

СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ

УДК 536.631:544.187.2

АНАЛИЗ ТЕПЛОЕМКОСТИ НАНОКЛАСТЕРОВ ГЦК-МЕТАЛЛОВ
НА ПРИМЕРЕ Al, Ni, Cu, Pd, Au

© 2015 г. Ю. Я. Гафнер, С. Л. Гафнер, И. С. Замулин, Л. В. Редель, В. С. Байдышев

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, 655017 Абакан, просп. Ленина, 90

e-mail: ygafner@khsu.ru

Поступила в редакцию 01.04.2014 г.
в окончательном варианте 09.06.2014 г.

Методом молекулярной динамики с использованием потенциалов сильной связи исследована теплоемкость идеальных ГЦК-кластеров никеля, меди, золота, алюминия и палладия диаметром до 6 нм в температурном интервале 150–800 К. Было определено, что теплоемкость отдельных металлических нанокластеров может превышать теплоемкость объемной фазы, но это превышение не может быть более 16–20% даже в случае очень малых кластеров. С целью объяснения несоответствия полученных данных и экспериментальных результатов по компактированным металлам было проведено дополнительное исследование алюминиевого и палладиевого образца с плотностью, составляющей 80% от теоретической. На основе проведенного моделирования и анализа различных экспериментальных данных был сделан вывод о том, что рост теплоемкости в компактированном наноматериале не определяется повышенной теплоемкостью отдельных кластеров. По всей видимости, причиной значительного превышения теплоемкости в компактированных наноматериалах становится либо их разупорядоченное состояние, либо значительное содержание различного рода примесей, в основном водорода.

Ключевые слова: ГЦК-металлы, компьютерное моделирование, молекулярная динамика, сильная связь, теплоемкость.

DOI: 10.7868/S0015323015040051

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что развитая поверхность наночастиц дает большой вклад в их физико-химические свойства. Основной причиной изменения термодинамических характеристик наночастиц по сравнению с объемной фазой является изменение вида фонового спектра. Так, в фоновом спектре наночастиц появляются низкочастотные моды, отсутствующие в спектрах кристаллических тел, и особенности колебательного спектра наночастиц в первую очередь будут отражаться на их теплоемкости.

Теплоемкость относится к тем основным теплофизическим свойствам наноматериалов, которые в обязательном порядке необходимо учитывать при их применении. Вместе с тем с поведением теплоемкости наночастиц связана важная нерешенная проблема по оценке ее абсолютной величины. С достаточной долей уверенности можно говорить лишь о случае очень низких температур. Теоретические оценки показывают, что в этой области из-за квантовых эффектов теплоемкость кластера убывает быстрее, чем теплоемкость крупнокристаллического материала. Температурный интервал, в котором колебания решетки можно рассматривать на основе квантовых

представлений, определяется температурой вырождения, составляющей порядка 10 К [1].

При превышении температуры вырождения теплоемкость кластера уже может превысить теплоемкость объемного материала. Так, проведенные измерения теплоемкости наночастиц свинца диаметром до 6 нм и наночастиц индия показали, что при таких температурах их теплоемкость примерно на 25–75% больше теплоемкости объемных металлов [2, 3]. В работе [4] было отмечено двукратное увеличение теплоемкости наночастиц Pd ($D = 3.0$ нм) по сравнению с массивным палладием при температурах, меньших 30 К. Еще более значительный рост теплоемкости (от 3 до 10 раз) был зафиксирован в работе [5] для наночастиц золота ($D = 4, 6, 18$ нм) и серебра ($D = 10$ нм). На наш взгляд, такое громадное превышение кластерной теплоемкости над теплоемкостью объемных образцов, зафиксированное в данной экспериментальной работе, в действительности все же не может иметь место, особенно при таких больших размерах наночастиц.

Отметим в этой связи то, что подавляющее большинство экспериментов по определению теплоемкости было проведено не с использованием отдельных свободных кластеров, а с применением ком-

пактированного наноматериала, подготовленного по какой-либо имеющейся технологии. По-видимому, именно из-за различного способа подготовки образцов и наличия особенностей их строения проведенные эксперименты дают самые разнообразные значения теплоемкости. Практически все полученные данные показывают превышение теплоемкости компактированного наноматериала по отношению к соответствующим объемным образцам, но сама величина превышения различается в несколько раз.

Далее приведем экспериментальные данные для теплоемкости кластеров некоторых ГЦК-металлов, составляющих компактированный материал, при более высоких температурах. Так, согласно [6], теплоемкость кластеров меди с диаметром около 50 нм и никеля диаметром 22 нм [7] превышает теплоемкость объемных образцов в 1.2–2.0 раза при температурах от 200 К до 500 К. Исследование теплоемкости наноструктур, состоящих из кластеров никеля диаметром 10 нм, методом рассеяния быстрых нейтронов [8] также продемонстрировало увеличение теплоемкости таких материалов в 1.5–2.0 раза по сравнению с обычными материалами. В ряду имеющихся в нашем распоряжении экспериментальных оценок выделим работу [9]. Здесь авторы привели значения теплоемкости нанокристаллических палладия ($D = 6$ нм) и меди ($D = 8$ нм) в интервале температур 150–300 К. Измерения показали, что теплоемкость нанокристаллических образцов Pd и Cu только на 29–53% и 9–11% выше, чем теплоемкость обычных поликристаллических Pd и Cu соответственно.

