

УДК 532,6:546.22

О СТРУКТУРНЫХ ПЕРЕХОДАХ В НАНОЧАСТИЦАХ

© 2010 г. В. М. Самсонов¹, С. С. Харечкин¹, С. Л. Гафнер², Л. В. Редель²,
Ю. Я. Гафнер², Ж. В. Головенько²

E-mail: samsonoff@inbox.ru

С использованием двух независимо разработанных компьютерных программ, основанных на методе изотермической молекулярной динамики, исследованы размерные эффекты при плавлении и кристаллизации леннард-джонсовских наночастиц и металлических кластеров, взаимодействие в которых описывали коллективными потенциалами. Установлено, что при радиусах наночастиц, превышающих некоторое характерное значение, температура плавления наночастиц выше температуры их кристаллизации.

В научной литературе (см., например, [1]) терминологию, сложившуюся в классической кристаллографии и теории фазовых переходов, часто используют применительно к нанообъектам без каких-либо оговорок. С одной стороны, результаты лабораторных экспериментов [1, 2], а также результаты компьютерных экспериментов [3–9] свидетельствуют о возможности использования применительно к наночастицам таких понятий, как фазовый переход, температура плавления и др. С другой стороны, это требует, как правило, дополнительного обоснования.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Цель данной работы – дальнейшее развитие, проверка и уточнение результатов наших работ [8, 9], посвященных изучению структурных превращений в наночастицах, происходящих в условиях медленного (квазиравновесного) повышения и понижения температуры. Лабораторные эксперименты, связанные с изучением структурных превращений в кластерах, затруднительны, а имеющиеся результаты не всегда представляются вполне достоверными. В связи с этим использование методов компьютерного моделирования и прежде всего молекулярно-динамического эксперимента представляется весьма актуальным. Однако в некоторых случаях компьютерный эксперимент может приводить к артефактам, т.е. к искусственным результатам, неадекватным реальным системам. Чтобы избежать появления артефактов, необходима тщательная проверка используемой компьютерной программы. Кроме того, целесообразно сравнение результатов моделирования, полученных с использованием различных, независимо разработанных компьютерных программ, в том числе алгоритмов, основывающихся

на использовании различных потенциалов межатомного взаимодействия (силовых полей). Тогда получение одинаковых или близких результатов можно рассматривать как серьезный довод в пользу достоверности полученных результатов. Естественно, что при наличии такой возможности результаты компьютерных экспериментов необходимо сравнивать с результатами лабораторных экспериментов. Данная работа посвящена сравнительному исследованию структурных переходов в кластерах, выполненному с использованием двух независимо разработанных молекулярно-динамических программ. Одна из них была разработана одним из авторов (В.М. Самсоновым) и В.В. Дронниковым для моделирования эволюции леннард-джонсовских наночастиц. Как известно, потенциал Леннард–Джонса был предложен для молекулярных систем со сферически симметричными молекулами. Иными словами, он наиболее адекватен молекулярным системам с одноатомными молекулами, т.е. кластерам инертных газов. Этот парный потенциал хорошо апробирован, а леннард-джонсовские системы – базовый объект многих теоретических исследований и работ по компьютерному моделированию. Вместе с тем, как отмечено в [10], парные потенциалы, включая потенциалы Леннард–Джонса, достаточно хорошо описывают многие свойства систем, твердая фаза которых характеризуется плотной упаковкой атомов. Это относится, в частности, к металлам с плотной упаковкой.

В серии компьютерных экспериментов на леннард-джонсовских системах исходное состояние наночастицы отвечало наноклапте с приведенной температурой $T^* = kT/\varepsilon = 0.65$ (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, ε – энергетический параметр парного потенциала, т.е. глубина потенциальной ямы), превышающей макроскопическую температуру плавления $T^* = 0.60$ [11]. Затем каплю медленно (квазиравновесно)

¹ Тверской государственный университет.

