

На правах рукописи



СИРЕНКО АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И СВОЙСТВ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
КЛАСТЕРОВ**

Специальность 01.04.07 «Физика конденсированного состояния»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2013

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»).

Научный руководитель:

Профессор, доктор технических наук
Белашенко Давид Кириллович

Официальные оппоненты:

Профессор, доктор физико-математических наук
Блантер Михаил Соломонович (МГУПИ)

Доктор физико-математических наук
Стегайлов Владимир Владимирович (ОИВТ РАН)

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова Российской
академии наук»

Защита состоится «21» ноября 2013 года в 17⁰⁰ ч на заседании диссертационного совета Д.212.132.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского технологического университета «МИСиС».

Автореферат разослан «15» октября 2013 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д.212.132.08
Проф. д.ф.-м.н.



С.И. Мухин

Общая характеристика работы

Актуальность работы

В последние десятилетия замечен существенный рост интереса к методам получения и изучению свойств наночастиц, который обусловлен наличием особых механических, термодинамических, химических, оптических и других свойств, проявляемых у частиц в нанометровом диапазоне. Иными словами, металлические кластеры являются перспективным источником для создания новых материалов с особыми свойствами, которые применимы в электронных устройствах, медицине и многих других областях. Необходимость производства таких современных наноматериалов способствует дальнейшему росту интереса к развитию и созданию методов синтеза, изучению их свойств.

Изучение нанокластеров экспериментальными методами наталкивается на ряд определенных трудностей, которые в первую очередь связаны с малым размером частиц. Использование методов компьютерного моделирования в изучении нанокластеров позволяет исследовать проблемы, которые иным способом трудно решаемы: определение равновесных структур и конфигураций, исследование структурных превращений, механизмов образования и роста кластеров, изучение термодинамических свойств и кинетики происходящих процессов в наночастицах.

На сегодняшний день существует немало методов моделирования, позволяющих подробно исследовать свойства кластеров. Применяемый в данной работе метод молекулярной динамики, на наш взгляд, является наиболее перспективным и эффективным. Этот метод позволяет точно определять как структурные и термодинамические свойства кластеров, так и динамику изменения свойств и кинетику процессов, происходящих в кластерах, с учетом влияния внешних условий (температура, давление и др.).

Исследования, проводимые в данной работе методом молекулярной динамики, затрагивают такие важные вопросы, как определение наиболее устойчивых размеров и структур металлических кластеров, определение связи между структурами наночастиц и структурами (ГЦК, ОЦК) макроскопической фазы, изучение механизма плавления и термодинамических свойств кластеров, исследование структурных превращений.

Цели работы

Основная цель работы – исследование методом молекулярной динамики термодинамических, динамических и структурных свойств металлических кластеров с размерами от 11 до 2057 атомов. Для реализации поставленной цели работы были определены следующие задачи:

1. Моделирование кластеров серебра с ГЦК структурой (кластер с формой кубооктаэдра) и икосаэдрической структурой. Изучение динамики, кинетики и механизма структурного превращения «кубооктаэдр – икосаэдр».
2. Изучение динамической структуры и группового движения атомов в икосаэдрических кластерах серебра.
3. Расчет термодинамических свойств кластеров серебра с «магическими» числами атомов: внутренней энергии, избыточной поверхностной энергии, теплоемкости, энтропии, изменения энергии Гиббса в зависимости от размеров кластеров и от температуры.
4. Изучение плавления кластеров серебра «магических» размеров: механизма и кинетики плавления кластеров, определение температур плавления кластеров.
5. Определение устойчивых структур металлических кластеров (Ag, Cu, Ni, Al, Fe, Ta, K и Cs). Определение связи между структурой макроскопической фазы (ГЦК и ОЦК) и структурой металлических кластеров.

Научная новизна заключается в следующем:

1. Исследована кинетика структурного превращения «кубооктаэдр – икосаэдр» в кластерах серебра с магическими числами атомов (55, 147, 309, 561, 923, 1415). По данным молекулярно-динамического эксперимента выведена единая формула типа Аррениуса, которая описывает вероятность наступления структурного превращения при всех размерах и температурах. Эффективная энергия активации данного структурного превращения растет с ростом кластеров.
2. Определен механизм структурного превращения «кубооктаэдр – икосаэдр». Превращение идет без образования зародыша новой фазы, в акте превращения участвует весь кластер как одно целое, то есть происходит коллективное смещение атомов всего кластера.
3. По спектрам колебания атомов кластеров серебра магических размеров (55, 147, 309, 561 и 923 атома) определены температурные зависимости колебательной энтропии и теплоемкости. Установлено, что колебательные вклады в теплоемкость и энтропию слабо зависят от размеров кластера серебра, а статистическое вырождение снимается вблизи 250-300 К. Энтропия кластеров всех исследуемых магических размеров в расчете на моль атомов немного выше энтропии ГЦК фазы серебра, но ниже энтропии аморфной фазы.
4. Определен механизм плавления кластеров. Плавление происходит послойно, расплавленная фаза распространяется от периферии вглубь кластера. Длительными молекулярно-динамическими прогонами (до 10 нс) подтверждено, что равновесное плавление кластеров серебра происходит при практически фиксированной температуре, а не в интервале температур. Сосуществование жидкой и твердой фазы возможно в неравновесных условиях. Определены температуры плавления икосаэдрических кластеров серебра с магическими числами атомов.
5. По распределению индексов тетраэдричности и октаэдричности и зависимости энергии кластера от числа атомов выявлены «характерные размеры» и определена локальная устойчивость кластеров, моделируемых с применением групп потенциалов ГЦК- и ОЦК-фаз металлов. Определены характерные размеры и структуры кластеров для группы потенциалов ГЦК металлов – это 13-, 19-, 23- и 26-атомные кластеры, обладающие «правильной структурой», и кластеры магических размеров (55, 147, 309, 561 и т.д. атомов). В случае потенциалов группы ОЦК металлов выявлено 5 характерных размеров и конфигураций нанокластеров в интервале размеров от 11 до 64 атомов – это 13-, 19-, 23-, 26- и 29-атомные кластеры. Кластеры магических размеров не являются «характерными».

Практическая значимость

В настоящее время очень сложно отслеживать и контролировать экспериментально процессы структурных превращений в наночастицах, состоящих из 10^2 - 10^3 атомов, следить за изменением их свойств, определять их устойчивые структуры.

Результаты, полученные в данной диссертации методами компьютерного моделирования, позволяют приблизиться к пониманию процессов структурных превращений, плавления, свойств частиц в нанометровом диапазоне размеров, дать ответы на ряд спорных вопросов. Например, результаты данной работы по определению устойчивых структур и размеров металлических кластеров для 10 различных потенциалов позволяют выявить закономерные связи между устойчивыми структурами наночастиц и типами решеток (ГЦК, ОЦК) макроскопической фазы, определить размеры и структуры устойчивых кластеров. Результаты изучения плавления дают ответ на вопрос о характере плавления кластеров, а именно о том, существует ли интервал температур плавления, сосуществуют ли в равновесии расплавленная и твердая фазы, или плавление происходит при фиксированной температуре. Выявленные в работе медленные согласованные движения атомов и их характеристики позволяют ставить задачи определения параметров

слабых когерентных воздействий на наночастицы с целью формирования кластеров с определенной структурой.

Теоретический анализ свойств наночастиц и протекающих в них процессов позволяет предсказывать поведение кластеров в различных условиях и получать новые практические результаты.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследования структурных, термодинамических, кинетических свойств нанокластеров серебра и других металлов с размерами от 0.6 до 2 нм (от 11 до 2057 атомов) методом молекулярной динамики.
2. Результаты изучения динамики, кинетики и механизма структурного превращения «кубооктаэдр – икосаэдр».
3. Результаты определения механизма плавления и температур плавления кластеров серебра с икосаэдрической структурой.
4. Метод определения «характерных» размеров и устойчивых структур кластеров по распределению индексов тетраэдричности и октаэдричности симплексов Делоне и зависимости энергии кластера от числа атомов.
5. Результаты определения «характерных» размеров и устойчивых структур металлических кластеров Ag, Cu, Ni, Al, Fe, Ta, K и Cs. Связь между структурой макроскопической фазы (ГЦК и ОЦК) и структурой металлических кластеров.

Вклад автора

Все исследования, описанные в данной диссертации, были проведены при непосредственном участии автора. Личный вклад автора состоит в постановке задачи, проведении молекулярно-динамических экспериментов, анализе и трактовке результатов, формулировке выводов.

Апробация работы

Основные результаты и выводы, приведенные в данной диссертации, представлялись и докладывались на следующих конференциях:

1. VI национальная конференция по применению Рентгеновского, Синхротронного излучений, Нейтронов и Электронов для исследования материалов (г. Москва, 2007 г.).
2. IX международный семинар «Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий» (г. Обнинск, 2007 г.).
3. 63-е Дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции (г. Москва, 2008 г.).
4. I Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (г. Москва, 2008 г.).
5. Материалы VIII Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем» (г. Москва, 2008 г.).
6. Первый международный форум по нанотехнологиям (г. Москва, 2008 г.).
7. 64-е Дни науки студентов МИСиС: международные, межвузовские и институтские научно-технические конференции (г. Москва, 2009 г.).
8. II Всероссийская конференция «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (г. Москва, 2009 г.).
9. X Международный семинар «Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий» (г. Обнинск, 2009 г.).
10. VII Национальная конференция «Рентгеновское, синхротронное излучения, нейтроны, электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-, био-, инфо-, когнитивные технологии» (г. Москва, 2009 г.).

11. XIV Национальная конференция по росту кристаллов, IV Международная конференция «Кристаллофизика XXI века» (г. Москва, 2010 г.).
12. XI Международный семинар «Структурные основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий» (г. Обнинск, 20011 г.).
13. XI Международная конференция «Современные проблемы адсорбции» посвященная 110-летию со дня рождения академика М.М.Дубинина (г. Москва, 2011 г.).

Основное содержание диссертации опубликовано в 6 статьях в журналах по списку ВАК и в 13 тезисах к конференциям.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 119 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, заключения и выводов. Включает 41 рисунок, 13 таблиц, библиографический список из 94 наименований.

Основное содержание работы

Введение

Во введении обоснована актуальность темы, раскрыты цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы, перечислены конференции, где обсуждались и докладывались результаты работы, приведен список публикаций в журналах.

