

УДК 536.42

КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К АТОМИСТИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ РАЗМЕРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА: МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА И МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

© 2019 г. В. М. Самсонов^{1, *}, Н. Ю. Сдобняков^{1, **}, И. В. Талызин¹, Д. Н. Соколов¹,
В. С. Мясниченко¹, С. А. Васильев¹, А. Ю. Колосов¹

¹Тверской государственной университет, Тверь, 170100 Россия

*E-mail: samsonoff@inbox.ru

**E-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Поступила в редакцию 16.06.2019 г.

После доработки 14.07.2019 г.

Принята к публикации 19.07.2019 г.

Размерные зависимости температур плавления T_m и кристаллизации T_c наночастиц Co, а также размерные зависимости теплоты (энтальпии) плавления ΔH_m и теплоты (энтальпии) кристаллизации ΔH_c исследовали с использованием комплексного подхода к атомистическому моделированию, сочетающего применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло. Установлено, что T_m и T_c линейно уменьшаются с ростом обратного радиуса частицы. Теплоты фазовых переходов ΔH_m и ΔH_c также уменьшаются при переходе от объемной фазы к наночастицам, но, по-видимому, эти зависимости не всегда описываются простыми степенными законами.

Ключевые слова: наночастицы кобальта, температура плавления, температура кристаллизации, энтальпия плавления, энтальпия кристаллизации, размерные зависимости, метод Монте-Карло, молекулярная динамика.

DOI: 10.1134/S1028096019120264

ВВЕДЕНИЕ

В объемной фазе кобальт (Co) и никель (Ni) характеризуются ферромагнитными свойствами, что определяет одно из основных направлений их применения. Кроме того, наноструктуры на основе Ni, включая пористые материалы, находят применение в качестве катализаторов [1]. Что же касается наночастиц Co, то их используют для изготовления покрытий, композитных пластмасс, нановолокон, нанопроволок, текстиля и высокопроизводительных магнитных регистрирующих материалов, а также при получении и применении магнитных жидкостей. Намагниченные наночастицы Co могут также найти применение и в медицине, включая медицинские датчики, препараты для повышения контрастности в магнитно-резонансной томографии, средства для локальной доставки лекарств в терапии онкологических заболеваний [2]. Применение наночастиц тесно связано с их физическими характеристиками, которые, в свою очередь, определяются структурными параметрами. Соответственно, при анализе перспектив использования наночастиц, их ассамблей и наноструктурированных материалов необ-

ходимо учитывать специфические особенности протекающих в них структурных превращений, включая переход, интерпретируемый как плавление наночастиц. Достаточно высокие температуры плавления Ni и Co являются, очевидно, серьезным препятствием для экспериментального исследования размерных зависимостей их температур плавления. Действительно, имеющиеся экспериментальные данные относятся в основном к наночастицам золота [3] и легкоплавких металлов [4, 5].

Г.С. Ждановым [4] было впервые экспериментально установлено, что для металлических наночастиц характерен гистерезис плавления—кристаллизации, т.е. температура плавления T_m , регистрируемая при нагреве твердых частиц, отличается от температуры кристаллизации $T_c < T_m$, регистрируемой при охлаждении наночастиц. Имеющиеся экспериментальные данные о размерной зависимости температуры плавления наночастиц достаточно скудные и в ряде случаев не вполне достоверные. Часто они относятся к металлам с невысокими температурами плавления, прежде всего, к наночастицам Au и Pb. В экспериментах

Р. Кофмана [5] с использованием электронной микроскопии высокого разрешения на наночастицах Pb изучали размерные зависимости как T_m , так и T_c . Наблюдался гистерезис плавления—кристаллизации, т.е. были подтверждены экспериментальные результаты Г.С. Жданова.

