

15. Черевко, А.Г. Флуктуационный подход к оценке поверхностного натяжения простых веществ вблизи их температуры кипения / А.Г. Черевко // Прикладная физика. – 2008. – № 6. – С. 7-12.
16. Варгафтик, Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. Часть I / Н.Б. Варгафтик. – М.: Изд-во физико-математической лит-ры, 1963. – С. 192-195.
17. Гиршфельдер, Дж. Молекулярная теория газов и жидкостей / Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд. – М.: ИЛ, 1961. – С. 851-853.
18. Физические величины. Справочник / под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – С. 199.
19. Регель А.Р. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов / А.Р. Регель, В.М. Глазов. – М.: Наука, 1978. – С. 142-157.
20. Попель, С.И. Поверхностные явления в расплавах / С.И. Попель. – М.: Металлургия, 1994. – С.41-42.
21. Хоконов, Х.Б. // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах / Х.Б. Хоконов. – Казань: ИГиЛ, 1974. – С. 190-261.
22. Крокстон, К. Физика жидкого состояния / К. Крокстон. – М.: Мир, 1978. – С. 231
23. Русанов, А.И. Термодинамика поверхностных явлений / А.И. Русанов. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1960. – 180 с.
24. Витоль, Э.Н. Определение зависимости поверхностного натяжения металлов от кривизны поверхности раздела фаз / Э.Н. Витоль // Коллоидный журнал. – 1992. – Т. 54. – № 3. – С 21-22.

УДК 532.6:546.22

О ПЛАВЛЕНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА

Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков
Тверской государственный университет,
170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, nsdobnyakov@mail.ru

Метод Монте-Карло применен для исследования гистерезиса процесса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта. На основе метода термодинамической теории возмущений получена размерная зависимость эффективной удельной полной поверхностной энергии нанокластеров золота.

В последние годы достигнут значительный прогресс, как в теории, так и в развитии соответствующих численных алгоритмов в физике конденсированных сред. Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования фазового перехода кристалл ↔ расплав, является применение метода Монте-Карло (МК) с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых 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 возможного их практического применения в наноэлектронике. Исследование особенностей процесса плавления и кристаллизации нанокластеров позволяет прогнозировать интервал температур оптимальный для нанокристаллических рабочих элементов.

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 [1-3]. Обычно для этого используются экспериментальные данные по энергии когезии атомов. В настоящее время, в расчетах свойств металлических нанокластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [4-5]. Как и другие металлические потенциалы он является многочастичным и зависит от локальной плотности.

Одним из важных свойств нанокристаллического состояния вещества является зависимость температуры плавления от размера частиц. В рамках термодинамического метода такую зависимость обычно связывают с условием максимума термодинамического потенциала системы, находящейся в метастабильном состоянии. Следствием этого, является известная формула Томсона, описывающая понижение температуры плавления наночастиц ΔT по сравнению с массивными образцами [6]:

$$\Delta T = T_{m0} - T_m = \frac{2\sigma}{\Delta H \rho_s R}, \quad (1)$$

где T_{m0} - температура плавления массивного образца, T - температура плавления наночастицы радиуса R , ΔH - макроскопическая теплота плавления на единицу массы, ρ_s - плотность твердой (кристаллической) фазы. Однако, применение к наночастицам базовых понятий макроскопической термодинамики, в частности, таких понятий как температура плавления, температура кристаллизации, фазовый переход в современной литературе не раз подвергалось сомнению и критике, поэтому требует дополнительного изучения и обоснования.

Отметим также, что формула (1) лишь качественно описывает, имеющиеся экспериментальные данные о размерной зависимости температуры плавления [7,8] и не позволяет объяснить, экспериментально наблюдаемую нелинейность размерной зависимости $T(R^{-1})$. Позднее в ряде работ [9-11] были получены соотношения для равновесной

температуры плавления $T_{melt}(R)$ твердых частиц и для частиц, покрытых слоем расплава толщиной δ (скин-слой).