Глава 1. Обзор литературы

В главе 1 рассмотрены причины и этапы развития интереса к изучению наночастиц. Проведен анализ теоретических и экспериментальных работ, посвященных изучению свойств кластеров, методам получения и регистрации объектов в нанометровом диапазоне размеров. Отмечены проблемы в проведении экспериментальных исследований кластеров, показаны преимущества использования методов компьютерного моделирования. Детально рассмотрен метод молекулярной динамики с применением многочастичных потенциалов модели погруженного атома. Показано существование большого прикладного интереса в изучении свойств (структурных, термодинамических) и протекающих процессов (структурные превращения, плавление) в металлических кластерах магических размеров.

На основании проведенного литературного анализа были определены и сформулированные основные цели и задачи работы, направленные на изучение свойств и устойчивости кластеров, процессов структурного превращения и плавления частиц в нанометровом диапазоне размеров.

Глава 2. Структурное превращение в кластерах серебра

В главе 2 методом молекулярной динамики (МД) показаны результаты исследования структурного превращения в кластерах серебра, состоящих из магических чисел атомов (55, 147, 309, 561, 923 и 1415) в интервале температур от 0 К до 1100 К. Кластеры обладают исходной ГЦК структурой и габитусом кубооктаэдра, применяется многочастичный потенциал модели погруженного атома (EAM) для серебра и парный потенциал Леннард–Джонса.

При молекулярно-динамическом моделировании обнаружено, что существует определенная температура, зависящая от размера кластера, при достижении которой через достаточное время происходит кооперативное смещение атомов и в результате ГЦК структура переходит в более стабильную икосаэдрическую структуру. Икосаэдрический кластер имеет 20 граней, 30 ребер, 12 вершин и двугранный угол 138.11°. Кубооктаэдрический кластер имеет 14 граней, 24 ребра и 12 вершин и двугранный угол 125.16°. При переходе кубооктаэдра в икосаэдр происходит увеличение числа ребер с 24

до 30 и величины двугранного угла при ребрах.

После структурного перехода проводили дальнейший нагрев полученного кластера до максимально возможных температур, при которых он ещё не начинает разрушаться (около 1100 К). После этого кластер постепенно охлаждали с шагом 100-200 К. При каждой температуре проводили релаксацию модели в течение 100 пс. При этом никакие изменения структуры уже не наблюдались.

Типичная зависимость энергии кластера размером 309 частиц от температуры при нагревании и охлаждении в случае потенциала ЕАМ показана на рис.1. При нагревании от нуля до $T = 335$ К энергия увеличивается линейно, а затем происходит структурный переход кубооктаэдр \rightarrow икосаэдр. Полученный икосаэдрический кластер не меняет структуры при нагревании до 800 К. Затем при температурах около 900 К начинаются смещения его вершинных атомов, которые мигрируют по граням. При дальнейшем нагревании начинается заметная диффузия других поверхностных атомов, а затем и внутренних. При обратном охлаждении икосаэдрического кластера его структура остается без изменений.

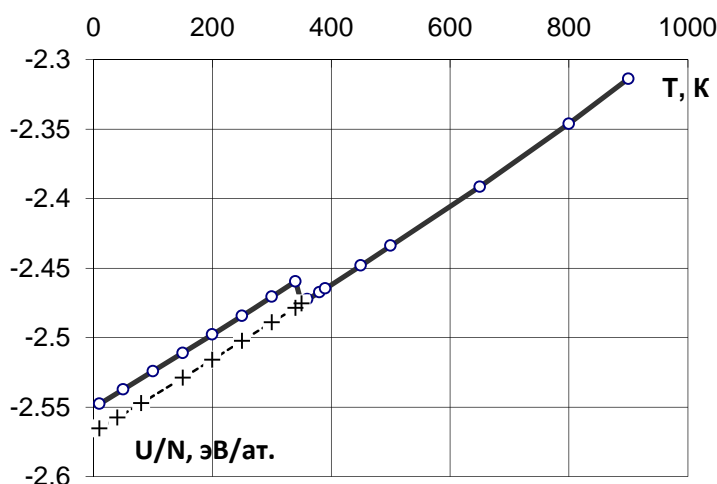


Рис.1. График зависимости энергии от температуры для кластера серебра с числом атомов $N = 309$ и потенциалом ЕАМ

о – нагревание исходного кластера до 900 К, + – охлаждение после нагрева

В случае потенциала Леннард–Джонса процесс перехода кубооктаэдр \rightarrow икосаэдр имеет аналогичный характер. В табл.1 приведены данные для температур перехода и изменений энергии для кластеров различного размера и для двух видов потенциала. Эти данные получены при фиксированной длине МД прогонов – по 50 пс.

Табл.1. Температуры структурных превращений в кластерах магических размеров

Размер кластера	Доля поверхн. атомов, %	Температура перехода кубооктаэдр \rightarrow икосаэдр при нагревании, К		Изменение энергии при переходе, $-\Delta U$, мэВ/атом	
		Потенциал Леннард–Джонса	Потенциал ЕАМ	Потенциал Леннард–Джонса	Потенциал ЕАМ
55	76.4	~ 1	~ 1	66.4	40.2
147	62.6	520	50	51.0	25.9
309	52.4	1100	335	39.2	17.8
561	44.9	–	580	32.1	13.0
923	41.7	–	800	22.8	8.7
1415	31.9	–	1000	14.8	3.5

Из таблицы видно, что температура структурного перехода сильно растет с увеличением размера кластера. Так для кластера из 2057 атомов наблюдать структурное

превращение невозможно вследствие плавления ГЦК кластера. В случаях, когда переход из кубооктаэдра в икосаэдр в интервале температур до 1100 К не происходил, разность между энергиями двух структур можно было определить, включая заданный потенциал на уже готовом икосаэдрическом кластере. Этим способом получены значения ΔU для кластеров с $N = 561 - 1415$ и потенциалом Леннарда-Джонса (табл.1). Видно, что в случае значительно более жесткого потенциала Леннарда-Джонса структурный переход кубооктаэдр \rightarrow икосаэдр сильно тормозится, так что у кластеров с числом частиц более 309 наблюдать его вообще не удастся. Аналогичное явление отмечали другие авторы при исследовании кристаллизации жидкостей с различными парными потенциалами: чем более жестким был потенциал, тем больше времени требовалось для того, чтобы началась кристаллизация переохлажденной жидкости.

Сильный рост температуры перехода кубооктаэдр \rightarrow икосаэдр с увеличением размеров кластера (табл.1) означает, что механизм перехода заключается в коллективном изменении координат всех атомов кластера, а не в образовании зародыша новой конфигурации и его постепенного роста. Процесс перехода из одной конфигурации в другую в случае потенциала ЕАМ можно видеть на рис.2, где показана зависимость от времени среднего квадрата смещений атомов кластера $\langle(\Delta r)^2\rangle$. Такое поведение наблюдается для обоих потенциалов. Резкое увеличение $\langle(\Delta r)^2\rangle$ связано с началом перехода кубооктаэдр \rightarrow икосаэдр. В момент достижения первого максимума на этой зависимости переход уже закончен. Длительность перехода составляет ~ 1 пс. Основная частота колебаний атомов равна $(1-2)/t_0 = (1-2) \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, то есть один период колебаний примерно равен 0.1 пс. Однако период осцилляций после структурного превращения на рис.2 равен примерно 1 пс, то есть в 10 раз больше периода колебаний атомов. Следовательно, эти осцилляции обусловлены колебаниями кластера как целого, а не колебаниями отдельных атомов. До и после перехода никакой диффузии атомов не наблюдается.

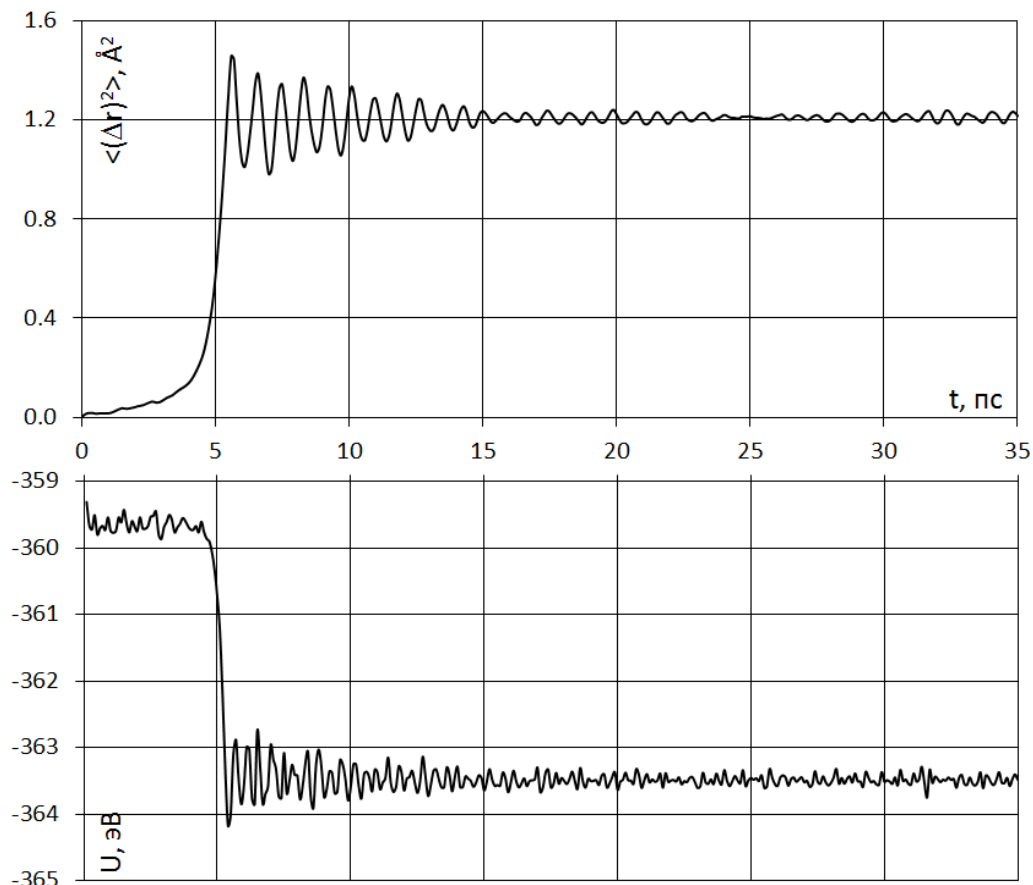


Рис.2. Зависимость среднего квадрата смещений атомов и внутренней энергии от времени для кластера серебра с числом атомов $N = 147$ при $T = 55 \text{ К}$ и с потенциалом ЕАМ

Из рис.2 видно, что до момента перехода колебания кластера почти не видны и возбуждаются только при переходе. Амплитуда этих колебаний постепенно убывает, а энергия колебаний переходит в теплоту. Через достаточное время колебательное движение кластера должно прийти к равновесию при данной температуре, если нет внешних причин, возбуждающих эти колебания (например, внешнего переменного поля, взаимодействующего с кластером).

