

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

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

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 4**

ТВЕРЬ 2012

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации,  
проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

*В.А. Тихомиров*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-  
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Редакционная коллегия:**

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики  
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной  
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики  
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,  
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и  
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией  
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. –  
364 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

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

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

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

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2012

© Тверской государственный  
университет, 2012

УДК: 669.24:548.5:544.187.2

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В НАНОКЛАСТЕРАХ ЗОЛОТА

Ж.В. Головенько, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер

*Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова*

*655017, Абакан, пр. Ленина, 90*

*ygafner@khsu.ru*

**Аннотация:** На основе потенциала сильной связи проведено моделирование процессов структурообразования наночастиц золота диаметром от 1,6 нм до 5,0 нм. Исследовано влияние кристаллизации на формирование внутреннего строения нанокластеров золота в рамках канонического ансамбля. Проанализированы границы устойчивости различных кристаллических изомеров.

**Ключевые слова:** *компьютерное моделирование, молекулярная динамика, сильная связь, ГЦК металлы, нанокластеры, структура.*

### 1. Введение

В настоящее время наночастицы золота активно исследуются благодаря своему возможному широкому применению в микроэлектронике, сенсорах, катализе, нелинейной оптике, биомедицине и т.д. [1]. Все это является достаточным основанием для подробного изучения теоретическими и экспериментальными методами структурных, электронных, динамических и других физических и химических свойств как изолированных, так и пассивированных кластеров золота [2]. Структура нанокластера вызывает большой интерес с точки зрения возможности создания новых материалов с перспективными физико-химическими свойствами. Как только размер кластера достигает нанометрового диапазона, для системы становится энергетически выгодным консолидироваться в набор высоко симметричных структур, что приводит к формированию икосаэдрической ( $Ih$ ) и декоэдрической ( $Dh$ ) модификаций. Кроме частиц с таким идеальным построением возможно образование нанокластеров с двойниковыми структурами. Так как рост наночастиц во многих случаях определяется скорее кинетическими, чем термодинамическими факторами, то становится возможным и создание частиц со сложным внутренним строением. Таким образом, при условии свободной кристаллизации в золоте могут быть созданы кластеры с уникальными метастабильными структурами, а, следовательно, и с необычными физико-химическими свойствами. Поэтому основной целью представляемой работы была попытка ответа на вопрос о размерных границах устойчивости той или иной кристаллографической модификации, возможности существования изомеров и их стабильности.

## **2. Компьютерная модель**

При моделировании была использована компьютерная программа MDNTP разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany и основанная на методе молекулярной динамики. Данный метод является наиболее адекватным для определения стабильных в широком интервале температур структур кластеров золота с интересующим нас диаметром до 5,0 нм. Предварительно проведенный анализ литературы показал, что в случае наночастиц золота результаты проводимого моделирования, прежде всего, определяются используемым потенциалом межатомного взаимодействия. Исходя из этого для вычисления сил, действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи [3] с фиксированным радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета [4] с шагом по времени  $h=2$  фс. Точки плавления и кристаллизации кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры, что приводит к возрастанию теплоёмкости в очень узкой температурной области вокруг точки перехода. Данный подход достаточно широко используется при компьютерной имитации процессов плавления (кристаллизации) металлических нанокластеров и позволяет довольно точно локализовать их начало.

## **3. Результаты и обсуждение**

Для выявления особенностей образования кластерной структуры и её термической стабильности изучалось влияние размера наночастиц золота на формирование той или иной кристаллической модификации. Моделирование происходило в рамках канонического  $NVT$  ансамбля, и были исследованы кластеры с числом атомов 135, 201, 369, 555, 791, 1157, 1505, 1865, 2243, 3805 (диаметр  $D$  от 1,6 нм до 5,0 нм). Все кластеры имели одинаковое начальное внутреннее строение соответствующее идеальной ГЦК решётке и при температуре  $T=300K$  были проведены через обязательную процедуру термической релаксации с целью оптимизации внутреннего строения и формы. Прежде чем перейти к обсуждению полученных нами данных, кратко остановимся на основных результатах, имеющих к настоящему времени по проблематике структурообразования нанокластеров золота.

