

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ
ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В НАНОКЛАСТЕРАХ Pt и Al**

© 2016 г. С.А. ВАСИЛЬЕВ, М.В. КУЖЛЕВ, А.Н. БАБУРКИН, В.М. САМСОНОВ

Тверской государственный университет
e-mail: vsa812@yandex.ru

Применение активных и пассивных наноразмерных рабочих элементов в электронике и других направлениях нанотехнологий требует знания свойств наночастиц и размерных зависимостей их структурных характеристик кластеров и наночастиц. Особый интерес представляют структурные переходы, обусловленные изменением температуры и других управляющих параметров. Исследования в этом направлении представляют большой интерес и с фундаментальной точки зрения, поскольку приходится сталкиваться с двумя крайними, на наш взгляд, точками зрения. 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. Еще в 1870 г. В. Томсон получил свою известную формулу

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

описывающую зависимость температуры плавления T_m от радиуса частицы R . Здесь $T_m^{(\infty)}$ – макроскопическая температура плавления, λ_{∞} – макроскопическое значение теплоты плавления, σ_{se} – межфазное натяжение на границе раздела кристалла с собственным расплавом, v_s – удельный объем твердой (кристаллической) фазы. С другой стороны, некоторые специалисты по фазовым переходам и физике конденсированного состояния полностью отрицают применимость указанных выше понятий к наночастицам, в том числе к металлическим нанокластерам.

Ещё в 70х гг. Г. С. Ждановым [2] для металлических нанокластеров были получены были необычные, с точки зрения классической термодинамики, экспериментальные результаты, свидетельствующие о существовании гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц: было показано, что температура кристаллизации заметно ниже температуры плавления, причем кривые плавления и кристаллизации сливаются в одну точку при некотором характерном радиусе наночастиц порядка 1 нм. Данный результат является совершенно неожиданным с точки зрения классической термодинамики фазовых переходов в макроскопических фазах, которая предсказывает лишь одну точку пересечения кривых плавления и кристаллизации, отвечающую макроскопической температуре фазового перехода первого рода $T_m^{(\infty)}$. Вместе с тем, гистерезис плавления и кристаллизации, обнаруженный в [2], был позднее предсказан теоретически В. П. Скриповым и В. П. Ковердой [3]. Более или менее современные согласованные данные о плавлении и кристаллизации наночастиц являются весьма скудными. Можно отметить работу Р. Кофмана и др. [4], в которой гистерезис плавления и кристаллизации наблюдался для наночастиц свинца с помощью электронографического метода.

Ранее [5-7] с использованием изотермической молекулярной динамики и потенциала сильной связи, нами исследовались закономерности и механизмы гистерезиса плавления-кристаллизации в наночастицах переходных металлов: золота, никеля, серебра и меди. В целом, всем указанным металлам присущи сходные закономерности гистерезиса плавления и кристаллизации. Вместе с тем, сравнительное молекулярно-динамическое исследование гистерезиса плавления-кристаллизации в частицах тугоплавких и легкоплавких металлов ранее не проводилось. Платина, наряду с никелем, относится к тугоплавким металлам, и к наночастицам платины проявляется интерес, в частности в связи с их каталитической активностью. Вместе с тем, работы, в которых исследовались бы закономерности гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц платины нам не известны. Этим и обуславливается выбор одного из объектов исследования. Алюминий относится к легкоплавким металлам. Он являлся одним из объектов наших предыдущих исследований [8, 9]. Однако детальное МД исследование закономерностей и механизмов плавления и кристаллизации наночастиц алюминия ранее также не проводилось.

На рис. 1 представлена петля гистерезиса, отвечающая наночастице платины, содержащей 2000 атомов. С одной стороны, для частиц платины характерны четко выраженные скачки потенциальной части внутренней энергии u , отвечающие температурам плавления и кристаллизации. С другой стороны, рис. 1 демонстрирует отличительную особенность поведения потенциальной части внутренней энергии, связанную с различным наклоном участков, отвечающих твердому и жидкому состоянию частиц.

