

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](http://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 538.911

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕХОДА $L1_2 \rightarrow$ ГЦК В НАНОКЛАСТЕРАХ $Cu_3Au$

Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, И.С. Замулин  
ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»  
655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 90  
ygafner@khsu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.153

**Аннотация:** Методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи (ТВ-SMA) были исследованы границы термической стабильности исходной  $L1_2$  фазы в кластерах наносплава  $Cu_3Au$  размером до 8,0 нм. Показано, что под действием температурного фактора в кластерах  $Cu_3Au$  возможен структурный переход  $L1_2 \rightarrow$  ГЦК. Сделан вывод, что в отличие от макроскопических тел в наночастицах данный переход занимает широкую температурную область.

*Ключевые слова:* наносплав, структура, компьютерное моделирование, потенциал сильной связи.

### 1. Введение

Исследование свойств металлических наносплавов различного химического состава привлекает значительный интерес в связи с широкими возможностями их практического применения в наноэлектронике, катализе, оптике, сенсорных устройствах, биомедицине и т.д. При этом в ходе проведенных исследований стало ясно, что термодинамические и структурные особенности наносплавов являются намного более сложными, по сравнению со свойствами наночастиц составляющих их металлов. Основной причиной таких различий является то, что помимо стандартных факторов (размер, форма, межатомное взаимодействие) на свойства частиц оказывает значительное влияние еще и исходный химический состав.

Бинарный сплав  $Cu-Au$  известен уже давно, и его фактически можно отнести к металлургической классике, но и такая хорошо знакомая металловедам система сейчас исследуется достаточно активно, особенно в области наноразмеров [1-3]. Помимо катализа огромный интерес вызывают наносплавы  $Cu-Au$  и в оптике, где было показано, что легирование меди в наночастицы золота приводит к появлению сильных поверхностных плазмонных резонансов, с энергией и шириной линии резонанса зависящих от процентного содержания меди. Однако поверхностная электронная структура частиц наносплава сильно зависит от атомного упорядочения в нем [4], что подчеркивает важность использования правильной структурной модели наночастиц для анализа их каталитических свойств.

Таким образом, основной целью настоящей работы являлось изучение

методами компьютерного моделирования структурных и некоторых термодинамических свойств биметаллических наночастиц  $Cu_3Au$  размером до 8,0 нм для создания теоретической базы возможных новых перспективных катализаторов на основе наносплава  $Cu - Au$ .

## **2. Результаты и обсуждение**

В качестве метода моделирования был выбран метод молекулярной динамики. При вычислении сил, действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи (TB-SMA) [5] с фиксированным радиусом взаимодействия соответствующий пятой координационной сфере включительно. Нагрев кластеров проводился в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Ноэ (NVT ансамбль) [6]. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле [7] с шагом по времени  $h = 1$  фс.

Хорошо известно, что при высокой температуре в макроскопических образцах золото и медь смешиваются в любой пропорции. При низких температурах сплавы  $Cu - Au$  образуют тетрагональную сверхструктуру  $L1_0$  для стехиометрии  $CuAu$  и кубическую сверхструктуру  $L1_2$  для стехиометрии  $CuAu_3$  и  $Cu_3Au$ . Однако на наноуровне знание полной фазовой диаграммы сплавов  $Cu - Au$  все еще отсутствует, что существенно ограничивает проектирование необходимого строения наночастиц  $Cu - Au$  для их возможных приложений в различных областях промышленности.

Отметим, что во всех проведенных экспериментах наблюдалось самое различное строение  $Cu - Au$  наночастиц без четкого понимания того, какая именно структура может сформироваться в результате того или иного метода синтеза. Не претендуя на построение полной фазовой диаграммы наносплава  $Cu_3Au$ , в данной работе мы сконцентрируемся на выяснении методами компьютерного моделирования вопроса взаимозависимости процессов атомного упорядочения и геометрии частиц при разных температурах, чтобы определить может ли нагрев наносплава  $Cu_3Au$  привести к различному упорядоченному строению.

Для анализа структурных и некоторых термических характеристик наночастиц были выбраны идеальные сферические кластеры  $Cu_3Au$  диаметром до восьми нанометров с характерной для этого сплава структурой  $L1_2$ . При таком кристаллическом построении атомы золота находятся в углах элементарной ячейки, а атомы меди в центре граней. При начальной температуре  $T = 100$  К кластеры были отрелаксированы в

течении 2 нс для достижения ими состояния термодинамического равновесия.

