

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОЕМОСТИ КЛАСТЕРОВ НИКЕЛЯ И МЕДИ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ: ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ И РАЗМЕРА

*С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер**

*Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова
655017, Абакан, Россия*

Поступила в редакцию 8 апреля 2011 г.

Методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи исследована теплоемкость идеальных ГЦК-кластеров Cu и Ni с диаметром от 2 до 6 нм в температурном интервале 200–800 К. Проведенный анализ показал соответствие с экспериментальными результатами при температурах 200–300 К. Полученные данные также свидетельствуют о ряде закономерностей, находящихся в согласии с аналитическими расчетами. По результатам компьютерного моделирования был сделан вывод, что в случае единичных свободных кластеров теплоемкость может превышать теплоемкость объемного материала, причем данное различие уменьшается с ростом наночастицы пропорционально сокращению доли поверхностных атомов. Было отмечено, что при $T = 200$ К превышение теплоемкости идеального нанокластера меди с $D = 6$ нм составило 10 %, а никеля 13 %. Следовательно, отмеченные в некоторых реальных экспериментах большие величины теплоемкости наноструктур меди и никеля не могут быть связаны с характеристиками свободных кластеров. Было высказано предположение, что такие свойства наноматериала зависят от степени агломерации составляющих его частиц, т.е. сильное воздействие могут оказывать поверхности и межфазные границы соединенных между собой нанокластеров. Для проверки выдвинутой гипотезы были взяты кластеры никеля и меди различного размера (4000–7200 атомов), полученные при моделировании процесса конденсации из газовой фазы. В случае высоких температур не удалось адекватно оценить роль межфазных границ при расчете теплоемкости наночастиц. Причиной явилась массовая диффузия атомов Ni или Cu с целью придания синтезированным кластерам энергетически более выгодной формы и структуры. При низких температурах теплоемкость таких кластеров превысила теплоемкость кластеров с идеальной формой и структурой на величину от 3.2 % до 10.6 %. Был сделан вывод, что производимые в реальных экспериментах кластеры Ni и Cu из-за неидеальности своей внешней формы и внутреннего строения не могут быть применены в устройствах, использующих тепловую энергию таких кластеров, без предварительного этапа оптимизации.

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение отдельных наночастиц и наноструктурного состояния в целом в настоящее время является одной из наиболее интенсивно развивающихся областей исследований в физике, химии и технике. Большой научный и практический интерес к таким исследованиям обусловлен теми уникальными свойствами наночастиц, которые уже находят или будут находить в ближайшем будущем самое широкое применение для изготовления миниатюрных электронных устройств, получения новых материалов и обработки поверхности. Кроме этого, металлические и ком-

позитные кластеры и наночастицы начинают привлекать все более возрастающее внимание в связи с их использованием в качестве объектов для поиска новых высокотемпературных сверхпроводников [1]. Однако целенаправленное применение кластеров и наночастиц в различных областях нанотехнологий возможно только на основе точного определения их физических, химических и термодинамических особенностей поведения.

Для тепловых, так же как и для других физических свойств, характерны размерные зависимости, появляющиеся с уменьшением величины линейной протяженности материала. Изменение свойств связано, прежде всего, с соизмеримостью геометриче-

*E-mail: ygafner@khsu.ru

ских размеров материала с длиной, характерной для одного из физических свойств, например, длиной волны тепловых колебаний атомов кристаллической решетки. При этом основной вклад в энергию теплового движения вносит решетка кристаллического вещества, роль же электронов весьма мала [2]. Электроны проводимости могут дать достаточно заметный вклад в общую теплоемкость твердого тела только при температурах, сопоставимых с температурой Ферми, составляющей порядка 10^4 К и выше. При нормальном давлении фермиевские температуры подавляющего большинства веществ существенно превышают их температуры плавления и кипения. Поэтому электронный газ не проявляет классических свойств и ведет себя как вырожденный, из-за чего получить тепловую энергию могут лишь те электроны, которые расположены вблизи энергии Ферми на расстоянии порядка kT . Таким образом, малая величина электронной теплоемкости связана с тем обстоятельством, что лишь небольшая часть электронов проводимости оказывается способной получать тепловую энергию [3]. Если рассматривать диэлектрики, то в них при обычных температурах все электроны находятся в полностью заполненных зонах. Эти электроны также не могут изменить свое состояние и, следовательно, принять участие в тепловом движении.

Хорошо известно, что такие термические характеристики вещества, как значения температуры и теплоты плавления, теплоемкости, теплопроводности, температуры Дебая напрямую зависят от динамики решетки, которая в случае наносостояния претерпевает существенные изменения. Это происходит, в первую очередь, из-за большого отношения поверхности наночастицы к ее объему, в результате чего здесь доминируют поверхностные эффекты, значительно влияющие на структурные, термодинамические, химические и некоторые другие свойства кластеров. Так, к примеру, для металлических кластеров с ГЦК-структурой размером в 400 атомов около 50 % из них являются поверхностными, для частиц из 1500 атомов — 35 %, а у наночастиц из 10000 атомов ($D \approx 6$ нм) 22 % атомов все еще принадлежат к поверхностному слою.

Экспериментальное определение термических характеристик кластеров сталкивается с большими трудностями, несмотря на значительное развитие техники и наличие целого ряда очень оригинальных методик, описание которых можно найти, к примеру, в работах [1, 2, 4]. Альтернативной возможностью для рассмотрения тепловых свойств наночастиц является проведение компьютерных экспери-

ментов. На сегодняшний день имеется целый ряд численных методов, позволяющих подробно исследовать такие свойства. Компьютерное моделирование может позволить взглянуть на структуру и динамику сложных систем еще до того, как это станет возможным методами реального эксперимента. Такое моделирование способно как очень успешно описать поведение наносистемы в условиях внешнего воздействия, так и определить с хорошей точностью конкретные значения той или иной физической величины.

За последние 20–30 лет накоплено множество данных как реального, так и компьютерного эксперимента по определению температур плавления металлических наночастиц и частично по определению их теплоты плавления. Однако далеко не все термические свойства кластеров получили такие оценки. Так, очень важной и фактически плохо изученной физической величиной в случае наночастиц является теплоемкость. По сути, теплоемкость представляет собой параметр, который характеризует способность кластера накапливать и сохранять тепловую энергию при изменении температуры. Такая способность явно не может пройти мимо внимания специалистов по нанотехнологиям и, несомненно, будет использована в будущем при конструировании новейших наноустройств.

Проведенный нами анализ имеющейся литературы показал, что работ в этом направлении чрезвычайно мало и до сих пор расчет теплоемкости наночастиц как теоретический, так и экспериментальный, проводился только в очень специфических случаях. Прежде всего, такие оценки касались определения теплоемкости:

- 1) в области очень низких температур ($T < 100$ К) [5–10];
- 2) для очень малых кластеров ($N < 100$ атомов) [11–13];
- 3) для определения температуры плавления кластеров [12–15].

Имеется также несколько экспериментальных работ [16–19], сделанных, правда, достаточно давно, в которых изучался температурный ход теплоемкости наноструктур с сильно взаимодействующими кластерами, полученными, например, при конденсации из газовой среды. В этих работах фактически изучались не отдельные нанокластеры, а наноструктурированный материал, состоящий из частиц с диаметром не менее 6 нм. В данном случае рассматриваемый образец подобен коллоидным кристаллам, поскольку главным фактором увеличения теплоемко-

сти является развитая поверхность и ее доля в определении атомной подвижности наноструктуры [20].