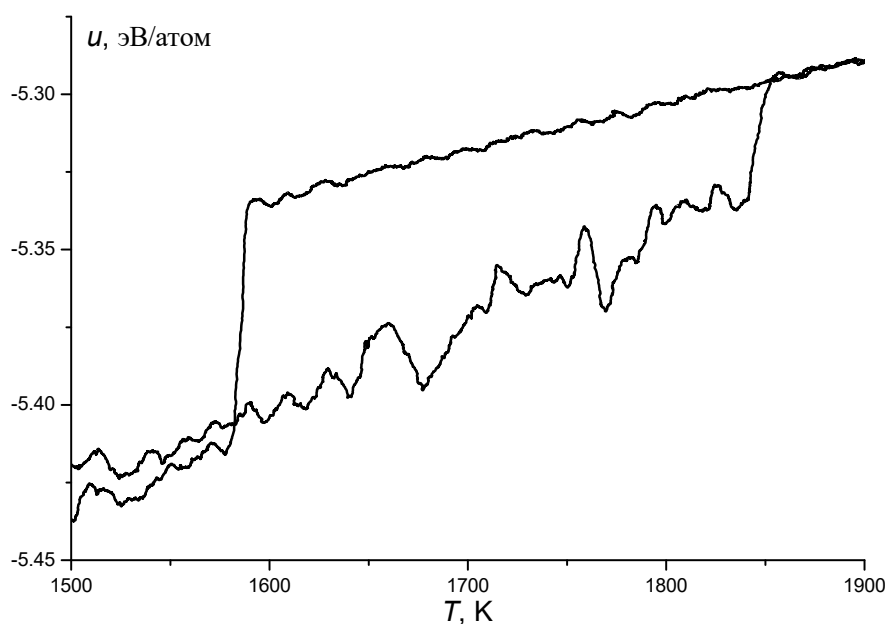


Рис. 1. Гистерезис плавления и кристаллизации для нанокластера Pt, содержащего 2000 атомов.

На рис. 2 представлены размерные зависимости температур плавления T_m и кристаллизации T_c наночастиц платины. В целом, они имеют тот же вид, что и для частиц других переходных металлов: T_m и T_c увеличиваются с ростом числа атомов N , содержащихся в частице. Менее выраженная размерная зависимость температуры кристаллизации согласуется с мнением В.П. Скрипова и В.П. Коверды о том, что первая из них отвечает термодинамическому эффекту, а вторая – кинетическому, который является менее выраженным. При $N \approx 2500$ зависимость $T_m(N)$ выходит на горизонтальную асимптоту, отвечающую макроскопической температуре плавления $T_m^{(\infty)} = 2045\text{K}$ [10]. Точке слияния кривых плавления и кристаллизации отвечает $N = 500$. Как уже отмечалось выше эффект слияния кривых плавления и кристаллизации при некотором малом значении N был впервые обнаружен экспериментально Г.С. Ждановым на примере на-

наночастиц легкоплавких металлов. В наших компьютерных экспериментах этот эффект обнаружился для наночастиц указанных выше металлов при $N \sim 300$. Таким образом, для наночастиц платины нами впервые получено значение данного характерного параметра, которое превышает соответствующие значения для наночастиц других металлов. Еще одна специфическая особенность кривых плавления и кристаллизации для наночастиц платины: на них присутствуют некоторые изломы, отвечающее пересечению линейных участков при $N \sim 1300$. Для наночастиц других металлов такого рода изломы ни нами, ни другими авторами ранее не наблюдались. Причины их появления остаются пока не ясными.

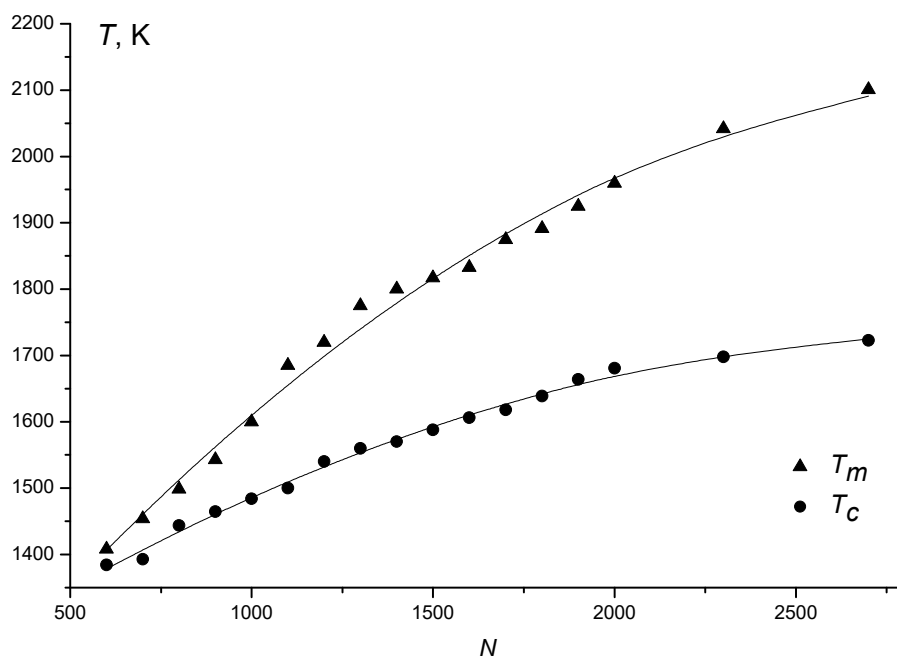


Рис. 2. Размерные зависимости температуры плавления и температуры кристаллизации для нанокластеров Pt.

