

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ В РАМКАХ ПОТЕНЦИАЛА СИЛЬНОЙ СВЯЗИ

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

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

Поступила в редакцию 7 октября 2008 г.

Методом молекулярной динамики исследованы процессы плавления и кристаллизации нанокластеров меди радиусом от 0.69 до 3.05 нм. Проведенное моделирование показало, что плавление начинается с поверхности кластера. Другая особенность такого фазового перехода состоит в том, что он занимает некоторую область температур, где возможно сосуществование жидкой и твердой фаз. Однако для кластеров меди малого размера было замечено совпадение температур плавления и кристаллизации. Кроме этого отмечено, что кластеры такого размера ( $N < 150$  атомов) осуществляют перестройку начальной ГЦК-структуры в структуру с пятичастичной симметрией уже при температурах порядка 150–170 К. Было исследовано также поведение некоторых термодинамических характеристик кластеров меди вблизи фазового перехода твердое тело–жидкость. Полученные данные свидетельствуют о ряде закономерностей, которые находятся в согласии с аналитическими расчетами. Так, для наночастиц меди температуры плавления и кристаллизации являются линейными функциями  $N^{-1/3}$ . Однако теплота плавления  $\Delta H_m$  и энтропия  $\Delta S_m$  изменяются более сложным образом. Была замечена зависимость процесса формирования структуры кластера от условий охлаждения из жидкой фазы. При медленном охлаждении наблюдалось преимущественное формирование ГЦК-фазы, при быстром охлаждении в большинстве случаев отмечено образование икосаэдрической модификации. Следовательно, проведенное моделирование указывает на возможность некоторого контроля формирования структуры кластеров меди при кристаллизации.

PACS: 61.46.Bc, 61.46.Df

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Развитие науки и техники привело уже в конце прошлого столетия к необходимости использования новых устройств, сравнимых по размерам с атомным масштабом. При этом вскоре стало ясно, что свойства наноматериалов, из которых они строятся, в значительной мере зависят от особенностей составляющих их частиц. В связи с этим были начаты интенсивные работы по исследованию малых частиц (кластеров) размером от десятков атомов до нескольких тысяч. Особо актуальным считается изучение металлических наночастиц из-за открывающихся для них широких прикладных возможностей в самых разных областях нанотехнологий, начиная от медицины и заканчивая катализом и энергетикой

[1, 2]. В качестве основных факторов, определяющих их свойства, кроме первоначальных предположений, связанных с размерными эффектами, отмечают также структурные конфигурации малых металлических частиц.

Однако экспериментальное изучение нанокластеров наталкивается на определенные трудности, связанные, в первую очередь, с малым размером частиц. Поэтому одним из возможных подходов к исследованию наноразмерных объектов является рассмотрение компьютерных моделей. Наиболее перспективным для изучения кристаллических структур металлических кластеров, на наш взгляд, является метод молекулярной динамики (МД), позволяющий на атомном уровне понять влияние тех или иных факторов на свойства таких частиц.

Экспериментальные данные, полученные в ходе многочисленных исследований, показали, что нано-

\*E-mail: ygafner@khsu.ru

кластеры одного и того же металла могут иметь различную структуру [3], причем при помощи электронного микроскопа наблюдались флуктуации разных структурных модификаций при температурах сравнимых с температурой плавления кластера даже для наночастиц достаточно большого размера [4]. Исследования с помощью электронного микроскопа высокого разрешения отчетливо показали, что в области перехода из твердого состояния в жидкое структура кластеров может колебаться между икосаэдрической, декаэдрической, кубической и другими более сложными структурами [5–7]. Подобные флуктуации происходят достаточно быстро, примерно за 1/30 секунды, и пока не поддаются контролю. С другой стороны, проведенные теоретические расчеты подтверждают наличие таких переходов только для малых металлических нанокластеров размером несколько десятков атомов [8].

По всей видимости, одной из причин изменения структуры является то, что с уменьшением диаметра кластера резко возрастает соотношение величины поверхности к объему, из-за чего вклад поверхности в полную энергию становится все более важным. В результате этого, кластер стремится образовывать как можно более сферичную поверхность, что для наночастиц ГЦК-металлов приводит к формированию кубоктаэдрической формы [5, 9]. Ниже определенного критического размера у малых кластеров таких металлов как Au, Ag, Cu, Ni и некоторых других было замечено образование и иных кристаллических модификаций с икосаэдрической или декаэдрической 5-ти частичной симметрией [5, 9, 10]. Согласно обычным термодинамическим представлениям, с увеличением размера кластера стабильность икосаэдрической и декаэдрической структур понижается [4], однако непосредственные эксперименты с помощью электронного микроскопа [11–14] доказывают, что даже кластеры из нескольких тысяч атомов могут обладать икосаэдрической или декаэдрической морфологией.

Термодинамически равновесные формы металлических кластеров подробно исследовались на основе различных теоретических моделей. В противоположность экспериментальным наблюдениям, теоретические расчеты показывают, что для некоторых ГЦК-металлов, например Au, Ni, Cu, икосаэдрическая структура является метастабильной даже для малых кластеров (менее 100 атомов) [4, 15], т. е. и здесь наблюдается явное противоречие между теорией и экспериментом.

Так как кластеры меди являются кандидатами на использование в различных электронных устрой-

ствах нанометрового уровня и катализаторах (абсорбция медью Co, Cu–Se- и Cu–Zr-катализ) [16, 17], исследование свойств таких частиц представляется важным. Высокая лабильность структурного состояния малых кластеров, особенно вблизи температуры плавления, дает возможность изучения влияния скорости охлаждения из жидкой фазы и некоторых других факторов на стабилизацию той или иной структуры, что представляет огромный интерес в целях получения новых технических решений.

Таким образом, основной целью представляемой работы являлось нахождение зависимостей между процессами плавления (кристаллизации) и процессами образования внутренней структуры кластеров меди. С целью изучения изменения структурных свойств металлических наночастиц был проведен ряд компьютерных экспериментов методом молекулярной динамики. Основная задача представляемого МД-моделирования заключалась в выявлении внешних условий, управляющих формированием внутреннего строения свободных кластеров меди в реальных соответствующих прямому эксперименту условиях.

## 2. КОМПЬЮТЕРНЫЙ МЕТОД

Для вычисления сил, действующих между атомами, использовался модифицированный потенциал сильной связи [18] с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере включительно. Данные потенциалы широко применяются при различного рода компьютерном моделировании как макроскопических тел, так и кластеров [19–28]. При этом имеется положительный опыт использования их даже при анализе очень малых 13-атомных кластеров, к примеру, сплава Ni–Al [29].

Потенциалы, разработанные Клери и Розато [18], очень хорошо зарекомендовали себя при моделировании систем в кристаллическом состоянии и прошли подробную успешную проверку [18] 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 фононных спектров. Отметим, что рассчитанный в работе [18] фононный спектр ГЦК-меди при

$T = 80$  К в сравнении с экспериментальными результатами имеет расхождение не более 5 %.

Для проверки применимости такой схемы построения функции потенциальной энергии в области высоких температур в [28] было проведено дополнительное исследование образца содержащего 500 атомов меди, распределенных в кубической ячейке с использованием периодических граничных условий. Из анализа представленной в работе [28] функции радиального распределения  $g(r)$ , называемой также парной корреляционной функцией, видно хорошее соответствие расчетных данных с результатами прямого эксперимента и в случае исследуемых нами высоких температур, по крайней мере, до  $T = 1600$  °С.

Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета [30] с шагом по времени  $h = 2$  фс. В процессе моделирования температура системы ступенчато изменялась в среднем на 50 К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались в течение 0.5 нс. Для уменьшения побочных эффектов в определении структуры, связанных с тепловым шумом, в области кристаллизации (плавления) температурный шаг уменьшался и кластеры выдерживались при фиксированных температурах в течение примерно 2 нс.

Точки плавления и кристаллизации кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры, что приводило к возрастанию теплоемкости в очень узкой температурной области вокруг точки перехода. Данный подход достаточно широко используется при компьютерной имитации процессов плавления (кристаллизации) металлических нанокластеров [31–33] и позволяет довольно точно локализовать их начало. Кроме того, дополнительно при разных температурах рассчитывалась функция радиального распределения  $g(r)$ , позволяющая проводить анализ структуры моделируемых наночастиц и определять характер фазового перехода.

При проведении компьютерного анализа в качестве начальных объектов были использованы сферические ГЦК-кластеры меди, получаемые при вырезании сферы из идеальной ГЦК-решетки. Для того чтобы наиболее точно исследовать влияние какого-либо из параметров на изменение структуры кластеров, необходимо, прежде всего, минимизировать взаимодействие между частицей и окружающей ее средой. Исходя из этого предположения, рассматривались так называемые «свободные» или изолированные кластеры, помещенные в тепловой

резервуар, заполненный виртуальными частицами (термостат Нозе [34] или термостат Андерсена) [35], и не взаимодействующие с подложкой.

При исследовании поставленной задачи, прежде всего, возникает вопрос о стабильности структуры кластеров различного размера. Некоторые указания на наличие выделенных стабильных структур можно получить из наблюдений экспериментальных спектров (Massenspektren)  $N$ -атомных кластеров, которые показывают при определенных значениях размера кластера  $N$  особенно четко выделенную интенсивность. Подобное поведение доказывает, что некоторые размеры кластера являются предпочтительными и эти величины получили названия магических чисел [36, 37]. Так как роль магических чисел при образовании структур в данной работе не рассматривалась, то размеры моделируемых кластеров подбирались таким образом, чтобы уменьшить их влияние.