Поэтому с целью восполнения имеющегося пробела нами было предпринято компьютерное моделирование теплоемкости нанокластеров никеля и меди. Эти химические элементы являются типичными представителями переходных металлов и данные, полученные для них, могут быть в значительной степени распространены и на наночастицы других переходных металлов. Основной нашей целью являлось не столько определение «эталонного» значения теплоемкости кластеров меди и никеля разного размера, сколько выяснение вопроса, на какую величину вообще возможно превышение теплоемкости кластеров над теплоемкостью макроскопического образца?

Имеющиеся в литературе данные показывают явное расхождение в экспериментальных результатах по исследованию наноструктурированной меди и никеля. Все работы показывают превышение теплоемкости наноструктурированного материала по сравнению с объемным телом, но величины такого различия сильно варьируются: от 9–11 % до двукратного превышения. Вопрос, на который мы хотим ответить, заключается в оценке значения теплоемкости единичных свободных металлических нанокластеров в области температур, при которых будет в действительности происходить эксплуатация наноустройств нового поколения.

2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

На наш взгляд, наиболее подходящим численным методом для анализа теплоемкости металлических кластеров с диаметром от 2 до 6 нм в интересующем нас температурном интервале от 200 до 800 К может стать метод молекулярной динамики (МД). В случае вычислений *ab initio* расчет сил взаимодействия занимает очень много времени. Использование такой методики позволяет проводить очень точные вычисления, но только в пикосекундном диапазоне и для кластеров с размером, как правило, не превышающим 100 атомов. Другим, хорошо известным способом решения классической задачи взаимодействия и движения N частиц, является метод Монте-Карло. Данная методика представляет собой статистическое моделирование на ЭВМ систем со многими степенями свободы и в основе ее лежит использование «случайных чисел» для машинной имитации вероятностных распределений. Такие распределения часто не удается получить в явном виде из-за сложности изучаемых систем. Использование подхо-

да Монте-Карло позволяет существенно увеличить размер моделируемой системы и время рассмотрения ее эволюции. Этот метод способен достаточно качественно описать характер развития сложной системы, однако при таком вероятностном подходе теряется точность получаемых результатов расчетов термодинамических величин, что является ее явным недостатком.

При используемом нами молекулярно-динамическом рассмотрении численно решаются уравнения движения Ньютона для каждого атома, находящегося в силовом поле остальных атомов. Для вычисления действующих между ними сил необходимо использовать потенциал взаимодействия какого-либо из видов. Выбор потенциала определяется характером поставленной задачи и теми свойствами, которые необходимо изучить. От вида потенциала зависит также временная шкала, доступная для моделирования, и уровень достоверности полученных результатов.

После анализа различных видов представлений потенциальной энергии для вычисления сил, действующих между атомами, в работе был использован модифицированный потенциал сильной связи [21] с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере включительно. Понятно, что более сложные модели, подобные методу *ab initio*, реалистичнее, но даже при современном уровне развития компьютерной техники моделирование этим методом кластеров, состоящих из нескольких сотен или тысяч атомов, оказывается просто невозможным. С другой стороны, потенциалы, разработанные Клери и Розато [21], были успешно применены в целом ряде кластерных исследований [22–32] и на сегодняшний день являются одними из основных потенциалов для расчета свойств металлических кластеров.

Потенциалы, разработанные Клери и Розато [21], очень хорошо зарекомендовали себя при моделировании систем в кристаллическом состоянии и прошли подробную успешную проверку по многим показателям. В частности, было проведено сравнение с экспериментальными данными ряда параметров точечных дефектов (вакансий, междоузлий и их малых комплексов), ряда термодинамических свойств металлов (температуры плавления, теплоты перехода, теплоемкости, коэффициента теплового расширения, константы Грюнайзена и т. д.), а также фоновых спектров. Отметим, что рассчитанный в работе [21] фононный спектр ГЦК-меди при $T = 80$ К в сравнении с экспериментальными результатами имеет расхождение не более 5 %. Расхождения раз-

личных термодинамических свойств никеля и меди в области высоких температур (несколько сот градусов Кельвина) были оценены Клери и Розато в среднем на уровне 5–10 %.

Другим важным моментом моделирования является взаимодействие системы с тепловым резервуаром. Для метода молекулярной динамики естественным является микроканонический ансамбль, для которого постоянной величиной является энергия. Однако в большинстве случаев термодинамические свойства, рассчитанные при условии микроканонического ансамбля, не отражают реальности. При моделировании большой интерес представляет система не с фиксированным значением полной энергии E , а с постоянным значением температуры T , т. е. уже канонический ансамбль. В такой ситуации система незамкнута и ее можно представить находящейся в контакте с тепловым резервуаром. Для подобных целей был предложен и развит целый ряд специальных методик моделирования, и, в частности, термостат Нозе [33] или его модификация термостат Нозе–Гувера [34].

Хорошо известно, что во время моделирования температуру можно контролировать нормированием скоростей через определенный интервал времени. Однако такой подход является устаревшей методикой регулирования температуры. Более желательным является механизм, который работает непрерывно. Нозе предложил нормировать физическое время и, соответственно этому, уменьшать или увеличивать кинетическую энергию. Для этого Нозе приводит следующую функцию Лагранжа с виртуальным временем t для N атомов:

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i s^2 \mathbf{r}_i^2 - E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{Q}{2} s^2 - (f + 1) k_B T \ln s, \quad (1)$$

где $E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ — потенциальная энергия. Основной идеей термостата Нозе является введение дополнительной степени свободы s , которая контролирует приток энергии из теплового резервуара [34]. Механизм регулировки по методу Нозе состоит в том, что уравнения движения получают дополнительную силу, которая, в зависимости от того, является ли реальная кинетическая энергия больше или меньше необходимого значения кинетической энергии системы, может принимать различные значения, в том числе и отрицательные. Посредством нормирования скоростей параметр термостата s

понижает или повышает кинетическую энергию и, следовательно, мгновенную температуру.

В этом случае общая энергия системы состоит из суммы кинетической и потенциальной энергии частиц и кинетической и потенциальной энергии теплового резервуара s :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i^2 + E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \left(\frac{d \ln s}{dt} \right)^2 \frac{Q}{2} + (3N + 1) k_B T_0 \ln s, \quad (2)$$

где Q — параметр регулировки. Такой подход позволяет фиксировать значение температуры с точностью до одного градуса, что бывает очень важно при определении, например, температуры плавления кластера [35].

Для имитации процессов термического воздействия на кластеры никеля и меди была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Р. Мейером (Dr. Ralf Meyer), Universität Duisburg Germany). Расчеты проводились на рабочей станции DELL PE SC 1420.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящее время весьма актуальным представляется изучение влияния размерных эффектов на термодинамические свойства нанокристаллов, так как ограниченность дальнего порядка и большая доля свободной поверхности приводят к появлению новых физических свойств по сравнению с объемными материалами. Поэтому при проведении компьютерного расчета теплоемкости на начальной стадии исследований в качестве начальных объектов были использованы сферические ГЦК-кластеры никеля и меди диаметром $D = 2, 4$ и 6 нм, получаемые при вырезании сферы из идеальной ГЦК-решетки. Выбор ГЦК-структуры обоснован тем, что при размерах кластера более 2–3 тысяч атомов именно она является преобладающей, в то время как структуры с 5-частичной симметрией (икосаэдр и декаэдр) будут встречаться довольно редко [36–39].

Минимальное значение размера ограничено тем обстоятельством, что при меньшем диаметре кластера Ni или Cu с ростом температуры происходит спонтанная низкотемпературная перестройка исходной ГЦК-структуры в структуру с икосаэдрическим построением атомов [35]. Для того чтобы данный эффект, требующий существенных энергетических затрат, не вносил вклада в значение внутренней энергии кластера, его размер был специально ограничен

диаметром $D = 2$ нм, при котором перестройка внутренней структуры уже не наблюдается вплоть до температуры плавления наночастицы.