В отсутствие экспериментальных данных о размерных зависимостях T_m и T_c не только для наночастиц тугоплавких металлов, но даже для Ni и Co особую значимость приобретает исследование этих зависимостей в компьютерных экспериментах с использованием методов атомистического моделирования. Впервые аккуратное исследование методом молекулярной динамики (МД) размерной зависимости температуры плавления наночастиц Ni было осуществлено в [6], где автор затронул и проблему размерной зависимости температуры кристаллизации. Более детально размерные зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц Ni изучали методом МД в [7, 8]. Что же касается наночастиц Co, то отсутствуют не только экспериментальные данные о размерных зависимостях температур плавления и кристаллизации, но и результаты, полученные методом атомистического моделирования или при использовании термодинамического подхода на основе аналитических соотношений. Например, в [9] рассматривали размерную зависимость удельной когезионной энергии u наночастиц Co, но не находили размерные зависимости ни температуры плавления T_m , ни теплоты (энтальпии) плавления ΔH_m , хотя удельная (в расчете на атом) энтальпия плавления Δh_m приблизительно равна величине скачка $\Delta u_m = u_l - u_s$ когезионной (потенциальной) части удельной внутренней энергии u (индексы l и s отвечают жидкому и твердому состояниям соответственно). Отсутствие оценок для T_m и ΔH_m в [6] объясняется тем, что подход авторов не позволяет адекватно определить ни T_m , ни скачок u при $T = T_m$. Попытка теоретического анализа размерной зависимости T_m для наночастиц Co была предпринята в [10], но без конкретного сопоставления с результатами лабораторных или компьютерных экспериментов. Некоторые результаты, связанные с моделированием плавления и кристаллизации наночастиц Co методом Монте-Карло (МК), были представлены в [11–13]. Однако и эти результаты можно рассматривать лишь как предварительные. Основной целью настоящей работы было восполнение пробела, связанного со скудностью данных о размерных зависимостях температур и теплот фазовых переходов в наночастицах Co. Отсутствие данных работ других авторов, с которыми можно было бы сопоставить полученные результаты, предъявляет особые требования к их достоверности. При учете этого был использован комплекс-

ный подход к атомистическому моделированию наночастиц Co, предполагающий применение обоих альтернативных методов: МД и МК. Следует также отметить, что имеющиеся в литературе данные о размерной зависимости температуры и теплоты плавления относятся в основном к наночастицам металлов с ГЦК-решеткой, тогда как, согласно [14] в объемной фазе Co характеризуется ГПУ-структурой. Однако хорошо известно, что ГПУ-решетка (α -модификация Co) характерна для низких температур. При $T = 700$ К реализуется переход α -Co в β -модификацию с ГЦК-структурой [15]. Таким образом, табличное значение температуры плавления объемной фазы Co $T_m^{(\infty)} = 1765$ К [16] относится уже к β -Co с ГЦК-решеткой. Как будет показано ниже, аналогичная закономерность, т.е. переход из α -модификации в β -модификацию при некоторой температуре $T_{\alpha\beta} \ll T_m$ должна быть характерна и для наночастиц Co.

Как температуру $T_{\alpha\beta}$, отвечающую полиморфному превращению α -Co \rightarrow β -Co, так и температуры плавления T_m и кристаллизации T_c можно определить по соответствующим скачкам на температурной зависимости удельной когезионной энергии u . Используем два варианта компьютерных экспериментов, обсуждавшихся в [17]: постепенное изменение температуры, когда отчетливо проявляется гистерезис плавления—кристаллизации, т.е. температуры T_c и T_m различаются ($T_c < T_m$); использование релаксации (отжига) наночастиц при фиксированных значениях температуры T . Значению температуры $T_{m,eq}$, интерпретируемому как равновесная температура плавления наночастиц данного размера, также отвечает скачок u .

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Для моделирования наночастиц Co использовали две разработанные компьютерные программы для МД- и МК-моделирования с применением потенциала Гупты, называемого потенциалом сильной связи [18], а также известную программу LAMMPS. В последнем случае межатомное взаимодействие в наночастицах Co воспроизводили методом погруженного атома с параметризацией [19]. На рис. 1 представлена кинетическая зависимость удельной когезионной энергии наночастицы Co, т.е. зависимость u от времени отжига t , построенная по результатам МД-моделирования с использованием потенциала сильной связи (релаксация при $T = 400$ К). Начальный участок 1–2 зависимости $u(t)$ отвечает релаксации заранее заданного фрагмента объемной ГПУ-решетки. Участок 2–3 отвечает наночастице Co с ГПУ-структурой, которая сохраняется меньше 5 нс, а

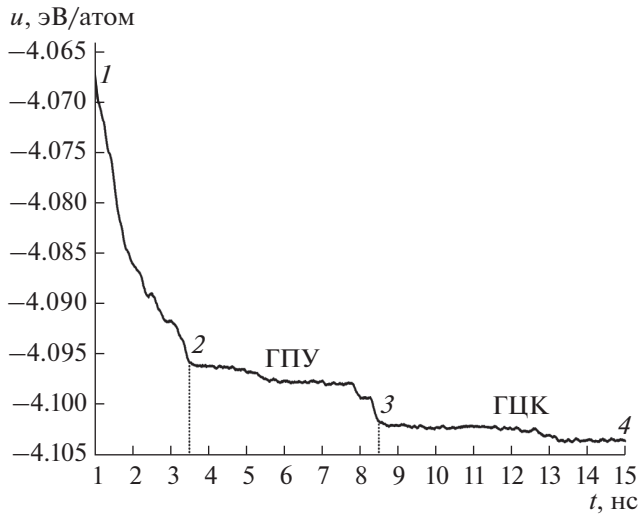


Рис. 1. Кинетическая зависимость удельной когезионной энергии наночастицы Co с исходной ГПУ-структурой ($N = 5000$), отвечающая релаксации (отжигу) при фиксированной температуре $T = 400$ К.

