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**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 журнале «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, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 538.911

Оригинальная статья

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СТРОЕНИЯ МАЛЫХ ГЦК–МАГИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА С НАЧАЛЬНОЙ АМОРФНОЙ КОНФИГУРАЦИЕЙ

Д.А. Рыжкова, Ю.Я. Гафнер

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

655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 90

ygafter@khsu.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.486

Аннотация: Частицы серебра размером меньше длины волны видимого света способны в значительной мере поглощать свет вследствие поверхностного плазмонного резонанса, частота и интенсивность которого зависит от формы и структуры наночастиц. То есть контроль строения нанокластеров Ag, широко применяемых в плазмонике, позволяет управлять длинами волн света, которые они рассеивают и поглощают. В данной статье рассматривается вопрос термической стабильности малых кластеров Ag с числом атомов, соответствующих «магическим» числам ГЦК структуры, при начальной аморфной конфигурации кластеров. Показано, что начальная аморфная морфология частиц способна в существенно изменить характер структурообразования нанокластеров Ag: формирование стабильной ГЦК структуры сменяется переходом к Dh – и Ih –конфигурациям.

Ключевые слова: нанокластеры, серебро, структура, компьютерное моделирование, сильная связь, молекулярная динамика, ГЦК конфигурация, аморфная морфология.

1. Введение

Благодаря уникальным физико-химическим свойствам серебро находит широкое применение во многих областях. Например, бактерицидные свойства позволяют использовать нанокластеры Ag в качестве ингибиторов роста патогенных микроорганизмов на протезах, катетерах, хирургических инструментах, а также, совместно с различными стабилизаторами поверхности, рассматривать их в качестве возможных заменителей антибиотиков [1]. В сельском хозяйстве наночастицы серебра давно используются в качестве стимуляторов роста и фунгицидов для борьбы с болезнями растений [2]. Кроме того они находят применение при катализе различных химических реакций, в качестве добавки к композиционным волокнам, в оптических сенсорах [3-5] и т.д.

Оптические свойства серебра делают его весьма привлекательным для использования в различных плазмонных приложениях, в том числе для создания суперлинз, фотоэлектрических устройств, микропроцессоров и т.д. Данный материал имеет относительно низкую стоимость по сравнению с другими металлами, используемыми в данной области. К тому же методы химического синтеза позволяют достаточно просто получить наночастицы Ag с требуемым распределением по размеру.

Последнее оказывает большое влияние на свойства нанокластеров

Ag, в том числе, и оптические. Например, при диаметрах $d < 60$ нм кластеры рассеивают свет и усиливают сигналы комбинационного рассеяния адсорбированных молекул с удвоенной эффективностью [6], а также наблюдается сдвиг пика длины волны при поверхностном плазмонном резонансе в зависимости от размера частицы [7].

Форма наночастиц определяет характер распределения поляризованного заряда и, как следствие, частоту и интенсивность плазмонного резонанса. Так для сферического нанокластера пик наблюдается в диапазоне от 320 до 450 нм, для кубического – от 400 до 480 нм, для октаэдра – от 400 до 500 нм [6].

Таким образом, для достижения требуемых оптических свойств нанокластеров серебра необходимо контролировать как размеры частиц, так и их внутреннюю структуру.

В нашем предыдущем исследовании изучалась термическая стабильность малых нанокластеров серебра с исходной ГЦК структурой [8]. Было показано, что частицы, состоящие более чем из 200 атомов, сохраняют ГЦК конфигурацию вплоть до точки плавления. В то же время нанокластеры меньшего размера демонстрируют различные термически индуцированные изменения внутреннего строения. Так что использование последних в плазмонных приложениях требует более детального изучения процессов термической стабильности частиц.

В рамках данной работы рассматривается термическая стабильность кластеров Ag ($d < 2$ нм) с начальной аморфной морфологией. При столь малых размерах существенное влияние на стабильность строения частиц оказывают так называемые «магические» числа. Поэтому в данном исследовании изучаются кластеры Ag с размерами, соответствующими «магическим» числам ГЦК структуры ($N = 79$, $N = 135$, $N = 201$ атомов).

