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 9

ТВЕРЬ 2017

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании 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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

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 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 539.21.072 : 546.56

О ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КЛАСТЕРОВ МЕДИ С РАЗМЕРОМ 100–150 АТОМОВ

В.С. Мясниченко¹, П.М. Ершов¹, Н.Ю. Сдобняков¹, R. Mikhov², L. Kirilov²

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

²Institute of Information and Communication Technologies - Bulgarian Academy of Sciences

Acad. G. Bonchev St., Block 25A, 1113 - Sofia, Bulgaria

viplabs@yandex.ru, nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.330

Аннотация: В рамках данной работы нами проведено изучение термической стабильности кластеров меди в диапазоне размеров 100–150 атомов. Определен размер нанокластера меди, обладающий наибольшей термической стабильностью в рассматриваемом диапазоне размеров.

Ключевые слова: молекулярная динамика, потенциал сильной связи, нанокластеры меди, температура плавления, термическая стабильность.

1. Введение

В настоящее время уже очевидно, что структура наноразмерных кластеров играет определяющую роль при изучении их термодинамических характеристик, определяемых в процессе фазовых переходов плавление/кристаллизация. Описание механизмов образования и динамики изменения внутренней структуры металлического кластера может позволить прогнозировать его свойства. Несмотря на современное развитие экспериментальной базы и теоретических подходов, определенные задачи в определении структурных характеристик, в том числе поиск стабильных конфигураций и описание критериев термической стабильности, а также в изучении эволюции структуры в зависимости от размера, далеки от своего решения.

Одной из фундаментальных задач данного направления является определение геометрической структуры кластера, соответствующей минимальной энергии взаимодействия входящих в него атомов. Такие атомные конфигурации часто наблюдаются в структуре интерметаллидов [1] и металлических стёкол [2]. При этом отметим, что к настоящему времени проблема стабильности/нестабильности наночастиц не имеет даже четкой постановки и, соответственно, исчерпывающего решения, несмотря на ее безусловную значимость с фундаментальной и прикладной точек зрения. Отдельные аспекты термической стабильности металлических наноматериалов обсуждались в обзоре [3]. Концепция механической стабильности/нестабильности наночастиц, обусловленной величиной флуктуации объема, была предложена в [4].

Целью данной работы является выявление закономерностей и условий формирования наиболее стабильных свободных глобулярных

нанокластеров меди в диапазоне размеров $N = 100-150$.

2. Постановка задачи

В работах [5, 6] было проведено комплексное исследование размерной зависимости температуры плавления нанокластеров меди с использованием двух альтернативных методов компьютерного моделирования: Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД), а также различных, независиморазработанных компьютерных программ. Проведенные нами исследования, представляющие результаты двух альтернативных методов компьютерного моделирования, в целом хорошо согласуются с имеющимися к настоящему времени МД расчетами ряда других авторов [7-10].

Отметим, что с одной стороны характерный размер нанокластеров, выше которого значения температуры плавления начинают приближаться к ее макроскопическому значению, существенно превышает размер в 1000 атомов, с другой стороны, поведение термодинамических характеристик, в частности, температуры плавления в области размеров $N \sim 100$ остается практически неизученной. В работе [8] рассматривалось плавление свободных нанокластеров меди, отвечающих «магическим» размерам, в частности нанокластер, состоящий из 55 атомов. В [9] были проведены МД эксперименты в диапазоне размеров $3 \div 55$ атомов, при этом анализировалась лишь поведение потенциальной части внутренней энергии.

В рамках данной работы нами расширен диапазон исследуемых размеров по сравнению с работой [6] для проведения моделирования процесса плавления нанокластеров меди и поиска наиболее стабильных конфигураций. Для описания взаимодействия между атомами нами использовался многочастичный потенциал сильной связи [12], расчеты проведены с использованием авторского программного обеспечения «Cluster Evolution» и «TsuyoYama».

Исследуемые локальные минимумы (конформации) для нанокластеров меди были полученных методом имитации отжига, с одновременным использованием МК и МД подходов.

На основе расчета потенциальной энергии могут быть установлены «магические» глобальные минимумы, которые отвечают наиболее стабильному состоянию. Свойства «магических» кластеров могут выделяться на соответствующих размерных зависимостях термодинамических и структурных характеристик, таких как температура плавления, теплота плавления, теплоемкость, температура структурных переходов. В данной работе в качестве исследуемой характеристики выбрана температура плавления.

3. Результаты моделирования

С целью определения наиболее стабильных структур нами произведен расчет второго дифференциала энергии связи (см. рис. 1), формула для которого может быть записана в виде:

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

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. Для исследования изменения структурного мотива при росте нанокластера и выявления сопутствующих геометрических искажений вычислялся второй дифференциал от объема кластера $\Delta_2 V(N)$ (см. рис. 1):

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

Заметим, что наибольшие абсолютные значения скорости «прироста» объема достигаются в области размеров 115–117, 122–124, 133–137, что соответствует существенной внутренней перестройке атомов и изменению внутренней энергии нанокластера. При этом максимальное значение $\Delta_2 E(N)$ наблюдается для $N=147$, что свидетельствует о наибольшей стабильности (по сравнению с соседними размерами) структуры нанокластера данного размера. Соответствующие структурные изменения в точке плавления относительно исходной структуры представлены на рис. 2 и 3 (цвет отвечает соответствующему координационному числу: 13 – голубой, 12 – коричневый, 11 – черный, 9 – белый, 8 – сиреневый, 7 – зеленый, 6 – серый, 5 – желтый).

