

УДК 532.61:544.72

О ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ПЕРВОГО РОДА В КЛАСТЕРАХ НИКЕЛЯ

В. М. Самсонов, А. Г. Бембель, О. В. Шакуло

Тверской государственный 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 никеля, которые интерпретировались как их плавление и кристаллизация. В отличие от наших предыдущих работ, были введены в рассмотрение температуры начала и завершения соответствующего фазового перехода первого рода, т.е. плавления и кристаллизации. Соответственно, температура плавления кластера определялась как среднее арифметическое температур начала и завершения плавления. В целом полученные результаты подтверждают сделанный ранее вывод о наличии гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц.

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

1. Введение. Применение наноразмерных рабочих элементов в электронике и других направлениях нанотехнологий требует знания свойств наночастиц и размерных зависимостей структурных характеристик кластеров и наночастиц, а также соответствующих структурных переходов, обусловленных изменением температуры и других управляющих параметров. Исследования в этом направлении представляют большой интерес и с фундаментальной точки зрения. Действительно, приходится сталкиваться с двумя крайними и неверными, на наш взгляд, методологическими подходами. С одной стороны, многие авторы без каких-либо оговорок используют применительно к кластерам и наночастицам такие понятия, как термодинамическая фаза, фазовый переход, плавление и кристаллизация. В частности, в ранних работах по компьютерному моделированию, отмеченных в монографии [1], речь идет о плавлении кластеров, содержащих меньше 100 атомов. С другой стороны, некоторые специалисты по фазовым переходам и физике конденсированного состояния полностью отрицают применимость указанных выше понятий к наночастицам и кластерам. Более подробно наша позиция обсуждается в одной из глав монографии [2]. В целом первая из двух указанных выше точек зрения представляется нам более адекватной. Иными словами, наши предыдущие исследования [3–5] и результаты других авторов [6–10] свидетельствуют о том, что

структурные переходы в кластерах и наночастицах, индуцированные повышением или понижением температуры, действительно можно интерпретировать как фазовые переходы, несмотря на очень малый размер соответствующих систем.

Интересно, что одним из основоположников нанонауки, в частности нанотермодинамики можно считать В. Томсона, который еще в 1870 г. получил свою известную формулу [11], описывающую зависимость температуры плавления T_m от радиуса частицы R .

$$\lambda_{\infty} \frac{T_m^{(\infty)} - T_m}{T_m^{(\infty)}} = \frac{2\sigma_{se}}{R} \nu_s, \quad (1)$$

Здесь $T_m^{(\infty)}$ – макроскопическая температура плавления, λ_{∞} – макроскопическое значение теплоты плавления, σ_{se} – межфазное натяжение на границе раздела кристалла с собственным расплавом, ν_s – удельный объем твердой (кристаллической) фазы. С другой стороны, использование применительно к наночастицам таких базовых понятий макроскопической термодинамики, как термодинамическая фаза, фазовый переход, температура плавления и температура кристаллизации вызывает вполне резонную критику и, соответственно, требует дополнительного обоснования.

В работах [3–4] нами было проведено сравнительное молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации леннард-джонсовских наночастиц и металлических наночастиц, описываемых потенциалом сильной связи [12]. Одним из частных, но важных поводов для выполнения указанных исследований явилось желание проверить интересные и необычные, с точки зрения классической теории фазовых переходов, предсказания особенностей переходов плавления и кристаллизации в малых объектах, которые были сделаны ещё в 80 гг. В.П. Скриповым и В.П. Ковердой [13].

Как видно из рис. 1, схематично представляющего их теоретические результаты, температура плавления T_m спадает с ростом обратного радиуса частицы R^{-1} по нелинейному, но близкому к линейному закону. При этом кривая $T_m(R^{-1})$ в той или иной степени воспроизводит ход кривой $T_e(R^{-1})$, где T_e – температура, при которой энергия Гиббса кристаллической частицы совпадает с энергией Гиббса жидкой капли того же вещества.

