

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 538.911

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.008

СТАБИЛЬНОСТЬ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

Юрий Яковлевич Гафнер^{1†}, Дарья Антоновна Рыжкова², Светлана Леонидовна Гафнер³,
Арина Александровна Череповская⁴

^{1, 2, 3, 4} Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, пр. Ленина, 90, 655017, Абакан, Россия

¹ ygafner@khsu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-3057-043X>

² bashkova.daria@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1986-5165>

³ sgafner@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8181-2497>

⁴ arina.cherepovskaya@mail.ru

Аннотация. К настоящему времени уже стало понятно, что именно форма и внутренняя симметрия наночастиц может значительно влиять на величину рассеяния и поглощения световой волны, так как без образования сильного диполя данные эффекты в наночастицах будут несущественными. Поэтому основной задачей проведенного исследования являлось нахождение размерной границы, при которой нанокластеры серебра, обладающие различной начальной морфологией, самопроизвольно изменяют свое строение на ГЦК структуру, характерную для объемного материала. Для оценки полученных результатов методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи TB-SMA было произведено исследование границ устойчивости структурных модификаций нанокластеров серебра диаметром 2,0-10,0 нм с целью определения размерной границы возможного термически индуцированного структурного перехода от исходной аморфной морфологии к ГЦК фазе. Полученные данные сравнивались с результатами исследований для наночастиц Ag размерами до 2,0 нм с начальным ГЦК и аморфным строением. Было показано, что размерной границе, при которой нанокластеры изменяли начальное аморфное строение на ГЦК структуру свойственную объемному серебру, соответствует диаметр частиц около 8,0-10,0 нм, выше которого в обычных условиях физических методик синтеза уже не удастся получить пятичастичное внутреннее строение.

Ключевые слова: нанокластеры, серебро, структура, ГЦК, икосаэдр, аморфное строение, полиморфные переходы, компьютерное моделирование, молекулярная динамика, сильная связь.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Министерства образования и науки Республики Хакасия (Соглашение №92 от 13.12.2022).

Для цитирования: Гафнер Ю.Я., Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Череповская А.А. Стабильность внутреннего строения наночастиц серебра // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2023. Т. 20, № 2. С. 209–219. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.008.

Original article

STABILITY OF THE INTERNAL STRUCTURE OF SILVER NANOPARTICLES

Yuri Ya. Gafner^{1†}, Daria A. Ryzhkova², Svetlana L. Gafner³, Arina A. Cherepovskaya⁴

^{1, 2, 3, 4} N.F. Katanov Khakas State University, ave. Lenin, 90, 655017, Abakan, Russia

¹ ygafner@khsu.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-3057-043X>

² bashkova.daria@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1986-5165>

³ sgafner@rambler.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8181-2497>

⁴ arina.cherepovskaya@mail.ru

Abstract. By now, it has become clear that it is the shape and internal symmetry of nanoparticles that can significantly affect the amount of scattering and absorption of a light wave. Without the formation of a strong dipole, these effects in nanoparticles will be insignificant. Therefore, the main task of the study was to find the size limit at which silver nanoclusters with different initial morphology spontaneously change their structure to the fcc structure

characteristic of a bulk material. To evaluate the results obtained by the molecular dynamics method using the TB-SMA strong binding potential, a study was made of the stability limits of structural modifications of silver nanoclusters with a diameter of 2.0-10.0 nm in order to determine the size limit of a possible thermally induced structural transition from the initial amorphous morphology to fcc phase. The data obtained were compared with the results of studies for Ag nanoparticles up to 2.0 nm in size with initial fcc and amorphous structure. It was shown that the size limit at which nanoclusters changed the initial amorphous structure to the fcc structure characteristic of bulk silver corresponds to a particle diameter of about 8.0-10.0 nm, above which, under normal conditions of physical synthesis methods, it is no longer possible to obtain a five-particle internal structure.

Keywords: nanoclusters, silver, structure, FCC, icosahedra, amorphous structure, polymorphic transitions, computer simulation, molecular dynamics, tight binding.

Acknowledgements: The study was supported by a grant from the Ministry of Education and Science of the Republic of Khakassia (Agreement No. 92 dated 12.13.2022).

For citation: Gafner, Yu. Ya., Ryzhkova, D. A., Gafner, S. L. & Cherepovskaya, A. A. (2023). Stability of the internal structure of silver nanoparticles. *Fundamental'nye problemy sovremennoy materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 20(2), 209–219. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2023.02.008.

Введение

Исторически первые подходы к описанию взаимодействия света и наноструктур были найдены еще в начале 20 века. В настоящее время наиболее популярной является теория, опубликованная Густавом Ми в 1908 году. Именно он был первым, кто строго объяснил цвета металлических коллоидов, используя уравнения Максвелла. Вкратце, эта теория описывает, что интенсивность рассеянного света падающего излучения зависит от размера частиц. Теории рассеяния света легко применимы к сферическим и невзаимодействующим частицам, тогда как новые модели были разработаны для других типов более сложных структур [1]. Когда размер частиц составляет 1/10 длины волны падающего света (т.е. частицы размером менее 63 нм для длины волны лазера 633 нм), рассеянный свет несет ту же энергию (упругую дисперсию), что и падающий свет, и не зависит от угла (рассеяние Рэлея). Однако, когда размер частиц больше 63 нм, тогда дисперсия Рэлея больше не действует и ее заменяет теория анизотропной дисперсии Ми, в которой энергия рассеянного света отличается от энергии падающего света (неупругая дисперсия) и равно зависит от угла падения. Данные, касающиеся диспергирующей среды (например, показателя преломления и вязкости) и диспергированных наночастиц (например, показателя преломления и поглощения), когда речь идет о наночастицах ≤ 63 нм, модель Рэлея не требует. Напротив, для частиц > 63 нм эта информация важна для получения правильного результата [1].