На рис.2 показана также зависимость внутренней энергии кластера размером 147 атомов от времени. Виден переход кубооктаэдр – икосаэдр. Осцилляции ± 0.5 эВ на кривой вызваны естественными флуктуациями энергии в ансамбле NVT. Вид графика показывает, что структурный переход не связан с переходом кластера через активационный барьер. Судя по поведению энергии, переход происходит практически безактивационно в тот момент, когда конфигурация атомов кластера оказывается благоприятной для его осуществления, то есть кластер попадает в подходящую область своего фазового пространства (так бильярдный шар в отсутствие трения может очень долго отражаться от стенок бильярда, пока наконец не попадет в лузу).

Время, необходимое для того, чтобы в кластере началось структурное превращение, рассчитывали усреднением по 4-6 начальным состояниям кластера, построенным при 10 К через каждые 10 пс релаксации и занесенным в память. Этот метод основан на усреднении времен жизни и близок к примененному в других работах для изучения распада метастабильных состояний. Кластеры размером 55 атомов переходили в икосаэдрическую конфигурацию немедленно при любой положительной температуре. Кинетику превращения при $N = 147$ исследовали при температурах 60–200 К, в случае $N = 309$ – при 340–420 К, в случае $N = 561$ К – при 590–700 К, и в случае $N = 923$ – при 760–840 К. При $N = 1415$ такое исследование провести не удалось.

Обработка по методу наименьших квадратов позволяет описать среднее время до превращения кластеров с потенциалом ЕАМ формулой:

$$t = 4.156 \cdot t_0 \cdot \exp \left[\frac{q(\ln N - 4.858)}{RT} \right] = 4.156 \cdot t_0 \cdot \left(\frac{N}{128.78} \right)^{q/RT} \quad (1)$$

Здесь величина $q = 15117$ Дж/моль, R – универсальная газовая постоянная. Выражение $Q = q(\ln N - 4.858) = 15117 \ln(N/128.78)$ Дж/моль играет роль эффективной энергии активации превращения. Например, при $N = 147$ получается $Q = 3172$ Дж/моль, а при $N = 309$ $Q = 19260$ Дж/моль. Согласно (1), кластеры с числом атомов $N \leq 128$ должны испытывать превращение немедленно.

Структура формулы (1) и поведение средних квадратов смещения указывают на то, что в акте превращения участвует весь кластер как одно целое, то есть происходит коллективное смещение атомов всего кластера, а не образование в какой-то части кластера зародыша новой фазы и его последующий рост. Это подтверждается и визуальным наблюдением за моделью. Формула (1) означает также, что превращение кубооктаэдр – икосаэдр должно в принципе происходить при любой температуре, однако среднее время, необходимое для наступления превращения, растет при понижении температуры очень быстро.

Глава 3. Анализ динамической структуры кластеров серебра магических размеров

В главе 3 на примере 147-атомного кластера с потенциалом ЕАМ серебра рассмотрены закономерности группового движения атомов. Аналогичные результаты получены для 309 и 561-атомных кластеров.

Молекулярно-динамическое моделирование кластеров с потенциалом ЕАМ Ag показало, что наночастицы серебра в форме кубооктаэдра (ГЦК структура) метастабильны в широком диапазоне температур (начиная с гелиевых температур для

малых кластеров) и спонтанно кооперативно переходят в форму икосаэдра с более низкой плотностью и энергией. Кроме того, для шести оболочек 147-атомного кластера (рис.3) графики функций среднего квадрата смещения атомов, равноудаленных от его центра масс, указывают на существование стационарного режима колебаний (рис.4). Однако понять причину коррелированного движения атомов на основе только этой усредненной характеристики движения атомов в оболочках сложно.

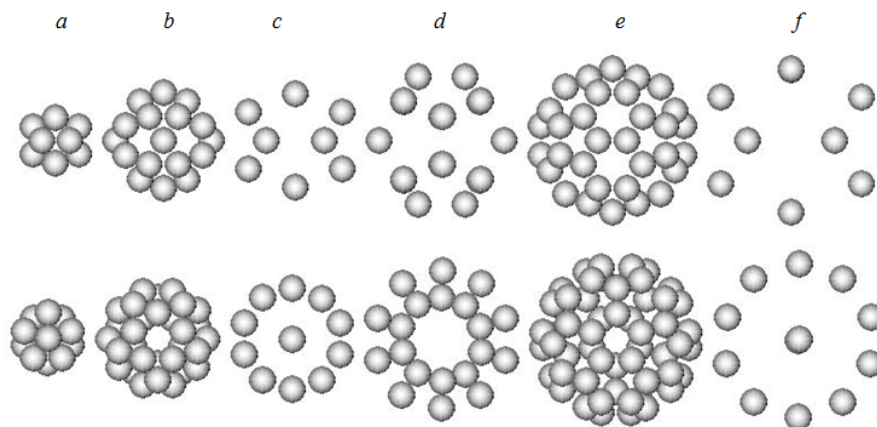


Рис.3. Две проекции оболочек, на которые разбивается 147 атомный кластер серебра после перехода в колебательный режим движения атомов: (a) икосаэдр, (b) икосододекаэдр, (c) икосаэдр, (d) додекаэдр, (e) усеченный икосаэдр, (f) икосаэдр

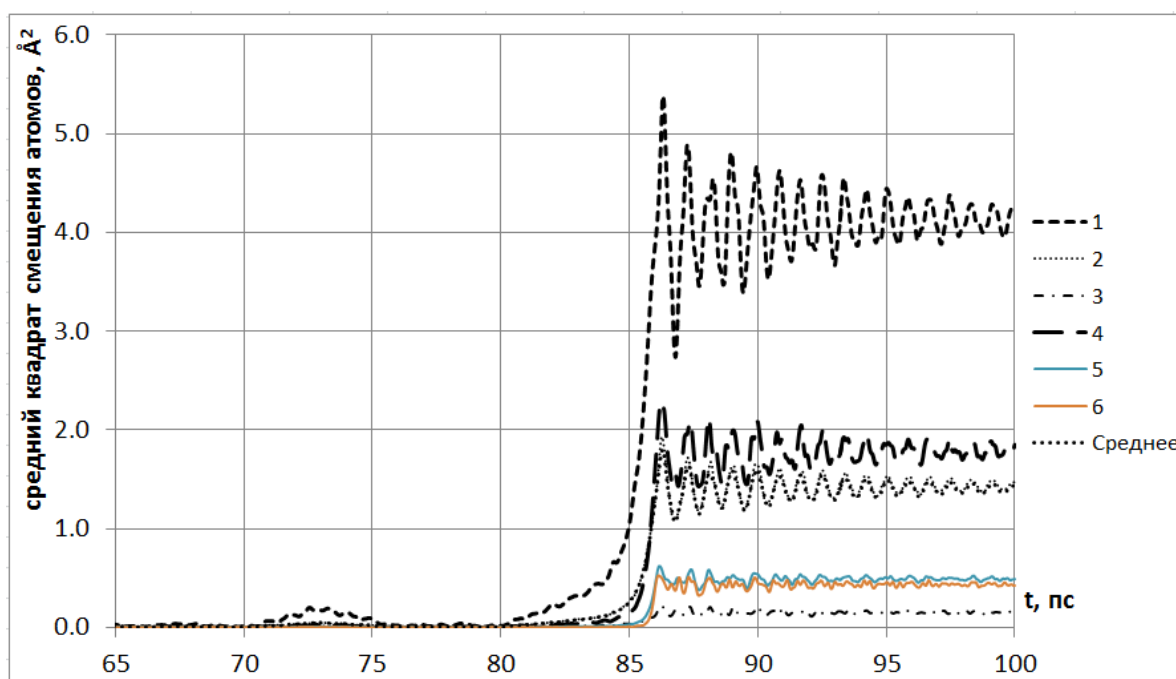


Рис.4. Средний квадрат смещения атомов для оболочек 147-атомного кластера при $T = 56$ К в процессе структурного превращения кубооктаэдр – икосаэдр. Цифрами обозначены графики для оболочек от периферии (1 оболочка) к центру (6 оболочка) кластера

Поведение зависимостей средних квадратов смещения атомов для оболочек 147-атомного кластера от времени (рис.4) позволяет предположить, что помимо быстрых колебаний атомов (колебания атомов около своих положений равновесия) существуют медленные движения атомов.

Для анализа колебаний атомов использовались данные по квадратам смещения (относительно их начального положения) каждого атома кластера. Наиболее часто встречающиеся данные (как эмпирические, так и полученные в результате методов моделирования) содержат трендовые компоненты, которые существенно препятствуют выявлению искомых характеристик. Поэтому сначала необходимо исключить тренды из

данных. Применялся метод исключения тренда для выделения колебаний относительно постоянного уровня [1, 2]. После исключения тренда возникает необходимость выявления периодов колебаний, соответствующих анализируемым данным. Это возможно выполнить, используя сдвиговую функцию $a(\tau)$, введенную М.Джонсоном [3]. Несомненным преимуществом этого метода является отсутствие аппроксимирующих функций, которые, как правило, вносят в результат обработки не свойственные процессу регулярности (например, в случае Фурье-анализа).

Для детального анализа колебаний атомов 147-атомного кластера использована молекулярно-динамическая траектория длительностью 500 пс, полученная при температуре $T = 70$ К. В процессе моделирования через каждые 50 шагов (~ 50 фс) интегрирования разностной схемы записывались квадраты смещения каждого атома кластера, которые использовались для анализа.