Ранее нами был развит подход к исследованию размерной зависимости температуры плавления, основанный на применении энергетического варианта термодинамики необратимых процессов и позволяющий выявить некоторые дополнительные факторы, определяющий нелинейность размерной зависимости $T(R^{-1})$ [12,13]. Если для размерной зависимости температуры плавления наночастиц существует достаточно большое количество аналитических выражений, что, безусловно, связано с наличием достаточно количества экспериментального материала, то для размерной зависимости температуры кристаллизации $T_c(R)$ нам известно лишь одно аналитическое приближение вида [14]:

$$T_c(R) = T_m(R) \left(1 - \frac{\sigma_s - \sigma_l}{\rho_s \Delta H \delta} \right). \quad (2)$$

При этом в формуле (2), необоснованно на наш взгляд, используются макроскопические значения $\sigma_s, \sigma_l, \Delta H$, а не соответствующие размерные зависимости поверхностного натяжения твердой и жидкой фаз $\sigma_s(R), \sigma_l(R)$ и теплоты плавления на единицу массы $\Delta H(R)$. Отметим, что к настоящему времени практически отсутствуют работы по изучению размерной зависимости температуры кристаллизации наночастиц. По-видимому, одно из первых экспериментальных исследований размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации для наночастиц свинца было описано в работе [15].

В данной работе для исследования гистерезиса процесса плавления и кристаллизации нанокластеров золота, взаимодействие в которых описывается многочастичным потенциалом Гупта [4], был применен метод Монте-Карло. На основе метода термодинамической теории возмущений [16] получена размерная зависимость эффективной удельной полной поверхностной энергии нанокластеров золота.

Для построения атомистической модели наночастиц золота диаметра D был использован следующий алгоритм:

- сначала строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с длиной ребра элементарной ячейки 0.41 нм и углом между ребрами 90° ;
- далее выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра D .

Такой алгоритм неизбежно приводит к появлению огранки наночастиц. Отметим, что реально наблюдаемые наночастицы золота так же обладают огранкой [17]. Значение полной потенциальной энергии

наночастиц, содержащей A атомов металла в случае использования потенциала Гупта дается выражением:

$$U = \sum_{i=1}^A U_i, \quad (3)$$

$$U_i = \sum_{j=1, i \neq j}^A \vartheta \exp\left(-P\left(\frac{r_{ij}}{D_{Au}} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^A \zeta^2 \exp\left(-2 \cdot Q\left(\frac{r_{ij}}{D_{Au}} - 1\right)\right)},$$

где r_{ij} – расстояние между парой атомов с номерами i и j . Для атомов золота параметры потенциала $\vartheta, P, D_{Au}, \zeta, Q$ взяты из работ [4].

В рамках данной работы проведено сравнительное исследование плавления и кристаллизации нанокластеров золота, содержащих от 43 до 249 атомов. Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [18], построенная на основе алгоритма Метрополиса [19].

Изложим кратко основные детали построения случайных конфигураций наночастиц. В большом каноническом ансамбле случайное смещение, выбранного случайным образом i -го атома золота, из некоторого «старого» положения \mathbf{O} в «новое» \mathbf{N} определяется вероятностью перехода

$$P(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min\{1, \exp(\Delta U / k_b T)\}, \quad (4)$$

где ΔU – разность полных энергий (1), соответствующих двум положениям \mathbf{O} и \mathbf{N} . Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись. Поскольку нас интересовало поведение только одной наночастицы, размер ребра ячейки моделирования L выбирался значительно большим по отношению к размеру изучаемой частицы ($D/L=10$). Для каждого выбранного набора параметров расчета было выполнено как минимум 10^5 МК – макрошагов расчетной схемы (отнесенных на каждый силовой центр) для плавления и 10^6 МК – макрошагов при кристаллизации после того как система переходила в равновесное состояние. Переход в равновесное состояние определялся по стабилизации полной энергии системы (2).

Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии $U(T)$ системы наночастица - пар. Кроме того, своеобразным аналогом определения температуры плавления и кристаллизации можно считать подход, в рамках которого вместо скачка (излома) потенциальной части удельной внутренней энергии исследуется пик на температурной зависимости удельной теплоемкости $c_v = dU/dT$ [20]. Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой

температурной области вокруг точки фазового перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавления и кристаллизации кластера.

Рассмотрим особенности поведения моделируемой системы вблизи фазового перехода твердое тело – жидкость. На рис. 1 представлены температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров различного размера, полученные при нагревании до температур существенно выше точки плавления с шагом $\Delta T \sim 7\text{K}$. Как видно из рис. 1 при определенной температуре, увеличивающейся с ростом числа частиц в кластере, происходит скачок (излом) внутренней энергии соответствующий фазовому переходу (твердое тело \rightarrow жидкость). Чтобы излишне не загромождать рисунок интервалы ошибок для значений энергии не приводятся. По выполненным оценкам значение относительной ошибки составляют не более 1-2%. Полученные нами данные по температуре плавления наночастиц золота по порядку величины согласуются как с экспериментальными данными [21], так и данными, полученными на основе молекулярно-динамических расчетов [20] (см. Таблицу). Стоит заметить, что экспериментальные значения для нанокластеров золота в исследуемом диапазоне размеров ниже получаемых при моделировании.

Таблица. Экспериментальные данные [21] и результатами молекулярно-динамических расчетов [20] температуры плавления нанокластеров золота в зависимости от их размера R_c (здесь под радиусом кластера понимается радиус инерции)

N	$R_c, \text{нм}$	$T_m^{\text{exp}}, \text{K}$	$T_m^{\text{MD}}, \text{K}$
55	0,61	-	538
177	0,89	525	767
249	1,01	619	-

Одной из задач проведено исследования являлось определение области гистерезиса температур плавления и кристаллизации кластеров. Если для макроскопических систем фазовые переходы твердое тело \rightarrow жидкость и жидкость \rightarrow твердое тело происходят при строго определенной одинаковой температуре. Однако, в случае наночастиц переход из твердого состояния в жидкое и наоборот происходит в конечной температурной области ширины $\Delta T = T_m - T_c$. На рис. 2 представлен гистерезис плавления – кристаллизации на примере нанокластера золота различного размера.