Для анализа процессов формирования структурных модификаций при плавлении и кристаллизации нанокластеров меди была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Расчеты проводились на рабочей станции DELL PE SC 1420 на базе двух двухядерных 64-разрядных процессоров Intel Xeon с тактовой частотой 3.2 ГГц и объемом оперативной памяти 2 Гб в операционной среде Linux SuSE версии 10.0.

### 3. ПОВЕРХНОСТНОЕ ПЛАВЛЕНИЕ В КЛАСТЕРАХ МЕДИ

При переходе от объемных тел к наночастицам значительно изменяются их механические (твердость, пластичность) и магнитные свойства, химическая активность, поляризуемость, а также некоторые другие параметры [38]. Кроме того, переход от массивных кристаллов к нанокластерам сопровождается изменением их температуры плавления (кристаллизации), теплоты плавления и энтропии. При дальнейших исследованиях выяснилось, что особенностью малых частиц является не только понижение их температуры плавления, но и то, что плавление может начаться с поверхности кластера. Эта идея была подтверждена, в частности, компьютерным моделированием плавления частиц, состоящих из нескольких сотен атомов золота [39].

Экспериментально поверхностное плавление наблюдалось достаточно часто. В качестве очень наглядного примера приведем работу [7], где рассмат-

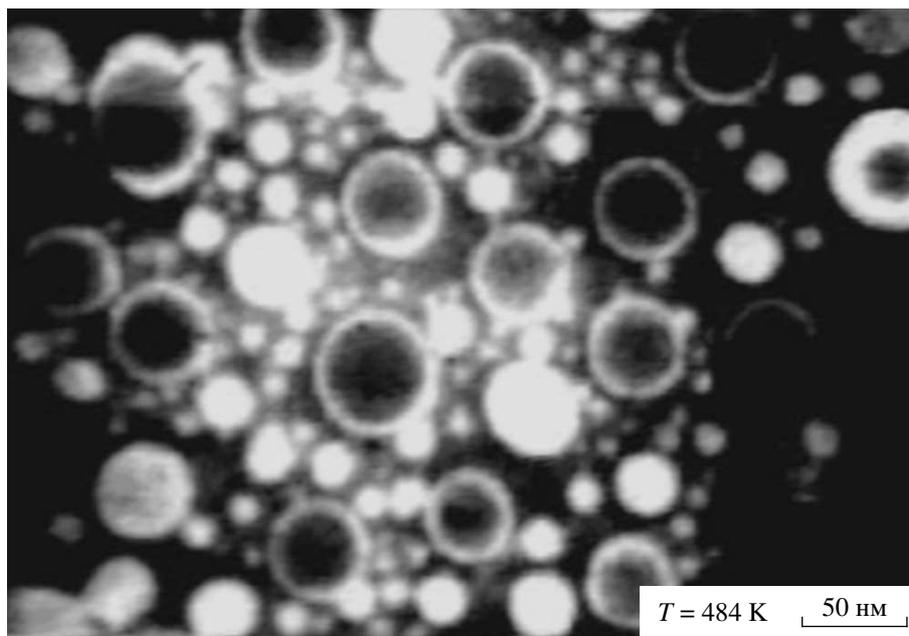


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение кластеров олова на  $\text{SiO}_2$ -подложке [7]

ривалось поверхностное плавление частиц Sn на  $\text{SiO}_2$  подложке (рис. 1). С увеличением температуры толщина поверхностного слоя находящегося в расплавленном состоянии (изображено белым цветом) повышается и при достижении некоторого предельного значения весь кластер спонтанно переходит в жидкое состояние.

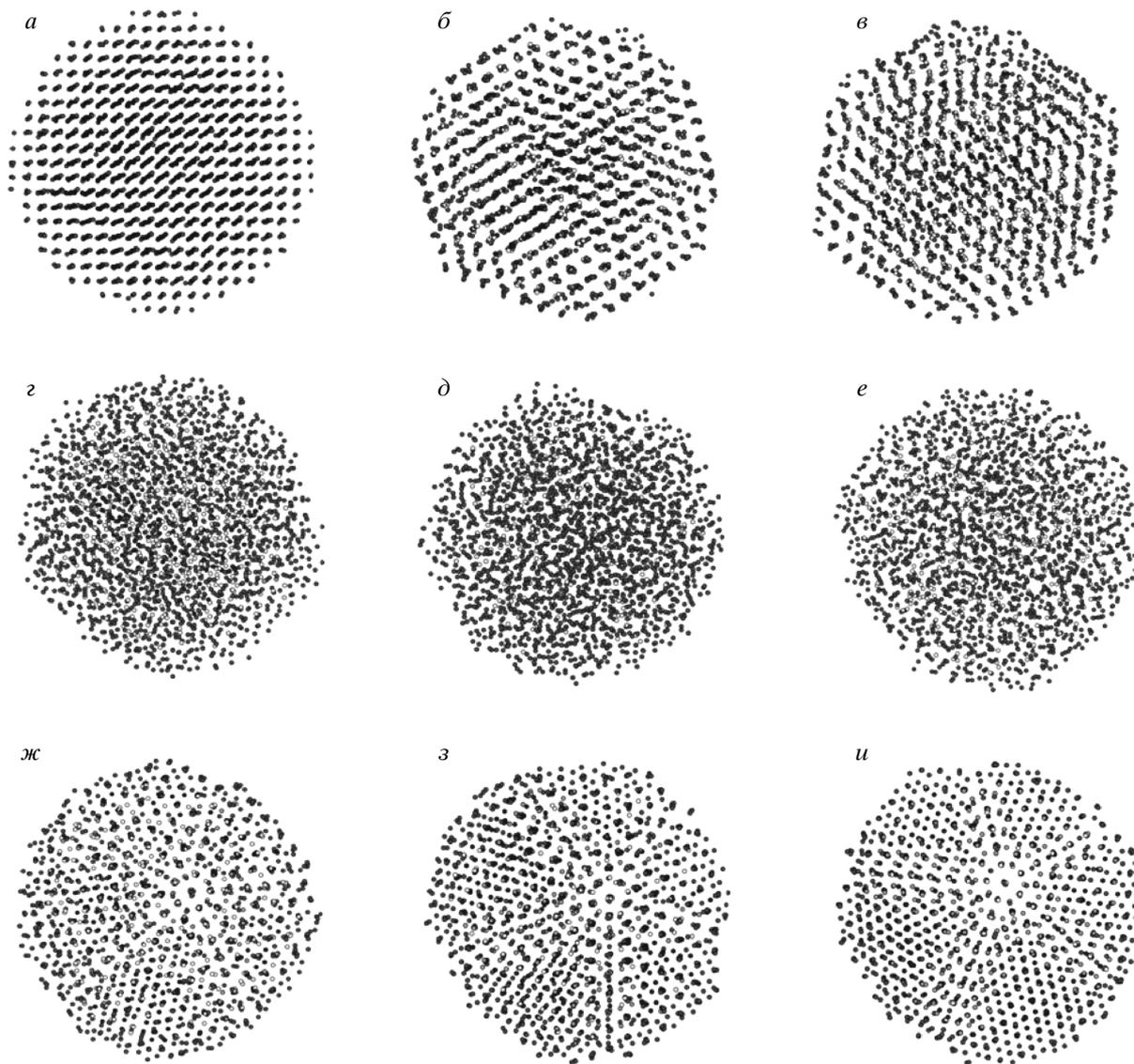
В проведенном нами моделировании также было показано, что фазовый переход твердое тело–жидкость начинается с поверхности медной наночастицы, где атомы движутся случайным образом, и их распределение в поверхностном слое приводит к образованию аморфной структуры. Обратный процесс кристаллизации в основном сопровождался формированием первичных зародышей будущей фазы, которые затем увеличивались с понижением температуры, и атомы в большинстве случаев успевали перестроиться в некую определенную кристаллическую модификацию.

В качестве примера установленных закономерностей рассмотрим конфигурационные изменения кластеров меди при переходе между двумя агрегатными состояниями. Процесс изучим на примере сферического ГЦК-кластера меди с  $N = 2243$  атома. Для этого моделируемая система плавно нагревалась при усреднении по каноническому ансамблю до  $T = 1500$  К, что намного выше ее температуры плавления ( $T_m = 1097$  К), затем охлаждалась до комнат-

ной температуры. Характер движения атомов при нагревании и охлаждении нанокластера меди данного размера, исследованный с использованием стандартного СНА-анализа [40], показан на рис. 2.

Хаотическое распределение атомов в поверхностном слое кластера, возникающее при его нагревании, свидетельствует о том, что плавление нанокластера начинается с его поверхности (рис. 2б,в). Изолированный кластер вблизи фазового перехода не является термодинамически равновесной системой. Соответственно, начиная с некоторой температуры, называемой температурой плавления частицы, жидкое состояние становится термодинамически более выгодным и реализуется фазовый переход твердое тело–жидкость (рис. 2г).

Изучая динамику охлаждения кластера меди, содержащего 2243 атома, можно сделать вывод, что организация структуры данной наночастицы происходила очень быстро. Сразу после прохождения температуры кристаллизации  $T_c = 824$  К формировался большой кристаллический зародыш сферической формы (рис. 2ж), при этом образование первичных центров кристаллизации обнаружено не было. По мере уменьшения температуры структура кластера приобретала правильную энергетически более выгодную форму. При охлаждении наночастицы до комнатной температуры распределение атомов во внутренних слоях мало изменялось, они лишь совер-



**Рис. 2.** Динамика процесса нагревания и охлаждения кластера меди ( $N = 2243$ ) до температур:  $a - T = 300$  К,  $b - T = 900$  К,  $c - T = 1000$  К,  $d - T = 1093$  К,  $e - T = 1097$  К,  $ж - T = 825$  К,  $з - T = 824$  К,  $и - T = 600$  К,  $у - T = 300$  К

шали колебания вблизи узлов кристаллической решетки, в то время как в поверхностном слое атомы перераспределялись, стремясь к равновесному положению и образуя достаточно правильную икосаэдрическую структуру (рис. 2*у*).

