

Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS  
OF THE STUDY OF CLUSTERS,  
NANOSTRUCTURES AND  
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY  
IZUČENIÂ KLASTEROV,  
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**<https://www.physchemaspects.ru>**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

*Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*

*Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov*

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственной  
университет, 2019

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

С.А. Васильев, А.А. Романов, Н.В. Востров, В.Л. Скопич, К.Г. Савина  
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»  
170100, Россия, Тверь, ул. Желябова, 33  
vsa812@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.436

**Аннотация:** На основе результатов молекулярно-динамического моделирования, полученных с использованием потенциала сильной связи, находились теплоты плавления, кристаллизации, а также сублимации и испарения нанокластеров платины и палладия. Полученные размерные зависимости имеют линейный характер при выборе обратного радиуса в качестве аргумента, что позволяет экстраполировать зависимости на соответствующие объемные фазы и сравнить их с табличным значением.

*Ключевые слова:* нанокластеры платины, нанокластеры палладия, молекулярная динамика; потенциал сильной связи, теплота плавления, теплота кристаллизации, теплота сублимации, теплота испарения.

### 1. Введение

Как уже отмечалось нами ранее в [1], металлические наночастицы при нагреве и охлаждении претерпевают фазовые переходы, которые можно интерпретировать как плавление и кристаллизацию. При этом термодинамические параметры таких переходов, например температуры плавления и кристаллизации, зависят от размера частицы. Так, в работе [2] было показано, что упомянутые выше термодинамические величины для нанокластеров платины и палладия линейно зависят от обратного радиуса частицы  $R^{-1}$ , что, в свою очередь согласуется с формулой Томсона или ее аналогами [3-5] и молекулярно-динамическими (МД) данными других авторов [6-10].

В данной работе с использованием молекулярной динамики и потенциала сильной связи исследованы размерные зависимости теплот плавления, кристаллизации, а также сублимации и испарения нанокластеров платины и палладия. Соответственно, эту статью можно рассматривать как развитие проведенных нами ранее исследований [2].

### 2. Метод исследования

Для МД исследования процессов плавления и кристаллизации в нанокластерах платины и палладия мы воспользовались программой для компьютерного моделирования, разработанной А.Г. Бембелем [11] и основывающейся на применении потенциала сильной связи [12].

Результатом МД экспериментов являются петли гистерезиса плавления-кристаллизации, одна из которых представлена на рис. 1.

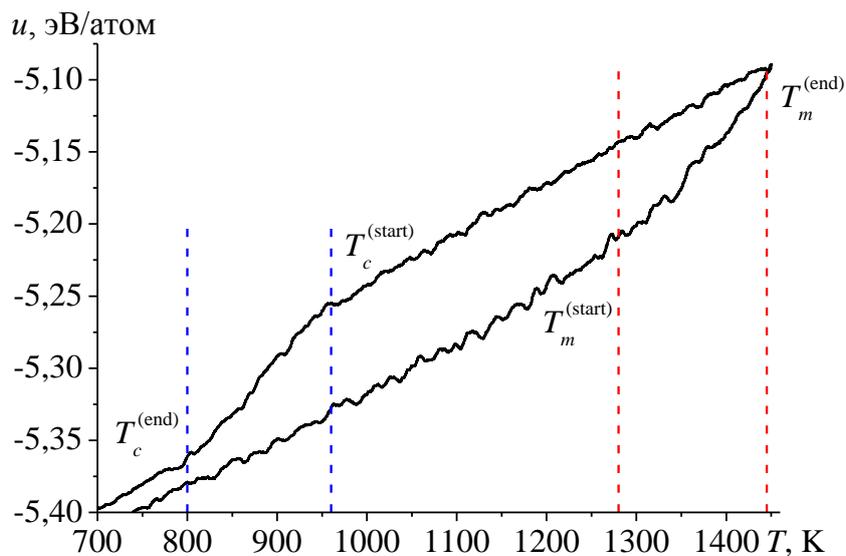


Рис. 1. К нахождению температур начала и завершения фазовых переходов на примере петли гистерезиса для наночастицы Pt, содержащей 2000 атомов ( $T_m$  - температура плавления,  $T_c$  - температура кристаллизации,  $u$  – потенциальная часть удельной внутренней энергии).