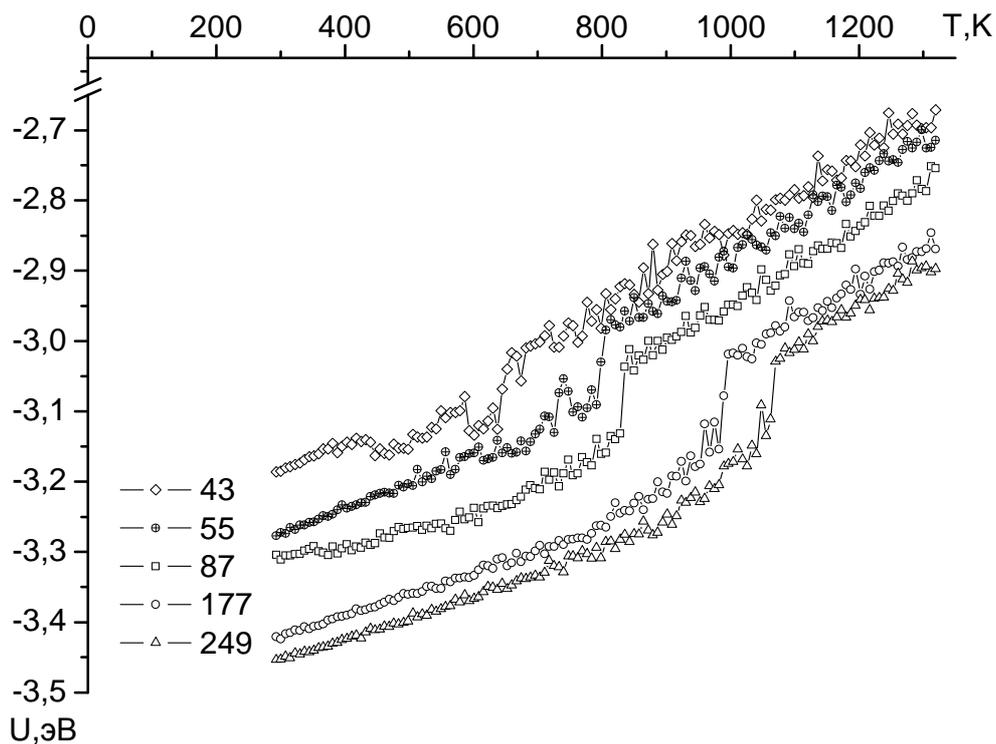


Рис. 1. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров золота содержащих 43, 55, 87, 177 и 249 атомов

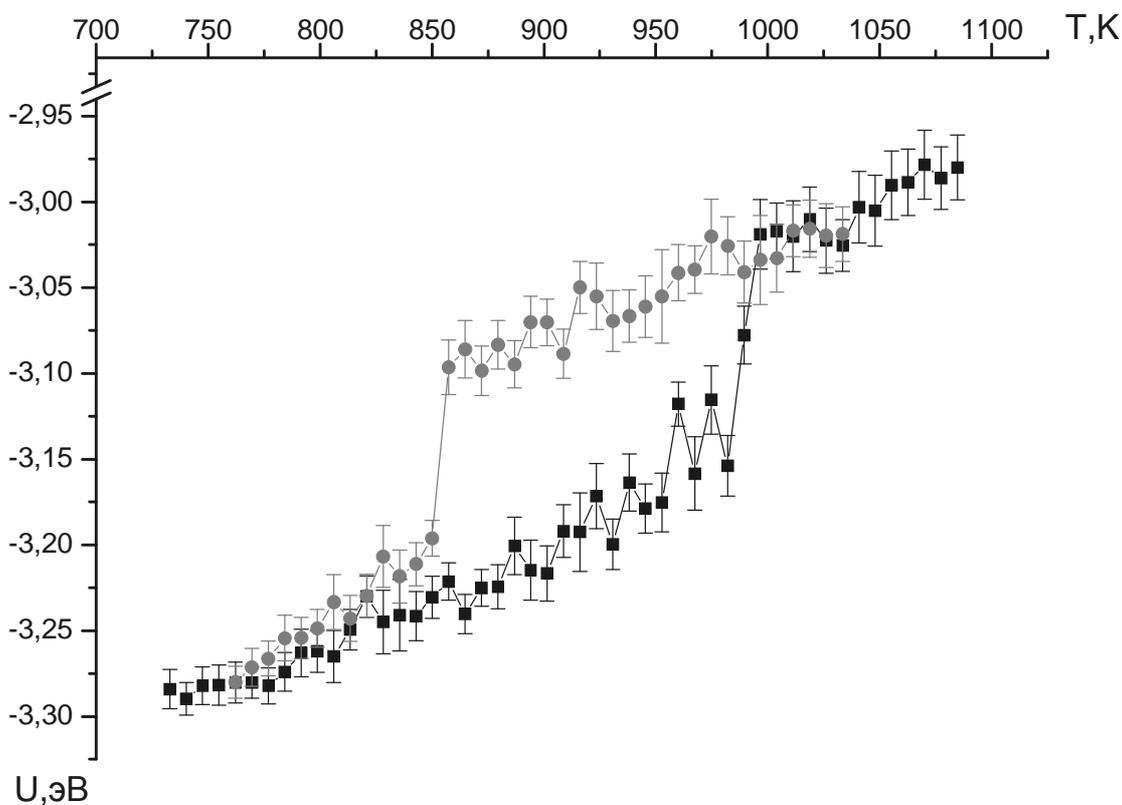


Рис.2. Гистерезис плавления - кристаллизации нанокластера золота с $N = 177$. Верхняя кривая соответствует процессу кристаллизации, нижняя – плавлению. Для каждого значения внутренней энергии нами приведен интервал погрешности вычислений

Анализируя рис. 2 можно сделать вывод о том, что при охлаждении нанокластеров температура, при которой происходит скачок внутренней энергии, несколько ниже, чем соответствующая температура, полученная в процессе нагревания нанокластера. Этот результат также согласуется данными из работы [15,22].

