

16,11

Роль „магических“ чисел при формировании структуры в малых нанокластерах серебра

© Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова,
Абакан, Россия

E-mail: ygafner@khsu.ru

(Поступила в Редакцию 21 апреля 2015 г.)

Методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи ТВ-SMA исследована термическая стабильность исходной ГЦК-фазы в идеальных кластерах серебра диаметром до 2 nm. В процессе моделирования установлены размерные границы наночастиц, при нагреве которых происходила смена внутренней атомной конфигурации. Показано, что под действием температурного фактора в малых кластерах Ag может происходить переход из начальной ГЦК-фазы в иные структурные модификации, в том числе и с пентагональной симметрией. Определено, что для кластеров серебра значительную роль в формировании внутреннего строения играют „магические“ числа.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Министерства образования РФ и при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-42-04164-р_сибирь_a).

1. Введение

Последние два десятилетия ознаменовались повышенным интересом исследователей к созданию и изучению различного рода наноструктур. Наноструктуры имеют практическое и научное значение как с точки зрения понимания фундаментальных электронных, магнитных, оптических, каталитических, тепловых и механических свойств материалов нанометровых размеров [1], так и с точки зрения производства новых технических устройств на их основе [2]. Уже ясно, что реализующиеся в наноструктурах квантово-механические эффекты, такие как квантование проводимости, перенормировка запрещенной зоны, кулоновская блокада и т.д., могут существенно повысить функциональные характеристики различных электронных приборов [3,4].

Определение физических и химических свойств отдельных элементов наноматериалов, т.е. нанокластеров, представляет особый интерес в связи с возможностью исследования перехода от свободных атомов и молекул к объемным конденсированным системам. Кластеры, будучи основным звеном такой эволюции, являются уникальными объектами исследования и могут дать ключ к пониманию природы разнообразных процессов, включая зародышеобразование, растворение, катализ, адсорбцию, фазовые переходы и т.д. [1].

Кроме того, уже в начале 90-х годов прошлого столетия были проведены первые эксперименты по разработке электронных элементов, состоящих из металлических блоков фактически нанометрового размера. В ходе дальнейших опытов выяснилось, что элементная база такой электроники может быть создана на основе металлических нанокластеров, проявляющих квантовые свойства проводимости при комнатных температурах [3]. Однако свободные наночастицы, например, из чистых

ГЦК-металлов обычно очень реакционноспособные и соответственно имеют малое время жизни. Поэтому прямое использование таких частиц в качестве функциональных объектов нанoeлектроники затруднительно ввиду их крайне низкой устойчивости и склонности к агрегации.

Данную проблему можно устранить, стабилизируя металлические наночастицы лигандами, т.е. добавляя атомные группы между атомами кластера и на его поверхность [5]. Также необходимые для технических приложений наночастицы могут быть получены в жидких средах [6], что исключает контакт с воздухом. Такие частицы называются пассивированными, так как они покрыты слоем другого вещества, но химическая природа этого слоя может оказать существенное воздействие на свойства наночастицы [2,7], причем не всегда положительное. Внедрение нанокластеров в инертную матрицу (матричная изоляция) [8] также позволяет стабилизировать нанофазу, избежать агрегации и защитить ее от внешних воздействий. Вопросы взаимодействия свободных кластеров с такого рода внешней средой представляют самостоятельную задачу и в настоящей работе не рассматриваются.

Для производства металлических кластеров одним из основных методов синтеза является конденсация из газовой фазы в атмосфере охлаждающего инертного газа [8–11]. Этот подход требует создания пересыщенного пара из атомов металла с последующим осаждением произведенных частиц на поверхность. Пар из атомов или молекул может быть сформирован различными методами, включая ионное, плазменное или магнетронное распыление, лазерную абляцию, испарение взрывом и т.д. Для создания пара атомов металла с высоким давлением нередко используют обычное термическое испарение вещества.

При таком способе синтеза образование кластеров определяется газовой фазой и уже не зависит от лигандов, а стабильность и свойства зависят от „магических“ чисел образующих кластер атомов [12]. Данное положение подтверждается экспериментальным анализом распределения полученных частиц по размерам (масс-спектром), который показал, что кластеры с определенным числом атомов, отвечающим „магическим“ числам, гораздо более стабильны по сравнению с кластерами иной величины.

Согласно [12], структурные „магические“ числа существуют даже для очень больших кластеров. Так, было найдено, что в случае частиц золота такие числа оказывали влияние вплоть до размеров в 10 nm. При этом степень дефектности поверхности кластеров с „магическими“ числами атомов минимальна, в то время как у остальных она может быть весьма значительной. Однако, как показали исследования, в ходе синтеза нередко формируются стабильные кластеры с числом атомов, отличным от структурных „магических“ чисел. Моделирование показало, что эти числа соответствуют кластерам с наиболее устойчивой электронной конфигурацией. В связи с этим такие числа получили название электронных „магических“. Примечательно, что для малых кластеров наиболее устойчива энергетическая конфигурация с электронными „магическими“ числами, а при увеличении размера более стабильными оказываются кластеры со структурными „магическими“ числами. Так, например, для кластеров Na первые пятнадцать „магических“ чисел с $N = 3, 9, 20, 36, 61, \dots, 1220$ атомов являются электронными, а следующие числа, начиная с $N = 1415$ атомов, — структурными [8].

Таким образом, с учетом всего отмеченного выше, основной целью настоящей работы является изучение возможного влияния электронных и структурных „магических“ чисел на стабильность свободных малых кластеров серебра, так как кластеры именно этого металла сейчас успешно синтезируются различными физико-химическими методами [1,3,13]. Кроме того, серебро благодаря практически свободному s -электрону на внешней оболочке обладает высокой электропроводностью, вследствие чего широко используется в электронике.

