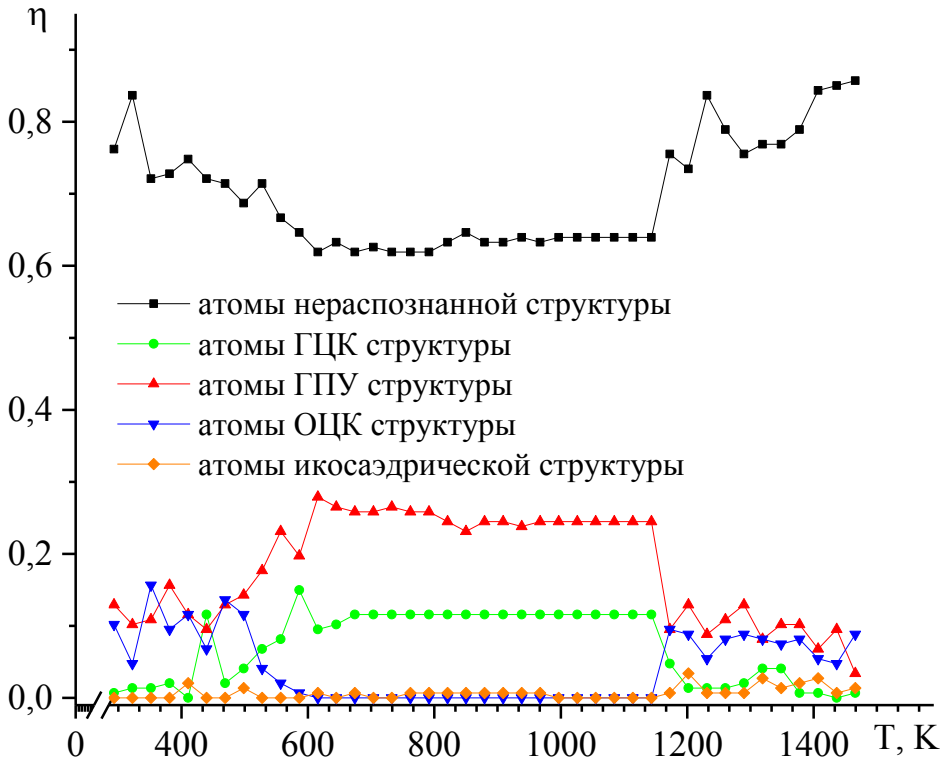

Рис. 6. Температурная зависимость доли различных структур в процессе охлаждения в нанокластере Co_{147}.