На рис. 3 представлены размерные зависимости температуры плавления и кристаллизации нанокластеров золота от величины $\sqrt[3]{N}$, которая пропорциональна радиусу кластера R_c . Видно, что размерная зависимость температуры кристаллизации гораздо менее выражена, чем соответствующая размерная зависимость для температуры плавления, что хорошо согласуется с результатами работы [8].

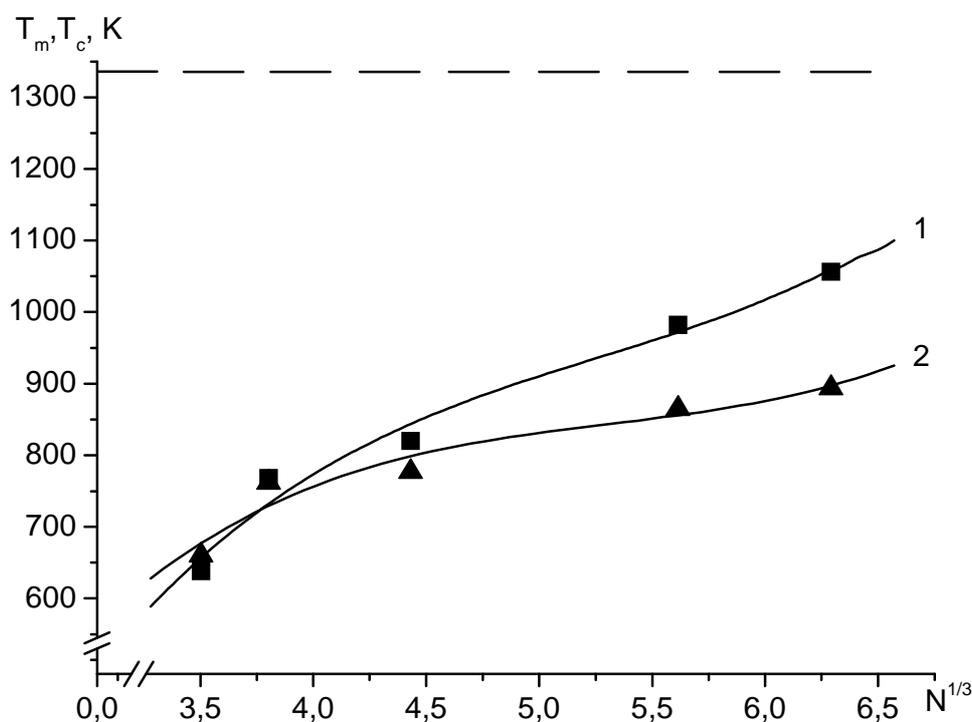


Рис. 3. Размерные зависимости температуры плавления (кривая 1) и кристаллизации (кривая 2) для нанокластеров золота. Сплошные кривые – аппроксимация расчетных значений, пунктиром обозначена макроскопическая температура плавления золота

Необходимо также отметить, что соответствующие размерные зависимости имеют точку пересечения в области размеров порядка 0,7 нм, что по порядку величины согласуется как с нашими предыдущими оценками [23], так теоретическими [8] и экспериментальными данными [24]. С увеличением размера частиц ширина гистерезиса увеличивается, а в термодинамическом пределе должна сократиться скачком.

Для исследования внутренней структуры кластера, а также для определения характера перехода нами были рассчитаны парные

корреляционные функции (ПКФ) до и после точки плавления кластеров. Анализ ПКФ дает возможность провести оценку первого координационного числа Z_1 и радиуса первой координационной сферы (см. рис. 4), что позволяет сделать выводы об особенностях фазового состояния системы.