Исследуемые нами относительно малые ($D < 10$ нм) наночастицы серебра (AgНЧ) при-

обретают все большую популярность в различных приложениях, таких как электроника, фотоника и медицина [1-8]. Нанокolloиды серебра также обычно используются в качестве усиливающей подложки в поверхностно-усиленном комбинационном рассеянии света (SERS) [2]. Металлические наночастицы, как известно, излучают характерные цвета в видимой области электромагнитного спектра из-за явления поверхностного плазмонного резонанса, при этом цвет раствора коллоидных наночастиц в основном зависит от размера и формы наночастиц [2]. Так спектр поглощения в УФ-видимой области обычно регистрируется в диапазоне 210-1100 нм для AgНЧ различной морфологии. Сферические наночастицы Ag продемонстрировали пик острого плазмонного резонанса при ≈ 400 нм в УФ-видимом спектре поглощения. Однако для AgНЧ в виде нанопластинок фиксировался максимум поглощения уже при ≈ 560 нм [2].

Используя спектр поглощения УФ-видимой области, можно сопоставить физические и химические свойства наночастиц. Оптические свойства AgНЧ имеют тенденцию изменяться, когда частицы собираются, а проводящие электроны, расположенные ближе к поверхности каждой частицы, перемещаются и распределяются между соседними частицами. Это вызывает изменение поверхностного плазмонного резонанса, которое можно наблюдать по спектру поглощения.

Традиционными материалами для плазмонных приложений являются Ag, Au и Cu, хотя используются также Li и Al. Однако на массивах наночастиц Cu усиление сигнала в целом оказалось значительно ниже, что может быть

связано с быстрым окислением нанокластеров меди. Имеются сообщения, что окисление Cu до CuO или Cu₂O приводит к деградации плазмонных свойств [8], по всей видимости, похожие проблемы имеются и у наночастиц Al. Поскольку в последнее время на основе химических методов удалось добиться устойчивого синтеза широкого спектра наноструктур только для Au и Ag, то именно эти химические элементы и являются наиболее перспективными для использования в плазмонике материалами.

Так как различное внутреннее строение металлической наночастицы означает разные физико-химические свойства, то с точки зрения использования нанокластеров серебра в плазмонных приложениях представляется очень важным определение границ размерной стабильности начальной структуры наночастиц. Для этого в работе будут рассмотрены возможные конфигурационные изменения AgНЧ в процессе нагрева до температуры плавления и предпринята попытка обозначить размерные границы кластеров, в которых может происходить политипный переход.

Методика моделирования

Подробную информацию о структуре отдельной наночастицы можно получить с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ). Данная методика дает прекрасные результаты при анализе внутреннего строения достаточно больших наночастиц, имея ограничения при рассмотрении морфологии малых нанокластеров. Так в [9] было произведено исследование частиц Cu₃Au (D = 2,0–20,0 нм) электронным микроскопом высокого разрешения, и был сделан вывод о том, что морфология наночастиц существенно изменялась под действием электронного пучка микроскопа. На первом этапе частицы наносплава Cu₃Au не имели четко определяемой внешней формы, варьируемой от сферической к эллиптической. После облучения частиц потоком электронов в течение 2 минут их форма начала меняться и примерно через 15 минут частицы сформировали новый внешний вид. То есть, в результате облучения частицы переходили в состояние жидких капель, которые затем кристаллизировались. Полученные в ходе кристаллизации из расплава форма и строение (ГЦК) частицы уже не менялись. Из этих опытов стало понятно, что металлические наночастицы малого размера будут претерпевать са-

мые драматические изменения своей внутренней структуры и формы при воздействии на них электронного потока.

Таким образом, имеющиеся в настоящее время экспериментальные методики не могут дать нам адекватную картину строения малых кластеров, особенно при условии термического воздействия на них, в лучшем случае нам будет доступно лишь изображение конечной стадии эволюции наночастиц. Поэтому, на наш взгляд, для подробного изучения структуры и процессов диффузионного перемещения атомов серебра под действием тепловой энергии экспериментальные результаты необходимо дополнить данными компьютерного моделирования.

Наиболее подходящей методикой исследования поставленной задачи может стать молекулярно-динамический подход (МД), в основе которого лежит расчет классических (ньютоновских) траекторий движения объекта в фазовом пространстве координат и импульсов его атомов. 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.

Для моделирования процессов термического воздействия на Ag наночастицы методом молекулярной динамики была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, University Duisburg Germany. Силы межатомного взаимодействия вычислялись с использованием модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA с радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно [10]. Данный потенциал основан на предположении, что большая группа свойств переходных металлов может быть полностью определена из плотности состояний внешних *d*-электронов. Именно такой метод, в котором ион-ионное взаимодействие описано с учетом зонного характера связи и короткодействующего парного потенциала отталкивания, на наш взгляд, способен достаточно правильно описать некоторые характерные особенности малых металлических наносистем. Поэтому моделирование наночастиц серебра было проведено с использованием именно такого потенциала межатомного взаимодействия.

Компьютерный анализ протекающих процессов проводился в каноническом NVT ансамбле. Температура определялась посредст-

вом средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени $h = 1$ фс. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также зависимости потенциальной энергии от температуры. 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 1 К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 1,0 нс.

Результаты и обсуждение

Наночастицы металлов с гранецентрированной кубической решеткой изучались во многих работах, как теоретического, так и экспериментального характера. В ходе проведенных исследований было найдено многообразие возможных геометрических форм, среди которых наиболее часто встречаются усеченный октаэдр, икосаэдр и декаэдр. Сконцентрируемся на анализе полученных данных только для одного металла, а именно серебра.

