

УДК 539.21 : 536.42

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ И СИММЕТРИИ НА
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ С
«МАГИЧЕСКИМ» ЧИСЛОМ АТОМОВ**

Н.Ю. Сдобняков¹, В.С. Мясниченко², А.П. Андрийчук¹, Д.Н. Соколов¹

¹Тверской государственной университет, 170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

²АО «Научно-производственная компания «Катрен»

630117, Россия, Новосибирск, ул. Тимакова, 4

¹nsdobnyakov@mail.ru, ²virtson@gmail.com

Аннотация: Проведены исследования термодинамических характеристик нанокластеров золота с «магическим» числом атомов в процессе фазового перехода плавление/кристаллизация. Температура плавления нанокластеров определена по температурной зависимости удельной внутренней энергии нанокластеров.

Ключевые слова: нанокластеры, фазовый переход, температура плавления, «магические» числа.

Необходимость производства современных наноматериалов способствует дальнейшему росту интереса к созданию и развитию методов синтеза, изучению их свойств. Изучение наноразмерных частиц экспериментальными методами пока еще сопряжено с определенными трудностями, которые в первую очередь связаны с их малым размером частиц. С методологической точки зрения, компьютерное моделирование структурных и фазовых превращений в наночастицах гораздо более значимо, чем компьютерное моделирование тех же процессов в соответствующих объемных фазах, поскольку в последнем случае прямое нахождение температур плавления и кристаллизации не связано с принципиальными затруднениями. В случае же нанокластеров ситуация становится принципиально иной: лабораторные эксперименты в этой области являются весьма затруднительными, а представленные в литературе результаты – весьма скудными и часто ставятся под сомнение. Хорошее согласие между результатами лабораторных и компьютерных экспериментов можно рассматривать как подтверждение сделанного нами ранее вывода об применимости понятий и концепций термодинамики, в том числе термодинамики фазовых переходов к ансамблям наноразмерных объектов. Использование методов компьютерного моделирования позволяет исследовать равновесные структуры и конфигурации, структурные превращения в нанокластерах, определять их термодинамических свойств и возможные размерные эффекты.

Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования термодинамических характеристик, является применение классического метода Монте-Карло (МК) [1-2] с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по

экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе. При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, в частности для определения термодинамических характеристик, необходимо использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. К настоящему времени выполнено достаточно большое число работ посвященных решению задачи восстановления металлического потенциала. Обычно для этого используются экспериментальные данные по энергии когезии атомов. В настоящее время, в расчетах свойств металлических кластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [3].

Температура плавления кластеров уменьшается с уменьшением их размера. Для небольших кластеров ($N < 200$) может наблюдаться сильная зависимость температуры плавления от размера, в том числе немонотонный (осциллирующий) характер зависимости [4-5]. Причиной этого является сильная зависимость структуры кластеров от размера, а также тот факт, что кластеры с полностью заполненной электронной и (или) атомной оболочкой («магические» кластеры) имеют значительно более высокую температуру плавления, чем кластеры с не полностью заполненными электронными оболочками. Необходимо также отметить, что в отличие от макроскопических систем для кластеров и наночастиц фазовый переход плавление – кристаллизация происходит в некоторой области температур [7-10]. Существует ряд работ по термодинамическому исследованию кластеров ОЦК и ГЦК металлов: натрия [4-6, 11, 12], железа [13, 14], свинца [15-17], индия [15, 17], висмута [15,17, 18], алюминия [6, 12, 19], никеля [13, 21], меди [21-23], золота и благородных металлов [22-40], вольфрама [41-42]. Также размерные эффекты и последовательности роста изучены для леннард-джонсовских частиц в большом диапазоне размеров [43-45]. Данные исследования выявили особенности в поведении температуры плавления металлических кластеров с «магическим» числом атомов.