Таким образом, в экспериментальных данных по исследованию теплоемкости металлических наноматериалов имеются явные расхождения. Поэтому с целью восполнения имеющегося пробела нами было предпринято компьютерное моделирование теплоемкости нанокластеров ряда ГЦК-металлов методом молекулярной динамики. В представляемой работе мы хотим получить оценку значений теплоемкости единичных свободных металлических нанокластеров в области температур, при которых будет происходить эксплуатация наноструктур нового поколения.

ПРОВЕРКА ПРИМЕНИМОСТИ ПОТЕНЦИАЛА

Результаты проводимого имитирования термических свойств наночастиц прежде всего определяются используемым потенциалом межатомного взаимодействия. Так как именно от выбора потенциала напрямую зависит достоверность получаемых результатов, то остановимся на этом вопросе более подробно. После анализа различных видов представлений потенциальной энергии для вычисления сил, действующих между атомами,

нами был выбран модифицированный потенциал сильной связи ТВ-SMA [10] с радиусом обрезания до пятой координационной сферы.

Потенциалы [10] очень хорошо зарекомендовали себя при моделировании систем в поликристаллическом состоянии и прошли подробную успешную проверку по многим показателям. Данные потенциалы достаточно часто используются и при имитации нанокластеров различных металлов, однако применимость их в этом случае все же не является бесспорной. Поэтому первоначально был произведен анализ способности потенциалов [10] качественно и количественно описывать термодинамические параметры единичных наночастиц. В связи с отсутствием данных по термодинамическим характеристикам нанокластеров палладия, потенциалы тестировались по кластерам никеля, меди, алюминия и золота. На наш взгляд, анализ термодинамических свойств кластеров этих металлов поможет оценить правомерность использования потенциалов [10] и в случае палладия, так как по оценкам [10] погрешности в определении физических характеристик палладия не превышают таковые для Ni, Cu, Al и Au.

Одной из важнейших характеристик кластера является его потенциальная энергия, приходящаяся на атом E_p/N . Проводимый нами анализ данной величины соотносился с комнатной температурой. Компьютерное моделирование свидетельствует о значительном понижении E_p/N с увеличением количества атомов в наночастице. Особенно отчетливо это проявляется в области малых кластеров, что хорошо согласуется с данными [11–13]. В качестве прямого количественного сравнения приведем результаты [13] для никеля, полученные методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала погруженного атома (данные приведены в скобках). Так, в нашем моделировании для кластера Ni с $N = 201$ энергия связи составила -3.671 эВ/ат. (-3.88 эВ/ат.); при $N = 561$ -3.871 эВ/ат. (-4.06 эВ/ат.); при $N = 1505$ -4.025 эВ/ат. (-4.155 эВ/ат.). Различие по данному параметру с работой [13] не превышает 5.4%. С ростом размера кластера оно только уменьшается, к примеру, при $N = 201$ расхождение составило 5.38%, при $N = 561$ -4.65% , при $N = 1505$ -3.13% . Кроме этого, еще раз отметим, что наши расчеты были проведены для $T = 300$ К, в то время как в [13] для $T = 0$ К. Данный факт, несомненно, также оказал влияние на имеющееся расхождение. Еще большее согласие с результатами моделирования на основе других многочисленных потенциалов [14, 15] было зафиксировано в случае нанокластеров золота. Так, даже при достаточно малом размере кластера ($N = 555$) расхождение с этими работами составило около 3%.

Вторым параметром, выбранным для тестирования потенциала, была температура плавления.

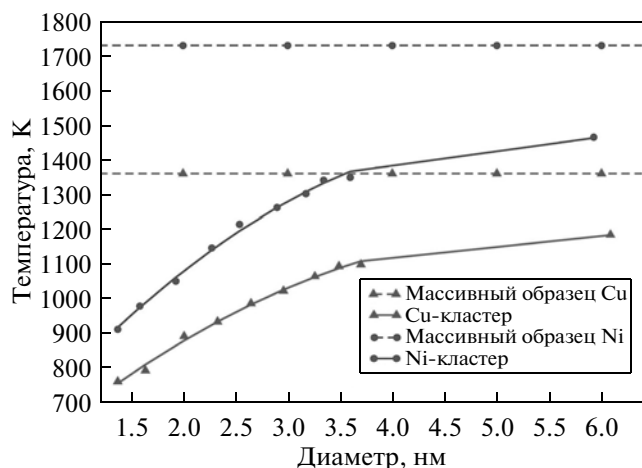


Рис. 1. Зависимость температуры плавления от диаметра кластеров Cu и Ni.