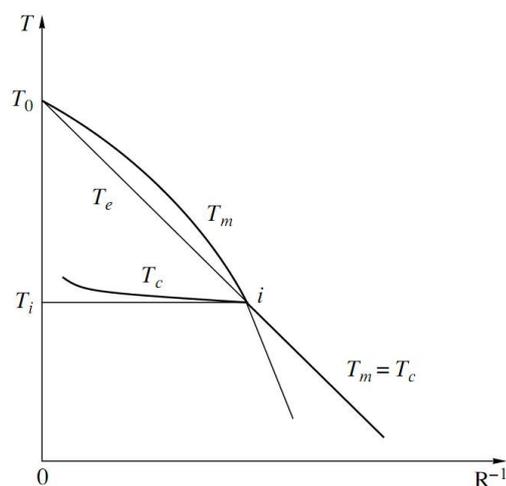


Рис. 1. Схематическое представление теоретических результатов Скрипова и Коверды

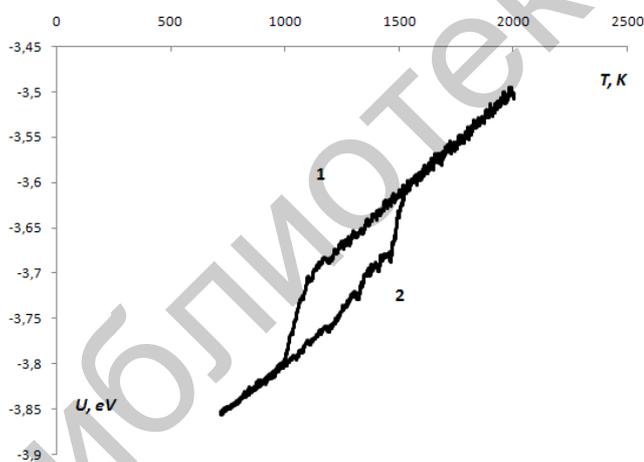


Рис. 2. Кривые плавления и кристаллизации кластера никеля, содержащего 500 атомов

Из рис. 1 также видно, что кривые для температуры плавления T_m и температуры кристаллизации T_c пересекаются в точке, отвечающей некоторой характерной температуре T_i . Согласно оценке, представленной в [12], этой температуре соответствует очень малый радиус частицы $R_i = 0.8 - 1.0$ нм. При $R^{-1} < R_i^{-1}$ температура кристаллизации T_c начинает заметно отличаться от температуры плавления T_m (гистерезис плавления/кристаллизации). Соответственно, при $R^{-1} > R_i^{-1}$ температуры плавления и кристаллизации совпадают. Представленные на рис. 1 теоретические расчеты согласуются с экспериментальными результатами тех же авторов, а также с экспериментальными данными для частиц свинца, представленными в

работах [9, 10], которые подтверждают наличие точки пересечения кривой плавления $T_m(R^{-1})$ и кривой кристаллизации $T_c(R^{-1})$ в области малых размеров.

Учитывая сложность проведения как лабораторных, так и компьютерных экспериментов по плавлению и кристаллизации кластеров и наночастиц, полученные ранее результаты требуют дальнейшей проверки и уточнения. В [3, 4] при моделировании металлических кластеров использовалась компьютерная программа, разработанная в Германии. Это можно рассматривать и как плюс и как минус, поскольку детали алгоритма и пути его осуществления остаются не вполне ясными. Нами разработана и апробирована собственная компьютерная программа, основывающаяся на применении молекулярной динамики и потенциала сильной связи.

2. Постановка задачи и метод исследования. Данная работа посвящена молекулярно-динамическому исследованию плавления и кристаллизации наночастиц никеля в достаточно широком диапазоне их размеров (от 70 до 3000 атомов). Программа основывается на использовании изотермической молекулярной динамики (алгоритм скоростей Верле). Термостатирование осуществлялось по методу Берендсена. Но поскольку термостат Берендсена допускает возникновение «горячих точек», нарушающих адекватную работу программы, дополнительно использовалась процедура коррекции скоростей с тем, чтобы они соответствовали распределению Максвелла. Указанная процедура может рассматриваться как некоторый аналог термостата Андерсена.

Для моделирования структурных переходов в наночастицах никеля начальная конфигурация в виде сферы, вырезанной из монокристалла никеля, помещалась в кубическую ячейку. Возможно, использование тороидальных граничных условий имитирующих нахождение частицы в бесконечно протяженной фазе пара, но его роль становится заметной лишь при высоких температурах. 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 никеля, но не настолько высокой, чтобы вызывать заметное испарение частицы и ее дестабилизацию. В случае охлаждения конечное состояние частицы отвечало температуре, заведомо более низкой, чем макроскопическая температура плавления. Как и в нашей предыдущей работе [3], на зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии u наблюдались скачки, а точнее – изломы, которые идентифицировались как плавление и кристаллизация (рис. 2).