При исследовании особое внимание было уделено устойчивости внутреннего строения наночастиц, так как изменение атомной конфигурации кластера может отразиться на многих других свойствах [3,14], в частности на его электронной структуре. Хорошо известно, что кластеры разных размеров и внутренней организации имеют различные расстояния между энергетическими уровнями [15], что не может не вызывать интерес с технической точки зрения. Так, результаты вычислений по методу функционалов плотности показали, что энергия связи, приходящаяся на один атом в икосаэдрическом кластере Al_{13} (2.77 eV), значительно меньше, чем в объемном ГЦК-кристалле (3.39 eV) [7]. У кластера Al_{13} один электрон на внешней оболочке не спарен,

добавление электрона заполняет оболочку, что дает заметное увеличение энергии связи в ионе Al_{13}^+ (3.10 eV) и изменяет таким образом его физико-химические свойства. Аналогичные результаты для зависимости энергии связи кластеров Ag_{20} от их геометрического строения приведены в [16].

2. Компьютерная модель

Современную науку трудно представить без применения компьютерного моделирования. Замена исходного объекта его математической моделью дает возможность относительно быстро и с минимальными затратами определить его характеристики и свойства. Исследование объектов с использованием компьютерной имитации в отличие от чисто теоретического подхода позволяет изучать их в характерном для них состоянии, что до появления компьютерных моделей являлось одним из основных преимуществ только экспериментального подхода.

В физике твердого тела также вместо проведения дорогостоящего эксперимента можно исследовать заменяющую реальный объект модель с использованием современных компьютеров. Для имитации поведения нанокластеров в настоящее время разработано множество методов, прежде всего это метод молекулярной динамики (МД) [17]. Кроме того, для работы на атомном уровне применяют классический метод Монте-Карло [18,19], методы, основанные на квантовой теории и включающие в себя интегрирование по траекториям [20], модифицированные методы Монте-Карло, МД в сочетании с теорией функционала электронной плотности [21,22]. Также используются дискретные подходы, например клеточные автоматы и метод решеточных уравнений Больцмана.

Несмотря на такое множество возможных методов исследования кластеров и наночастиц, на наш взгляд, для изучения наноструктур ГЦК-металлов все же наиболее перспективным является метод молекулярной динамики. Данный подход позволяет моделировать детальную картину внутренней подвижности атомов кластера и глубоко изучить влияние внешних факторов на упорядоченность в кристаллической решетке.

В основе МД лежит расчет классических (ньютоновских) траекторий движения объекта в фазовом пространстве координат и импульсов его атомов [23]. В простейшем варианте данного метода рассчитываются классические траектории движения атомов в силовом поле эмпирического атом-атомного потенциала, т.е. моделируется детальная микроскопическая картина внутренней тепловой подвижности в наносекундных интервалах времен.

Процесс МД-моделирования наноструктур полностью опирается на подробное описание частиц, входящих в их состав. В МД чаще всего используется классическая точка зрения, согласно которой атомы или молекулы представляются как точечные массы, взаимодействующие посредством сил, зависящих от расстояния меж-

ду этими объектами. Такие силы при компьютерном анализе рассчитываются при помощи различного рода потенциалов межатомного взаимодействия, и уровень достоверности полученных результатов напрямую определяется выбором используемого потенциала. Поэтому после анализа различных видов представления потенциальной энергии имитация нанокластеров Ag была проведена с использованием хорошо зарекомендовавших себя потенциалов сильной связи (ТВ-SMA) [24] с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере включительно.

Данные потенциалы, основанные на приближении вторых моментов гамильтониана сильной связи, были разработаны Клери и Розато [24]. Предложенный ими модифицированный метод сильной связи (tight-binding) был успешно использован в ряде кластерных исследований. Метод основан на том, что большая группа свойств переходных металлов может быть полностью определена с помощью плотности состояний внешних d -электронов. Второй момент плотности состояний есть μ_2 , и экспериментально установлено, что энергия когезии металлов пропорциональна ширине плотности состояний, которая в приближении вторых моментов есть просто $\sqrt{\mu_2}$. Если принимаются во внимание только $dd\sigma$ -, $dd\pi$ - и $dd\delta$ -орбитали, то, согласно данной модели, зонная энергия атома i может быть записана как

$$E_B^i = - \left(\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

она зависит только от расстояния между атомами i и j , т.е. r_{ij} , и формально является тем же самым, что и функция погружения в методе погруженного атома. Кроме того, модель имеет слагаемое, отвечающее за отталкивающее взаимодействие, в виде суммы борн-майеровских парных ионных потенциалов

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)}, \quad (2)$$

где α и β — различные типы атомов. Таким образом, полная энергия системы имеет вид

$$E_c = \sum_i (E_R^i + E_B^i). \quad (3)$$

Значения величин $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ и $r_0^{\alpha\beta}$, а также радиус обрезания потенциала r_c определяют параметры элементов системы. Величины $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$ и $q_{\alpha\beta}$ находятся путем подгонки к экспериментальным значениям энергии когезии, параметра решетки, объемного модуля B и упругих постоянных C_{44} и C' . Несмотря на простую функциональную форму, модель сильной связи достаточно хорошо описывает упругие свойства, характеристики дефектов и плавление для широкого круга ГЦК- и ГПУ-металлов. На наш взгляд, она является одной из наиболее подходящих схем для компьютерного

анализа малых металлических частиц, состоящих из нескольких сотен атомов.

Имитация кластеров проводилась в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Нозе [25]. В этом случае число частиц N , объем V и температура T остаются постоянными (NVT -ансамбль), а полный импульс системы p равен нулю. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета с шагом по времени $h = 1$ fs. Для проведения моделирования использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer (Universitat Duisburg, Germany).

3. Результаты и обсуждение

Обычно кристаллическая структура наночастицы такая же, как и у объемного материала. Однако в некоторых случаях малые частицы могут иметь и другое внутреннее строение. Экспериментальное определение атомной конфигурации малых металлических частиц весьма сложно, так что количество таких данных невелико [7], поэтому в качестве альтернативного метода исследования можно использовать компьютерное моделирование. Для выявления границ термической устойчивости различных изомерных модификаций малых нанокластеров серебра изучалось влияние размера и температуры на формирование той или иной кристаллической модификации. Для этого методом молекулярной динамики на основе модифицированного потенциала сильной связи ТВ-SMA [24] исследовалась группа кластеров, имеющих первоначальное строение, соответствующее идеальной ГЦК-решетке с диаметром до 2 nm. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры.

