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 13

ТВЕРЬ 2021

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: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – Вып. 13. – 956 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, 2021

© Тверской государственной
университет, 2021

УДК 538.911

Оригинальная статья

РОЛЬ «МАГИЧЕСКИХ» ГПУ ЧИСЕЛ В УСТОЙЧИВОСТИ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ Ag_{89} И Ag_{153}

Д.А. Рыжкова, С.Л. Гафнер, 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/2021.13.593

Аннотация: В настоящее время серебро активно применяется в микроэлектронике, в основном благодаря своей высокой электро- и теплопроводности. Учет процессов взаимодействия между металлом и световой волной (плазмонные эффекты) дает совершенно новые технические приложения серебра. Эти приложения становятся возможными благодаря сильному взаимодействию между падающим светом и свободными электронами в наноструктурах. К настоящему времени уже стало понятно, что размер, форма и структура наночастиц определяют их плазмонные свойства, в том числе резонансные частоты. Следовательно, подгонкой размера, внешнего вида металлической наноструктуры и ее внутреннего строения, можно управлять светом с очень большой степенью точности. В данной работе методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA (second moment approximation of tight-binding) были изучены границы термической стабильности различной исходной структурной фазы в малых кластерах серебра с числом атомов, соответствующим «магическим» числам ГПУ структуры. Было показано, что характер термически индуцированных структурных переходов в исследуемых группах нанокластеров резко отличается. Данный факт может позволить создать малые кластеры серебра с требуемым внутренним строением.

Ключевые слова: нанокластеры, серебро, компьютерное моделирование, «магические» числа, ГПУ структура, сильная связь.

1. Введение

Плазмоника, составная часть нанофотоники и нанооптики, является достаточно новой областью исследований в физике. Сама плазмоника относится к исследованию электронных колебаний в металлических наноструктурах и наночастицах которые становятся возможными благодаря сильному взаимодействию между падающим светом и свободными электронами наноструктур. Если размеры наночастиц металла оказываются меньше длин волн видимого света, то такие наночастицы могут сильно поглощать свет вследствие явления поверхностного плазмонного резонанса (surface plasmon resonance), который возникает из-за коллективной осцилляции электронов проводимости под действием световой волны [1].

Поверхностные плазмоны имеют очень интересные оптические свойства, обладая уникальной способностью изменять свет на наноуровне. Кроме этого, применение оптических свойств плазмонных систем может наблюдаться у большого количества новейших технических приложений, таких как биосенсоры, оптических и фотоэлектрических устройств.

Оказалось, что поверхностные плазмоны очень чувствительны к

окружающей среде и свойствам материала, на которых они формируются. В дополнение к вышесказанному, особо отметим, что поверхностные плазмонные резонансы могут контролироваться еще и регулировкой размера и формы используемых материалов. Физические свойства плазмонных материалов обычно легко настроить вследствие высокой концентрации свободных носителей и небольших размеров самих материалов, из-за чего даже незначительные корректировки формы или размера частиц дают существенное влияние на спектр поглощения [2].

Необычные оптические свойства нанокластеров *Ag* определяются, прежде всего, наблюдающимися в них квантовыми эффектами, которые наиболее отчетливо проявляются при размерах до 2,0 нм [3]. В этом случае нанокластеры серебра обладают уже не объемными, а молекулярно-подобными свойствами, поскольку их размеры сопоставимы с длиной волны Ферми электронов (0,5 нм для *Ag*) из-за чего малые кластеры *Ag* имеют дискретные энергетические электронные уровни, ведущие, например, к сильной флуоресценции [3].

Таким образом, технологический прогресс позволяет исследователям создавать новые плазмонные системы, контролируя все указанные выше параметры и для того, чтобы лучше понять оптические свойства плазмонных материалов в последнее десятилетие были разработаны специальные способы теоретического, вычислительного и численного моделирования.

Данная статья также посвящена рассмотрению методами компьютерного моделирования термической стабильности строения нанокластеров серебра диаметром до 2,0 нм у которых в качестве исходного строения были приняты аморфная и ГЦК конфигурации, что позволяет проследить влияние начальной морфологии *Ag* наночастиц на характер возможных структурных переходов.