Как видно из рис. 4 до плавления система обладала высокой степенью упорядочения, что характеризуется серией узких, ярко выраженных пиков, положения которых отвечает характерным расстояниям гранцентрированной кристаллической решетки. На больших расстояниях $r > 15 \text{ \AA}$, $g(r)$ плавно переходит в ноль, в силу ограниченных размеров кластера. Радиус первой координационной сферы равен примерно $3,8 \text{ \AA}$, что дает среднее число ближайших соседей в системе $\sim 9,1$ (для сравнения первое координационное число для гранцентрированной решетки макроскопического кристалла равно 12). Учитывая, что у наночастиц имеется относительно большое число атомов расположенных на поверхности, полученное значение для Z_1 является вполне адекватным для случая гранцентрированной решетки.

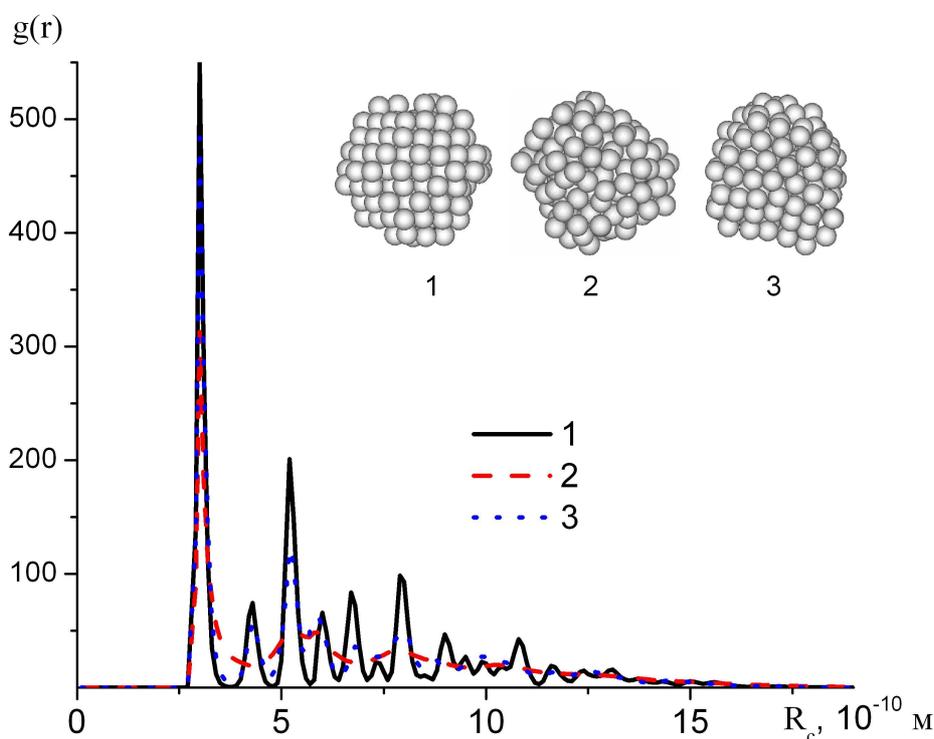


Рис. 4. Корреляционные радиальные функции для кластера золота, состоящего из 177 атомов (до плавления $T = 674 \text{ K}$ – кривая 1, после плавления $T = 1085 \text{ K}$ – кривая 2, после кристаллизации $T = 762 \text{ K}$ – кривая 3). Приведены также мгновенные конфигурации кластеров соответствующие данным температурам

После плавления (кривая 2 на рис. 4), в корреляционной функции сохраняется положение только первого пика. Остальные пики при этом расплываются и $g(r)$ демонстрирует поведение характерное для жидкого состояния, когда наблюдается серия быстро затухающих максимумов, что отвечает ближнему порядку. При этом радиус инерции кластера увеличивается, вследствие роста свободного объема, а первое координационное число уменьшается и составляет $\sim 8,3$. Переход системы в расплавленное состояние хорошо виден на мгновенном снимке 2 рис. 4.

