

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

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

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 9

ТВЕРЬ 2017

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

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

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, 2017. – Вып. 9. – 592 с.

ISBN 978-5-7609-1275-6

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 общей 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 978-5-7609-1275-6

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2017

© Тверской государственной
университет, 2017

УДК 544.77.03

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СЕГРЕГАЦИИ В БИНАРНЫХ
НАНОЧАСТИЦАХ Au - Ag С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

А.Г. Бембель

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый переулок, 35
alexhrrpw@gmail.com

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.081

Аннотация: Для прогнозирования поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Au – Ag, состоящих из 2000 атомов (размером около 4 нм), был применен комплексный подход, сочетающий атомистическое (молекулярно-динамическое) и термодинамическое моделирование. Оба подхода предсказывают сегрегацию Ag на поверхности наносплава Au – Ag: наночастицы Au – Ag демонстрируют структуру ядро-оболочка с внешним слоем из атомов Ag. Результаты атомистического и термодинамического моделирования согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: наночастицы Au – Ag, поверхностная сегрегация, молекулярная динамика, термодинамическое моделирование.

1. Введение

Металлические нанокластеры находятся в поле зрения физиков, химиков и инженеров с 70-х годов в связи с заметными отличиями их свойств по сравнению с соответствующими объемными фазами, что открывает ряд возможностей для их практического применения. Результаты по однокомпонентным металлическим нанокластерам опубликованы во многих работах и монографиях, и первые серьезные исследования в этом направлении были выполнены задолго до того, как термины нанотехнология, нанонаука и наночастица стали широко распространенными. В качестве примера можно отметить работу [1], посвященную изучению размерной зависимости температуры плавления нанокластеров Au с использованием метода рентгеновской дифракции. Вплоть до настоящего времени интерес к нанокластерам Au растет в связи с известными и совершенно новыми перспективами их применения в нанотехнологиях. В частности, нанокластеры Au имеют ферромагнитный спин и их ансамбли проявляют свойства суперпарамагнетиков [2], что открывает новые перспективы их применения в качестве элементов магнитной памяти. Еще более интересной представляется статья [3], где сообщалось о новом способе получения нанокристаллов Si с использованием нанокластеров Au в качестве центров гетерогенного зарождения.

При переходе к многокомпонентным, в частности бинарным,

наночастицам и наносистемам, перечень связанных с ними явлений и их потенциальных применений существенно расширяется. В свою очередь, бинарные наносистемы, в том числе бинарные металлические наночастицы, можно рассматривать как простейшие, но базовые модели многокомпонентных систем. Прежде всего, интерес к биметаллическим частицам связан с перспективами их использования в качестве катализаторов [4]. В частности, была отмечена каталитическая активность нанокластеров $Pd - Pt$ [5]. Следуя [6], мы также будем использовать термин «наносплав» как синоним термина «бинарные металлические наночастицы / нанокластеры». Наносплавы на основе Au также используются в качестве катализаторов [6].

Можно выделить и ряд других применений наносплавов: энергетика, включая хранение водорода, проектирование сенсоров, суперконденсаторов и материалов, устойчивых к радиации. Однако экспериментальные результаты по структуре и свойствам биметаллических нанокластеров опережают их теоретическую интерпретацию и разработку компьютерных программ для моделирования этих объектов. Соответственно, некоторые экспериментальные результаты еще не до конца осмыслены и систематизированы.