Для определения этой характеристики кластера моделирование происходило в рамках канонического ансамбля (термостат Нозе), что позволяло достаточно точно производить стабилизацию температуры. Как и ожидалось, температуры плавления частиц исследуемых металлов с диаметром в интервале от 1.4 до 6.0 нм резко отличались от точек плавления макроскопических образцов. Подобное исследование для наночастиц никеля было проведено авторами работы [16], которые провели компьютерное моделирование процессов плавления и кристаллизации нанокластеров в зависимости от размера частиц методом МД. Для вычисления сил, действующих между атомами, использовались потенциалы на основе квантового многочастичного силового поля Саттена—Чена. Из полученных нами и авторами [16] данных видно, что различие температур плавления наночастиц никеля с использованием двух разных потенциалов составляет примерно 7%.

В качестве примера на рис. 1 представлена зависимость температуры плавления от размера наночастиц меди и никеля. Сплошными линиями показаны рассчитанные нами зависимости температуры плавления T_m нанокластеров никеля и меди от диаметра D . Штриховыми линиями отмечены температуры плавления макроскопических образцов исследуемых металлов. Из приведенного рисунка видно, что максимальное (минимальное) уменьшение температуры плавления кластеров Cu и Ni составило 599 (175) К и 818 (256) К соответственно. Также значительное (до нескольких сотен градусов) понижение температуры плавления определено в работах [17, 18] для кластеров Sn, Ga, Hg и коллоидных наночастиц CdS диаметром от 2 до 8 нм.

Полученные при моделировании данные по температуре плавления были сравнены с предска-

заниями простейших моделей. В литературе, например [16, 19, 20], известны формулы, описывающие уменьшение температуры плавления малых частиц при уменьшении их размера. При условии термодинамического равновесия температура плавления определялась как температура, при которой полные свободные энергии твердой и жидкой фаз равны между собой [1]. Эти выражения, полученные разными авторами для описания размерного эффекта температуры плавления нанокристаллических частиц, можно представить в форме [1]

$$T_m(r) = T_m \left(1 - \frac{\alpha}{r} \right). \quad (1)$$

Здесь T_m — температура плавления массивного твердого тела, r — радиус малой частицы, α — постоянная, зависящая от плотности и теплоты плавления материала и его поверхностной энергии.

Проводимое МД моделирование процессов плавления нанокластеров никеля, алюминия, палладия, меди и золота диаметром более 1.4 нм обнаружило некоторое отклонение наших данных по температуре плавления от линейной зависимости $T_m(r) \sim 1/r$, следующей из формулы (1). Было определено, что найденная в [19, 20] зависимость совпадает с рассчитанной нами для кластеров Ni, Cu, Pd, Al и Au только при диаметре частиц более 2 нм. При этом расхождение в температурах плавления составляет 10–15 К.

Результаты электронографического определения зависимости $T_m(r)$ для частиц олова диаметром 8–80 нм [19] также показали сильное расхождение эксперимента и расчета. Имеющиеся различия большинство авторов связали с ошибкой в определении температуры плавления кластеров. Т.е. лучшее описание зависимости $T_m(r)$ должно давать более сложное уравнение, учитывающее наличие жидкой оболочки, возникающей при начальном плавлении кластера.

В целом можно сделать вывод, что потенциалы ТВ-SMA [10], на качественном и количественном уровне удовлетворительно описывают поведение ряда термодинамических параметров металлических ГЦК-кластеров. Отмеченные нами различия по результатам моделирования с использованием других коллективных потенциалов не превысили 5–7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А) Оценки теплоемкости кластеров Ni и Cu

Учитывая значительный разброс оценок теплоемкости нанокластеров и наноструктурированных материалов, в наших работах [21, 22], в частности, рассматривалась теплоемкость идеальных единич-

ных наночастиц никеля и меди разного диаметра в температурном интервале от 200 до 800 К. На первом этапе моделирования с целью оптимизации структуры и формы частиц был произведен процесс их термической релаксации. Для этого кластеры выдерживались длительное время порядка 2 нс при температуре $T = 200$ К. Температура определялась из средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета [23] с шагом по времени $h = 2$ фс. После завершения предварительного этапа термической релаксации был произведен нагрев нанокластеров меди и никеля от 200 до 800 К. В процессе имитации нагрева температура системы ступенчато увеличивалась в среднем на 50 К, и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 0.5 нс. Теплоемкость наночастиц определялась как производная внутренней энергии по температуре.

При компьютерном моделировании была использована программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Расчеты проводились на сервере SunFire 4150 на базе двух 4-х ядерных 64-разрядных процессоров Intel Xeon с тактовой частотой 3.2 ГГц операционной среде Linux SuSE версии 11.2.