Учитывая высокую симметрию икосаэдрического кластера, 147-атомный кластер был разделен на оболочки (от периферии к центру) из 12, 60, 20, 12, 30 и 12 атомов, в каждую из которых вошли атомы, находящиеся на одинаковом расстоянии от центра масс кластера. Один атом находится в центре масс кластера (рис.3).

Рассмотрим алгоритм обработки временных рядов на примере атомов первой оболочки 147-атомного кластера, которые наиболее удалены от его центра масс (примерно на 8 Å). При этом средние позиции атомов соответствуют вершинам икосаэдра.

На первом шаге строится обобщенная сдвиговая функция для определения всех возможных почти-периодов (периодов колебания медленных движений) колебаний в кластере. Полученные функции согласованы и имеют основной минимум, который выбирается в качестве искомого почти-периода (4.8 пс). Далее проводится сглаживание по основному почти-периоду методом скользящего среднего. Смысл метода состоит в замене абсолютных значений квадратов смещения атомов их средними арифметическими значениями за определенные интервалы. В нашем случае запись моментальных значений квадратов смещения атомов велась с интервалом в 50 фс. Чтобы первичные временные ряды сжать до интервала почти-периода (4800 фс) необходимо вычислить скользящие средние по 96 последовательным значениям временного ряда квадратов смещения ($4800 / 50 = 96$). То есть первичные временные ряды после осреднения сжимаются в 96 раз.

В результате «фильтрации» быстрых движений по основному почти-периоду, используя метод скользящего среднего, были выделены траектории медленных движений атомов первой оболочки 147-атомного икосаэдрического кластера (рис.5), представленные для некоторых пар атомов на рис.6. Атомы разбились на шесть групп по два атома в группе. Графики зависимости квадрата смещения одного атома от квадрата смещения другого атома (фазовые графики) показывают высокую степень корреляции медленных движений. Выделены движения пар атомов движущихся как в фазе, так и в противофазе. Для некоторых пар атомов фазовые графики представлены на рис.7.

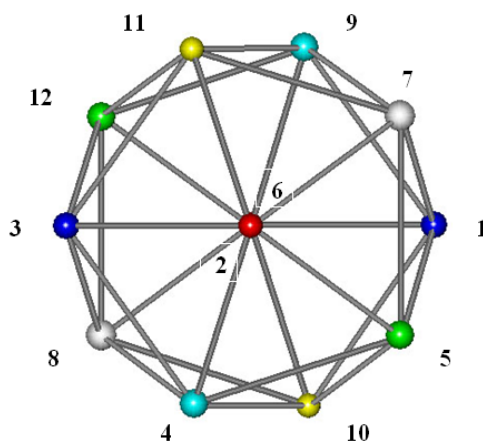


Рис.5. Средние позиции атомов в первой оболочке 147-атомного кластера. Пары атомов, движущиеся в фазе, находятся противоположно друг другу

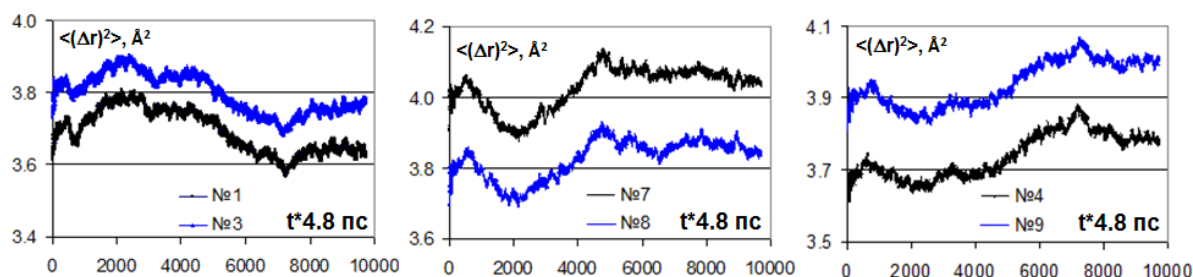


Рис.6. Зависимость квадрата смещения для пары атомов, движущихся в фазе, от времени в приведенных единицах почти-периода, указаны номера атомов (см. рис.5)

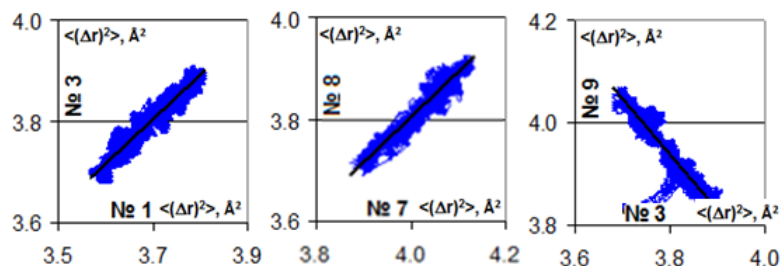


Рис.7. Фазовые графики для пар атомов, указаны номера атомов (см. рис.5)

На рис.5 представлены средние позиции атомов, движение которых происходит в фазе, соответствующие пары атомов согласовано движутся вблизи позиций противоположных вершин икосаэдра в течение всего времени молекулярно-динамического эксперимента (500 пс). Аналогичный анализ проведен для остальных оболочек 147-атомного кластера и определены группы атомов в оболочках, скоррелированное движение которых приводит к формированию регулярного вида функции среднего квадрата смещения атомов кластера и его оболочек.

В табл.2 приведены хорошо проявленные почти-периоды колебаний для всех оболочек 147-атомного кластера (средним позициям атомов оболочек сопоставлены соответствующие им многогранники) и оценки частот колебаний.

Табл.2. Почти-периоды колебаний для всех оболочек 147-атомного кластера

N	Число атомов в оболочке	Название многогранника	Атомы по группам	Почти-периоды колебаний, пс	Частота $1/T$, ГГц
1	12	икосаэдр	2×6	4.8	208
2	60	усеченный икосаэдр	10×6	0.9; 4.8	1111; 208
3	20	додекаэдр	$(4 \times 3) + (8 \times 1)$	0.9; 5.9	1111; 169
4	12	икосаэдр	2×6	0.9; 4.8; 5.9	1111; 208; 169
5	30	икосододекаэдр	6×5	0.9; 4.8; 5.9	1111; 208; 169
6	12	икосаэдр	2×6	4.8	208

Согласованное движение по группам атомов наблюдается не только в оболочках кластера, но и между оболочками. В частности, все атомы, движущиеся вблизи шести направлений осей 5-го порядка 147-атомного кластера (икосаэдрические позиции), движутся скоррелировано в смысле скользящего среднего по базе осреднения 4.8 пс. Стационарный режим колебаний сохраняется тысячи пикосекунд (для проверки проводились МД эксперименты длительностью 2 нс).

Примененный метод разделения быстрых и медленных движений позволил найти внутренние параметры осреднения, в рамках которых можно говорить о существовании режима динамической структуры наночастиц. Такие методы анализа данных и результаты целесообразно использовать при изучении процессов самоорганизации вещества в нанометровом диапазоне. Это позволяет ставить также общие задачи определения параметров слабых когерентных воздействий на наночастицы с целью формирования кластеров с определенной структурой.

Глава 4. Термодинамические свойства и плавление кластеров серебра магических размеров

В главе 4 представлены результаты расчета термодинамических свойств (энергия, теплоемкость, энтропия, изменения энергии Гиббса и избыточная поверхностная энергия в зависимости от размеров кластеров и от температуры) и рассмотрен процесс плавления икосаэдрических кластеров серебра магических размеров с потенциалом ЕАМ Доямы – Когуре.

Расчет термодинамических свойств проводили для икосаэдрических кластеров серебра с размерами $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923$ атомов и для моделей компактных фаз кристаллического и аморфного серебра с периодическими граничными условиями. Для ГЦК фазы количество атомов в основном кубе составляло 2048. В случае кластеров ребро основного куба, в который помещался кластер, равнялось 100 \AA , чтобы взаимодействием между кластером и его образами в соседних кубах можно было пренебречь.

Внутренняя энергия. На рис.8 показана зависимость энергии кластеров от их размера при 298 К (начало отсчета – покоящиеся атомы, разведенные на бесконечность), построенная по результатам молекулярно-динамического эксперимента.

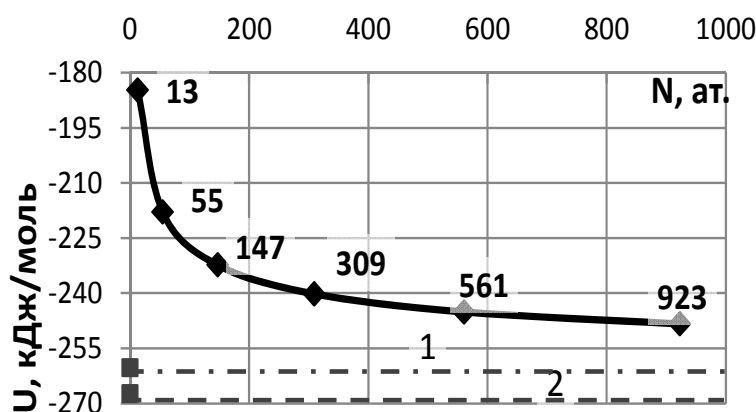


Рис.8. Внутренняя энергия икосаэдрических кластеров в расчете на моль атомов серебра
1 – энергия аморфной фазы; 2 – энергия ГЦК фазы

С уменьшением числа частиц в кластере мольная энергия кластера растет из-за увеличения доли поверхностных атомов. Мольная энергия больших кластеров немного выше энергии аморфной фазы.

Энергию кластера U можно записать в виде $U = aN + bN^{2/3}$, где первый член справа представляет объемную энергию, а второй – поверхностную. Отсюда $U/N = a + bN^{-1/3}$ и эта зависимость при постоянных a и b должна спрямляться в координатах U/N против $N^{-1/3}$. На рис.9 видно, что она действительно спрямляется, причем $a = -2.79 \text{ эВ/атом}$ и $b = 2.05 \text{ эВ/атом}^{2/3}$. Линейность графика означает, что коэффициент b , отвечающий за удельную поверхностную энергию, практически не зависит от размеров кластера.

