

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА ПРИ ПРОЦЕССАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Ю. Я. Гафнер, Ж. В. Головенько, С. Л. Гафнер*

*Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова
655017, Абакан, Россия*

Поступила в редакцию 13 марта 2012 г.

На основе потенциала сильной связи проведено моделирование методом молекулярной динамики процессов структурообразования наночастиц золота диаметром от 1.6 нм до 5.0 нм. Проведенное моделирование показало, что под действием температурного фактора в малых кластерах Au происходит переход из начальной ГЦК-фазы в иные структурные модификации. С ростом размера наблюдалось смещение температуры перехода к температуре плавления кластера. Исследовано влияние различных условий кристаллизации на формирование внутреннего строения нанокластеров золота в рамках микроканонического и канонического ансамблей. Проанализированы границы устойчивости различных кристаллических изомеров. Проведено сравнение полученных закономерностей с данными для аналогичных величин для наночастиц меди и никеля. Сделан вывод о том, что характерной особенностью структурообразования при процессе кристаллизации является четко различимое влияние размера частицы на стабильность той или иной изомерной модификации. Определено, что для кластеров никеля и меди существуют общие закономерности в формировании их структурных свойств, в то время как кластеры золота демонстрируют намного более сложное поведение.

DOI: 10.7868/S0044451013020089

1. ВВЕДЕНИЕ

Золото привлекало внимание человечества уже с самых древних времен. На первом этапе своего применения оно использовалось преимущественно в виде украшений, но с развитием науки очень скоро стали известны его уникальные физико-химические свойства. Именно с этого момента начинается техническое применение золота и интенсивно развивающиеся сейчас нанотехнологии не стали исключением.

В настоящее время наночастицы золота активно исследуются благодаря своему возможному широкому применению в микроэлектронике, сенсорах, катализе, нелинейной оптике, биомедицине и т. д. [1–3]. Кроме того, нанокластеры золота являются базисной частью многих синтезированных молекулярных нанокристаллических материалов. К примеру, помещаясь на фуллереновую основу, кластеры золота могут формировать кластерные композитные суперструктуры [4]. Все это является достаточным осно-

ванием для подробного изучения теоретическими и экспериментальными методами структурных, электронных, динамических и других физических и химических свойств как изолированных, так и пассивированных кластеров золота [5].

Уже давно хорошо известно, что все металлические наночастицы проявляют необычные оптические, тепловые, химические и физические свойства в основном благодаря высокому проценту поверхностных атомов и нанометровой длине свободного пробега электронов (10–100 нм для многих металлов при комнатной температуре). Критическими параметрами, влияющими на все эти свойства, являются размер и форма наночастиц, что требует от нанотехнологий целенаправленного контроля данных величин [2, 6].

Структура нанокластера, образующаяся при кристаллизации аморфной фазы, также вызывает большой интерес с точки зрения возможности создания новых материалов с перспективными физико-химическими свойствами. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные, полученные, например в работе [7], где авторами было показано, что наночастицы золота, имею-

*E-mail: ygafner@khsu.ru

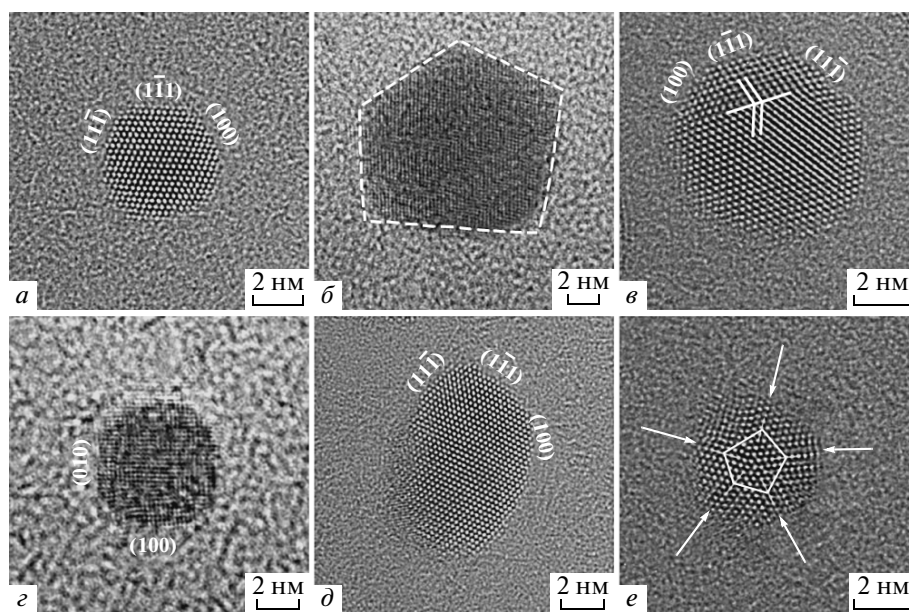


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения наночастиц золота с различной структурой и формой [9]