Поверхностная сегрегация, т.е. поверхностное сгущение одного из двух компонентов бинарной наночастицы относится к тем явлениям в бинарных наносистемах, которые, несомненно, представляют интерес с точки зрения потенциальных приложений. В случае наночастиц явление поверхностной сегрегации может привести к формированию структур типа ядро-оболочка и других Янус-структур. Однако законы, регулирующие формирование таких структур и степень их стабильности, остаются не ясными. В частности, такие наноструктуры, в отличие от соответствующих микроструктур, не всегда будут стабильными из-за их неравновесности. Вместе с тем, уже синтезированы и интенсивно изучаются наноструктуры Ag (ядро) – Au (оболочка) и Au (ядро) – Ag (оболочка) [7, 8]. Однако в [7] оболочки, обогащенные более благородным компонентом (Au), были получены с использованием электрохимического метода – метода избирательной коррозии. В [8] оболочки из атомов Au или Ag химически осаждались на предварительно подготовленном ядре, представленном вторым компонентом структуры ядро-оболочка. Иными словами, возможность спонтанного образования структур ядро-оболочка в бинарных частицах $Ag - Au$ остается не ясной. В данной работе поставленная проблема исследуется с использованием комплексного подхода, сочетающего атомистическое и термодинамическое моделирование.

2. Детали атомистического и термодинамического моделирования

В данной работе для атомистического моделирования мы использовали известную открытую программу LAMMPS, распространяемую Sandia National Laboratories (США). Для металлических систем LAMMPS [8] предполагает использование многочастичного потенциала, соответствующего методу погруженного атома (МПА). Для сплава $Au - Ag$ мы не обнаружили готовой параметризации МПА. По крайней мере, он не представлен на веб-сайте [8]. Однако были использованы специальные методы и вспомогательная программа [9], предназначенная для получения потенциалов МПА бинарных систем на основе соответствующих потенциалов, отвечающих отдельным компонентам, в данном случае – Au [10] и Ag [11].

Метод термодинамического моделирования основывается на подходе [12] Дж. Каптая, предложившего новый вывод уравнений Батлера [13]. Подход [12] был разработан для оценки зернограничной сегрегации в поликристаллических наносистемах с размером зерна порядка 100 нм, когда внутреннюю часть зерна (его ядро) можно рассматривать как бесконечный резервуар сегрегирующего компонента. Однако подход, о котором идет речь, может быть распространен на свободные многокомпонентные частицы. Ниже, сегрегация в свободных бинарных металлических наночастицах будет рассмотрена в рамках двух последовательных приближений: (1) приближение неограниченного источника сегрегирующегося компонента; (2) приближение ограниченного источника. Первое из них было использовано в [12] для предсказания сегрегации на границах зерен. В обоих случаях будем полагать избыточную энергию Гиббса смешения компонентов $\Delta G_{mix}^{(E)}$ равной нулю, что отвечает приближению идеального раствора. Впоследствии предлагаемый подход позволяет перейти к более реалистичным моделям для оценки величины $\Delta G_{mix}^{(E)}$. Независимо от выбора приближения для $\Delta G_{mix}^{(E)}$, мы будем использовать один из основных результатов работы [12], в соответствии с которым парциальные удельные поверхностные свободные энергии σ_i всех компонентов должны быть равны друг другу:

$$\sigma_i = \sigma_j. \quad (1)$$

Следуя [12], частица может быть произвольно разделена на внутреннюю область (ядро) и поверхность. В общем случае значение молярной доли $x_i^{(s)}$ компонента i в поверхностном слое отличается от значения $x_i^{(c)}$ в ядре частицы. Тогда парциальная удельная поверхностная свободная энергия σ_i может быть представлена как функция относительной молярной доли $x_i^{(s)}$:

$$\sigma_i = \sigma_i^{(0)} \frac{\omega_i^{(0)}}{\omega_i} + \frac{RT}{\omega_i} \ln \left(\frac{x_i^{(s)}}{x_i^{(c)}} \right) + \frac{\Delta G_{mix}^{(E,s)} - \Delta G_{mix}^{(E,c)}}{\omega_i},$$

