Министерство науки и высшего образования
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 10

ТВЕРЬ 2018

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 о 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, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

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 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК 538.911

СТАБИЛЬНОСТЬ СТРОЕНИЯ МАЛЫХ ГЦК – МАГИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ПЛАЗМОНИКЕ

Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер

ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

655017, Абакан, пр. Ленина, 90

ygafner@khsu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.542

Аннотация: Одним из применений наночастиц серебра стало их использование в плазмонных приложениях. Частицы серебра с размером меньшим, чем длина волны видимого света могут сильно его поглощать из-за явления поверхностного плазмонного резонанса, частота и интенсивность которого зависит от распределения поляризационного заряда в наноструктуре, что определяется формой и структурой наночастицы. Таким образом, контроль строения металлического Ag нанокластера позволяет контролировать длины волн света, которые он рассеивает и поглощает.

Ключевые слова: нанокластеры, серебро, структура, компьютерное моделирование, сильная связь.

1. Введение

Сегодня нанофазная инженерия является одной из самых динамично развивающихся областей современных высоких технологий, позволяя создавать структурные и функциональные материалы с соединением требуемых химических, механических, электрических и оптических свойств [1]. Основой для этого являются нанокластеры и наночастицы самого разного химического состава и внешнего вида. Для подготовки и управления размером и строением таких частиц используют, в основном, химические методы синтеза. В частности, для получения упорядоченных сборок частиц нанометрового размера часто применяются жидкие прекурсоры (на водной или органической основе) и именно химический синтез наночастиц из раствора оказался наиболее эффективным при производстве большого количества наноструктур с контролируемыми формами и свойствами [2-4].

Хорошо известно, что именно кластеры нанометрового размера могут иметь как кристаллические, так и некристаллические структуры. Последние очень распространены при малых размерах, а в случае благородных и переходных металлов, они часто принимают форму икосаэдра (Ih) или декаэдра (Dh) [5].

В нашем исследовании мы сконцентрируемся на изучении структурных свойств малых кластеров серебра. Сегодня серебро широко используется в электронике и катализе различных химических реакций [6], а также в качестве ряда конструкционных материалов. Серебро имеет очень высокую электро- и теплопроводность, что делает его идеальным компонентом для электрических соединений. При воздействии воздуха,

Ag не окисляется, а образует на своей поверхности пленку сульфида серебра (до 60 Å по толщине), которая является более или менее прозрачной для видимого света и на вопросе взаимодействия наночастиц серебра со светом остановимся более подробно.

2. Наночастицы Ag в плазмонных приложениях

Современные применения серебра в оптических конструкциях нанометрового размера далеко выходят за рамки простого отражения света, и в их основе лежит учет процессов взаимодействия между металлом и световой волной, что рассматривается в такой области науки как плазмоника. К наиболее успешным возможным применениям плазмоники можно отнести создание суперлинз и квантовые вычислительные устройства, но и в обычных технологиях, таких как микропроцессоры и фотогальванические устройства, на основе плазмонных наноструктур можно добиться значительного быстродействия.

Эти приложения становятся возможными благодаря сильному взаимодействию между падающим светом и свободными электронами в наноструктурах (см. рис. 1). Частицы металла с размером меньшим, чем длины волн видимого света могут сильно поглощать свет из-за явления поверхностного плазмонного резонанса вследствие коллективной осцилляции электронов проводимости индуцированной падающим светом. Частота и интенсивность плазмонного резонанса зависит от распределения поляризационного заряда в наноструктуре, что, в свою очередь, определяется формой наночастицы. Таким образом, контроль строения металлической наноструктуры позволяет контролировать длины волн света, которые он рассеивает и поглощает.

Рис. 1. Схематичное представление плазмонного эффекта. По данным [7].

Симметрия частиц также может влиять на величину рассеяния и поглощения световой волны. Так в зависимости от вида Ag наноструктуры плазмонный резонанс может наблюдаться в пределах от 300 до 1200 нм. При этом основной пик резонанса у сферической наночастицы фиксируется в диапазоне 320–450 нм; у кубической 400–480 нм; у декаэдрона резонанс приходится на 350–450 нм; а у октаэдра на

400–500 нм. Следовательно, использование нанокластеров серебра с разной внутренней структурой дает нам возможность прямого контроля основных характеристик плазмонного эффекта.