Отдельное внимание уделялось стабильности упорядоченных икосаэдрических [21, 27, 29, 46] и декаэдрических [21, 44] кластеров. Особенность упорядоченных, или «магических» наночастиц состоит в том, что для них характерны не произвольные, а строго определенные, энергетически наиболее выгодные – так называемые «магические» числа атомов или молекул. Как следствие, для них характерна немонотонная зависимость их свойств от размеров, т.е. от числа образующих их атомов или молекул. В частности, повышенная стабильность и твердость, присущая «магическим» кластерам икосаэдрической формы, обусловлена жесткостью их атомной или молекулярной конфигурации, которая

удовлетворяет требованиям плотной упаковки и соответствует завершённым геометрическим формам определенных типов [47-48]. Однако в работе [23] показано, что для золотых кластеров размера 300 и 512 атомов при кристаллизации из расплава образуются не только икосаэдрические, но и декаэдрические конфигурации, являющиеся энергетически более выгодными; а также плотноупакованные структуры со множественными двойниковыми границами.

В рамках настоящей работы на основе анализа потенциальной части удельной внутренней энергии нами были определены температуры плавления для нанокластеров золота с числом атомов близким к «магическим» числам $N = 55, 147, 309, 561$. В целях реализации компьютерного эксперимента нами была разработана компьютерная программа, в основу работы которой был положен метод МК (схема Метрополиса [1]). Для описания взаимодействия между атомами в кластере использовался многочастичный потенциал Гупта, который хорошо зарекомендовал себя для описания металлических систем. Аналитическое выражение для данного потенциала задаётся формулой:

$$U = \sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i}^N A \exp \left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) - \left[\sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp \left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \right\}. \quad (1)$$

Здесь r_{ij} – расстояние между атомами i и j в кластере, параметр A – экспериментальное значение энергии когезии, r_0 – параметр кристаллической решётки, p и q – значения упругих постоянных кристаллической структуры при $T = 0K$. Приведённые выше параметры определяют на основе эксперимента по энергии когезии. Для золота нами были использованы следующие параметры $r_0 = 0,2884$ нм, $A = 0,2061$ эВ, $p = 10,229$, $\zeta = 1,79$ и $q = 4,036$ [3]. На рис. 1 представлены калорические кривые потенциально части внутренней энергии для нанокластеров золота с «магическим» числом атомов $N = 55, 147, 309, 561$. Нами определены значения температуры плавления исследуемых в данной работе систем: $T_m(N = 55) = 1043K$, $T_m(N = 147) = 1051K$, $T_m(N = 309) = 1080K$, $T_m(N = 561)_{fcc} = 1100K$, $T_m(N = 561)_{ico} = 1120K$. Заметим, что для ГЦК и икосаэдрической конфигурации, отвечающей одному и тому же количеству атомов, значение температуры плавления несколько различается. Интересно отметить, что калорические кривые имеют ряд изломов, которые соответствуют изменению внутренней структуры кластера (в частности, в диапазоне 800–900K изломы связаны с резким увеличением объема нанокластера, причины такого явления требуют дополнительного исследования), а не его плавлению (T_m определена, в том числе, по температурным зависимостям первого координационного числа).