Вторым важным аспектом является взаимодействие кластера со своим окружением. Чтобы более точно рассчитать значение какой-либо термодинамической величины необходимо, прежде всего, минимизировать взаимодействие между частицей и окружающей средой. Исходя из этого положения, рассматривались так называемые свободные или изолированные кластеры, помещенные в тепловой резервуар, заполненный виртуальными частицами (термостат Нозе) и не взаимодействующие с подложкой. В ситуации прямого эксперимента это аналогично методу синтеза наночастиц из газовой среды. В этом случае произведенные из газовой фазы кластеры металла вследствие малости размера и массы находятся в камере синтеза в состоянии непрерывного броуновского движения. Камера продувается слабым потоком инертного газа, нагретого до требуемой температуры, что и обеспечивает необходимый по условию эксперимента тепловой режим.

Как известно, теплоемкость кластеров определяется фононным спектром и вкладом поверхности. Уменьшение размера кластера должно приводить к низкочастотному обрезанию фононного спектра, увеличению средней частоты колебаний и, как следствие, к сокращению среднеквадратичных смещений атомов, что, в свою очередь, может привести к уменьшению теплоемкости кластера по сравнению с объемным материалом. Однако для нанокластеров определяющим фактором является большая величина поверхности и так как поверхность характеризуется увеличением среднеквадратичных смещений атомов по сравнению с объемом, то можно ожидать возрастание теплоемкости кластеров по отношению к объемным телам, по крайней мере, в некотором интервале температур [20].

Теоретические оценки показывают, что в области низких температур ($T \rightarrow 0$) из-за квантовых эффектов теплоемкость кластера $C_v(r)$ убывает быстрее, чем теплоемкость крупнокристаллического материала C_v и $\Delta C = C_v(r) - C_v < 0$. Однако температурный интервал, в котором колебания решетки можно рассматривать на основе квантовых представлений, весьма узкий. Он определяется температурой вырождения T_B , при которой начинают проявляться квантовые эффекты: $T_B = (h^2/mk)(N/V)^{2/3}$, где m — масса, N — число атомов, V — объем системы. При подстановке в данное уравнение соответствующих числовых значений величина температуры вырождения определяется порядка 10 К [40]. Следова-

тельно, квантовомеханическое исследование колебаний решетки возможно при $T < 10$ К. При более высоких температурах тепловое движение кристалла необходимо рассматривать с классических позиций. Соответственно, при превышении температуры вырождения теплоемкость кластера может превысить теплоемкость объемного материала, что подтверждается экспериментально [6–9].

Так как область низких температур представляется нам наиболее изученной, был проведен расчет теплоемкости идеальных металлических наночастиц (Ni, Cu) при температурах, превышающих 200 К. Верхний предел температур был ограничен величиной 800 К с целью полного исключения плавления кластера, включая даже его поверхностное плавление. Выбор температурного интервала обусловлен тем обстоятельством, что именно в этом диапазоне температур должна происходить в будущем эксплуатация реальных наноустройств.

На первом этапе моделирования с целью полной оптимизации структуры и формы частиц был произведен процесс их термической релаксации. Для этого кластеры выдерживались длительное время (порядка 2 нс) при температуре $T = 200$ К. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета [41] с шагом по времени $h = 2$ фс. После завершения предварительного этапа термической релаксации был проведен нагрев нанокластеров меди и никеля в температурном интервале от 200 до 800 К. В процессе имитации нагрева температура системы ступенчато увеличивалась в среднем на 50 К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 0.5 нс. Теплоемкость наночастиц определялась как производная внутренней энергии по температуре.

Результаты проведенного моделирования приведены на рис. 1. Хорошо видно, что при нагревании наночастиц Ni и Cu диаметром 2, 4, и 6 нм теплоемкость плавно растет с увеличением температуры и это увеличение происходит по закону, близкому к линейному. В качестве сравнения с данными реального эксперимента на рис. 2 приведены температурные зависимости теплоемкости меди для наноструктур и массивных материалов [16]. Наноструктурная медь была получена путем консолидации нанокластеров со средними размерами 8 нм и при этом измерения показали, что теплоемкость образцов наноструктур меди на 9–11 % больше теплоемкости массивного поликристаллического материала.

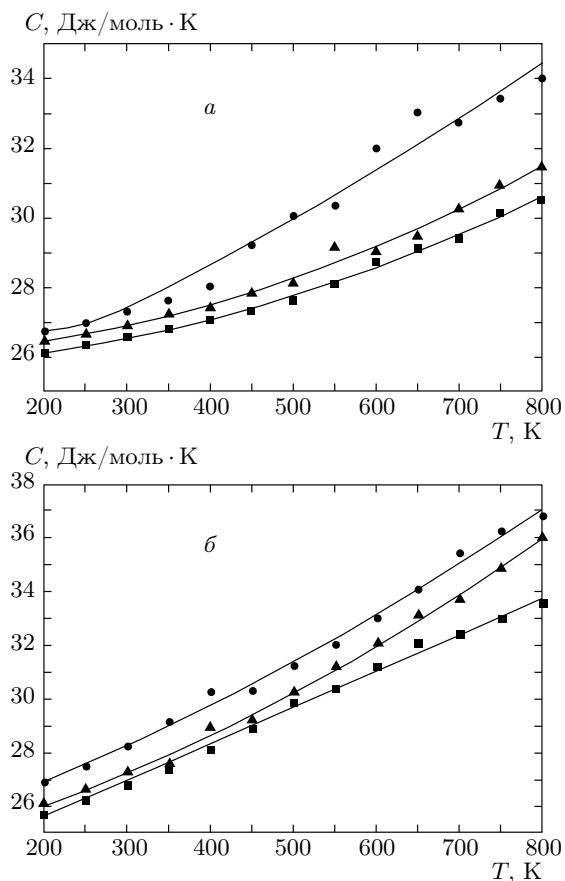


Рис. 1. Температурные зависимости теплоемкости нанокластеров меди (а) и никеля (б) диаметром $D = 2$ (●), 4 (▲), 6 (■) нм

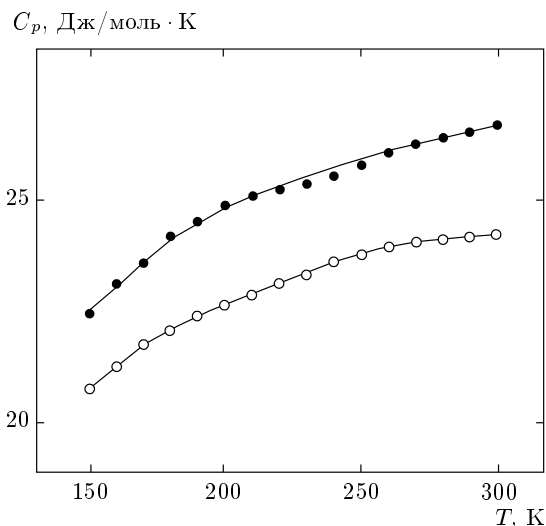


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости объемной (○) и наноструктурированной (●) меди (по данным работы [16])

Полученные нами при компьютерном моделировании данные для наночастиц меди с $D = 8$ нм при $T = 200$ К превышают экспериментальные значения [16] примерно на 0.45 Дж/моль·К. С учетом точности расчета термодинамических величин, составляющей в рамках модели Клери и Розато для меди $5\text{--}10\%$, наблюдается практически полное совпадение с данными работы [16], что, несомненно, свидетельствует о правильном выборе потенциала межатомного взаимодействия. Однако при более высоких температурах начинают наблюдаться большие расхождения с экспериментальной работой Руппа и Берингера [16]. Так, при $T = 300$ К экспериментальные значения начинают превышать наши оценки примерно на 0.7 Дж/моль·К и, как следует из аппроксимации зависимости $C(T)$, полученной в работе [16], и анализа наших данных, с ростом температуры такое различие будет только увеличиваться. Попробуем определить основу таких расхождений.

