УДК 536.4.032.2:546.9

# ИЗУЧЕНИЕ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОКЛАСТЕРОВ ПЛАТИНЫ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

С.А. Васильев, А.А. Романов
*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*
*170002, Россия, Тверь, Садовый переулок, 35*
*vsa812@yandex.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.121

**Аннотация:** На основе результатов молекулярно-динамического моделирования, полученных с использованием двух различных программ и различных потенциалов межатомного взаимодействия, находились температуры плавления и кристаллизации нанокластеров платины. Полученные размерные зависимости сравниваются с молекулярно-динамическими данными других авторов и результатами расчетов температуры плавления наночастиц по формуле Томсона.

*Ключевые слова: нанокластеры платины, молекулярная динамика, потенциал сильной связи, метод погруженного атома, температура плавления, температура кристаллизации.*

## 1. Введение

С развитием науки и техники возникла необходимость использования устройств с размерами, отвечающим атомным масштабам. При этом с прикладной точки зрения необходимость изучения наночастиц и наноструктурированных материалов обусловливается тем, что развитие современных наукоемких технологий, в том числе нанотехнологии, на чисто эмпирическом уровне невозможно, т.е. необходимо создание соответствующей научной базы на основе результатов теоретических и экспериментальных исследований, а также результатов компьютерных экспериментов. С фундаментальной точки зрения изучение специфических особенностей наночастиц и наносистем (по сравнению с объемными фазами и обычными материалами) актуально в связи с тем, что их свойства могут существенно отличаться от характеристик соответствующих объемных фаз. Однако имеется целый ряд размерных эффектов, которые остаются в полной мере не исследованными до сих пор. Более того, нет даже полной ясности по поводу правомерности применения к наночастицам таких базовых понятий физики, как термодинамическая фаза, температура и фазовый переход.

Особое место среди наночастиц занимают металлические нанокластеры и иные металлические наноструктуры, а также материалы на их основе. Как было показано в наших работах [1, 2], а также в работах других авторов, в наночастицах происходят структурные превращения, которые можно интерпретировать как фазовые переходы первого рода, включая плавление и кристаллизацию.

Для наночастиц характерно уменьшение температуры плавления $T_m$ с уменьшением размера частицы. Формула Томсона

$$\lambda_m \frac{T_m^{(\infty)} - T_m}{T_m^{(\infty)}} = \frac{2\gamma_{sl}}{R} v_s \qquad (1)$$

предсказывает линейную зависимость температуры плавления от обратного радиуса. Можно также выбрать в качестве аргумента $N^{-1/3}$ ($N$ – число атомов, содержащихся в частице), поскольку $N^{-1/3} \sim R^{-1}$. В формуле (1) $T_m^{(\infty)}$ – макроскопическая температура плавления, $R$ – радиус частицы, $\lambda_m$ – табличное значение теплоты плавления, $\gamma_{sl}$ – межфазное натяжение на границе между кристаллом и собственным расплавом, $v_s$ – удельный объем твердой фазы.

Основному применению нанокластеров платины отвечает их использование в качестве катализаторов. При этом высокая стоимость материала требует уменьшения его массовой доли в конечном продукте. Так, согласно [3] использование платины как катализатора топливного элемента, т.е. как основы каталитического конвертера для выхлопной системы бензинового двигателя, поставило на повестку дня поиск путей снижения требуемого для максимальной эффективности процесса количества платины и, таким образом, стимулировало разработку методов синтеза наноразмерных катализаторов. Наряду со снижением количества стандартного, но дорогостоящего платинового катализатора, применяется подход, основывающийся на покрытии нанокластера другого металла пленкой из чистой платины. При этом достигается увеличение каталитической активности на единицу веса платины путем увеличения отношения поверхности к объему, поскольку при гетерогенном катализе активна только небольшая окрестность поверхности.

В работе [4] отмечается еще одно интересное применение каталитических свойств нанокластеров платины. Автор модифицировал пленки аморфного алмазоподобного гидрогенизированного углерода нанокластерами платины, что привело плазменному резонансному поглощению в области 496 нм, обусловленному возбуждением электромагнитной волной поверхностных плазмонов в нанокластерах металла.

Платина относится к наиболее тугоплавким металлам. Следовательно, в обычных условиях вероятность перехода наночастиц платины в жидкое состояние не является высокой. Вместе с тем, имеются корреляции между температурой плавления и каталитической активностью. Кроме того, вследствие высокой температуры плавления экспериментально ее размерная зависимость для частиц платины очевидно, не исследовалась. Соответственно, целью данной работы

являлось молекулярно-динамические (МД) исследование размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации нанокластеров платины.