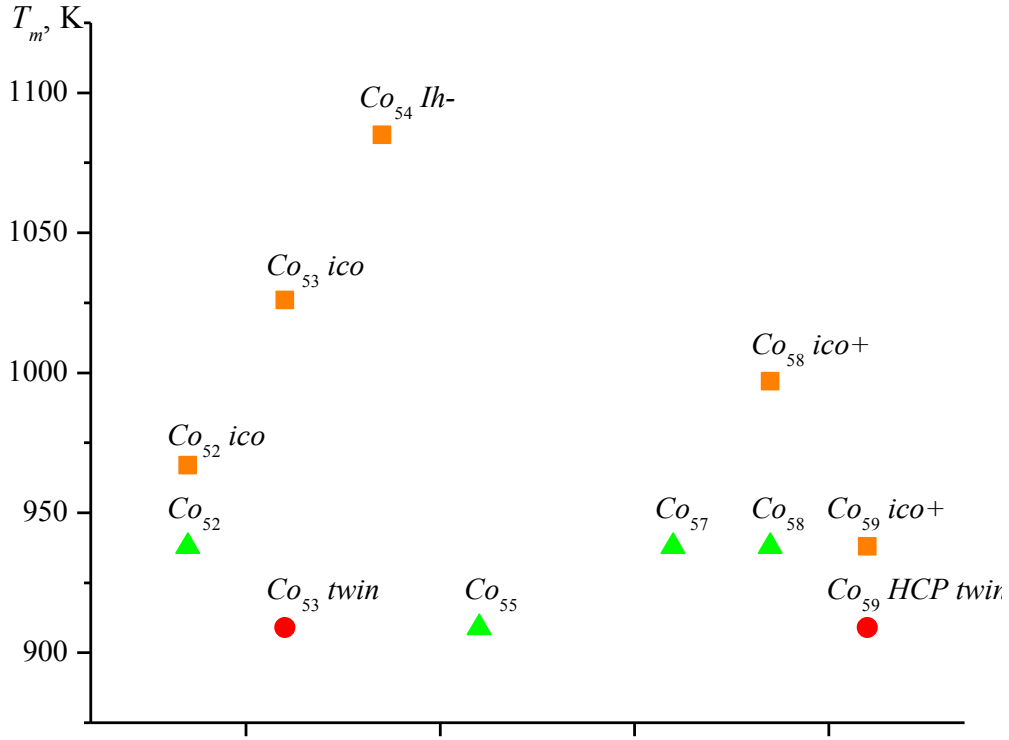

Рис. 7. Температуры плавления нанокластеров кобальта с числом частиц в окрестности «магического» числа $N = 55$.

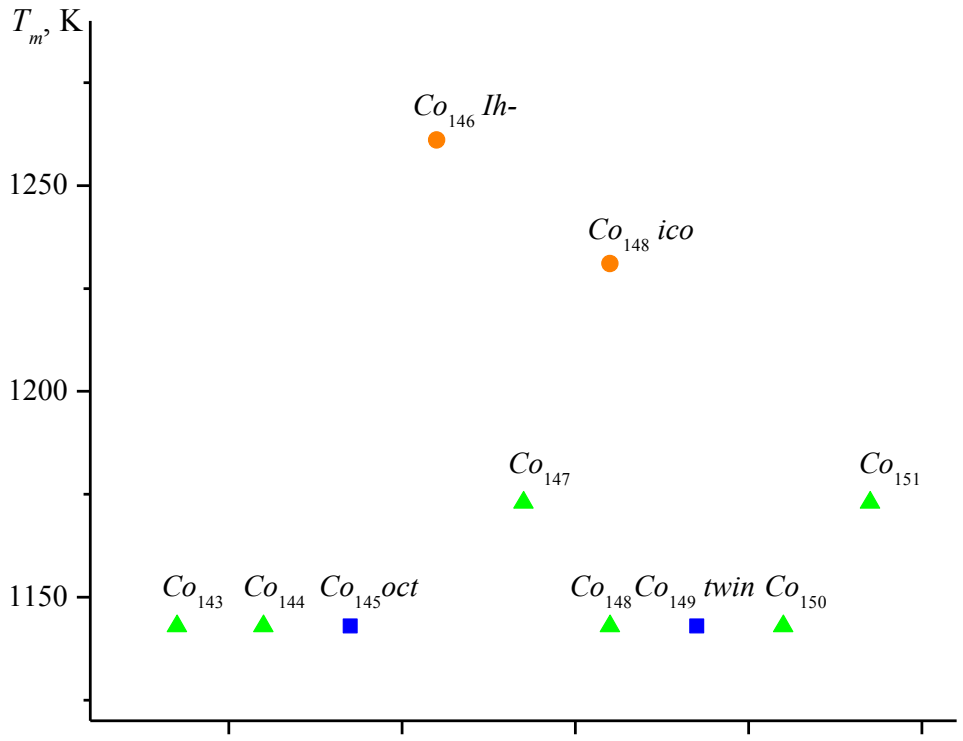

Рис. 8. Температуры плавления нанокластеров с числом частиц в окрестности «магического» числа $N = 147$.