щие икосаэдрическую структуру, являются более активными катализаторами в сравнении с наноматериалом, имеющим ГЦК-решетку. Понимание механизмов кристаллизации наночастиц может дать надежду контроля их морфологии, а значит, и свойств. Несмотря на наличие разнообразных экспериментальных и теоретических средств, некоторые вопросы, такие как, например, структурные свойства (наиболее стабильные конфигурации, термическая стабильность, наличие изомеров, эволюция структуры в зависимости от размера) все же остаются нерешенными.

Тот факт, что свойства многих кластеров зависят, во-первых, от числа атомов в них, а во-вторых, от их структуры, означает, что определение структуры является исключительно важным для развития отношений структура–свойства [8]. В то время как объемное золото имеет структуру ГЦК-кристалла, небольшие группы атомов имеют возможность сформировать конфигурации, которые могут и не подчиняться обычным кристаллографическим законам (рис. 1), т. е. как только размер кластера достигает нанометрового диапазона, для системы становится энергетически выгодным консолидироваться в набор высокосимметричных структур, что приводит к формированию икосаэдрической (Ih) и декаэдрической (Dh) модификаций с пентагональной симметрией [9].

Кроме частиц с таким идеальным построением

возможно и образование нанокластеров с двойниковыми структурами, которые часто наблюдаются в электронном микроскопе высокого разрешения. Так как рост наночастиц во многих случаях определяется скорее кинетическими, чем термодинамическими факторами, становится возможным и создание частиц со сложным внутренним строением, энергия которых даже выше энергии частиц при идеальных условиях. Так, в работе [10] экспериментально было замечено образование би-декаэдрических структур (bi-Dh), являющихся промежуточными между Ih и Dh (рис. 2). Подобное внутреннее строение возникает в результате двойникового искажения Dh-структуры, что приводит к наличию двух осей симметрии пятого порядка. Таким образом, при условии свободной кристаллизации в золоте могут быть созданы кластеры с уникальными метастабильными структурами, а следовательно, и с необычными физико-химическими свойствами.

Поэтому основной целью представляемой работы была попытка ответа на вопрос о размерных границах устойчивости той или иной кристаллографической модификации, возможности существования изомеров и их стабильности. Кроме этого, в работе было изучено влияние различных методик охлаждения на формирование конечной структуры нанокластеров золота. Вопросу о наличии структурных модификаций в наночастицах золота посвящено достаточно большое количество работ, однако полу-

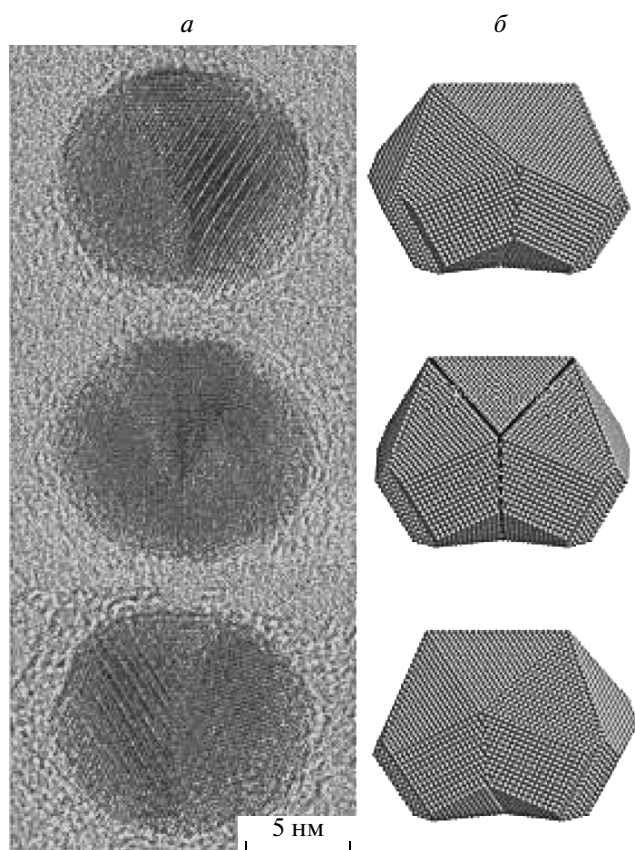


Рис. 2. Серия электронно-микроскопических изображений наночастиц золота ($D = 11$ нм) с bi-Dh структурой (а) и их компьютерная реконструкция (б). По данным из работы [10]

ченные там результаты настолько противоречивы, что мы решили провести собственное исследование с учетом уже имеющихся экспериментальных и теоретических данных.

2. КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Изучение кластеров играет очень важную роль в понимании особенностей перехода от микроскопической структуры к макроскопической, однако определение кластерной структуры экспериментальными методами связано со значительными трудностями [11]. Как только размеры частиц становятся менее 4–5 нм, т.е. типичных величин, используемых при катализе и при различных биологических применениях, дифракция на рентгеновских лучах из-за особенностей методики, перестает выдавать реальные данные. В этом случае можно попробовать использовать электронную микроскопию или мессбауэ-

ровскую спектроскопию, но часто из-за отсутствия и здесь адекватных экспериментальных результатов многие исследователи обращаются к методам компьютерной имитации [12]. Следует отметить, что значение компьютерного моделирования состоит не только в том, что оно применяется для систем, экспериментальное изучение которых затруднено или невозможно, но и в том, что оно помогает более глубокому пониманию уже имеющихся экспериментальных данных [13].

Исходя из этих предположений, нами было проведено компьютерное моделирование структурообразования кластеров золота в сравнении с аналогичными процессами в кластерах меди и никеля с целью определения имеющихся базисных закономерностей и анализа возникающих различий. При моделировании была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Р. Мейером (Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany) и основанная на методе молекулярной динамики. Данный метод является наиболее адекватным для определения стабильных в широком интервале температур структур кластеров золота с интересующим нас диаметром до 5.0 нм. Другие имитационные методики, такие как Монте-Карло или *ab initio*, в силу имеющихся ограничений по размеру частиц, учету температурного фактора и некоторым другим, не способны в полной мере решить поставленную задачу.

Предварительно проведенный анализ литературы показал, что в случае наночастиц золота результаты проводимого моделирования определяются, прежде всего, используемым потенциалом межатомного взаимодействия. Поскольку именно от выбора потенциала напрямую зависит достоверность получаемых результатов, остановимся на этом вопросе более подробно.

Хорошо известно, что эмпирические потенциалы взаимодействия могут с достаточной точностью воспроизвести термодинамические и структурные свойства большинства переходных металлов [14–16]. В прошлом эти потенциалы широко использовались для анализа вычислительными методами различных проблем материаловедения. Использование эмпирических потенциалов является практически единственным способом моделирования точечных или протяженных дефектов (вакансий, границ зерен, дислокаций и т.д.), внутренних и поверхностных свойств переходных металлов и сплавов [17–23]. Однако при описании металлических нанокластеров данный подход не всегда справедлив и более правым будет использование многочастичной формы представления функции потенциальной энергии.

Главным преимуществом многочастичного рассмотрения по отношению к концептуально более простому парному является его способность лучшего воспроизведения некоторых основных особенностей металлических систем. Сюда можно отнести прежде всего экспериментально обнаруженное несоответствие констант упругости, а именно, то, что для большинства кубических кристаллов $C_{12} \neq C_{44}$, — факт, который невозможно учесть парным взаимодействием. Другим серьезным недостатком парных потенциалов является неправильная оценка энергии формирования вакансии, величина которой оценивается близкой к энергии связи, тогда как экспериментальные результаты дают значения равные примерно $1/3$ от этой величины. Кроме того, энергия дефектов упаковки, структура поверхности и релаксационные свойства металлов также не могут быть должным образом объяснены посредством парного взаимодействия.

Многочастичная схема построения потенциала преодолевает эти трудности путем учета зонного характера металлических связей. И здесь относительно простой возможностью описания атомной и электронной структур, без обращения к сложным вычислениям *ab initio*, является метод сильной связи (tight-binding) [24–26], в котором ион-ионное взаимодействие описано с учетом зонного характера связи и короткодействующего парного потенциала отталкивания. Первоначально данная схема была представлена с очень коротким радиусом обрезания, ограниченным взаимодействием лишь первых соседей. Однако, как было показано рядом авторов работ [27, 28], расширение предложенной в работе [29] схемы включением в нее достаточного числа координационных сфер может значительно улучшить качество результатов.