Все кластеры при температуре $T = 20$ К были проведены через обязательную процедуру термической релаксации с целью оптимизации внутреннего строения и формы. Далее моделируемые системы плавно нагревались от 20 до 800 К с помощью термостата Нозе. Температурные границы были обозначены исходя из соображений целесообразности. Нижний порог температуры, установленный в 20 К, позволяет не пропустить точку изменения структуры кластера, которая может наблюдаться до 100 К. Верхний предел в 800 К достаточен для того, чтобы расплавить моделируемые частицы, так как температура плавления для кластеров Ag значительно понижается с уменьшением размера частицы по сравнению с имеющей место в случае объемного материала ($T_m = 1235.1$ К). Для определения наиболее устойчивой кластерной структуры был взят ансамбль наночастиц одинакового размера. В ходе нагрева температура ступенчато изменялась с шагом в 20 К, а в области структурных переходов — с шагом

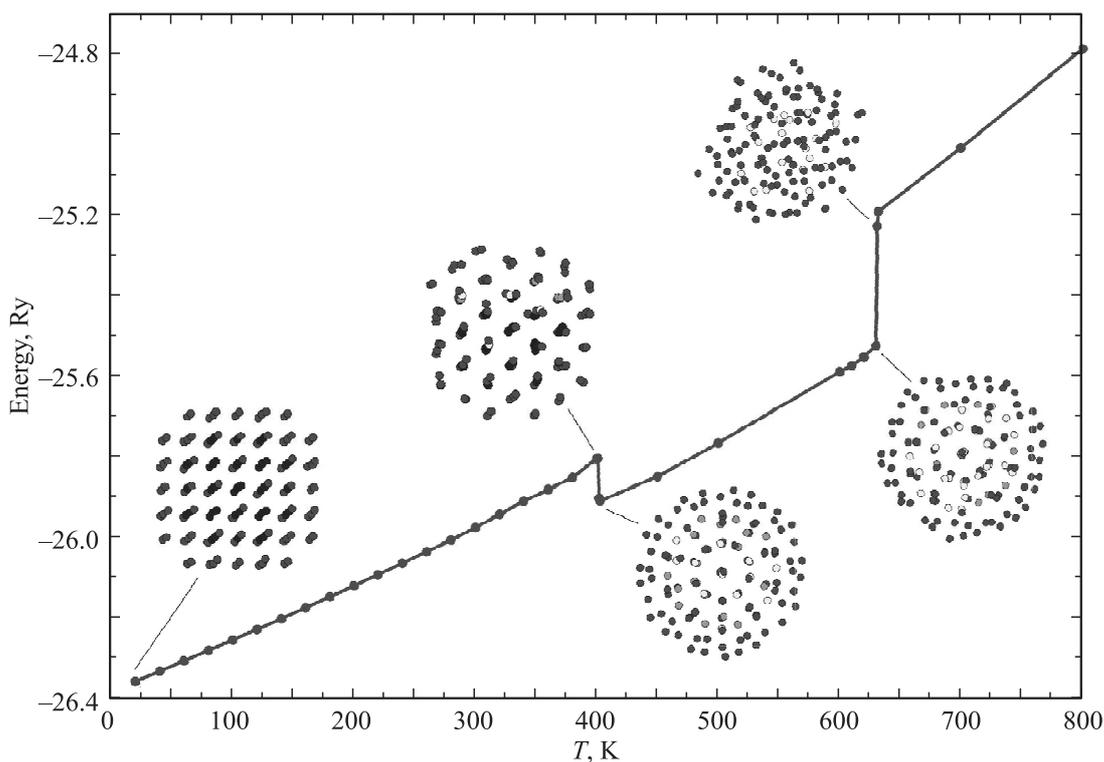


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии ГЦК-кластера Ag ($N = 135$ атомов) от абсолютной температуры T и структурные изменения наночастицы.

1 К, и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 1 ns.

Первоначально опыт по исследованию термической стабильности ГЦК-фазы был проведен для кластеров серебра, размеры которых равны „магическим“ числам ГЦК-структуры ($N = 79, 135, 201$ атом). Здесь ситуация оказалась неоднозначной. Из анализа полученных при моделировании данных хорошо видно, что при нагревании Ag_{79} и Ag_{201} наблюдалось лишь плавное увеличение их потенциальной энергии с последующим резким скачком при температуре плавления. При рассмотрении структурных изменений кластеров было определено, что начальное ГЦК-строение сохранялось вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь начиная с поверхности кластера. Таким образом, было установлено, что структурный переход для данных размеров наночастиц серебра несвойствен и в этом случае исходная ГЦК-фаза является термически стабильной.

Однако для кластера с $N = 135$ атомов ($D = 1.59$ nm) было отмечено резкое понижение потенциальной энергии, сопровождающееся сменой кристаллической структуры от ГЦК- к икосаэдрической модификации (рис. 1). При дальнейшем нагреве икосаэдрическое строение сохранялось до начала процесса плавления. Из рисунка видно, что увеличение температуры кластера от 20 до 401 К приводит лишь к некоторому изменению положения атомов в частице с сохранением ГЦК-конфигурации. Явный структурный переход происходит только при тем-

пературе порядка 402 К. Дальнейший подвод тепла к моделируемой системе приводит к плавному увеличению ее энергии и частичной деформации икосаэдрической структуры. Полное разрушение кристаллического строения кластера наблюдалось при температуре $T_m = 631$ К.

Следовательно, можно сделать вывод о том, что для нанокластера серебра размером $N = 135$ атомов формирующаяся при тепловом воздействии структура определяется не только „магическим“ ГЦК-числом, но и иными факторами, которые еще предстоит изучить. В частности, авторы [26], исследовавшие строение малых кластеров алюминия размером 25–84 атомов на основе компьютерного кода SIESTA, пришли к заключению, что на стабильность кластеров могут одновременно влиять и структурные, и электронные эффекты. Кроме того, соотношение энергий между различными кластерными конфигурациями зависит и от температуры [27].