Одной из наиболее важных характеристик НЧ является их высокое отношение поверхности к объему. Типично, что для объемных материалов количество атомов находящихся на поверхности, незначительно. Обратная тенденция наблюдается с частицами нанометрового размера. Например, куб линейного размера 1 см содержит около 0.00006 % атомов на поверхности, а куб размером 10 нм имеет примерно 60 % атомов на поверхности. Следовательно, многие физические свойства AgНЧ связаны именно с их пространственной протяженностью. Наличие большого процента поверхностных атомов вместе с влиянием размера и формы приводят к тому, что НЧ демонстрируют поведение, заметно отличающееся от поведения в объеме.

В наших более ранних работах по данной тематике [6, 11] проводился анализ термической стабильности ряда размеров малых нанокластеров серебра диаметром до 2,0 нм при условии начальной ГЦК фазы. Результаты компьютерного эксперимента показали формирование у Ag нанокластеров подобия сферической формы, часто обладающей икосаэдрическим или декаэдрическим строением. Причина, на наш взгляд, состояла именно в огромном проценте поверхностных атомов, которые за

счет уменьшения координационного числа являются термически очень подвижными. Поэтому уже при комнатной температуре происходит явно выраженная диффузионная перестройка наночастиц с целью уменьшения поверхностной энергии. Данный результат мы считаем достаточно важным, так как симметрия частиц в явном виде влияет на величину рассеяния и поглощения световой волны.

В объемном состоянии серебро имеет гранецентрированную кубическую решетку, но конкуренция между объемной 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 энергии связи, рассчитанных у разных структур. Так, различие по этому параметру в случае близких по свойствам к серебру наночастиц золота при $N = 55$ атомов составило 9,4 мэВ/атом между аморфной и икосаэдрической (Ih) структурами, при $N = 75$ атомов декаэдрическая (Dh) модификация оказалась стабильнее аморфной всего на 5,7 мэВ/атом [12]. Именно поэтому у малых наночастиц металлов, в том числе и у серебра, возможно наличие самого различного внутреннего строения.

Ранее считалось, что при малых размерах металлических кластеров они, в большинстве случаев, должны обладать структурой с наличием пятичастичной симметрии, так как именно такая морфология дает 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. Однако, как было найдено нами в [6, 11], такое представление является слишком упрощенным и, по крайней мере, для наночастиц серебра необходимо более подробно изучать вопросы термической стабильности кластерного строения.

Анализ полученных результатов показал, что при размере Ag наночастиц более 200 атомов спонтанной перестройки кластерной структуры не происходит, т.е. начальное ГЦК строение таких кластеров оказывается термически устойчивым вплоть до температуры плавления. Однако для Ag наночастиц меньшего размера ситуация оказывается намного более сложной и наблюдались многочисленные случаи термиче-

ски индуцированного изменения кластерной структуры, часто происходящие по разным сценариям, по всей видимости, с учетом влияния различного рода геометрических и электронных «магических» чисел.

В связи с представленными выше результатами возникают два важных вопроса: являются ли обнаруженные структурные переходы специфическим, т.е. присущим только кластерам Ag; являются ли полученные результаты артефактами, обусловленными использованием конкретного потенциала – потенциала сильной связи TB-SMA или особенностями конкретной компьютерной программы.

Для ответа на первый из указанных вопросов нами было проведено моделирование малых кластеров некоторых других ГЦК металлов (Ni, Cu, Au) [13-15]. В случае никеля структурные переходы также наблюдались только для частиц содержащих менее 200 атомов. Так для кластера Ni₂₀₁ (D = 1,586 нм) с ростом температуры фиксировалось обычное плавное увеличение потенциальной энергии, при этом ГЦК структура сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с поверхности кластера.

У малых кластеров меди также происходил политипный переход из ГЦК фазы в икосаэдрическую модификацию, но при более низких температурах, по сравнению с кластерами никеля аналогичных размеров. При N = 201 было замечено очень сильное смещение температуры перестройки кластерной структуры практически к температуре плавления. Анализируя изменение внутреннего строения нанокластера Cu₂₀₁ при нагревании, было установлено, что при увеличении температуры до 750 К моделируемая система сохраняла первоначальную идеальную ГЦК структуру. Но при T = 752 К осуществлялся спонтанный переход к икосаэдрической фазе, которая сохраняется с последующим повышением температуры. Полное разрушение структурной конфигурации в нанокластере Cu₂₀₁ происходило только при T = 791 К, т.е. в результате перехода в жидкое состояние.

В случае наночастиц золота ситуация оказалась более сложной из-за особенностей его межатомного взаимодействия. Например, для кластера Au₂₀₁ (D = 1,6 нм) вблизи точки плавления наблюдались значительные скачки потенциальной энергии, которые соответствовали переходу кластера из состояния с плотной упа-

ковкой (ГЦК) в состояние с икосаэдрическим строением.

Очевидно, что существует некий критический размер, выше которого пентагональные модификации становятся менее стабильными, чем ГЦК или ГПУ конфигурации. Максимальную величину кластера, в котором возможны замеченные нами структурные переходы, можно связать с количеством поверхностных атомов. Поэтому для кластеров с небольшим числом атомов в целом наиболее устойчивой может считаться структура икосаэдра, обладающая минимальной поверхностной энергией, что и позволяет объяснить структурные переходы ГЦК – икосаэдр для наночастиц диаметром менее 1,6 нм.

Для ответа на второй вопрос проводились независимые молекулярно-динамические исследования структурных превращений в лэннард-джонсовских кластерах с использованием другой компьютерной программы [13]. В конечном итоге, на основании всех проведенных нами ранее опытов методами компьютерного моделирования, был сделан вывод о том, что размер металлического кластера в 200-250 атомов (D = 2,0 нм), по всей видимости, является тем естественным пределом, выше которого исходная ГЦК фаза является термически стабильной, при полном отсутствии появления пятичастичных модификаций строения (Ih и Dh).