затем наблюдается скачкообразный переход в ГЦК-структуру (участок 3–4). Настоящая работа не ставила целью детальное изучение закономерностей полиморфного превращения наночастиц Co из α -модификации в β -модификацию. С точки зрения целей и задач работы наиболее существен вывод о том, что в окрестности температуры плавления T_m , включая интервал $[T_c, T_m]$, наночастицы Co должны характеризоваться ГЦК-структурой. Соответственно, в дальнейшем в качестве начальной конфигурации твердых наночастиц Co выбрали сферический фрагмент ГЦК-решетки.

Пример петли гистерезиса плавления–кристаллизации представлен на рис. 2а. Петля гистерезиса отвечает циклу нагрева и охлаждения наночастицы. По петле гистерезиса можно также оценить теплоту плавления ΔH_m и теплоту кристаллизации ΔH_c , причем тот же метод нахождения T_m , T_c , ΔH_m и ΔH_c применим при обработке результатов как МД-, так и МК-экспериментов. Пример зависимости $u(T)$, построенной по результатам, отвечающим отжигу наночастиц при фиксированных температурах, представлен на рис. 2б.

Полученные размерные зависимости T_m , T_c и $T_{m,eq}$ приведены на рис. 3. Выбор $N^{-1/3}$ в качестве независимой переменной, где N – число атомов в наночастице, обуславливается тем, что величина $N^{-1/3}$ пропорциональна обратному радиусу R^{-1} , а линейная зависимость T_m от R^{-1} , предсказанная еще Томсоном, наблюдалась в экспериментальных работах для наночастиц Au, Pb и ряда

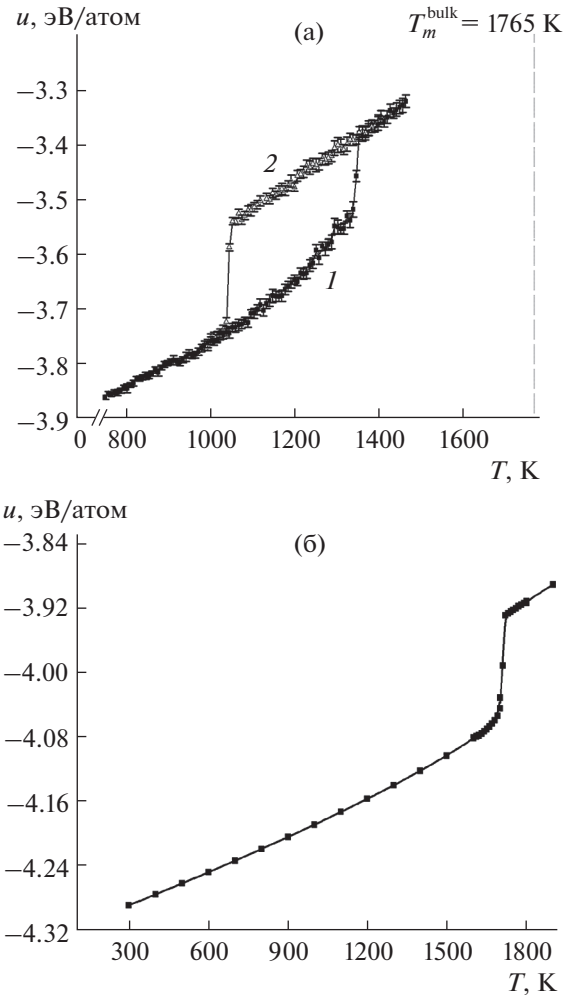


Рис. 2. Температурные зависимости когезионной энергии: а – пример петли гистерезиса, полученной методом МК ($N = 935$) (1 – плавление, 2 – кристаллизация); б – пример зависимости $u(T)$, полученной методом МД путем релаксации (отжига) наночастиц ($N = 100281$) при фиксированных температурах.