2. Результаты и обсуждения

Исследование нанокластеров серебра проводилось с использованием компьютерной программы MDNTP, разработанной Dr. Ralf Meyer, University Duisburg Germany. Для компьютерного моделирования использовался метод молекулярной динамики. Силы межатомного взаимодействия вычислялись при помощи модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA [9]. Температура системы определялась посредством средней кинетической энергии атомов, рассчитанной при помощи скоростного алгоритма Верле [10] с шагом по времени 1 фс.

Начальные кластеры серебра были сформированы в несколько этапов. Сначала методом вырезания из идеальной кристаллической решетки были получены сферические ГЦК кластеры. Затем данный ансамбль частиц подвергся нагреву до полного разрушения дальнего

порядка в них и последующему плавному охлаждению до 20 К. Позже из этой массы были отобраны нанокластеры, имеющие аморфное строение. Данные частицы проходили две процедуры термической релаксации: на этапе создания ГЦК кластеров и после процесса охлаждения.

Далее аморфные кластеры ступенчато нагревались с использованием термостата Ноэ до 1000 К с шагом 20 К (в области структурных переходов с шагом 5 К) и при каждом фиксированном значении выдерживались в течение 1 нс.

Первоначальный компьютерный эксперимент был проведен для нанокластеров серебра, состоящих из 79 атомов. Результаты его показали, что характер структурных переходов отличается от того, что наблюдался в случае исходной ГЦК структуры. Так в предыдущих исследованиях [8] было показано, что кластер данного типа не претерпевает структурных переходов, и в процессе нагрева ГЦК строение остается стабильным вплоть до температуры плавления. В случае исходной аморфной конфигурации имеет место сохранение начальной структуры вне зависимости от температуры кластера в 70 % случаев, что подтверждается плавной калорической кривой с малыми флуктуациями потенциальной энергии в отсутствии ее резких скачков. В 30 % случаев имеет место переход к декаэдрической структуре (см. рис. 1), формирование и разрушение которой происходит в достаточно узком температурном диапазоне ($\Delta T \approx 100$ К). Такой эффект, на наш взгляд, может быть обусловлен близостью данных кластеров к «магическому» числу декаэдра ($N = 75$ атомов) и различиями в величине потенциальных энергий начальных конфигураций частиц, которые делают подобный переход в ряде случаев возможным.

Рис.1. Динамика формирования и разрушения декаэдрической структуры нанокластера Ag ($N = 79$ атомов). Обозначения: синий цвет – атомы, окружение которых соответствует ГЦК строению; зеленый цвет – атомы, окружение которых соответствует декаэдрическому строению; желтый цвет – атомы, окружение которых соответствует аморфному строению; красный цвет – атомы с координационным числом < 12 .

Для нанокластеров Ag, состоящих из 135 атомов, сохраняется тенденция образования икосаэдрической структуры (70 % опытов), однако

в ряде случаев происходит формирование декаэдрического строения (20 %). Причем структурный переход происходит при температурах около 400 К, а разрушение дальнего порядка – при $T > 700$ К. Также имеет место комбинированный переход $Dh \rightarrow Ih$ (см. рис. 2). Наблюдаемые переходы к декаэдрической конфигурации частиц могут быть объяснены относительной близостью энергий кластеров с Ih – и Dh –строением.

Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии кластера Ag ($N=135$ атомов) от температуры с комбинированным структурным переходом декаэдр – икосаэдр. $1Ry=13,6$ эВ.

Для 201 атомных нанокластеров серебра ранее была показана не характерность спонтанного структурного перехода [8]. Однако в случае начального аморфного строения частиц эта тенденция нарушается. Происходит формирование икосаэдрической (80 %) или декаэдрической (20 %) структур при температурах в диапазоне от 300 до 400 К с их полным разрушением в интервале $\Delta T_m = 700–800$ К. Столь значительные различия говорят о том, что характер формирования внутренней структуры наночастиц серебра зависит от морфологии начальных кластеров.

3. Заключение

Как было показано выше на оптические свойства нанокластеров серебра оказывают большое влияние как размерные эффекты, так и их внутреннее строение, что является существенным с позиции применения частиц Ag в различных плазмонных приложениях [11].