Именно такая группа потенциалов, основанных на приближении вторых моментов гамильтониана сильной связи (SMA), была разработана Клери и Розато [30]. Предложенные ими потенциалы были успешно использованы в целом ряде кластерных исследований. При этом имеется положительный опыт их применения даже при анализе очень малых 13-атомных кластеров [31]. Метод основан на том, что значительная группа свойств переходных металлов может быть полностью определена из плотности состояний внешних *d*-электронов. Несмотря на простую функциональную форму, модель сильной связи достаточно хорошо описывает упругие свойства, характеристики дефектов и плавление для широкого круга ГЦК- и ГПУ-металлов.

Потенциалы [30] очень хорошо зарекомендовали

себя при моделировании систем в поликристаллическом состоянии и прошли подробную успешную проверку по многим показателям. В частности, было проведено сравнение с экспериментальными данными ряда параметров точечных дефектов, некоторых термодинамических свойств объемных металлов, а также их фононных спектров. Так, рассчитанный в работе [30] фононный спектр ГЦК-меди при $T = 80$ К в сравнении с экспериментальными результатами имеет расхождения не более 5 %. Однако, несмотря на то что потенциалы [30] достаточно часто используются и при имитации нанокластеров различных металлов, применимость их в этом случае все же не является бесспорной. Поэтому первоначально был проведен анализ способности потенциалов [30] качественно и количественно описывать единичные наночастицы. В качестве теста данная схема представления потенциальной энергии проверялась по различным термодинамическим характеристикам кластеров никеля, меди и золота, таким как температура плавления и кристаллизации, ширине области гистерезиса, его сходимости в области малых кластеров, энергии связи, теплоемкости и т. д. Ниже даны лишь те результаты проведенного тестирования, которые имеют прямое отношение к проблеме формирования кластерных структур.

Одной из важнейших характеристик кластера, непосредственно влияющей на процессы структурообразования, является его потенциальная энергия, приходящаяся на атом, E_p/N . Проведенный нами компьютерный эксперимент свидетельствует о значительном понижении E_p/N с увеличением количества атомов в наночастице, особенно отчетливо это проявляется в области малых кластеров, что качественно сопоставимо с данными работ [32–34]. В качестве количественного сравнения приведем данные [34] для никеля, полученные методом молекулярной динамики с использованием модифицированного МПА-потенциала. Различие по данному параметру с работой [34] не превышает 5.4 %, и с ростом размера кластера оно только уменьшается, к примеру, при $N = 201$ расхождение составило 5.38 %, а при $N = 1505$ — всего 3.13 %. Еще большее согласие с результатами моделирования на основе других многочастичных потенциалов [35, 36] было зафиксировано в случае нанокластеров золота. Так, даже при достаточно малом размере кластера ($N = 555$) расхождение с этими работами составило около 3 %.

Также проводилась проверка поведения E_p/N на основе имеющихся теоретических представлений, в частности, исследовалась зависимость от $N^{-1/3}$. По-

лученные данные демонстрирует, что потенциальная энергия на атом кластера никеля, меди и золота, содержащего сотни и тысячи атомов, с точностью до нескольких процентов аппроксимируется зависимостью $N^{-1/3}$, что согласуется, в частности, с работой [13].

В целом на основе анализа данных различных авторов можно сделать вывод о том, что потенциалы Клери и Розато [30] достаточно удовлетворительно на качественном и количественном уровнях описывают поведение ряда термодинамических величин металлических ГЦК-кластеров. Отмеченные нами различия по результатам моделирования с использованием других коллективных потенциалов не превысили 3–5 %.

Исходя из этого для вычисления сил, действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи [30] с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере включительно. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлета [37] с шагом по времени $h = 2$ фс. Точки плавления и кристаллизации кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры, что приводит к возрастанию теплоемкости в очень узкой температурной области вокруг точки перехода. Данный подход достаточно широко используется при компьютерной имитации процессов плавления (кристаллизации) металлических нанокластеров и позволяет довольно точно локализовать их начало.

Процесс структурирования малых металлических частиц из жидкой фазы исследовался по двум основным направлениям, а именно, на линии постоянной энергии E (микроканонический ансамбль) и при постоянной температуре T (канонический ансамбль). Моделирование микроканонического ансамбля осуществлялось методом Андерсена [38]. Данный метод молекулярной динамики (МД) используют для замкнутой системы с фиксированным числом частиц N , объемом системы V и полной энергией E (NVE -ансамбль). Преимущество этого подхода заключается в том, что термостат Андерсена позволяет имитировать методику охлаждения нанокластеров с различными скоростями.