На наш взгляд, главной причиной различия является то, что в работе [16] в действительности определялась теплоемкость не единичных кластеров, а наноструктурированного материала, состоящего из связанных каким-либо образом между собой частиц. Большие различия в значениях теплоемкости могут наблюдаться у образцов, получение которых связано с деформацией, что влияет на поведение $C_v(r)$ в связи со значительными искажениями структуры. Кроме того, одним из основных моментов, определяющим увеличенное значение теплоемкости для наноструктурного материала, может являться степень соединения (агломерации) наночастиц в нем. Так, в случае наноструктурного палладия [16] различие в теплоемкости по отношению к массивному образцу оказалось существенно выше ($29\text{--}53\%$), чем у меди ($9\text{--}11\%$) из-за меньшего значения плотности измеряемой структуры, т. е. она была более рыхлой с меньшей степенью соединения отдельных частиц между собой. Вследствие интенсивного протекания диффузионных процессов, с ростом температуры степень агломерации частиц в наноматериале значительно изменяется, приводя к изменению внутренней структуры всего материала. Именно эта структурная перестройка может являться одной из причин наблюдаемого в [16] увеличения теплоемкости по отношению к нашим результатам.

Для подтверждения этого вывода воспользуемся результатами других экспериментальных работ. В работе [18] была исследована теплоемкость крупнокристаллической меди и нанопорошков меди с размером частиц порядка 50 нм в интервале температур $300\text{--}800$ К. Массивная медь при всех изученных тем-

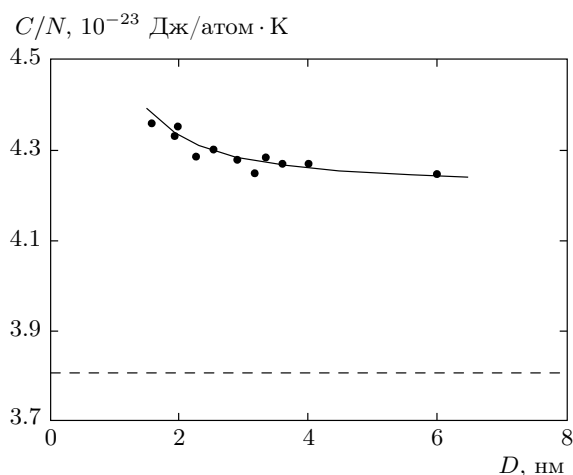


Рис. 3. Зависимость теплоемкости в расчете на атом от размера кластера никеля при $T = 200$ К. Штриховой линией показано значение для объемного тела

пературах имела наименьшую теплоемкость, которая оказалась ниже соответствующих значений для наночастиц меди в 1.2–2.0 раза вплоть до $T = 450$ К. Дальнейшее повышение температуры приводило к интенсивному спеканию нанопорошка, что обуславливало понижение теплоемкости до значений, соответствующих массивной меди. Схожие результаты получены для наночастиц Ni диаметром 22 нм, теплоемкость которых примерно в 2 раза больше значений для массивного никеля при $T = 300$ – 800 К [19]. Расчет теплоемкости консолидированной наноструктуры из кластеров никеля с размером 10 нм с помощью метода рассеивания медленных нейтронов, проведенный в работе [17], показал возрастание теплоемкости этого материала в 1.5–2 раза по сравнению с массивным материалом.

Таким образом, налицо имеется явное расхождение в экспериментальных данных по исследованию наноструктурированной меди и никеля. Все приведенные выше работы показывают превышение теплоемкости наноструктурированного материала по сравнению с объемным телом, но оценки величины такого различия сильно варьируются. В работе [16] теплоемкость наноструктур меди была на 9–11 % больше теплоемкости объемных образцов, в то время как другие авторы получали даже двукратное превышение, несмотря на большие значения размера наночастиц.

Приведем результаты нашего моделирования по расчету теплоемкости идеальных нанокластеров никеля и меди разного размера. В качестве примера на рис. 3 приведена теплоемкость кластеров никеля в

расчете на атом в зависимости от диаметра частиц при $T = 200$ К. Видно, что с ростом размера нанокластера теплоемкость уменьшается, приближаясь к значению, характерному для объемного тела (изображено штриховой линией). Различие в теплоемкостях составило при $D = 2$ нм около 17 %, а при $D = 6$ нм — около 13 %. Такое уменьшение очень хорошо коррелирует с рассчитанным нами уменьшением процента поверхностных атомов, происходящим при росте наночастицы. Так, относительное уменьшение ΔC с ростом диаметра частиц от 2 до 6 нм будет около 23 %, а сокращение доли поверхностных атомов в этом случае составит примерно 28 %. Аналогичные тенденции наблюдались нами и для нанокластеров меди. Количество поверхностных атомов определялось специальной компьютерной программой с использованием СНА-методики [42]. В случае достаточно низких температур, при которых и проводился подсчет, такая методика является адекватной и дает хорошее согласие с теорией.

В работе [43] методом компьютерного моделирования исследовались размерные эффекты при определении теплоемкости наночастиц Al и также было показано, что с ростом диаметра наночастиц значение теплоемкости приближается к значению, характерному для объемного тела. Следовательно, на основе анализа результатов проведенного нами моделирования с использованием модифицированного потенциала сильной связи можно сделать вывод о том, что в случае единичных свободных кластеров теплоемкость может превышать теплоемкость объемного материала, уменьшаясь с ростом наночастицы пропорционально сокращению доли поверхностных атомов. В случае комнатной температуры превышение теплоемкости нанокластера меди с $D = 6$ нм составило всего около 10 %, а никеля — менее 13 %. Таким образом, отмеченные в экспериментальных работах [16–19] значительно большие величины теплоемкости наноструктур меди и никеля не могут быть связаны с характеристиками свободных кластеров, а определяются иными причинами, которые еще предстоит изучить.

На наш взгляд, такие свойства наноматериала можно связать со степенью агломерации составляющих его частиц, т.е. сильное воздействие могут оказывать межфазные границы и возрастание среднеквадратичных смещений атомов на объединенной поверхности соединенных между собой нанокластеров. Таким образом, на возрастание теплоемкости наноструктур значительное влияние может оказывать появление низкочастотных атомных колебаний с возрастающими амплитудами, обусловленное уве-

личенной поверхностью агломерированных кластеров и межфазными границами в наноструктурах.

Для проверки выдвинутого предположения были взяты кластеры никеля и меди различного размера (4000–7200 атомов), полученные нами при моделировании процесса синтеза наночастиц данных металлов. В качестве имитируемого способа получения сверхмелкодисперсных материалов был выбран метод конденсации из газовой фазы, так как именно он играет важную роль при промышленном производстве металлических наноматериалов. С использованием такого рода синтеза теоретически возможно производство наночастиц с контролируемым химическим составом, степенью дефектности, внутренней структурой и фиксированным распределением кластеров по размеру.