Таким образом, мы получаем явное противоречие между классической теорией кристаллического строения, запрещающей пятичастичную симметрию в объемных телах, данными МД моделирования не подтверждающими наличие такого строения в наночастицах диаметром D > 2,0 нм и проведенными реальными экспериментами [16] в которых наблюдались Ag наночастицы икосаэдрического строения большего размера, по крайней мере до 7,0 нм включительно.

Попробуем разрешить данное противоречие. Первое, что хочется здесь отметить: и кристаллография и МД опыты имеют дело с объектами, обладавшими идеальным начальным ГЦК строением. Действительно, если относительно большой кластер, или объемное тело, первично уже обладали такой кристаллической структурой, то перевести ее в икосаэдрическую или декаэдрическую политипную модификацию путем отжига видимо просто невозможно. Однако совсем другая ситуация складывается в случае термического воздействия на наночастицу находящуюся в аморфном состоянии. Нами был

проведен целый цикл сравнительных МД экспериментов для малых Ag нанокластеров с начальным ГЦК и аморфным строением [17-19] и полученные результаты убедительно свидетельствуют о различной эволюционной траектории внутренней структуры Ag нанокластеров.

Для того, что бы проанализировать все возможные предельные случаи формирования строения малых AgНЧ с диаметром $D < 2,0$ нм были рассмотрены размеры кластеров соответствующих геометрическим магическим числам ГЦК, ГПУ, Ih и Dh строения. На первый взгляд могло показаться, что «магические» ГЦК структурные числа должны были полностью стабилизировать данный вид внутреннего строения, но ситуация оказалась не такой однозначной. Так закономерности, выявленные для нанокластеров серебра с размерами $N = 79, 135, 201$ атомов, но начальным аморфным строением, говорят о том, что термическая стабильность аморфной фазы для данных частиц определяется в большей степени рядом иных факторов, нежели соответствие «магическим» числам ГЦК структуры. Из анализа данных проведенного нами МД моделирования видно, что аморфные наночастицы Ag₇₉ в большинстве случаев (≈ 70 %) полностью сохраняют исходную конфигурацию только на начальном этапе нагрева ($\approx 200-250$ К). Но уже при комнатной температуре начинается слабая перестройка внутреннего строения кластеров Ag₇₉ которая становится более активной при температурах порядка 400-450 К. Несмотря на то, что величина возникающего локального минимума энергии очень мала, не более 0,2-0,3 % от значения потенциальной энергии всего кластера при данном значении температуры, все же этого оказывается достаточным для формирования явно выраженного зародыша пятичастичного строения, который сохранялся вплоть до перехода в жидкое состояние. Понятно, что из-за наличия у кластера начального расположения атомов, соответствующего аморфной фазе и слабой перестройки структуры в ходе проведенного нагрева, область такого перехода могла быть определена нами весьма условно, в основном по «мгновенным снимкам». Тем не менее, можно считать, что базовым вариантом термической эволюции наночастицы Ag₇₉ данного типа является почти полное сохранение исходного аморфного строения в ходе подвода тепловой энергии.

Из анализа термической устойчивости начального аморфного строения кластеров Ag₁₃₅ можно сделать вывод о том, что «магическое» число ГЦК структуры также не оказывает влияние на этот процесс. Если в случае начального идеального ГЦК строения кластера Ag₁₃₅ наблюдался переход ГЦК→Ih [6, 11] при температурах порядка 400 К, то и в случае рассматриваемой нами неупорядоченной начальной структуры именно данное превращение наблюдалось во всех проведенных модельных опытах, хотя и с разными вариациями.

Последний из рассматриваемых нами «магических» ГЦК кластеров серебра содержал 201 атом. Как уже было определено нами ранее, в случае начального идеального ГЦК строения данная структура сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с поверхности, что свидетельствовало об ее термической устойчивости. В свою очередь характер поведения нанокластеров Ag₂₀₁ с начальным разупорядоченным расположением атомов претерпевал по отношению к этому случаю значительные изменения. Здесь предпочтительным становится переход к икосаэдрической модификации (≈ 80 % опытов) при температурах порядка $T \approx 350-400$ К. Энергетический выигрыш такого перехода Аморфное→Ih составил примерно 0,3 Ру (0,02 эВ/атом), что делает икосаэдрическое строение нанокластеров Ag₂₀₁ очень устойчивым.

Далее мы сфокусируемся на исследовании влияния геометрических «магических» чисел, соответствующих икосаэдрической симметрии, для чего рассмотрим нанокластеры серебра с числом атомов точно соответствующим геометрическим «магическим» Ih числам (Ag₅₅ и Ag₁₄₇). Результаты проведенного моделирования показали, что при условии начального ГЦК строения у самого малого по размеру кластера уже на предварительной стадии термической релаксации произошел политипный переход ГЦК→Ih и была сформирована идеальная икосаэдрическая структура. Никаких эффектов предплавления здесь не наблюдалось, зависимость потенциальной энергии теперь уже икосаэдрического кластера Ag₅₅ от температуры имела строго линейный характер вплоть до температуры плавления, после чего происходило разрушение дальнего порядка.

В случае второго ансамбля частиц (с начальным аморфным состоянием) процесс термической эволюции строения претерпевал зна-

чительные изменения. Основными являлись уже два варианта термической эволюции, реализующиеся примерно в равной пропорции: первый – частицы Ag_{55} сохраняли начальное аморфное строение; второй – имел место структурный переход к Ih модификации. Также из калориметрических кривых было видно, что потенциальная энергия нанокластера Ag_{55} с идеальным икосаэдрическим строением (первый ансамбль частиц) при $T = 40$ К составляла $-2,5761$ эВ/атом, а в случае второго ансамбля частиц при сохранении аморфной субструктуры и переходе к Ih строению она увеличивалась на $\Delta E = 0,0272$ эВ/атом и $\Delta E = 0,0279$ эВ/атом соответственно. Таким образом, рост удельной потенциальной энергии частиц Ag_{55} начальной аморфной морфологии, полученных в условиях экстремально быстрого охлаждения, всего лишь на $0,7$ мэВ/атом оказался способен существенно повлиять на характер дальнейшей термической эволюции кластера.