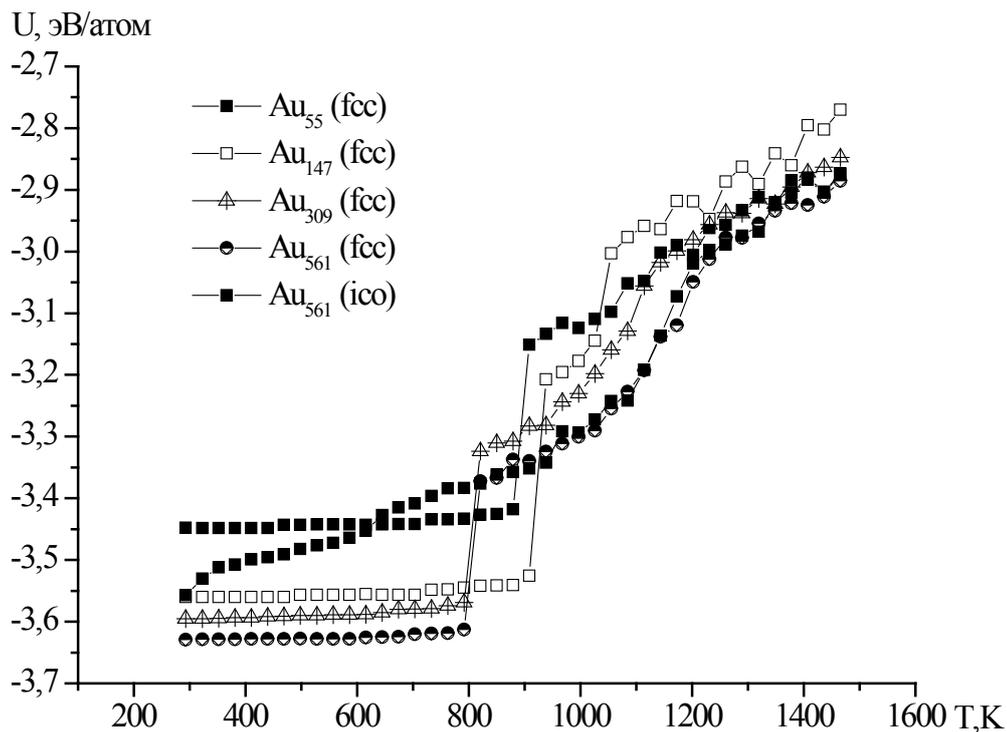


Рис.1. Калорические кривые для нанокластеров золота с «магическим» числом атомов.

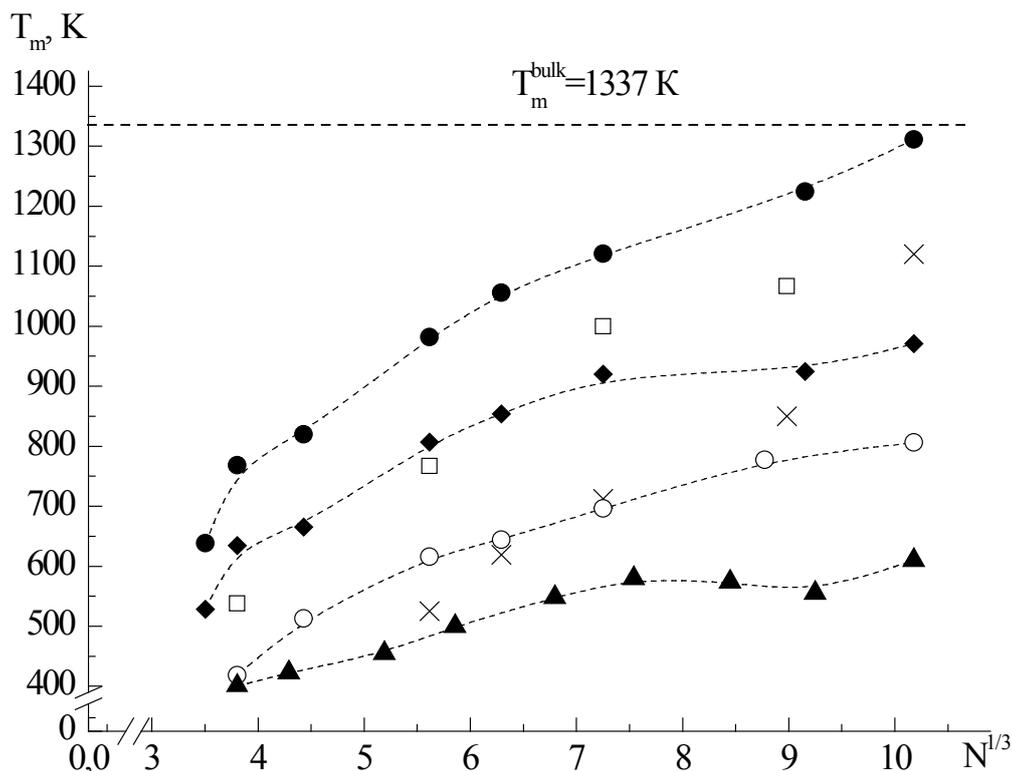


Рис. 2. Размерные зависимости температур плавления, полученные нами для нанокластеров золота: \blacklozenge – метод МД [7] (В.М. Самсонов, С.А. Васильев), \bullet – метод МК [9] (Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов), \blacktriangle – метод МД (В.С. Мясниченко), \circ – метод МД, программа DL_POLY [50] (Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов), \square – МД результаты других авторов [51], \times – экспериментальные данные [52].