Было выяснено, что в ходе нагрева нанокластера  $Cu_3Au$  происходят типичные изменения в его структуре, в результате которых атомы золота начинают постепенно вырываться из узлов кристаллической решетки  $L_2$  и занимать более выгодные с энергетической точки зрения (при данной температуре) позиции. Данный структурный переход хорошо известен в объемных образцах сплава  $Cu_3Au$  и носит название перехода «порядок-беспорядок». Если макроскопический образец  $Cu_3Au$  равновесно нагревать, то при температуре ниже 663 К сплав имеет  $L_2$  построение атомов [8]. При температуре 663 К сплав  $Cu_3Au$  скачком меняет свое строение на ГЦК с разрушенным атомным распределением при котором наблюдается только четкий ближний порядок, а в дальних координационных сферах порядок ГЦК построения сильно нарушен [9], причем атомы меди и золота распределены по узлам гранцентрированной кубической решетки уже произвольно. При дальнейшем нагревании неупорядоченная ГЦК форма остается в равновесии до тех пор, пока не достигнет температуры плавления.

Необходимо отметить, что в отличие от такого классического структурного перехода начало перестройки строения нанокластеров  $Cu_3Au$  находилось в интервале от 300 до 400 К у всех рассмотренных нами размеров наночастиц и продолжалось в течении 150–200 К. Данный результат можно интерпретировать следующим образом. Во-первых, с уменьшением размера образца до нанометрового диапазона резко возрастает процент поверхностных атомов, которые более слабо связаны с остальными атомами кластера и, следовательно, способны к диффузионной перестройке структуры уже при более низкой температуре. Типичным следствием этого является пониженная температура плавления наночастиц по отношению к объемным образцам того же химического состава. Во-вторых, при моделировании процесса нагрева, вследствие особенностей самого моделирования, невозможно добиться равновесного подвода тепла. Даже в случае прямых экспериментов теплоемкость макроскопического образца  $Cu_3Au$  с  $L_2$  структурой показывала плавный рост между 560 и 660 К с дальнейшим пиковым значением при 675 К [9] из-за структурного перехода  $L_2 \rightarrow$  ГЦК, что несколько превышало табличные данные. Данный факт был связан с высокой скоростью подачи термической энергии (5 К/мин) при эксперименте [9], но такого темпа нагрева при компьютерном моделировании добиться невозможно. То есть в работе [9] также был отмечен температурный диапазон ( $T = 560 - 680$  К), в котором и происходил указанный структурный переход. Как можно понять

из этих данных, в условиях более реального подвода тепла температурный диапазон перехода  $L1_2 \rightarrow \Gamma\text{ЦК}$  может стать еще больше.

На рис. 1 нами представлена зависимость теплоемкости и потенциальной энергии нанокластера  $\text{Cu}_3\text{Au}$  от температуры при процессе нагрева. В качестве типичного примера рассмотрен кластер наносплава  $\text{Cu}_3\text{Au}$  диаметром 3,0 нм ( $N=1061$  атом). Легко заметить, что, начиная с 300 К происходят флуктуации теплоемкости, связанные с диффузионной перестройкой атомов в системе, т.е. с происходящим структурным переходом  $L1_2 \rightarrow \Gamma\text{ЦК}$ . Так как процесс этот очень медленный, то даже в случае наночастиц он происходил в интервале температур от 300 до 600 К.