других легкоплавких металлов [4, 5]. Из рис. 3 видно, что результаты компьютерных экспериментов также хорошо описываются линейной зависимостью T_m от $N^{-1/3}$. Примечательно также, что МД-зависимость для $T_{m,eq}$, полученная с помощью программы LAMMPS, достаточно хорошо согласуется с МК-зависимостью для T_m , полученной с использованием потенциала сильной связи. МД-результаты, отвечающие тому же потенциалу, предсказывают более низкие значения температуры плавления.

Линейной экстраполяцией зависимостей $T_{m,eq}(N^{-1/3})$ и $T_m(N^{-1/3})$ к $N^{-1/3} \rightarrow 0$ можно найти значения $T_{m,eq}^{(\infty)}$ и $T_m^{(\infty)}$, которые следует рассматривать как оценку макроскопической температуры плавления T_0 , равной 1765 К [16]. МД-результаты,

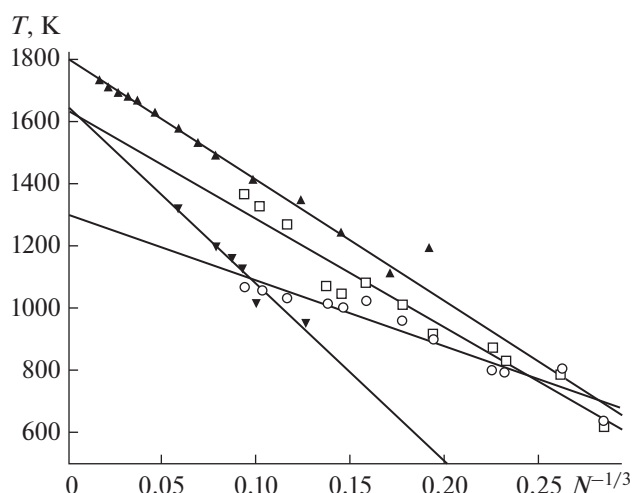


Рис. 3. Размерные зависимости температур плавления и кристаллизации: \blacktriangle – $T_{m,eq}$, МД, программа LAMMPS и метод погруженного атома; \blacktriangledown – $T_{m,eq}$, МД, компьютерная программа авторов, потенциал сильной связи (потенциал Гупты); \square – T_m , МК, программа авторов, потенциал сильной связи; \circ – T_c , МК, программа авторов, потенциал сильной связи.

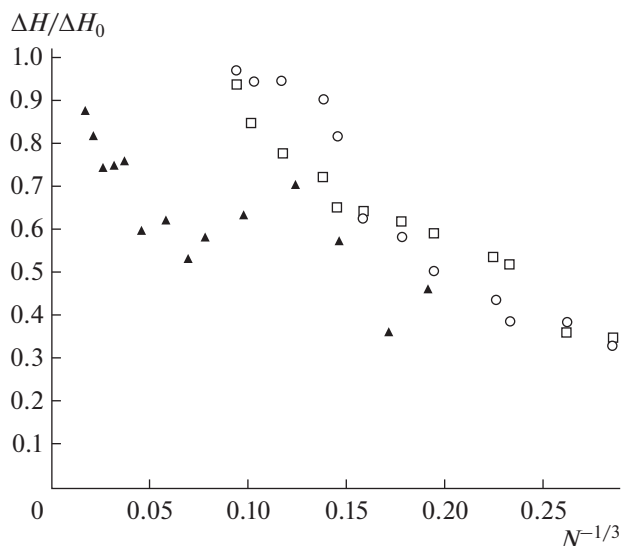


Рис. 4. Размерные зависимости приведенных теплот фазовых переходов: \blacktriangle – $\Delta H_{m,eq}$, МД, программа LAMMPS и метод погруженного атома; \square – ΔH_m , МК, программа авторов, потенциал сильной связи; \circ – ΔH_c , МК, программа авторов, потенциал сильной связи. Параметр приведения ΔH_0 отвечает табличному значению теплоты плавления Co [16].

