

УДК 532.61:544.72

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СВОБОДНЫХ КЛАСТЕРАХ СВИНЦА И КЛАСТЕРАХ СВИНЦА НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

А. Г. Бембель, В. М. Самсонов

Тверской государственной университет
кафедра теоретической физики

С использованием разработанной нами компьютерной программы, основывающейся на применении метода молекулярной динамики и потенциала сильной связи, исследовались структурные переходы в кластерах свинца, которые интерпретировались как их плавление и кристаллизация. Качественно результаты, полученные для свободных кластеров, согласуются с экспериментальными данными Р. Кофмана и др. (Kofman R. et. al. Eur. Phys. J.D. 1999. V. 9. P. 441), полученными с использованием электронографического метода. Кроме того, исследовалось растекание нанокпель свинца по грани $\{100\}$ соответствующего кристалла, а также плавление и кристаллизация наночастиц свинца в силовом поле твердой поверхности.

Ключевые слова: кластеры и наночастицы свинца, гистерезис плавления и кристаллизации, молекулярная динамика, потенциал сильной связи

1. Введение. В работе [1] нами исследовались процессы плавления и кристаллизации в свободных нанокластерах никеля с использованием метода изотермической молекулярной динамики и разработанной нами компьютерной программы, основывающейся на использовании потенциала сильной связи [2]. В целом полученные результаты подтвердили результаты наших предыдущих работ [3, 4]: структурные переходы в нанокластерах, обусловленные постепенным повышением и понижением температуры, действительно можно интерпретировать как плавление и кристаллизацию, причем наблюдается гистерезис плавления и кристаллизации. Одним из наиболее интересных результатов является подтверждение предсказания В.П. Скрипова и В.П. Коверды [5] существования точки пересечения кривых плавления и кристаллизации в области очень малых размеров частиц (согласно [5], соответствующий характерный радиус отвечает 0.8–1.0 нм).

Нам известны лишь две работы [6, 7] одного и того же исследовательского коллектива, в которых экспериментально, на основе электронографического метода, изучалось как плавление, так и кристаллизация частиц свинца. Обычно же, как в ранних экспериментальных работах, так и в работах по компьютерному

моделированию, изучалось только плавление малых объектов (см. обзор [8]). Результаты работ [6, 7] представлены на рис. 1. Они отчетливо демонстрируют гистерезис плавления и кристаллизации, включая наличие точки пересечения соответствующих кривых при характерном радиусе $R_i \approx 2$ нм.

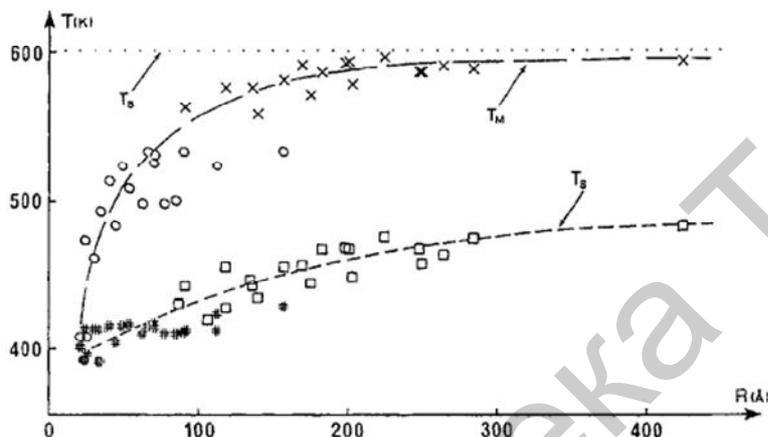


Рис. 1. Результаты работ [6, 7], связанные с обнаружением гистерезиса плавления и кристаллизации частиц свинца: верхняя кривая – кривая плавления, нижняя – кривая кристаллизации

Примечательно также, что как и в работах по компьютерному моделированию [3, 4, 8], на рис. 1 не наблюдается замыкания петли при больших радиусах и температуре, отвечающей макроскопической температуре плавления $T_m^{(\infty)}$ (для свинца $T_m^{(\infty)} = 602$ К). По-видимому, гораздо большие размеры необходимы для того, чтобы достичь замыкания петли гистерезиса. Остается, однако, не ясным, что препятствовало увеличению размеров исследуемых объектов в лабораторных экспериментах [6, 7], а также в ранних работах по плавлению и кристаллизации малых объектов, отмеченных в монографии [5]. Действительно, в отличие от компьютерного эксперимента, для лабораторного эксперимента наиболее сложно является область не больших, а малых размеров частиц.