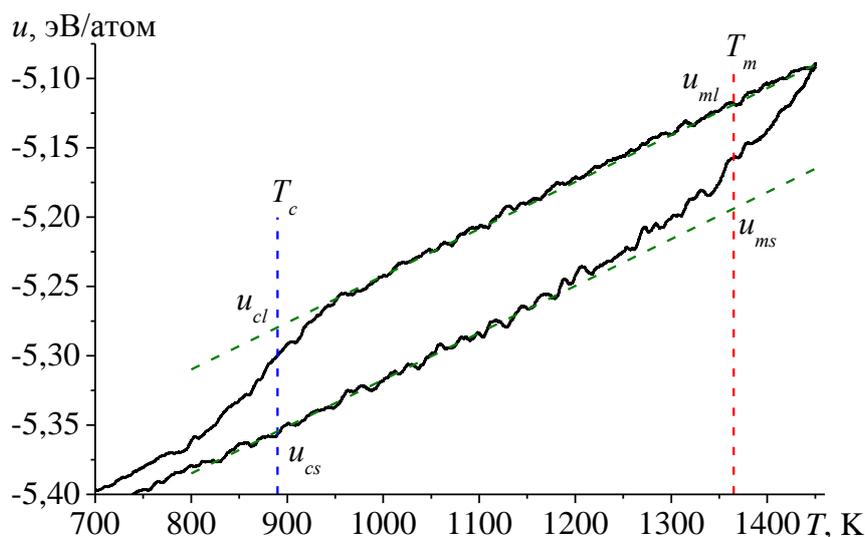


Рис. 2. Определение теплот фазовых переходов на примере петли гистерезиса для наночастицы Pt, содержащей 2000 атомов ( $T$  – температура, индексы  $m$  и  $c$  отвечают плавлению и кристаллизации, индексы  $l$  и  $s$  – жидкой и твердой фазе, соответственно).

В отличие от петель гистерезиса большинства металлов, в случае платины и палладия на ней нет четко выраженных скачков, однозначно определяющих температуры плавления и кристаллизации, однако резкое изменение температурной зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии все же наблюдается. В соответствии с подходом, предложенным в [2], в данной работе используются понятия температур

начала и завершения фазовых переходов, представленных на рис. 1. Сама температура фазового перехода определяется как среднее арифметическое полученных значений. После нахождения температур фазовых переходов, можно определить соответствующие им теплоты. Для этого прямые нагрева и охлаждения наночастиц были продолжены вплоть до указанных температур и оценены потенциальные энергии при этой температуре для твердой и жидкой фаз. Пример этого подхода представлен на рис. 2. После определения удельной потенциальной энергии для жидкой фазы  $u_l$  и для твердой фазы  $u_s$  мы находим сами теплоты. Так, теплота плавления  $H_m = u_{ml} - u_{ms}$ , а теплота кристаллизации равна  $H_c = u_{cl} - u_{cs}$ . Также мы можем оценить теплоты испарения  $H_{ev}$  и сублимации  $H_{sub}$ , которые равны  $u_{ml}$  и  $u_{ms}$ , взятым с противоположным знаком (индексы  $m$  и  $c$  отвечают плавлению и кристаллизации, соответственно).

