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**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

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:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

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

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров 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.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

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

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 669.3:536.422.4

Оригинальная статья

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НА РАЗМЕР СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАНОЧАСТИЦ Cu - Au

Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер

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

655017, Россия, Абакан, пр. Ленина 90

ygafner@khsu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.449

Аннотация: Представлены результаты компьютерного моделирования методом молекулярной динамики синтеза бинарных нанокластеров Cu–Au методом конденсации из газовой среды. Для вычисления сил межатомного взаимодействия использовался модифицированный потенциал сильной связи с фиксированным радиусом обрезания. Начальной точкой процесса конденсации наночастиц из высокотемпературной газовой фазы была конфигурация, содержащая суммарно 91124 атомов Cu и Au, распределенных в простой кубической решетке с параметром решетки в $30a_B$, где a_B – радиус Бора, с использованием периодических граничных условий. Для анализа процессов синтеза были выбраны химические композиции Cu_3Au , $CuAu$, $Cu_{90}Au_{10}$ и $Cu_{60}Au_{40}$, которые в процессе конденсации охлаждались жидким азотом.

Ключевые слова: нанотехнологии, нанопорошки, компьютерное моделирование, сильная связь, наночастицы, медь, золото.

1. Введение

Исследование свойств металлических наносплавов различного химического состава привлекает значительный интерес в связи с широкими возможностями их практического применения в нанoeлектронике, катализе, оптике, сенсорных устройствах, биомедицине и т.д. При этом в ходе проведенных исследований очень скоро стало ясно, что физические и химические особенности наносплавов являются 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, но и такая хорошо знакомая система сейчас исследуется достаточно активно. При этом в экспериментальных работах, в частности по катализу, было четко показано, что частичное замещение золотом меди во многих случаях приводит к увеличению каталитической активности по сравнению с монометаллическими наночастицами Au или Cu. Кроме того, применение биметаллических катализаторов дает возможность более точной настройки каталитических свойств.

Несмотря на то, что во многих случаях уже стало возможным

добиться необходимой химической композиции каталитического сплава и средних размеров составляющих его наночастиц, процесс синтеза все же является дорогостоящим и трудоемким. Каждый синтезируемый материал должен быть репродуцируемым для проверки его активности, а определение реальной электронной структуры соединения возможно лишь косвенными экспериментальными методами (посредством спектроскопии). Также поверхностная электронная структура и, следовательно, реакционная способность частиц наносплава сильно зависят от атомного упорядочения в нем [1]. Все это подчеркивает важность использования правильной структурной модели наночастиц для анализа их физико-химических свойств.

2. Методики синтеза наночастиц $Cu - Au$

В последние годы экспериментально был успешно реализован широкий спектр методов синтеза наносистем $Cu - Au$ различной формы и состава. Так, развитие химических методов привело к получению наночастиц $Cu - Au$ со сферической, пентагональной, стержнеобразной, кубической и другими, более сложными формами. Например, в [2] путем совместного восстановления солей золота и меди были созданы нанокристаллы сплава золота и меди в диапазоне размеров от 45 до 200 нм с пятичастичным двойникованием. Электрохимическими методами были получены декаэдрические и экосаэдрические частицы наносплава $Cu - Au$ и т.д. [3].

В [4] частицы Cu_3Au были получены химическим путем, и отдельные нанокластеры затем были исследованы электронным микроскопом высокого разрешения. В работе был сделан вывод о том, что морфология наночастиц существенно изменялась под действием электронного пучка микроскопа. Вначале частицы наносплава $Cu - Au$ не имели четко определяемой внешней формы, варьируемой от сферической к эллиптической. После облучения частиц потоком электронов в течение 2 минут их форма начала меняться, и примерно через 15 минут частицы сформировали новый внешний вид (см. рис. 1). То есть, в результате облучения частицы переходили в состояние жидких капель, а затем происходила их кристаллизация. Эта форма частицы уже не менялась, даже если они проходили через повторное облучение. Структура частиц с $D = 2 - 20$ нм была определена как ГЦК. В конечном итоге, в [5] экспериментально было показано, что в ходе химического синтеза предпочтительное внутреннее упорядочение и состав наночастиц сплава $Cu - Au$ даже при комнатной температуре является очень сложным процессом и зависит от размера частиц и свойств окружающей среды.