Поэтому на первом, предварительном, этапе моделировались процессы конденсации наночастиц меди и никеля из высокотемпературной газовой фазы с целью физически и технологически корректного представления компьютерного образа синтезированных наночастиц. На втором, основном, этапе исследований рассчитывалась теплоемкость полученных из газовой фазы медных и никелевых кластеров уже реальной формы и внутреннего строения с целью нахождения основных закономерностей процесса аккумуляции ими тепловой энергии.

Начальной точкой процесса конденсации были конфигурации, содержащие 85000 атомов Cu или Ni равномерно распределенных в пространстве объемом $V = 42600 \text{ нм}^3$ с использованием периодических граничных условий. Скорости атомов выбирались согласно распределению Максвелла–Больцмана при начальной температуре $T_i = 1000 \text{ К}$, достаточно характерной для процессов синтеза из газовой среды. Далее система охлаждалась с некоторой фиксированной скоростью до заранее заданной конечной температуры. Более подробно используемая методика имитации процесса синтеза изложена в работе [23]. Из всего ансамбля произведенных кластеров выбирались наночастицы имеющие максимальное количество границ раздела между различными структурными фазами. Таким образом, в нашем распоряжении оказался набор частиц Ni и Cu, полученных агломерированием большого числа первичных кластеров с четко выраженными границами соединения этих кластеров между собой. Конечная температура выбранных частиц соответствовала температуре жидкого азота (77 К), применяемого в реальных экспериментах по аэрозольному синтезу нанокластеров с целью охлаждения высокотемпературной газовой среды.

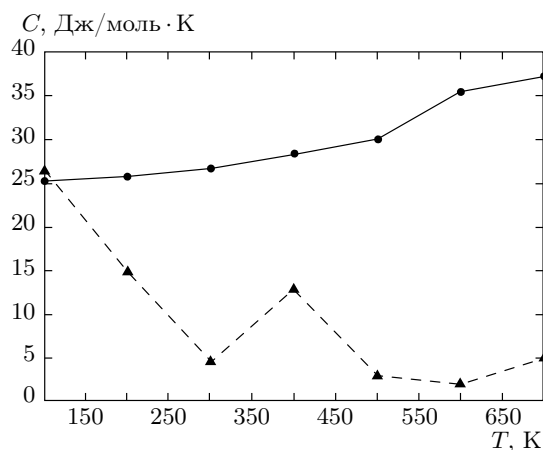


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости кластера Ni_{4467} идеальной формы и структуры (●) и полученного при конденсации из газовой фазы (▲)

В качестве первого примера рассмотрим кластер никеля из 4467 атомов. Окончательно данный кластер был сформирован, когда частица Ni_{2082} столкнулась с частицей Ni_{2384} . Последняя из этих частиц оказалась результатом агломерации двух частиц, содержащих соответственно 2212 и 172 атома. В конечном итоге кластер из 4467 атомов оказался результатом агломерации более 20 отдельных первичных частиц с типичным размером от 1.0 до 2.0 нм [23]. Однако большинство таких частиц в дальнейшем объединились между собой, так что на конечной стадии во внутреннем строении кластера Ni_{4467} различимыми остались только пять частиц, разделенных явно выраженными межфазными границами. Один из кластеров с $N = 2082$ обладал зародышем икосаэдрической фазы. Вторая, основная часть кластера Ni_{4467} соответствовала первичной частице Ni_{2384} , обладающей достаточно правильным ГЦК-построением атомов.

Для более корректной оценки данных по теплоемкости кластера Ni_{4467} было проведено их сравнение с данными, полученными для сферичного идеального ГЦК-кластера никеля аналогичного размера. На рис. 4 видно существенное различие в результатах для кластера идеальной формы и кластера, полученного нами при моделировании процесса реального синтеза. Только при низких температурах теплоемкость реального кластера оказалась сопоставимой с теплоемкостью идеальной наночастицы. Так, при $T = 100 \text{ К}$ она превысила оценочную теплоемкость нанокластера никеля ($N = 4467$)

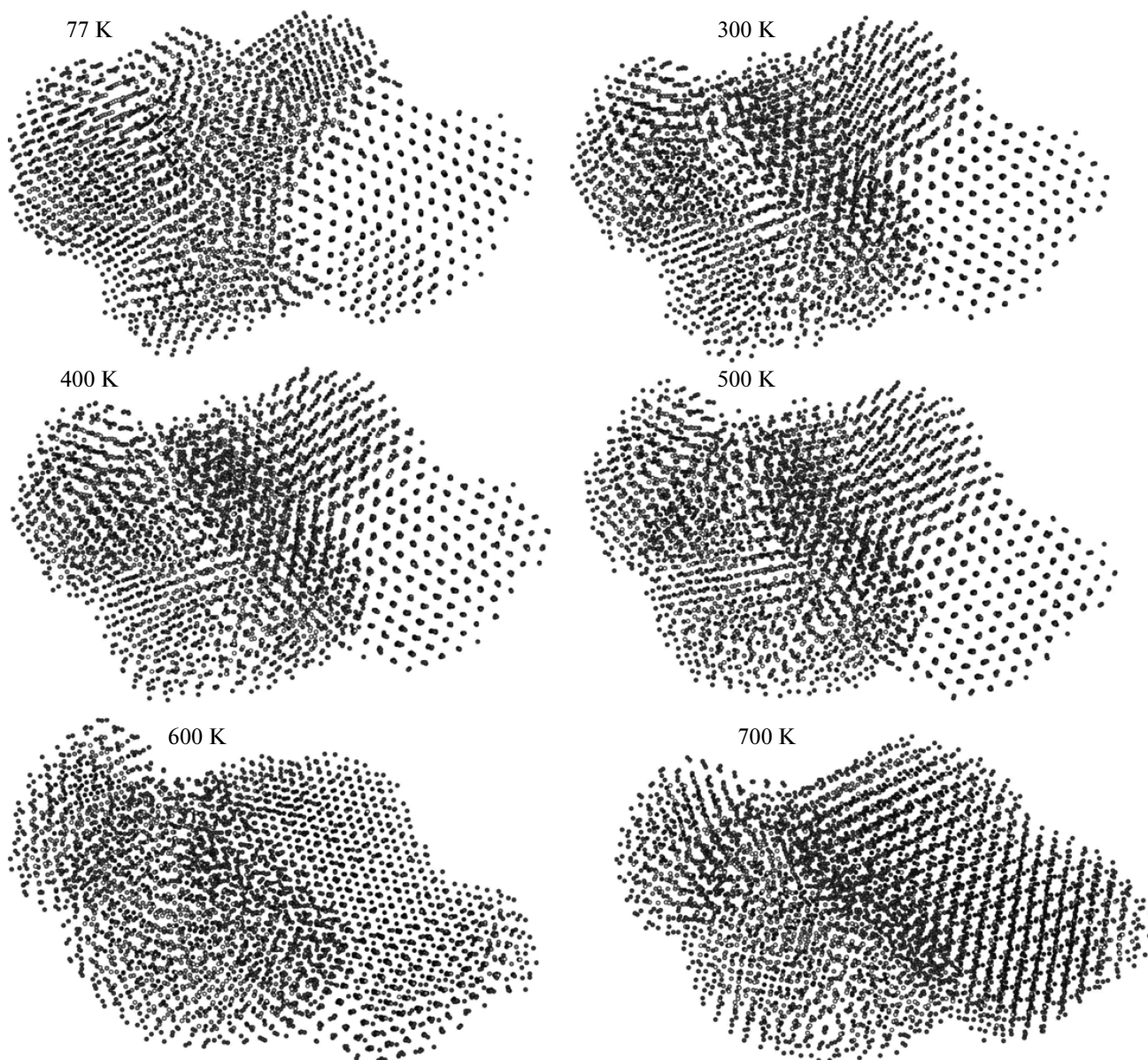


Рис. 5. Эволюция кластера Ni_{4467} в зависимости от температуры нагрева

идеальной формы и структуры примерно на 4.5 %, но уже при повышении температуры до 200 К теплоемкость реальной наночастицы составила всего порядка 60 % от ее величины. При более высоких температурах расхождения как в значениях, так и в виде графика температурной зависимости теплоемкости, приняли более серьезный характер. Для того чтобы найти причину таких расхождений рассмотрим рис. 5, на котором приведен внешний вид и внутреннее строение кластера Ni_{4467} при разных температурах.