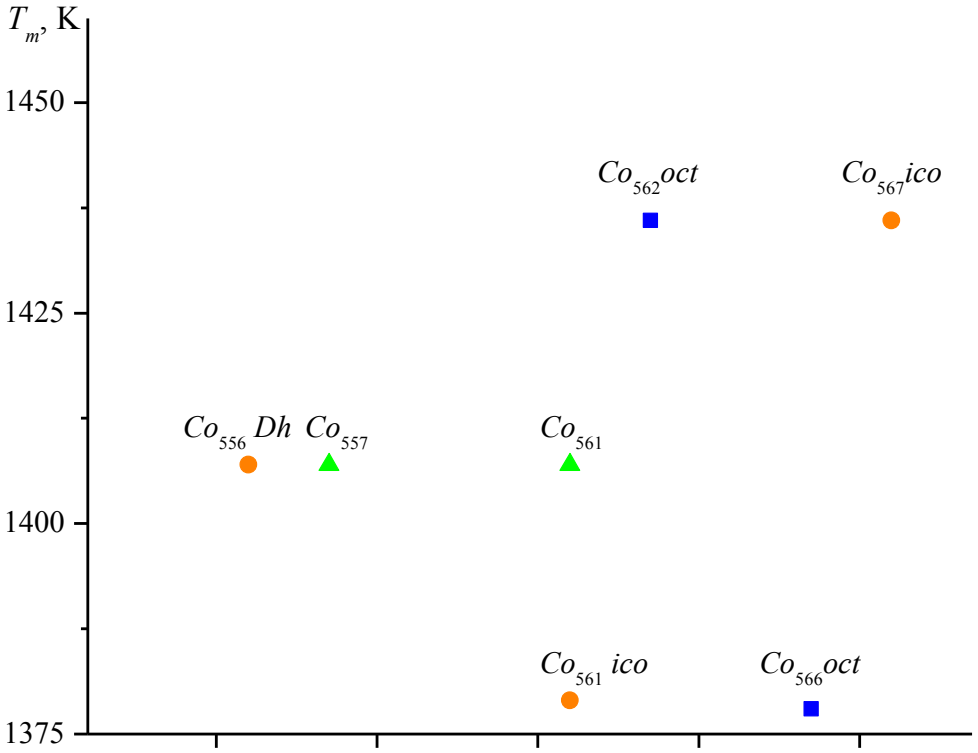

Рис. 9. Температуры плавления нанокластеров с числом частиц в окрестности «магического» числа $N = 561$.

На рис. 7-9. представлены диаграммы температур плавления для нанокластеров Co с различными структурами и числом атомов, лежащих в окрестности «магических» чисел. Следует отметить, что температура плавления может, как существенно зависеть от структуры, так и практически не изменяться при одном и том же числе атомов.

Очевидно, что технологическое применение для исследуемых в данной работе нанокластеров будет предпочтительнее в случае более высокой температуры плавления. Необходимо отметить, что достоверность получаемых результатов по размерным зависимостям термодинамических характеристик, в частности, размерной зависимости температуры плавления нанокластеров должно обеспечиваться комплексным подходом к их изучению, в том числе, за счет использования различных методов моделирования. Так, например, для наночастиц золота и меди нами в работе [9, 10] приведены результаты обобщения и сравнительного анализа как наших расчетов, полученных с использованием двух альтернативных методов компьютерного моделирования: молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК).

Полученые нами результаты для температуры плавления «магических» нанокластеров кобальта в среднем выше на $150K$ с данными, представленными в работе [11] в рассматриваемом диапазоне температур (в данном случае речь идет об аппроксимации полученных значений температуры плавления для кластеров с «немагическим» числом частиц).

Таким образом, с учетом того, что особый интерес проявляется именно к кристаллическим ГЦК/ГПУ и квазикристаллическим состояниям металлических нанокластеров, проблема прогнозирования их термодинамических характеристик нанокластеров (в частности, температуры плавления) при заданной структуре остается актуальной задачей, требующей проведения дополнительных исследований.

Работа выполнены при поддержке РФФИ (проект № 16-33-00742-мол-а), а также финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/К).

Библиографический список:

1. **Baletto, F.** Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects / F. Baletto, R. Ferrando // Reviews of Modern Physics. – 2005. – V. 77. – I. 1. – P. 371-423.
2. **Metropolis, N.** Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller, E. Teller // Journal of Chemical Physics. − 1953. − V. 21. − I. 16. − P. 1087-1092.
3. **Allen, M.P.** Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley − Oxford: Clarendon Press, 1987. − 386 p.

4. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. − 1981. − V. 23. – I. 12. − P. 6265-6270.
5. **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 редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – С. 362-369.
6. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
7. **Барыбин, А.А.** Физико-технологические основы макро-, микро- и наноэлектроники / А.А. Барыбин, В.И. Томилин, В.И. Шаповалов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. – 783 с.
8. **Chini, P.** Synthesis of large anionic carbonyl clusters as models for small metallic crystallites / P. Chini // Gazzetta Chimica Italiana. – 1979. – V. 109. – P. 225-240.
9. **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»: труды симпозиума, Нальчик, Ростов н/Д, Грозный, пос. Южный, 16-21 сентября 2014. – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – С. 90-92.
10. **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.
11. **Соколов, Д.Н.** Моделирование фазового перехода плавление-кристаллизация нанокластеров кобальта методом Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров // Вестник Тверского государственного университета. Серия «Физика». – 2012. – Вып. 16. – С. 54-65.