Следует отметить, что даже малые для компьютерных экспериментов скорости нагрева и охлаждения, которые могут быть достигнуты в компьютерных экспериментах, являются достаточно высокими по сравнению с теми скоростями, которые характеризуют соответствующие макроскопические системы. В связи с этим, первоначально возникала проблема, связанная с наблюдением кристаллизации нанокпель никеля в компьютерных экспериментах. Адекватные результаты были обеспечены благодаря использованию наиболее низких доступных для нас скоростей нагрева и охлаждения (10^{13} К/с), тщательной проверке и усовершенствованию термостатирования. В частности было обнаружено, что помимо возможности появления «горячих точек» термостат Берендсена может «перегонять» энергию с одной степени свободы на другую. В связи с этим контролировалось, чтобы заданной термодинамической температуре соответствовали составляющие кинетической энергии атомов, отвечающие их движению вдоль каждой из осей декартовой системы координат. Оказалось, что использование этого усовершенствования позволило наблюдать вполне выраженные изломы, отвечающие соответствующим фазовым переходам первого рода. Плавление и кристаллизация происходят в некотором температурном интервале, в результате чего кривые нагрева и охлаждения (рис. 2) выглядят как петля гистерезиса, очень похожая на кривую намагничивания.

3. Результаты и обсуждение. Отметим, прежде всего, важную отличительную особенность данной работы по сравнению с работами [3] и [4]: поскольку плавление и кристаллизация кластеров происходят в некотором температурном интервале, мы ввели в рассмотрение такие понятия, как «температура начала плавления», «температура завершения плавления», «температура начала кристаллизации» и «температура завершения кристаллизации». Соответственно, температура плавления определялась как среднее арифметическое температур начала и завершения плавления, а температура кристаллизации – как среднее арифметическое температур начала и завершения кристаллизации. Аналогичный по методологии подход использовался в экспериментальных работах [9, 10], авторы которых также вводили в рассмотрение температуры начала и завершения плавления, но для очень малых кластеров свинца, исследовавшихся электронографическим методом.

Зависимости температур начала и завершения процессов плавления и кристаллизации кластеров никеля от их радиуса представлены на рис. 3. В целом эти результаты полностью согласуются с результатами, полученными нами ранее в работах [3] и [4]. Вместе с тем, наши результаты подтверждают почти все теоретические

предсказания, сделанные ещё в 80-х гг. В.П. Скриповым и В.П. Ковердой [13]: наблюдаются гистерезис плавления и кристаллизации наночастиц, температура кристаллизации, как и предсказывалось в [13], гораздо слабее зависит от размера частиц, чем температура плавления. Существует и точка пересечения кривых плавления и кристаллизации при некотором характерном радиусе порядка 1 нм. Следует только отметить, что при очень малых размерах кластеров (радиус $R \approx 1$ нм, число атомов $N_i \approx 100$), соответствующие изломы становятся менее выраженными. Кроме того, существенно возрастает разброс результатов отдельных компьютерных экспериментов. В связи с этим, в отличие от [13], нам представляется физически неадекватным вести речь о слиянии кривых плавления и кристаллизации при очень малых размерах кластеров, т.е. при $R < R_i$.