В работе [41] исследовался вопрос о наличии икосаэдрических зародышей в переохлажденном расплаве меди. Моделировалась ячейка, содержащая 864 атома, и каждый атом проверялся на принадлежность к 13-атомному кластеру с икосаэдрическим или ГЦК-построением атомов. В качестве наи-

более чувствительного индикатора икосаэдрического окружения использовался параметр  $\hat{W}_6$ , вычисляемый на основе значений сферических гармоник. Проведенные эксперименты показали, что в переохлажденной меди около 10 % атомов принадлежали к икосаэдрической структуре. Именно из этих зародышей и возможно дальнейшее развитие икосаэдрической структуры уже всего кластера.

Таким образом, проведенные нами эксперименты на кластерах меди позволяют утверждать, что плавление наночастиц начинается с поверхности, где ато-

мы движутся случайным образом и их распределение в поверхностном слое приводит к аморфной структуре. При охлаждении кластера из расплавленного состояния к комнатной температуре возможны два случая организации структуры: образование мелких первичных зародышей будущей фазы, которые затем увеличиваются с понижением температуры, и формирование большого кристаллического зародыша сферической формы, укрупняющегося при последующем охлаждении кластера.

#### 4. ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛИРУЕМОЙ СИСТЕМЫ

Когда размер частиц становится настолько малым, что отношение площади поверхности к объему уже не является пренебрежимым, можно ожидать, что влияние поверхности изменит зависимость термодинамических функций от температуры и приведет к эффекту, связанному с размером наночастиц. Исследуем более подробно некоторые такие эффекты.

На первом этапе моделирование процессов плавления и кристаллизации осуществлялось в рамках канонического ансамбля, основанного на взаимодействии системы с термостатом Нозе. Экспериментально этого можно достигнуть, поместив кластер в заполненную гелием или иным инертным газом камеру с металлическими стенками, которые поддерживаются при заданной температуре [42, 43]. За счет соударения атомов гелия со стенками и кластером температура кластера становится равной температуре стенок [44].

С целью полного разрушения дальнего порядка кластеры меди разного радиуса ( $R = 0.69\text{--}3.05$  нм) были плавно нагреты до  $T = 1500$  К, затем было проведено постепенное охлаждение до  $T = 300$  К. Типичная кривая термического цикла приведена на рис. 3, где изображена зависимость потенциальной энергии кластера от температуры. В ходе компьютерного эксперимента было отмечено ожидаемое сильное уменьшение температуры плавления кластеров меди по отношению к точке плавления макроскопического образца. Максимальное уменьшение температуры плавления кластеров меди составило 599 К для кластера с  $N = 135$  атомов, минимальное — 175 К для кластера с  $N = 10005$  атомов. Также очень большое (до нескольких сотен градусов) уменьшение температуры плавления определено в работах [45, 46] для кластеров Sn, Ga, Hg и кол-

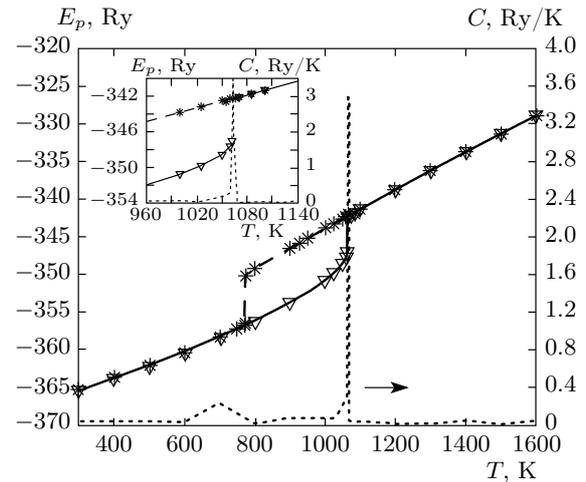


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии  $E_p$  и теплоемкости от абсолютной температуры при процессе плавления и кристаллизации кластера меди в рамках  $NVT$ -ансамбля при  $N = 1505$  ( $1 \text{ Ry} = 13.6054 \text{ эВ}$ ):  $\nabla$  — нагревание ( $T_m = 1063 \text{ K}$ ),  $*$  — охлаждение ( $T_c = 772 \text{ K}$ )

лоидных наночастиц CdS диаметром от 2 до 8 нм, в работе [31] для наночастиц никеля, в работе [36] для нанокластеров золота и в целом ряде других работ.

Стоит отметить, что размерный эффект температуры плавления малых частиц представляет не только чисто научный, но и прикладной интерес. Например, в процессах пайки или спекания порошков их частицы нагреваются до начала коалесценции. Если порошки являются высокодисперсными, то требуется более низкая температура пайки или спекания. Кроме того, понижение температуры плавления важно для микро- и нанoeлектроники, где используются миниатюрные рабочие элементы. Таким образом, температура плавления определяет область нормального функционирования и стабильности соответствующих элементов [47].

Полученные нами экспериментальные данные были проанализированы на основе некоторых теоретических моделей. В литературе (см., например, [48–54]) приведены формулы, описывающие уменьшение температуры плавления малых частиц при уменьшении их размера. Эти выражения, полученные разными авторами для описания размерного эффекта температуры плавления нанокристаллических частиц  $T_m(r)$ , можно представить в форме [53]

$$T_m(r) = T_{bm}(1 - \alpha/r), \quad (1)$$

где  $T_{bm}$  — температура плавления массивного твердого тела,  $r$  — радиус малой частицы,  $\alpha$  — постоян-

ная, зависящая от плотности и теплоты плавления материала и его поверхностной энергии.

Проводимое нами МД-моделирование процессов плавления нанокластеров меди радиусом более 0.69 нм обнаружило отклонение расчетных данных по температуре плавления от зависимости  $T_m(r) \propto 1/r$ , следующей из формулы (1). Найденная в работах [48–52] линейная зависимость  $T_m(r)$  сопоставима с нашими данными для кластеров меди только при радиусе частиц более 1 нм, при расхождении в температурах плавления порядка 10–15 К.

Результаты электронографического определения зависимости  $T_m(r)$  для частиц олова радиусом 4–40 нм [51] также показали сильное расхождение эксперимента и расчета. Имеющиеся расхождения большинство авторов связали с ошибкой в определении температуры плавления кластеров. Если предположить, что плавление наночастиц начинается с поверхности, то уравнение наилучшим образом описывающее экспериментальную размерную зависимость  $T_m(r)$  должно быть более сложное, учитывающее наличие жидкой оболочки.

Используя компьютерное моделирование, можно также определить скачки теплоты плавления и энтропии при температуре плавления кластера. Для определения теплоты плавления  $\Delta H_m$  мы аппроксимировали кривую потенциальной энергии для жидкой и кристаллической фаз и определили их разность при  $T_m$  [31]. Для расчета изменения энтропии при таком переходе использовалась формула

$$\Delta S_m = \Delta H_m / T_m. \quad (2)$$

Для этих величин тоже была обнаружена аналогичная размерная зависимость: снижение числа атомов  $N$  в нанокластерах меди приводит к плавному уменьшению исследуемых величин. В работе [31] была предпринята попытка теоретически обосновать наблюдаемое в компьютерном эксперименте монотонное снижение термодинамических характеристик кластеров Ni с уменьшением их размера. Было показано, что для некоторых из них хорошей аппроксимацией может стать степенная зависимость от  $N^{-1/3}$ . Для подтверждения этих идей нами было изучено поведение температуры плавления, теплоты плавления и изменения энтропии в наночастицах меди как функции  $N^{-1/3}$  (рис. 4а).

Из анализа графиков, изображенных на рис. 4а, следует, что подход, изложенный в работе [31], дает правильные теоретические оценки температуры плавления малых частиц меди. Однако характер зависимости  $\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$  от  $N^{-1/3}$  имеет такой степен-

ной вид только для кластеров большого диаметра. Данное несоответствие между теоретическими и экспериментальными данными не может быть объяснено в рамках модели [31].

Другой важной характеристикой эволюции свойств кластера к свойствам массивного материала является значение потенциальной энергии нанокластера, приходящейся на один атом  $E_p/N$ . Анализ данной величины проводился для комнатной температуры, и проведенный компьютерный эксперимент свидетельствует о значительном понижении  $E_p/N$  с увеличением количества атомов в наночастице, причем особенно отчетливо это проявляется в области малых кластеров. Полученные нами данные по виду зависимости потенциальной энергии на один атом  $E_p/N$  в кластерах меди от числа атомов  $N$  в кластерах с плотной упаковкой, сравнимы с данными других авторов [55, 56].

Как известно, рост малых металлических частиц осуществляется присоединением к нему новых атомных оболочек или сфер [38], за счет чего  $E_p/N$  плавно понижается. Максимальная потенциальная энергия, приходящаяся на один атом ГЦК-наночастицы, отвечает кластеру с  $N = 201$  ( $E_p/N = -0.22895$  Ry/атом), минимальная — с  $N = 10005$  ( $E_p/N = -0.24957$  Ry/атом). По мере роста поверхности кластера оболочки имеют большее количество атомов, что делает функцию  $E_p/N = f(N)$  более плавной.