охлаждали до низкой температуры $T^* = 0.20$ (более детальные сведения о скорости нагревания и охлаждения представлены в нашей работе [9]). После охлаждения наночастицу медленно нагревали до исходной температуры, т.е. осуществляли цикл охлаждения и нагревания.

Аналогичные компьютерные эксперименты проводили на кластерах никеля и других переходных металлах с использованием многочастичных потенциалов сильной связи [12]. Соответствующая молекулярно-динамическая программа была разработана Р. Майером (Германия). В этой серии компьютерных экспериментов начальную конфигурацию кластеров создавали при низкой температуре и она отвечала кристаллографической решетке, характерной для массивной фазы соответствующего металла. В частности, для кластеров Ni начальному состоянию отвечала наночастица с ГЦК-решеткой. После создания начальной конфигурации в компьютерных экспериментах воспроизводили циклы медленного нагревания и охлаждения кластеров.

По текущим конфигурациям (мгновенным снимкам) наночастиц исследовали поведение структурных характеристик наночастиц: функции радиального распределения атомов и первого координационного числа. Кроме того, рассчитывали потенциальную часть внутренней энергии U или удельную внутреннюю энергию $u = U/N$ (где N — число атомов в кластере). В некоторых случаях находили также теплоемкость $c = du/dT$, пики которой соответствуют изломам (скачкам) на зависимости u от T .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структурные переходы, обнаруженные нами в наночастицах, можно подразделить на два типа: 1) переходы, аналогичные фазовым переходам первого рода в макроскопических фазах (плавление и кристаллизация); 2) структурные переходы, специфические для нанокластеров. В частности, при медленном нагревании и медленном охлаждении как леннард-джонсовских наночастиц, так и металлических кластеров (Ni, Cu и др.) обнаруживаются некоторые характерные температуры \tilde{T}_m и \tilde{T}_c соответственно, при которой резко (скачком) уменьшается первое координационное число z_1 . В частности, при $N = 500$ для леннард-джонсовских кластеров $\tilde{T}_m^* = 0.45$. Этот скачок соответствует окончательному исчезновению признаков ГПУ-структуры, характерной для леннард-джонсовских наночастиц при низкой температуре. Очевидно также, что скачок первого координационного числа соответствует скачку (возрастанию) удельного объема наночастицы. Вместе с тем скачок обнаруживается также на температур-

ной зависимости удельной внутренней энергии u , но при несколько более высокой температуре $T_m = 0.50$. Таким образом, налицо основные признаки фазового перехода первого рода. Различия между температурами T_m и \tilde{T}_m не имеют пока адекватного объяснения, но обнаруженный нами эффект согласуется с результатами [3], где леннард-джонсовские кластеры моделировали по методу Монте-Карло. Как видно из рис. 1а, при медленном охлаждении леннард-джонсовских наночапель обнаруживается обратный структурный переход: при характерной температуре $\tilde{T}_c^* = 0.43$ имеет место скачок первого координационного числа, отвечающий началу формирования в кластере ГПУ-структуры. Соответствующий скачок на кривой $u^*(T^*)$ имеет место при очень близкой

температуре $T_c^* = 0.40$ (рис. 1б)². Таким образом, мы также обнаруживаем в этом случае признаки фазового перехода 1-го рода. Аналогичные результаты получены при молекулярно-динамическом моделировании металлических кластеров. Как видно из рис. 2, различие между температурой плавления $T_m = 1200$ К кластера Ni ($N = 791$) и температурой кристаллизации $T_c = 1100$ К приводит к появлению на зависимости $u(T)$, отвечающей циклу нагревания и охлаждения кластера, петли гистерезиса. В связи с полученными результатами уместно вспомнить мнение Э.Л. Нагаева [13] о том, что, строго говоря, понятия фазы и фазового перехода для наночастиц “имеют смысл лишь как приближенные”, поскольку обычные определения термодинамической фазы и дальнего порядка к наночастицам неприменимы. Действительно, далеко не всегда возможно четкое разграничение между поверхностной областью кластера и его внутренней (объемной) частью, а структурные признаки кристаллического состояния проявляются, разумеется, лишь в пределах размеров кластера, т.е. обычное определение дальнего порядка к нанокристаллам заведомо неприменимо. Имеются и другие более тонкие различия. В частности, в твердых леннард-джонсовских наночастицах даже при очень низкой приведенной температуре $T^* = 0.20$ существенно различаются среднее значение первого координационного числа $z_1 = 10$, представленное на рис. 1а, и его максимальное значение $z_1^{(max)} = 12$, отвечающее ГПУ-структуре. Такое различие обусловлено, очевидно, поверхностным эффектом и наличием некоторых дефектов структуры даже в центральной области кластера. Примечательно также, что в процессе повышения температуры