Таким образом, наличие начальной ГЦК морфологии кластера Ag_{55} полностью гарантирует его переход в максимально возможную квазисферическую фасетную форму (Ih строение), в то время как при начальном аморфном строении такая форма образовывалась только в 50-60% проведенных опытов. В остальных случаях внешний вид кластеров Ag_{55} также был близок к сфере (без наличия фасет) при относительно низких температурах, но такое не плотно упакованное расположение атомов всё же не может сохранить сферическую форму кластера при более высоких температурах в отличие от Ih строения.

Анализируя энергетическую составляющую стабильности строения наночастиц Ag_{147} с разным начальным строением можно сделать достаточно четкий вывод, что именно такой переход обеспечивает наибольшую стабильность квазисферической фасетной формы в области комнатной температуры. Образование декаэдрического строения ожидаемо приводит к чуть меньшей устойчивости, сопоставимой с устойчивостью икосаэдрического строения полученного при нагреве первичных ГЦК кластеров Ag_{147} .

Таким образом, исходя из указанных выше результатов, попытаемся найти методом МД моделирования размерную границу, при которой нанокластеры серебра, обладающие начальной аморфной морфологией, самопроиз-

вольно изменяют свое строение на ГЦК структуру, характерную для объемного материала.

Создание модельных нанокластеров с исходной аморфной морфологией проходило в несколько этапов. Первичные частицы были получены путем вырезания из идеальной ГЦК решетки. Далее они были подвергнуты ступенчатому нагреву до полного разрушения дальнего порядка в них, а затем – резкому охлаждению до температуры $T = 20$ К с целью «замораживания» разупорядоченной фазы. Дополнительно была произведена выборка для исключения остаточных зародышей кристаллической фазы в частицах. После процесса формирования массива нанокластеров серебра с первичным аморфным строением они подверглись повторной процедуре ступенчатого нагрева до температуры 1000 К.

Анализируя результаты проведенного моделирования, можно увидеть две основных тенденции. Первая связана с ожидаемым увеличением доли ГЦК/ГПУ структур с ростом размеров нанокластеров. Вторая – с параллельным уменьшением вероятности возникновения Ih или Dh конфигураций с пиком Ih морфологии для частиц с размерами около 3,8 нм. Рассмотрим данные тенденции более подробно.

Начнем с нанокластера Ag , содержащего 791 атом ($D \approx 3,0$ нм). В этом случае мы видим явную конкуренцию между Ih и Dh структурами, что в целом подтверждает тенденцию, наблюдавшуюся ранее для частиц, размером от 100 до 200 атомов [20]. Однако здесь же впервые возникает смешанное ГЦК/ГПУ строение. Говоря о нем, нужно сказать, что для исследуемого ансамбля частиц сложно получить какую-либо структуру в идеальном «чистом» виде. Исследуемые нанокластеры обычно представляют собой различного рода комбинации в форме двойникования или слоистых структур (рис.1).

При переходе к нанокластеру, содержащему 1553 атома ($D \approx 3,8$ нм) наблюдается резкий скачок доли Ih конфигураций. Для следующего ансамбля частиц, состоящих из 3055 атомов ($D \approx 4,8$ нм) доля ГЦК/ГПУ структур составляет уже 50 %, конкурируя с Dh конфигурацией (рис.2). При этом Dh частицы относительно крупного размера ($D \approx 6,0$ нм) характеризуются достаточно «правильным» строением, в то время как ГЦК/ГПУ структуры могут обладать наличием вкраплений аморфной фазы или двойниковых границ (рис.3).

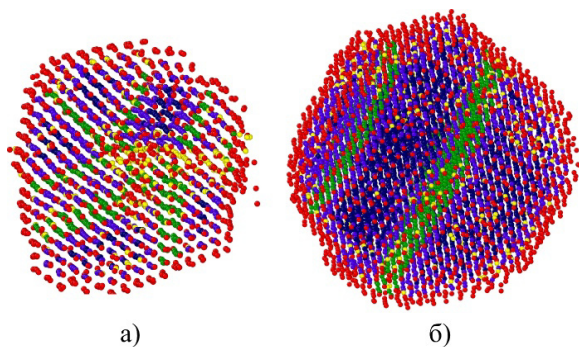


Рис.1. Нанокластеры серебра, полученные при МД моделировании отжига аморфной структуры: а) $D \approx 4,8$ нм, б) $D \approx 6,3$ нм. Разный цвет обозначает разное координационное число у моделируемых атомов

Fig.1. Silver nanoclusters obtained by MD simulation of annealing of an amorphous structure: а) $D \approx 4.8$ nm, б) $D \approx 6.3$ nm. A different color indicates a different coordination number for the simulated atoms

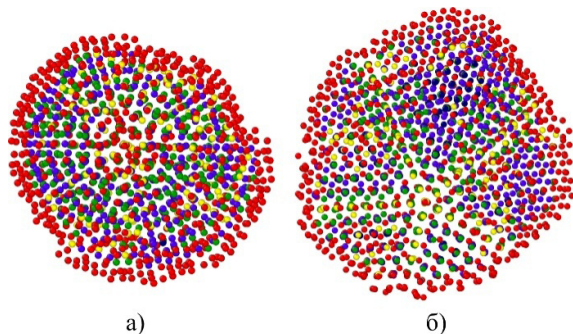


Рис.2. Пример пятичастичного строения Ag нанокластеров, полученных при МД моделировании отжига начальной аморфной структуры: а) $D \approx 3,8$ нм; б) $D \approx 4,8$ нм. Разный цвет обозначает разное координационное число у моделируемых атомов