Как известно, характерной особенностью процесса конденсации диспергируемого вещества является большой температурный градиент. При скоростях охлаждения 10^5 – 10^8 К/с можно получать порошки Al, Ni, Cu с размерами частиц 0.5–50 нм и удельной поверхностью $(70$ – $30) \cdot 10^3$ м²/кг [2]. Из-за наличия такой высокой скорости охлаждения диффузионные процессы на конечных стадиях синтеза ($T = 77$ К) оказываются практически блокированными, из-за чего синтезированные наночастицы явно не успевают оптимизировать свою внутреннюю

структуру, что хорошо видно на рис. 5а.

Для того чтобы минимизировать энергетически затратные диффузионные процессы при более высоких температурах и выделить только лишь вклад в теплоемкость межфазных границ, кластеры прогревались при выбранных температурах в течение всего 0.02 нс. Из-за малого времени прогрева кластеров и вследствие явной неравновесности их состояния, более правильным было бы здесь говорить не о теплоемкости, а об изменении внутренней энергии наночастиц в расчете на фиксированный температурный интервал. Однако с целью стандартизации применяемой в статье терминологии будем использовать понятие теплоемкости и при анализе энергетического состояния синтезированных из газовой среды кластеров, подразумевая под ней производную их внутренней энергии по температуре.

Как видно на рис. 5, даже этого малого времени оказывается вполне достаточно для частичной перестройки структуры реального кластера. Таким образом, подводимое к кластеру Ni_{4467} тепло часто тратится не на увеличение запаса внутренней энергии, а на массивную диффузию атомов с целью придания кластеру оптимальной формы и структуры. Из практически нулевых значений теплоемкости при $T = 500$ К и 600 К следует вывод, что на такую перестройку может быть использована почти вся внешняя тепловая энергия.

С целью проверки сделанного вывода была рассчитана теплоемкость кластеров Ni_{5905} , Ni_{6300} , Cu_{4071} , Cu_{5515} и Cu_{7218} . В качестве второго примера рассмотрим кластер Ni_{5905} , имеющий ярко выраженную червеобразную форму (рис. 6). Хорошо видно, что данный кластер был получен путем постепенной агломерации семи частиц, причем на последней стадии соединились два практически равноценных кластера, граница раздела между которыми показана на рис. 6 стрелкой.

Для сравнения на рис. 7 показаны электронно-микроскопические изображения наночастиц никеля, произведенных из газовой фазы методом синтеза. Полученные в реальных экспериментах частицы также обладают явно выраженной червеобразной формой, приобретенной в результате объединения нескольких мелких частиц, граница между которыми заметна по более светлому тону рисунка. Таким образом, можно отметить очень хорошее совпадение по внешнему виду имитируемых нами наночастиц с частицами, произведенными экспериментально. В обоих случаях нанокластеры никеля (рис. 7) были получены путем объединения достаточно крупных частиц, что так же говорит в пользу



Рис. 6. Изображение кластера Ni_{5909} , полученного при моделировании процесса синтеза из газовой фазы

нашего предположения о наличии в реальных кластерах границ раздела различных структурных фаз.

Аналогично рассмотренному выше кластеру Ni_{4467} только при низких температурах теплоемкости идеальной и реальной частиц оказались сравнимы друг с другом по порядку величины. Однако при $T = 100$ К теплоемкость реального кластера Ni_{5909} превысила теплоемкость идеального кластера уже на 10.6 %, вместо 4.5 %, наблюдаемых ранее, резко падая при повышении температуры. Так, при $T = 200$ К теплоемкость реальной наночастицы Ni_{5909} составила всего 45 % от теплоемкости идеального кластера. С ростом температуры большая часть подводимого тепла также тратилась на оптимизацию формы и структуры кластера.

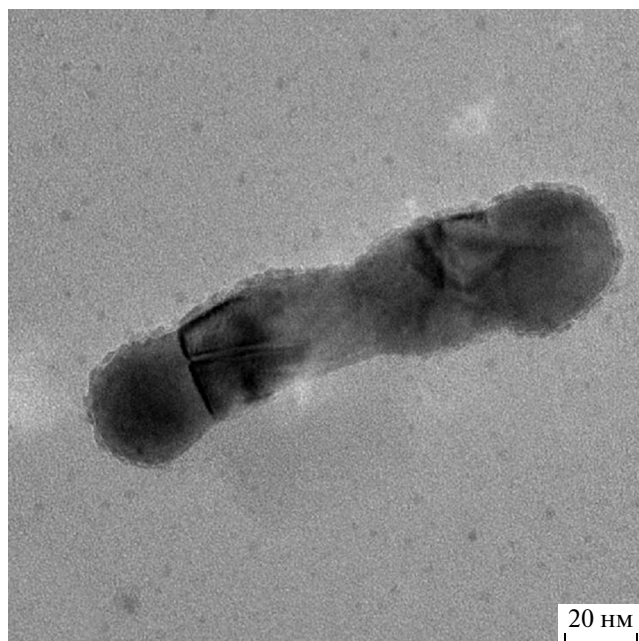
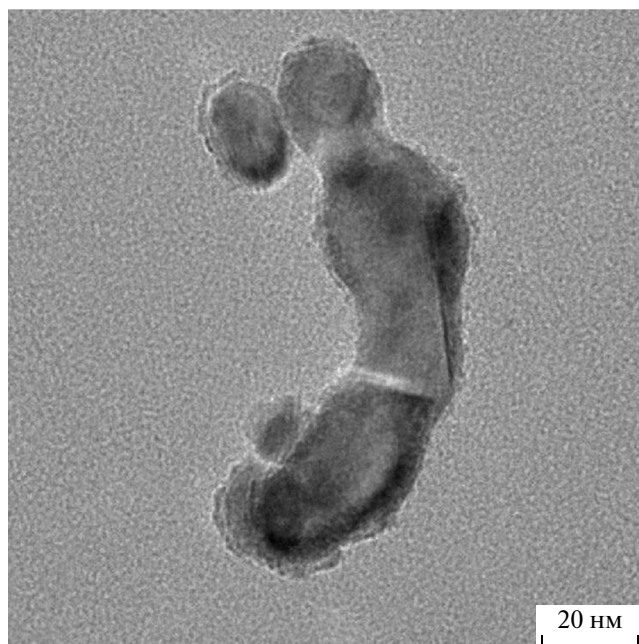


Рис. 7. Изображения конденсированных из газовой фазы наночастиц Ni, полученные с помощью трансмиссионного электронного микроскопа. Фотографии предоставлены группой Prof. Dr. H. Sauer at the Fritz-Haber Institut Berlin, Germany [44]

Такое же поведение теплоемкости наблюдалось для всех выбранных нами синтезированных из газовой фазы наночастиц. Более подробно данные процессы рассмотрим на типичном примере кластера Ni₆₃₀₀.