Некоторые результаты проведенного моделирования приведены на рис. 2. Хорошо видно, что при нагревании наночастиц Ni и Cu теплоемкость плавно растет с увеличением температуры, и это увеличение происходит по закону, близкому к линейному. Было отмечено, что при $T = 200$ К превышение теплоемкости нанокластера меди с $D = 6$ нм над теплоемкостью объемного тела составило всего 10%, а нанокластера никеля аналогичного диаметра 13%. Полученные нами при компьютерном моделировании данные для наночастиц меди с $D = 8$ нм при $T = 200$ К превышали экспериментальные значения [9] примерно на 1.8%. Это, несомненно, свидетельствует о правильном выборе потенциала межатомного взаимодействия [10].

В работе [22] мы предположили, что экспериментально наблюдавшееся значительное увеличение теплоемкости наноструктурированных металлов может быть обусловлено какими-либо эффектами агломерации кластеров. Сильное воздействие могут оказывать межфазные границы и возрастание среднеквадратичных смещений атомов на объединенной поверхности соединенных между собой нанокластеров. Для проверки выдвинутого предположения были взяты кластеры никеля и меди различного размера (4000–7200 атомов), полученные нами при моделировании процесса синтеза наночастиц данных металлов. В качестве имитируемого способа получения сверхмелкодисперсных материалов был выбран метод конденсации из газовой фазы.

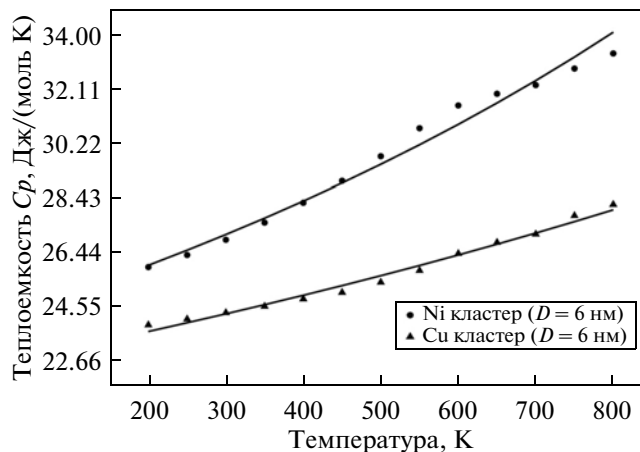


Рис. 2. Температурная зависимость молярной теплоемкости нанокластеров меди и никеля.

Однако в проведенных методом молекулярной динамики расчетах теплоемкости наночастиц с использованием потенциала сильной связи ТВ-SMA в случае высоких температур не удалось адекватно оценить роль межфазных границ. Причиной явилась массовая диффузия атомов Ni или Cu с целью придания кластеру энергетически более выгодной формы и структуры. При низких температурах теплоемкость синтезированных кластеров превышала теплоемкость кластеров с идеальной формой и структурой на величину от 3.2% до 10.6%. Такое различие в теплоемкости нельзя было связать с различием в числе поверхностных атомов и атомов, принадлежащих межфазным границам. Более правдоподобным выглядело предположение о том, что кластер, имеющий наибольшее различие в теплоемкости по отношению к идеальной наночастице был одновременно и наиболее протяженным в пространстве. Вероятно, большая линейная длина кластера дает возможность проявиться низкочастотной части его фононного спектра, уменьшая среднюю частоту колебаний. Это и может привести к увеличению теплоемкости кластера.

Б) Оценки теплоемкости кластеров Au и Al

Известно, что одним из отличительных свойств кластера по сравнению с объемным веществом является поведение теплоемкости в зависимости от температуры и размера кластера. Однако наиболее часто расчет теплоемкости кластеров проводился лишь только как вспомогательное средство с целью определения температуры плавления.

В связи с этим были проведены подробные исследования кластеров золота и алюминия. Целью первой серии опытов являлось изучение температурной зависимости теплоемкости кластеров золота с диаметром от 2 до 6 нм. Некоторые из полу-

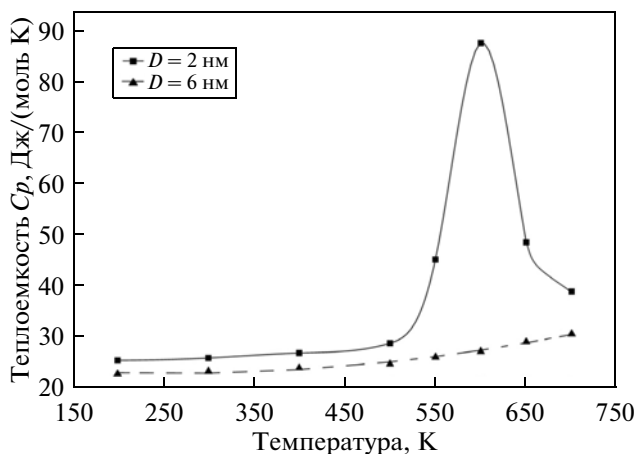


Рис. 3. Зависимость молярной теплоемкости от температуры для кластеров золота различного диаметра.