Fig.2. An example of the five-particle structure of Ag nanoclusters obtained by MD simulation of annealing of the initial amorphous structure: а) $D \approx 3.8$ nm; б) $D \approx 4.8$ nm. A different color indicates a different coordination number for the simulated atoms

При достижении нанокластерами размеров порядка 7,0 нм ($N = 10005$ атомов) происходит формирование ГЦК/ГПУ структуры уже в подавляющем большинстве случаев. Первые зародыши ГЦК фазы формируются в приповерхностном слое при $T = 100$ К, постепенно увеличиваясь и проникая вглубь нанокластера до достижения некоторого критического значения, когда в интервале температур от 200 до 300 К происходит переход «аморфное» строение – «кристаллическое». При этом нанокластеры могут характеризоваться различной степенью дефектности, которая постепенно уменьшается

в процессе дальнейшего нагрева до температур примерно 600 К.

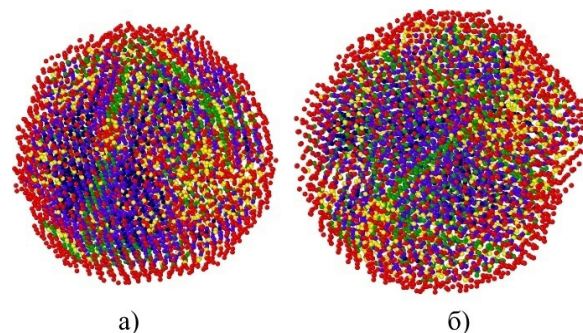


Рис.3. Нанокластеры серебра, полученные при МД моделировании отжига аморфной структуры: а) $D \approx 6,0$ нм; б) $D \approx 6,2$ нм. Разный цвет обозначает разное координационное число у моделируемых атомов

Fig.3. Silver nanoclusters obtained by MD simulation of annealing of an amorphous structure: а) $D \approx 6.0$ nm; б) $D \approx 6.2$ nm. A different color indicates a different coordination number for the simulated atoms

Таким образом, в случае начальной аморфной морфологии можно выделить две группы нанокластеров серебра в зависимости от их размера. Первая группа характеризуется конкурированием между собой I_h и D_h структур ($D \approx 2,0-4,0$ нм), вторая – преобладанием смешенной ГЦК/ГПУ фазы, с полным переходом к ней при диаметре частиц более 8,0 нм. Проведенное далее МД моделирование для Ag наночастиц диаметром 10,0 нм появление пятичастичной симметрии в них уже не фиксировало, даже при условии начальной аморфной фазы.

В завершении приведем данные работы [21] в которой был использован метод осаждения кластерного пучка на кварцевую подложку на основе магнетронного распыления при изготовлении ансамбля наночастиц Ag с хорошо контролируемыми размерами. Данные ТЕМ [37] показали, что наночастицы ($D = 12,5 \pm 1,1$ и $24,0 \pm 2,0$ nm) имели монокристаллическую структуру с ГЦК решеткой аналогичной объемному серебру. Кластеры серебра данных размеров были нанесены в так называемом режиме мягкой посадки, гарантирующем, что кинетическая энергия кластера будет намного меньше, чем энергия когезии атомов, что приводит к отсутствию или очень небольшому искажению формы кластера, которая должна быть близкой к сферической. То есть, данная работа может считаться четким доказательством найденного нами результата, что размер Ag наночастицы примерно в 8-10 нм может считаться тем барьером, выше которого в обычных усло-

виях физических методик синтеза уже не удастся получить пятичастичное внутреннее строение.

Заключение

Нанокластеры обладают рядом уникальных физико-химических свойств, которые обеспечивают им широкий спектр применений в электронике, катализе, плазмонных приложениях, медицине и т.д. Управлять данными свойствами можно изменяя их характеристики, например, размеры или внутреннее строение. При этом хорошо известно, что с уменьшением диаметра нанокластеров вклад поверхности в полную энергию увеличивается, что приводит к изменению формы частиц. Так в случае нанокластеров ГЦК металлов это может привести к возникновению кубоктаэдрической, икосаэдрической или декаэдрической модификации. При этом из-за флуктуации поверхностных атомов, колебания которых менее ограничены ближайшими соседями в сравнении с внутренними атомами, с течением времени может произойти релаксация нанокластеров и изменение их геометрии. Другим фактором, оказывающим влияние на структуру, являются различного рода термические воздействия, которые в процессе эксплуатации наночастиц могут оказать критическое влияние на их свойства.

В наших предыдущих работах подробно исследовались политипные превращения ГЦК нанокластеров серебра диаметром до 2,0 нм, количество атомов в которых соответствовало ряду «магических» чисел. Было показано, что нанокластеры, содержащие более 200 атомов, не претерпевают спонтанной реконфигурации внутреннего строения, т.е. остаются термически стабильными вплоть до температуры плавления. При меньшем числе атомов, имеют место термически индуцированные изменения структуры кластера, протекающие по различным сценариям, приводящие, главным образом, к образованию Ih, Dh, ГПУ модификаций и различных гибридных морфологий.

Далее нами проводились сравнительные исследования изученного набора кластеров, исходная структура которых была изменена с ГЦК на аморфную. Было показано, что начальное строение наночастиц оказывает значительное влияние на характер будущей термической эволюции. Для этого методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи ТВ-SMA исследовались нанокластеры Ag, обладающие начальным аморфным строением, диаметрами от 2,0 до 10,0 нм. Было показано, что размерной

границе, при которой исследуемые нанокластеры изменяли начальное аморфное строение на структуру свойственную объемному серебру, соответствует диаметр частиц около 8,0-10,0 нм.