В объёмном состоянии золото имеет гранцентрированную кубическую решётку, но конкуренция между объёмной и поверхностной

энергиями в нанометровом диапазоне может привести к появлению нескольких различных изомеров, границы стабильности которых не определены до сих пор. Так в [5] было показано, что при малом размере кластеров золота ( $D < 1$  нм) энергетически наиболее выгодной является аморфная структура, в [6,7] такой структурой была признана декаэдрическая, в [8] икосаэдрическая, а в [9] оптимальной энергией вообще обладали планарные кластеры. По всей видимости, приходится признать, что в случае золота и, в особенности при малых размерах, даже незначительные имеющиеся дефекты могут играть очень важную роль в определении равновесной структуры частицы.

Для поиска наиболее оптимальной структуры был взят ансамбль кластеров одинакового размера и произведен процесс плавного нагрева до  $1300\text{K}$ , что намного выше их температуры плавления. В ходе нагрева температура ступенчато изменялось в среднем на  $50\text{K}$  и при каждом её фиксированном значении кластеры выдерживались  $0,4$  нс. Таким образом, искомая нами кластерная структура была получена путем плавления наночастиц золота различного размера с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу.

Исследование проводилось в рамках термостата Нозе, что соответствовало процедуре ступенчатого изменения температуры. То есть, имитируя охлаждение, мы последовательно уменьшали температуру в среднем на  $50\text{K}$  и при каждом её фиксированном значении кластеры выдерживались  $0,5$  нс. Для устранения связанных с тепловым шумом побочных эффектов в области кристаллизации кластеры выдерживались при фиксированных температурах уже порядка  $2$  нс с уменьшением шага по температуре до  $5\text{K}$  и иногда даже до  $1\text{K}$ . В качестве конечной температуры было взято значение  $300\text{K}$ , так как именно в таком температурном режиме в действительности должно использоваться наибольшее количество наноустройств.

При проведении моделирования было замечено, что при условии такого ступенчатого охлаждения нанокластеров из жидкой фазы реализовывались все основные возможные кристаллические модификации (ГЦК, ГПУ,  $Ih$  и  $Dh$ ), причем их формирование начиналось практически сразу после прохождения точки кристаллизации. Интерес представляло изучение зависимости процентного соотношения появления различных структур от размера, при этом особое было обращено внимание на возможность реализации пентагональных структур: икосаэдрической и декаэдрической. Известно, что должен существовать некий критический размер, выше которого пентагональные структуры становятся менее стабильными, чем кристаллические. Об этом говорят многочисленные теоретические расчеты, проведенные, например в [1,10]. Однако

различные теоретические и численные методы дают разную границу стабильности  $Ih$  структуры. В [1] был подробно исследован данный вопрос, и было показано, что предел стабильности икосаэдрической модификации в нанокластерах золота не определен до сих пор. Так, есть только предположение, что в нанокластерах с  $N$  более 2000 атомов при низких температурах формирование структуры икосаэдра невозможно. Экспериментальные исследования напротив, показывают возможность получения пентагональных структур для золота, по крайней мере, до 60 нм [11]. Таким образом, вопрос о существовании критического размера кластера остается открытым.

Для обработки результатов компьютерного моделирования нами применялись не только визуальные наблюдения при помощи графических редакторов и функции радиального распределения, но и был проведен статистический анализ внутренних структур кластеров золота с использованием *CNA* методики [12]. Проведя серию опытов с каждым кластером, можно сделать вывод о формировании различных кристаллических модификаций при конечной температуре. Хорошо видно, что процент появления икосаэдров увеличивается с ростом диаметра частиц до от 1,6 нм до 3,33 нм в пределах от 10 до 50%. Пройдя через максимум своей реализации, далее, с увеличением величины частиц, наблюдалось влияние размерных эффектов, приводящее к снижению вероятности получения кластеров золота с таким кристаллографическим типом строения. Так, для кластеров диаметром 4,2 нм этот процент флуктуировал уже на отметке 30–40%, а при размере 5,0 нм процент появления икосаэдрической модификации был равен нулю во всей проведенной серии опытов. Поскольку симметрия пятого порядка недопустима для макрокристаллов, образование больших частиц будет неизбежно связано с возникновением внутренних пустот либо упругих деформаций. Энергия упругой деформации, которая первоначально очень мала, возрастает пропорционально объёму и для икосаэдрических частиц больших размеров превышает выигрыш в поверхностной энергии, что, в конечном счете, вызовет дестабилизацию такого кристаллографического типа.