2. Компьютерная модель

В представленной работе был проведен анализ процессов термоиндуцированных структурных переходов в малых кластерах серебра ($D < 2,0$ нм). Выбор частиц такого размера обусловлен тем, что именно здесь наибольшую роль в стабильности строения играют так называемые «магические» числа различной природы [4-6]. На наш взгляд наиболее подходящей методикой исследования поставленной задачи может стать компьютерное моделирование, а именно молекулярно-динамический подход (МД), в основе которого лежит расчет классических (ньютоновских) траекторий движения объекта. Этот метод позволяет достаточно точно определить структурные и термодинамические свойства кластеров, а также проследить динамику атомов наночастиц при изменении различных

внешних факторов, таких как температура, давление и т.д.

Другим важным моментом успешной имитации реальных систем является выбор правильной формы межатомного потенциала. Для нашего случая достаточно адекватным может стать использование модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA [7], который основан на предположении, что большая группа свойств переходных металлов может быть полностью определена из плотности состояний внешних d – электронов. Поэтому моделирование наночастиц серебра было проведено с использованием именно такого потенциала межатомного взаимодействия.

Компьютерный анализ всех протекающих в кластерах процессов проводился в каноническом NVT ансамбле. Температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле [8] с шагом по времени $h=1$ фс. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов (в частности [9]), а также функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры.

При проведении компьютерного эксперимента в качестве начальной структуры были использованы сферические кластеры серебра размером до 2,0 нм. Первичная аморфная структура нанокластеров была получена путем выборки частиц, вырезанных из идеальной ГЦК решетки, которые затем претерпевали процедуру нагрева до полного разрушения дальнего порядка в них. После этого, с целью фиксации аморфного строения, кластеры подвергались «мгновенной» заморозке до температуры 20 К. При этом размеры нанокластеров были выбраны таким образом, что число атомов в них соответствовало «магическим» числам ГПУ структур. Далее для оценки термической устойчивости малых Ag кластеров моделируемые системы были плавно нагреты с помощью термостата Нозе.

Для определения наиболее устойчивой кластерной структуры был взят ансамбль наночастиц одинакового размера. В ходе подвода тепловой энергии температура ступенчато изменялась с шагом в 20 К, а в области структурных переходов с шагом 5 К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 1,0 нс. Моделирование проводилось с использованием компьютерной программы MDNTP, разработанной Dr. Ralf Meyer, University Duisburg, Germany.

3. Результаты и обсуждения

Как было показано ранее, интенсивность и длительность плазмонного резонанса в наночастицах серебра зависит и от степени их дефектности, так как дефекты кристаллического строения приводят к дополнительному рассеянию электронов проводимости, снижающему плазмонную

эффективность. Поэтому наличие идеальной кристаллической структуры может стать важным фактором длительного существования плазмонного резонанса, что имеет прямое экспериментальное подтверждение. Так, в работе [10] методами физического синтеза были получены наночастицы Ag с $D=12,5\pm1,1$ и $24,0\pm2,0$ нм имевшие четко выраженную ГЦК структуру. По мнению авторов [10], именно монокристаллическая природа Ag наночастиц стала причиной того, что они демонстрировали стабильность интенсивности полосы плазмонного резонанса, уменьшившуюся только на 20 % через 30 дней нахождения при комнатной температуре в окружающей атмосфере.

В дополнение к этому экспериментальному результату нами было выдвинуто предположение, что еще одной неучтенной возможностью повышения плазмонной эффективности может стать использование наночастиц серебра с размером, равным «магическим» числам различных структур. Данная гипотеза основывается на том факте, что экспериментальный анализ распределения синтезированных частиц по размерам явно показывает, что кластеры с определенным числом атомов, отвечающим «магическим» числам, гораздо более стабильны по сравнению с кластерами иной величины, в частности из-за минимальной степени дефектности поверхности. Следовательно, при технологическом планировании применения нанокластеров серебра в плазмонных приложениях представляется очень важным определение границ термической и размерной стабильности структуры наночастиц.