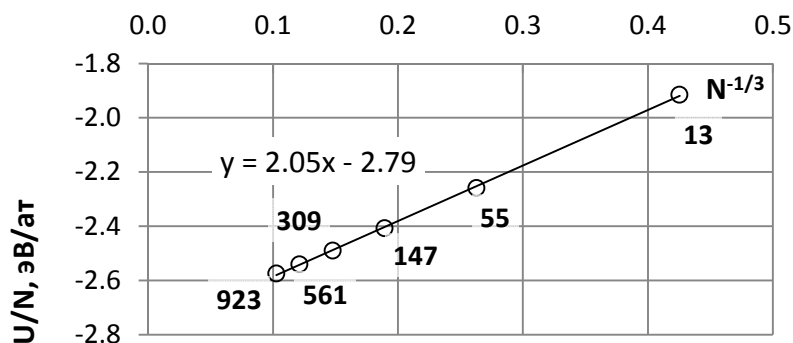


Рис.9. Зависимость внутренней энергии кластеров серебра от $N^{-1/3}$

Если обозначить эффективный радиус кластера через R , то его объем равен: $V = (4/3)\pi R^3$. Число атомов в кластере равно: $N = V/v_0$, где v_0 – средний объем, приходящийся на атом. Площадь поверхности определяется по формуле: $S = 4\pi R^2 = 4\pi(3Nv_0/4\pi)^{2/3}$. Обозначая избыточную удельную поверхностную энергию через σ , находим поверхностную энергию кластера: $U_S = 4\pi\sigma(3Nv_0/4\pi)^{2/3}$. Коэффициент b равен: $b = 4\pi\sigma(3v_0/4\pi)^{2/3}$.

Принимая для оценки $v_0 = 1.91 \cdot 10^{-23}$ см³/атом (как для жидкого серебра при температуре плавления), находим $\sigma = 0.96$ Дж/м². Эта величина почти совпадает с поверхностным натяжением жидкого серебра при температуре плавления 0.930 Дж/м².

Энтропия и теплоемкость. Энтропию и теплоемкость можно рассчитать по сумме энтропий колебательного, поступательного и вращательного движений. Поступательный и вращательный вклады в энергию, теплоемкость и энтропию требуется учитывать только для газа кластеров. Приведенные далее результаты будут относиться к конденсированной фазе кластеров, для которой проведен расчет теплоемкости и энтропии только по колебательным вкладам.

Для расчета энтропии колебательного движения применили однофононное приближение. Автокорреляционные функции скоростей и плотности колебательных состояний вычисляли для каждого кластера и температуры, а также для ГЦК и аморфного серебра независимо. По автокорреляционным функциям скоростей рассчитывали плотности колебательных состояний. Плотность колебательных состояний нормировали на $3N$ степеней свободы без учета поступательных и вращательных степеней свободы, как для кластеров, находившихся в конденсированном состоянии. Обращение плотности колебательных состояний в нуль при частоте $\omega = 0$ указывает на отсутствие диффузионного движения в 309-атомном кластере при 298 К (рис.10).

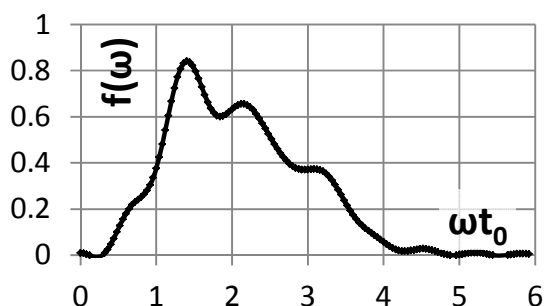


Рис.10. Плотность колебательных состояний для 309-атомного кластера при $T = 298$ К

Результаты расчета температурной зависимости колебательной теплоемкости для 55- и 561-атомных икосаэдрических кластеров представлены на рис.11(а) в расчете на моль атомов серебра. При 250-300 К статистическое вырождение уже практически снимается.

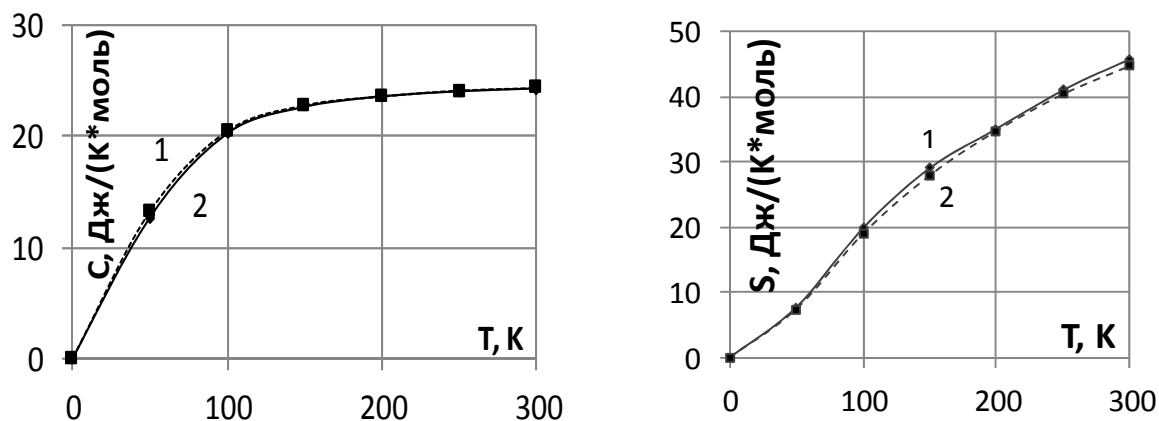


Рис.11. Зависимость колебательной теплоемкости (а) и колебательной энтропии (б) кластеров серебра от температуры (1 – $N = 55$, 2 – $N = 561$)

В соответствии с этим результатом, колебательная теплоемкость кластеров очень слабо зависит от их размера. Для сравнения в табл.3 приведены данные, полученные для аморфного и кристаллического (ГЦК) серебра на моделях с периодическими граничными условиями. Расчетная теплоемкость фазы с ГЦК решеткой, равная 24.3 Дж/(К*моль) хорошо согласуется с табличным значением для ГЦК серебра равным 25.3 Дж/(К*моль).

По результатам молекулярно-динамических экспериментов построена зависимость энтропии от температуры для кластеров с числом атомов $N = 55$ и 561, которая показана на рис.11(б). Здесь сдвиг по оси температур так же, как и для колебательной составляющей теплоемкости, практически незаметен. На всем интервале температур колебательная составляющая энтропии 55-атомного кластера больше на 1-4%, чем 561-атомного кластера.

Табл.3. Сводная таблица результатов при $T = 298$ К

N, ат	U, кДж/моль	C, Дж/(К*моль)	S, Дж/(К*моль)	G, кДж/моль	p_2/p_1
13	-184.8	24.35	43.40	-197.7	2.96E+14
55	-218.0	24.37	45.61	-231.6	3.42E+08
147	-232.3	24.36	45.13	-245.8	1.11E+06
309	-240.2	24.35	44.85	-253.5	4.79E+04
561	-245.1	24.34	44.78	-258.5	6.59E+03
923	-248.4	24.33	44.28	-261.6	1.89E+03
Аморф.	-260.3	24.31	45.40	-273.8	1.33E+01
ГЦК	-267.4	24.34	43.13	-280.2	1.00E+00
Станд. (S_{298}^0)	-	25.26	42.69	-	-

В табл.3 приведены значения колебательной энтропии кластеров различных размеров, а также компактных фаз при 298 К. Почти во всех случаях энтропия кластера немного меньше энтропии аморфной фазы, но больше энтропии ГЦК серебра. В последней строке приведено стандартное значение энтропии серебра, которое очень хорошо совпадает с рассчитанным методом молекулярной динамики для ГЦК – модели.

Полученные данные позволяют оценить относительную устойчивость кластеров различного размера в зависимости от температуры. Рассчитаем для кластеров энергию Гиббса: $G = U + pV - TS$. Разность энергий Гиббса ΔG двух модификаций серебра определяет отношение давлений насыщенного пара: $\Delta G = G_1 - G_2 = RT \cdot \ln(p_2/p_1)$.

Далее через G_1 и p_1 обозначим энергию Гиббса и давление пара кристаллической ГЦК фазы серебра. Результаты по расчетам энергии Гиббса и отношения давлений насыщенного пара при температуре 298 К представлены в табл.3. Давление насыщенного пара над аморфной фазой серебра должно быть в ~13 раз выше, чем над кристаллической ГЦК фазой. У кластеров давление насыщенного пара резко возрастает с уменьшением их размеров, поскольку доля поверхностных атомов с уменьшением кластера увеличивается. Поэтому система, состоящая из кластеров разного размера, неустойчива и кластеры меньшего размера должны коалесцировать с переносом вещества к большим кластерам. Чем меньше кластер, тем быстрее должен идти процесс переноса массы.

Плавление кластеров. Изучение процесса плавления проводили на икосаэдрических кластерах серебра магических размеров ($N = 55, 147, 309, 561, 923$ и 1415 атомов) с потенциалом ЕАМ Доямы – Когуре. Температура плавления икосаэдрических кластеров магических размеров определялась путем постепенного нагревания кластеров с шагом по температуре 10–100К (около температуры плавления шаг уменьшался и составлял 10К) и выдержкой при каждой температуре от 0.1 нс до 10 нс.

При молекулярно-динамическом моделировании обнаружено, что существует определенная температура (заметно ниже температуры плавления макроскопической фазы серебра), зависящая от размера кластера, при достижении которой спустя достаточное

время происходит плавление кластера. Типичные зависимости изменения внутренней энергии, среднего квадрата смещения атомов и максимального значения структурного фактора от температуры при нагревании икосаэдрических кластеров серебра магических размеров продемонстрирована на примере 309-атомного кластера (рис.12).