Аналогично рассмотренным выше величинам проводилась проверка поведения  $E_p/N$  в зависимости от  $N^{-1/3}$  (рис. 4б). Приведенный рисунок отчетливо демонстрирует, что потенциальная энергия на один атом кластера меди с ГЦК-структурой, содержащего сотни и тысячи атомов, с точностью до нескольких процентов аппроксимируется зависимостью  $N^{-1/3}$ . Аналогичный результат был получен в работе [57], где изучался характер зависимостей  $E_p/N = f(N)$  и  $E_p/N = f(N^{-1/3})$  для кластеров золота с  $N = 13$ –555 атомов.

## 5. ОБЛАСТЬ ГИСТЕРЕЗИСА ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Одной из задач проведенного моделирования являлось определение области гистерезиса температур плавления и кристаллизации кластера. В макроскопических системах переход из жидкого состояния в твердое и наоборот происходит при одной строго определенной для данного давления температуре, если не учитывать при этом рассмотрении аморф-

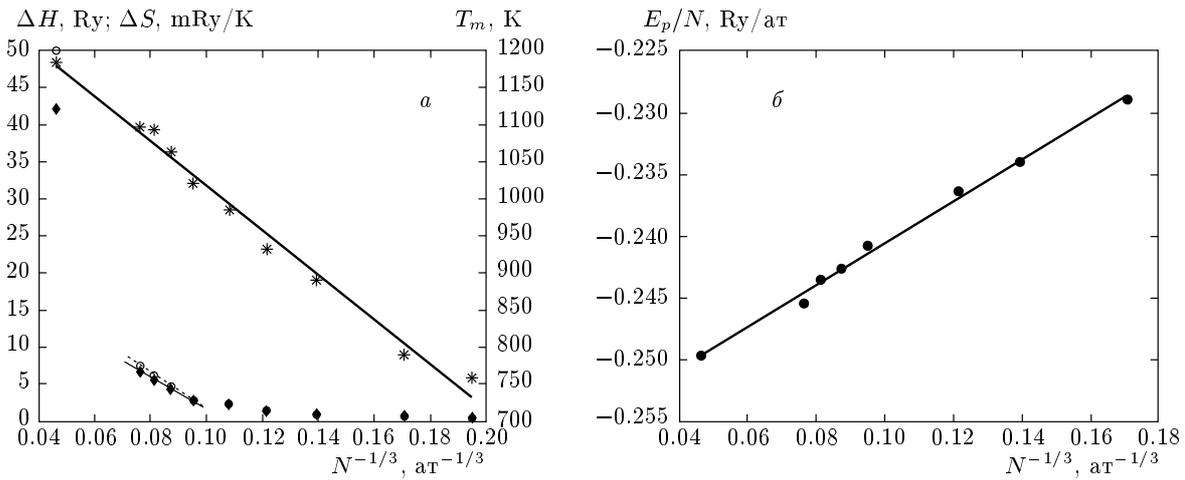


Рис. 4. Графики зависимости от  $N^{-1/3}$  в кластерах меди: *a* — температуры плавления (\*), теплоты плавления (o) и изменения энтропии ◆; *b* — потенциальной энергии на атом  $E_p/N$  ( $1 \text{ Ry} = 13.6054 \text{ эВ}$ )

ные тела. Эта температура называется либо температурой плавления, либо температурой кристаллизации в зависимости от того, происходит нагрев системы или ее охлаждение.

В случае наночастиц при плавлении (кристаллизации) наблюдается похожее поведение за исключением того, что отсутствует скачкообразное изменение физических характеристик при одной строго фиксированной температуре. Переход из твердого состояния в жидкое и наоборот происходит в некоторой температурной области конечной, ненулевой ширины (рис. 3). Эта область получила название области гистерезиса. Она ограничена двумя температурами, которые также называют температурами плавления и кристаллизации, но которые для кластера уже не равны между собой.

Одним из важных наблюдений, которое можно сделать из анализа этой области, заключается в том, что благодаря поверхностному плавлению кластер здесь может находиться частично в твердом и в жидком состояниях. Достаточно наглядно это можно продемонстрировать поведением рассчитанной нами функции радиального распределения  $g(r)$ . Данная функция (рис. 5) изображена при температурах, соответствующих кристаллическому ( $T = 300 \text{ K}$ ), жидкому ( $T = 1400 \text{ K}$ ) и промежуточному ( $T = 900 \text{ K}$ ) состоянию. Отметим, что переход из жидкого состояния в твердое в конечной температурной области наблюдался в прямых экспериментах на свободных кластерах [58–60], где изучался кластер натрия, состоящий из 139 атомов. Кроме этого подобный результат был отмечен при кало-

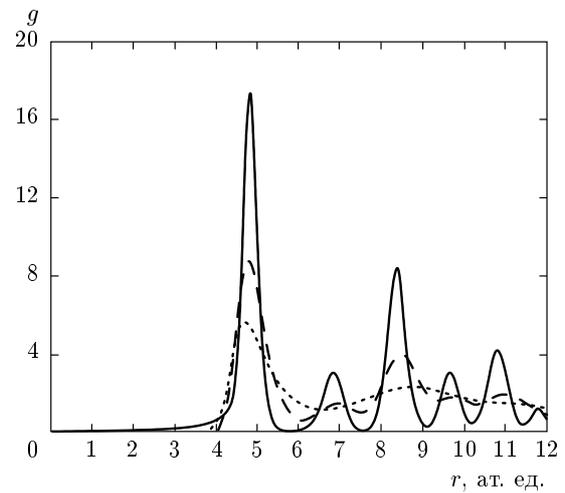


Рис. 5. Функция радиального распределения при нагреве кластера меди ( $N = 1505$ ) при  $T = 300 \text{ K}$  (сплошная линия),  $T = 900 \text{ K}$  (штриховая),  $T = 1400 \text{ K}$  (пунктир)

риметрических измерениях в работе [61], где исследовались расположенные на подложке наночастицы цинка.

Очевидно, что ширина области температурного гистерезиса должна зависеть от числа атомов в наночастице. С ростом размера кластера  $N$  его термодинамическое поведение приближается к поведению макроскопических систем, поэтому область гистерезиса должна становиться все более узкой и рост потенциальной энергии происходит более круто, так что в граничном случае при  $N \rightarrow \infty$  вновь будет

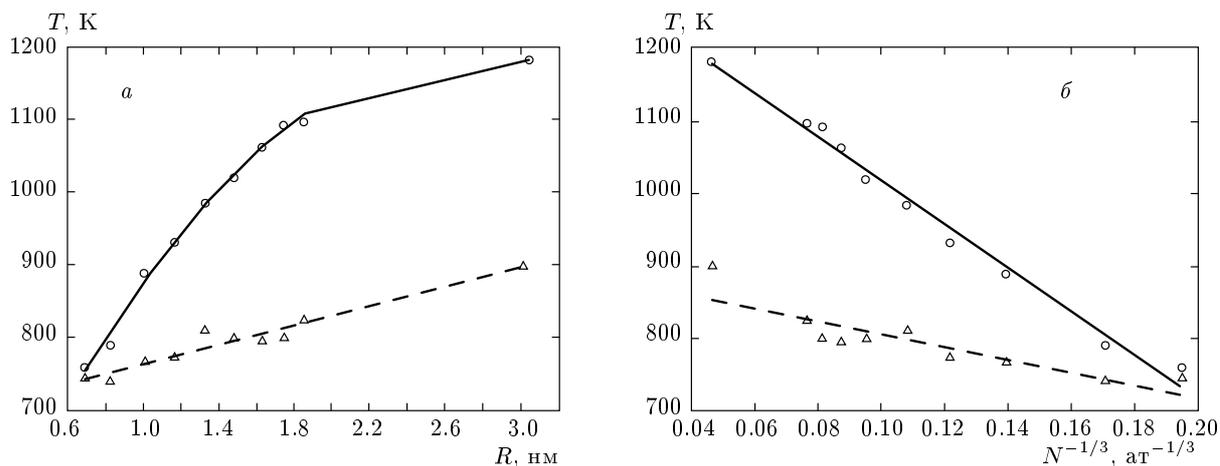


Рис. 6. Графики зависимости в нанокластерах меди: а — температур плавления (○) и кристаллизации (△) от радиуса R, б — температур плавления (○) и кристаллизации (△) от  $N^{-1/3}$

наблюдаться поведение, характерное для макросистем.

Анализ результатов моделирования процессов плавления и кристаллизации в нанокластерах меди показал, что ситуация не столь однозначна. Действительно, с увеличением размера частицы скачок потенциальной энергии при фазовом переходе в кластере происходит все более круто, однако ширина области гистерезиса изменяется более сложным образом. Зависимость температур плавления и кристаллизации от радиуса в кластерах меди показана на рис. 6а. На указанном рисунке отчетливо заметно различие температур плавления и кристаллизации моделируемых нами частиц, кроме того, с увеличением размера кластеров ширина области гистерезиса плавно растет, по крайней мере, до радиуса 3 нм.