Список литературы

1. Misirli G.M., Sridharan K., Abrantes S.M.P. A review on nanostructured silver as a basic ingredient in medicine: physicochemical parameters and characterization // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. V. 12. P. 440–461.
2. Filipczak P., Hałagan K., Ułański J., Kozanecki M. Surface-enhanced Raman scattering of water in aqueous dispersions of silver nanoparticles // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. V. 12. P. 497–506.
3. Громов Д.Г., Павлова Л.М., Савицкий А.И., Трифонов А.Ю. Исследование начальных стадий конденсации Ag и Au на поверхности аморфного углерода при термическом испарении в вакууме // *Физика твердого тела.* 2015. Т. 51, № 1. С. 163–169.
4. Редель Л.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я., Замулин И.С., Головенько Ж.В. Анализ возможности применения нанокластеров Ni, Cu, Au, Pt и Pd при процессах записи информации // *Физика твердого тела.* 2017. Т. 59, № 2. С. 399–408.
5. Guan W., Tang N., He K., Hu X., Li M., Li K. Gas-Sensing Performances of Metal Oxide Nanostructures for Detecting Dissolved Gases: A Mini Review // *Frontiers in Chemistry.* 2020. V. 8. Art. № 76.
6. Gafner Yu., Gafner S., Bashkova D. On measuring the structure stability for small silver clusters to use them in plasmonics // *Journal of Nanoparticle Research.* 2019. V. 21. P. 243.
7. Velázquez J.J., Tikhomirov V.K., Chibotaru L.F., Cuong N.T., Kuznetsov A.S., Rodríguez V.D., Nguyen M.T., Moshchalkov V.V. Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host // *Optics Express.* 2012. V. 20. P. 13582–13591.
8. Dubkov S.V., Savitskiy A.I., Trifonov A.Yu., Yeritsyan G.S., Shaman Yu.P., Kitsyuk E.P., Tarasov A., Shtyka O., Ciesielski R., Gromov D.G. SERS in red spectrum region through array of Ag-Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation // *Optical Materials X.* 2020. V. 7. P. 100055.
9. Tran D.T., Jones I.P., Johnston R.L., Preece J.A., van den Brom C.R. Truncated-octahedral copper-gold nanoparticles // *Journal of Physics: Conference Series.* 2010. V. 241. P. 012086.

10. Cleri F., Rosato V. Tight binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. P. 22–33.

11. Редель Л.В., Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л. Роль «магических» чисел при формировании структуры в малых нанокластерах серебра // *Физика твердого тела*. 2015. V. 57. P. 2061–2070.

12. Garzon I.L., Michaelian K., Beltran M.R., Posada-Amarillas A., Ordejon P., Artacho E., Sánchez-Portal D., Soler J.M. Lowest energy structures of gold nanoclusters // *Physical Review Letters*. 1998. V. 81. P. 1600–1603.

13. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Головенько Ж.В., Гафнер Ю.Я., Самсонов В.М., Харечкин С.С. Структурные переходы в малых кластерах никеля // *Письма в ЖЭТФ*. 2009. Т. 89, № 7. С. 425–431.

14. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи // *Письма в ЖЭТФ*. 2009. Т. 135, № 5. С. 899–916.

15. Гафнер Ю.Я., Головенько Ж.В., Гафнер С.Л. Формирование структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации // *Письма в ЖЭТФ*. 2013. Т. 143, № 2. С. 288–305.

16. Grishina Ya.S., Borgardt N.I., Volkov R.L., Gromov D.G., Savitskiy A.I. Electron microscopy study of silver nanoparticles obtained by thermal evaporation // *Semiconductors*. 2019. V. 53, N 15. P. 1986–1991.

17. Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Влияние «магических» ГЦК чисел на стабильность строения малых нанокластеров серебра // *Письма в ЖЭТФ*. 2021. Т. 113, № 10. С. 668–676.

18. Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Оценка влияния икосаэдрических «магических» чисел на термическую стабильность малых нанокластеров серебра // *Физика твердого тела*. 2022. Т. 64, № 3. С. 313–318.

19. Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. К вопросу стабилизации икосаэдрического строения малых нанокластеров серебра в ходе термического воздействия // *Физика металлов и материаловедение*. 2022. Т. 123, № 6. С. 604–613.

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

21. Novikov S.M., Popok V.N., Evlyukhin A.B., Hanif M., Morgen P., Fiutowski J.,

Beermann J., Rubahn H.-G., Bozhevolnyi S.I. Highly Stable Monocrystalline Silver Clusters for Plasmonic Applications // *Langmuir*. 2017. V. 33, N 24. P. 6062–6070.

Информация об авторах

Ю. Я. Гафнер – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой математики, физики и информационных технологий Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова.

Д. А. Рыжкова – аспирант, старший преподаватель кафедры математики, физики и информационных технологий Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова.

С. Л. Гафнер – доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры математики, физики и информационных технологий Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова.

А. А. Череповская – студент Хакасского государственного университета им. Н.Ф. Катанова.

References

1. Misirli, G. M., Sridharan, K. & Abrantes, S. M. P. (2021). A review on nanostructured silver as a basic ingredient in medicine: physicochemical parameters and characterization. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 12, 440–461.

2. Filipczak, P., Hałagan, K., Ulański, J. & Kozanecki, M. (2021). Surface-enhanced Raman scattering of water in aqueous dispersions of silver nanoparticles. *Beilstein J. Nanotechnol.*, 12, 497–506.