² В результате ошибки, возникшей в процессе редактирования работы [9], на рис. 1 в ней ошибочно представлены кривые плавления вместо кривых кристаллизации.

леннард-джонсовских кластеров среднее значение первого координационного числа z_1 (рис. 1а) сначала уменьшается непрерывно до значения $z_1 = 7$, меньшего, чем, например, значение первого координационного числа 8.52 для массивной фазы сжиженного аргона [14], и затем уже на кривой $z_1(T^*)$ обнаруживается скачок. Однако, несмотря на сделанные замечания, представленные выше результаты свидетельствуют о правомерности использования применительно к наночастицам и кластерам терминов “плавление” и “кристаллизация”. Возможно, именно с отмеченными нами трудностями связано то обстоятельство, что в экспериментальной работе [2] и в работе [3] по компьютерному моделированию леннард-джонсовских кластеров вместо термина “кристаллизация” (crystallization) используется термин “замерзание” (freezing). Мы, однако, считаем, что последний термин неудачен, так как замерзание (затвердевание) может быть связано и с переходом в стеклообразное состояние, который не характеризуется признаками фазового перехода первого рода. Термин “кристаллизация” используют применительно к кластерам Ni, в [15], посвященной молекулярно-динамическому моделированию их плавления и (в меньшей степени) кристаллизации с использованием так называемого квантового многочастичного силового поля Саттена–Чена. Если свести воедино результаты молекулярно-динамического моделирования плавления и кристаллизации леннард-джонсовских наночастиц и металлических кластеров (рис. 3), то обнаруживается интересная закономерность: зависимости $T_m(R^{-1})$ и $T_c(R^{-1})$ или зависимости $T_m(N^{-1/3})$ и $T_c(N^{-1/3})$ имеют точку пересечения при некотором характерном значении радиуса частицы R порядка 1 нм. Выбор переменных связан с линейностью указанных зависимостей, которая означает, что кривые плавления достаточно хорошо описывает классическая формула Томсона [16]. Примечательно, что зависимость $T_m(N^{-1/3})$, представленная в [15], проходит очень близко от верхней сплошной линии на рис. 3, параллельно к ней, что подтверждает адекватность полученных нами результатов.

Наличие точки пересечения зависимостей $T_m(N^{-1/3})$ и $T_c(N^{-1/3})$ при $R \sim 1$ нм – результат совершенно неожиданный, с точки зрения классической теории, фазовых переходов. Вместе с тем этот эффект был обнаружен экспериментально в [2] на наночастицах свинца. Теоретически его предсказали еще в 80-х годах В.П. Скрипов и В.П. Коверда [17]. Однако термодинамический анализ рассматриваемой нами проблемы выходит за рамки данной работы. Отметим лишь, что по сравнению с классической теорией фазовых пе-