В связи с этим можно отметить, что у схожего с серебром по строению внешней электронной оболочки натрия при размере кластера $N = 138$ атомов имеется четко выраженный максимум масс-спектра, указывающий на повышенную устойчивость таких кластеров. Нанокластеры с таким „магическим“ числом атомов обладают более высокими значениями энергии связи, потенциала ионизации и т.д., что и было положено в основу представлений об электронной структуре кластера, поскольку хорошо известно, что среди атомов наиболее устойчивыми оказываются именно те системы,

у которых определенные уровни энергии заполнены. Физические основания для использования оболочечной модели подробно рассмотрены в [28].

Экспериментально было доказано, что максимумы интенсивности масс-спектра кластеров щелочных и редкоземельных металлов возникают вследствие образования замкнутых электронных оболочек. Для кластеров, у которых наступает полное заполнение энергетических уровней, наибольшее влияние на формирование внутреннего строения оказывают именно электронные „магические“ числа. Следовательно, для таких металлических кластеров равновесное состояние может быть связано не с правильным геометрическим расположением атомов, а с заполненной электронной оболочкой [29].

На наш взгляд, „магические“ числа в малых кластерах переходных металлов, в том числе и серебра, определяются как структурными, так и электронными аспектами. На это указывает то обстоятельство, что в наночастице Ag_{135} с ростом температуры произошло сокращение поверхности, которое управляется структурными „магическими“ числами. Структурные „магические“ числа так называются из-за того, что получаются при минимизации объема с максимально возможной плотностью наночастицы с формой, близкой к сферической. Понятно, что наибольшая минимизация объема определяется формированием так называемого икосаэдра Макея, который образуется следующим образом: самый малый икосаэдр Макея состоит из 13 атомов, один из которых находится в центре кластера и окружен оболочкой из 12 остальных атомов. Поверхность такого икосаэдра состоит из 20 равносторонних треугольников. Икосаэдры Макея большего размера формируются при добавлении дальнейших оболочек, что и приводит к минимизации площади поверхности кластера и соответственно выигрышу в поверхностной энергии.

Однако в случае кластеров Ag_{79} и Ag_{201} аналогичного перехода к икосаэдрическому строению не произошло. На наш взгляд, основная причина этого состояла в том, что ближайшие к этим идеальным ГЦК-размерам „магические“ икосаэдрические числа ($N = 13, 55, 147, 309, \dots$) были слишком далеки; дальше, чем для кластера Ag_{135} . В последнем же случае очень близкое электронное „магическое“ число $N = 138$ также могло спровоцировать переход от одной структуры к другой. Дело в том, что величина энергетического барьера между ГЦК- и икосаэдрическими структурами обычно небольшая [30,31], и поэтому влияние побочных факторов, таких как структурные дефекты, температура, электронные „магические“ числа, может стать решающим.

Поскольку при моделировании рассматривались кластеры серебра с бездефектным строением, а рост температуры во всех кластерах протекал одинаково, первые два фактора можно практически исключить и сделать предварительный вывод о том, что за стабильность строения частицы Ag_{135} отвечает не только геометрическое расположение атомов, но и электронные конфигурации.

Для подтверждения высказанного предположения далее исследовались кластерные структуры наночастиц серебра с размером, несколько большим электронного „магического“ числа $N = 138$. Для этого был взят ансамбль кластеров Ag_{141} ($D = 1.6$ nm). В большинстве случаев полученные для кластера Ag_{135} закономерности по-прежнему наблюдались, но уже с рядом необычных особенностей. Анализируя изменение внутреннего строения нанокластеров Ag_{141} при нагреве, мы выделили три возможных сценария их эволюции. Так, в первом случае (примерно в 10% проведенных опытов) наблюдалась ситуация, аналогичная рассмотренному выше случаю Ag_{135} , т.е. при повышении температуры кластера до 400 К имели место примерно линейный рост потенциальной энергии частицы с сохранением ГЦК-структуры. При $T = 401$ К происходило резкое понижение потенциальной энергии кластера Ag_{141} и формировалась четко определяемая икосаэдрическая модификация. Полное разрушение такой пятичастичной структуры происходило только при $T_m = 658$ К, когда кластер переходил в жидкое состояние.

Второй, более сложный сценарий поведения представлен на рис. 2. Из него видно, что при нагреве нанокластера Ag_{141} дважды происходит резкий спад потенциальной энергии частицы с изменением ее строения. Таким образом, здесь наблюдается довольно редкий, двойной структурный переход в кластере. Подобная ситуация была зафиксирована в 50% проведенных компьютерных экспериментов.

Рассмотрим данный случай более подробно. Сравнение формирующихся структур в таком 141-атомном кластере серебра показало, что начальная идеальная ГЦК-модификация частицы сохранялась примерно до 300 К. Повышение температуры до 350 К приводило к частичному смещению атомов серебра в кластере с образованием нескольких ГПУ-плоскостей. Следует отметить, что подобная локальная перестройка атомов наблюдалась перед структурным переходом и у 135-атомной частицы. При температуре $T = 351$ К происходит резкое понижение потенциальной энергии, что свидетельствует о формировании энергетически более стабильного строения кластера. Из рис. 2 видно, что полученная структура очень похожа на двойниковую ГЦК + ГПУ-конфигурацию. Однако некоторые из атомных плоскостей кластера слегка закручиваются, что указывает на возможное появление зародыша структуры типа икосаэдра (Ih) или декаэдра (Dh). Вероятно, что в этом интервале температур тепловой энергии все еще недостаточно для формирования полного пятичастичного построения атомов в наночастице.