3. Gromov, D. G., Pavlova, L. M., Savitsky, A. I. & Trifonov, A. Yu. (2015). Investigation of the early stages of condensation of Ag and Au on the amorphous carbon surface during thermal evaporation under vacuum. *Physics of the Solid State*, 57(1), 173–180. (In Russ.).

4. Redel, L. V., Gafner, S. L., Gafner, Yu. Ya., Zamulin, I. S. & Golovenko, Zh. V. (2017). Analysis of the applicability of Ni, Cu, Au, Pt, and Pd nanoclusters for data recording. *Physics of the Solid State*, 59(2), 413–422. (In Russ.).

5. Guan, W., Tang, N., He, K., Hu, X., Li, M. & Li, K. (2020). Gas-Sensing Performances of Metal Oxide Nanostructures for Detecting Dissolved Gases: A Mini Review. *Frontiers in Chemistry*, 8, Art. № 76.

6. Gafner, Yu., Gafner, S. & Bashkova, D. (2019). On measuring the structure stability for small silver clusters to use them in plasmonics. *Journal of Nanoparticle Research*, 21, 243.

7. Velázquez, J. J., Tikhomirov, V. K., Chibotaru, L. F., Cuong, N. T., Kuznetsov, A. S., Rodríguez, V. D., Nguyen, M. T. & Moshchalkov, V. V. (2012). Energy level diagram and kinetics of luminescence of Ag nanoclusters dispersed in a glass host. *Optics Express*, 20, 13582–13591.
8. Dubkov, S. V., Savitskiy, A. I., Trifonov, A. Yu., Yeritsyan, G. S., Shaman, Yu. P., Kitsyuk, E. P., Tarasov, A., Shtyka, O., Ciesielski, R. & Gromov, D. G. (2020). SERS in red spectrum region through array of Ag-Cu composite nanoparticles formed by vacuum-thermal evaporation. *Optical Materials X*, 7, 100055.
9. Tran, D. T., Jones, I. P., Johnston, R. L., Preece, J. A. & van den Brom, C. R. (2010). Truncated-octahedral copper-gold nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series*, 241, 012086.
10. Cleri, F. & Rosato, V. (1993). Tight binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48, 22–33.
11. Redel', L. V., Gafner, Y. Y. & Gafner, S. L. Role of "magic" numbers in structure formation in small silver nanoclusters. *Physics of the Solid State*, 57(10), 2117–2125. (In Russ.).
12. Garzon, I. L., Michaelian, K., Beltran, M. R., Posada-Amarillas, A., Ordejon, P., Artacho, E., Sánchez-Portal, D. & Soler, J. M. (1998). Lowest energy structures of gold nanoclusters. *Physical Review Letters*, 81, 1600–1603.
13. Gafner, S. L., Redel', L. V., Goloven'ko, Zh. V., Gafner, Yu. Ya., Samsonov, V. M. & Kharechkin, S. S. (2009). Structural transitions in small nickel clusters. *JETP Letters*, 89, 364–369.
14. Gafner, S. L., Redel, L. V. & Gafner, Yu. Ya. (2009). Simulation of the processes of structuring of copper nanoclusters in terms of the tight-binding potential. *JETP Letters*, 108(5), 784–799. (In Russ.).
15. Gafner, Yu. Yu., Goloven'ko, Zh. V. & Gafner, S. L. (2013). Formirovanie struktury nanoklasterov zolota pri processah kristallizacii. *Pis'ma v zhurnal eksperimental'noj i teoreticheskoy fiziki*, 143(2), 288–305. (In Russ.). (In Russ.).
16. Grishina, Ya. S., Borgardt, N. I., Volkov, R. L., Gromov, D. G. & Savitskiy, A. I. (2019). Electron microscopy study of silver nanoparticles obtained by thermal evaporation. *Semiconductors*, 53(15), 1986–1991.
17. Ryzhkova, D. A., Gafner, S. L. & Gafner, Yu. Ya. (2021). Effect of "magic" fcc numbers on the stability of the structure of small silver nanoclusters. *JETP Letters*, 113, 638–645. (In Russ.).
18. Ryzhkova, D. A. Gafner, S. L. & Gafner, Yu. Ya. (2022). Estimation of the influence of icosahedric "magic" numbers of thermal stability of small silver nanoclusters. *Physics of the solid state*, 3, 314. (In Russ.).
19. Ryzhkova, D. A. Gafner, S. L. & Gafner, Yu. Ya. (2022). K voprosu stabilizacii ikosaedricheskogo stroeniya malyh nanoklasterov serebra v hode termicheskogo vozdejstviya. *Fizika metallov i metallovedenie*, 123(6), 604–613 (In Russ.). (In Russ.).
20. Ryzhkova, D. A. Gafner, S. L. & Gafner, Yu. Ya. (2021). Issledovanie termicheskoy stabil'nosti malyh nanoklasterov serebra s nachal'noj amorfnoj substrukturnoj. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 18(1), 17–23 (In Russ.). (In Russ.).
21. Novikov, S. M., Popok, V. N., Evlyukhin, A. B., Hanif, M., Morgen, P., Fiutowski, J., Beer-mann, J., Rubahn, H.-G. & Bozhevolnyi, S. I. (2017). Highly Stable Monocrystalline Silver Clusters for Plasmonic Applications. *Langmuir*, 33(24), 6062–6070.

Information about the authors

Yu. Ya. Gafner – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University.

D. A. Ryzhkova – Postgraduate Student, Senior Lecturer of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University.

S. L. Gafner – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Docent, Professor of the Department of Mathematics, Physics and Information Technology, N.F. Katanov Khakas State University.

A. A. Cherepovskaya – Student, N.F. Katanov Khakas State University.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 03.05.2023; одобрена после рецензирования 17.05.2023; принята к публикации 29.05.2023.

The article was received by the editorial board on 03 May 23; approved after reviewing 17 May 23; accepted for publication 29 May 23.