После кристаллизации, в системе восстанавливается дальний порядок, что видно по совпадению первых семи пиков кривых 1 и 3. Это так же следует из оценки Z_1 , для которого получается значение $\sim 9,3$. Таким образом, можно заключить, что атомы снова упорядочиваются в узлах гранцентрированной решетки. При этом профиль $g(r)$ восстанавливается не полностью, т.к. после кристаллизации кластер приобретает иную форму, чем в исходном состоянии (см. мгновенные снимки системы 1 и 3 на рис. 4).

В заключении еще раз отметим, что исследование гистерезиса плавления и кристаллизации металлических наночастиц актуально как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Это обусловлено широкими перспективами их применения в различных областях нанотехнологий от медицины до энергетики. Поскольку оптимальное функционирование наномасштабных устройств, в первую очередь, определяется температурной стабильностью образующих их наноразмерных функциональных элементов, является важным уметь прогнозировать влияние размерных эффектов на их термодинамические характеристики.

Данная работа содержит количественные предсказания температур плавления и кристаллизации свободных наночастиц золота (т.е. частицах, не находящихся в той или иной конденсированной матрице), а так же макроскопическое значение для поверхностного натяжения. Моделирование структурных характеристик наночастиц было выполнено на основе метода Монте-Карло с использованием многочастичного потенциала Гупта.

Мы полагаем, что в наночастицах, расположенных на твердых подложках, а так же входящих в состав наноматериалов, могут наблюдаться закономерности как аналогичные рассчитанным в данной работе, так и специфические особенности фазовых переходов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-03-00243-а).

Библиографический список

1. *Cleri, F.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Phys. Rev. B.* – 1993. – V. 48. – N 1. – P. 22-33.
2. *Guevara, J.* Model potential based on tight-binding total-energy calculations for transition-metal systems / J. Guevara, A.M. Llois, M. Weissmann // *Phys. Rev. B.* – 1995. – V. 52. – N. 15. – P. 11509-11516.
3. *Chamati, H.* Second-moment interatomic potential for gold and its application to molecular-dynamics simulations / H. Chamati, N.I. Papanicolaou // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2004. – V. 16. – №. 46. – P. 8399-8407.
4. *Gupta, R.P.* Lattice relaxation at a metal surface // *Phys. Rev. B.* – 1981. – V. 23. – N. 12. – P. 6265-6270.
5. *Wilson, N.T.* A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy clusters / N.T. Wilson, R.L. Johnson // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – P. 2913-2922.
6. *Thomson, W.* On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of. Liquid / W. Thomson // *Phyl. Mag.* – 1871. – V. 42. – P. 448-452.
7. *Гусев, А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2005. – 412 с.
8. *Скрипов, В.П.* Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В.П. Скрипов, В.П. Коверда. – М.: Наука, 1984. – 230 с.
9. *Hanszen, K.-J.* Theoretische untersuchungen uber den schmelzpunkt kleiner kugelchen / K.-J. Hanszen // *Ztschr. Phys. Bd.* – 1960. – V. 157. – № 5. – P. 523-553.
10. *Wronski, C.R.M.* The size dependence of the melting point of small particles of tin / C.R.M. Wronski // *Brit. J. Appl. Phys.* – 1967. – V. 18. – № 12. – P. 1731-1737.
11. *Coombes, C.J.* The melting of small particles of lead and indium / C.J. Coombes // *J. Phys. F: Metal. Phys.* – 1972. – V. 2. – № 3. – P. 441-449.
12. *Самсонов, В.М.* Зависимость температуры плавления нанокристаллов от их размера / В.М. Самсонов, В.В. Дронников, О.А. Мальков // *ЖФХ.* – 2004. – Т. 78. – №7. – С. 1203-1207.
13. *Samsonov, V.M.* Thermodynamic model of crystallization and melting of small particles / V.M. Samsonov, O.A. Malkov // *CEJP.* – 2004. – V. 2. – №1. – P. 90-103.
14. *Валов, П.М.* Размерные эффекты в энергии экситонов и фазовых переходах первого рода в нанокристаллах CuCl в стекле / П.М. Валов, В.И. Лейман // *ФТТ.* – 1999. – Т. 41. – №2. – С. 310-318.
15. *Sondergard, E.* Measurement of the wetting angle of nanoparticles using surface melting / E. Sondergard et al. // *Surface Science.* – 1997. – V. 388. – Issue 1-3. – P. L1115- L1120.
16. *Сдобняков, Н.Ю.* Исследование размерной зависимости поверхностного натяжения твердых наночастиц на основе термодинамической теории возмущений / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов // *Известия ВУЗов: Химия и химическая технология.* – 2003. – Т.46. – Вып. 5. – С. 90-94.
17. *Wang, Y.* Melting and equilibrium shape of icosahedral gold nanoparticles. / Y. Wang, S. Teitel, C. Dellago // *Chem. Phys. Lett.* – 2004. – V. 394. – №. 4-6. – P. 257-261.
18. *Жеренкова, Л.В.* Моделирование процесса металлизации фрагмента молекулы дезорибонуклеиновой кислоты наночастицами золота. / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // *Коллоидный журнал.* – 2007. – Т. 69. – № 6. – С. 753-765.
19. *Metropolis, N.* Equation of State Calculations by Fast Computing Machines / N. Metropolis et al. // *J. Chem. Phys.* – 1953. – V. 21. – № 16. – P. 1087.