2. Постановка задачи и метод исследования. Как следует из предыдущего раздела, серьезные трудности связаны не только с изучением фазовых превращений в наночастицах на основе методов компьютерного моделирования, но и с использованием лабораторного эксперимента. Для наночастиц свинца работы, посвященные исследованию их плавления и кристаллизации нам не известны. В связи с этим, нами была поставлена задача проверки результатов Р. Кофмана и др. с использованием компьютерного молекулярно-динамического эксперимента. Первоначально, нами была предпринята попытка

решения поставленной задачи с использованием парного потенциала Джугутова [9]. Согласно [9], этот потенциал хорошо предсказывает структурные характеристики объемной фазы свинца. Использование парного потенциала облегчает как разработку программы, так и сокращает время счета, необходимого для осуществления компьютерного моделирования. Была разработана соответствующая компьютерная программа, но в дальнейшем выяснилось, что потенциал Джугутова предсказывает неадекватные значения для температуры плавления и теплоты плавления свинца.

В связи с этим, мы перешли к моделированию плавления и кристаллизации наночастиц свинца с использованием потенциала сильной связи [2], который, напротив, дает адекватные значения указанных выше термодинамических характеристик. Поскольку на практике как правило используются не свободные кластеры, а наночастицы в силовом поле твердой поверхности ("supported clusters"), после исследования фазовых переходов в свободных кластерах свинца, мы перешли к изучению их эволюции в силовом поле твердой поверхности. Соответствующие результаты также представлены в данной работе.

Для моделирования структурных переходов в наночастицах свинца начальная конфигурация в виде сферы, вырезанной из монокристалла свинца, помещалась в кубическую ячейку. Далее воспроизводились циклы постепенного нагревания и охлаждения частицы. Начало нагревания сопровождалось релаксацией исходной кристаллической структуры, причем нагревание производилось до некоторой температуры, заведомо превышающей макроскопическую температуру плавления свинца, но не настолько высокой, чтобы вызывать заметное испарение частицы и ее дестабилизацию. Более подробное описание процедуры моделирования см. в [1].

3. Результаты и обсуждение. Результаты, полученные для свободных кластеров свинца, представлены на рис. 2–4. В частности, на рис. 2 представлены зависимости температуры плавления T_m и кристаллизации T_c от радиуса кластера R . В работе [1] мы отмечали, что для малых частиц целесообразно ввести представление о температуре начала плавления и температуре завершения плавления, поскольку этот процесс протекает в некотором температурном интервале, отвечающем излому на зависимости потенциальной части внутренней энергии от температуры.

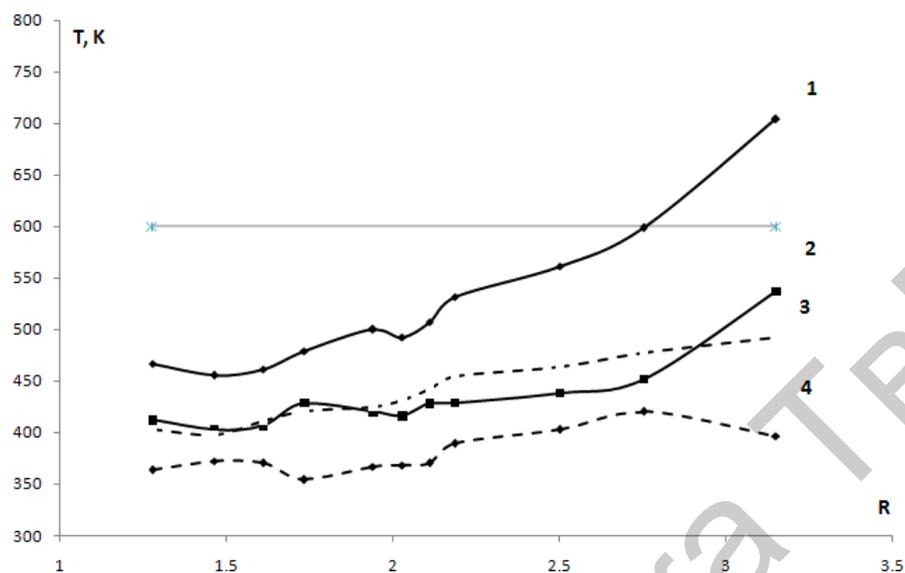


Рис. 2. Размерные зависимости температур плавления и кристаллизации нанокластеров свинца: 1 – температура завершения плавления; 2 – температура начала плавления; 3 – температура начала кристаллизации; 4 – температура завершения кристаллизации

