

ИЗУЧЕНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭНТРОПИЙ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

© 2016 г. А.Д. ВЕСЕЛОВ, П.М. ЕРШОВ, Н.Ю. СДОБНЯКОВ, Д.Н. СОКОЛОВ,
В.М. САМСОНОВ, С.А. ВАСИЛЬЕВ, В.С. МЯСНИЧЕНКО

Тверской государственный университет
e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

В последние десятилетия был получен ряд важных экспериментальных результатов по синтезу и исследованию свойств изолированных наночастиц. Удалось разработать методы направленного регулирования размеров наночастиц и их сортировки по размерам, появилась возможность экспериментально изучить их строение, электронные и оптические характеристики. В настоящее время разработаны методики, дающие возможность выделять и стабилизировать отдельные наночастицы с изучением их физико-химических характеристик. Обнаруженные новые уникальные свойства наночастиц дают возможность рассматривать их как перспективные элементы наноэлектронных устройств. Кроме того, в последние годы достигнут значительный прогресс, как в теории, так и в развитии соответствующих численных алгоритмов в физике конденсированных сред. Одним из основных направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования фазового перехода кристалл - расплав, является применение метода Монте-Карло [1] с полуэмпирическим потенциалом, например, многочастичным потенциалом Гупта [2], параметры которого подбираются по экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе. Практическая значимость исследования фазовых превращений в наночастицах, в частности фазового перехода кристалл - расплав, связана с необходимостью разработки теоретических основ получения нанокристаллов и потенциального их практического применения в наноэлектронике. Исследование особенностей процессов плавления и кристаллизации нанокластеров, в том числе, размерных зависимостей энтропий плавления и кристаллизации, позволяет прогнозировать оптимальные интервалы температур и размеров для нанокристаллических рабочих элементов. Отметим, что учет размерных эффектов, т.е. зависимостей физических, в частности термодинамических, характеристик от размера объекта представляется наиболее естественным путем распространения понятий и концепций макроскопической теории на наночастицы и наносистемы с учетом определенных ограничений в частности на размер исследуемых систем.

Ранее нами изучались размерные зависимости температур плавления и кристаллизации металлических нанокластеров [3-5]. Температура плавления T_m и температура кристаллизации T_c определялись по соответствующим скачкам на температурной зависимости потенциальной части удельной (в расчете на атом) внутренней энергии нанокластера $U(T)$. При этом калорическая кривая потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров позволяют извлечь дополнительную информацию о поведении ряда других термодинамических характеристик нанокластеров, в частности о теплоте плавления, совпадающей при постоянстве давления с энтальпией плавления ΔH_m . Очевидно, что теплота плавления отвечает потенциальному барьеру, связанному с переходом кристаллоподобного нанокластера в жидкоподобное состояние. Как было показано в работе [6], теплота плавления и, следовательно, указанный по-

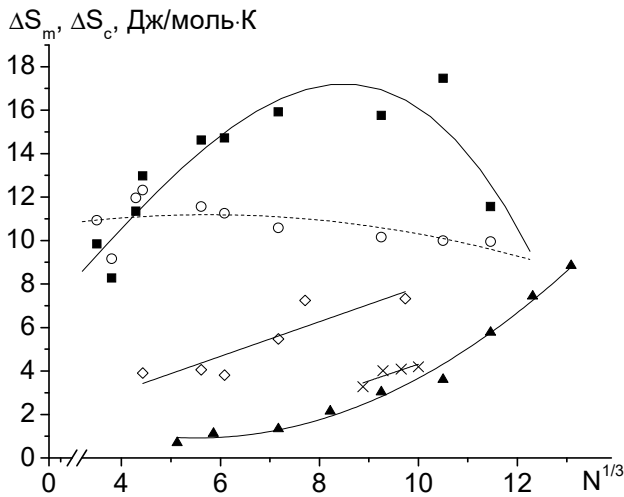


Рис. 1. Размерная зависимость энтропии плавления (■) и энтропии кристаллизации (○) нанокластеров меди (данные МК моделирования), × – расчетные значения энтропии плавления (исходные данные взяты из работы [8]), ▲ – данные взяты из работы [9], ◇ – данные полученные в рамках МД моделирования с использованием ПО [10]. Макроскопическое значение энтропии плавления $\Delta S_m^{(\infty)} = 9,6$ Дж/моль·К [10]. Сплошные и пунктирная линии – аппроксимации расчетных данных.