Отметим, что равновесные кластеры могут иметь даже множественную двойниковую структуру, заведомо неравновесную у массивных образцов. Так же как и икосаэдрическая структура, она возникает из-за тенденции к понижению поверхностной энергии частицы, но достигается это не путем полного изменения кристаллографической структуры, а путем создания неко-

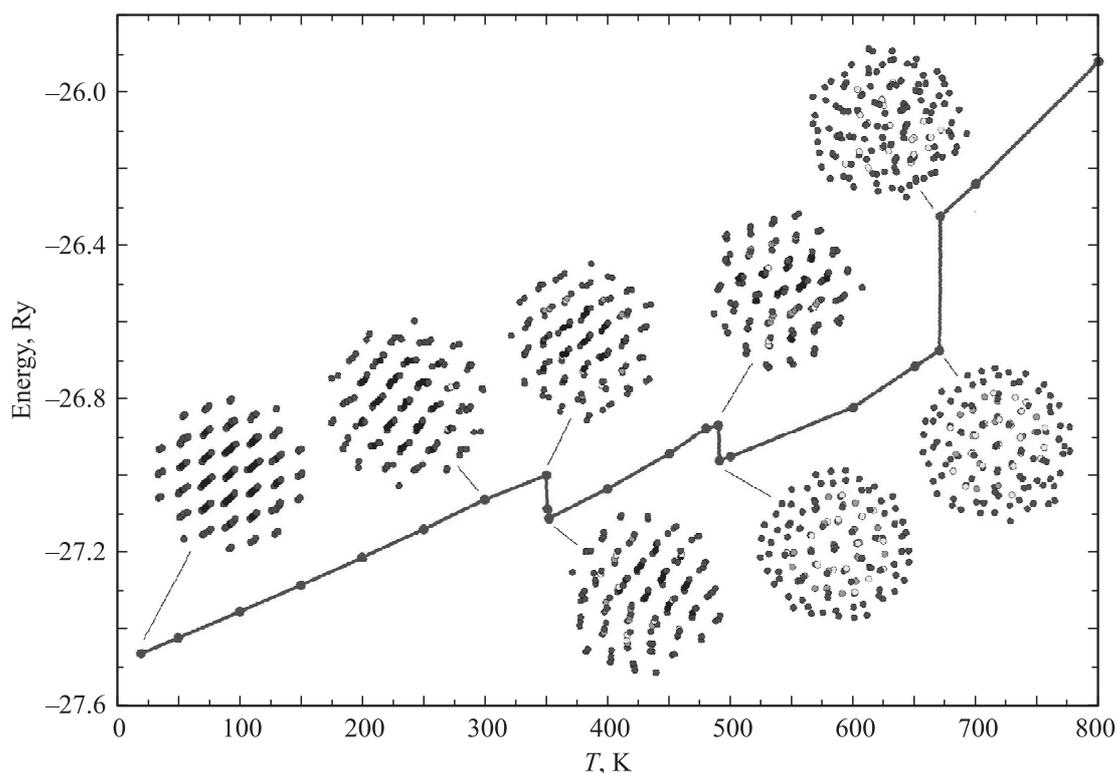


Рис. 2. Температурная зависимость потенциальной энергии ГЦК-кластера Ag ($N = 141$ атом) и структурные изменения наночастицы.

торой ее деформации. Затраты энергии на нее должны компенсироваться выигрышем в поверхностной энергии. Например, в ГЦК-решетках, как правило, наименьшей энергией обладают грани (111), но в многограннике Вульфа для таких решеток кроме граней (111) присутствуют и высокоэнергетические грани. От них можно избавиться путем следующего построения. Строится икосаэдр, состоящий из 20 эквивалентных тетраэдров, все грани у которых треугольные (111). Если эти тетраэдры не деформировать, то между ними будут щели, увеличивающие поверхностную энергию. Но если увеличить телесные углы тетраэдров, то они окажутся плотно упакованными, что понизит эту энергию. Такие множественно двойниковые структуры тоже часто наблюдаются экспериментально [31,32].

При дальнейшем нагревании Ag_{141} наблюдалось лишь небольшое изменение кластерной структуры, но при температуре $T = 491$ К происходил спонтанный переход к икосаэдрической фазе, которая сохранялась с последующим повышением температуры. На рис. 2 показано, что второй структурный переход также сопровождается резким понижением потенциальной энергии кластера, т. е. здесь происходит окончательный переход к наиболее плотно упакованной структуре с минимально возможной поверхностной энергией.

Третий тип термодинамической кривой, полученной при нагревании наночастиц Ag_{141} , представлен на рис. 3. Данный вид зависимости был отмечен в 40% проведен-

ных опытов. На начальном этапе термическая эволюция происходит аналогично второму сценарию, т. е. до температур порядка 300 К в целом сохраняется исходное ГЦК-строение. В интервале 300–350 К также происходит некоторое искажение этой структуры с вкраплением в нее ГПУ-составляющей. Однако такая структура оказывается нестабильной, и при той же температуре $T = 351$ К потенциальная энергия кластера резко понижается и кластер приобретает энергетически более выгодную форму. Однако в отличие от второго типа термической эволюции перестройка кластерной структуры не приводит к двойникованию ГЦК(ГПУ)-фаз, и формируется более устойчивое строение, имеющее декаэдрический зародыш. Таким образом, за счет более глубокого, чем в случае второго сценария, падения потенциальной энергии эта промежуточная между ГЦК- и икосаэдром структура оказывается достаточно стабильной, при этом второй структурный переход сдвигается практически к температуре плавления кластера. В этой области предплавления кластер находится в очень нестабильном состоянии, и его потенциальная энергия претерпевает резкие колебания. Анализируя изменение внутреннего строения Ag_{141} в данной области, мы подтвердили наличие ожидаемого перехода к икосаэдрической модификации.