В объемном состоянии серебро обладает ГЦК строением, поэтому на первом этапе (базовом) был проведен анализ структурной стабильности для кластеров серебра, размеры которых были равны ГЦК «магическим» геометрическим числам ($N=79, 135$ и 201 атом). Вначале изложим основные данные по термической стабильности таких кластеров, полученные нами в предположении исходного ГЦК строения [11, 12]. Рассматривая геометрическое расположение атомов ансамбля кластеров Ag_{79} и Ag_{201} , было определено, что имевшаяся в них начальная ГЦК структура сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с поверхности. Никаких спонтанных структурных переходов под действием теплового фактора для данных размеров наночастиц обнаружено не было. Такое поведение Ag кластеров было ожидаемым и предсказуемым, но для кластеров Ag_{135} ($D=1,59$ нм) был зафиксирован переход к икосаэдрическому строению (ГЦК $\rightarrow Ih$). В процессе МД моделирования такой спонтанный переход к Ih структуре у ГЦК частиц серебра размером 135 атомов был обнаружен в 100% экспериментов. Полученная икосаэдрическая фаза сохранялась в дальнейшем вплоть до температуры плавления кластера.

Далее в работе [13] нами было произведено подробное сравнение полученных в [11, 12] закономерностей для нанокластеров серебра с теми же размерами, но с начальным аморфным строением. Полученные результаты явно говорят о том, что термическая стабильность строения для данных частиц определялась в большей степени рядом иных факторов, чем соответствием «магическим» числам ГЦК структуры. Поэтому под действием теплового фактора эволюция внутреннего строения протекала в таких кластерах по самым разным сценариям, даже в случае структурно устойчивых частиц Ag_{79} и Ag_{201} .

Как уже говорилось, в объёмном состоянии серебро имеет гранецентрированную кубическую решётку, но конкуренция между объёмной и поверхностной энергиями в нанометровом диапазоне может привести к формированию сразу нескольких различных изомеров. Одна из причин появления различных структурных модификаций заключается в очень близких значениях энергий связи, рассчитанных у разных структур. Так, различие по энергии связи в случае наночастиц золота при $N=55$ атомов составило 9,4 мэВ/атом между аморфной и Ih структурами, при $N=75$ атомов пятичастичная декаэдрическая (Dh) модификация оказалась стабильнее аморфной всего на 5,7 мэВ/атом [14]. Именно поэтому у малых наночастиц металлов, в том числе и у серебра, возможно наличие различного внутреннего строения.

В качестве характерного примера роли геометрических «магических» чисел в термической стабильности строения кластеров серебра в данной работе рассмотрим конфигурационные изменения кластеров Ag размером 89 и 153 атомов, что соответствует ГПУ структурным «магическим» числам. Выбор именно этой политипной модификации обусловлен тем обстоятельством, что она очень схожа с ГЦК строением, которое является стандартным для серебра. Так как энергии связи таких структур очень близки, то представляется очевидным, что в случае малых размеров металлические наночастицы под действием имеющейся тепловой энергии будут способны переходить из ГЦК в ГПУ модификации или в обратном направлении. Поэтому представляет интерес выяснения вопроса, смогут ли геометрические ГПУ «магические» числа стабилизировать ГПУ/ГЦК строение в ходе подвода тепловой энергии.

Рассмотрение начнем со стандартного ГЦК строения кластеров Ag_{89} и Ag_{153} . Из анализа данных моделирования видно, что в 80% случаев при нагреве кластера Ag_{89} ($D=1,48$ нм) его потенциальная энергия резко понижается и уже при $T=73$ К наночастица пытается осуществить переход из начальной ГЦК фазы к икосаэдрической модификации. Падение потенциальной энергии составило здесь примерно 0,085 Ry (13 мэВ/атом),

что является очень существенной величиной. Однако термической энергии атомов нанокластера Ag_{89} все же оказывается недостаточно, чтобы осуществить диффузионный переход полностью и атомы в частице образуют не совсем идеальное Ih строение. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавному увеличению энергии кластера и разрушению его кристаллической решетки при температуре $T_m = 549$ К. В остальных 20% проведенных опытов начальная ГЦК структура кластеров трансформировалась в смесь ГЦК и ГПУ фаз. Такой переход также сопровождался понижением потенциальной энергии кластеров в интервале температур от 66 до 78 К, хотя и не таким существенным.

Следовательно, даже в случае достаточно малого кластера наличие геометрического «магического» числа ГПУ структуры не может гарантировать ее появление в ходе нагрева кластера с ГЦК строением или как то стабилизировать исходную ГЦК фазу. Сравнивая Ag_{89} с кластером Ag_{79} необходимо отметить, что, несмотря на одинаковое начальное строения и близкое число атомов, для Ag_{89} только в 20% случаев фиксировалась ГЦК/ГПУ структура, в то время как для кластеров Ag_{79} ГЦК строение оказывалось термически стабильным в 100% модельных опытов. Таким образом, «магические» ГПУ структурные числа оказывают дестабилизирующее влияние на исходное ГЦК строение кластера Ag_{89} .