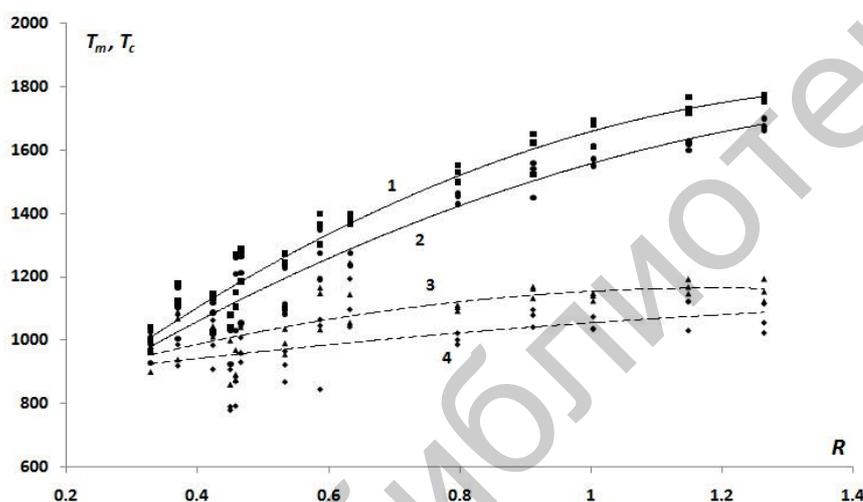
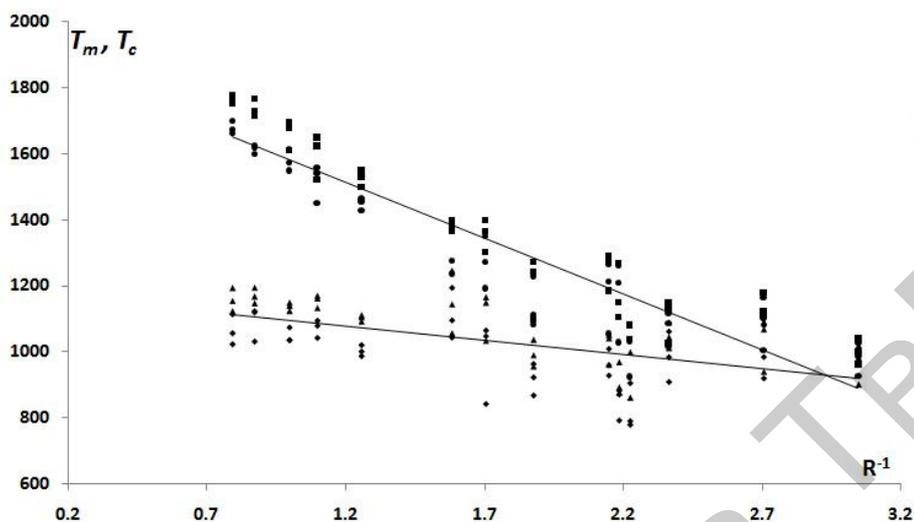
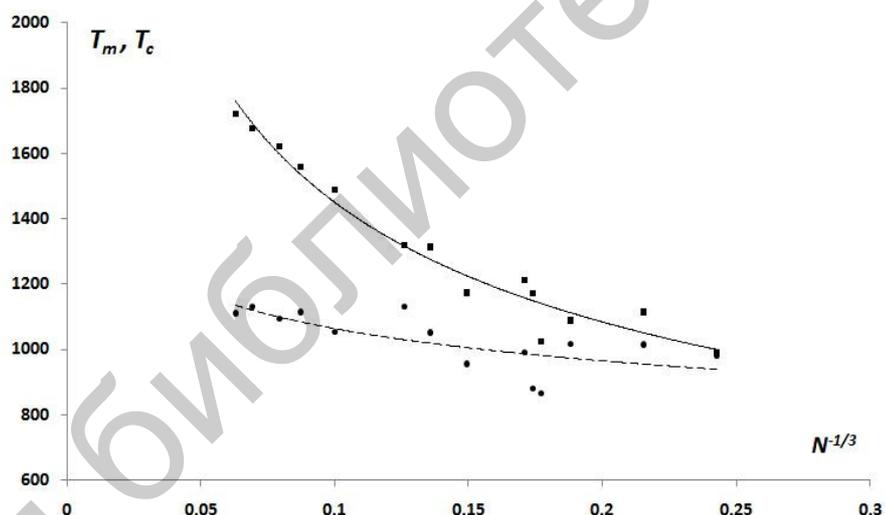


Рис. 3. Зависимости температуры плавления T_m и температуры охлаждения T_c от радиуса частицы R (сплошные линии – кривые плавления, штриховые – кривые кристаллизации): 1 – температура завершения плавления, 2 – температура начала плавления; 3 – температура завершения кристаллизации, 4 – температура начала кристаллизации



Р и с. 4. Зависимости T_m и T_c от R^{-1} . Цифры у кривых имеют тот же смысл, что и в подписях к рис. 3



Р и с. 5. Размерные зависимости усредненных температур плавления и кристаллизации

В данной работе, как и в наших предыдущих работах [3, 4], в работе зарубежных авторов [14], которые также моделировали кластеры никеля, не наблюдается замыкания петли гистерезиса в области больших размеров. Интересно, что такая же ситуация характерна для экспериментальных данных по кластерам свинца [9, 10]. Замыкание петли гистерезиса плавления–кристаллизации наночастиц в координатах $T-R$ при больших размерах не предполагает, и рис. 1, воспроизводящий соответствующий рисунок из монографии [13].

Очевидно, кластеры с $N \approx 3000$ еще не характеризуются макроскопическим поведением, несмотря на то, что температура плавления уже выходит на асимптоту, отвечающую макроскопической температуре плавления никеля $T_m = 1728$ К.