где R – универсальная газовая постоянная, ω_i – парциальная молярная поверхность компонента i , $\omega_i^{(0)}$ – удельная молярная поверхность для чистого компонента i , $\sigma_i^{(0)}$ – удельная поверхностная свободная энергия чистого компонента i . Верхние индексы s и c отвечают поверхностному слою и ядру частицы, соответственно. В рамках приближения бесконечного резервуара сегрегирующегося компонента величина $x_i^{(c)}$ остается равной своему начальному среднему значению x_i , которое рассматривается как постоянный входной параметр. Для бинарных частиц А-В при дополнительном предположении, что $\Delta G_{mix}^{(E,s)} = \Delta G_{mix}^{(E,c)} = 0$ (приближение идеального раствора), уравнение (1) перепишем в виде

$$\sigma_A^{(0)} + \frac{RT}{\omega_A} \ln \left(\frac{1 - x_B^{(s)}}{1 - x_B} \right) = \sigma_B^{(0)} + \frac{RT}{\omega_B} \ln \left(\frac{x_B^{(s)}}{x_B} \right). \quad (2)$$

Для частиц $Au - Ag$ можно положить, что $\omega_A = \omega_B = \omega$, т.е. пренебречь размерным несоответствием атомов А и В. В этом случае уравнение (2) имеет следующее решение:

$$x_B^{(s)} = \frac{K_{B,s} x_B}{1 + x_B (K_{B,s} - 1)}, \quad \text{где} \quad (3)$$

$$K_{B,s} = \exp \left[\frac{\omega (\sigma_A^{(0)} - \sigma_B^{(0)})}{RT} \right] \quad (4)$$

– коэффициент сегрегации для компонента В. В последующих расчетах для повышения точности будем полагать, что $\omega = (\omega_A^{(0)} + \omega_B^{(0)}) / 2$.

Для бинарных наночастиц размером 1–10 нм ядро частицы уже нельзя адекватно интерпретировать как бесконечный резервуар сегрегирующегося компонента. Следовательно, средние молярные фракции $x_A = \nu_A / \nu = N_A / N$ и $x_B = \nu_B / \nu = N_B / N$ следует отличать от соответствующих величин $x_A^{(c)} = \nu_A^{(c)} / \nu = N_A^{(c)} / N$, $x_B^{(c)} = \nu_B^{(c)} / \nu = N_B^{(c)} / N$, $x_A^{(s)} = \nu_A^{(s)} / \nu = N_A^{(s)} / N$ и $x_B^{(s)} = \nu_B^{(s)} / \nu = N_B^{(s)} / N$ для ядра частицы (верхний индекс c) и поверхностного слоя частицы (верхний индекс s), где $\nu_{A,B}$ – число молей компонентов А и В, $\nu = \nu_A + \nu_B$ – общее количество молей, $N_{A,B}$ – число атомов А и В, $N = N_A + N_B$ – общее число атомов в частице.

Так как в общем случае подход [12] не накладывает никаких ограничений на толщину поверхностного слоя, доля поверхностных атомов $\xi = N^{(s)} / N$ должна быть введена как один из дополнительных параметров. В приближении поверхностного монослоя,

$$\xi = \frac{n^{(s)} 4\pi r_0^2}{n(4/3)\pi r_0^3} = \frac{n^{(s)*}}{n^*} \frac{4\pi r_0^{*2}}{(4/3)\pi r_0^{*3}} \cong \frac{3}{r_0^*} = D^*, \quad (5)$$

т.е. параметр ξ будет равен приведенной (безразмерной) степени дисперсности D^* . В (5) $n = N / (4/3)\pi r_0^3$ – средняя плотность (концентрация) атомов в частице, $n^{(s)} = N^{(s)} / 4\pi r_0^2$ – средняя поверхностная плотность ($r_0^* = r_0 / a$). Соответствующие приведенные плотности n^* и $n^{(s)*}$ определяются как na^3 и $n^{(s)}a^2$, где a – среднее значение диаметров атомов a_A и a_B . Грубая, но адекватная аппроксимация $\xi \cong D^*$ отвечает $n^* \cong n^{(s)*} \cong 1$.