В данной работе посредством компьютерного моделирования методом молекулярной динамики была исследована термическая стабильность нанокластеров серебра с размерами, отвечающими «магическим» числам ГЦК структуры ($N=79$, $N=135$, $N=201$ атомов) при

начальной аморфной конфигурации частиц. Анализ полученных результатов и их сравнение с данными предыдущих исследований показывают, что характер структурообразования нанокластеров определяется не только размерами, но и исходной конфигурацией частиц. Последнее может оказывать как относительно слабое влияние – случай Ag_{135} – обуславливая появление декаэдрических конфигураций в ряде опытов, так и существенно менять картину формирования субструктуры кластеров – случаи Ag_{79} и Ag_{201} , которые ранее демонстрировали стабильность исходного ГЦК строения вплоть до температуры плавления. В данном же случае для кластера Ag_{79} в подавляющем большинстве опытов наблюдается тенденция сохранения начальной аморфной морфологии, что подтверждается отсутствием резких скачков на калорической кривой. В тоже время, малая часть кластеров демонстрирует переход к декаэдрической конфигурации в узком диапазоне температур. Для кластеров Ag_{201} преобладающим становится переход к икосаэдрическому строению.

Таким образом, для использования малых кластеров серебра в плазмонных приложениях требуется более подробное изучение вопросов термической стабильности внутреннего строения наночастиц, с учетом влияния различного рода «магических» чисел в совокупности с эффектами, обусловленными характером начальной конфигураций кластеров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-48-190002).

Библиографический список:

1. **Garcia, A.M.** Direct evaluation of microbial growth dynamics and colloidal stability of silver nanoparticles stabilized by poly(vinyl pyrrolidone) and poly(vinyl alcohol) / A.M. Garcia, M.A. Bizeto, V.B. Ferrari, et al. // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – V. 22. – I. 6. – Art. № 137. – 14 p. DOI: 10.1007/s11051-020-04863-1.
2. **Noori, A.** Silver nanoparticle detection and accumulation in tomato (*Lycopersicon esculentum*) / A. Noori, A. Ngo, P. Gutierrez, S. Theberge, J.C. White // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – V. 22. – I. 6. – Art. № 122. – 16 p. DOI: 10.1007/s11051-020-04866-y.
3. **Michaels, A.M.** Ag nanocrystal junctions as the site for surface-enhanced Raman scattering of single rhodamine 6G molecules / A.M. Michaels, A.M. Jiang, L. Brus // The Journal of Physical Chemistry B. – V. 104. – I. 50. – P. 11965-11971. DOI: 10.1021/jp0025476.
4. **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. – V. 518. – I. 12. – P. 3127-3150. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.01.018.

5. **Akbarzadeh, H.** Molecular dynamics simulations of silver nanocluster supported on carbon nanotube / H. Akbarzadeh, H. Yaghoubi // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2014. – V. 418. – P. 178-184. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.12.006.
6. **Rycenga, M.** Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications / M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng, et al. // *Journal of Chemical Reviews.* – 2011. – V. 111. – I. 6. – P. 3669-3712. DOI: 10.1021/cr100275d.
7. **Padmos, J.D.** Structure of tiopronin-protected silver nanoclusters in a one-dimensional assembly / J.D. Padmos, R.T.M. Boudreau, D.F. Weaver, P. Zhang // *The Journal of Physical Chemistry C.* – V. 119. – I. 43. – P. 24627-24635. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07426.
8. **Gafner, Y.** On measuring the structure stability for small silver clusters to use them in plasmonics / Y. Gafner, S. Gafner, D. Bashkova // *Journal of Nanoparticle Research.* – 2019. – V. 21. I. 11. – Art. № 243. – 15 p. DOI: 10.1007/s11051-019-4691-2.
9. **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. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
10. **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. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
11. **Редель, Л.В.** Стабильность строения малых ГЦК – магических кластеров серебра, применяемых в плазмонике / Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2018. – Вып. 10. – С. 542-549. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.542.