Аналогично можно ввести понятия температуры начала кристаллизации и температуры завершения кристаллизации. На рис. 2 температуры начала и завершения плавления показаны сплошной линией, а соответствующие кривые, характеризующие процесс кристаллизации, – штриховой линией. Видно, что как температура плавления, так и температура кристаллизации уменьшаются с уменьшением размеров кластера, причем зависимость от R является нелинейной. Как и предсказывали В.П. Скрипов и В.П. Коверда, температура кристаллизации в гораздо меньшей степени зависит от размера частиц, чем температура плавления. Если не проводить математической обработки полученных результатов, то, как видно из рис. 2, кривые плавления и кристаллизации непосредственно не пересекаются, хотя проявляется тенденция к их слиянию в области малых размеров.

В [1] было предложено определить температуру плавления T_m нанокластера как среднее арифметическое усредненных значений температур начала и завершения плавления при данном значении радиуса частицы R . Аналогично температуру кристаллизации T_c мы определили как среднее арифметическое температур начала и завершения кристаллизации. Размерные зависимости для T_m и T_c представлены на рис. 3.

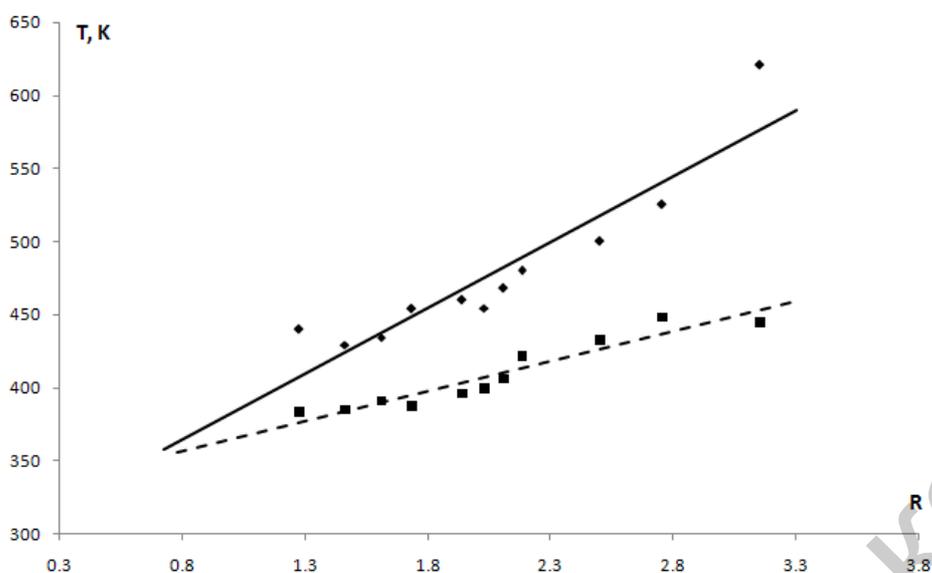
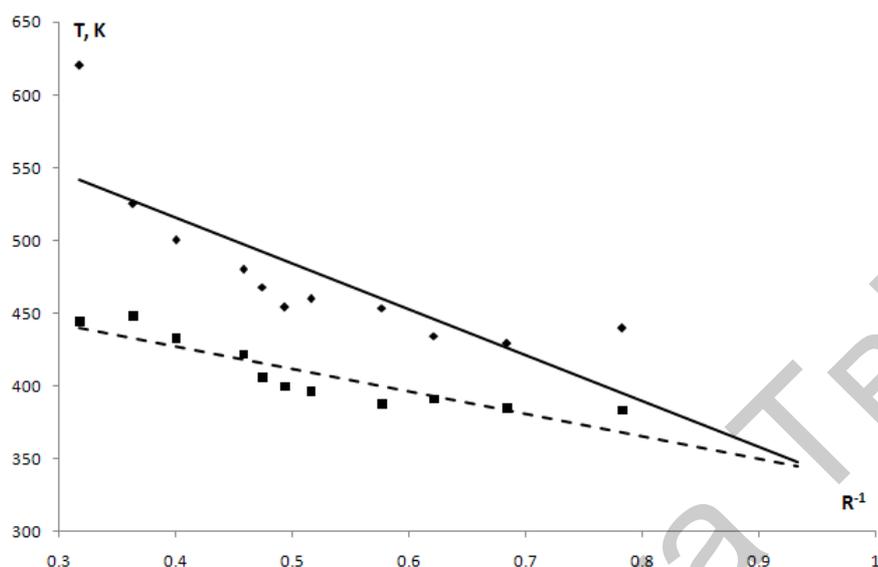