Таким образом, оценка параметра $x_B^{(s)}$ сводится к решению следующей системы алгебраических уравнений:

$$\begin{cases} x_B^{(s)} = \frac{K_{B,s} x_B^{(c)}}{1 + x_B^{(c)} (K_{B,s} - 1)}, \\ x_B^{(s)} \xi + x_B^{(c)} (1 - \xi) = \langle x_B \rangle \end{cases} \quad (6)$$

а решение этой системы – к решению алгебраического уравнения для $x_B^{(c)}$.

3. Результаты атомистического и термодинамического моделирования

Начальные конфигурации частиц, подвергнутые дальнейшей МД эволюции, отвечали сферическими фрагментами соответствующей объемной ГЦК-решетки со случайным распределением компонент А и В. Согласно рис. 1 а структура ядро-оболочка не присуща бинарным наночастицам $Au-Ag$, содержащим 20% атомов Ag . В то же время поверхностная сегрегация в наночастицах $Au-Ag$, содержащих более 20% атомов Ag , приводит к образованию такой структуры. Фактически, как видно из рис. 1 б, соответствующего составу 1:1, внешний атомный монослой толщиной $r_0 - r_1 = 0,3$ нм состоит почти полностью из атомов Ag , тогда как второй монослой, имеющий ту же толщину $r_1 - r_2 = 0,3$ нм, обогащен атомами Au . Для таких наночастиц значению $r = r_2$ соответствует наиболее адекватный выбор границы между ядром частицы и ее поверхностным бислоем. Также следует отметить, что некоторое расслоение присутствует и в ядре частицы. Однако оно достаточно слабо выражено для $r < r_2$ (рис. 1 а).

Зависимости $x_{Ag}^{(s)}$ от $\langle x_{Ag} \rangle$ для бинарных наночастиц $Au-Ag$ представлены на рис. 2. Хорошо видно, что МД результаты, соответствующие монослойной модели поверхностного слоя и представленные черными точками, удовлетворительно согласуются с термодинамической зависимостью 2, отвечающей приближению ограниченного источника. Затем, при обработке МД результатов,

использовалась модель двухслойной поверхностной области (белые точки на рис. 2). При этом $x_{Ag}^{(s)}$ уменьшается почти до $\langle x_{Ag} \rangle$, т.е. поверхностные сегрегации Ag и Au пренебрежимо малы. При оценке $x_B^{(s)}$ в рамках термодинамического подхода значения удельных поверхностных свободных энергий $\sigma_A^{(0)}$ и $\sigma_B^{(0)}$ рассчитывались с использованием экспериментальных данных [14] для поверхностного натяжения твердых металлов и их температурных производных.