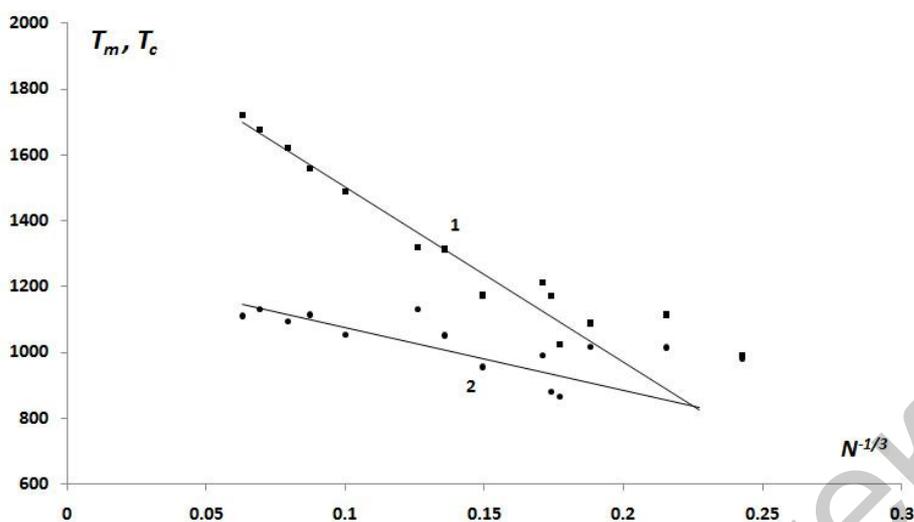


Рис. 6. Линейные корреляции для зависимостей $T_m(N^{-1/3})$ и $T_c(N^{-1/3})$

Поскольку формула Томсона (1) предсказывает линейную зависимость температуры плавления T_m от обратного радиуса R^{-1} , мы построили также зависимости температур начала и завершения процессов плавления и кристаллизации от R^{-1} (рис. 4). Как видно из рис. 4, зависимости T_m от R^{-1} характеризуются некоторой нелинейностью, причем эти кривые являются вогнутыми, хотя в ранних лабораторных экспериментах, выполненных В.П. Скриповым и сотрудниками [13] наблюдалась некоторая выпуклость кривых плавления для частиц алюминия, олова и свинца. Выпуклость кривых плавления в координатах $T_m - R^{-1}$ характерна и для некоторых наших расчетных кривых [15], полученных на основе модифицированной формулы Томсона (1). Необходимо только отметить, что плавному выходу кривых плавления $T_m(R)$ на асимптоту, отвечающую макроскопической температуре плавления, должны соответствовать вогнутые зависимости $T_m(R^{-1})$.

На рис. 5 представлены кривая плавления и кривая кристаллизации для кластеров никеля, полученные усреднением результатов, отвечающих всем проведенным компьютерным экспериментам, а также как началу, так и завершению соответствующих

фазовых переходов. Эти кривые также являются нелинейными, хотя начальный участок кривой $T_m(N^{-1/3})$ очень хорошо соответствует прямой линии, т.е. идеально описывается формулой Томсона (1). Если исключить из рассмотрения точки, отвечающие кластерам очень малых размеров, для которых идентификация температур плавления и кристаллизации становится затруднительной, то получим линейные зависимости T_m и T_c от $N^{-1/3}$, которые представлены на рис. 6, и которые хорошо согласуются с результатами работы [3]. Пересечению графиков на рис. 6 отвечает $N = 125$, а в работе [3] было получено значение $N = 145$.

4. Заключение. Таким образом, с использованием независимо разработанной компьютерной программы с другим алгоритмом термостатирования мы получили результаты, аналогичные результатам работы [3]. Тем самым, подтверждена адекватность представлений о фазовых переходах первого рода (плавлении и кристаллизации) в металлических наночастицах. Очевидно, полученные результаты должны соответствовать реальным системам. Стабильное кристаллическое состояние кластером никеля с гранецентрированной кубической структурой при $T < T_m$ делает возможным их использование в качестве магнитных элементов памяти нового поколения: необходимых для этого свойства суперпарамагнетика проявляются только для указанной структуры, но не для аморфного состояния или кластеров с иной симметрией. Эксперименты в этом направлении уже проводятся.