Имеющиеся экспериментальные данные по ширине области гистерезиса  $\Delta T = T_m - T_c$  в кластерах следует сравнить с рассмотренными выше моделями, т. е. провести оценку зависимости  $\Delta T$  от  $N^{-1/3}$  (рис. 6б). Видно, что аналогично температуре плавления кластера, температура кристаллизации также хорошо подчиняется такому виду зависимости. Проведенная оценка находится в противоречии с результатами [62], где показано, что с увеличением числа атомов в кластере область температурного гистерезиса должна сужаться. Однако уже в работе [63] теоретически было предсказано, что линии плавления и кристаллизации должны сходиться в одну точку при радиусе металлической частицы сферической формы  $R \approx 0.8-1.0$  нм. С увеличением размера частиц ширина гистерезиса фазового перехода жидкость–кристалл только увеличивается,

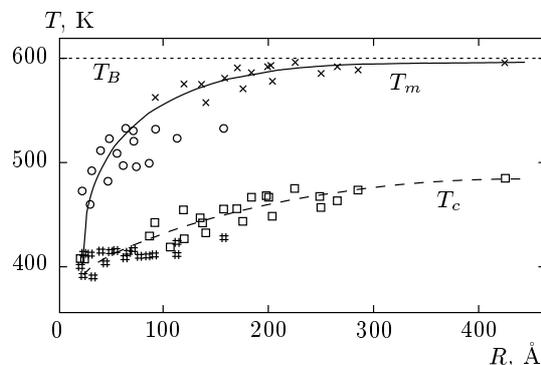


Рис. 7. Графики зависимости температур плавления  $T_m$  и кристаллизации  $T_c$  от радиуса кластера свинца [7]

но при приближении к термодинамическому пределу должна резко сократиться и, в конечном итоге, вновь соединиться в одну точку. В качестве подтверждения этой теории приведем на рис. 7 экспериментально полученный график. Видно, что полученные нами результаты, как и теоретическое предсказание Скрипова и Коверды, получают прямое экспериментальное подтверждение.

Интерес также представляет исследование отношения  $T_m/T_c$  от числа атомов  $N$  в наночастице. Очевидно, что для макроскопической системы бесконечного числа атомов  $T_m/T_c = 1$ . Характер изменения  $T_m/T_c$  от размера нанокластеров меди показан на рис. 8, где прослеживается тенденция снижения скорости возрастания  $T_m/T_c$  при увеличении радиуса кластера. Видно, что величина  $T_m/T_c$  до-

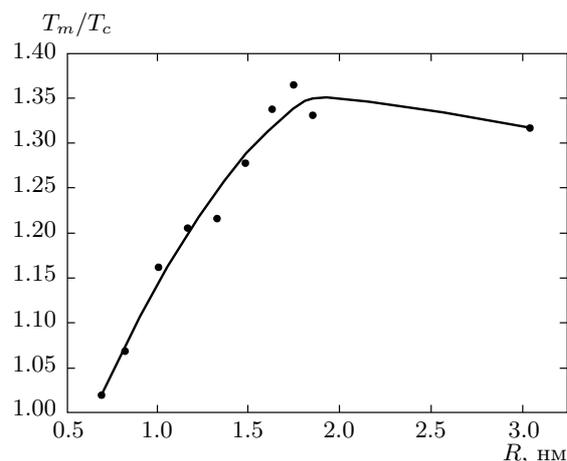


Рис. 8. График зависимости  $T_m/T_c$  от радиуса  $R$  наночастиц меди

стигает максимального значения при определенном числе атомов в наночастице, после чего происходит плавное снижение. Таким образом, анализ термодинамических величин при фазовом переходе в кластерах позволяет глубже понять природу явления. Зависимость физических характеристик от размеров кластеров и их неоднозначность ведут еще к одной особенности фазового перехода твердое тело–жидкость, наблюдаемой в наночастицах малого размера.

## 6. РОЛЬ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ФОРМИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ МЕДИ

Структура кластера является одним из его важнейших первичных свойств, влияющим на многие другие характеристики, и неудивительно, что она интенсивно изучается как теоретическими, так и экспериментальными методами [6, 10, 11, 13, 32, 64–66]. Несмотря на это полной ясности в понимании процесса формирования той или иной структурной модификации все же не наблюдается. Знание деталей формирования кластерной структуры является определяющим для повышения эффективности различных способов производства нанокластеров.

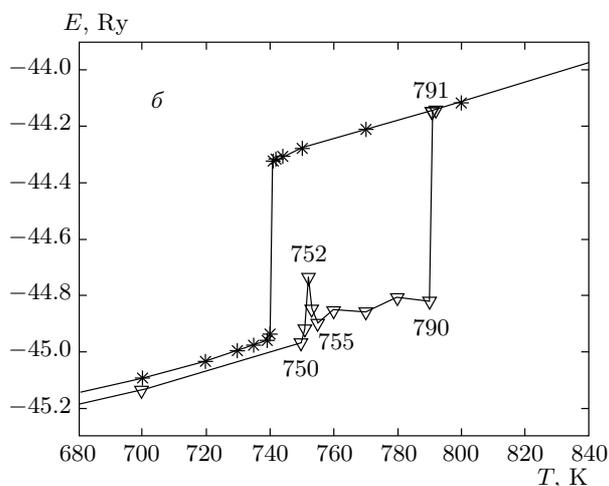
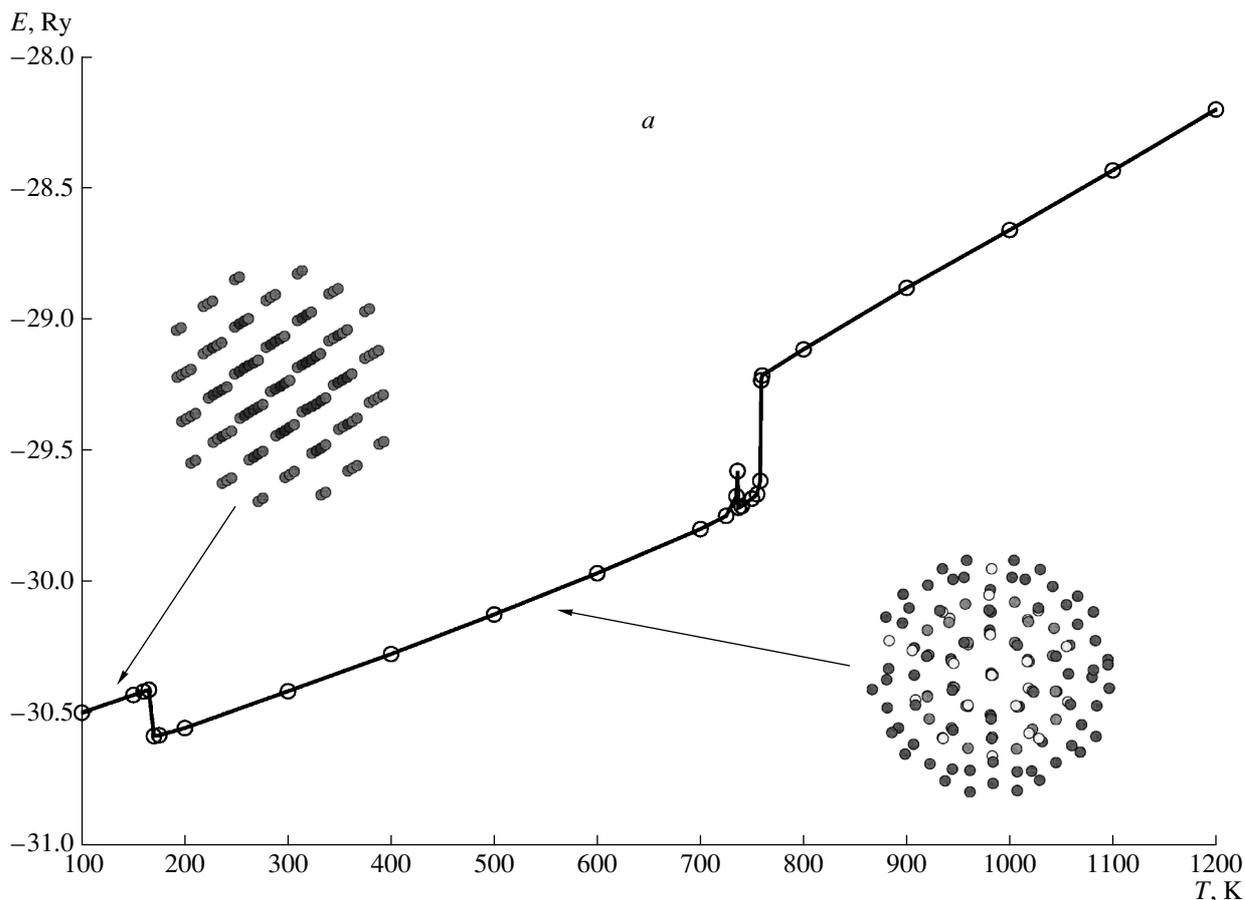
По всей видимости, характерной особенностью малых кластеров является высокая лабильность структурного состояния, которая получила прямое экспериментальное подтверждение [67–69]. В работе [8] был проведен компьютерный анализ процессов формирования различных структурных модификаций кластеров Al, Au, Cu, Ni в цикле плав-

ление–кристаллизация с использованием метода погруженного атома. При этом было показано, что для рассматриваемых нами нанокластеров меди при  $N = 55$  атомов уже при повышении температуры до  $T = 50$  К происходит перестройка исходной ГЦК-решетки в икосаэдрическую структуру, которая сохранялась до температуры плавления.

Основываясь на этой работе, мы провели исследование процесса такого возможного структурного перехода, но уже в кластерах большего размера. Аналогично [8] нами также был отмечен подобный эффект для 135-атомного кластера меди, для которого начальная ГЦК-фаза спонтанно превращалась в икосаэдр при нагревании частицы до температуры 170 К (рис. 9а). На рисунке видно, что наблюдаемый структурный переход из ГЦК-фазы к икосаэдрической модификации сопровождался резким понижением энергии кластера. Дальнейшее повышение температуры наночастицы приводит к плавному увеличению энергии и разрушению ее кристаллической решетки. Вблизи фазового перехода твердое тело–жидкость также прослеживаются колебания потенциальной энергии, однако перестройки структуры не наблюдается.