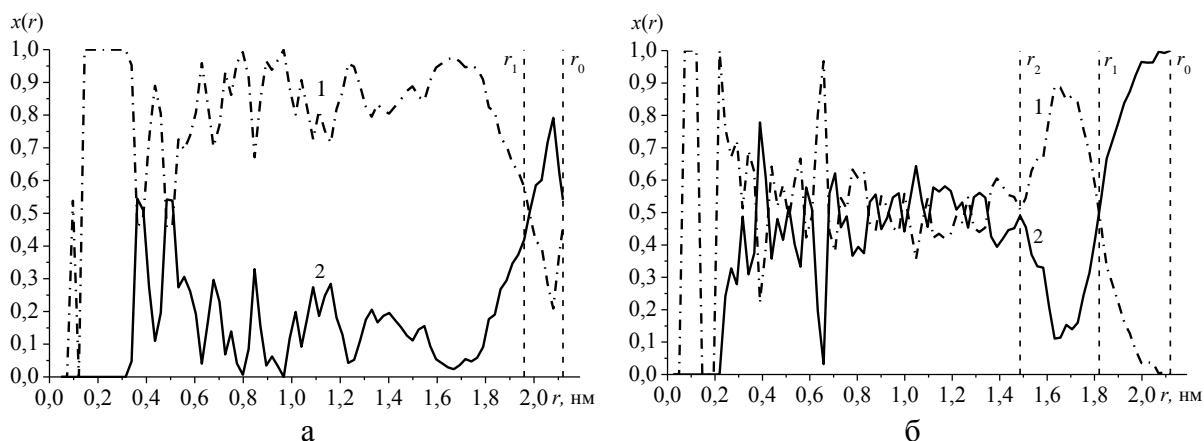


Рис. 1. Радиальные распределения локальных молярных фракций x_{Au} и x_{Ag} в бинарных наночастицах $Au - Ag$, состоящих из 2000 атомов: (а) 20 % атомов Ag ; (б) 50 % атомов Ag . Кривая 1 соответствует $x_{Au}(r)$, а кривая 2 – $x_{Ag}(r)$.

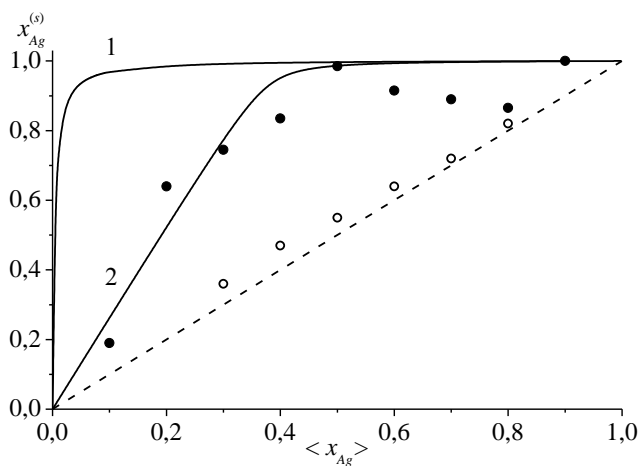


Рис. 2. Зависимость молярной доли $x_{Ag}^{(s)}$ в поверхностном слое наночастиц $Au - Ag$, состоящих из 2000 атомов (50% каждого компонента): кривая 1 соответствует результатам термодинамического моделирования в приближении неограниченного источника сегрегирующегося компонента; кривая 2 соответствует приближению ограниченного источника; МД результаты, соответствующие модели поверхностного монослоя, изображены черными точками; белые точки отображают МД результаты, соответствующие модели двухслойной поверхности.

4. Обсуждение результатов

Примечательно, что как термодинамическое, так и МД моделирование предсказывают сегрегацию атомов Ag в наночастицах $Au - Ag$, что полностью согласуется с экспериментальными данными [15]. Более того, в рамках монослойной модели поверхности термодинамические результаты (кривая 2 на рис. 2) удовлетворительно согласуются с МД результатами, соответствующими той же модели поверхностного слоя. В то же время МД результаты для систем $Au - Ag$ предсказывают интересный феномен образования слоистой структуры. Как следствие, МД оценка $x_{Ag}(r)$ в рамках двухслойного приближения предсказывает очень низкую сегрегацию атомов Ag , т.е. дает значения $x_{Ag}^{(s)}$ близкие к $\langle x_{Ag} \rangle$ (см. рис. 2). Такой результат является вполне адекватным с учетом слоистой структуры, наблюдавшейся в наших МД экспериментах.

Представляет интерес обсудить факторы, определяющие сегрегацию в бинарных металлических наносплавах. Термодинамический метод, основанный на уравнении Батлера (1), предсказывает наиболее важную роль разности между поверхностными энергиями компонентов. В свою очередь, разность $(\sigma_A^{(0)} - \sigma_B^{(0)})$ удельных поверхностных свободных энергий компонентов А и В фигурирует в выражении (4) для коэффициента сегрегации. Соответственно, мы предполагаем, что $K_{B,s}$ можно рассматривать как надежный критерий поверхностной сегрегации.

Действительно, $K_{B,s} > 1$ предсказывает поверхностную сегрегацию Ag . Мы также оценили $K_{Cu,s}$ для частиц $Au - Cu$ и получили $K_{Au,s} > 1$, что предсказывает поверхностную сегрегацию Au . И такое предсказание согласуется с теоретическими результатами работы [16].