тах составляет лишь 44% от макроскопической величины, в то время как МК результаты для нанокластеров меди предсказывают в диапазоне до 1500 атомов существенное превышение значения энтропии плавления над макроскопическим значениям, а для энтропии кристаллизации размерная зависимость проявляется слабо, но в диапазоне до 1500 атомов несколько выше макроскопического значения. В [9] указывается, что температуры плавления и кристаллизации являются линейными функциями $N^{-1/3}$. При этом теплота плавления и энтропия плавления меняются более сложным образом. В частности, в работе [9] для нанокластеров с $N = 2243$ получено значение $\Delta S_m = 9,2$ Дж/моль·К, практически соответствующее макроскопическому значению, в то время как для нанокластера с $N = 10005$ полученное значение превосходит макроскопическое более чем в 5 раз, что требует на наш взгляд дополнительной проверки (данные работы [11] для такого диапазона размеров предсказывают значение $\Delta S_m = 8,7$ Дж/моль·К, но для систем с $N > 2 \cdot 10^5$ и даже в макроскопическом пределе, предсказывает значение $\Delta S_m^{(\infty)} < \Delta S_m = 10,1$ Дж/моль·К).

Интересно, что в ряде работ [12-13] используется на наш взгляд достаточно упрощенный подход для размерных зависимостей термодинамических характеристик. Так, например, размерная зависимость температуры плавления металлических нанокристаллов описывалась следующим аналитическим соотношением:

$$T_m(r) = T_m \exp\left\{-\left(2\Delta S_m(\infty)/R\right)\left[r/r_0 - 1\right]^{-1}\right\}, \quad (1)$$

где $\Delta S_m(\infty)$ – энтропии плавления массивного кристалла при макроскопической температуре плавления T_m , R – универсальная газовая постоянная, $r_0 = (3-d)a$ характерный размер объекта, d размерность объекта. В то время как для энтропии плавления размерная зависимость представляется в виде [12]:

$$\Delta S_m(r) = \Delta S_m \left\{1 - \left[r/r_0 - 1\right]^{-1}\right\}, \quad (2)$$

тенциальный барьер уменьшаются с уменьшением размера наночастицы. Если при некотором характерном значении R_{ch} радиуса частицы R теплота плавления может стать равной нулю, то это будет соответствовать нестабильному структурному состоянию нанокластера, в частности невозможности четкой дифференциации между кристаллическим и жидкоподобным состояниями. Данные по теплоте плавления и кристаллизации представлены в работах [7-8].

На рис. 1 приведены соответствующие размерные зависимости для энтропии плавления $\Delta S_m = H_m(N^{-1/3})/T_m(N^{-1/3})$ и для энтропии кристаллизации $\Delta S_c = H_c(N^{-1/3})/T_c(N^{-1/3})$. Кроме того, представлены значения для энтропии плавления ΔS_m , полученные на основе результатов МД экспериментов, взятые из работ [8, 9].

Интересно отметить, что значение, полученное в МД эксперимен-

а теплота соответственно задается следующим соотношением [10-11]:

$$H_m(r) = H_m \exp\left\{-\left(2\Delta S_m(\infty)/R\right)\left[r/r_0 - 1\right]^{-1}\right\} \times \left\{r/r_0 - 1\right\}^{-1}. \quad (3)$$

На рис. 2 приведен вид размерной зависимости энтропии плавления согласно формуле (2). Необходимо отметить, что $r \sim N^{1/3}$. При этом отметим, что формула (2) является своего рода аналогом формулы Толмена для поверхностного натяжения, а значит корректно может описывать размерную зависимость энтропии плавления только в области средних и больших размеров нанокластеров.

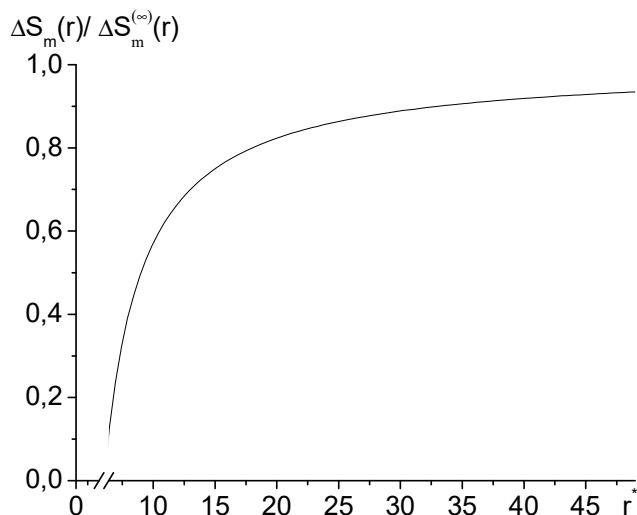


Рис. 2. Размерная зависимость энтропии плавления согласно формуле (2), $r^* = r/r_0$.

