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

УСТОЙЧИВОСТЬ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ Ag_{55} И Ag_{147} ПРИ ВАРИАЦИИ НАЧАЛЬНОЙ МОРФОЛОГИИ

Д.А. Рыжкова, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер

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

655017, Россия, Абакан, пр. Ленина, 90

bashkova.daria@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.604

Аннотация: В статье методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA (second moment approximation of tight-binding) проводится сравнительный анализ характера термически индуцированных структурных переходов в нанокластерах серебра, число атомов в которых соответствует «магическим» числам икосаэдрической структуры, при вариации их начальной морфологии. Показано, что в случае начальной ГЦК конфигурации формирование Ih модификации происходит либо на этапе предварительной термической релаксации, либо в ходе дальнейшего нагрева. При начальной аморфной морфологии характер структурных переходов претерпевает значительные изменения. Так, например, формирующаяся Ih модификация обладает большей стабильностью в области высоких температур и точка плавления нанокластеров смещается на величину более 100 К. Такой эффект обусловлен более плавным изменением удельной потенциальной энергии нанокластера в сравнении со случаем, когда устойчивая Ih конфигурация формируется при низких температурах. Полученные данные могут быть использованы при процессах создания нанокластеров серебра с требуемым внутренним строением.

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

1. Введение

Широкое практическое применение нанокластеров (НК) серебра в различных областях промышленности обеспечивается их уникальными оптическими, термодинамическими и электронными свойствами [1, 2], а также большим разнообразием методов синтеза, которые позволяют получить частицы различных размеров и форм [3-5]. Хорошо известно, что именно структура и взаимное расположение атомов во многом определяют свойства НК. Помочь в их прогнозировании может описание механизмов образования и динамики изменения внутренней морфологии. Изучение этих процессов экспериментальными методами сопряжено с рядом существенных трудностей, обусловленных малыми размерами НК. Эффективными в данном случае оказываются методы компьютерного моделирования. В данной работе проводится исследование устойчивости внутреннего строения НК Ag_{55} и Ag_{147} методом молекулярной динамики, который, на наш взгляд, является наиболее перспективным при исследовании структурных превращений, механизмов образования и роста НК, определении равновесных конфигураций, термодинамических свойств и кинетики проходящих процессов, динамики их изменения под влиянием

внешних условий: температуры, давления и т.д.

Количество атомов в НК Ag_{55} и Ag_{147} соответствует, так называемым, «магическим» числам икосаэдрической (Ih) структуры [6]. Для малых НК (диаметрами менее 2,0 нм), как правило, энергетическое преимущество Ih кластеров определяется эффективной структурой внешнего слоя, при которой поверхностная энергия минимальна. Формирование Ih структуры может происходить самопроизвольно в процессе термической релаксации или может быть стимулировано нагревом, необходимым для преодоления некоторого энергетического барьера, обусловленного деформацией во внутренних областях частицы. Такое поведение было обнаружено нами для НК Ag , начальная конфигурация которых соответствовала ГЦК структуре [7]. Однако при рассмотрении НК серебра с иной исходной морфологией выяснилось, что характер структурных переходов претерпевает значительные изменения, в особенности для частиц, состоящих менее чем из 100 атомов [8].

Данная работа посвящена детальному сравнительному анализу поведения НК Ag_{55} и Ag_{147} различной начальной конфигурации, который необходим для более глубокого понимания природы наблюдаемых в них структурных переходов.

2. Компьютерная модель

В представленной работе компьютерное моделирование НК серебра Ag_{55} и Ag_{147} проводилось методом молекулярной динамики с использованием 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 сферические кластеры были получены путем вырезания из идеальной ГЦК решетки с последующей термической релаксацией при 20 К. На этом этапе был сформирован первый ансамбль исследуемых частиц. Затем НК были ступенчато нагреты с целью полного разрушения дальнего порядка в них и плавно охлаждены с высоким темпом отвода тепловой энергии до температуры 20 К. Из полученного массива наночастиц были выделены те, что имели аморфное строение. Таким образом был сформирован второй ансамбль НК. Далее НК Ag_{55} и Ag_{147} различной начальной морфологии ступенчато нагревались до температуры 1000 К с шагом 20 К, а в области структурных переходов в шагом 5 К. При каждом фиксированном значении частицы выдерживались в течение 1 нс.