При увеличении размера кластеры меди до  $N = 201$  атомов было замечено дальнейшее очень сильное смещение температуры перестройки кластерной структуры к температуре плавления (рис. 9б). Необходимо отметить, что данное поведение потенциальной энергии наблюдалось только для кластеров меди, содержащих не более 200–250 атомов, при дальнейшем повышении размера кластера фиксировалось плавное увеличение потенциальной энергии кластеров (рис. 3), которое сопровождалось разрушением дальнего порядка расположения атомов в частице, с последующим резким скачком при температуре плавления. При этом ГЦК-структура кластера сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с его поверхности.

Анализируя изменение внутренней структуры 201-атомного нанокластера меди при нагревании, было установлено, что при увеличении температуры до 750 К моделируемая система сохраняла первоначальную идеальную ГЦК-структуру (рис. 10а,б). Но при  $T = 752$  К происходит спонтанный переход к икосаэдрической фазе (рис. 10в), которая сохраняется с последующим повышением температуры. Полное разрушение структурной конфигурации в нанокластере меди с  $N = 201$  происходило при  $T = 791$  К, т. е. при переходе в жидкое состояние (рис. 10е).



**Рис. 9.** Зависимость потенциальной энергии  $E_p$  от абсолютной температуры  $T$  при процессе плавления (кристаллизации) кластера меди в рамках  $NVT$ -ансамбля:  $a - N = 135$  атомов;  $b - N = 201$  атом ( $1 \text{ Ry} = 13.6054 \text{ эВ}$ ),  $\nabla$  соответствуют нагреванию ( $T_m = 791 \text{ K}$ ),  $*$  — охлаждению ( $T_c = 740 \text{ K}$ )

Рассмотренный эффект наблюдается, только когда размер частиц становится настолько малым и роль поверхности так велика, что для уменьшения суммарной энергии кластера будет выгодна такая деформация его кристаллической решетки или изменение ее симметрии, при которой поверхностная энергия будет уменьшаться [38]. Для кластеров с

небольшим числом атомов наиболее устойчивой является структура икосаэдра, что позволяет объяснить структурный переход ГЦК-икосаэдр для наночастицы меди радиусом менее 0.82 нм. Спонтанная перестройка ГЦК-кластера в икосаэдрическую модификацию наблюдалась для наночастиц разных металлов размером  $N = 13$  и 55 атомов в работах [5, 8].

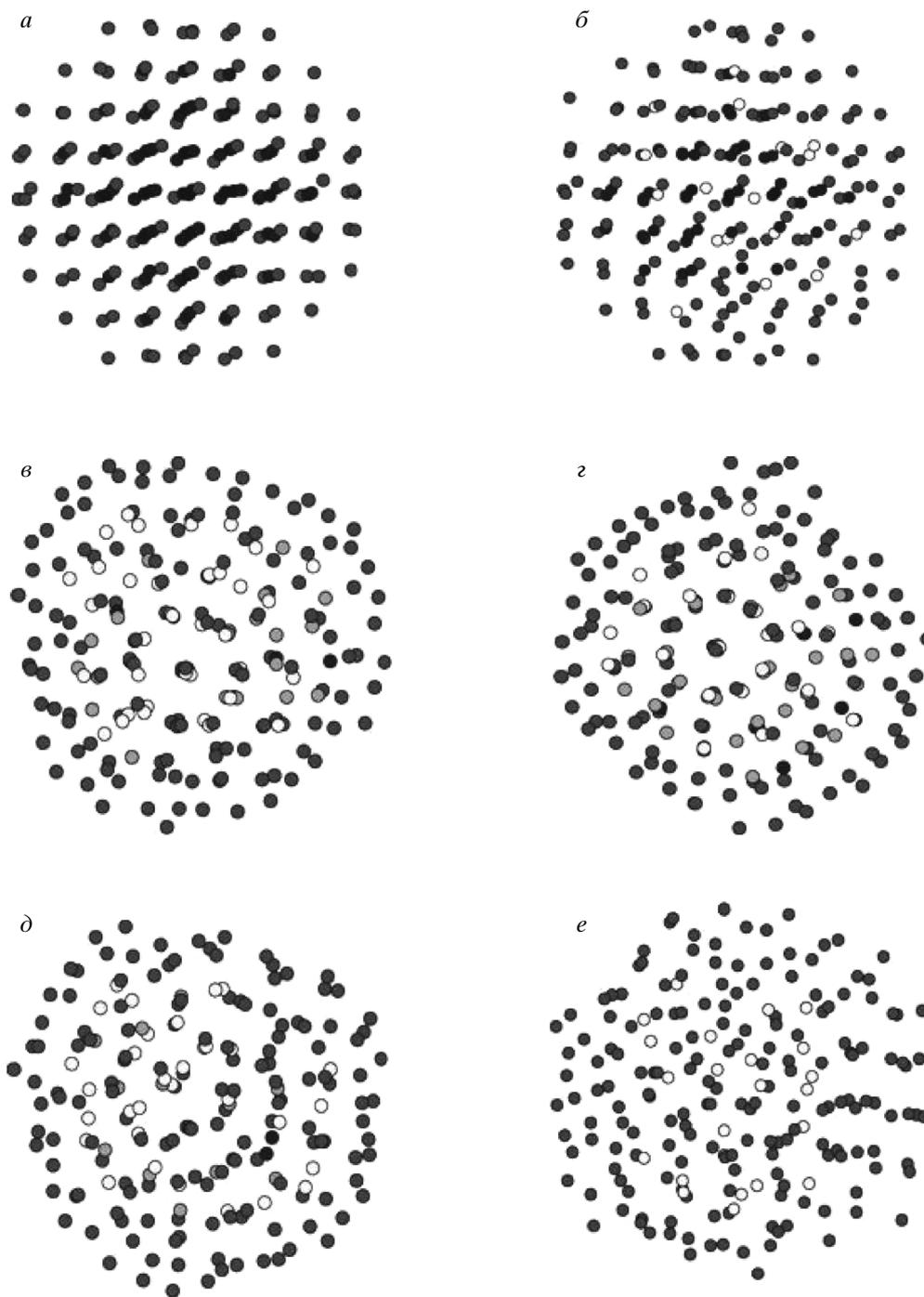


Рис. 10. Динамика процесса нагрева кластера меди ( $N = 201$ ) до температур:  $a - T = 300$  К,  $б - T = 750$  К,  $в - T = 752$  К,  $з - T = 755$  К,  $д - T = 790$  К,  $е - T = 791$  К

В работе [8] также было показано, что с увеличением размера кластера структурный переход происходит при более высокой температуре. Так, например, для 75-атомного кластера алюминия ГЦК-решетка

сохраняется до  $T = 300$  К, в то время как при  $N = 55$  ГЦК-фаза спонтанно превращается в икосаэдр уже при  $T \approx 50$  К. Длительность структурных превращений быстро растет с числом атомов в

кластере, но до  $N < 200$  структура кластеров остается достаточно лабильной, что связано с большой долей поверхностных атомов, активно участвующих в перестройках [8].

Стоит особо отметить, что во всех изученных металлах спонтанный структурный переход происходил у небольших кластеров ( $N < 200$ ) при очень низких температурах и всегда сопровождался скачкообразным понижением энергии, так как структура идеального икосаэдра соответствует более низкой энергии, чем ГЦК-конфигурация [8]. Установленные нами экспериментальные факты на 201-атомном кластере меди продемонстрировали, что процесс изменения структуры нанокластеров является более сложным, чем это следует из проведенных ранее экспериментов.

Нельзя однозначно сказать, что переход от ГЦК-конфигурации к икосаэдрической фазе сопровождается только понижением энергии и наблюдается только при низких температурах. Вблизи фазового перехода кластер находится в очень нестабильном состоянии. Наличие дефектов в наноструктурах и их связь со структурными превращениями приводят к флуктуациям потенциальной энергии около точки перехода твердое состояние–жидкость. Таким образом, механизмы, определяющие структурирование малых металлических частиц, нуждаются в более детальном исследовании, особенно в области фазового перехода.

### 7. ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Для выявления особенностей образования кластерной структуры среди прочего изучалось влияние размера кластера меди на формирование той или иной кристаллической модификации. Кластерная структура была получена путем плавления наночастиц данного металла различного размера с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу в рамках термостата Нозе. При этом было замечено, что при условии ступенчатого охлаждения нанокластеров из жидкой фазы ( $NVT$ -ансамбль) реализовывались все основные возможные кристаллические модификации (ГЦК, ГПУ, икосаэдр и декаэдр), причем их формирование начиналось практически сразу после прохождения точки кристаллизации. Для определения структуры кластера использовался СНА-анализ и функция радиального распре-

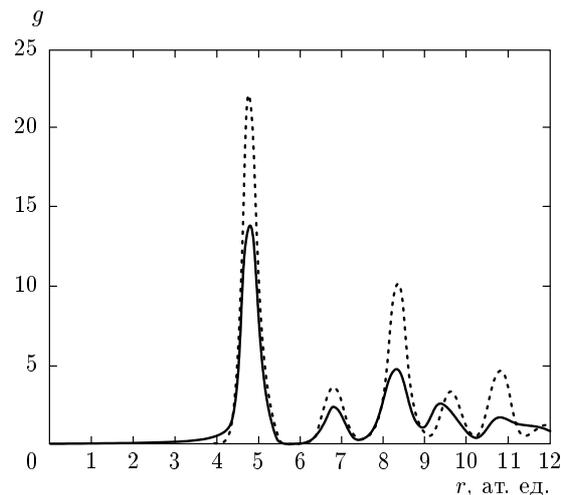


Рис. 11. Функция радиального распределения  $g(r)$  для кластера меди ( $N = 555$ ): сплошная кривая — икосаэдрическая структура, пунктир — ГЦК-структура,  $T = 300$  К

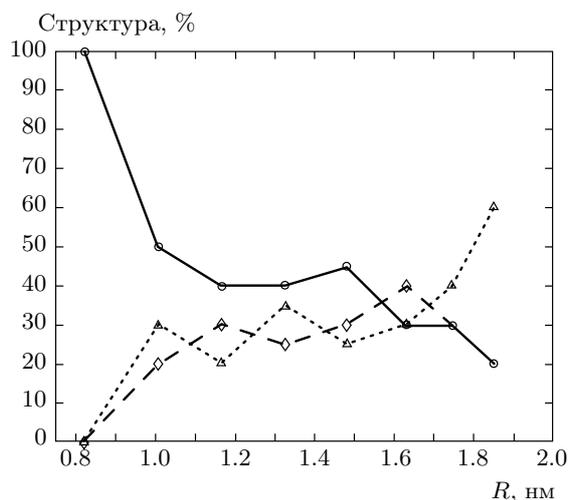


Рис. 12. График зависимости образования структурных модификаций наночастиц меди при кристаллизации от радиуса  $R$  ( $NVT$ -ансамбль):  $\circ$  — икосаэдрическая структура,  $\diamond$  — декаэдрическая структура,  $\triangle$  — ГЦК-структура

деления (рис. 11). Процентное соотношение структур, формирующихся при кристаллизации наночастиц меди разного размера, представлено на рис. 12.