Очевидно, что технологическое применение для таких нанокластеров будет предпочтительнее в случае более высокой температуры плавления. Необходимо отметить, что достоверность получаемых результатов по размерным зависимостям термодинамических характеристик, в частности, размерной зависимости температуры плавления нанокластеров должно обеспечиваться комплексным подходом к их изучению, в том числе, за счет использования различных методов моделирования. Так, например, в работе [49] приведены результаты обобщения и сравнительного анализа как наших расчетов, полученных с использованием двух альтернативных методов компьютерного моделирования: молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК), причем наши МД результаты, представленные в данной работе, получены с использованием различных многочастичных потенциалов и различных независимо разработанных компьютерных программ. На рис. 2 представлены размерные зависимости плавления нанокластеров Au . Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии $U(T)$ (см., например, наши работы [7-10, 53]). МД результаты [7, 8, 53] и МК результаты [9, 10] получены с использованием потенциала сильной связи [3]. В целом полученные нами результаты для температуры плавления «магических» нанокластеров золота согласуются с данными, представленными на рис. 2.

Таким образом, с учетом того, что среди металлических нанокластеров особый интерес проявляется именно к нанокластерам ГЦК-металлов, проблема прогнозирования термодинамических характеристик нанокластеров (в частности, температуры плавления) при заданной структуре остается актуальной задачей, требующей проведения дополнительных исследований.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00119-а), а также при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности.

Библиографический список:

1. **Metropolis, N.** Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller, E. Teller // Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – I. 16. – P. 1087-1092.
2. **Allen, M.P.** Computer simulation of liquids /M.P. Allen, D.J. Tildesley – Oxford: Clarendon Press, 1987. – 386 p.
3. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.

4. **Schmidt, M.** Irregular variations in the melting point of size-selected atomic clusters / M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland // *Nature*. – 1998. – V. 393. – P. 238-240.
5. **Kusche, R.** Melting of free sodium clusters / R. Kusche, Th. Hippler, M. Schmidt, B. von Issendorff, H. Haberland // *European Physics Journal D*. – 1999. – V. 9. – № 1-4. – P. 1-4.
6. **Breaux, G.A.** Melting, premelting, and structural transitions in size-selected aluminum clusters with around 55 Atoms / G.A. Breaux, C.M. Neal, B. Cao, M.F. Jarrold // *Physical Review Letters*. 2005. – V. 94. – I. 17. – P. 173401.
7. **Самсонов, В.М.** Гистерезис плавления и кристаллизации нанокластеров: термодинамика и компьютерный эксперимент / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель // *Ядерная физика и инжиниринг*. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 578-589.
8. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // *Кристаллография*. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 530-536.
9. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // *Металлы*. – 2012. – № 2. – С. 48-54.
10. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта/ Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов // *Физика металлов и металловедение*. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22.
11. **Noya, E.G.** Geometric magic numbers of sodium clusters: Interpretation of the melting behaviour / E.G. Noya, J.P.K. Doye, D.J. Wales, A. Aguado // *The European Physical Journal D*. – 2007. – V. 43. – I. 1-3. – P. 57-60.
12. **Aguado, A.** Melting and freezing of metal clusters / A. Aguado, M.F. Jarrold // *Annual Reviews of Physical Chemistry*. – 2011. – V. 62. – P. 151-172.
13. **Pellarin, M.** Evidence for icosahedral atomic shell structure in nickel and cobalt clusters. Comparison with iron clusters / M. Pellarin, B. Bagueard, J.L. Vialle, J. Lerme et al. // *Chemical Physics Letters*. – 1994. – V. 2. – I. 4. – P. 349-356.
14. **Duan, H.** Size dependent melting mechanisms of iron nanoclusters / H. Duan, F. Ding, A. Rosen, A.R. Harutyunyan, S. Curtarolo, K. Bolton // *Chemical Physics*. – 2007. – V. 333. – I. 1. – P. 57-62.
15. **Allen, G.L.** Small particle melting of pure metals / G.L. Allen, R.A. Bayles, W.W. Gile, W.A. Jesser // *Thin Solid Films*. – 1986. – V. 106. – № 1-3. – P. 11-17.
16. **Jiang, H.** Size-dependent melting properties of tin nanoparticles / H. Jiang, K. Moon, H. Dong, F. Hua et al. // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – V. 429. – I. 2-4. – P. 492-496.
17. **Qi, W.H.** Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles / W.H. Qi, M.P. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – V. 88. – I. 2-3. – P. 280-284.
18. **Olson, E.A.** Size-dependent melting of *Bi* nanoparticles / E.A. Olson, M.Y. Efremov, M. Zhang, Z. Zhang et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – V. 97. – I. 3. – P. 034304-1-034304-9.
19. **Zhang, W.** Molecular dynamics study on the melting phase transition of aluminum clusters with around 55 atoms / W. Zhang, F. Zhang, Z. Zhu // *Physical Review B. Condensed Matter*. – 2006. – V. 74. – № 3. – P. 033412-1-033412-4.
20. **Neyts, E.C.** Numerical study of the size-dependent melting mechanisms of nickel nanoclusters / E.C. Neyts, A. Bogaerts // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2009. – V. 113. – № 7. – P. 2771-2776.