Кроме химических методов синтеза возможно производство частиц

Для этого была построена компьютерная модель совместной конденсации наночастиц меди и золота при высокотемпературном испарении исходного материала. Модельная система имела форму куба с длиной грани в $1350a_B$ (a_B – радиус Бора) и содержала суммарно 91124 атомов меди и золота, равномерно распределенных в пространстве, с начальной температурой $T_i = 1000$ К. Среднее расстояние между атомами на этом этапе составляло $30a_B$.

Поиск решения для системы уравнений движения частиц в системе осуществлялся с использованием схемы Верле [7] в её «скоростной форме» с постоянным шагом по времени ($h = 1$ фс). Моделирование конденсации атомов меди и золота из газовой фазы проводилось методом молекулярной динамики с использованием скорости охлаждения $U = 10^{10}$ К/с до конечной температуры $T_f = 77$ К (охлаждение жидким азотом).

Для корректного применения данного метода моделирования необходимо, прежде всего, как можно точнее определить энергию взаимодействия между атомами и термодинамические условия в системе. В представляемой работе использовался многочастичный потенциал сильной связи [8], основанный на приближении вторых моментов гамильтонианов сильной связи (ТВ-SMA). Скорость охлаждения атомного пара не контролировалась напрямую, а определялась частотой столкновения и разностью масс атомов охлаждающего вещества и атомов металла. В нашем случае в качестве охлаждающего буферного газа используется газ виртуальных частиц, создаваемых термостатом Андерсена. Использование данного термостата позволяет довольно в короткий срок вывести избыточную кинетическую энергию из системы, посредством упругого столкновения виртуальных частиц и атомов металла.

Для анализа происходящих процессов были выбраны четыре возможные химические композиции Cu_3Au , $CuAu$, $Cu_{90}Au_{10}$ и $Cu_{60}Au_{40}$, две из которых имели стехиометрический состав, а две другие таким составом не обладали. Основной вопрос, на который мы хотели получить ответ, заключался в том, влияет ли начальный химический состав на количество и размер синтезированных бинарных наночастиц.

Для этого были проанализированы распределения наночастиц $Cu-Au$ по размеру после достижения ими конечной температуры $T_f = 77$ К и на промежуточных стадиях. Отметим, что условия компьютерного эксперимента для всех четырех модельных систем были абсолютно идентичными, различие состояло только в разном процентном содержании в газовой среде атомов золота, которые выступали в нашем случае в качестве примеси. Атомы меди и атомы золота в моделируемом

пространстве были распределены хаотично, кроме этого, высокая начальная температура полностью исключала возможность формирования кластеров только одного из химических элементов. Таким образом, единственным фактором, влияющим на процессы синтеза бинарных наночастиц $Cu-Au$ при условии свободной конденсации из газовой среды, был только разный химический состав начального газа из атомов металлов.

На первом этапе синтеза (время моделирования до $t = 4$ нс) температура газовой среды, из-за выделения энергии связи при объединении димеров, тримеров и более крупных молекулярных образований, резко увеличивает температуру моделируемой области, превышая температуру кипения и золота и меди в объемном состоянии, что и дает возможность достаточно хорошо смешиваться атомам разных сортов. Из-за высокой температуры образование кластеров значительного размера здесь невозможно, так как они практически сразу же испаряются.

Рис. 2. Распределение синтезированных кластеров по размеру для разных химических композиций ($t = 5$ нс).

Но так как система постоянно охлаждается транспортным газом,

избыточная энергия непрерывно удаляется из области синтеза и далее становится возможной вторая стадия процесса конденсации (стадия нуклеации). При времени моделирования $t=5$ нс температура хоть и достаточно высока ($T=1580$ К), но формирование кластеров уже происходит очень активно, хотя все они находятся в жидком состоянии. Но даже здесь прослеживается четкая тенденция к росту максимального размера кластера с ростом процентного содержания атомов меди в исходном паре (см. рис. 2). Ожидалось, что наночастицы со стехиометрическим составом (Cu_3Au и $CuAu$) будут расти наиболее быстро, но в действительности этого не произошло. Следовательно, при условии конденсации из газовой среды объединение расплавленных первичных кластеров происходит по несколько иным законам.