Моделирование проводилось с использованием компьютерной программы MDNTP, разработанной Dr. Ralf Meyer, University Duisburg

Germany. Наличие структурных переходов определялось по калорическим кривым зависимости удельной (в расчете на один атом) потенциальной энергии нанокластеров от температуры и программы-визуализатора OVITO [11].

3. Результаты и обсуждения

Для начала рассмотрим НК Ag_{55} . В случае начальной ГЦК структуры формирование Ih строения происходит еще на этапе предварительной термической релаксации, и данная модификация сохраняется вплоть до температуры плавления. Разрушение дальнего порядка в частице наблюдается в интервале температур от 570 до 635 К. Средняя температура плавления НК Ag_{55} составляет 601 К. Типичная калорическая кривая представлена на рис. 1 (кривая 1). В случае второго ансамбля частиц процесс структурообразования претерпевает значительные изменения. Наиболее вероятными являются два варианта термической эволюции: первый (кривая 2) – частицы Ag_{55} сохраняют начальное аморфное строение (40 % опытов); второй (кривая 3) – имеет место структурный переход к Ih модификации (50% опытов). При этом изменение внутренней структуры НК происходит при температуре порядка 500 К, а точка плавления смещается до значений около 750 К.

Рис. 1. Зависимость удельной потенциальной энергии НК Ag_{55} от температуры при: 1 – начальном ГЦК строении, 2 – начальном аморфном строении без структурного перехода, 3 – начальном аморфном строении со структурным переходом к Ih модификации.

Из калорических кривых видно, что энергия НК Ag_{55} с начальной ГЦК морфологией при $T = 40$ К составляет $U = -2,5761$ эВ/атом, а в случае

второго ансамбля частиц при сохранении аморфной субструктуры и переходе к Ih строению она увеличивается на $\Delta U = 0,0272$ эВ/атом и $\Delta U = 0,0279$ эВ/атом соответственно. Таким образом, изменение удельной энергии частиц Ag_{55} начальной аморфной морфологии, полученных в условиях экстремально быстрого охлаждения, всего лишь на 0,7 мэВ/атом способно существенно повлиять на характер термической эволюции кластера. Если сравнить кривые 1 и 3 между собой, то можно увидеть, что НК с начальной ГЦК конфигурацией отличаются стабильностью в области температур ниже точки плавления, а для частиц с начальной аморфной морфологией характерны серии ступенчатых изменений удельной потенциальной энергии НК, которые приводят к трансформации внутренней структуры лишь при высоких значениях температуры. При этом во втором случае кристаллическое строение сохраняется значительно дольше. Причиной этому, по всей видимости, является меньший угол наклона кривой 3, что обеспечивает энергетический выигрыш Ih конфигурации при $T > 600$ К.

Рис. 2. Зависимость удельной потенциальной энергии НК Ag_{147} от температуры при нагреве: 1 – начальное ГЦК строение, 2 – начальное аморфное строение со структурным переходом к Dh модификации, 3 – начальное аморфное строение со структурным переходом к Ih модификации, 4 – при охлаждении кластера из расплава.

Далее перейдем к рассмотрению НК Ag_{147} . На рис. 2 представлены наиболее характерные калорические кривые. Кривая 1 соответствует НК Ag_{147} с начальной ГЦК конфигурацией. Здесь Ih строение начинает формироваться на этапе предварительной термической релаксации. Однако видно, что Ih ядро смещено относительно центра частицы и внешняя оболочка кластера имеет незавершённую форму. Далее в ходе нагрева происходят множественные ступенчатые изменения потенциальной

энергии наночастицы, обусловленные оптимизацией формы и формированием Ih кластера с завершенной внешней оболочкой (70 % опытов) или, в некоторых случаях (30 % опытов), декаэдра (Dh). Разрушение кристаллической структуры происходит при $T \approx 700$ К.