## 2. Метод исследования

В данной работе для моделирования использовались две программы. В частности, нами была использована открытая компьютерная программа LAMMPS. Многочастичные потенциалы, описывающие взаимодействия атомов $Pt-Pt$, представлены в работе [5]. Вторая программа для компьютерного моделирования была разработана А.Г. Бембелем [6], и основывается на применении потенциала сильной связи [7].

При МД моделировании наночастиц мы находим температурную зависимость потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии $u$. Классическая петля гистерезиса плавления-кристаллизации для наночастицы, отвечающая частицам золота, представлена на рис. 1. Скачки на кривых 1 и 2 соответствуют плавлению и кристаллизации. Температуры, при которых происходят данные скачки интерпретируются как температуры плавления $T_m$ и кристаллизации $T_c$.

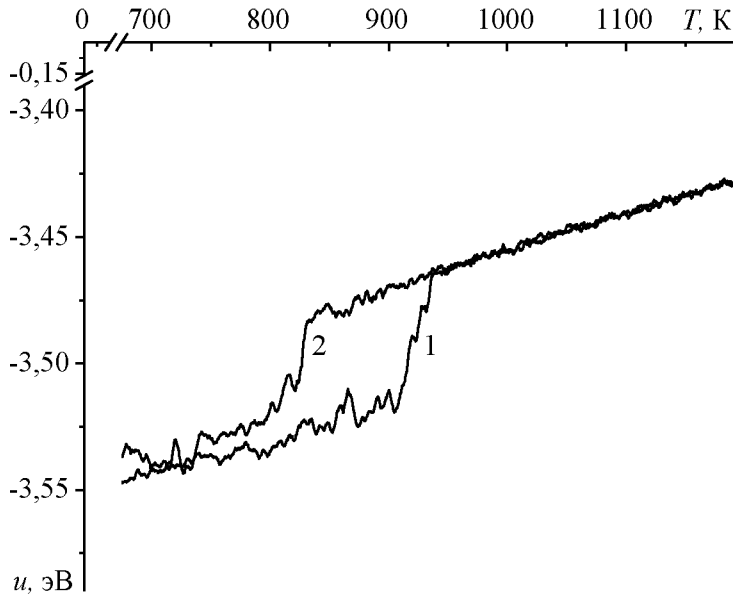


Рис. 1. Гистерезис плавления-кристаллизации для наночастицы золота, содержащей 1000 атомов. Кривая 1 отвечает нагреву, кривая 2 – охлаждению.

Для нанокластеров платины петля гистерезиса имеет более сложную форму (см. рис. 2). На ней отсутствуют четко выраженные скачки, однозначно определяющие температуры плавления и кристаллизации. Однако резкое изменение температурной зависимости потенциальной части внутренней энергии все же наблюдается. В соответствии с подходом,

предложенным в [6], в данной работе используются понятия температур начала и завершения фазовых переходов, представленных на рис. 2. Сама температура фазового перехода определяется как среднее арифметическое указанных значений.

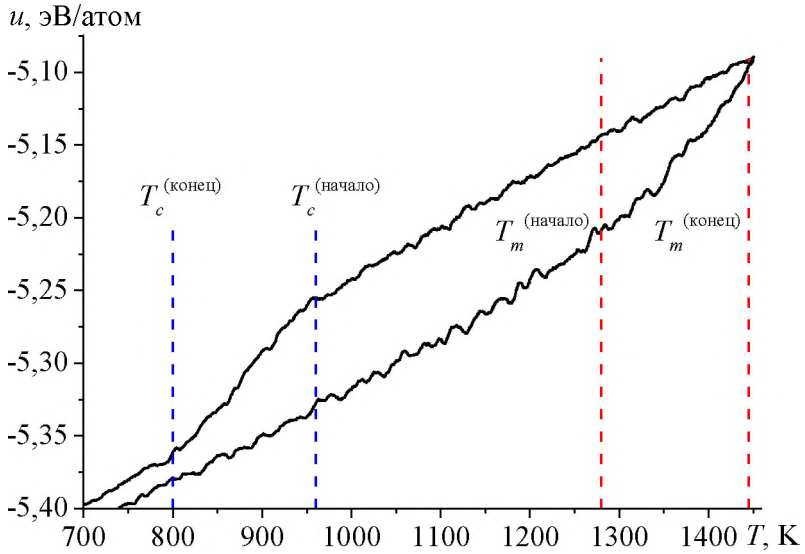


Рис. 2. Определение температур начала и завершения фазовых переходов на примере петли гистерезиса для наночастицы $Pt$, содержащей 2000 атомов ($T_m$ - температура плавления, $T_c$ - температура кристаллизации).