### 3. Результаты моделирования и их обсуждение

Для удобства графического представления данных мы будем использовать приведенные теплоты плавления  $H_m^* = H_m / H_m^{(\infty)}$  и кристаллизации  $H_c^* = H_c / H_m^{(\infty)}$ , где  $H_m^{(\infty)}$  – теплота плавления соответствующей объемной фазы, значение которой взято из справочника [13]. На рис. 3 представлены зависимости  $H_m^*$  и  $H_c^*$  от числа атомов  $N$  в степени  $-1/3$  (как было показано в [1] данное значение прямо пропорционально обратному радиусу частицы  $R^{-1}$ ). Хорошо видно, что эти зависимости имеют линейный характер, что позволяет нам экстраполировать их на объемную фазу, т.е.  $R \rightarrow \infty$  ( $N^{-1/3} \rightarrow 0$ ). Для теплоты плавления платины в этом случае мы получим значение 0,98, а для палладия – 0,92, что свидетельствует о хорошем согласии полученных нами результатов с экспериментальными данными. Для теплот кристаллизации платины и палладия значения занижены: 0,87 и 0,79, соответственно. Очевидно, при некотором большом характерном размере должно произойти слияние кривых нагрева и охлаждения, т.е. как температуры, так и теплоты плавления и кристаллизации должны быть одинаковыми, но на данный момент подобные размеры частиц недоступны для МД экспериментов. Размерные зависимости приведенных теплот испарения  $H_{ev}^* = H_{ev} / H_{ev}^{(\infty)}$  и сублимации  $H_{sub}^* = H_{sub} / H_{sub}^{(\infty)}$  ( $H_{ev}^{(\infty)}$  и  $H_{sub}^{(\infty)}$  – теплоты испарения и сублимации соответствующих объемных фаз), представленные на рис. 4, демонстрируют иное поведение – в рассматриваемом диапазоне размеров они сохраняют свое значение, очень близкое к единице, т.е.  $H_{ev} \approx H_{ev}^{(\infty)}$  и  $H_{sub} \approx H_{sub}^{(\infty)}$ . Это позволяет сделать вывод о том, что значения теплот сублимации и испарения не зависят от размера.

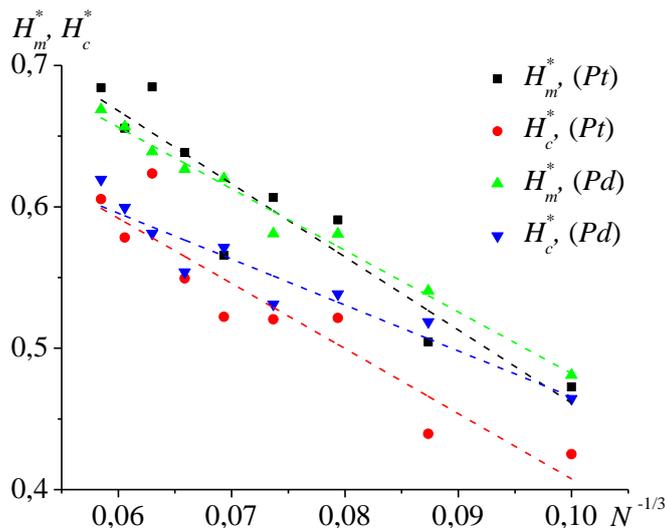


Рис. 3. Размерные зависимости  $H_m^*$  и  $H_c^*$  для наночастиц платины и палладия.

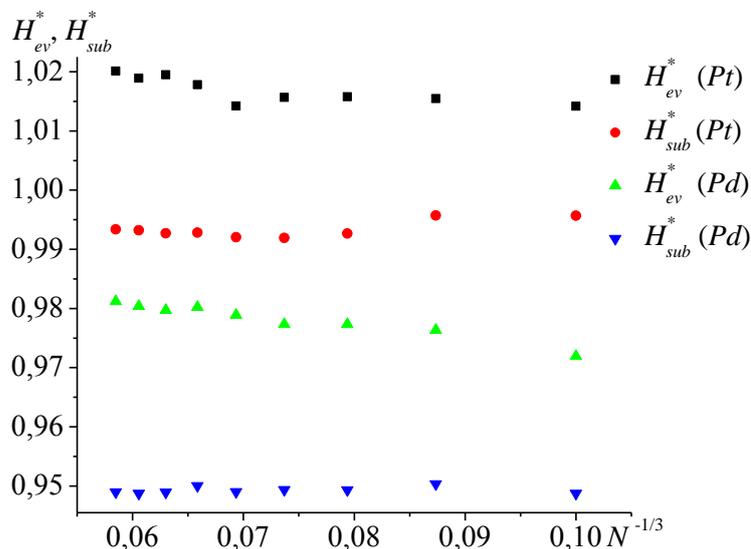


Рис. 4. Размерные зависимости  $H_{ev}^*$  и  $H_{sub}^*$  для наночастиц платины и палладия.