Кривая 2 соответствует начальному аморфному строению, когда происходит термически индуцированный переход к Dh модификации (20% опытов) при температуре около 370 К с последующим ее разрушением при $T \approx 720$ К. Но наиболее интересной является кривая 3, наблюдаемая для частиц второго ансамбля в 80% случаев. НК Ag_{147} с исходной аморфной морфологией формирует Ih структуру в интервале температур от 300 до 400 К. При этом внешняя оболочка имеет уже завершённую форму и НК остается стабильным вплоть до точки плавления, которая составляет порядка 840 К. При этом следует отметить, что значения удельной потенциальной энергии НК Ag_{147} при $T = 40$ К фактически равны друг другу, а некоторый энергетический выигрыш при $T > 300$ К дает только переход из аморфного состояния в икосаэдрическое.

Наблюдаемая картина становится более понятной, если сравнить первые три кривые с четвертой, которая соответствует плавному охлаждению НК Ag_{147} из расплава. В этом случае частица формирует Ih строение с полностью заполненной внешней оболочкой при температуре порядка 600 К. Такая внутренняя структура отвечает наиболее устойчивой кристаллической конфигурации наночастицы при $T < 550$ К, и при $T = 40$ К серебряный НК обладает $U = -7,1587$ эВ/атом, что на $\Delta U = 83$ мэВ/атом меньше случаев кривых 1-3.

4. Заключение

В данной работе при помощи компьютерного моделирования методом молекулярной динамики были исследованы характеры термически индуцированных структурных переходов НК Ag_{55} и Ag_{147} различной начальной морфологии. Для Ag_{55} наиболее стабильными являются частицы с исходной ГЦК структурой, в которых происходит переход к Ih строению еще на этапе предварительной термической релаксации. Наночастицы с аморфной конфигурацией, полученные в условиях экстремального охлаждения, как правило, реализуют два варианта структурных переходов: могут сохранять начальное аморфное строение или осуществить переход к Ih модификации. При этом удельная энергия этих частиц при $T = 40$ К отличается на величину не более 1 мэВ/атом, что может говорить о случайном характере наблюдаемой вариативности. НК Ag_{147} с начальной ГЦК структурой на этапе предварительной термической релаксации не успевают сформировать Ih строение с завершённой внешней оболочкой, что

в дальнейшем обуславливает множественные ступенчатые изменения удельной потенциальной энергии на колориметрической кривой, когда кластер поэтапно формирует внешний слой. Частицы Ag_{147} с начальной аморфной морфологией, как правило, реализуют два варианта термической эволюции, так в интервале температур от 300 до 400 К может быть осуществлён переход к Ih или Dh конфигурации. При этом некоторый энергетический выигрыш частица получает только в первом случае.

Интересным для рассмотрения является эффект значительного повышения температуры плавления НК Ag_{55} и Ag_{147} с начальной аморфной морфологией и структурным переходом к Ih модификации. В первом случае такой эффект можно объяснить разностью углов наклона калорических кривых, обеспечивающая энергетический выигрыш Ih конфигурации при $T > 600$ К. Во втором случае ситуация выглядит сложнее. Однако, если учесть тот факт, что наиболее стабильная кристаллическая конфигурация получается в процессе охлаждения наночастицы из расплава и принять данную калорическую кривую за эталонную, то можно увидеть закономерность, аналогичную Ag_{55} .

Таким образом, вид начальной конфигурации наночастицы определяет характер последующих термически индуцированных структурных переходов, а также в некоторых случаях влияет на стабильность формируемых кристаллических модификаций в области высоких температур.

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. **Kiss, F.D.** Size effects on silver nanoparticles' properties / F. D. Kiss, R. Miotto, A. Ferraz // Nanotechnology. – 2011. – V. 22. – Art. № 275708. – 9 p. DOI: 10.1088/0957-4484/22/27/275708.
2. **Luo, W.** Size effect on the thermodynamic properties of silver nanoparticles / W. Luo, W. Hu, S. Xiao // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – I. 7. – P. 2359-2369. DOI: 10.1021/jp0770155.
3. **Syafiuddin, A.** Review of silver nanoparticles: research trends, global consumption, synthesis, properties, and future challenges / A. Syafiuddin, Salmiati, M.R. Salim et al. // Journal of the Chinese Chemical Society. – 2017. – V. 64. – I. 7. – P. 732-756. DOI: 10.1002/jccs.201700067.
4. **Beyene, H.D.** Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (Ag NPs), a review / H.D. Beyene, A.A. Werkneh, H.K. Bezabh, T.G. Ambaye // Sustainable Materials and Technologies. – 2017. – V. 13. – P. 18-23. DOI: 10.1016/j.susmat.2017.08.001.
5. **Zhang, Z.** Recent advances in synthetic methods and applications of silver nanostructures / Z. Zhang, W. Shen, J. Xue et al. // Nanoscale Research Letters. – 2018. – V. 13. – Art. № 54. – 18 p. DOI: 10.1186/s11671-018-2450-4.
6. **Kaatz, F.H.** Magic mathematical relationships for nanoclusters / F.H. Kaatz, A. Bultheel // Nanoscale Research Letters. – 2019. – V. 14. – Art. № 150. – 12 p. DOI: 10.1186/s11671-019-2939-5.
7. **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.