Попробуем определить, почему в ходе термической эволюции кластер Ag_{141} обладал намного более сложным поведением, чем Ag_{135} . Электронное „магическое“

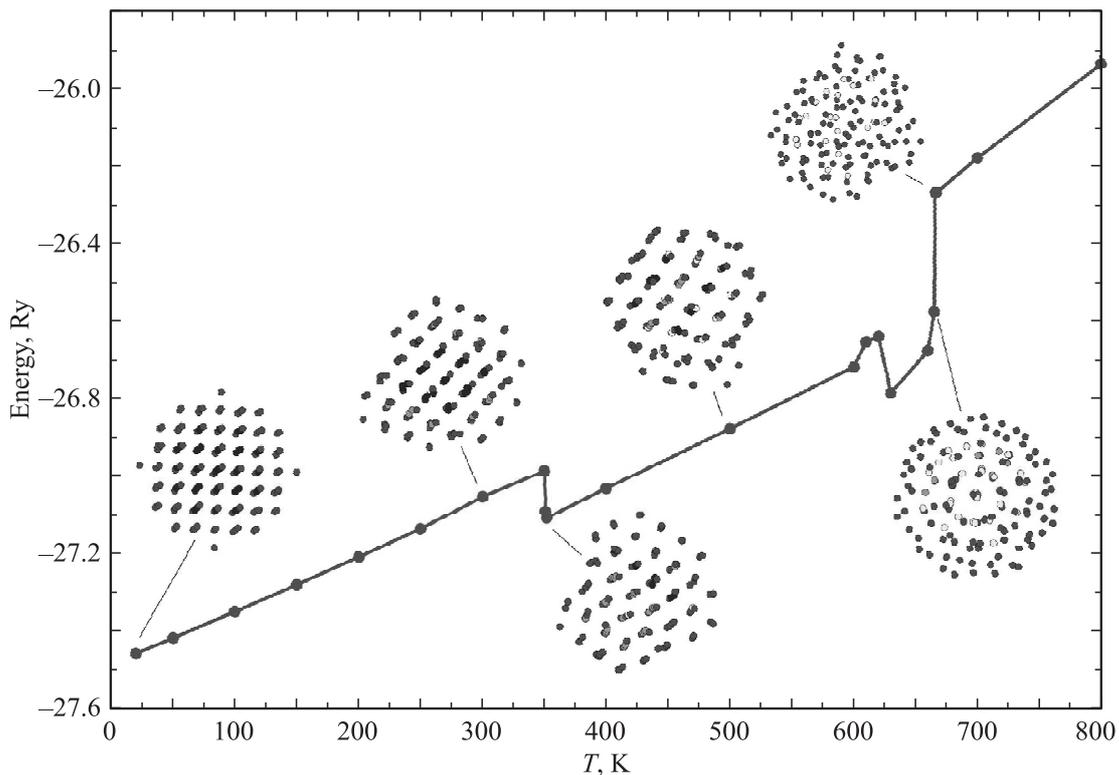


Рис. 3. Температурная зависимость потенциальной энергии кластера Ag ($N = 141$ атом) в ходе третьего варианта эволюции (см. текст).

число $N = 138$ атомов находится строго между размерами этих кластеров и, следовательно, должно оказывать равное воздействие на оба кластера. Остается оценить возможную роль структурных „магических“ чисел. Ближайшее такое число ($N = 147$ атомов) отвечает идеальному икосаэдру и по смыслу должно только способствовать развитию соответствующего строения в кластере Ag_{141} сразу (без наличия промежуточной атомной перестройки при $T = 351$ К). Следующее „магическое“ число при $N = 153$ атома дает идеальное ГПУ-построение атомов в кластере. Возможно, этот фактор оказывает какое-то влияние, и для кластера Ag_{141} оно оказывается большим, чем для кластера Ag_{135} .

На наш взгляд, основной причиной такого сложного поведения кластера Ag_{141} является роль „магического“ числа искаженного октаэдра, реализующегося при $N = 140$ атомов. Обычно такую структуру не относят к одной из основных встречающихся в кластерах, так как она обладает более высокой энергией, чем декаэдрическая или икосаэдрическая структуры, но искажение октаэдра вдоль какой-либо из атомных плоскостей позволяет сократить энергетический разрыв между структурами. На примере кластера Ag_{141} хорошо видно, что именно искажение первичной ГЦК-структуры, а не переход ее в икосаэдр, позволяет добиться выигрыша в энергии на первом этапе кластерной перестройки и только дальнейший подвод тепла, ослабляющий взаи-

модействие между атомами, дает возможность перехода к энергетически наиболее выгодной структуре — икосаэдру.

Отметим, что подобное сложное поведение при размере металлического кластера 141 атом не является характерным только для серебра. Так, кластеры алюминия данного размера при нагревании также демонстрировали различные сценарии поведения. В 60% случаев при температуре $T = 134$ К происходило формирование икосаэдрической структуры кластера, довольно устойчиво сохраняющейся до температуры плавления. В 40% случаев энергия кластера увеличивалась, но первоначальная ГЦК-структура, несмотря на некоторое нарушение порядка укладки атомных слоев с образованием икосаэдрических фрагментов, сохранялась вплоть до температуры $T = 370$ К, и только дальнейшее нагревание приводило к формированию икосаэдрической структуры [30]. Таким образом, замеченные нами при изучении кластера Ag_{141} закономерности могут иметь большее значение и, возможно, характерные для целого ряда ГЦК-металлов, по крайней мере с достаточно слабым взаимодействием между атомами (Al, Au, Ag, Pb).

На следующем этапе моделирования изучалось структурообразование кластеров Ag, состоящих из 177 атомов (диаметр $D = 1.8$ nm). Типичная кривая термического цикла приведена на рис. 4. Из рисунка видно, что для кластеров серебра данного размера структурный