#### 4. Заключение

Результаты наших МД экспериментов свидетельствуют о линейной зависимости от обратного радиуса теплот плавления и кристаллизации наночастиц платины и палладия. В то же время, теплоты сублимации и испарения не демонстрируют какой-либо зависимости от размера частиц. Экстраполяция размерных зависимостей теплот плавления на объемную фазу дает значения, близкие к табличным. Теплоты кристаллизации на исследуемом участке стремятся к более низким значениям, но, очевидно, при некотором большом характерном размере частиц линейная размерная зависимость теплот кристаллизации должна испытать скачок и слиться с зависимостью для теплоты плавления. К сожалению, современная техника не позволяет приблизиться к этому размеру в рамках МД экспериментов.

### Библиографический список:

1. **Самсонов, В.М.** О размерной зависимости теплоты плавления металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, С.А. Васильев, Д.Н. Соколов // Известия РАН. Серия физическая. – 2016. – Т. 80. – № 5. – С. 547-550.
2. **Васильев, С.А.** Изучение размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации нанокластеров платины методом молекулярной динамики / С.А. Васильев, А.А. Романов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 121-127.
3. **Самсонов, В.М.** Термодинамический подход к проблеме размерной зависимости температуры плавления тонких пленок / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель, Д.Н. Соколов, Н.В. Новожилов // Известия РАН. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 960-963.
4. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Т.Ю. Зыков, А.С. Антонов // Расплавы. – 2012. – №5. – С. 88-94.
5. **Guisbiers, G.** Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles / G. . Guisbiers, G. Abudukelimu, D. Hourlier // Nanoscale Research Letters. – 2011. – V. 6. – Art. № 396. – 5 p.
6. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.
7. **Сдобняков, Н.Ю.** Расчет размерных зависимостей теплот плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, А.Н. Базулев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2014. – Вып. 6. – С. 342-348.
8. **Сдобняков, Н.Ю.** Расчет размерных зависимостей теплоты плавления наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, А.Ю. Колосов, Н.В. Новожилов, Д.Н. Соколов, Д.А. Кульпин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 337-344.
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. **Замулин, И.С.** Анализ возможного использования нанокластеров *Pt*, *Pd* и их сплавов для записи информации / И.С. Замулин, Л.В. Редель // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2016. – Вып. 8. – С. 128-134.
11. **Свидетельство № 2013610101 Российская Федерация.** Компьютерная программа для молекулярно-динамического моделирования нанокластеров: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, М.Ю. Пушкарь; заявитель и правообладатель заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный университет». – № 2013610101; заявл. 08.11.2012; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 09.01.2013. – 1 с.
12. **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.

13. Физические величины. Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.