21. **Silly, F.** Temperature-dependent stability of supported five-fold twinned copper nanocrystals/ F. Silly, M.R. Castell // ACS Nano. – 2009. – V. 3.– № 4. – P. 901-906.
22. **Mottet, C.** Modeling free and supported metallic nanoclusters: structure and dynamics / C. Mottet, J. Goniakowski, F. Baletto, R. Ferrando et al // Phase Transitions. – 2004. – V. 77. – I. 1-2. – P. 101-113.
23. **Myasnichenko, V.S.** Formation of fivefold axes in the FCC-metal nanoclusters / V.S. Myasnichenko, M.D. Starostenkov // Applied Surface Science. – 2012. – V. 260. – P. 51-53.
24. **Castro, T.** Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters / T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi, R.P. Andres // Physical Review B. – 1990. – V. 42.– I. 13. – P. 8548-8556.
25. **Mottet, C.** New magic numbers in metallic clusters: an unexpected metal dependence / C. Mottet, G. Tréglia, B. Legrand // Surface Science.– 1997. – V. 383. – I. 1. – P. L719-L727.
26. **Chushak, Y.G.** Melting and freezing of gold nanoclusters / Y.G. Chushak, L.S. Bartell // The Journal of Physical Chemistry B. – 2001. – V. 105. – № 47. – P. 11605-11614.
27. **Wang, Y.** Melting and equilibrium shape of icosahedral gold nanoparticles / Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago // Chemical Physics Letters– 2004. – V. 394. – I. 4-6. – P. 257-261.
28. **Ahmed, E.** Molecular dynamics study of thermal properties of noble metals / E. Ahmed, J.I. Akhter, M. Ahmad // Computational Materials Science. – 2004. – V. 31. – I. 3-4. – P. 309-316.
29. **Wang, Y.** Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations / Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago // The Journal of Chemical Physics. – 2005. –V. 122. –I. 21. – P. 214722-1-214722-16.
30. **Barnard, A.S.** Equilibrium morphology of face-centered cubic gold nanoparticles > 3 nm and the shape changes induced by temperature / A.S. Barnard, X.M. Lin, L.A. Curtiss // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109. –№ 51. –P. 24465-24472.
31. **Kuo, C.-L.** Melting and freezing characteristics and structural properties of supported and unsupported gold nanoclusters / C.-L. Kuo, P. Clancy // Journal of Physical Chemistry B. –2005. – V. 109. – № 28. – P. 13743-13754.
32. **Yildirim, E.K.** Differences in melting behaviours of disordered and symmetric clusters: Au_N ($N = 54 - 56$) / E.K. Yildirim, Z.B. Guvenç // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. –2006. – V. 14. – № 6. – P. 947-961.
33. **de Bas, B.S.** Melting in small gold clusters: a density functional molecular dynamics study / B.S. de Bas, M.J. Ford, M.B. Cortie // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2006. – V. 18.– № 1. – P. 55-74.
34. **Gómez, J.** Melting of intermediate-sized gold nanoclusters / J. Gómez, L. Rincon // Revista Mexicana de Fisica S. – 2007. – V. 53. – № 7. – P. 208-211.
35. **Chui, Y.H.** Molecular dynamics study of structure and stability in Au nanoparticles / Y.H. Chui // A thesis submitted in fulfilment of requirements for admission to the Degree of Doctor of Philosophy.– Melbourne, Australia: Applied Physics School of Applied Sciences RMIT University, 2007.– 160 p.
36. **Tsunoyama, H.** Magic numbers of gold clusters stabilized by PVP / H. Tsunoyama, T. Tsukuda // Journal of the American Chemical Society. – 2009. – V. 131. – № 51. – P. 18216-18217.
37. **Lee, J.** In situ atomic-scale observation of melting point suppression in nanometer-sized gold particles / J. Lee, J. Lee, T. Tanaka, H. Mori // Nanotechnology. – 2009. – V. 20.– № 47. – P. 475706-1-475706-4.
38. **Wu, Z.M.** Melting and freezing of free silver nanoclusters / Z.M. Wu, C.Y. Kong, P. Yu // Advanced Materials Research. – 2011. – V. 268-270. – P. 184-189.