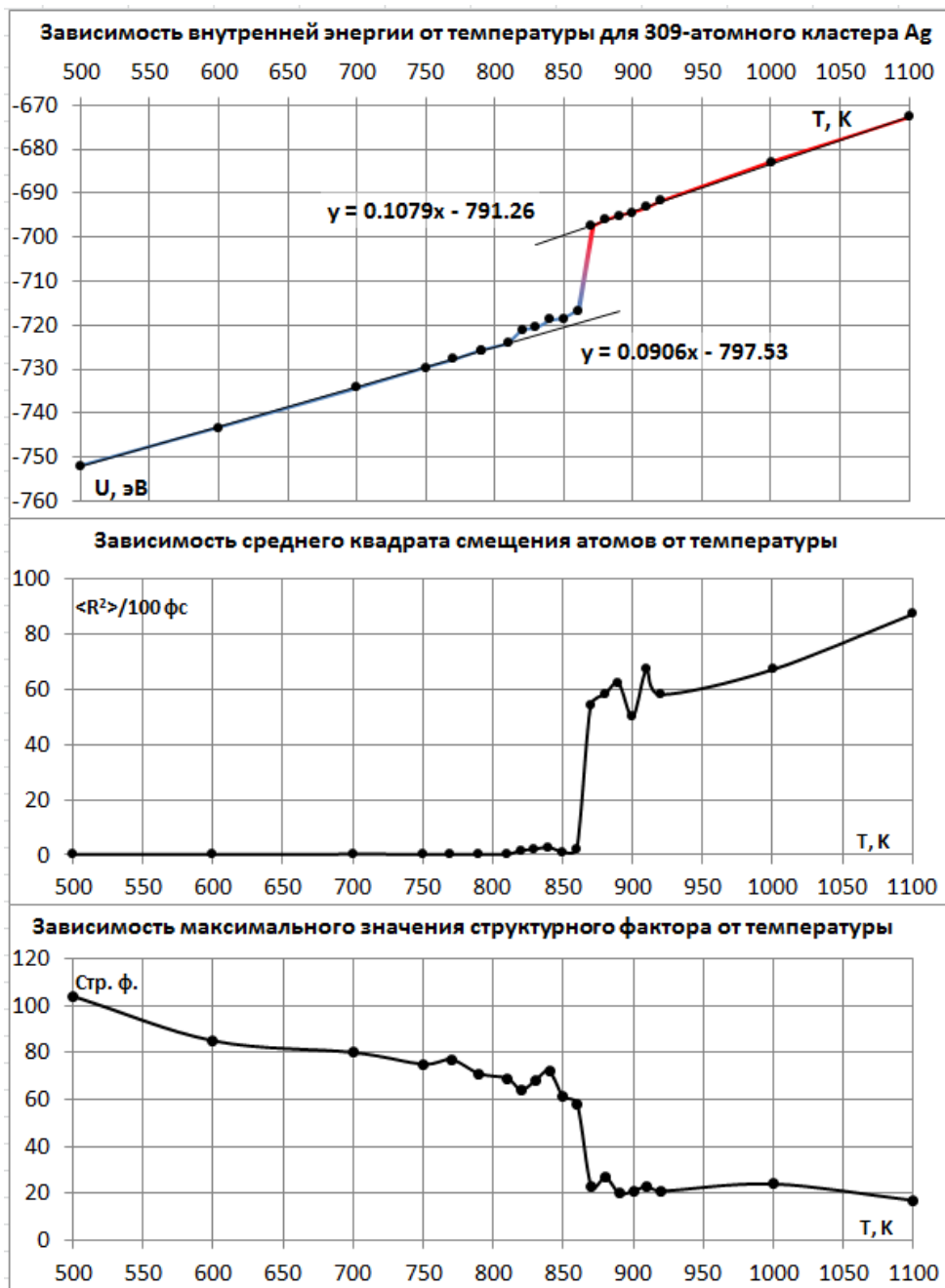


Рис.12. Зависимость внутренней энергии, среднего квадрата смещения атомов и максимального значения структурного фактора кластера от температуры для 309-атомного кластера серебра

Время, необходимое для начала плавления, может составлять от нескольких фемтосекунд до нескольких наносекунд и зависит от размера икосаэдрического кластера и температуры. На рис.13 представлены зависимости средних квадратов смещения сферических слоев кластера, внутренней энергии и максимального структурного фактора от времени при температуре плавления (870 К) 309-атомного икосаэдрического кластера. По графикам видно, что плавление начинается спустя только $\sim 1.2 \text{ нс}$, а до начала плавления кластера его внутренняя энергия и максимальный структурный фактор не меняются и не имеют трендовых составляющих; это означает, что изменения в структуре 309-атомного кластера не происходят, и он обладает икосаэдрической структурой.

Аналогичное поведение измеряемых параметров обнаружено и для других кластеров магических размеров (55, 147, 561, 923 и 1415 атомов). Такое поведение средних квадратов смещения, внутренней энергии и структурного фактора означает, что плавление икосаэдрических кластеров магических размеров происходит при фиксированных температурах.

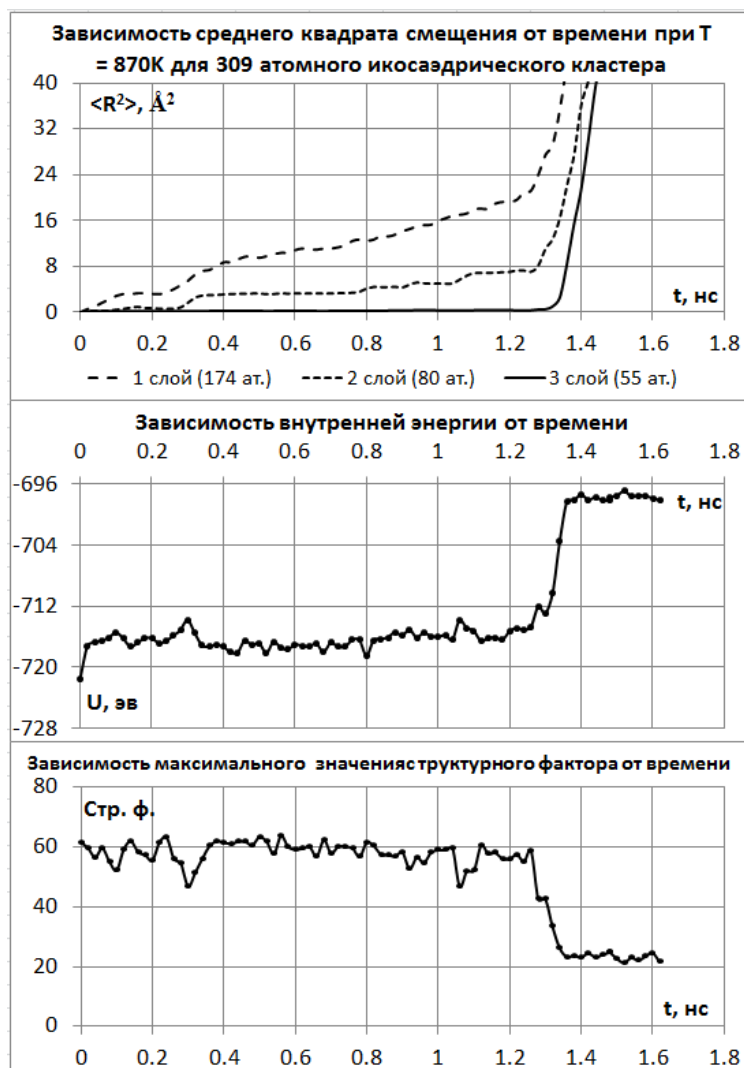


Рис.13. Зависимость среднего квадрата смещения атомов сферических слоев кластера, внутренней энергии, атомов и максимального значения структурного фактора от времени для 309-атомного кластера серебра при плавлении ($T = 870$ К)

В табл.4 представлены результаты определения температур плавления икосаэдрических кластеров серебра магических размеров. Видно, что температура плавления возрастает с ростом размера кластера и уменьшением доли поверхностных атомов, и в результате для макроскопической ГЦК фазы должна достигать температуры плавления серебра, равной 1235 К.

Табл.4. Температуры плавления икосаэдрических кластеров магических размеров с ЕАМ потенциалом для Ag

Размер кластера, ат.	Температура плавления, К
55	700
147	840
309	870
561	930
923	960
1415	980

Глава 5. Устойчивые структуры металлических кластеров

В главе 5 проведено исследование методом молекулярной динамики влияния формы межчастичных потенциалов на структуру нанокластеров. Применялись две группы потенциалов, а именно: 1) многочастичные потенциалы модели погруженного атома (ЕАМ), разработанные для описания металлов с ГЦК решеткой (Ag, Cu, Ni, Al), и парный потенциал Леннард-Джонса для аргона (ГЦК решетка) и 2) потенциалы ЕАМ для металлов с ОЦК решеткой (Fe, Ta, K, Cs). Исследованы нанокластеры с числом атомов от 11 до 64, а также магических размеров (55, 147, 309, 561, 923).

Будем называть кластер определенного размера **наиболее устойчивым**, если его конфигурация обладает минимальной энергией из всех возможных конфигураций. Наиболее устойчивые кластеры строили методом молекулярной динамики путем постепенного охлаждения модели от высоких температур, когда атомы жидкого кластера находятся в неупорядоченном расположении, до низких температур с шагом по температуре в 50-100 К и выдержкой при каждой температуре длительностью от 100 до 2400 пс. Повторение аналогичной процедуры с различными начальными состояниями кластеров приводило во всех случаях к одинаковым конечным конфигурациям с точно такой же энергией. Это свидетельствует об однозначной структуре получаемых наиболее устойчивых кластеров, и о том, что в наших случаях существует только одна равновесная конфигурация для каждого размера кластера с заданным межчастичным потенциалом.

Правильным кластером будем называть кластер, обладающий упорядоченной структурой (с наличием осей и/или плоскостей симметрии) и правильным габитусом (без отдельных выступающих или недостающих поверхностных атомов).

Локально устойчивым кластером будем называть такой наиболее устойчивый правильный кластер, который обладает локальным минимумом на графике зависимости удельной энергии от размера кластера. Такой кластер должен обладать повышенной устойчивостью по сравнению с кластерами соседних размеров.

Потенциал ЕАМ для серебра был использован как эталонный для построения моделей локально устойчивых кластеров, поскольку с применением данного потенциала ранее получены достаточно подробные данные о строении кластеров с магическими числами атомов, о структурных превращениях в наночастицах серебра и о динамическом поведении наночастиц серебра.