Данный вывод согласуется с данными [4], где было показано, что даже при очень низких температурах ГЦК кластер Ag_{89} является энергетически намного менее стабильным по отношению к кластерам с икосаэдрическим или декаэдрическим строением. То есть переход к этим структурам в ходе процесса подвода тепловой энергии может стать энергетически более выгодным, что и было продемонстрировано при нашем моделировании. Однако большой энергетический разрыв между структурами типа Ih , Dh и ГЦК, ГПУ в кластере Ag_{89} в большинстве случаев не позволяют сформировать идеальную пятичастичную структуру во время такого конфигурационного перехода.

Ситуация с Ag_{153} оказывается совершенно аналогичной рассмотренному выше случаю Ag_{89} . Так как кластер Ag_{153} обладает большим размером, то начальная ГЦК конфигурация в ходе нагрева сохранялась намного дольше, примерно до 380–400 К. При таких температурах начинался процесс атомной перестройки в направлении ГПУ строения, но одновременно с этим происходило и частичное формирование икосаэдрической фазы. В результате резкой конкуренции между ними кластеру Ag_{153} не удастся сформировать ни одну четко определяемую структуру, из-за чего наблюдалось его смешанное строение вплоть до

температуры плавления (см. рис. 1).

Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии кластера Ag ($N=153$ атом) с начальным ГЦК строением от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции.

Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии кластера Ag ($N=89$ атомов) с начальным аморфным строением от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции.

Далее рассмотрим термическую эволюцию строения нанокластеров серебра Ag_{89} и Ag_{153} но с исходным расположением атомов, соответствующим аморфному строению. Для частиц Ag_{89} наблюдалось поведение, аналогичное Ag_{79} , только в данном случае имело место увеличение доли стабильной аморфной структуры с 70% до 90%. То есть в подавляющем большинстве случаев эволюция происходила по следующему сценарию: при температуре примерно $T=300$ К наблюдалась небольшая перестройка внутреннего строения сопровождаемая слабым уменьшением потенциальной энергии кластера (см. рис. 2). Точно такое же поведение наблюдалось и у Ag_{79} при температуре примерно $T=250$ К. Далее подвод тепловой энергии приводит при $T=500-550$ К к достаточно сильному падению потенциальной энергии кластера примерно на $0,05$ Ry, что дает увеличение энергии связи на $7,6$ мэВ/атом. Однако какую либо явно выраженную структуру в кластере Ag_{89} выделить не удалось. В 10% модельных опытов термическая эволюция происходила чуть по иному сценарию. Первичное, также небольшое падение величины потенциальной энергии наблюдалось уже при температуре $T=150$ К, а не 300 К как в большинстве случаев. Однако его оказалось достаточно для формирования не совсем четко выраженного пятичастичного строения.

Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии кластера Ag ($N=153$ атома) с начальным аморфным строением от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции.

Таким образом, если для кластера Ag_{79} (ГЦК «магическое» число) смена исходного строения с ГЦК на аморфное в ходе нагрева привела к значительному росту вероятности формирования икосаэдрической (декаэдрической) структуры, то для кластера Ag_{89} (ГПУ «магическое» число) этого не произошло и в процессе подвода тепловой энергии у кластеров серебра такого размера образования четко выраженных структур не наблюдалось.

Последним рассматриваемым в данной работе типом кластеров был Ag_{153} с начальным аморфным строением. В отличие от выше рассмотренного кластера Ag_{153} с начальным ГЦК строением по результатам проведенного компьютерного моделирования можно сделать вывод о том, что наличие начального аморфного строения облегчает здесь формирование пятичастичного строения которое, в той или иной форме, фиксировалось во всех модельных экспериментах (см. рис. 3). Причем в 40% опытов после завершения первого этапа структурной перестройки кластер имел декаэдрическое строение, которое в большинстве случаев переходило в Ih модификацию при температурах близких к точке плавления.