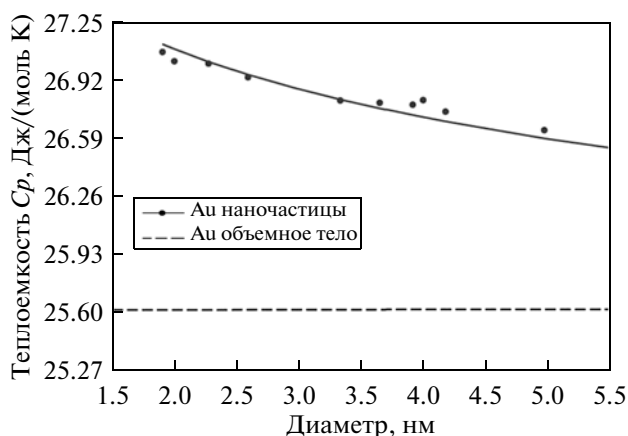


Рис. 4. Зависимость молярной теплоемкости от диаметра кластера золота при $T = 300$ К.

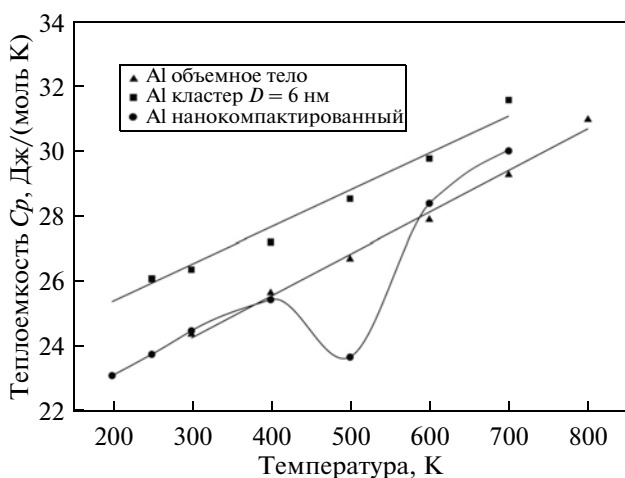


Рис. 5. Зависимость молярной теплоемкости от температуры для алюминия в различных состояниях.

ченных результатов представлены на рис. 3. Видно, что с ростом температуры теплоемкость плавно повышается для кластеров Au диаметром более 2 нм. Для кластера с $D = 2$ нм на графике имеется максимум, отражающий плавление кластера в данной области температур (точно температура плавления не определялась). Для кластеров с диаметром более 3 нм подобный максимум не наблюдался, так как расчет проводился для областей температур, меньших их температуры плавления ($T_m > 800$ К).

Далее изучалась зависимость молярной теплоемкости кластера Au от размера при комнатной температуре. С увеличением диаметра кластера теплоемкость уменьшается, плавно приближаясь к теплоемкости твердого тела (рис. 4). При этом ее значение остается выше, чем для объемного образца. Различие составило при $D = 2$ нм около 5%, при $D = 5$ нм около 4%. Т.е. и в случае единичных наночастиц золота зафиксированное нами при компьютерном моделировании превышение теплоемкости составило всего несколько процентов, но никак не сотни процентов, как было найдено в работе [5].

В качестве дальнейшей проверки нашего предположения о том, что теплоемкость отдельных кластеров не может существенно превышать теплоемкость объемного материала, исследуем температурную зависимость данной величины для нанокластеров алюминия. К сожалению, в нашем распоряжении не оказалось экспериментальных данных по оценке теплоемкости ни свободных кластеров алюминия, ни алюминия в нанокompактированном состоянии. Поэтому мы попытались самостоятельно определить теплоемкость Al в этих двух состояниях. В качестве типичного примера приведем данные для кластеров Al диаметром 6 нм (рис. 5). И здесь теплоемкость единичных наночастиц больше теплоемкости объемной фазы. При $T = 200$ К превышение составляет не более 12% (рассчитывалось на основе аппроксимации экспериментальных данных [24] и справочных данных [25]). С ростом температуры оно сокращается до 9% при $T = 700$ К.

Перейдем теперь к анализу результатов, полученных для модели нанокompактированного алюминия со средним размером зерна также 6 нм. Хорошо известно, что плотность нанокристаллических материалов, полученных разными методами компактирования нанопорошков, составляет от 70–80% до 95–97% от теоретической плотности. В простейшем случае нанокристаллический материал, состоящий из атомов одного сорта, содержит две компоненты, различающиеся по структуре. Это кристаллические нанозерна и межкристаллические границы, составляющие по ширине от 0.4 до 1.0 нм [1].