Начальные модели кластеров серебра релаксировали при температуре заведомо выше температуры плавления. Жидкое состояние детектировали по резкому повышению коэффициента самодиффузии и по сильному уменьшению максимальной величины структурного фактора модели. Далее путем постепенного охлаждения и изотермической выдержки при каждой температуре были получены наиболее устойчивые и локально устойчивые конфигурации кластеров с потенциалом ЕАМ для серебра с размерами N от 11 до 64 атомов. Для каждого размера кластера при температуре 1 К рассчитана удельная энергия U/N (эВ/атом). Началом отсчета энергии является состояние покоящихся атомов, разведенных на бесконечность.

Зависимость удельной энергии кластеров от их размера представлена на рис.14. С увеличением размера кластера его удельная энергия уменьшается и при больших размерах стремится к энергии ГЦК серебра. На графике видны локальные минимумы и горизонтальные области, которым отвечают определенные размеры кластеров, а именно 13, 19, 23, 26, 28, 32, 39, 40, 46, 49 и 55. Отобранные кластеры являются правильными кластерами, что подтверждается при визуальном изучении структуры (рис.15). Эти локально устойчивые кластеры разделены по структурным признакам на три группы:

1. Кластеры со структурой 13-атомного правильного икосаэдра, которые образуются из 2, 3 и 4 взаимопроникающих 13-атомных икосаэдров. Это 13-, 19-, 23- и 26-атомные кластеры.
2. Промежуточная группа кластеров, состоящая из 28, 32, 39 и 40 атомов.

3. Кластеры, близкие по структуре к 55-атомному правильному икосаэдру. Это 46-, 49- и 55-атомные кластеры.

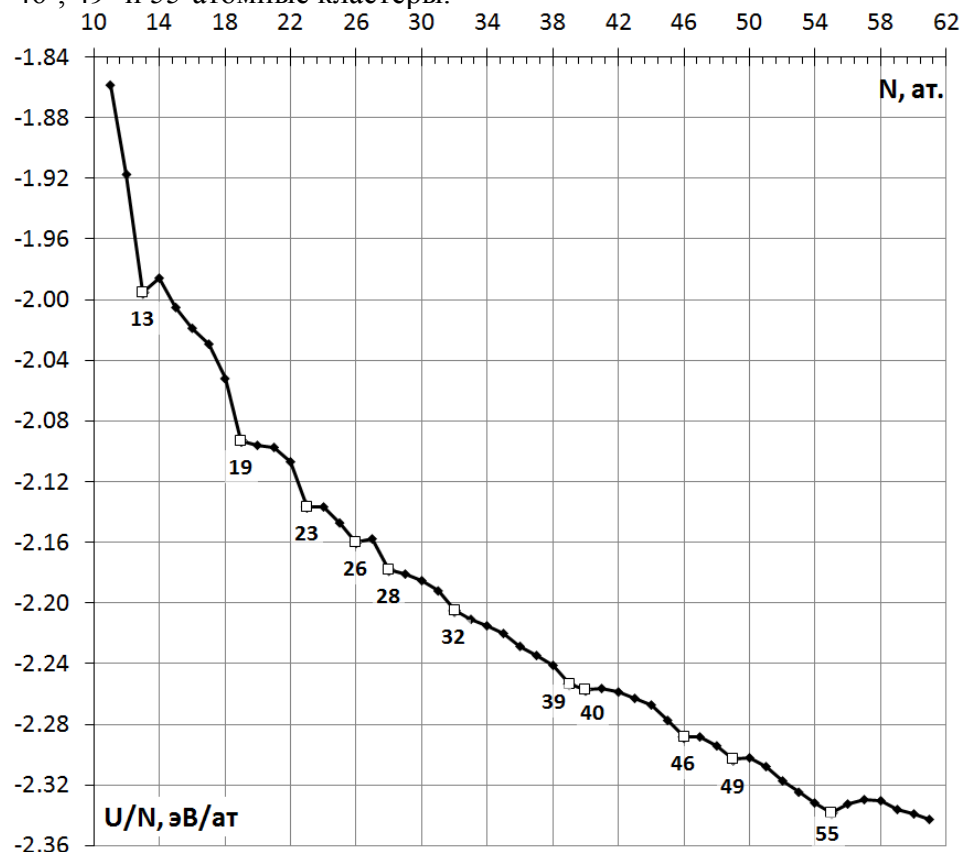


Рис.14. Зависимость удельной энергии кластера от количества атомов в кластере с потенциалом ЕАМ для серебра при температуре $T = 1$ К. Белыми маркерами показаны локально устойчивые размеры кластеров

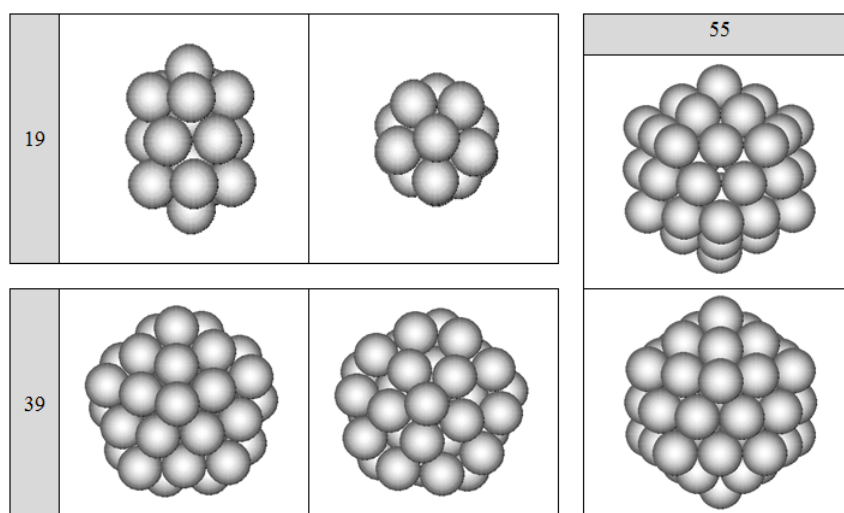


Рис.15. Пример локально устойчивых кластеров серебра (19, 39 и 55 атомов) при $T = 1$ К

Следующим этапом исследования было применение остальных 9 потенциалов для релаксации 11 локально устойчивых кластеров. При этом, в частности, проверялась гипотеза о существовании единого для всех потенциалов набора локально устойчивых кластеров. При анализе структуры кластера применяли разбиение модели на симплексы Делоне и рассчитывали распределения коэффициентов тетраэдричности и октаэдричности симплексов.

Результаты сравнения кластеров представлены в табл.5, где показано, совпадают ли конфигурации локально устойчивых кластеров Ag с наиболее устойчивыми конфигурациями кластеров, полученных при включении других межчастичных

потенциалов. Сравнение конфигураций проводилось по анализу распределений индексов тетраэдричности и октаэдричности. Анализ распределений индексов тетраэдричности и октаэдричности заключался в вычислении стандартных отклонений между распределением, полученным для конфигурации локально устойчивого кластера Ag, и распределением для наиболее устойчивого кластера того же размера, но построенного при использовании другого потенциала.

Для каждого кластера распределение индексов представляли в виде многомерного вектора, количество измерений которого равнялось количеству симплексов в кластере. Значения индексов в векторе располагались в порядке возрастания. Стандартное отклонение между двумя векторами рассчитывали как многомерное расстояние между ними. Результаты показаны в табл.5. Первое число в ячейке таблицы – стандартное отклонение двух распределений индексов тетраэдричности, второе число – то же для индексов октаэдричности, третье число – количество симплексов Делоне. Для сравнения в последнем столбце таблицы представлены результаты для кластеров жидкого серебра.

Если сумма стандартных отклонений распределений индексов тетраэдричности и октаэдричности для данного кластера (по отношению к локально устойчивому кластеру Ag) отличалась от суммы для жидкого кластера Ag менее чем на 20%, то структуры такого кластера и локально устойчивого кластера Ag считались идентичными. Так, например, все конфигурации 19-атомных кластеров для всех потенциалов одинаковы, а для 23-атомных кластеров – одинаковы, кроме конфигурации, полученной с потенциалом ЕАМ Та. Ячейки для существенно различных структур в табл.5 закрашены.

Табл.5. Сравнение наиболее устойчивых конфигураций кластеров заданного размера с локально устойчивыми кластерами серебра

Кол-во атомов	Ag	Cu	Ni	Al	L-J	Cs	Fe [4]	Fe [5]	K	Ta	Ag ж
	ГЦК					ОЦК					
13	0.0	0.0	0.0	0.0	0.01	0.02	0.0	0.01	0.0	0.0	0.06
	0.0	0.0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.0	0.0	0.01	0.0	0.17
	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
19	0.0	0.0	0.01	0.01	0.03	0.04	0.01	0.01	0.02	0.0	0.18
	0.0	0.0	0.01	0.01	0.01	0.06	0.01	0.01	0.04	0.01	0.2
	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	39
23	0.0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04	0.01	0.03	0.18	0.35
	0.0	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03	0.08	0.01	0.04	0.21	0.38
	56	56	56	56	56	56	56	56	56	51	57
26	0.0	0.01	0.32	0.01	0.01	0.05	0.04	0.01	0.06	0.26	0.23
	0.0	0.0	0.43	0.01	0.02	0.05	0.07	0.02	0.04	0.25	0.3
	69	69	61	69	69	69	69	69	69	60	63
28	0.0	0.08	0.01	0.28	0.29	0.06	0.27	0.28	0.4	0.28	0.3
	0.0	0.05	0.02	0.26	0.26	0.06	0.24	0.25	0.4	0.3	0.22
	69	73	69	78	78	71	78	77	79	70	75
32	0.0	0.01	0.09	0.40	0.55	0.33	0.55	0.56	0.71	0.29	0.24
	0.0	0.01	0.1	0.25	0.42	0.24	0.42	0.43	0.61	0.22	0.34
	86	86	82	90	95	82	95	95	97	85	88
39	0.0	0.24	0.24	0.35	0.07	0.39	0.34	0.35	0.35	0.23	0.38
	0.0	0.42	0.41	0.52	0.1	0.43	0.43	0.53	0.40	0.31	0.36
	110	110	110	117	112	106	119	116	124	109	119
40	0.0	0.01	0.22	0.39	0.5	0.11	0.31	0.42	0.62	0.21	0.62
	0.0	0.02	0.19	0.33	0.47	0.05	0.29	0.38	0.64	0.14	0.48
	107	107	114	121	124	106	121	125	133	109	127
46	0.0	0.54	0.72	0.53	0.54	0.31	0.5	0.54	0.51	0.72	0.62
	0.0	0.5	0.67	0.46	0.57	0.34	0.47	0.45	0.51	0.62	0.54
	130	134	139	147	141	136	152	147	145	153	144
49	0.0	0.42	0.37	0.52	0.31	0.16	0.4	0.5	0.41	0.25	0.39
	0.0	0.46	0.44	0.44	0.38	0.26	0.42	0.44	0.45	0.28	0.36
	144	147	151	162	147	142	161	162	161	148	159
55	0.0	0.0	0.01	0.09	0.16	0.1	0.8	0.74	0.61	0.54	0.54
	0.0	0.01	0.02	0.01	0.03	0.06	0.66	0.62	0.56	0.39	0.39
	164	164	164	160	176	160	187	193	189	176	189

Назовем **характерным** такой размер кластера, при котором структура всех кластеров с потенциалами одной из групп металлов (ГЦК и ОЦК) одинакова. По данным таблицы видно, что кластеры, в основе которых лежит правильный 13-атомный икосаэдрический кластер (13, 19, 23 и 26 атомов), являются локально устойчивыми и характерными для большинства потенциалов ГЦК и ОЦК металлов. Кластеры следующих магических размеров после 13-атомного кластера (55- и 147-атомные) являются локально устойчивыми кластерами только для потенциалов ГЦК металлов. Кластеры остальных размеров не являются ни характерными, ни локально устойчивыми кластерами для обеих групп потенциалов.