размерных зависимостей для энтропий плавления и кристаллизации показывает, что, как и для температуры кристаллизации, размерная зависимость энтропии кристаллизации гораздо слабее выражена, чем для энтропии плавления. Кроме того, как теоретические результаты для размерных зависимостей энтропий плавления и кристаллизации, так и результаты моделирования методом Монте-Карло демонстрируют тенденцию к слиянию при малых размерах наночастиц, но пока остается не ясным по какой причине теоретические результаты предсказывают $\Delta S_c(r) > \Delta S_m(r)$, а результаты МК моделирования $\Delta S_c(r) < \Delta S_m(r)$. Однако, если для результатов МК моделирования также можно говорить о возможном слиянии размерных зависимостей энтропии плавления и кристаллизации также в области размеров порядка 2000 атомов, то теоретические результаты данного эффекта не предсказывают, что возможно обусловлено видом аналитического выражения для теплоты плавления кристаллизации.

Интересно, что использование соотношения для теплоты плавления (3), а также аналитического выражения для температуры плавления согласно [3-5] (результат приведен на рис. 3) приводит результату, аналогичному при использовании (2). Таким образом, ключевым фактором для корректного описания размерной зависимости энтропий плавления и кристаллизации необходимо использование адекватных аналитических выражений для теплот плавления и кристаллизации или результатов компьютерного моделирования.

В данной работе на примере нанокластеров меди проведены расчеты размерной энтропии плавления и кристаллизации. Анализ полученных

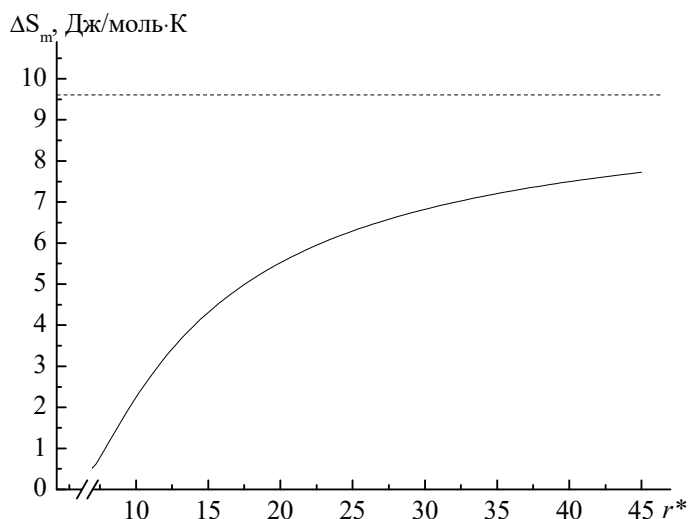


Рис. 3. Размерная зависимость энтропии плавления, полученная при использовании для теплоты плавления соотношения (3). Пунктиром отмечено макроскопическое значение, взятое из работы [10].

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-33-00742-мол-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки (проект № 3.2448.2014/К).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Metropolis N., Ulam S.* The Monte Carlo method. // *Journal of the American Statistical Association.* – 1949, v. 44, № 247, p. 335-341.
2. *Gupta R.P.* Lattice relaxation at a metal surface. // *Physical Review B.* – 1981, v. 23, i. 12, p. 6265-6270.
3. *Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В.* Изучение нанокластеров меди в процессе плавления и кристаллизации. // *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. – 2010, вып. 2, с. 129-138.
4. *Сдобняков Н.Ю., Репчак С.В., Самсонов В.М., Базулев А.Н., Кульпин Д.А., Соколов Д.Н.* О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2011, № 5, с. 109-112.
5. *Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Базулев А.Н. и др.* О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц. // *Расплавы.* – 2012, № 5, с. 88-94.
6. *Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Колосов А.Ю. и др.* Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – 2013, т. 15, № 3, с. 337-344.
7. *Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Мясниченко В.С., Базулев А.Н.* Расчет размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов. // *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. – 2014, вып. 6, с. 342-348.
8. *Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Васильев С.А., Соколов Д.Н.* О размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров. // *Известия РАН. Серия физическая.* – 2016, т. 80, № 5, С. 547-550.
9. *Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я.* Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи. // *ЖЭТФ.* – 2009, т. 135, вып. 5, с. 899-916.
10. *Мясниченко В.С.* Молекулярно-динамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн). Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2011615692 от 20.01.2011.
11. *Физические величины. Справочник.* – М.: Энергия. 1991. 1232 с.
12. *Delogu F.* Structural and energetic properties of unsupported Cu nanoparticles from room temperature to the melting point: molecular dynamics simulation. // *Physical Review B.* – 2005, v. 72, p. 205418.
13. *Zhang Z., Li J.C., Jiang Q.* Size effect on the freezing temperature of lead particles. // *Journal of Materials Science Letters.* – 2000, v. 19, p. 1893-1895.
14. *Zhang Z., Li J.C., Jiang Q.* Modelling for size-dependent and dimension-dependent melting of nanocrystals. // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2000, v. 33, p. 2653-2656.