5. Заключение

Результаты по сегрегации в бинарных металлических наночастицах, полученные с использованием подхода, сочетающего атомистическое и термодинамическое моделирование согласуются между собой, с имеющимися экспериментальными данными и некоторыми независимыми теоретическими оценками. Согласованность результатов, полученных с использованием принципиально разных методов моделирования, подтверждает надежность результатов как МД, так и термодинамического моделирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-60171).

Библиографический список:

1. **Buffat, P.** Size effect on the melting temperature of gold particles / P. Buffat, J. Borel // *Physical Review A*. – 1976. – V. 13. – № 6. – P. 2287-2298.
2. **Hori, H.** Magnetic properties of nano-particles of *Au, Pd* and *Pd/Ni* alloys / H. Hori, T. Teranishi, M. Taki et al. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2001. – V. 226-230. – Part 2. – P. 1910-1911.
3. **Heurlin, M.** Continuous gas-phase synthesis of nanowires with tunable properties / M. Heurlin, M.H. Magnusson, D. Lindgren et al. // *Nature*. – 2012. – V. 492. – I. 7427. – P. 90-94.
4. **Alexeev, O.S.** Supported bimetallic cluster catalysts / O.S. Alexeev, B.C. Gates // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2003. – V. 42. – I. 8. – P. 1571-1587.
5. **Guisbiers, G.** Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles / G. Guisbiers, G. Abudukelimu, D. Hourlier // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – V. 6. – I. 1. – P. 396-1-39-5.
6. **Paz-Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz-Borbón. – Berlin: Springer-Verlag, 2011. – 155 p.
7. **Li, X.** Dealloying of noble-metal alloy nanoparticles / X. Li, Q. Chen, I. McCue, et al. // *Nanoletters*. – 2014. – V. 14. – I. 5. – P. 2569-2577.
8. LAMMPS Molecular dynamics simulator. Режим доступа: [www.url: http://lammps.sandia.gov](http://lammps.sandia.gov). – 15.11.2017.
9. **Zhou, X.W.** Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited *CoFe/NiFe* multilayers / X.W. Zhou, R.A. Johnson, H.N.G. Wadley // *Physical Review B*. – 2004. – V. 69. – I. 14. – P. 144113-1-144113-10.
10. **Grochola, G.** On fitting a gold embedded atom method potential using the force matching method / G. Grochola, S.P. Russo, I.K. Snook // *The Journal of Chemical Physic*. – 2005. – V. 123. – I. 20. – P. 204719-1-204719-7.
11. **Williams, P.L.** An embedded-atom potential for the *Cu–Ag* system / P.L. Williams, Y. Mishin, J.C. Hamilton. // *Modelling and simulation in materials science and engineering*. – 2006. – V. 14. – № 5. – P. 817-833.
12. **Kaptay, G.** Modelling equilibrium grain boundary segregation, grain boundary energy and grain boundary segregation transition by the extended Butler equation / G. Kaptay // *Journal of Materials Science*. – 2016. – V. 51. – I. 4. – P. 1738-1755.
13. **Butler, J.A.V.** The Thermodynamics of the surface of solutions / J.A.V. Butler // *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 1932. – V. 135. – I. 827. – P. 348-375.
14. **Alchagirov, A.B.** Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended values / A.B. Alchagirov, B.B. Alchagirov, T.M. Taova, Kh.B. Khokonov // *Transactions of Joining and Welding Research Institute*. – 2001. – V. 30. – P. 287-291.
15. **Han, S.W.** Dodecanethiol-derivatized *Au/Ag* bimetallic nanoparticles: TEM, UV/VIS, XPS, and FTIR analysis. / S.W. Han, Y. Kim, K. Kim // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1998. – V. 208. – I. 1. – P. 272-278.
16. **Wilson, N.T.** A theoretical study of atom ordering in copper-gold nanoalloy clusters / N.T. Wilson, R.L. Johnston // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – V. 12. – I. 10. – P. 2913-2922.