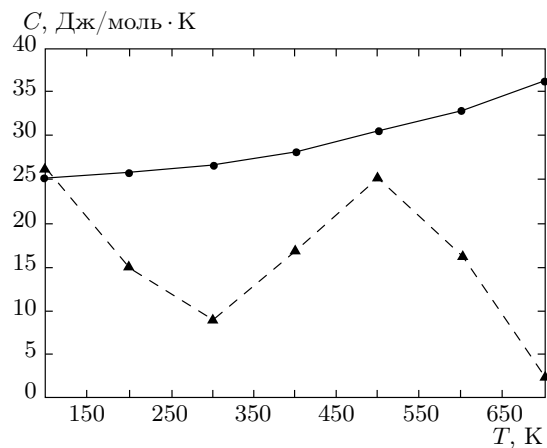


Рис. 8. Температурная зависимость теплоемкости кластера Ni₆₃₀₀ идеальной формы и структуры (●) и полученного при конденсации из газовой фазы (▲)

Температурный ход теплоемкости кластера Ni₆₃₀₀ в сравнении с теплоемкостью идеальной сферической ГЦК-наночастицы такого же размера приведен на рис. 8. Данный график подтверждает отмеченную нами выше тенденцию по величине теплоемкости идеальных и реальных кластеров. В случае очень низких температур ($T = 100$ К), при которых диффузионные процессы практически заблокированы, теплоемкость реального кластера несколько выше (3.2 %) теплоемкости идеальной наночастицы. Но уже при $T = 200$ К из-за начала перестройки как внутренней структуры, так и внешней формы теплоемкость реального кластера Ni₆₃₀₀ не превышает 60 % от возможного значения теплоемкости идеальной сферической ГЦК-наночастицы аналогичного размера. С дальнейшим ростом температуры теплоемкость реального кластера всегда ниже теплоемкости кластера идеальной формы и структуры, лишь изредка ($T = 500$ К) достигая сопоставимой с ней величины (82 %). Причину такого явления можно легко определить из анализа рис. 9. К примеру, при температурах 300 К и 700 К относительно малые значения теплоемкости однозначно сопоставляются с массивной перестройкой общей структуры и формы синтезированного из газовой среды кластера Ni₆₃₀₀ (рис. 9).

Таким образом, при проведенных методом молекулярной динамики экспериментах с использованием потенциала сильной связи в случае высоких температур не удалось адекватно оценить роль межфазных границ при расчете теплоемкости наночастиц. Причиной явилась массовая диффузия ато-

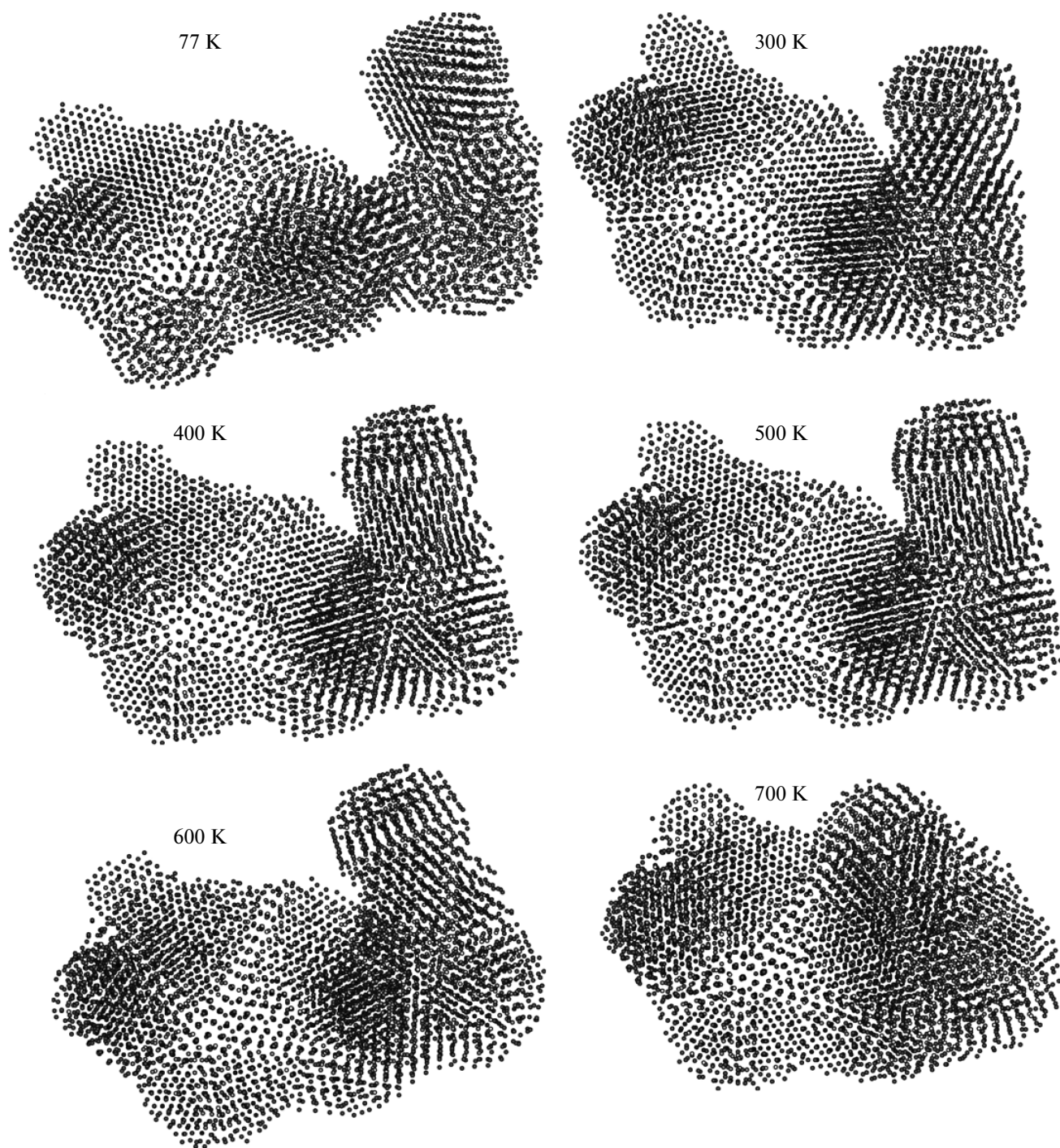


Рис. 9. Эволюция кластера Ni_{6300} в зависимости от температуры нагрева

мов Ni или Cu с целью придания кластеру энергетически более выгодной формы и структуры. При низких температурах теплоемкость реальных кластеров превышала теплоемкость кластеров с идеальной формой и структурой на величину от 3.2 % до

10.6 %. В этом случае такое различие в теплоемкости уже нельзя связать с различием в числе поверхностных атомов и атомов, принадлежащих к межфазным границам. Атомы того и другого сорта имеют координационное число меньше 12 и по-

этому при проводимом нами анализе с помощью СНА-методики [42] учитывались совместно. Полученные данные дают примерно одинаковый процент таких атомов ($\approx 42\%$) для кластеров Ni_{4467} , Ni_{5905} и Ni_{6300} и, следовательно, их наличие не может быть причиной различных значений теплоемкости реальных кластеров при низких температурах. Более правдоподобным выглядит предположение о том, что кластер, имеющий наибольшее различие в теплоемкости по отношению к идеальной наночастице, был одновременно и наиболее протяженным в пространстве кластером. Вероятно, большая линейная длина кластера дает возможность проявить себя низкочастотной части его фононного спектра, уменьшая среднюю частоту колебаний, что и может привести к увеличению теплоемкости кластера.