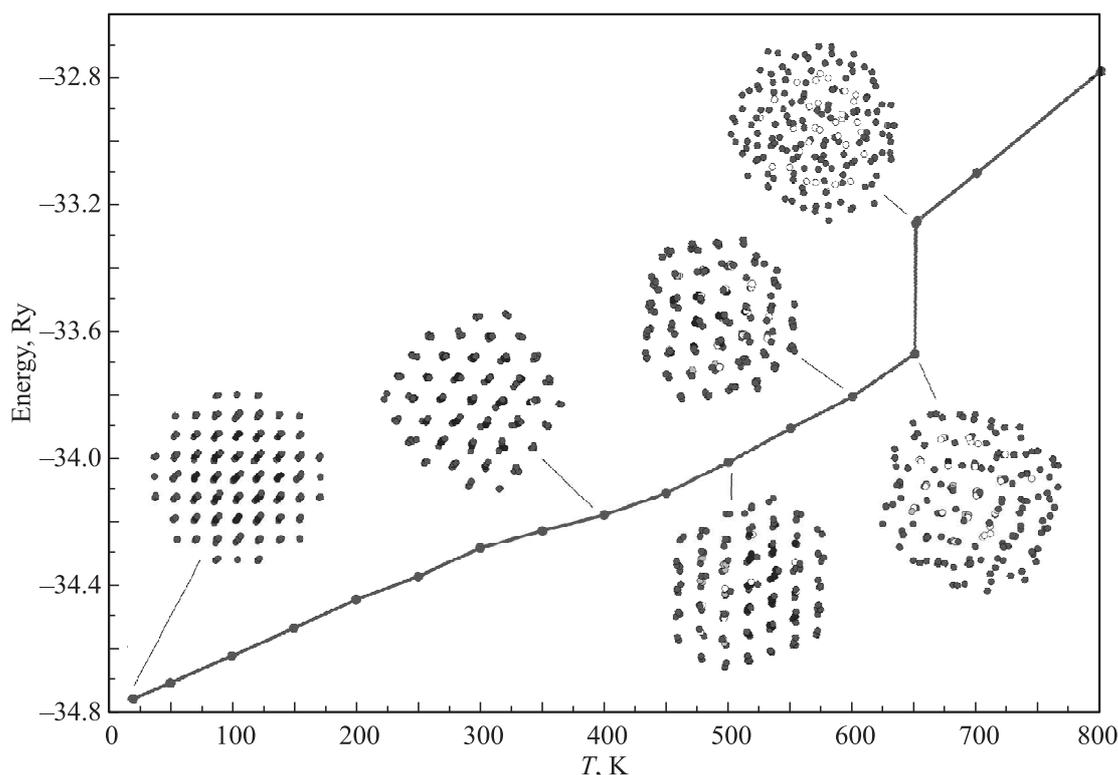


Рис. 4. Температурная зависимость потенциальной энергии ГЦК-кластера Ag ($N = 177$ атомов) и структурные изменения наночастицы.

переход с резким понижением потенциальной энергии не характерен. С ростом температуры от 20 до ~ 400 K моделируемая система сохраняет первоначально идеальное ГЦК-строение. При дальнейшем нагреве кластера его кристаллическая решетка слегка деформируется, и появляются атомы с ГПУ-локализацией. Вблизи фазового перехода кристаллическое тело–жидкость наблюдается классическое поверхностное плавление кластера, а полное расплавление рассматриваемой наночастицы происходит при температуре $T_m = 651$ K.

Такое поведение кластеров Ag_{177} при нагреве прослеживалось в 60% опытов, в остальных 40% компьютерных экспериментов наблюдались лишь слабые колебания потенциальной энергии вблизи точки плавления, что все же приводило к перестройке кластерной структуры. Анализируя изменение расположения атомов нанокластера Ag_{177} в этой области, мы показали наличие структурного перехода от ГЦК-фазы к декаэдрической модификации. Отметим, что размер $N = 177$ атомов лежит достаточно далеко от различных структурных и электронных „магических“ чисел. На наш взгляд, именно это обстоятельство определяет вид термической эволюции кластера Ag_{177} . В большинстве случаев его исходное ГЦК-строение в той или иной мере сохранялось практически до температуры плавления аналогично кластерам Ag_{79} и Ag_{201} . Но у кластеров данных размеров ГЦК-структура была стабильной вплоть до ее разрушения в результате плавления, и основную роль в этом

сыграла стабилизация строения благодаря ГЦК-структурному „магическому“ числу. Если же размер кластера такому числу не соответствует ($N = 177$ атомов), то стабилизация структуры будет неполной. Ослабление связей между атомами, наблюдаемое вблизи температуры плавления, позволяет проявиться и другому типу атомного строения с наличием пятичастичной симметрии, что для этого размера наночастиц серебра подтверждается экспериментально [8].

В качестве последнего характерного примера рассмотрим конфигурационные изменения кластеров Ag размером 89 атомов, что соответствует ГПУ-структурному „магическому“ числу. Из анализа данных проведенного моделирования видно, что при нагреве потенциальная энергия кластера Ag_{89} резко понижается уже при $T = 73$ K и наночастица пытается осуществить переход из ГЦК-фазы к смеси ГЦК- и ГПУ-структур. Данное смешанное строение наблюдалось далее вплоть до температуры плавления. Иногда в ней формировался зародыш икосаэдрической структуры, который так и не развивался в полноценную фазу.

Таким образом, в ходе проведенного компьютерного эксперимента методом МД были изучены процессы нагрева ГЦК-кластеров серебра размером до 2 nm. Сравнение полученных кластерных структур показало, что в общем случае в их перестройке несомненную роль играют „магические“ числа различного типа. Кроме того, появление конфигурационного перехода может

быть связано с разницей в энергии упругой деформации кластера и его поверхностной энергии, которые зависят от числа атомов, составляющих наночастицу.

4. Заключение

В ходе изучения нанокластеров еще в конце XX века показался необычным тот факт, что их свойства сильно отличаются от свойств объемных соединений того же состава. Это было неудивительно для самых мелких кластеров, электронная и атомная структура которых кардинально отличалась от структуры вещества в объемном состоянии. Однако даже достаточно крупные кластеры, имеющие внутреннее строение, подобное объемному веществу, могли иметь отличные от характерных от него свойства. Другим неожиданным фактом стало обнаружение того, что далеко не все кластеры одинаково устойчивы и важной отличительной особенностью наносистем является проявление в них эффектов размерного квантования.

Большую роль в этом играют структурные „магические“ числа, отвечающие за сокращение объема (поверхности) наночастицы, а тенденция к понижению поверхностной энергии малой частицы может быть реализована при изменении ее кристаллической структуры по сравнению со структурой массивных образцов. В ходе проведенных исследований также стало понятно, что структурные „магические“ числа не имеют никакого отношения к электронной структуре составляющих наночастицу атомов. Однако иногда фактором, определяющим энергетический минимум малой наночастицы, является взаимодействие ее валентных электронов. Конфигурации атомных кластеров, в которых такие электроны образуют заполненные оболочки, особенно устойчивы и порождают электронные „магические“ числа, которые тоже могут оказывать воздействие на формирование внутреннего строения металлических наночастиц.