Данный факт можно объяснить тем, что при таких температурах кристаллическая решетка кластера еще не сформировалась, и поэтому кристаллографические законы еще не действуют. Причину, видимо, нужно искать в разной температуре плавления медных и золотых нанокластеров. Несмотря на то, что в объемном состоянии данные температуры практически равны ($T_m=1358$ К и $T_m=1337$ К соответственно), проведенное нами компьютерное моделирование процессов плавления-кристаллизации нанокластеров Cu и Au показало, что при равном числе атомов температура плавления медных нанокластеров на 30–40% выше чем у кластеров золота. Это характерно для относительно небольших частиц размером менее 10 нм. Так при размере $N=2243$ атома кластер меди плавится при 1100 К, а такой же по числу атомов кластер золота – при 815 К.

Этот факт, по всей видимости, и является определяющим для формирования бинарных наночастиц $Cu-Au$ при данной температуре. В таком состоянии кластеры $Cu-Au$ подобны каплям сильно нагретой жидкости, из-за чего составляющие ее атомы обладают очень большой свободой движения. Если бы соединение кластеров между собой происходило в отсутствии поля тяготения Земли, то они бы легко объединились между собой, приняв сферическую форму для уменьшения поверхностной энергии. Но из-за его наличия принять сферическую форму, не имея достаточно большой энергии связи между атомами, которая могла бы это поле как то компенсировать, практически невозможно. Поэтому таким жидким каплям при объединении проще вновь разъединиться на несколько частей для уменьшения поверхностной энергии, обратно пропорциональной квадрату радиуса наночастицы.

Как говорилось выше, энергия связи медных атомов при таких размерах наночастиц оказывается больше чем у атомов золота. Следовательно, чем больше медных атомов будет в бинарной наночастице

$Cu-Au$, тем больше будет вероятность сохранения соединившихся при хаотическом движении первичных кластеров в единой наночастице, что мы и видим на рис. 2.

Данный факт можно объяснить только тем, что при таких температурах процессы коалесценции (сплавления) кластеров между собой практически завершаются из-за отсутствия необходимого для этого высокого значения кинетической энергии и начинают превалировать процессы агломерации или простого слипания частиц между собой. Как можно увидеть из рис. 2, такие процессы происходят наиболее успешно в том случае, когда на близкое расстояние подходят атомы одного сорта, в данном случае меди. Несмотря на случайный характер дальнейших процессов агломерации, при низких температурах данная тенденция все же сохраняется.

4. Заключение

В данной работе методом компьютерного моделирования исследовался процесс синтеза бинарных наночастиц $Cu-Au$ из газовой фазы. При проведенном моделировании была найдена зависимость между числом образующихся кластеров и применяемыми начальными условиями, а именно различным процентным содержанием атомов золота в первичной газовой среде. Данный факт означает, что использование различной концентрации начального распределения атомов меди и золота в моделируемом пространстве позволяет, в принципе, контролировать процессы образования кластеров $Cu-Au$ из газовой фазы с некоторым, заданным заранее химическим составом и размером.

По результатам моделирования также можно сделать вывод о том, что, несмотря на различное внутреннее строение первичных частиц при их агломерации в наночастицы сравнительно большого размера происходит упорядочение структуры в пределах значительного объема кластера. Такое упорядочение может быть как следствием высокой температуры окружающей среды, так и высвобождением энергии связи частиц, происходящим при процессе агломерации, что приводит к существенному локальному повышению температуры, значительно усиливающему процессы перестройки внутренней структуры кластера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-42-190001 и № 19-48-190002).