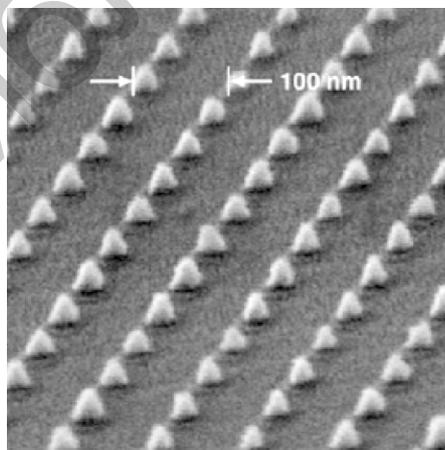


Рис. 7. Островки Ni на полимерной подложке, полученные в Массачусетском технологическом институте [16]

В частности, сотрудниками Массачусетского технологического института [16] были получены массивы никелевых пирамид на

полимерной подложке (рис. 7). В данном случае рассматриваются кластеры на твердой поверхности (supported clusters). Однако полимерные поверхности являются низкоэнергетическими и выполняют роль фиксации и опоры, не влияя на структурные и физические характеристики соответствующих кластеров.

5. Благодарности. Примерно 5 лет назад проблема плавления и кристаллизации наночастиц обсуждалась одним из авторов с Д.С. Чернавским, который утверждал, что плавление наночастиц должно происходить в некотором температурном интервале. Тогда эта позиция не была нами принята, теперь же мы полностью согласны с его мнением и благодарим за эту дискуссию. Мы также благодарны А.В. Мокшину за консультации, связанные с компьютерным моделированием металлических частиц, а также Ю.М. Гуфану за ряд критических замечаний, учтенных нами впоследствии.

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

Список литературы

1. Петров Ю.И. Физика малых частиц // М.: Наука, 1982. 360 с.
2. Самсонов В.М. О проблеме применимости к наночастицам понятий термодинамической фазы и фазового перехода, Динамические явления в сложных системах // Коллективная монография под редакцией А.В. Мокшина, С.А. Демина, Р.М. Хуснутдинова и О.Ю. Панищева, Казань: РИЦ "Школа" Мин. образования и науки РТ, 2011. Вып. 30. С. 237–261.
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. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Барбасов Р.П. Сравнительное молекулярно-динамическое исследование процессов нанокристаллизации в однокомпонентных и бинарных системах // Известия РАН. Серия физическая. 2006. Т. 70. С. 1011–1015.
6. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. К вопросу о формировании структурных модификаций в нанокластерах Ni // Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 104. С. 1–7.
7. Гафнер С.Л., Костерин С.В., Гафнер Ю.Я. Образование структурных модификаций в нанокластерах Cu // Физика твердого тела. 2007. Т. 49, Вып. 8. С. 1484–1487.

8. Polak W. Size dependence of freezing temperature and structure instability in simulated Lennard-Jones clusters // *Eur. Phys. J.D.* 2006. V. 40. P. 231–242.
9. Kofman R., Cheyssac P., Aouaj A. et al // *Surf. Sci.* 1994. Surface melting enhanced by curvature effects. V. 303. P. 231.
10. Kofman R., Cheyssac P., Lereach Y., Stella A. Melting of clusters approaching 0D // *Eur. Phys. J.D.* 1999. V. 9. P. 441–444.
11. Thomson W. The equilibrium of vapour at a curved surface of liquid // *Philosoph. Mag.* 1871. V. 42. P. 448.
12. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 40. P. 22–33.
13. Скрипов В.П. Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука 1984. С. 98–104.
14. Qi Yue, Cagin T., Johnson W.L., Goddard W.A. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. P. 385–395.
15. Самсонов В.М., Мальков О.А. Термодинамическая модель кристаллизации и плавления наночастицы // *Расплавы.* 2005. № 2. С. 71–79.
16. Smith H.I., Carter D.J.D., Goodberlet J.G. et al. Nanostructures Technology, Research and Applications // *RLE Progress Report.* 1998. No. 141. P. 29–66.

ON FIRST ORDER PHASE TRANSITIONS IN NICKEL CLUSTERS

V. M. Samsonov, A. G. Bembel, O. V. Shakulo

Tver State University
Chair of Theoretical Physics

Structural transitions in nickel clusters interpreted as their melting and crystallization were investigated using our computer program based on molecular dynamics method and tight-binding potential. Contrary to our former works, we have introduced into consideration temperatures of the beginning and the finishing of the corresponding first order phase transition. Respectively, the melting temperature was defined as the arithmetical mean of the above values. In general our results confirm a conclusion on the hysteresis of melting and crystallization of nanoparticles.

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

Об авторах:

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

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

ШАКУЛО Ольга Владимировна – магистрант кафедры теоретической физики ТвГУ, *e-mail*: finnerty@inbox.ru.