20. Yu, X. Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // Phys. Rev. B. – 1995. – V. 52. – N 3. – P. 2102-2106.
21. Buffat, Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J.-P. Borel // Phys. Rev. A. – 1976. – V. 13. – N. 6. – P. 2287-2298.
22. Nam, H.-S. Formation of an Icosahedral Structure during the Freezing of Gold Nanoclusters: Surface-Induced Mechanism / H.-S. Nam et al. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V. 89. – № 27. – P. 275502-1-275502-4.
23. Самсонов, В.М. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов и др. // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – №3. – С. 530-536.
24. Kofman, R. Melting of clusters approaching 0D / R. Kofman et al. // Eur. Phys. J. D. – 1999. – V. 9. – P. 441-444.

УДК 544.344.015.2:532.64+544.344.015.22

**МАЛЫЕ КАПЛИ ПРИ НУКЛЕАЦИИ
НА ЧАСТИЧНО СМАЧИВАЕМОЙ ПОДЛОЖКЕ:
ЛИНЕЙНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И АДСОРБЦИЯ**

Д. В. Татьянаенко, А. К. Щекин

*Кафедра статистической физики, физический факультет
Санкт-Петербургского государственного университета,
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., д. 1,
dtat@mail.ru*

Свойства малой сидячей капли, образующейся при нуклеации пересыщенного пара на частично смачиваемой твердой подложке, рассмотрены в рамках модели термодинамического потенциала системы как функционала профиля неравномерной по толщине жидкой пленки при локальном учете расклинивающего давления. Результаты сравниваются с выводами, полученными на основе рассмотрения обобщенного уравнения Юнга. Показано, что для согласования этих результатов необходимо учитывать не только линейное натяжение, но и его зависимость от размера капли, а также эффект адсорбции конденсата на поверхности подложки.

Введение

Конденсация пересыщенных паров на частично смачиваемых поверхностях широко встречается в природе и технических приложениях. «Запотевание» стекла вследствие образования конденсата является характерным примером, с которым мы сталкиваемся в быту. Твердые частицы, инициирующие образование атмосферных аэрозолей, также нередко лишь частично смачиваются водой. Конденсация пара на таких частицах происходит через зарождение и рост сидячих капель, образующих краевой угол с поверхностью частицы (см. рис. 1).