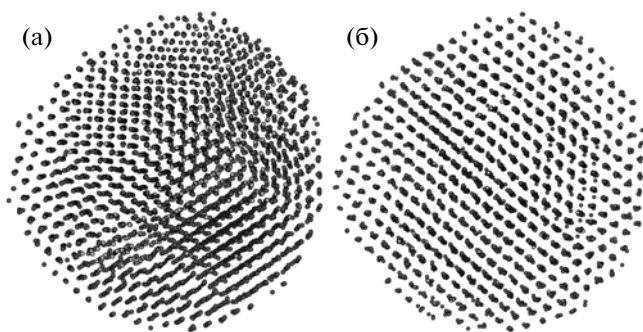


Рис. 6. Кластер алюминия диаметром 6 нм с первоначально пониженной плотностью при $T = 150$ К (а) и $T = 500$ К (б)

Для того чтобы воспроизвести эффект меньшей плотности компактированного образца, была изучена теплоемкость нанокластера алюминия, содержащего на 20% менее атомов. Т.е. примерно каждый пятый атом алюминия был случайным образом заменен вакансией, и полученная система была прогрета в температурном интервале 150–700 К. Однако, аналогично [22], нам не удалось адекватно оценить влияние меньшей плотности образца на его теплоемкость. Причиной также явилась массовая диффузия атомов Al с целью придания кластеру энергетически более выгодной структуры. Такая перестройка внутреннего расположения атомов наблюдалась даже при $T = 150$ К, а пик ее пришелся на 500 К (рис. 6). В результате превышение теплоемкости моделируемого образца над теплоемкостью макроскопического алюминия практически не наблюдалось.

Попробуем определить причину полученного результата. Несомненно, вакансионные дефекты в нанокластерах являются термодинамически неустойчивыми и при нагреве начинают активно перемещаться к поверхности. Такая вакансионная миграция требует значительных энергетических затрат, что и сказывается на значении теплоемкости. С другой стороны, уменьшенная плотность образца существенно облегчает перестройку внутренней структуры частиц в направлении уменьшения их энергии. В некоторых случаях это может привести к формированию структуры с пентагональной симметрией, не наблюдаемой в макроскопических телах. Эти процессы являются энергетически высокочрезвычайными и также могут оказывать значительное влияние на величину теплоемкости.

В) Оценки теплоемкости кластеров Pd

В случае палладия более всего нас заинтересовала работа [9], в которой были зафиксированы экспериментальные оценки теплоемкости для нанокристаллического палладия ($D = 6$ нм) в ин-

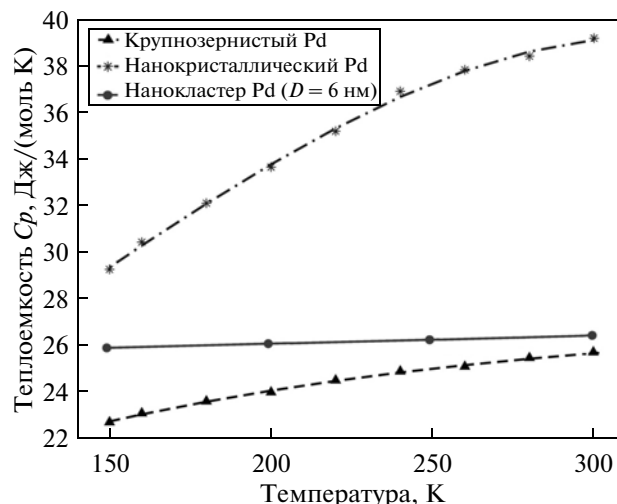


Рис. 7. Сравнение усредненных данных МД-моделирования температурной зависимости теплоемкости нанокластеров Pd ($D = 6$ нм) с экспериментальными данными для крупнозернистого и нанокристаллического Pd [9].

тервале температур 150–300 К. Авторы показали, что для Pd теплоемкость нанообразцов на 29–53% выше теплоемкости поликристаллического образца. В то же время для Cu при тех же условиях эксперимента подобное превышение составило всего 9–11%. Однако из общих теоретических представлений можно ожидать, что превышение теплоемкости отдельно взятых свободных наночастиц различных металлов должны иметь соизмеримую величину.

Поэтому далее для сравнения с экспериментом [9] был произведен подробный анализ теплоемкости нанокластеров палладия. При компьютерном расчете теплоемкости в качестве начального объекта исследования был использован сферический идеальный ГЦК-кластер палладия диаметром $D = 6$ нм. Для того чтобы избежать возможной ошибки, вызванной неадекватной формой представления потенциальной энергии взаимодействия атомов, при моделировании нами были использованы три различных потенциала, описанных в работах [10, 26, 27], из группы ТВ потенциалов с разным радиусом взаимодействия от второй до пятой координационной сферы включительно. Полученные усредненные результаты приведены на рис. 7 в сравнении с экспериментальными данными [9].

Хорошо видно значительное различие результатов, полученных в [9], и оценок, полученных при компьютерном моделировании. Так, несмотря на использование различных потенциалов, при $T = 150$ К найденное нами превышение теплоемкости наночастицы Pd над теплоемкостью объемного материала составило 12–16%, в то время как результаты [9] дают 29%. С ростом темпе-

ратуры до 200 К различие становится еще более существенным. Практически 40% рост теплоемкости, отмеченный в [9] при данной температуре, никак не согласуется с 6–8% ростом, найденном при МД моделировании. При $T = 300$ К наблюдаемая тенденция сохраняется, так в [9] было зафиксировано 53% превышение теплоемкости нанокристаллического палладия, в то время как наши оценки дают всего 4–5%. Аналогичный анализ теплоемкости нанокластеров меди диаметром 8 нм, проведенный нами в [21], дал результаты, практически совпадающие с [9].