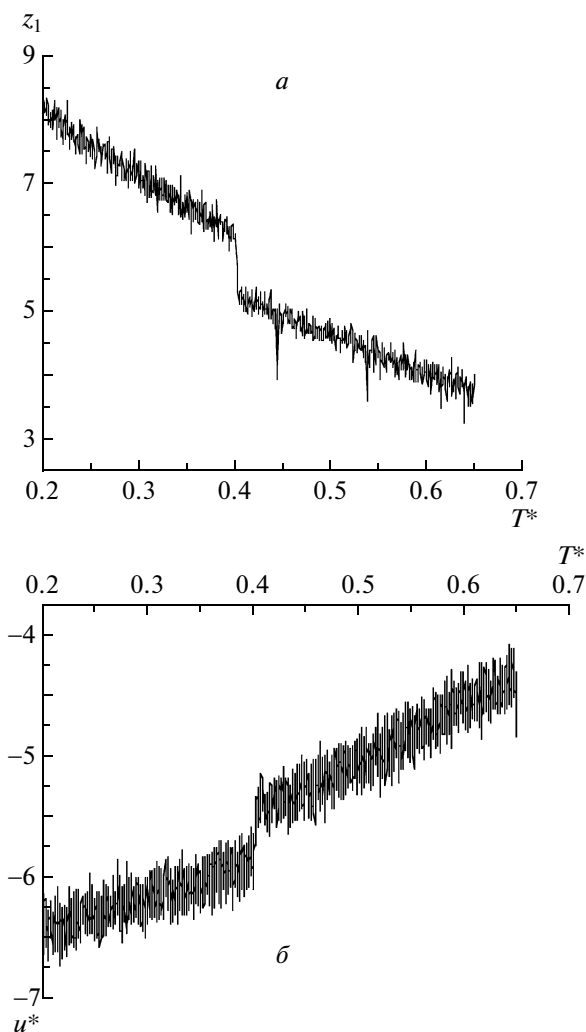


Рис. 1. Температурные зависимости для первого координационного числа (а) и удельной внутренней энергии (б), отвечающие медленному охлаждению леннард-джонсовской наночастицы, состоящей из 500 атомов.

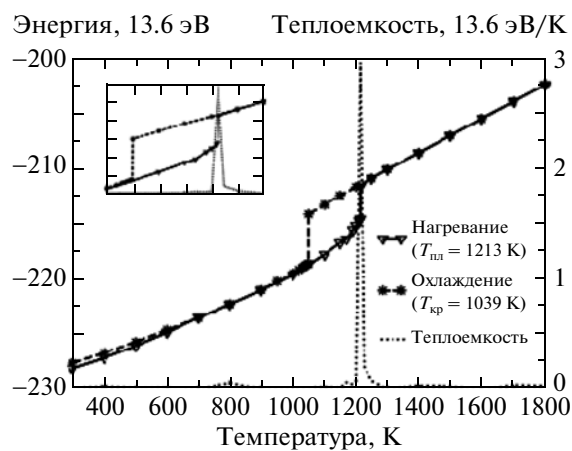


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии и теплоемкости ГЦК-кластера Ni ($N = 791$) от абсолютной температуры T (потенциал сильной связи).

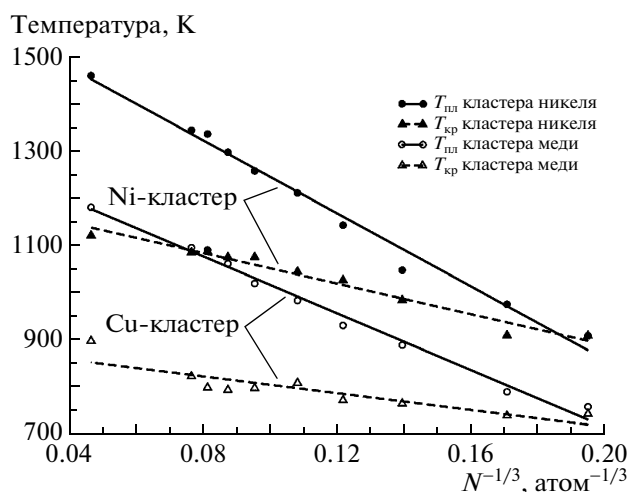


Рис. 3. Размерные зависимости температур плавления и кристаллизации для кластеров меди и никеля (потенциал сильной связи).