Рис. 3. Размерные зависимости температуры плавления T_m и температуры кристаллизации T_c . Сплошной линией представлена линейная корреляция между температурой плавления и радиусом частицы, штриховой линией – линейная корреляция для температуры кристаллизации

Как видно изданного рисунка, полученные результаты затруднительно аппроксимировать какими-либо криволинейными зависимостями, в связи с чем были построены линейные корреляции, наиболее оптимально описывающие зависимости $T_m(R)$ и $T_c(R)$. Как видно из рис. 3, прямые линии, отвечающие этим зависимостям, пересекаются при $R_i \approx 0.7$ нм (мы использовали обозначение для данного характерного радиуса, впервые введенное в [5]). Авторы указанной монографии предполагали, что R_i изменяется в интервале от 0.8 нм до 1.0 нм. Таким образом, полученные нами результаты согласуются с предсказаниями, сделанными в монографии [5].

В соответствии с экспериментальными данными Р. Кофмана и др., показанными на рис. 1, $R_i \approx 2$ нм, хотя достаточно точное определение данного параметра практически невозможно, поскольку разброс экспериментальных точек еще более значителен, чем разброс результатов наших компьютерных экспериментов.



Р и с . 4. Зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц свинца от R^{-1}

Обычно как в ранних работах, посвященных экспериментальному исследованию размерной зависимости температуры плавления (см. [5]), так и в работах Р. Кофмана и др. [6, 7], предполагается, что наличие подложки не влияет на температуру плавления и температуру кристаллизации кластеров. Очевидно, это допущение справедливо лишь в некотором приближении. Поскольку на практике в большинстве случаев наночастицы зафиксированы на некоторой поверхности, исследование поведения кластеров в силовом поле подложки представляет особый интерес. Детальное рассмотрение этой проблемы выходит за рамки данной работы, в которой представлены результаты моделирования, относящиеся к наночастицам свинца, находящимся на поверхности $\{100\}$ макроскопической фазы свинца. При высоких температурах ($T > T_m^{(\infty)}$) наночастицы ведут себя как капли, растекающиеся по твердой поверхности. Однако даже при $T < T_m^{(\infty)}$, в частности при $T = 400$ К, твердые наночастицы свинца проявляют заметную текучесть (пластичность). Как видно из рис. 5, первоначально сферическая и кристаллическая частица (с ГЦК-структурой) растекается по подложке.

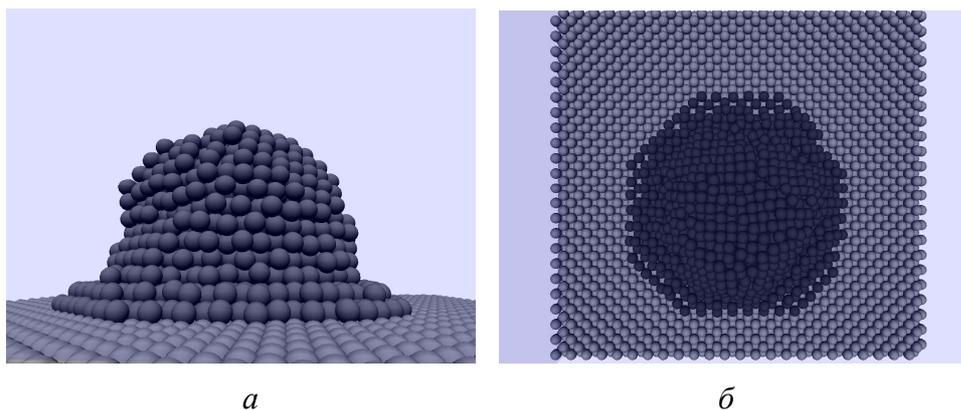


Рис. 5. Равновесная конфигурация островка свинца, полученная после взаимодействия кристаллической твердой частицы ($N=1500$) с гранью кристалла свинца $\{100\}$ при температуре 400 К: *a* – вид сбоку; *б* – вид сверху

В результате формируется кристаллический островок с шестиугольным основанием, отражающим кристаллическую структуру подложки. Очевидно, в текучести кристаллических нанокластеров под влиянием внешнего силового поля нет ничего удивительного. В качестве аналогий можно отметить ковку металлов, а также возможность использования острия атомного силового микроскопа в качестве инструмента, позволяющего создавать наноструктуры на твердой поверхности.