## 3. Результаты моделирования и их обсуждение

На рис. 3 представлены размерные зависимости температур плавления и кристаллизации для исследуемых объектов, полученные с применением программы LAMMPS и программы [6]. Как видно из рис. 3, результаты для $T_m\left(N^{-1/3}\right)$ отвечают линейной зависимости, что согласуется с имеющимся теоретическим представлениями. С увеличением размера частиц различие между температурами плавления и кристаллизации возрастает, т.е. увеличивается ширина петли гистерезиса. Экстраполяция полученных данных на объемную фазу дает значения температуры плавления для программы $T_{m(calc)}^{(\infty)} = 1824$ К (программа LAMMPS), а $T_{m(calc)}^{(\infty)} = 2046$ К (программа [6]), хорошо согласующиеся с экспериментальным значениям $T_m^{(\infty)} = 2045$ К [8].

Отмеченные линейные зависимости $T_m$ и $T_c$, полученные с помощью программы [6], пересекаются при $N \approx 150$ атомов, а результаты полученные с помощью программы LAMMPS – при $N \approx 250$, что также представляется весьма резонным. Значениям $N$, в интервале $150-250$ соответствует структура, состоящая из центрального атома, окруженного тремя-четырьмя атомными слоями, т.е. икосаэдрическая структура.

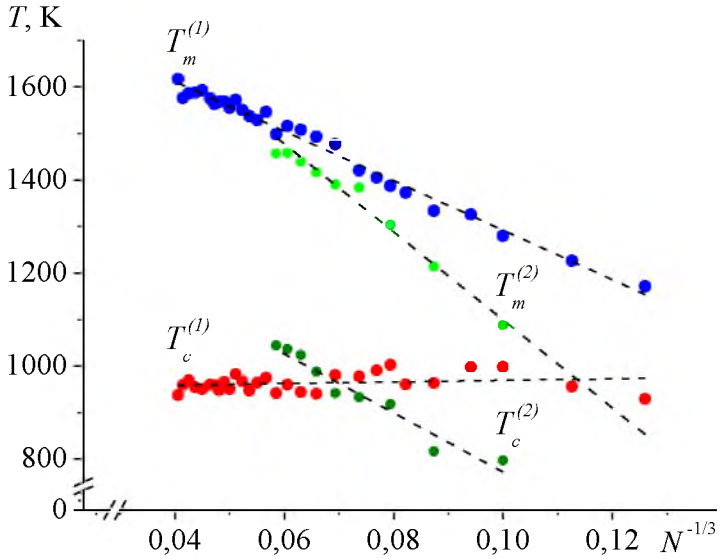


Рис. 3. Размерные зависимости температур плавления $T_m^{(1)}$ и кристаллизации $T_c^{(1)}$ наночастиц платины с помощью программы LAMMPS и размерные зависимость температур плавления $T_m^{(2)}$ и кристаллизации $T_c^{(2)}$, найденные с помощью программы [6].

Несмотря на большой интерес к наночастицам платины, процессы их плавления и кристаллизации мало изучены. Можно отметить лишь работы И.С. Замулина и др., где проводился поиск температур плавления и кристаллизации методом МД. Однако полученные ими результаты дают заниженные значения температуры плавления объемной фазы *Pt* (см. рис. 4). В своих работах И.С. Замулин и др. [9] использовали тот же потенциал сильной связи [7], но другую программу.

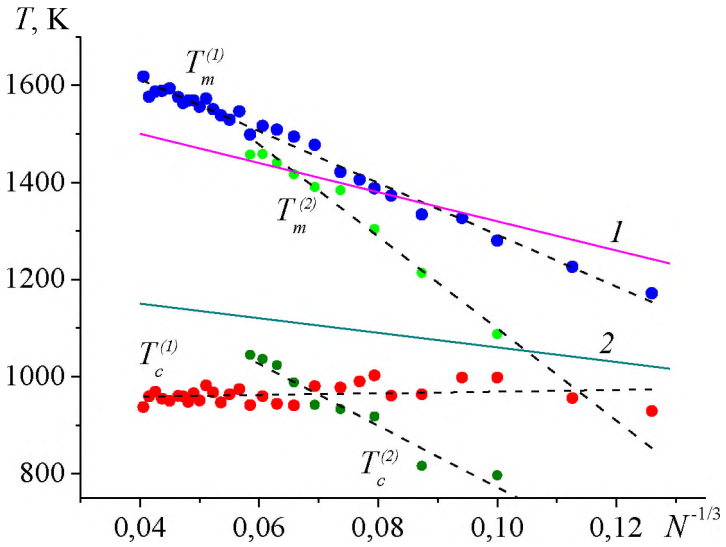


Рис. 4. Размерная зависимость температуры плавления $T_m$ (прямая 1) и температуры кристаллизации $T_c$ (прямая 2) наночастиц платины по данным И.С. Замулина и др. в сравнении с результатами данной работы.

Формула Томсона (1) предсказывает достаточно простой вид и линейную зависимость температуры плавления наночастицы от ее обратного радиуса.