4. Заключение

Нанокластеры серебра наряду с наночастицами золота являются наиболее подходящими кандидатами для применения в плазмонных приложениях. Однако серебро является значительно дешевле, что и определяет рост числа исследований именно этого металла. В ходе

проведенных экспериментов было выяснено, что длина волны плазмонного резонанса и его интенсивность напрямую определяются формой наночастицы, а именно характером ее симметрии. В случае изучаемых нами малых наночастиц (нанокластеров) их форма является четко выраженным следствием имеющегося в кластерах строения. Так ГЦК частицы обладают ярко выраженными большими плоским гранями (фасетная структура), в случае икосаэдрического или декаэдрического строения форма нанокластера является максимально округлой и т.д. Поэтому контроль политипной модификации нанокластера дает нам возможность влияния на основные характеристики плазмонного эффекта, но механизмы образования и устойчивости этих структур до сих пор полностью не определены.

В представленной работе методом численного анализа на основе молекулярно-динамического подхода определялась термическая устойчивость малых нанокластеров серебра с размерами, соответствующими ряду «магических» чисел ГПУ структур. Было проведено сравнение набора частиц с начальной ГЦК и аморфной морфологией и было показано, что характер термически индуцированных структурных переходов исследуемых нанокластеров резко отличается. Таким образом, применение вариативного начального строения нанокластеров серебра может позволить создать кластеры с требуемой внутренней структурой (формой), что может быть недостижимо при обычных химических или физических методах синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-48-190002). Гафнер Ю.Я. также благодарит НОЦ «Енисейская Сибирь» за помощь в проведении исследований.

Библиографический список:

1. **Barbillon, G.** Plasmonics and its applications / G. Barbillon // *Materials*. – 2019. – V. 12. – I. 9. – Art. № 1502. – 4 p. DOI: 10.3390/ma12091502.
2. **Рыжкова, Д.А.** Термическая стабильность строения малых ГЦК-магических размеров кластеров серебра с начальной аморфной конфигурацией / Д.А. Рыжкова, Ю.Я. Гафнер // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 486-492. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.486.
3. **Hua, D.** A mini review on controlling the size of *Ag* nanoclusters by changing the stabilizer to *Ag* ratio and by changing DNA sequence / D. Hua, Y. Hongtao // *Advances in Natural Science* – 2015. – V. 8. – № 2. – P. 1-9. DOI: 10.3968/7242.
4. **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.
5. **Chiu, Y.-P.** Density functional study of surface-supported planar magic *Ag* nanoclusters / Y.-P. Chiu, C.-M. Wei, C.-S. Chang // *Physical Review B*. – 2008. – V. 78. – I. 11. – P. 115402-1-115402-7. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.115402.
6. **Liu, D.** Surface energy and site dependent cohesive energy of *Ag* clusters / D. Liu, Z. Wen, Q. Jiang // *Current Nanoscience*. – 2011. – V. 7. – I. 3. – P. 463-470. DOI: 10.2174/157341311795542598.
7. **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.
8. 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.
9. Stukowski, A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2010. – V. 18. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
10. Novikov, S.M. Highly stable monocrystalline silver clusters for plasmonic applications / S.M. Novikov, V.N. Popok, A.B. Evlyukhin et al. // *Langmuir*. – 2017. – V. 33. – I. 24. – P. 6062-6070. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00772.
11. 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. – Art. № 243. – 15 p. DOI: 10.1007/s11051-019-4691-2.
12. 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.
13. Рыжкова, Д.А. Влияние «магических» ГЦК чисел на стабильность строения малых нанокластеров серебра / Д.А. Рыжкова, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2021. – Т. 113. – № 10. – С. 669-677. DOI: 10.31857/S1234567821100062.
14. Garzón, I.L. Lowest energy structures of gold nanoclusters / I.L. Garzón, K. Michaelian, M.R. Beltrán et al. // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 81. – I. 8. – P. 1600-1603. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.1600.