полученные с использование программы LAMMPS и метода погруженного атома, дают значение $T_{m,eq}^{(\infty)} = 1800$ К, которое практически совпадает с макроскопической температурой плавления. Результаты, полученные с использованием альтернативного потенциала, дают заниженные, значе-

ния $T_m^{(\infty)}$, равные 1631 К (МК) и 1647 К (МД). На рис. 4 представлены результаты для размерных зависимостей ΔH_m , ΔH_c и $\Delta H_{m,eq}$. Видно, что эти результаты также предсказывают уменьшение теплот фазовых переходов по сравнению со значением ΔH_0 для объемной фазы Co.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые проведено комплексное исследование размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации, а также энтальпии плавления и энтальпии кристаллизации наночастиц кобальта с использованием двух альтернативных методов атомистического моделирования: Монте-Карло и молекулярной динамики. Полученные результаты для T_m , T_c и $T_{m,eq}$ в хорошем приближении описываются линейными зависимостями от $N^{-1/3}$, но размерные зависимости ΔH_m , ΔH_c и $\Delta H_{m,eq}$ носят более сложный характер, хотя можно сделать вывод об уменьшении всех отмеченных выше термодинамических характеристик с уменьшением размера объекта [20–22]. Однако размерные зависимости теплот фазовых переходов уже не описываются простыми степенными законами.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.5506.2017/БЧ, проект № 2019-0126) и РФФИ (гранты № 18-03-00132, № 18-38-00571).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. González I., De Jesus J.C., de Navarro C.U., Garcia M. // Catalysis Today. 2010. V. 149. № 3–4. P. 352.
2. Bhattarai N., Casillas G., Khanal S. et al. // MRS Commun. 2013. V. 3. Iss. 3. P. 177.
3. Dick K., Dhanasekaran T., Zhang Zh., Meisel D. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 10. P. 2312.
4. Жданов Г.С. // Известия РАН. Сер. физ. 1977. Т. 41. № 5. С. 1004.
5. Kofman R., Cheyssac P., Lereach Y., Stella A. // Eur. Phys. J. D. 1999. V. 9. Iss. 1. P. 441.
6. Qi W.H., Wang M.P. // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 88. P. 280.
7. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 530.
8. Самсонов В.М., Васильев С.А., Талызин И.В., Рыжков Ю.А. // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103. Вып. 2. С. 100.
9. Цюй Я.Д., Лян С.Л., Кун С.Ц., Чжан В.Ц. // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 6. С. 558.

10. *Caо L.F., Xu G.Y., Xie D., Guo M.X., Luo L., Li Z., Wang M.P.* // *Physica Stat. Sol.* В. 2006. V. 243. № 12. P. 2745.
11. *Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В.* // Вестн. ТвГУ. Сер. физ. 2012. Вып. 16. С. 54.
12. *Соколов Д.Н., Мясниченко В.С., Андрийчук А.П., Кулагин В.В., Сдобняков Н.Ю.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: Тверской государственный университет, 2016. Вып. 8. С. 363.
13. *Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Ершов П.М., Хорт А.А.* // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь: Тверской государственный университет, 2017. Вып. 9. С. 252.
14. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. М.: Гостехиздат, 1957. 524 с.
15. *Химическая энциклопедия / Под ред. Кнунянца И.Л.* Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. 673 с.
16. *Физические величины. Справочник.* М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 288.
17. *Samsonov V.M., Bembel A.G., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A., Talyzin I.V.* // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. V. 133. № 2. P. 1207.
18. *Cleri F., V. Rosato* // *Phys. Rev. B.* 1993. V 48. № 1. P. 22.
19. *Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G.* // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. № 14. P. 144113.
20. *Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Колосов А.Ю., Новожилов Н.В., Соколов Д.Н., Кульпин Д.А.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15. № 3. С. 337.
21. *Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Зыков Т.Ю., Антонов А.С.* // *Расплавы.* 2012. № 5. С. 88.
22. *Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С. и др.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.* 2018. № 12. С. 65.

Complex Approach to Atomistic Simulation of Size Dependences of Temperature and Heat of Melting of Cobalt Nanoparticles: Molecular Dynamics and Monte Carlo Method

V. M. Samsonov, N. Yu. Sdobnyakov, I. V. Talyzin, D. N. Sokolov, V. S. Myasnichenko, S. A. Vasilyev, A. Yu. Kolosov

Size dependences of the melting T_m and crystallization T_c temperatures of Co nanoparticles as well as the size dependences of the heat of melting ΔH_m (melting enthalpy) and heat of crystallization ΔH_c (crystallization enthalpy) have been studied by using the atomistic simulation that combines molecular dynamics and Monte Carlo methods. Both T_m and T_c temperatures are found to decrease with increasing reverse radius of a particle in accordance with the linear law. The heats of phase transitions ΔH_m and ΔH_c also decrease in compared with their bulk values. However, the effect seems to be non-scalable.

Keywords: cobalt nanoparticles, melting temperature, crystallization temperature, melting enthalpy, crystallization enthalpy, size dependencies, Monte Carlo method, molecular dynamics.