Для потенциалов ОЦК металлов большинство конечных наиболее устойчивых кластеров отличается не только от конфигураций кластеров с потенциалами ГЦК металлов, но и от конфигураций с другими ОЦК потенциалами. Большинство кластеров с потенциалами, предложенными для ОЦК металлов, не обладает правильной (симметричной) структурой. Это может быть связано с двумя причинами:

- кластеры характерных размеров являются характерными для потенциала ЕАМ серебра, который является ГЦК металлом;
- структура ОЦК решеток относительно рыхлая, с пониженным координационным числом 8, и это могло отложить соответствующий отпечаток на структуры нанокластеров.

Для проверки первой причины проведены дополнительные исследования по определению локально устойчивых кластеров и их размеров (аналогично случаю потенциала Ag), но при использовании потенциалов группы ОЦК металлов. Проведено детальное исследование кластеров с использованием потенциала ЕАМ для Fe на интервале размеров от 18 до 64 атомов по описанной выше методике. В результате были получены наиболее устойчивые конфигурации кластеров с размерами от 18 до 64 атомов путем постепенного охлаждения из жидкого состояния и изотермической выдержки при каждой температуре. Выделены кластеры с 19, 23, 26, 29, 33, 39, 41, 44, 48 и 61 атомами, которые обладают повышенной устойчивостью и правильной формой и структурой, что подтверждается при визуальном анализе расположения атомов кластеров и при анализе распределений индексов тетраэдричности и октаэдричности.

Сравнение отобранных кластеров, полученных при использовании потенциала ЕАМ для Fe, с конечными конфигурациями, полученными при использовании других потенциалов ОЦК металлов, показывают, что для большинства используемых потенциалов ОЦК металлов существуют характерные размеры малых кластеров с 13, 19, 23, 26 и 29 атомами. Для кластеров больших размеров (30 – 64, а также 55 и 147 атомов) такие характерные размеры и конфигурации не выявлены.

Результаты данной главы можно сравнить с данными, полученными методом моделирования из первых принципов (*ab initio*), позволяющим моделировать кластеры небольших размеров (обычно менее ~100 атомов). В работе Ф. Балетто и др. [6] были изучены методом *ab initio* структурные свойства свободных нанокластеров ряда металлов (Ag, Al, Cu, Ni и др.). В этой работе обнаружены устойчивые размеры и структуры кластеров, а также показано, что особой повышенной устойчивостью обладают кластеры исследованных металлов с размерами 13, 19 и 55 атомов, которые обладают икосаэдрической структурой.

Экспериментальных данных по исследованию структуры кластеров дифракционными методами сравнительно немного. В случае кластеров Ag_n^+ размером 36 – 46 и 55 атомов дифракционные данные подтверждают наличие оси симметрии пятого порядка и структуры, близкой к структуре 55-атомного правильного икосаэдрического кластера [7]. В работе [8] изучали структуру кластеров Ag с размерами в 19, 38, 55, 59, 75 и 79 атомов при помощи дифракции электронов на кластерах Ag. Было показано, что икосаэдрическая структура является наиболее предпочтительной для кластеров изученных размеров. Это также согласуется с результатами, полученными в настоящей работе.

Выводы

1. Определены характерные размеры и структуры кластеров для потенциалов ГЦК металлов (Ag, Cu, Ni, Al) – это 13-, 19-, 23-, 26- и 55-атомные кластеры, обладающие правильной структурой, и кластеры магических размеров (147, 309, 561 и т.д. атомов). В случае потенциалов ОЦК металлов (Fe, Ta, K, Cs) выявлено 5 характерных размеров и конфигураций нанокластеров в интервале размеров от 11 до 64 атомов – это 13-, 19-, 23-, 26- и 29-атомные кластеры. Кластеры магических размеров характерными не являются. Результаты имеют частичное согласие с теоретическими (метод *ab initio*) [6] и экспериментальными работами (дифракционные методы, масс-спектрометрия) [7, 8].
2. Установлено, что колебательные вклады в теплоемкость и энтропию слабо зависят от размеров кластера серебра, а статистическое вырождение снимается вблизи 250-300 К. Энтропия кластеров всех исследуемых магических размеров в расчете на моль атомов немного выше ГЦК фазы серебра, но ниже энтропии аморфной фазы. Расчетные значения теплоемкости и энтропии макроскопической фазы ГЦК серебра хорошо согласуются с данными стандартных термодинамических таблиц (отклонение 2-4%).
3. Определено, что удельная поверхностная энергия кластеров серебра почти не зависит от его радиуса вплоть до $N = 13$ атомов и близка к величине макроскопического поверхностного натяжения жидкого серебра.
4. Определен механизм плавления кластеров. Плавление происходит послойно, расплавленная фаза распространяется от периферии вглубь кластера. Длительными молекулярно-динамическими прогонами (до 10 нс) подтверждено, что равновесное плавление кластеров серебра происходит при практически фиксированной температуре, а не в интервале температур. Сосуществование жидкой и твердой фазы возможно в неравновесных условиях. Определены температуры плавления икосаэдрических кластеров серебра с магическими числами атомов.
5. Исследована кинетика структурного превращения кластеров с ГЦК структурой в икосаэдрическую структуру для кластеров серебра с магическими числами атомов (55, 147, 309, 561, 923, 1415). Механизм перехода заключается в коллективном изменении координат всех атомов кластера, а не в образовании зародыша новой конфигурации и его постепенного роста. Выведена единая формула типа Аррениуса, которая описывает вероятность наступления структурного превращения при всех размерах и температурах.
6. Определены свойства динамической структуры кластеров серебра с магическими числами атомов (147, 309 и 561 атом). Рассчитаны частотные характеристики медленных коррелированных движений атомов и слоев кластера, что позволяет определить параметры слабых когерентных воздействий на наночастицы с целью формирования кластеров с определенной структурой (такая возможность подтверждается экспериментальными работами [9]).

Цитированная литература

1. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф. Методы выявления почти-периодов в данных с трендом. // Естественные и технические науки. 2009. – №2. – СС.302–305.
2. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф. Программа решения задачи разделения движения в данных с трендом. // М.: Отраслевой фонд алгоритмов и программ (ОФАП). Свидетельство об отраслевой регистрации №12275 от 6 февраля 2009 г.
3. Johnson M. Correlations of cycles in weather, solar activity, geomagnetic values and planetary configurations. - San Fransisco, Phillips and Van Orden, 1944.
4. Белашенко Д.К. Жидкое железо. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 5. СС.872–883.
5. Mendeleev M.I., Han S., Srolovitz D.J., Ackland G.J., Sun D.Y., Asta M. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron. // Phil. Mag. A. 2003. – V.83. – PP.3977–3994.

6. Baletto F., Ferrando R. Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic, and Kinetic Effects. // *Rev. Mod. Phys.* 2005. – V.77. – PP. 371–417.
7. Xing X., Danell R., Garzon I., Michaelian K., Blom M., Burns M., Parks J. Size-dependent fivefold and icosahedral symmetry in silver clusters. // *Phys. Rev. B.* 2005. – V.72. – P.081405.
8. Blom M., Schooss D., Stairs J., Kappes M. Experimental structure determination of silver cluster ions. // *J. Chem. Phys.* 2006. – V.124. – P.244308.
9. Iijima S., Ichihashi T. Structural instability of ultrafine particles of metals. // *Phys. Rev. Lett.* 1986. – V.56. – N.6. – PP.616–619.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих

публикациях:

1. Тытик Д.Л., Белашенко Д.К., Сиренко А.Н. Структурные превращения в наночастицах серебра. // *Журнал структурной химии.* – 2008. – Том 49. – №1. – с.115–122.
2. Кузьмин В. И., Тытик Д.Л., Белашенко Д.К., Сиренко А.Н. Строение кластеров серебра с магическими числами атомов по данным молекулярной динамики // *Коллоидный журнал.* – 2008. – Том 70. – №3. – с.316–329.
3. Белашенко Д.К., Сиренко А.Н., Тытик Д.Л. Влияние формы межчастичного потенциала на структурные превращения в металлических кластерах // *Журн. «Российские нанотехнологии».* 2009. – №9-10. – с.64–71.
4. Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Тытик Д.Л., Белашенко Д.К., Сиренко А.Н. Методы разделения быстрых и медленных движений атомов как основа анализа динамической структуры наночастиц // *Журн. «Российские нанотехнологии».* 2010. – № 11-12. – с.92–97.
5. Сиренко А.Н., Белашенко Д.К. Термодинамические свойства нанокластеров серебра. // *Неорганические материалы.* 2012. – Т.48. – №4. – с.398–402.
6. Сиренко А.Н., Белашенко Д.К. Молекулярно-динамическое исследование нанокластеров Ag, Ar, Cu, Ni, Al, Fe, Ta, K и Cs в модели погруженного атома // *Журн. «Российские нанотехнологии».* 2013. – №3-4. – с.76–80.