3. Результаты и обсуждение

Для моделирования методом молекулярной динамики была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Силы межатомного взаимодействия вычислялись с использованием модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA с радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно [8]. Компьютерный анализ протекающих процессов проводился в каноническом NVT ансамбле. Температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени $h=1$ фс. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры. При проведении компьютерного эксперимента в качестве начальной структуры были использованы сферические ГЦК кластеры серебра размером до 2,0 нм.

При таких размерах большую роль в стабильности строения играют так называемые «магические» числа. Данное положение подтверждается экспериментальным анализом распределения полученных экспериментально частиц по размерам (масс-спектром) который показал, что кластеры с определенным числом атомов, отвечающим «магическим» числам, гораздо более стабильны по сравнению с кластерами иной величины. Поэтому модельные опыты по исследованию термической стабильности ГЦК фазы были проведены для кластеров Ag , размеры которых равны «магическим» числам ГЦК структуры ($N = 79, 135$ и 201).

Первоначально компьютерный эксперимент по определению границ стабильности внутреннего строения был проведен для кластеров серебра, состоящих из 79 атомов. Из калорической кривой хорошо видно, что при нагреве моделируемой системы наблюдается плавное увеличение ее потенциальной энергии с последующим резким скачком при температуре плавления. Рассматривая внутреннее строение кластеров, было определено, что начальная ГЦК структура сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с его поверхности с ростом температуры, о чем свидетельствует плавный рост потенциальной энергии частицы при ее нагреве до температуры плавления и «мгновенные» снимки нанокластера Ag_{79} (см. рис. 2). Таким образом, на основе полученных данных по зависимости внутреннего строения 79 атомных нанокластеров серебра от температуры, было установлено, что

спонтанный структурный переход для данного размера наночастицы Ag не свойственен. На наш взгляд, основной причиной отсутствия фазового структурного перехода было то, что ближайшие к этому идеальному ГЦК размеру «магические» икосаэдрические числа ($N=13, 55, 147 \dots$) были слишком далеки, для того что бы спровоцировать переход ГЦК $\rightarrow Ih$ от одной структуры к другой. То есть даже икосаэдрический кластер Ag_{79} вследствие незавершенности построения икосаэдра Макеева (Mackay) не может дать выигрыша в поверхностной энергии, что и позволяет полностью стабилизировать ГЦК строение кластера Ag_{79} даже при условии существенного термического воздействия.

Рис. 2. Динамика структурных превращений в процессе нагревания кластера Ag ($N=79$). Обозначения: красный цвет – атомы с координационным числом <12 ; желтый цвет – атомы, окружение которых соответствует аморфной структуре; синий цвет – атомы, окружение которых соответствует ГЦК структуре.

Далее, постепенно увеличивая радиус сферы, вырезаемой из идеальной гранецентрированной решетки Ag , получаем 135 атомный сферический ГЦК кластер серебра диаметром $D=1,59$ нм. При нагреве частиц данного размера было отмечено резкое понижение потенциальной энергии кластера, сопровождающееся сменой кристаллической структуры от ГЦК фазы к икосаэдрической модификации. На первом этапе увеличение температуры кластера Ag_{135} от 20 К до, примерно, 400К приводит лишь к некоторому изменению положения атомов в частице с сохранением ГЦК конфигурации. То есть атомы в наночастице постепенно изменяют свое положение, что в целом не особо влияет на итоговую конфигурацию кластера. Реальный структурный переход между фазами ГЦК $\rightarrow Ih$ происходил далее при температуре $T > 400$ К. Дальнейшее повышение температуры наночастицы приводит к плавному увеличению ее энергии и деформации икосаэдрической структуры. Полное разрушение кристаллической решетки кластера наблюдается при $T_m = 631$ К (см. рис. 3).

Ранее подобный эффект был установлен нами для 135 атомных кластеров никеля и меди [9]. Так как спонтанное формирование икосаэдра наблюдается для кластеров разных металлов при содержании в них 135 атомов, то очевидно, что такое количество атомов в наночастице приводит

к созданию благоприятных энергетических условий для образования Ih структуры. Следовательно, можно сделать вывод о том, что для нанокластера серебра размером $N=135$ атомов формирующаяся при тепловом воздействии структура определяется не только «магическим» ГЦК числом ($N=135$), но и какими-то иными факторами. Экспериментально было доказано, что максимумы интенсивности масс - спектра кластеров щелочных и редкоземельных металлов возникают из образования замкнутых электронных оболочек. Для кластеров, у которых наступает полное заполнение энергетических уровней, наибольшее влияние на формирование внутреннего строения оказывают именно электронные «магические» числа. Следовательно, для таких металлических кластеров равновесное состояние может быть связано не с правильным геометрическим расположением атомов, а с заполненной электронной оболочкой [10].

Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии E_p ГЦК кластера Ag ($N=135$) от абсолютной температуры T и структурные изменения наночастицы.

На наш взгляд, «магические» числа в малых кластерах переходных металлов, в том числе и серебра, определяются как структурными, так и электронными аспектами. На это указывает то обстоятельство, что в наночастице Ag_{135} с ростом температуры произошло сокращение поверхности, которое управляется структурными «магическими» числами. Структурными «магическими» числами называются из-за того, что получаются при минимизации объема с максимально возможной плотностью наночастицы с формой, близкой к сферической. Понятно, что наибольшая минимизация объема определяется формированием икосаэдра Макея, поверхность которого состоит из 20 равносторонних треугольников.

Икосаэдры Макея большего размера формируются добавлением дальнейших оболочек, что приводит к минимизации площади поверхности кластера и, соответственно, выигрышу в поверхностной энергии.

Обычно величина энергетического барьера между ГЦК и икосаэдрическими структурами не велика и поэтому влияние побочных факторов, таких как наличие структурных дефектов, температура, электронных «магических» чисел может стать решающим. Так как при моделировании рассматривались кластеры серебра с бездефектным строением, а рост температуры во всех кластерах протекал одинаково, то первые два фактора можно практически исключить и сделать предварительный вывод о том, что за стабильность строения частицы Ag_{135} отвечает не только геометрическое расположение атомов, но и электронные конфигурации.

Для дальнейшего изучения структурных изменений кластера рассматривался процесс нагревания 201 атомных нанокластеров серебра ($D=1,9$ нм). Из полученных данных, что в процессе нагрева наночастиц Ag_{201} ее потенциальная энергия плавно увеличивается. Рост энергии нанокластера сопровождался разрушением дальнего порядка расположения атомов в частице, при этом ГЦК структура кластера сохраняется вплоть до температуры плавления $T_m = 711$ К. Таким образом, рассматривая внутреннее строение 201 атомных нанокластеров серебра при нагреве, было определено, что спонтанный структурный переход для данного размера наночастицы не характерен.

4. Заключение

Ранее считалось, что при малых размерах металлических кластеров они, в большинстве случаев, должны обладать строением с наличием пятичастичной симметрии, так как именно такие структуры дают выигрыш в поверхностной энергии. Следовательно, основной задачей было нахождение размерной границы, при которой металлический кластер изменяет свое строение с икосаэдрического на структуру, соответствующую строению объемного материала. Однако, как было показано в ходе данного исследования, такое представление является слишком упрощенным и, по крайней мере, для наночастиц серебра необходимо более подробно изучать вопросы термической стабильности кластерного строения.

В ходе компьютерного эксперимента методом МД были изучены процессы нагрева ГЦК нанокластеров серебра размером $N = 79, 135$ и 201 атомов. Анализ полученных результатов показал, что при размере наночастиц серебра более 200 атомов спонтанной перестройки кластерной структуры не происходит, т.е. ГЦК строение таких кластеров оказывается

термически устойчивым вплоть до температуры плавления. Для наночастиц серебра меньшего размера ситуация оказывается намного более сложной и наблюдались многочисленные случаи термически индуцированного изменения кластерной структуры. Таким образом, для использования малых кластеров серебра ($N < 200$ атомов) в плазмонных приложениях необходимо подробно изучить вопросы термической стабильности кластерного строения, по всей видимости, с учетом влияния различного рода «магических» чисел.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 17-48-190320 и № 18-42-190001).