На рис. 5 прямая 1 отвечает экспериментальному значению $\gamma_{sl}$ [10]. Как видно из рис. 5 результаты, полученные с помощью программы LAMMPS и формулы Томсона, практически совпадают при малых размерах частиц. Но с увеличением размера частиц расхождения увеличиваются. Вместе с тем, результаты, полученные с помощью программы [6] и формулы Томсона, характеризуется почти одинаковым наклоном зависимостей $T_m\left(N^{-1/3}\right)$.

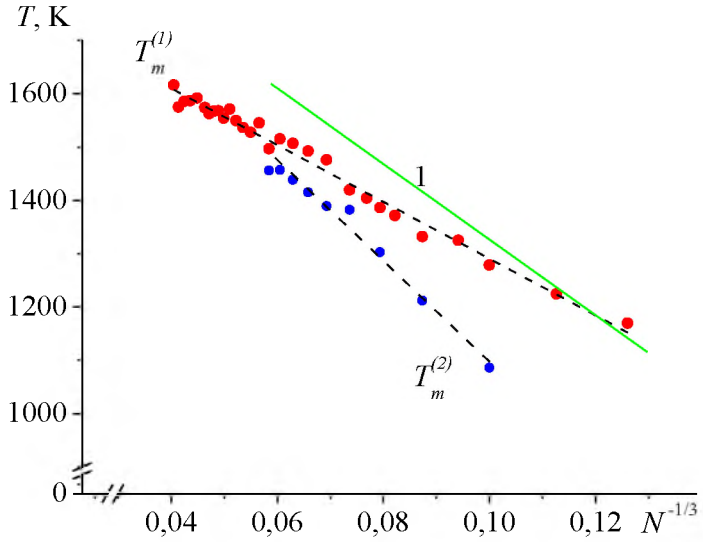


Рис. 5. Размерная зависимость температуры плавления $T_m^{(1)}$ (LAMMPS), $T_m^{(2)}$ (программа [6]); прямая 1 – расчеты по формуле Томсона.

## 4. Заключение

Таким образом, наши результаты по размерной зависимости температуры плавления, полученные с использованием независимо разработанных компьютерных программ и различных потенциалов межатомного взаимодействия, удовлетворительно согласуются друг с другом и с расчетами по формуле Томсона. Кроме того, имеет место хорошее согласие значений $T_m^{(\infty)}$ с табличным значением температуры плавления $Pt$. Все это свидетельствует о достоверности полученных нами размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации.

*Авторы выражают благодарность профессору В.М. Самсонову за дискуссию. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.5506.2017/БЧ).*

## Библиографический список:

1. **Самсонов, В.М.** О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, Ю.А. Рыжков // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 103. – Вып. 2. – С. 100-105.
2. **Самсонов, В.М.** Сравнительное молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации нанокластеров никеля и золота / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, О.В. Шакуло, С.А. Васильев // Кристаллография. – 2014. – Т. 59. – № 4. – С. 641-647.
3. **Звонарева, Т.К.** Нанокластеры платины, инкапсулированные в аморфный углерод / Т.К. Звонарева, А.А. Ситникова, Г.С. Фролова, В.И. Иванов-Омский // Физика и техника полупроводников. − 2008. − Т. 42. – Вып. 3. − С. 331-335.
4. **Манабаев, Н.К.** Электронные свойства углеродных пленок, модифицированных нанокластерами металла: диссертация на соискание ученой степени доктора философии (Ph.D.) в области физики: 6D060400 / Манабаев Нурлан Касенович. – Алматы: Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 2013. – 101 с.
5. **Adams, J.B** Self-diffusion and impurity diffusion of FCC metals using the 5 – frequency model and the embedded atom method / J.B Adams, S.M. Foiles, W.G. Wolfer // Journal of Materials Research. − 1989. − V. 4. − I. 1. − P. 102-112.
6. **Бембель, А.Г.** Молекулярно-динамическое моделирование структурных и фазовых превращений в свободных нанокластерах и наночастицах на поверхности твердого тела: дисс. … кан. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 2.03.2012 / Бембель Алексей Глебович. – Тверь: ТвГУ, 2012. – 173 с.
7. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. − 1993. − V. 48. – I. 1. − P. 22-33.
8. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
9. **Замулин, И.С.** Расчет некоторых физических свойств нанокластеров *Pt* и *Pd* при процессах плавления / И.С. Замулин, С.Л. Гафнер // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. − 2012. – Т. 9. − № 3. − С. 265-273.
10. **Шебзухова, М.А.** Межфазное натяжение кристаллической наночастицы в жидкой материнской фазе в однокомпонентной металлической системе / М.А. Шебзухова, З.А. Шебзухов, А.А. Шебзухов. // Физика твердого тела. − 2012. − Т. 54. − Вып. 1. − С. 173-181.