### References:

1. **Samsonov, V.M.** On the size dependence of the heats of melting of metal nanoclusters / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, S.A. Vasilyev, D.N. Sokolov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2016. – V. 80. – №. 5. – P. 494-496.
2. **Vasil'ev, S.A.** Izuchenie razmernykh zavisimostej temperatur plavleniya i kristallizacii nanoklasterov platiny metodom molekulyarnoj dinamiki / S.A. Vasil'ev, A.A. Romanov // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2017. – I. 9. – P. 121-127.
3. **Samsonov, V.M.** Thermodynamic approach to the size dependence of the melting temperatures of films / V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.G. Bembel, D.N. Sokolov, N.V. Novozhilov // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. – 2014. – V. 78. – No. 8. – P. 733-736.
4. **Sdobnyakov, N.Yu.** Relation between the size dependences of the melting and crystallization temperatures of metallic nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov, A.N. Bazulev, V.M. Samsonov, T.Yu. Zykov, A.S. Antonov // Russian Metallurgy (Metally). – 2013. – V. 2013. – I. 2. – P. 100-105.
5. **Guisbiers, G.** Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles / G. . Guisbiers, G. Abudukelimu, D. Hourlier // Nanoscale Research Letters. – 2011. – V. 6. – Art. № 396. – 5 p.
6. **Sdobnyakov, N.Yu.** The study of thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer modeling: monograph / N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov. – Tver': Tverckoj gosudarstvennyj universitet, 2018. – 176 p. (In Russian).
7. **Sdobnyakov, N.Yu.** Calculation of the size dependences of the heats of fusion and crystallization of metal nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov, V.S. Myasnichenko, A.N. Bazulev // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2014. – I. 6. – P. 342-348. (In Russian).
8. **Sdobnyakov, N.Yu.** Calculation of the size dependences of the heat of fusion of metal nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, P.V. Komarov, A.Yu. Kolosov, N.V. Novozhilov, D.N. Sokolov, D.A. Kul'pin // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy. – 2013. – V. 15. – № 3. – P. 337-344. (In Russian).
9. **Zamulin, I.S.** Calculation of some physical properties of nanoclusters *Pt* and *Pd* during melting processes / I.S. Zamulin, S.L. Gafner // Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya. – 2012. – V. 9. – № 3. – P. 265-273. (In Russian).
10. **Zamulin, I.S.** Analysis of the possible use of nanoclusters of *Pt*, *Pd* and their alloys for recording information / I.S. Zamulin, L.V. Redel' // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2016. – I. 8. – P. 128-134. (In Russian).
11. **Certificate № 2013610101 Russian Federation.** Computer program for molecular dynamics simulation of nanoclusters: certificate of state registration of a computer program / V.M. Samsonov, A.G. Bembel', M.Yu. Pushkar'; zayavitel' i pravoobladatel' zayavitel' i pravoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniya «Tverskoj gosudarstvennyj universitet». – № 2013610101; zayavl. 08.11.2012; zaregistrirovano v reestre programm dlya EVM 09.01.2013.

– 1 p. (In Russian).

12. 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.

13. Handbook of physical quantities / ed. by I.S. Grigorev, E.Z. Meilikhov. – Boca Raton: CRC Press LLC, 1997. – 1548 p.

*Original paper*

**MOLECULAR DYNAMICS STUDY OF SIZE DEPENDENCES OF MELTING AND CRYSTALLIZATION HEATS OF PLATINUM AND PALLADIUM NANOCLUSTERS**

S.A. Vasilyev, A.A. Romanov, N.V. Vostrov, V.L. Skopich, K.G. Savina

*Tver State University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.436

**Abstract:** On the basis of the molecular dynamics results obtained by using the tight binding potential, the heats of melting, crystallization, and also the sublimation and evaporation heats of platinum and palladium nanoclusters were found. The obtained size dependences are linear if the inverse radius is chosen as an argument, which allows extrapolating the dependencies to the corresponding bulk phases and comparing with the tabulated values.

**Keywords:** *platinum nanoclusters, palladium nanoclusters, molecular dynamics; tight binding potential, heat of melting, heat of crystallization, heat of sublimation, heat of evaporation.*

*Васильев Сергей Александрович – младший научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Романов Александр Андреевич – аспирант кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Востров Никита Владимирович – аспирант кафедры физики конденсированного состояния ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Скопич Виктор Леонидович – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Савина Ксения Геннадьевна – студентка 3 курса физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Sergey A. Vasilyev – Junior Researcher of Management of Scientific Research, Tver State University*

*Aleksandr A. Romanov – postgraduate student of the General Physics Department, Tver State University*

*Nikita V. Vostrov – postgraduate student of the Condensed Matter Physics Department, Tver State University*

*Viktor L. Skopich – Ph. D., Docent of the General Physics Department, Tver State University*

*Ksenia G. Savina – 3<sup>rd</sup> year student, Physico-technical Faculty, Tver State University*

Поступила в редакцию/received: 15.09.2019; после рецензирования/reviced: 28.10.2019; принята/accepted 05.11.2019.