Рис. 1. Значение второго дифференциала потенциальной части внутренней энергии и объема для нанокластеров меди $N = 100–150$.

Рис. 2 Структура нанокластера Cu_{147} в исходной конфигурации.

Рис. 3. Структура нанокластера Cu_{147} при температуре плавления $T = 700$ К.

Дальнейшее наше исследование связано с анализом калорических зависимостей потенциальной части внутренней энергии для нанокластеров меди в рассматриваемом диапазоне размеров. При построении соответствующих зависимостей для $E_{pot}(N)$ и $T_m(N)$ нанокластеров меди с икосаэдрической структурой (см. рис. 4) мы с акцентируем внимание на выбранный нами размер $N=147$ с максимальным значением $\Delta_2 E(N)$. Определенный интерес представляет тот факт, что для отдельных размеров нанокластеров меди значения потенциальной части внутренней энергии, отвечающие икосаэдрической структуре выше, чем соответствующие значения для плотноупакованной структуры. Наличие такого многообразия структур, в частности в области фазового перехода, доказано экспериментально с помощью электронного микроскопа высокого разрешения [13].

Заметим, что при аппроксимации расчетных данных, представленных в работах [5, 6], в область рассматриваемых размеров ($N=140-147$) полученные нами значения температуры плавления входят в интервал между сплошной кривой, отвечающей использованию метода МД и пунктирной кривой, отвечающей альтернативному методу – методу МК. Данный факт еще раз подтверждает возможность особого поведения размерных зависимостей термодинамических характеристик для нанокластеров с «магическим» числом атомов [14-18]. Отметим, тот факт, что начиная с размера 123 атомов до размера с $N=147$ фактически наблюдается тенденция возрастания температуры плавления, а после достижения размера, соответствующего «магическому» значению числа атомов, температура плавления резко уменьшается и даже при размере нанокластера $N=200$ составляет лишь $T_m \sim 630$ К, что также подтверждает концепцию существования «магических» нанокластеров.

Рис 4. Размерные зависимости потенциальной части внутренней энергии $E_{pot}(N)$, отмечающие глобальному минимуму, и температуры плавления $T_m(N)$, полученные нами для нанокластеров меди. Пунктирные кривые – аппроксимации расчетных данных для температуры плавления в область рассматриваемых нами размеров по данным работ [3, 4] ($\blacktriangle$ – сплошная кривая, $\bullet$ – пунктирная кривая). Значками $\times$ показаны значения потенциальной части внутренней энергии, отвечающие плотноупакованной структуре (close packed – cp).

4. Заключение

Таким образом, на основе анализа значений второго дифференциала потенциальной части внутренней энергии для ближайших соседей возможно предсказывать конфигурации нанокластеров, для которых значения термодинамических характеристик, в частности, температуры плавления будут иметь более высокие значения и соответственно предсказывать диапазоны размеров, отвечающих наибольшей термической стабильности.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 16-33-00742 и № 17-53-04010 Бел_мол_а) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X17PM-032).

Библиографический список:

1. Эссер, А.А. Моделирование роста кластеров меди: топологическое описание, стабильность и реализуемость в интерметаллидах / А.А. Эссер, В.С. Мясниченко, Л.А. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков // 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, 2015. – Вып. 7. – С. 541-547.
2. Miracle, D.B. A structural model for metallic glasses / D.B. Miracle // Nature Materials.

– 2004. – V. 3. – I. 10. – P. 697-702.

3. **Андриевский, Р.А.** Термическая стабильность консолидированных металлических наноматериалов / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – Вып. 4. – С. 365-375.

4. **Samsonov, V.M.** On thermodynamic stability conditions for nanosized particles / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.N. Bazulev // Surface Science. – 2003. – V. 532-535. – P. 526-530.

5. **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) Нальчик – п. Южный, 16-21 сентября 2014. Выпуск 4: труды симпозиума. – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – Т. 1. – С. 90-92.

6. **Мясниченко, В.С.** О взаимосвязи структуры и термической стабильности кластеров меди размером до 100 атомов при молекулярно-динамическом моделировании / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, Н.Ю. Сдобняков, 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, 2015. – Вып. 7. – С. 378-386.

7. **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.

8. **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.

9. **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.

10. **Lei, H.** Melting of free copper clusters / H. Lei // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – V. 13. № 13. – P. 3023-3030.

11. **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.

12. **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.

13. **Sugano, S.** Microcluster Physics / S. Sugano, H. Koizumi // Springer Series in Material Science. – Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. – V. 20. – 236 p.

14. **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.

15. **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: Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC-2014», Москва, 1-5 декабря 2014: материалы конференции. – М.: МГТУ МИРЭА, 2014. – Часть 1. – С. 26-28.

16. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое исследование магических чисел для металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, О.Д.О. Обиес // Четвертый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы» (ФПЯ и ФП 4), Нальчик – п. Южный, 16-21 сентября 2014. Выпуск 4: труды симпозиума. – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – Т. 1. – С. 86-89.
17. **Самсонов, В.М.** Нахождение магических чисел для кластеров серебра и меди методом молекулярной динамики / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, М.В. Самсонов, А.Г. Бембель, А.В. Белоцерковский, Д.И. Рыбаков // Журнал структурной химии. – 2017. – Т. 58. – № 7. – С. 1415-1420.
18. **Редель, Л.В.** Роль «магических» чисел при формировании структуры в малых нанокластерах серебра / Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – Вып. 10. – С. 2061-2070.