Попробуем определить причину таких существенных разногласий. Прежде всего отметим, что образец компактированного нанокристаллического палладия имел меньшую плотность по отношению к поликристаллическому металлу, 80% от теоретической. Плотность нанокристаллической меди была существенно выше, порядка 90–95%.

Поэтому для воспроизведения эффекта меньшей плотности компактированного образца была изучена теплоемкость нанокластера палладия содержащего на 20% менее атомов, чем в первом опыте, при том же размере наночастицы ($D = 6$ нм). В результате проведенных компьютерных экспериментов максимальное превышение теплоемкости моделируемого образца над теплоемкостью макроскопического палладия составило всего 10% ($T = 150$ К).

На наш взгляд, одна из основных причин разных оценок теплоемкости, наблюдаемой в [9] и при нашем моделировании, может состоять в разной методике ее определения. При компьютерном анализе теплоемкость находилась как производная по температуре от внутренней энергии кластера. В эксперименте же рассчитывались соотношения между подводимым к компактированному образцу теплом и изменением его температуры. В [9] используемая аппаратура тестировалась на поликристаллических образцах меди и палладия и дала хорошее согласие с данными других исследователей. При изучении нанокристаллической меди оба подхода дали тождественные результаты из-за большой плотности компактированного образца. Перестройка внутренней структуры наночастиц в исследуемом температурном интервале была практически невозможна.

Однако в случае палладия все оказалось намного сложнее. Здесь исследуемый образец был существенно более рыхлым [9]. Подводимое к нему тепло шло не только на изменение его внутренней энергии, но и на процессы перестройки внутренней структуры частицы. В результате происходило лишь небольшое увеличение температуры, это и трактовалось в [9] как существенный рост теплоемкости. Если принять это предположение, то становится ясным, почему в [9] при

изучении нанокристаллической меди превышение теплоемкости практически не зависело от температуры.

Как показали результаты нашего моделирования, перестройка внутренней структуры нанокластера палладия происходила наиболее интенсивно при $T = 300$ К. Это и объясняет такой значительный рост теплоемкости, фиксируемый в [9]. Таким образом, видно, что уменьшение плотности наноструктурированного палладия может быть причиной значительного повышения его теплоемкости по сравнению с поликристаллическим Pd. По всей видимости, найденное во многих экспериментальных работах многократное превышение теплоемкости нанокристаллических образцов над теплоемкостью объемных тел, во многих случаях является прямым следствием интенсивно протекающих процессов диффузии атомов.

На основе проведенного моделирования можно сделать вывод о том, что теплоемкость отдельных металлических нанокластеров может превышать теплоемкость объемной фазы, но это превышение не может быть более 16–20% даже в случае очень малых кластеров. В пользу нашего предположения говорит следующий экспериментальный факт. Так, в [9] было показано, что если образец того же самого компактированного нанопалладия отжечь до 750 К, а затем вновь измерить теплоемкость при $T = 200$ К, то вместо 40% превышения теплоемкости рост величины C_p составил всего 5%. Это хорошо согласуется с нашей оценкой (≈ 6 –8%, в зависимости от используемого потенциала). Причиной такого резкого падения теплоемкости может быть завершение перестройки внутренней структуры нанокристаллического образца при высоких температурах.

Таким образом, большая разница в теплоемкости по сравнению с поликристаллическим состоянием наблюдается только для образцов, полученных компактированием нанопорошков. Можно полагать, что основная часть избыточной теплоемкости компактированных наноматериалов обусловлена большой площадью границ раздела, структурными искажениями и различного рода примесями, но не повышенной теплоемкостью отдельных металлических наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последнее время проводятся интенсивные работы по исследованию малых частиц (кластеров) размером от десятков атомов до нескольких тысяч. Однако экспериментальное изучение нанокластеров наталкивается на определенные трудности, связанные в первую очередь с малым размером частиц. Поэтому одним из возможных подходов к исследованию наноразмерных объектов является рассмотрение компьютерных моделей. Наиболее

перспективным для изучения физико-химических свойств металлических кластеров, на наш взгляд, является метод молекулярной динамики, позволяющий на атомном уровне понять влияние тех или иных факторов на свойства таких частиц.

Исходя из этого, методом молекулярной динамики было выполнено компьютерное моделирование теплоемкости нанокластеров меди, никеля, палладия, алюминия, золота. Были определены значения теплоемкости и произведено их сравнение с экспериментальными данными.

В соответствии с результатами представленной работы, можно сделать вывод о том, что теплоемкость наноразмерных объектов действительно должна превышать теплоемкость соответствующей объемной фазы, но не в несколько раз, как было найдено при некоторых реальных экспериментах. Причиной этого расхождения может быть либо разупорядоченное состояние экспериментально полученного наноматериала, либо значительное содержание различного рода примесей.