Видно, что в случае кластеров с  $R < 1$  нм практически во всех случаях наблюдалась икосаэдрическая фаза. Для кластеров радиусом в интервале от 1 до 1.5 нм были получены следующие закономерности: икосаэдрическая фаза фиксирова-

Таблица. Зависимость частоты появления икосаэдрической и ГЦК (ГПУ)-фазы от скорости охлаждения для нанокластеров меди разного размера (*NPE*-ансамбль)

Размер кластера $N$ (в атомах)	Радиус кластера $R$ , нм	Температура плавления $T_m$ , К	Процент появления икосаэдрической конфигурации при скорости охлаждения $U$ , $\text{ps}^{-1}$		Процент появления ГЦК (ГПУ)-фазы при скорости охлаждения $U$ , $\text{ps}^{-1}$	
			0.05	0.005	0.05	0.005
201	0.82	791	90	80	0	10
369	1.00	891	60	40	10	20
555	1.16	932	60	40	10	30
791	1.33	985	90	10	0	30
1157	1.48	1021	60	30	0	50
1505	1.63	1063	20	10	10	60
1865	1.75	1092	10	40	10	50
2243	1.85	1097	20	40	0	40

лась в среднем в 40–50 % проведенных опытов, ГЦК (ГПУ) — в 25–35 %, частота появления декаэдрической структуры держалась на отметке 20 %. С дальнейшим увеличением размера частиц наблюдалось влияние размерных эффектов, из-за чего, к примеру, для большего из моделируемых нами кластеров ( $N = 2243$ ) икосаэдрическая структура появлялась только в 20 % опытов, а 60 % кластеров обладали уже ГЦК-структурой, характерной для объемных образцов. Процент появления декаэдрической фазы, которую фактически можно рассматривать как промежуточную между ГЦК и икосаэдрической, по-прежнему составлял 20 %, что говорит о стабильности формирования данной структурной модификации в нанокластерах меди, по крайней мере, до радиуса 1.8 нм.

Таким образом, проведенные нами компьютерные эксперименты на меди позволяют утверждать, что характерной особенностью процесса являлось четко различимое влияние размера  $N$  на стабильность той или иной структурной модификации. Действительно, при малых размерах кластера, когда в области сосуществования конкурируют различные структурные конфигурации, структура икосаэдра становится предпочтительной. При средних размерах наночастицы прослеживается примерно равное соотношение между формируемыми структурами. Для больших кластеров плотноупакованные струк-

туры энергетически более выгодны, в то время как икосаэдрическое построение атомов не наблюдается. Еще одна особенность конкуренции структур состоит в смешивании конфигураций. В случае структур с плотной упаковкой это проявляется в образовании дислокаций, что ведет к смешиванию ГЦК- и ГПУ-структур и формированию элементов переходной структуры, относящейся к каждой из структур с плотной упаковкой [70].

На втором этапе компьютерного анализа процессов формирования кластерной структуры имитировалась методика плавного охлаждения из расплавленного состояния ( $T = 1500$  К) кластеров меди к комнатной температуре  $T = 300$  К с некоторыми фиксированными скоростями охлаждения (*NPE*-ансамбль) без выдержки кластеров на промежуточных температурах. Подобный механизм охлаждения используется при реальном синтезе наночастиц из газовой фазы [71], при котором конденсация нанокластеров происходит благодаря конвективному течению инертного газа (Ar, He) между областью нагретого пара из атомов металла и охлажденной поверхностью установки.

Моделирование проводилось со скоростями, лежащими в диапазоне от 0.005 до 0.05  $\text{ps}^{-1}$ , где скорость охлаждения определяла вероятность столкновения атома кластера с виртуальными частицами термостата Андерсона, находящимися при конечной

температуре. Как и ожидалось, процесс формирования структуры очень сильно зависел от скорости охлаждения, а именно процент появления икосаэдрической фазы увеличивался довольно равномерно с увеличением скорости охлаждения. Данные для моделируемых нами частиц приведены в таблице. Из нее следует, что при скорости охлаждения  $0.05 \text{ пс}^{-1}$  в 5–10 % проведенных экспериментов формировалась ГЦК-структура или смесь из ГЦК- и ГПУ-структур и в 60–70 %-икосаэдрическая фаза. При уменьшении скорости охлаждения до  $0.005 \text{ пс}^{-1}$  процент появления ГЦК-модификации повышался до 30–40 %, а вероятность встретить кластер с икосаэдрической структурой снижалась в два раза, до 30 %. Вероятность встретить кластер с декаэдрической симметрией при любой скорости охлаждения укладывалась в диапазон 20–30 %.

Полученная тенденция нарушалась только для кластеров радиусом более 1.8 нм. Кластеры такого размера при большой скорости кристаллизации ( $U = 0.05 \text{ пс}^{-1}$ ), соответствующей времени охлаждения от  $T = 1500 \text{ К}$  до  $T = 300 \text{ К}$  в течение 0.2 нс, не успевают сформировать правильную структуру и поэтому преобладающей структурой становится аморфная. Так, для  $N = 2243$  в условиях такого плавного охлаждения аморфная структура наблюдалась в 60 %, а икосаэдрическая — только в 20 % опытов при полном отсутствии ГЦК (ГПУ)-структуры. Однако уже при времени протекания процесса  $t = 0.5 \text{ нс}$  аморфная фаза появлялась только в 30 % опытов, причем в подавляющем большинстве случаев в этой аморфной структуре были заметны зачатки икосаэдрической фазы. При времени процесса охлаждения  $t = 2.0 \text{ нс}$  аморфная структура уже не реализовывалась. При большой скорости охлаждения преобладающей структурой кластеров меди радиусом больше 1.8–1.9 нм будет аморфная.

Полученные нами результаты находятся в согласии с работой [28], в которой также был использован многочастичный потенциал Клери и Розато для исследования образца, содержащего 500 атомов меди, распределенных в кубической ячейке с использованием периодических граничных условий. В данной работе изучалось влияние скорости охлаждения на формирование различных структурных модификаций.

Несмотря на то что в [28] моделируемая скорость охлаждения  $Q$  различалась на два порядка ( $Q_0 = 8.05 \cdot 10^{13} \text{ К/с}$ ;  $Q_5 = 3.62 \cdot 10^{11} \text{ К/с}$ ), все же выбранные скорости охлаждения представляются неоправданно высокими и явно не могут быть ре-

ализованы имеющимися техническими средствами. Тем не менее проведенное моделирование ясно подтверждает роль условий охлаждения при образовании фиксированной структуры.

Так, на основе данных [28] можно сделать аналогичный нашему вывод о том, что при малой скорости охлаждения преимущественно формируется ГЦК-фаза, а при быстрой кристаллизации наблюдался значительный рост икосаэдрической структурной модификации. Также при высокой скорости охлаждения в моделируемом в работе [28] образце был замечен значительный процент аморфных и дефектных структур. Что касается ГПУ-составляющей в работе [28], то оказалось невозможно однозначно определить влияние темпов охлаждения на ее развитие, однако было отмечено, что ГЦК- и ГПУ-структуры часто наблюдаются вместе, формируя некую общую структуру, и это тоже подтверждается результатами проведенного нами моделирования.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование физических свойств металлических наночастиц с характерными нанометровыми размерами актуально как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения, что обусловлено широкими перспективами их практического применения. Среди используемых сейчас или в ближайшем будущем наночастиц следует особо выделить малые частицы, представляющие собой нанообъекты с различными типами пространственных структур. Знание деталей формирования кластерной структуры является определяющим для практического применения нанокластеров при создании новых материалов с заданными свойствами.

Многочисленные эксперименты и численные расчеты показывают, что для металлических кластеров наиболее характерны следующие типы структур: гранцентрированная кубическая, гексагональная плотная упаковка и икосаэдрическая с осью симметрии пятого порядка, запрещенной трансляционной симметрией в объемном теле. Понятно, что магнитные и иные свойства наночастиц зависят не только от размеров самих частиц, но и от особенностей пространственных конфигураций их атомных структур. Так, к примеру, ферромагнитные наночастицы со структурой икосаэдра являются более магнитомягкими материалами, чем наночастицы со структурой ГЦК [72].