Мы также проводили серии компьютерных экспериментов, связанные с постепенным нагреванием и постепенным охлаждением наночастиц свинца, находящихся на твердой поверхности. Эти эксперименты можно рассматривать как аналоги компьютерных экспериментов по плавлению и кристаллизации свободных нанокластеров свинца. В результате было установлено, что на твердой поверхности (в данном случае на грани свинца $\{100\}$) кластеры плавятся при несколько более низкой температуре (490 К вместо 500 К). Вместе с тем, нами не были обнаружены четкие изломы на калорических кривых, отвечающие кристаллизации наночастиц свинца. Таким образом, нами были выявлены определенные отличия поведения кластеров на твердой поверхности (“supported clusters”) от поведения свободных кластеров.

Основные результаты, полученные в данной работе, представлены в таблице.

Т а б л и ц а . Температуры фазовых переходов первого рода для макроскопической фазы свинца, свободных нанокластеров и нанокластеров в силовом поле твердой поверхности

Параметр	Макроскопическая фаза [10]	Свободный кластер ($N = 1500$)	Кластер на грани свинца {100} ($N = 1500$)
T_m , К	600	500	490
T_c , К	600	433	-

4. Заключение. В целом наши результаты для свободных кластеров свинца, полученные на основе компьютерных молекулярно-динамических экспериментов, удовлетворительно согласуются с результатами лабораторных экспериментов [6, 7]. Значимость такого согласия обуславливается тем, что даже применимость таких понятий, как термодинамическая фаза, плавление и кристаллизация, к наночастицам до сих пор вызывает ряд дискуссий. Кроме того, экспериментальные работы, связанные с наночастицами, вызывают не меньше замечаний и возражений, чем работы по компьютерному моделированию структурных превращений в малых объектах. Таким образом, наши результаты подтверждают адекватность основных результатов и выводов экспериментальных работ [6, 7], основывающихся на использовании электронографического метода.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России, 2009–2013 годы».

Список литературы

1. Самсонов В.М., Бембель А.Г., Шакуло О.В. О фазовых переходах первого рода в кластерах никеля // Вестник ТвГУ. Серия "Физика". 2011. Выпуск 13. С. 82–93.
2. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Phys. Rev. B. 1993. V. 40. P. 22–33.
3. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц // Кристаллография. 2009. Т. 54, № 3. С. 530–536.
4. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Головенько Ж.В., Гафнер Ю.Я., Самсонов В.М., Харечкин С.С. Структурные переходы в малых кластерах никеля // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. Вып. 7. С. 425–431.
5. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука 1984. С. 98–104.

6. Kofman R., Cheyssac P., Aouaj A. et al // Surf. Sci. 1994. Surface melting enhanced by curvature effects. V. 303. P. 231.
7. Kofman R., Cheyssac P., Lereach Y., Stella A. Melting of clusters approaching 0D// Eur. Phys. J.D. 1999. V. 9. P. 441–444.
8. Самсонов В.М. О проблеме применимости к наночастицам понятий термодинамической фазы и фазового перехода // Динамические явления в сложных системах. Казань: РИЦ «Школа» Министерства образования и науки Республики Татарстан. 2011. С. 237–261.
9. Dzugutov M., Karl-Erik Larsson. Pair potential in liquid lead // Phys. Rev. A. 1988. V. 38, N. 7. P. 3609–3617.
10. Lead// <http://en.wikipedia.org/wiki/Lead>

MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF PHASE TRANSITIONS IN FREE LEAD CLUSTERS AND LEAD CLUSTERS ON SOLID SURFACE

A. G. Bembel, V. M. Samsonov

Tver State University
Chair of Theoretical Physics

Structural transitions in lead clusters interpreted as their melting and crystallization were investigated using our computer program based on molecular dynamics method and tight-binding potential. In general our qualitative results for isolated clusters agree with experimental data obtained by R. Kofman (Kofman R. et. al. Eur. Phys. J.D. 1999. V. 9. P. 441) using electron-diffraction method. Besides, the spreading of lead nanodroplets on {100} face of the corresponding crystal as well as melting and crystallization of lead nanoparticles on the above solid surface was studied.

Keywords: *clusters and nanoparticles of lead, hysteresis of melting and crystallization, molecular dynamics, tight-binding potential*

Об авторах:

БЕМБЕЛЬ Алексей Глебович – аспирант кафедры теоретической физики ТвГУ, *e-mail*: alexhrrw@gmail.com;

САМСОНОВ Владимир Михайлович – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33, *e-mail*: samsonoff@inbox.ru.