References:

1. **Garcia, A.M.** Direct evaluation of microbial growth dynamics and colloidal stability of silver nanoparticles stabilized by poly(vinyl pyrrolidone) and poly(vinyl alcohol) / A.M. Garcia, M.A. Bizeto, V.B. Ferrari, et al. // *Journal of Nanoparticle Research.* – 2020. – V. 22. – I. 6. – Art. № 137. – 14 p. DOI: 10.1007/s11051-020-04863-1.
2. **Noori, A.** Silver nanoparticle detection and accumulation in tomato (*Lycopersicon esculentum*) / A. Noori, A. Ngo, P. Gutierrez, S. Theberge, J.C. White // *Journal of Nanoparticle Research.* – 2020. – V. 22. – I. 6. – Art. № 122. – 16 p. DOI: 10.1007/s11051-020-04866-y.
3. **Michaels, A.M.** Ag nanocrystal junctions as the site for surface-enhanced Raman scattering of single rhodamine 6G molecules / A.M. Michaels, A.M. Jiang, L. Brus // *The Journal of Physical Chemistry B.* – V. 104. – I. 50. – P. 11965-11971. DOI: 10.1021/jp0025476.
4. **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. – V. 518. – I. 12. – P. 3127-3150. DOI: 10.1016/j.tsf.2010.01.018.
5. **Akbarzadeh, H.** Molecular dynamics simulations of silver nanocluster supported on carbon nanotube / H. Akbarzadeh, H. Yaghoubi // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2014. – V. 418. – P. 178-184. DOI: 10.1016/j.jcis.2013.12.006.
6. **Rycenga, M.** Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications / M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng, et al. // *Journal of Chemical Reviews.* – 2011. – V. 111. – I. 6. – P. 3669-3712. DOI: 10.1021/cr100275d.
7. **Padmos, J.D.** Structure of tiopronin-protected silver nanoclusters in a one-dimensional assembly / J.D. Padmos, R.T.M. Boudreau, D.F. Weaver, P. Zhang // *The Journal of Physical Chemistry C.* – V. 119. – I. 43. – P. 24627-24635. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07426.

8. **Gafner, Y.** On measuring the structure stability for small silver clusters to use them in plasmonics / Y. Gafner, S. Gafner, D. Bashkova // Journal of Nanoparticle Research. – 2019. – V. 21. I. 11. – Art. № 243. – 15 p. DOI: 10.1007/s11051-019-4691-2.
9. **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. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
10. **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. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
11. **Redel, L.V.** Stabil'nost' stroeniya malykh GTSK – magicheskikh klasterov serebra, primenyaemykh v plazmonike [Structural stability of small FCC – magic silver clusters for plasmonic applications] / Redel L.V., Gafner Yu.Ya., Gafner S.L // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2018. – I. 10. – P. 542-549. DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.542. (In Russian).

Short communication

THERMAL STABILITY OF SMALL FCC – MAGIC SIZE SILVER CLUSTERS STRUCTURE WITH THE INITIAL AMORPHOUS CONFIGURATION

D.A. Ryzhkova, Yu.Ya. Gafner

N.F. Katanov Khakas State University

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.486

Abstract: Silver particles smaller than the wavelength of visible light are capable of absorbing light to a large extent due to the surface plasmon resonance, the frequency and intensity of which depend on the shape and structure of nanoparticles. In other words, control of the structure of Ag nanoclusters, widely used in plasmonics, makes it possible to control the wavelengths of light that they scatter and absorb. This article discusses the issue of thermal stability of small Ag clusters with the number of atoms corresponding to the «magic» numbers of the fcc structure, with the initial amorphous configuration of the clusters. It has been shown that the initial amorphous morphology of particles can significantly change the nature of the structure formation of Ag nanoclusters: the formation of a stable fcc structure is replaced by a transition to *Dh* – and *Ih* – configurations.

Keywords: *nanoclusters, silver, structure, computer simulation, tight-binding, molecular dynamics, fcc configuration, amorphous morphology.*

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

Рыжкова Дарья Антоновна – ассистент 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

Daria A. Ryzhkova – assistant of the Department of Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University

Поступила в редакцию/received: 10.08.2020; после рецензирования/reviced: 31.08.2020; принята/accepted 10.09.2020.