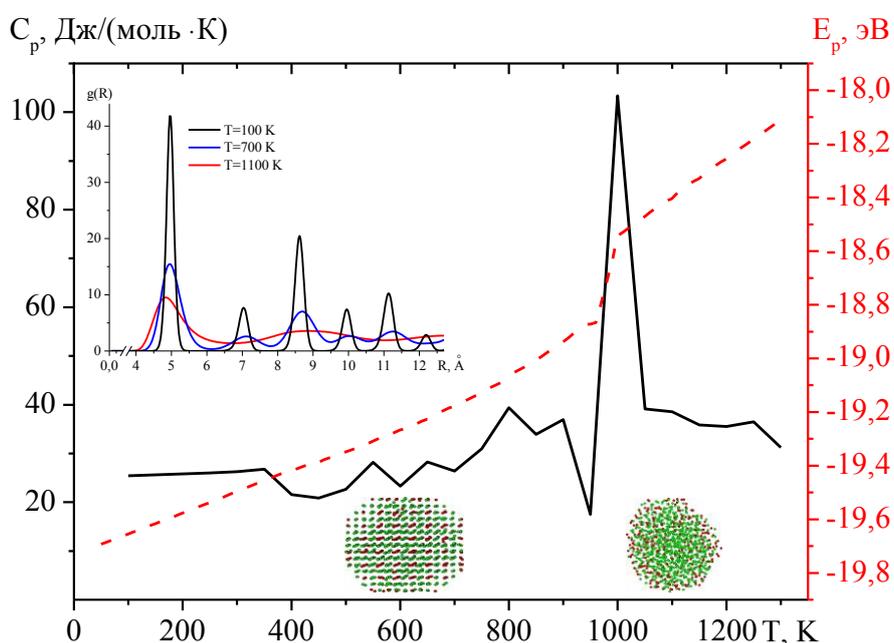


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости  $C_p$  (показана сплошной линией) и потенциальной энергии  $E_p$  (показана штриховой линией) кластера  $\text{Cu}_3\text{Au}$  диаметром  $D=3,0$  нм. В левой верхней части рисунка показана функция радиального распределения при разных температурах. В нижней правой части рисунка показаны мгновенные снимки кластера при  $T=600$  К и  $T=1000$  К.

В качестве подтверждения сделанных выводов, далее рассмотрим функцию радиального распределения для нанокластера  $\text{Cu}_3\text{Au}$  диаметром 3,0 нм при разных температурах (врезка на рис. 1). При температуре  $T=100$  К видно идеальное  $L1_2$  строение данного кластера. С повышением температуры до  $T=700$  К, согласно нашим оценкам переход  $L1_2 \rightarrow \Gamma\text{ЦК}$  уже полностью произошел, что и видно на графике. Хорошо заметно, что ближний порядок в расположении атомов наночастицы в принципе сохранен, насколько это возможно при увеличении амплитуды колебаний

атомов вследствие термически обусловленных флуктуаций энергии. То есть до третьей координационной сферы включительно максимумы функции радиального распределения видны четко при естественном уменьшении абсолютного значения самой функции в этих точках. Однако на больших расстояниях максимумы распределения начинают размываться, что и говорит об уменьшении дальнего порядка в системе. Такое уменьшение дальнего порядка однозначно нельзя связать с процессами плавления или предплавления, так как они наступают только после  $T=900$  К (см. рис. 1). Следовательно, функция радиального распределения, показанная при  $T=700$  К, свидетельствует о прошедшем в нанокластере  $Cu_3Au$  структурном переходе  $L1_2 \rightarrow \GammaЦК$ . Ожидается, при переходе кластера в жидкое состояние при  $T=1020$  К дальний порядок в моделируемой системе исчезает полностью.

В завершении проведем сравнение полученных нами данных с экспериментальными результатами [9] по теплоемкости для сплава  $Cu_3Au$  (см. рис. 2). Несмотря на то, что такое сравнение не может быть абсолютно полным из-за того, что в [9] был взят для рассмотрения лишь небольшой интервал ( $T=300-700$  К) используемых нами температур ( $T=100-1300$  К), данное сравнение все же имеет смысл как прямое экспериментальное подтверждение правильности методики проведенного нами моделирования и полученных при этом данных.