Библиографический список:

1. **Mirguet, C.** Origin of the self-organisation of Cu°/Ag° nanoparticles in ancient lustre pottery. A TEM study / C. Mirguet, P. Fredrickx, P. Sciau, P. Colombian // *Phase Transitions*. – 2008. – V. 81. – I. 2-3. – P. 253-266.
2. **Wiley, B.J.** Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice / B.J. Wiley, Y. Chen, J.M. McLellan, et al. // *Nano Letters*. – 2007. – V. 7. – I. 4. – P. 1032-1036.
3. **Wilcoxon, J.P.** Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters / J.P. Wilcoxon, B.L. Abrams // *Chemical Society Reviews*. – 2006. – V. 35. – I. 11. – P. 1162-1194.
4. **Lu, Y.** High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate / Y. Lu, G.L. Liu, L.P. Lee // *Nano Letters*. – 2005. – V. 5. – I. 1. – P. 5-9.
5. **Baletto, F.** Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters / F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, et al. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2002. – V. 116. – I. 9. – P. 3856-3863.
6. **Cuenya, B.R.** Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects / B.R. Cuenya // *Thin Solid Films*. – 2010. – 518. – I. 12. – P. 3127-3150.
7. **Kelly, K.L.** The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment / K.L. Kelly E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – I. 3. – P. 668-677.
8. **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.
9. **Гафнер, С.Л.** Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько и др. // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2009. – Т. 89. – № 7. – С. 425-431.
10. **Demtröder, W.** Molekülphysik: Theoretische grundlagen und experimentelle methoden / W. Demtröder. – Heidelberg: Oldenburg, 2000. – 349 p.

References:

1. **Mirguet, C.** Origin of the self-organisation of Cu°/Ag° nanoparticles in ancient lustre pottery. A TEM study / C. Mirguet, P. Fredrickx, P. Sciau, P. Colombian // *Phase Transitions*. – 2008. – V. 81. – I. 2-3. – P. 253-266.

2. **Wiley, B.J.** Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice / B.J. Wiley, Y. Chen, J.M. McLellan, et al. // *Nano Letters*. – 2007. – V. 7. – I. 4. – P. 1032-1036.
3. **Wilcoxon, J.P.** Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters / J.P. Wilcoxon, B.L. Abrams // *Chemical Society Reviews*. – 2006. – V. 35. – I. 11. – P. 1162-1194.
4. **Lu, Y.** High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate / Y. Lu, G.L. Liu, L.P. Lee // *Nano Letters*. – 2005. – V. 5. – I. 1. – P. 5-9.
5. **Baletto, F.** Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters / F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, et al. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2002. – V. 116. – I. 9. – P. 3856-3863.
6. **Cuenya, B.R.** Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects / B.R. Cuenya // *Thin Solid Films*. – 2010. – 518. – I. 12. – P. 3127-3150.
7. **Kelly, K.L.** The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment / K.L. Kelly E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – I. 3. – P. 668-677.
8. **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.
9. **Gafner, S.L.** Strukturnye perekhody v mal'kh klasterah nikelya / S.L. Gafner, L.V. Redel, Zh.V. Goloven'ko i dr. // *Pis'ma v Zhurnal eksperimental'noj i teoreticheskoy fiziki*. – 2009. – V. 89. – no. 7. – P. 425-431.
10. **Demtröder, W.** *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden* / W. Demtröder. – Heidelberg: Oldenbourg, 2000. – 349 p.

STRUCTURAL STABILITY OF SMALL FCC - MAGIC SILVER CLUSTERS FOR PLASMONIC APPLICATIONS

L.V. Redel, Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner
N.F. Katanov Khakas State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.542

Abstract: One of the new applications of silver nanoparticles is their use in plasmon applications, which are determined by the strong interaction between the electromagnetic wave and free electrons in nanostructures. Particles of a metal with a size smaller than the wavelengths of visible light can strongly absorb light due to the phenomenon of surface plasmon resonance, due to the collective oscillation of conduction electrons. The frequency and intensity of the plasmon resonance depends on the distribution of the polarization charge in the nanostructure, which, in turn, is determined by the shape and structure of the nanoparticle. Thus, control of the structure of the metallic nanostructure allows you to control the wavelengths of light that it dissipates and absorbs.

Keywords: *nanoclusters, silver, structure, computer simulation, tight-binding.*

Редель Лариса Витальевна – к.ф.-м.н., доцент кафедры физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Гафнер Юрий Яковлевич – д.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Гафнер Светлана Леонидовна – д.ф.-м.н., доцент кафедры физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

Larisa V. Redel – Ph. D., Docent of the Department of Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University

Yury Ya. Gafner – Dr. Sc., Docent, Chief of the Department of Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University

Svetlana L. Gafner – Dr. Sc., Docent of the Department of Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University