References:

1. Barbillon, G. Plasmonics and its applications, *Materials*, 2019, vol. 12, issue 9. art. no. 1502. 4 p. DOI: 10.3390/ma12091502.
2. Ryzhkova D.A., Gafner Yu.Ya. Termicheskaya stabil'nost' stroeniya malykh GTsK-magicheskikh razmerov klasterov serebra s nachal'noj amorfnoy konfiguratsiej [Thermal stability of the structure of small fcc magic sizes of silver clusters with an initial amorphous configuration], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 486-492. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.486. (In Russian).
3. Hua D., Hongtao Y. A mini review on controlling the size of Ag nanoclusters by changing the stabilizer to Ag ratio and by changing DNA sequence, *Advances in Natural Science*, 2015, vol. 8, no. 2, – pp. 1-9. DOI: 10.3968/7242.
4. Akbarzadeh H., Yaghoubi H. Molecular dynamics simulations of silver nanocluster supported on carbon nanotube, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, vol. 418. pp. 178-184. DOI: DOI: 10.1016/j.jcis.2013.12.006.
5. Chiu Y.-P., Wei C.-M., Chang C.-S. Density functional study of surface-supported planar magic Ag nanoclusters, *Physical Review B*, 2008, vol. 78, issue 11, pp. 115402-1-115402-7. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.115402.
6. Liu D., Wen Z., Jiang Q. Surface energy and site dependent cohesive energy of Ag clusters, *Current Nanoscience*, 2011. vol. 7, issue 3, pp. 463-470. DOI: 10.2174/157341311795542598.
7. Cleri F., Rosato V. Tight binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
8. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Physical Review*, 1967, vol. 159, issue 1, pp. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
9. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
10. Novikov S.M., Popok V.N., Evlyukhin A.B. et al. Highly stable monocrystalline silver clusters for plasmonic applications, *Langmuir*, 2017. vol. 33, issue 24, pp. 6062-6070. DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b00772.
11. Gafner, Y., Gafner S., Bashkova D. On measuring the structure stability for small silver clusters to use them in plasmonics, *Journal of Nanoparticle Research*, 2019, vol. 21, art. no. 243, 15 p. DOI: 10.1007/s11051-019-4691-2.
12. Redel L.V., Gafner Yu.Ya. Gafner S.L. Stabil'nost' stroeniya malykh GTsK-magicheskikh klasterov serebra, primenyaemykh v plazmonike [Structural stability of small FCC-magic silver clusters for plasmonic applications], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2018, issue 10, pp. 542-549.

DOI:10.26456/pcascnn/2018.10.542. (In Russian).

13. Ryzhkova D.A., Gafner S.L., Gafner Yu.Ya. Effect of «magic» fcc numbers on the stability of the structure of small silver nanoclusters, *JETP Letters*, 2021, vol. 113, issue 10, pp. 638-645. DOI: 10.1134/S002136402110009X.

14. Garzón I.L., Michaelian K., Beltrán M.R. et al. Lowest energy structures of gold nanoclusters, *Physical Review Letters*, 1998, vol. 81, issue 8, pp. 1600-1603. DOI: 10.1103/PhysRevLett.81.1600.

Original paper

**ROLE OF «MAGIC» HCP NUMBERS IN STABILITY OF THE INTERNAL STRUCTURE
OF Ag₈₉ AND Ag₁₅₃ NANOCLUSTERS**

D.A. Ryzhkova, S.L. Gafner, Yu.Ya. Gafner

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.593

Abstract: Currently, silver is actively used in microelectronics, mainly due to its high electrical and thermal conductivity. Taking into account the processes of interaction between a metal and a light wave (plasmon effects) gives completely new technical applications of silver. These applications are made possible by the strong interaction between incident light and free electrons in nanostructures. By now, it has already become clear that the size, shape, and structure of nanoparticles determine their plasmon properties, including resonance frequencies. Therefore, by adjusting the size, appearance of the metal nanostructure and its internal structure, it is possible to control light with a very high degree of accuracy. In this work, the boundaries of thermal stability of various initial structural phases in small silver clusters with the number of atoms corresponding to the «magic» numbers of the hcp structure were studied by the molecular dynamics method using the modified tight-binding potential TB-SMA (second moment approximation of tight-binding). It was shown that the nature of thermally induced structural transitions in the groups of nanoclusters under study differs sharply. This fact can make it possible to create small silver clusters with the required internal structure.

Keywords: *nanoclusters, silver, computer simulation, «magic» numbers, hcp structure, tight-binding.*

Рыжкова Дарья Антоновна – аспирант, ассистент кафедры 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»

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

Daria A. Ryzhkova – postgraduate student, Assistant, Department of Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University

Svetlana L. Gafner – Dr. Sc., Docent, Professor, 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

Поступила в редакцию/received: 15.05.2021; после рецензирования/revise: 07.06.2021; принята/accepted 10.06.2021.