Процент появления декаэдрической фазы, которую фактически можно назвать промежуточной между ГЦК и  $Ih$ , имел более сложный характер. Первоначально число декаэдров составило 60% ( $D=1,6$  нм) и затем плавно уменьшилось примерно до 40% с увеличением размера кластера до  $D=4,2$  нм. Далее происходит резкое увеличение числа декаэдров именно за счет отсутствия  $Ih$  модификации. Процент появления ГЦК (ГПУ) структуры практически не зависел от размера кластера в исследуемом диапазоне величин и составил в среднем 30%, что говорит о

стабильности формирования данной структурной модификации для кластеров золота достаточно малого диаметра. Однако следует отметить рост этого показателя до 40% для кластера наибольшего рассмотренного размера ( $D=5,0$  нм). Таким образом, проведенные нами эксперименты позволяют утверждать, что характерной особенностью процесса являлось различимое влияние размера  $N$  на стабильность той или иной структурной модификации.

Для сравнения приведем данные других авторов по вопросу определения структур в нанокластерах золота с целью нахождения каких либо общих закономерностей. Достаточно уверенно можно говорить, что при размерах кластеров менее 1,5 нм при очень низких температурах наиболее стабильным будет аморфное строение, что подтверждается как МД моделированием, так и экспериментально [2, 5]. Причем данный вывод касается кластеров даже с «магическим» икосаэдрическим размером в 13 и 55 атомов. Если в случае никеля и меди при  $N=13$  и 55 при любом моделировании наиболее стабильным всегда являлся икосаэдр, то с золотом ситуация сложнее. Так в [9,13] при размере кластера  $N=13$  методом *ab-initio* была получена аморфная структура, и только некоторые многочастичные потенциалы отдали предпочтение икосаэдру [13], что еще раз указывает на большое влияние выбора потенциала взаимодействия.

При увеличении размера до 2,0 нм наиболее предпочтительной становится декаэдрическая модификация. Это следует как из результатов нашего моделирования, так и из данных других авторов [6,7]. При диаметре кластера примерно 3,0–3,5 нм из всех возможных структур наиболее стабильным может считаться икосаэдр, что экспериментально подтверждается в работах [14,15]. Кроме всего прочего, работа [14] ясно подтверждает влияние размерного эффекта при образовании фиксированной структуры. В ней было четко отмечено, что для частиц диаметром 3–6 нм число кластеров с гранцентрированной кубической решеткой остается практически постоянным. С ростом размера кластера наблюдалось сокращение числа икосаэдров, что, в свою очередь, приводит к увеличению числа декаэдров [14]. Аналогичный вывод был получен и при проведенном нами моделировании процессов структурообразования нанокластеров золота диаметром  $D=4–5$  нм. В случае достаточно больших размеров ( $D>5–6$  нм) большинство исследователей склонны считать, что определяющей структурой будет ГЦК.

#### 4. Заключение

Таким образом, на основе проведенного МД моделирования были

исследованы основные особенности формирования внутреннего строения нанокластеров золота размером до 5 нм. Для анализа подобных процессов были использованы бесструктурные кластеры, получаемые при плавлении первичных ГЦК наночастиц  $Au$ , которые затем подвергались процедуре охлаждения к комнатной температуре. Для создания при кристаллизации фиксированных кластерных структур использовались разнообразные методики, которые могут быть применены при непосредственных экспериментах.

Было показано, что при условии охлаждения из жидкой фазы возможна реализация самых разных структурных модификаций и были определены некоторые критерии их стабильности. В ходе моделирования весьма наглядно прослеживалась роль размерных эффектов в формировании структур кластеров  $Au$ . Причина такого расхождения, на наш взгляд, кроется в физико-химической природе золота, которое является достаточно мягким и пластичным материалов, что, несомненно, затрудняет образование идеального, с точки зрения кристаллографии, строения. Возможно, использование добавок способно решить проблему более полной стабилизации кристаллического построения атомов в кластерах. По всей видимости, именно в этом направлении можно ожидать основных успехов в решении поставленной перед современными нанотехнологиями задачи адекватного и целенаправленного контроля структуры в нанокластерах золота.

*Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номера грантов 11-02-98003-р\_сибирь\_a и 12-02-98000-р\_сибирь\_a.*

### **Библиографический список:**

1. **Wang, Y.** Melting of icosahedral gold nanoclusters from molecular dynamics simulations / Y. Wang, S. Teitel, Ch. Dellago // Journal of Chemical Physics. – 2005. – V. 122. – № 21. – P. 214722.1-214722.16.
2. **Garzón, I.L.** Lowest Energy Structures of Gold Nanoclusters / I.L. Garzón, K. Michaelian, M.R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, and J.M. Soler // Physical Review Letters. – 1998. – V. 81. – № 8. – P. 1600-1603.
3. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – № 1. – P. 22-33.
4. **Tao, Pang** An introduction to computational physics / Tao Pang. – Cambridge - New York: University Press, 2006. – 385 p.
5. **Garzon, I.L.** Structure and thermal stability of gold nanoclusters: The  $Au(38)$  case / I.L. Garzón, K. Michaelian, M.R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, J.M. Soler // The European Physical Journal D. – 1999. – V. 9. – № 1. – P. 211-215.



6. **Cleveland, Ch.L.** Structural Evolution of Smaller Gold Nanocrystals: The Truncated Decahedral Motif / Ch.L. Cleveland, U. Landman, Th.G. Schaaff et.al. // *Physical Review Letters*. – 1997. – V. 79. – № 10. – P. 1873-1876.
7. **Barnett, R.N.** Structures and spectra of gold nanoclusters and quantum dot molecules / R.N. Barnett, Ch.L. Cleveland, H. Häkkinen, W.D. Luedtke, C. Yannouleas, and U. Landman // *The European Physical Journal D*. – 1999. – V. 9. – № 1. – P. 95-104.
8. **Negreiros, F.R.** Energetics of free pure metallic nanoclusters with different motifs by equivalent crystal theory / F.R. Negreiros, E.A. Soares and de V.E. Carvalho // *Physical Review B*. – 2007. – V. 76. – № 20. – P. 205429.1-205429.11.
9. **Furche, F.** The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations / F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, Ch. Jacob, S. Gilb, Th. Bierweiler and M.M. Kappes // *Journal of Chemical Physics*. – 2002. – V. 117. – № 15. – P. 6982-6990.
10. **Van de Waal, B.W.** Stability of face-centered cubic and icosahedral Lennard-Jones clusters // *Journal of Chemical Physics*. – 1989. – V. 90. – № 6. – P. 3407-3408.
11. **Wang, Y.Q.** Shape evolution of gold nanoparticles / Y.Q. Wang, W.S. Liang, C.Y. Geng // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2010. – V. 12. – № 2. – P. 655-661.
12. **Honeycutt, J.D.** Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters / J.D. Honeycutt, H.C. Anderson // *Journal of Physical Chemistry*. – 1987. – V. 91. – № 19. – P. 4950-4963.
13. **Grigoryan, V.G.** Structure and energetics of nickel, copper, and gold clusters / V.G. Grigoryan, D. Alamanova, and M. Springborg // *The European Physical Journal D*. – 2005. – V.34. – № 1-2. – P. 187-190.
14. **Koga, K.** Size- and Temperature-Dependent Structural Transitions in Gold Nanoparticles / K. Koga, T. Ikeshoji, and Ko-ichi Sugawara // *Physical Review Letters*. – 2004. – V. 92. – № 11. – P. 115507.1-115507.4.
15. **Chun-Ming, Wu.** Quantum spins in Mackay icosahedral gold nanoparticles / Chun-Ming Wu, Chi-Yen Li, Yen-Ting Kuo, Chin-Wei Wang, Sheng-Yun Wu, Wen-Hsien Li // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2010. – V. 12. – № 1. – P. 177-185.