Представленная работа была выполнена в рамках государственного задания Министерства образования Российской Федерации и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 13-02-98006-р_сибирь_a).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суздальев И.В. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.
2. Novotny V., Meincke P.P.M., Watson J.H.P. Effect of size and surface on the specific heat of small lead particles // *Phys. Rev. Lett.* 1972. V. 28. № 14. P. 901–902.
3. Novotny V., Meincke P.P.M. Thermodynamic lattice and electronic properties of small particles // *Phys. Rev. B.* 1973. V. 8. № 9. P. 4186–4199.
4. Comsa G.H., Heitkamp D., Rade H.S. Effect of size on the vibrational specific heat of ultrafine palladium particles // *Solid State Commun.* 1977. V. 24. P. 547–550.
5. Goll G., Lohneyen H. Specific heat of nanocrystalline and colloidal noble metals at low temperatures // *Nanostruct. Matter.* 1995. № 6. P. 559–562.
6. Chen Y.Y., Yao Y.D., Lin B.T., Suo C.T., Shyu S.G., and Lin H.M. Specific heat of fine copper particles // *Nanostruct. Matter.* 1995. V. 6. № 5–8. P. 597–600.
7. Yao Y.D., Chen Y.Y., Hsu C.M., Lin H.M., Tung C.Y., Tai M.F., Wang D.H., Wu K.T., and Suo C.T. Thermal and magnetic studies of nanocrystalline Ni // *Nanostruct. Matter.* 1995. V. 6. № 5–8. P. 933–936.
8. Trampenau J., Bauszus K., Petry W., Herr U. Vibrational behavior of nanocrystalline Ni // *Nanostruct. Matter.* 1995. V. 6. P. 551–554.
9. Rupp J., Birringer R. Enhanced specific-heat-capacity (c_p) measurements (150–300 K) of nanometer-sized crystalline materials // *Phys. Rev. B.* 1987. V. 36. P. 7888–7890.
10. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *J. Phys. Rev. B.* 1993. V. 48. P. 22–33.
11. Kabir M., Mookerjee A., Bhattacharya A.K. Copper cluster: electronic effect dominates over geometric effect // *J. Eur. Phys. D.* 2004. 31. P. 477–485.
12. Jaque P., Torro-Labe A. Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors // *J. Chem. Phys.* 2002. 117. P. 3208–3218.
13. Zhang Z., Hu W., Xiao S. Shell and subshell periodic structures of icosahedral nickel nanoclusters // *J. Chem. Phys.* 2005. 122. P. 214501.
14. Erkoç S. Stability of gold clusters: molecular-dynamics simulations // *J. Phys. E.* 2000. V. 8. P. 210–218.
15. Nam H.S., Nong M., Hwang Yu B.D., Yoon J.K. Formation of an icosahedral structure during the freezing of gold nanoclusters: surface-induced mechanism // *Phys. Rev. Lett.* 2002. 89. P. 275502.
16. Qi Y., Cagin T., Johnson W.L., Goddard W.A. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. P. 385–394.
17. Богомолов В.Н., Задорожный А.И., Капанадзе А.А., Луценко Э.Л., Петрановский В.П. Влияние размера на температуру плавления 9 Å металлических наночастиц // *ФТТ.* 1976. Т. 18. № 10. P. 3050–3062.
18. Goldstein A.N., Echer C.M., Alivisatos A.P. Melting in semiconductor nanocrystals // *Science.* 1992. V. 256. № 5062. P. 1425–1427.
19. Wronski C.R.M. The size dependence of the melting point of small particles of tin. *Brit. J. Appl. Phys.* 1967. V. 18. № 12. P. 1731–1735.
20. Coombes C.J. The melting of small particles of lead and indium // *J. Phys. F: Metal. Phys.* 1972. V. 2. № 3. P. 441–449.
21. Gafner S.L., Redel L.V., Gafner Yu. Ya., Samsonov V.M. Peculiar features of heat capacity for Cu and Ni nanoclusters // *Journal of Nanoparticle Research.* 2011. V. 13. P. 6419–6425.
22. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Моделирование теплоемкости кластеров никеля и меди методом молекулярной динамики: влияние формы и размера // *ЖЭТФ.* 2012. Т. 141. № 3. P. 488–501.
23. Pang Tao. *An introduction to computational physics.* Cambridge: University Press, 2006. 385 p.
24. Низомов З., Гулов Б., Ганиев И.Н., Саидов Р.Х., Обидов Ф.У., Эшов Б.Б. Исследование температурной зависимости удельной теплоемкости алюминия марок ОСЧ и А7 // *Доклады академии наук республики Таджикистан.* 2011. Т. 54. № 1. P. 53–59.
25. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справ. изд. М.: Металлургия, 1989. 384 с.
26. Karolewski M.A. Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals // *Radiation Effects and Defects in Solid.* 2001. V. 153. P. 239–235.
27. Mottet C., Goniakowski J., Baletto F., Ferrando R., Treglia G. Modeling free and supported metallic nanoclusters: structure and dynamics // *Phase Trans.* 2004. V. 77. № 1–2. P. 101–113.