39. **De, H.S.** A first principle investigation on the thermal stability of a golden fullerene: A case study of Au_{32} / H.S. De, S. Krishnamurty, S. Pal // *Catalysis Today*. – 2012. – V. 198. – I. 1. – P. 106-109.
40. **Qiao, Z.** Molecular dynamics simulations on the melting of gold nanoparticles / Z. Qiao, H. Feng, J. Zhou // *Phase Transitions*. – 2014. – V. 87. – I. 1. – P. 59-70.
41. **Moitra, A.** Melting tungsten nanoparticles: a molecular dynamics study / A. Moitra, S. Kim, J. Houze, B. Jelinek et al // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – V. 41. – № 18. – P. 185406-1-185406-7.
42. **Liu, C.-M.** Size-dependent melting and coalescence of tungsten nanoclusters via molecular dynamics simulation / C.-M. Liu, C. Xu, Y. Cheng, X.-R. Chen, et al. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – V. 15. – I. 33. – P. 14069-14079.
43. **Hasse, R.W.** Structure and magic numbers of large Lennard-Jones: quasicrystals and crystals / R.W. Hasse // *Physical Letters A*. – 1991. – V. 161. – I. 2. – P. 130-134.
44. **Doye, J.P.K.** Magic numbers and growth sequences of small face-centered-cubic and decahedral clusters / J.P.K. Doye, D.J. Wales // *Chemical Physics Letters*. – 1995. – V. 247. – I. 4-6. – P. 339-347.
45. **Solov'yov, I.** Cluster growing process and a sequence of magic numbers / I. Solov'yov, A. Solov'yov, W. Greiner, A. Koshelev. et al. // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 90. – I. 5. – P. 053401-1-053401-4.
46. **Patala, S.** Thermodynamic analysis of multiply twinned particles: Surface stress effects / S. Patala, L.D. Marks, de la Cruz M. Olvera // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2013. – V. 4. – № 18. – P. 3089-3094.
47. **Harbola, M.K.** Magic numbers for metallic clusters and the principle of maximum hardness / M.K. Harbola // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1992. – V. 89. – № 3. – P. 1036-1039.
48. **Анищик, В.М.** Наноматериалы и нанотехнологии / В.М. Анищик, В.Е. Борисенко, С.А. Жданок, Н.К. Толочко, В.М. Федосюк. – Минск: Издательский центр БГУ, 2008. – 375 с.
49. **Самсонов, В.М.** Об особенностях поведения размерной зависимости температуры плавления нанокластеров золота и меди: методы Монте-Карло и молекулярной динамики / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, В.С. Мясниченко, С.А. Васильев, Д.Н. Соколов // Четвертый международный междисциплинарный симпозиум «Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»: труды симпозиума, Нальчик, Ростов н/Д, Грозный, пос. Южный (16-21 сентября 2014). – Нальчик – Ростов н/Д – Грозный – пос. Южный: Изд-во Фонд науки и образования, 2014. – С. 90-92.
50. **Todorov, I.T.** DL_POLY_3: the CCP5 national UK code for molecular-dynamics simulations / I.T. Todorov, W. Smith // *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. – 2004. – V. 362. – P. 1835-1852.
51. **Yu, X.** Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // *Physical Review B*. – V. 52. – № 3. – P. 2102-2106.
52. **Buffat, Ph.** Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J-P. Borel // *Physical Review A*. – 1976. – V. 13. – I. 6. – P. 2287-2298.
53. **Мясниченко, В.С.** Применение представления о структурных многогранниках заполнения координационных сфер в объемных кристаллах к проблеме поиска устойчивых форм нанокластеров. II / В.С. Мясниченко, М.Д. Старостенков // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2012. – Т. 9. – № 3. – С. 284-288.