Библиографический список:

1. **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.
2. **He, R.** Facile synthesis of pentacle gold-copper alloy nanocrystals and their plasmonic and catalytic properties / R. He, Y.-C. Wang, X. Wang, et al. // Nature Communications. – 2014. – V. 5. – Art. №: 4327. – 10 p.
3. **Prunier, H.** New insights into the mixing of gold and copper in a nanoparticle from a structural study of *Au–Cu* nanoalloys synthesized via a wet chemistry method and pulsed laser deposition / H. Prunier, J. Nelayah, Ch. Ricolleau, et al // *Phys Chem Chem Phys*. – 2015. – V. 17. – I. 42. – P. 28339-28346.
4. **Tran, D.T.** Truncated-octahedral copper-gold nanoparticles / D.T. Tran, I.P. Jones, R.L. Johnston, J.A. Preece, C.R. van den Brom // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 241. – № 1. – P. 012086-1-012086-4.
5. **Artrith, N.** Grand canonical molecular dynamics simulations of *Cu–Au* nanoalloys in thermal equilibrium using reactive ANN potentials / N. Artrith, A.M. Kolpak // Computational Materials Science. – 2015. – V. 110. – P. 20-28.
6. **Wilson, A.** Epitaxial growth of bimetallic *Au–Cu* nanoparticles on *TiO₂*(110) followed in situ by scanning tunneling microscopy and grazing-incidence x-ray diffraction / A. Wilson, R. Bernard, A. Vlad, et al. // Physical Review B. – 2014. – 90. – I. 7. – P. 075416-1-075416-10
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. **Cleri, F.** Tight binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Reveiw B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.

References:

1. **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.
2. **He, R.** Facile synthesis of pentacle gold-copper alloy nanocrystals and their plasmonic and catalytic properties / R. He, Y.-C. Wang, X. Wang, et al. // Nature Communications. – 2014. – V. 5. – Art. №: 4327. – 10 p.
3. **Prunier, H.** New insights into the mixing of gold and copper in a nanoparticle from a structural study of *Au–Cu* nanoalloys synthesized via a wet chemistry method and pulsed laser deposition / H. Prunier, J. Nelayah, Ch. Ricolleau, et al // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17. – I. 42. – P. 28339-28346.
4. **Tran, D.T.** Truncated-octahedral copper-gold nanoparticles / D.T. Tran, I.P. Jones, R.L. Johnston, J.A. Preece, C.R. van den Brom // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 241. – № 1. – P. 012086-1-012086-4.
5. **Artrith, N.** Grand canonical molecular dynamics simulations of *Cu–Au* nanoalloys in thermal equilibrium using reactive ANN potentials / N. Artrith, A.M. Kolpak // Computational Materials Science. – 2015. – V. 110. – P. 20-28.
6. **Wilson, A.** Epitaxial growth of bimetallic *Au–Cu* nanoparticles on *TiO₂*(110) followed in situ by scanning tunneling microscopy and grazing-incidence x-ray diffraction / A. Wilson, R. Bernard, A. Vlad, et al. // Physical Review B. – 2014. – 90. – I. 7. – P. 075416-1-075416-10
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. Cleri, F. Tight binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Reveiw B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.

Original paper

**INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION ON THE SIZE OF Cu - Au
NANOPARTICLES SYNTHESIZED FROM THE GAS PHASE**

Yu.Ya. Gafner, S.L. Gafner

N.F. Katanov Khakas State University, Abakan, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.449

Abstract: The paper presents the results of a computer simulation by using a molecular dynamics method of synthesizing binary *Cu–Au* nanoclusters by condensation from a gaseous phase. To calculate the interatomic interaction forces, a modified tight-binding potentials with a fixed cutoff radius was used. The initial point of the process of condensation of nanoparticles from the gas phase was a configuration containing *Cu* and *Au* atoms (total number of 91124) distributed in a simple cubic lattice with the lattice parameter of $30a_B$, where a_B is the Bohr radius (the periodic boundary conditions were used). For the analysis, we selected the initial configurations of different chemical compositions: Cu_3Au , $Cu–Au$, $Cu_{90}Au_{10}$, $Cu_{60}Au_{40}$ which were cooled with the liquid nitrogen during the condensation process.

Keywords: nanotechnology, nanopowders, computer simulation, tight-binding, nanoparticles, copper, gold.

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, профессор кафедры физики и информационных технологий ФГБОУ ВО «Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова»

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, Professor of the Department of Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University

Поступила в редакцию/received: 15.09.2019; после рецензирования/revised: 19.10.2019; принята/accepted 06.11.2019.