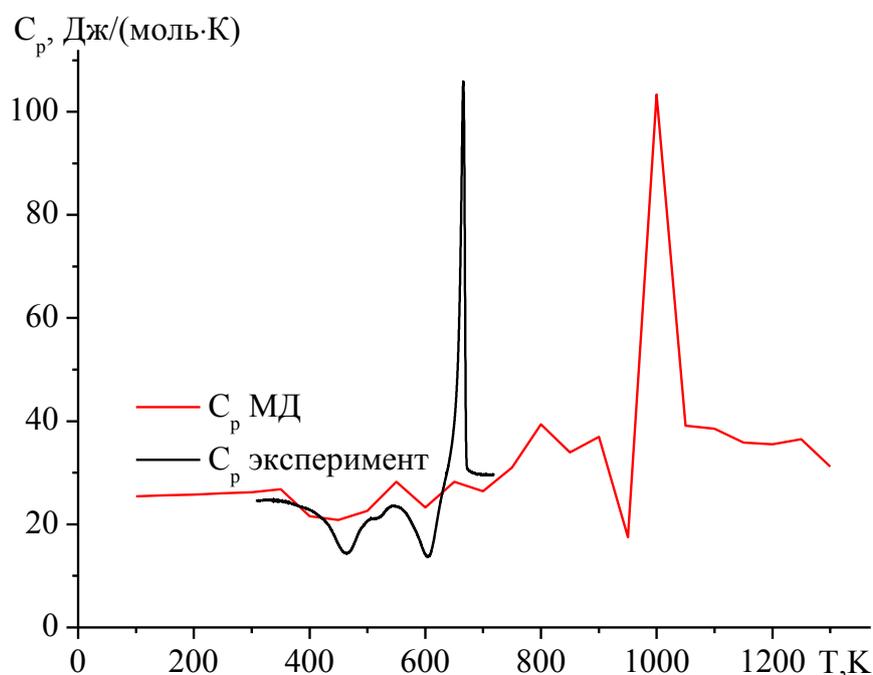


Рис. 2. Сравнение данных МД моделирования (кластер  $D=3,0$  нм) с экспериментом [9] (объемное тело) по теплоемкости для сплава  $Cu_3Au$ .

Поскольку при моделировании процесса нагрева невозможно добиться равновесного подвода тепла, то для сравнения были взяты данные [9], соответствующие максимальной скорости подвода термической энергии ( $\Delta T = 400$  К за один день). Проведенный анализ полученных при моделировании данных с экспериментальными результатами [9] показывает очень хорошее согласие, за исключением максимума теплоемкости [9] наблюдаемого при  $T = 667$  К. Данный максимум в [9] определялся как маркер структурного перехода  $L_{1_2} \rightarrow$  ГЦК, но в случае наночастиц, как было уже нами показано выше, такой переход размывается по значительному интервалу температур. Во всем остальном данные очень хорошо коррелировали друг с другом, как по внешнему виду температурной зависимости, так и по численным данным. Отметим, что максимум теплоемкости, соответствующий температуре  $T = 1020$  К, указывает на начало процесса плавления наночастицы.

Следовательно, проведенный методом молекулярной динамики анализ процесса нагрева кластеров  $Cu_3Au$  показал, что в них все же возможно наблюдать структурный переход  $L_{1_2} \rightarrow$  ГЦК с нарушением дальнего порядка, хотя и очень размытый.

### **3. Заключение**

Наносплавы представляют собой новый класс катализаторов, создаваемых для самых разных промышленных применений, связанных, прежде всего, с энергетическими технологиями, такими как преобразование  $CO_2$  или создание новейших топливных элементов. Точный контроль размера частиц, химического состава и атомного упорядочения в наночастицах каталитического сплава позволяет целенаправленно управлять их химическими свойствами, а также играет важную роль в их термодинамическом поведении. Поэтому при компьютерном прогнозировании каталитической активности или селективности крайне важно работать с наиболее реалистичными структурными моделями, которые максимально близко соответствуют реальным частицам катализатора.

В данной статье методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи (TB-SMA) мы попробовали определить внутреннее строение наночастиц сплава  $Cu_3Au$ , находящихся в состоянии термического равновесия. При изменении структуры могут измениться некоторые химические и термодинамические характеристики сплава, поэтому, при создании устройств на основе  $Cu_3Au$  необходимо учитывать все особенности их строения и термодинамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-48-190320).

### Библиографический список:

1. **Ferrando, R.** Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles / R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston // *Chemical Reviews*. – 2008. – V. 108. – I. 3. – P. 845-910.
2. **Cheng, D.** Thermal behavior of core-shell and three-shell layered clusters: Melting of  $Cu_1Au_{54}$  and  $Cu_{12}Au_{43}$  / D. Cheng, S. Huang, W. Wang // *Physical Review B*. – 2006. – V. 74. – I. 6. – P. 064117-1-064117-11.
3. **Okada, M.** Experimental and theoretical studies on oxidation of  $Cu-Au$  alloy surfaces: effect of bulk  $Au$  concentration / M. Okada, Y. Tsuda, K. Oka, K. Kojima, W.A. Diño, A. Yoshigoe, H. Kasai // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – P. 31101-1-31101-8.
4. **Artrith, N.** Understanding the composition and activity of electrocatalytic nanoalloys in aqueous solvents: a combination of DFT and accurate neural network potentials / N. Artrith, A.M. Kolpak // *Nano Letters*. – 2014. – V. 14. – I. 5. – P. 2670-2676.
5. **Cleri, F.** Tight binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
6. **Nosé, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519.
7. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // *Physical Review*. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103.
8. **Delogu, F.** The mechanism of chemical disordering in  $Cu_3Au$  nanometre-sized systems / F. Delogu // *Nanotechnology*. – 2007. – V. 18. – № 23. – P. 235706-1-235706-8.
9. **Benisek, A.** The vibrational and configurational entropy of disordering in  $Cu_3Au$  / A. Benisek, E. Dachs // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 632. – P. 585-590.