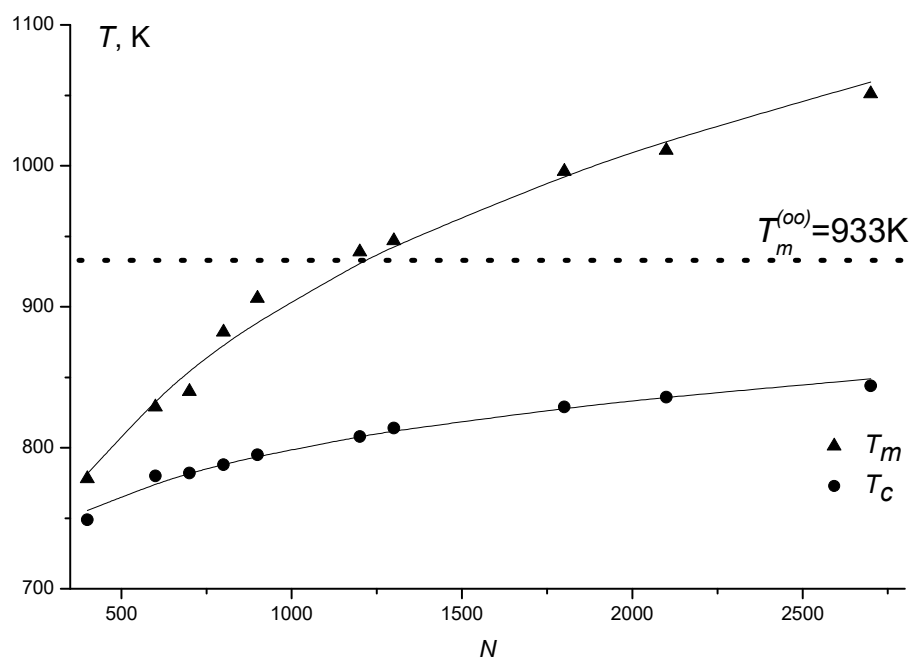


Рис. 3. Размерные зависимости температуры плавления и температуры кристаллизации для нанокластеров Al.

Наночастицы алюминия также характеризуются наличием гистерезиса плавления-кристаллизации (рис. 3). Как и для частиц других металлов, T_m и T_c возрастают с ростом N . Следует только отметить, что асимптотическое значение температуры плавления T_m превышает $T_m^{(\infty)} = 933\text{K}$ [10]. Очевидно, это связано с меньшей адекватностью потенциала сильной связи для частиц легких металлов, поскольку приближение сильной связи предполагает, что эффективный атомный радиус является достаточно большим. и это допущение более адекватно для переходных металлов. На рис. 3. какие-либо изломы на зависимостях $T_m(N)$ и $T_c(N)$ не наблюдаются. Точке пересечения данных кривых отвечает $N \sim 300$. Однако, в отличие от частиц платины, при малых N идентификация фазовых переходов плавления и кристаллизации в наночастицах алюминия становится более затруднительной ввиду большей мобильности их структуры.

Таким образом, анализ размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации для наночастиц платины и никеля не выявил принципиальных различий, а также принципиальных различий с полученными ранее результатами для наночастиц других металлов. Вместе с тем, кривые плавления и кристаллизации для наночастиц платины характеризуются наличием ряда специфических особенностей, которые не наблюдались нами ранее и не отмечались другими авторами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Ю.И. Физика малых частиц М.: Наука, 1982. – 359 с.
2. Жданов Г.С. Кинетика плавления и кристаллизации островковых металлических пленок. // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1977. Т. 41, Вып. 5. С. 1004-1008.
3. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука 1984. – 232 с.
4. Kofman R., Cheyssac P., Aouaj A. Surface melting enhanced by curvature effects. // Surf. Sci. - 1994. V. 303. P. 231-246.
5. Самсонов В.М., Бембель А.Г., Шакуло О.В., Васильев С.А. Сравнительное молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации нанокластеров никеля и золота. // Кристаллография. – 2014. Т. 59. № 4. С. 641-647.
6. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Васильев С.А., Соколов Д.Н. О размерной зависимости теплот плавления металлических нанокластеров. // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. Т. 80. № 5. С. 494–496.
7. Васильев С.А., Чернышова А.А., Самсонов В.М. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации нанокластеров серебра. // Материалы международной научно-технической конференции «INTERMATIC–2014». – 2014. Ч. 1. С. 29-31.
8. Самсонов В.М., Васильев С.А., Талызин И.В., Рыжков Ю.А. О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц. // Письма в ЖЭТФ. – 2016. Том 103, Вып. 2, С. 100-105.
9. Самсонов В.М., Талызин И.В., Самсонов М.В. О влиянии скоростей нагрева и охлаждения на плавление и кристаллизацию металлических нанокластеров. // Журнал технической физики. - 2016. Т. 86. Вып. 6. С. 149-152.
10. Справочник «Физические величины». М.: Энергоатомиздат, 1991. – С. 288-298.