реходов, относящейся к макроскопическим фазам, свободные энергии малых объектов будут включать поверхностные члены, что и приводит к появлению еще одной точки пересечения кривых плавления и кристаллизации, кроме температуры T_0 , отвечающей макроскопической равновесной температуре фазового перехода 1-го рода.

В [18] структурные превращения в кластерах рассмотрены на основе подхода, который отвечает по существу оригинальному варианту метода многогранников Вороного—Делоне [19]. Речь идет о ситуации, когда в пределах кластера помещается единственный многогранник или даже его часть. Был сделан вывод о том, что применительно к наночастицам речь может идти только об условной температуре плавления, принципиально отличающейся от ее интерпретации применительно к массивным фазам. Но, поскольку аналогичный подход еще ранее применяли при анализе структуры массивных фаз, нам представляется пока более удачной отмеченная выше интерпретация Э.Л. Нагаева [13], который вел речь о “приближенном смысле” понятия фазового перехода применительно к наночастицам.

В наночастицах наблюдаются также специфические структурные переходы, нехарактерные для массивных фаз. На леннард-джонсовских наночастицах, а также на кластерах никеля мы наблюдали переход от ГПУ- и ГЦК-структур соответственно к икосаэдрической до достижения температуры плавления кластеров. Аналогичный эффект наблюдали в [15]. Однако более детальный анализ указанного явления и более детальное сопоставление с результатами [15] выходит за рамки данной статьи. Отметим лишь, что малые частицы Ni действительно характеризуются в основном икосаэдрической и ГЦК-структурами [1].

В [20] исследовали процесс намагничивания наночастиц никеля с различными типами структуры и было показано, что объекты с ГЦК-решеткой являются магнито жесткими материалами, в то время как частицы со структурой икосаэдра были отнесены к магнитомягким. Данный факт должен быть, несомненно, учтен при создании магнитных носителей информации нового поколения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 07-03-00243-а, 08-03-97511-р_центр_а и 08-02-98001-р_сибирь_а). Авторы также признательны Ю.М. Гуфану за дискуссию и ряд ценных замечаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986.
2. Kofman R., Cheyssac P., Lereach Y., Stella A. // Eur. Phys. J.D. 1999. V. 9. P. 441.
3. Polak W. // Eur. Phys. J.D. 2006. V. 40. P. 231.
4. Самсонов В.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2005. Т. 69. № 7. С. 1036.
5. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Барбасов Р.П. // Изв. РАН. Сер. физ. 2006. Т. 70. № 7. С. 1004.
6. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. // Физика металлов и металловедение. 2007. Т. 104. С. 1.
7. Гафнер С.Л., Костерин С.В., Гафнер Ю.Я. // Физика тв. тела. 2007. Т. 49. С. 1484.
8. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Головенько Ж.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. Вып. 7. С. 425.
9. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л. и др. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 530.
10. Tersoff J. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. № 14. P. 9902.
11. Самсонов В.М., Дронников В.В., Мальков О.А. // Журн. физ. химии. 2004. Т. 78. С. 1203.
12. Cleri F., Rosato V. // J. Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 1. P. 22.
13. Нагаев Э.Л. // УФН. 1992. Т. 162. № 9. С. 50.
14. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. шк., 1980. С. 160.
15. Qui Yu., Cagin T., Johnson W.L., Goddard W.L. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. № 1. P. 385.
16. Thomson W. // Philos. Mag. 1871. V. 42. P. 448.
17. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. С. 98.
18. Наскалова О.В., Гуфан Ю.М., Новакаович А.А., Нгуен Хоа // Физика низкоразмерных систем и поверхностей: Первый междуна. симп. Труды. Ростов-на-Дону, 2008. С. 313.
19. Медведев Н.Н. Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: Наука, 2000.
20. Шпак А.П., Шевченко А.Б., Мельник А.Б. // ЖТФ. 2004. Т. 74. № 3. С. 81.