Следовательно, производимые в прямых экспериментах реальные кластеры Ni и Cu из-за неидеальности своей внешней формы и внутреннего строения не могут быть сразу применены в устройствах, использующих тепловую энергию таких кластеров. Прежде всего, здесь будет необходим предварительный этап оптимизации, к примеру, методом термической релаксации, который в некоторых случаях позволяет создать кластеры с достаточно идеальной сферической формой и единой внутренней структурой [39], либо необходимо вносить изменения в саму процедуру синтеза кластеров с целью производства таких идеальных кластеров [45].

Кроме того, для того чтобы понять наблюдаемое в некоторых реальных экспериментах значительное превышение теплоемкости наноструктурного материала по отношению к объемным телам, необходимо детально исследовать внешний вид составляющих материал кластеров и степень их соединения между собой. Возможно, наличие такой информации явится определяющим моментом для определения причины существенного роста теплоемкости в ряде наноматериалов и позволит целенаправленно воздействовать на ее величину.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы находят самое широкое применение в наноструктурированных металлах, керамиках и композитах. Повышенный интерес промышленности к созданию новых технических устройств привел к необходимости детального исследования малых металлических частиц. Этот интерес основан на существенном различии свойств наночастиц и объемного материала. Например, наночастицы яв-

ляются химически более активными, что делает их очень привлекательными для применения в катализе или различного рода сенсорах. Развитие электронных устройств тоже требует уменьшения базовых элементов до нанометрового диапазона. Однако наряду с очевидными преимуществами использования наноматериалов наметились и основные проблемы. Прежде всего, они связаны с трудностями получения чистых веществ, без посторонних примесей, с одинаковым размером структурных составляющих [2]. Кроме того, для определения условий нормального функционирования устройств на основе наноструктурированного вещества необходимо тщательное изучение свойств и особенностей составляющих его частиц.

Одними из важных особенностей поведения наночастиц являются их тепловые свойства, и, в частности, способность кластера накапливать тепловую энергию. В настоящее время ведутся активные разработки по решению целого ряда проблем более эффективного использования такой энергии в различных областях науки и техники. Проведенный в данной работе анализ теплоемкости наночастиц Ni и Cu с учетом уже выявленных экспериментальных и теоретических фактов позволяет обобщить сделанные ранее выводы и определить направление дальнейших исследований по выявлению всех механизмов, отвечающих за рост теплоемкости в наноструктурированной меди и никеле.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-02-98003-р_сибирь_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Макаров, УФН **180**, 185 (2010).
2. Д. И. Рыжонков, В. В. Левина, Э. Л. Дзидзигури, *Наноматериалы*, БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва (2008).
3. А. Д. Ивлиев, *Физика*, Лань, Санкт-Петербург (2009).
4. R. Kusche, Th. Hippler, M. Schmidt, B. V. Issendorf, and H. Haberland, *J. Eur. Phys. D* **9**, 1 (1999).
5. М. Г. Землянов, Г. Х. Панова, Г. Ф. Сырых, А. А. Шиков, ФТТ **48**, 128 (2006).
6. Th. P. Nonnenmacher, *Phys. Lett. A* **51**, 213 (1975).
7. G. Goll and H. Lohneyen, *Nanostruct. Mater.* **6**, 559 (1995).

8. G. H. Comsa, D. Heitkamp, and H. S. Rade, *Sol. St. Commun.* **20**, 877 (1976).
9. Y. Y. Chen, Y. D. Yao, S. U. Jen et al., *Nanostruct. Mater.* **6**, 605 (1995).
10. И. Д. Морохов, В. И. Петин, Л. И. Трусов, В. Ф. Петрунин, *УФН* **133**, 653 (1981).
11. U. A. Salián, *J. Chem. Phys.* **108**, 6342 (1998).
12. H. P. Cheng, X. Li, R. L. Whetten, and R. S. Berry, *Phys. Rev. A* **46**, 791 (1992).
13. S. K. Lai, W. D. Lin, K. L. Wu, W. H. Li, and K. C. Lee, *J. Chem. Phys.* **121**, 1487 (2004).
14. M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. V. Issendorff, and H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 99 (1997).
15. Y. Qi, T. Cagin, W. L. Johnson, and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.* **115**, 385 (2001).
16. J. Rupp and R. Birringer, *Phys. Rev. B* **36**, 7888 (1987).
17. J. Trampenau, K. Bauszus, W. Petry, and U. Herr, *Nanostruct. Mater.* **6**, 511 (1995).
18. Y. Y. Chen, Y. D. Yao, B. T. Lin et al., *Nanostruct. Mater.* **6**, 597 (1995).
19. Y. D. Yao, Y. Y. Chen, C. M. Hsu et al., *Nanostruct. Mater.* **6**, 933 (1995).
20. И. В. Суздаlev, *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*, КомКнига, Москва (2006).
21. F. Cleri and V. Rosato, *J. Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
22. M. J. López, P. A. Marcos, and J. A. Alonso, *J. Chem. Phys.* **104**, 1056 (1995).
23. С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер, *ЖЭТФ* **134**, 833 (2008).
24. F. J. Palacios, M. P. Iñiguez, M. J. López, and J. A. Alonso, *J. Phys. Rev. B* **60**, 2908 (1999).
25. H. Q. Sun, Y. Ren, Y. H. Luo, and G. H. Wang, *J. Phys. B* **293**, 260 (2001).
26. S. Darby, T. V. Mortimer-Jones, R. L. Johnston, and C. Roberts, *J. Chem. Phys.* **116**, 1536 (2002).
27. K. Michaelian, M. R. Beltran, and I. L. Garzon, *J. Phys. Rev. B* **65**, 041403 (2002).
28. E. F. Rexer, J. Jellinek, E. B. Krissinel, E. K. Parks et al., *J. Chem. Phys.* **117**, 82 (2002).
29. F. Aguilera-Granja, J. L. Rodrigues-López, K. Michaelian et al., *J. Phys. Rev. B* **66**, 224410 (2002).
30. R. Meyer, L. J. Lewis, S. Prakash, and P. Entel, *J. Phys. Rev. B* **68**, 104303 (2003).
31. C. S. Liu, J. Xia, Z. G. Zhu, and D. Y. Sun, *J. Chem. Phys.* **114**, 7506 (2001).
32. Z. Zhang, W. Hu, and S. Xiao, *J. Chem. Phys.* **122**, 215401 (2005).
33. S. Nosé, *J. Phys. Chem.* **81**, 511 (1984).
34. W. G. Hoover, *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
35. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ж. В. Головенько и др., *Письма в ЖЭТФ* **89**, 425 (2009).
36. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер, *ФММ* **104**, 189 (2007).
37. С. Л. Гафнер, С. В. Костерин, Ю. Я. Гафнер, *ФТТ* **49**, 1484 (2007).
38. S. L. Gafner, L. V. Redel, and Yu. Ya. Gafner, *J. Comp. Theor. Nanosci.* **6**, 820 (2009).
39. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер, *ЖЭТФ* **135**, 899 (2009).
40. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*, Наука, Москва (2007).
41. Tao Pang, *An Introduction to Computational Physics*, University Press, Cambridge (2006).
42. J. D. Honeycutt and H. C. Anderson, *J. Chem. Phys.* **91**, 4950 (1987).
43. M. X. Gu, C. Q. Sun, Z. Chen et al., *Phys. Rev. A* **75**, 125403 (2007).
44. R. Meyer, J. J. Gafner, S. L. Gafner et al., *Phase Transitions* **78**, 35 (2005).
45. Ю. Я. Гафнер, С. Л. Гафнер, И. В. Чепкасов, *ЖЭТФ* **138**, 687 (2010).