Когда частица металла уменьшается в размерах до нескольких сотен атомов, плотность состояний в ее зоне проводимости радикально меняется. Непрерывная плотность состояний объемного тела заменяется набором дискретных уровней, интервалы между которыми могут быть больше, чем тепловая энергия $k_B T$, что приводит к образованию щели. Кластеры разных размеров и внутреннего строения имеют различную электронную структуру и соответственно различные расстояния между уровнями, что может быть использовано при проектировании наноматериалов [33] и создании различных технических устройств. Например, индуцированные светом переходы между энергетическими уровнями определяют цвет материала [6]. Также от размера и строения кластера зависит его способность взаимодействовать с другими веществами.

Ранее считалось, что при малых размерах металлических кластеров они в большинстве случаев должны

обладать строением с наличием пятичастичной симметрии, так как именно такие структуры дают выигрыш в поверхностной энергии. Следовательно, основной задачей было нахождение размерной границы, при которой металлический кластер изменяет свое строение с икосаэдрического на структуру, соответствующую строению объемного материала [34]. Однако, как было показано в ходе данного исследования, такое представление является слишком упрощенным и по крайней мере для целого ряда металлов необходимо более подробно изучать вопросы термической стабильности кластерного строения с учетом влияния различного рода „магических“ чисел.

Список литературы

- [1] J.P. Wilcoxon, B.L. Abrams. Chem. Soc. Rev. **35**, 1162 (2006).
- [2] B.R. Cuenya. Thin Solid Films **518**, 3127 (2010).
- [3] M. Rycenga, C.M. Cobley, J. Zeng, W. Li, Ch.H. Moran, Q. Zhang, D. Qin, Y. Xia. Chem. Rev. **111**, 3669 (2011).
- [4] Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю.А. Чаплыгина. Техносфера, М. (2005). 448 с.
- [5] Y. Lu, G.L. Liu, L.P. Lee. Nano Lett. **5**, 5 (2005).
- [6] B.J. Wiley, Y. Chen, J.M. McLellan, Y. Xiong, Z. Li, D. Ginger, Y. Xia. Nano Lett. **7**, 1032 (2007).
- [7] Ч. Пул, Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. Техносфера, М. (2006). 336 с.
- [8] F. Baletto, R. Ferrando. Rev. Mod. Phys. **77**, 371 (2005).
- [9] С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер. ЖЭТФ **134**, 831 (2008).
- [10] С.П. Бардаханов, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, А.И. Корчагин, В.И. Лысенко, А.В. Номоев. ФТТ **53**, 797 (2011).
- [11] S.L. Gafner, J.J. Gafner, S.P. Bardakhanov, V.I. Lysenko. J. Comput. Theor. Nanosci. **9**, 102 (2012).
- [12] И.В. Суздальев. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. КомКнига, М. (2006). 592 с.
- [13] A. Panáček, L. Kvítek, R. Prucek, M. Kolář, R. Večeřová, N. Pizúrová, V.K. Sharma, T. Nevěčná, R. Zbořil. J. Phys. Chem. B **110**, 16 248 (2006).
- [14] H. Tamaru, H. Kuwata, H.T. Miyazaki, K. Miyano. Appl. Phys. Lett. **80**, 1826 (2002).
- [15] H. Häkkinen, M. Moseler, U. Landman. Phys. Rev. Lett. **89**, 033 401 (2002).
- [16] E.M. Vernández, J.M. Soler, I.L. Garzón, L.C. Balbás. Phys. Rev. B **70**, 165 403 (2004).
- [17] B.J. Alder, T.E. Wainwright. J. Chem. Phys. **27**, 1208 (1957).
- [18] Tao Pang. An introduction to computational physics. University Press, Cambridge (2006). 385 p.
- [19] К. Биндер. Методы Монте-Карло в статистической физике / Пер. с англ. под ред. В.Н. Новикова. Мир, М. (1982). 399 с.
- [20] B.J. Berne, D. Thirumalai. Ann. Rev. Phys. Chem. **37**, 401 (1986).
- [21] D.K. Remler, P.A. Madden. Mol. Phys. **70**, 921 (1990).
- [22] M.E. Tuckerman, M. Parrinello. J. Chem. Phys. **101**, 1302 (1994).
- [23] J.A. McCammon. Rep. Prog. Phys. **47**, 1 (1984).
- [24] F. Cleri, V. Rosato. Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
- [25] S. Nose. J. Phys. Chem. **81**, 511 (1984).

- [26] A.K. Starace, C.M. Neal, B. Cao, M.F. Jarrold, A. Aguado, J.M. Lopez. *J. Chem. Phys.* **129**, 144 702 (2008).
- [27] D. Schebarchov, S.C. Hendy. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 116 101 (2005).
- [28] S.H. Yang, C.L. Pettiette, J. Conceicao, O. Cheshnovsky, R.E. Smalley. *Chem. Phys. Lett.* **139**, 233 (1987).
- [29] W. Demtroder. *Molekulphysik: theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenburg, Heidelberg (2000). 349 p.
- [30] Ю.Я. Гафнер, В.С. Байдышев, С.Л. Гафнер. *ФТТ* **57**, 176 (2015).
- [31] Ю.Я. Гафнер, Ж.В. Головенько, С.Л. Гафнер. *ЖЭТФ* **143**, 288 (2013).
- [32] J.L. Gardea-Torresdey, E. Gomez, J.R. Peralta-Videa, J.G. Parsons, H. Troiani, M. Jose-Yacamán. *Langmuir* **19** 1357 (2003).
- [33] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz. *J. Phys. Chem. B* **107**, 668 (2003).
- [34] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Motett. *J. Chem. Phys.* **116**, 3856 (2002).