8. Рыжкова, Д.А. Исследование термической стабильности малых нанокластеров серебра с начальной аморфной субструктурой / Д. А. Рыжкова, С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2021. – Т. 18. – № 1. – С. 17-23. DOI 10.25712/ASTU.1811-1416.2021.01.002.
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. 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.

References:

1. Kiss F.D., Miotto R., Ferraz A. Size effects on silver nanoparticles' properties, *Nanotechnology*, 2011, vol. 22, art. no. 275708, 9 p. DOI: 10.1088/0957-4484/22/27/275708.
2. Luo W., Hu W., Xiao S. Size effect on the thermodynamic properties of silver nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2008, vol. 112, issue 7, pp. 2359-2369. DOI: 10.1021/jp0770155.
3. Syafiuddin A., Salmiati, Salim M.R. et al. Review of silver nanoparticles: research trends, global consumption, synthesis, properties, and future challenges, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, vol. 64, issue 7, pp. 732-756. DOI: 10.1002/jccs.201700067.
4. Beyene H.D., Werkneh A.A., Bezabh H.K., Ambaye T.G. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (Ag NPs), a review, *Sustainable Materials and Technologies*, 2017, vol. 13, pp. 18-23. DOI: 10.1016/j.susmat.2017.08.001.
5. Zhang Z., Shen W., Xue J. et al. Recent advances in synthetic methods and applications of silver nanostructures, *Nanoscale Research Letters*, 2018, vol. 13, art. no. 54, 18 p. DOI: 10.1186/s11671-018-2450-4.
6. Kaatz F.H., Bultheel A. Magic mathematical relationships for nanoclusters, *Nanoscale Research Letters*, 2019, vol. 14, art. no. 150, 12 p. DOI: 10.1186/s11671-019-2939-5.
7. 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.
8. Ryzhkova D.A., Gafner S.L., Gafner Yu.Ya. Issledovaniye termicheskoy stabil'nosti malykh nanoklasteroov serebra s nachal'noy amorfnoy substrukturoy [Thermal stability of the small size silver clusters structure with initial amorphous morphology], *Fundamental'nyye problemy sovremennogo materialovedeniya [Fundamental Problems and Modern Technologies of Material Science]*, 2021, vol. 18, no. 1, pp. 17-23. – DOI 10.25712/ASTU.1811-1416.2021.01.002. (In Russian).
9. 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.
10. 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.
11. 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.

Original paper

STRUCTURAL STABILITY OF Ag₅₅ AND Ag₁₄₇ NANOCLUSTERS WITH A CHANGE IN THE INITIAL MORPHOLOGY

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

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.604

Abstract: This article provides a comparative analysis of thermally induced structural transitions in silver nanoclusters with a change in their initial morphology. The study was executed by the molecular dynamics method using the modified TB-SMA (second moment approximation of tight-binding) tight binding potential. The number of atoms in nanoclusters corresponds to the icosahedral structure «magic» numbers. It is shown that for nanoclusters with the initial FCC configuration, the Ih modification is

formed either at the stage of preliminary thermal relaxation or during further heating. For nanoclusters with an initial amorphous morphology, the nature of structural transitions undergoes significant changes. For example, the formed Ih modification is more stable at high temperatures and the melting point of nanoclusters shifts by more than 100 K. This effect is due to a smoother change in the specific potential energy of the nanocluster in comparison with the case when a stable Ih configuration is formed at low temperatures. The data obtained can be used in processes to create silver nanoclusters with the required internal structure.

Keywords: structure stability, nanoclusters, silver, computer simulation, 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: 08.08.2021; после рецензирования/revised: 28.08.2021; принята/accepted 05.09.2021.