Однако основной проблемой при внедрении нанотехнологий в промышленность является сейчас не столько само получение новых материалов, сколько воздействие термических эффектов и силовых полей (радиационных, деформационных и др.) в процессе эксплуатации наноматериалов, что неизбежно ведет к рекристаллизационным, релаксационным, сегрегационным и гомогенизационным процессам, а также к явлениям распада, фазовым превращениям, спеканиям и заплываниям нанопор (нанонакапиляров), аморфизации и кристаллизации. Все это должно сказываться на физико-химических, физико-механических и других свойствах, влияя тем самым на эксплуатационные ресурсы наноматериалов [73].

Проведенный в представленной работе анализ с учетом уже выявленных экспериментальных фактов позволяет обобщить сделанные ранее выводы и подробно описать процесс формирования структурных модификаций в нанокластерах меди при тепловом воздействии. К примеру, на основе проведенных компьютерных экспериментов можно сделать вывод о том, что образование структуры при кристаллизации во многом зависит от условий охлаждения, т. е. в значительной мере определяется именно кинетическими, а не термодинамическими факторами. При быстром охлаждении формируется преимущественно икосаэдрическая фаза, в случае более медленного протекания процесса кристаллизации осуществляется переход к более стабильным ГЦК- или ГПУ-структурам.

Нам до сих пор не известен ни один экспериментальный метод, который позволял бы контролировать изменения кластерной структуры с помощью всего одного параметра. Следовательно, проведенное на основе потенциалов сильной связи МД-моделирование плавления и кристаллизации наночастиц меди показывает возможность некоторого реального контроля формирования их структуры, что может позволить в будущем получать новые материалы с заранее заданными свойствами. Дальнейшие исследования такого контролируемого изменения структуры кластера позволят способствовать более глубокому пониманию основных физических свойств малых металлических частиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 08-02-98001-р\_сибирь\_а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, *Нанотехнологии*, Техносфера, Москва (2006).
2. П. П. Мальцев, *Мир материалов и технологий. Наноматериалы. Нанотехнологии. Наносистемная техника*. Мировые достижения за 2005 год, Москва (2006).
3. Y. Chushak and L. S. Bartell, *Eur. Phys. D* **16**, 43 (2001).
4. S. Iijima and T. Ichihashi, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 617 (1986).
5. S. Sugano and H. Koizumi, *Microcluster Physics. Springer Series in Materials Science*, Springer-Verlag, Berlin (1998).
6. P. Moriarty, *Rep. Progr. Phys.* **64**, 297 (2001).
7. R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereah, and A. Stella, *Eur. Phys. D* **3**, 441 (1999).
8. Ю. Н. Горностырев, И. Н. Карькин, М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов, *ФММ* **96**, № 2, 19 (2003).
9. A. Pundt, M. Dornheim, M. Guerdane et al., *Eur. Phys. D* **19**, 333 (2002).
10. L. D. Marks, *Rep. Progr. Phys.* **57**, 603 (1994).
11. J. A. Ascencio, M. Perez, and M. Jose-Yacamán, *Surf. Sci.* **447**, 73 (2000).
12. T. P. Martin, *Phys. Rep.* **273**, 199 (1996).
13. J. M. Soler, M. R. Beltran, K. Michaelian, I. L. Garzon, P. Ordejon, D. Sanchez-Portal, and E. Artacho, *Phys. Rev. B* **61**, 5771 (2000).
14. C. L. Cleveland, U. Landman, T. G. Schaaf, M. N. Shafiqullin, P. W. Stephens, and R. L. Whetten, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1873 (1997).
15. K. Mannien and M. Mannien, *Eur. Phys. D* **20**, 243 (2002).
16. A. N. Pestryakov, V. V. Lumin, D. I. Kochubey et al., *Eur. Phys. D* **34**, 55 (2005).
17. *Copper: Better Properties for Innovative Products*, ed. by J.-M. Welter, Wiley-VCH: Weinheim (2006).
18. F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
19. M. J. López, P. A. Marcos, and J. A. Alonso, *J. Chem. Phys.* **104**, 1056 (1995).
20. С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер, *ЖЭТФ* **134**, 833 (2008).

21. F. J. Palacios, M. P. Iñiguez, M. J. López, and J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* **60**, 2908 (1999).
22. H. Q. Sun, Y. Ren, Y. H. Luo, and G. H. Wang, *J. Phys. B* **293**, 260 (2001).
23. S. Darby, T. V. Mortimer-Jones, R. L. Johnston, and C. Roberts, *J. Chem. Phys.* **116**, 1536 (2002).
24. K. Michaelian, M. R. Beltran, and I. L. Garzon, *Phys. Rev. B* **65**, 041403 (2002).
25. E. F. Rexer, J. Jellinek, E. B. Krissinel, E. K. Parks et al., *J. Chem. Phys.* **117**, 82 (2002).
26. F. Aguilera-Granja, J. L. Rodrigues-López, K. Michaelian, E. O. Berlanga-Ramirez et. al., *Phys. Rev. B* **66**, 224410 (2002).
27. R. Meyer, L. J. Lewis, S. Prakash, and P. Entel, *Phys. Rev. B* **68**, 104303 (2003).
28. C. S. Liu, J. Xia, Z. G. Zhu, and D. Y. Sun, *J. Chem. Phys.* **114**, 7506 (2001).
29. E. B. Krissinel and J. Jellinek, *Int. J. Quantum Chem.* **62**, 185 (1997).
30. Tao Pang, *An Introduction to Computational Physics*, University Press, Cambridge (2006).
31. Y. Qi, T. Cagin, W. L. Johnson, and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.* **115**, 385 (2001).
32. H. S. Nam, Nong M. Hwang, B. D. Yu, and J. K. Yoon, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 275502 (2002).
33. В. М. Самсонов, С. С. Харечкин, Р. П. Барбасов, *Изв. РАН, сер. физ.* **70**, 1011 (2006).
34. S. Nosé, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
35. H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
36. W. Demtröder, *Molekülphysik. Theoretische Grundlagen und Experimentelle Methoden*, Oldenbourg, München (2003).
37. W. Miehle, O. Kandler, T. Leisner, and O. Echt, *J. Chem. Phys.* **91**, 5940 (1989).
38. И. В. Суздаlev, *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*, КомКнига, Москва (2006).
39. F. Ercolessi, W. Andreoni, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 911 (1991).
40. J. D. Honeycutt and H. C. Anderson, *J. Chem. Phys.* **91**, 4950 (1987).
41. A. Di Cicco, A. Trapananti, and S. Faggioni, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 135505 (2003).
42. M. Schmidt et al., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 99 (1997).
43. M. Schmidt et al., *Nature* **393**, 238 (1998).
44. Б. М. Смирнов, *УФН* **177**, 369 (2007).
45. В. Н. Богомолов, А. И. Задорожный, А. А. Капаназде и др., *ФТТ* **18**, 3050 (1976).
46. A. N. Goldstein, C. M. Echer, and A. P. Alivisator, *Science* **256**, 1425 (1992).
47. В. М. Самсонов, О. А. Мальков, В. В. Дронников, С. Д. Муравьев, в сб. *Тезисы докладов X Всероссийской конференции по теплофизическим свойствам веществ*, Казань (2000).
48. P. Pawlow, *J. Ztschr. Phys. Chem.* **65**, 545 (1908).
49. P. Pawlow, *J. Ztschr. Phys. Chem.* **68**, 316 (1910).
50. K. J. Hanszen, *J. Ztschr. Phys.* **157**, 523 (1960).
51. C. R. M. Wronski, *Brit. J. Appl. Phys.* **18**, 1731 (1967).
52. C. J. Coombes, *J. Phys. F: Met. Phys.* **2**, 441 (1972).
53. А. И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии*, Физматлит, Москва (2007).
54. H. Y. Kai, *Nanocrystalline Materials. A Study of Their Preparation and Characterization. PhD Thesis*, Universities van Amsterdam, Netherlands, Amsterdam (1993).
55. M. Kabir, A. Mookerjee, and A. K. Bhattacharya, *Eur. Phys. D* **31**, 477 (2004).
56. P. Jaque and A. Torro-Labe, *J. Chem. Phys.* **117**, 3208 (2002).
57. S. Erkoç, *J. Phys. E* **8**, 210 (2000).
58. G. Bertsch, *Science* **277**, 1619 (1997).
59. M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. Issendorf, and H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 99 (1998).
60. M. Schmidt, R. Kusche, W. Issendorf, and H. Haberland, *Nature* **393**, 238 (1998).
61. S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L. H. Allen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 99 (1996).
62. H. L. Davis, J. Jellinek, and R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **86**, 6456 (1987).
63. В. П. Скрипов, В. П. Коверда, *Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей*, Наука, Москва (1984).
64. J. P. K. Doye and S. C. Hendy, *Eur. Phys. D* **22**, 99 (2003).

65. F. Baletto, C. Mottet, and R. Ferrando, *Phys. Rev. B* **63**, 155408 (2001).
66. F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli et al., *J. Chem. Phys.* **116**, 3856 (2002).
67. C. L. Cleveland, W. D. Luedike, and U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2036 (1998).
68. A. Rytkonen, S. Valkealahti, and M. Manninen, *J. Chem. Phys.* **108**, 5826 (1998).
69. S. C. Hendy and B. D. Hall, *Cond. Mat.* **11**, 205 (2000).
70. Р. С. Берри, Б. М. Смирнов, *УФН* **175**, 367 (2005).
71. W. Fahrner, *Nanotechnologie und Nanoprozesse: Einführung, Bewertung*, Springer, Berlin (2003).
72. А. П. Шпак, А. Б. Шевченко, А. Б. Мельник, *ЖТФ* **74**, 81 (2004).
73. Р. А. Андриевский, *Рос. хим. ж.* **XLVI**, 50 (2002).