При моделировании канонического ансамбля, для которого остаются постоянными число частиц N , объем V и температура T (NVT -ансамбль), а полный импульс p системы равен нулю, система погружалась в тепловой резервуар — термостат Нозе

[39] путем введения случайной силы, моделирующей столкновения с виртуальными частицами. Преимуществом этой методики является очень хорошая стабилизация фиксированного значения температуры с отклонениями от него, как правило, не более одного процента.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления особенностей образования кластерной структуры и ее термической стабильности вначале изучалось влияние размера наночастиц золота на формирование той или иной кристаллической модификации. На первом этапе моделирование происходило в рамках канонического NVT -ансамбля и были исследованы кластеры с числом атомов 135, 201, 369, 555, 791, 1157, 1505, 1865, 2243 и 3805 (диаметр D от 1.6 нм до 5.0 нм). Все кластеры имели одинаковое начальное внутреннее строение, соответствующее идеальной ГЦК-решетке, и при температуре $T = 300$ К были проведены через обязательную процедуру термической релаксации с целью оптимизации внутреннего строения и формы. Прежде чем перейти к обсуждению полученных нами данных, кратко остановимся на основных результатах, имеющихся к настоящему времени по проблематике структурообразования нанокластеров золота.

В объемном состоянии золото имеет ГЦК-решетку, но конкуренция между объемной и поверхностной энергиями в нанометровом диапазоне может привести к появлению нескольких различных изомеров, границы стабильности которых не определены до сих пор. Многие проведенные ранее теоретические исследования в основном были сфокусированы на поиске при очень низких температурах полной энергии кластера в разных структурных модификациях как меры их относительной стабильности [5, 11, 13, 40–44], и здесь в полной мере можно отметить влияние используемого потенциала на полученные данные. Так, в работе [39] было показано, что при малом размере кластеров золота ($D < 1$ нм) энергетически наиболее выгодной является аморфная структура, в работах [11, 43] такой структурой была признана декаэдрическая, в [44] — икосаэдрическая, а в [41] оптимальной энергией вообще обладали планарные кластеры. По всей видимости, приходится признать, что в случае золота и, в особенности, при малых размерах, даже незначительные имеющиеся дефекты могут играть очень важную

роль в определении равновесной структуры частицы.

Другая причина таких серьезных разногласий заключается в очень близких значениях энергий, рассчитанных у разных структурных модификаций. К примеру, МД-моделирование, проведенное в работе [40] с использованием потенциала Гупта, при $N = 38$ атомов дает следующие величины свободной энергии кластера в своем основном состоянии: аморфном (-3.4405 эВ/ат), ГЦК (-3.44 эВ/ат), икосаэдрическом (-3.431 эВ/ат). При этом такое слабое различие у всех трех изомеров сохранялось вплоть до комнатной температуры. При $T > 250$ К тепловой энергии оказывалось достаточно для преодоления потенциального барьера между разными структурами, в результате чего случайным образом начинали встречаться все три изомера. При еще более высоких температурах в работе [40] наблюдались быстрые флуктуации между структурами, из-за чего состояние кластера было похоже на жидкость.

Главной причиной таких значительных изменений можно считать то, что при таких размерах кластеров почти все атомы лежат на поверхности и малейшего изменения их положения в результате термической диффузии достаточно, чтобы спонтанно сформировать другую структурную модификацию. Данный результат подтверждается непосредственными экспериментами [45], где с помощью электронного микроскопа очень хорошо показаны флуктуации структуры и формы кластеров золота диаметром 2 нм. Большой размер флуктуируемых частиц был связан с тем, что здесь изменения структуры и формы кластеров происходили не только под влиянием термических процессов, но и под действием облучения электронами.

В другой теоретической работе [5] также путем МД-моделирования с использованием потенциала Гупта были проведены аналогичные оценки для кластеров золота большего размера. Так, различие по энергии связи при $N = 55$ составило 9.4 мэВ/атом между аморфной и Ih-структурами, а при $N = 75$ пятичастичная Dh-модификация оказалась стабильнее аморфной всего на 5.7 мэВ/атом. С целью проверки полученного результата авторами работы [5] было проведено дополнительное исследование уже методом *ab initio* относительной стабильности кластеров золота с кристаллическим и аморфным построениями. Было определено, что различие по энергии связи на атом между наиболее стабильной аморфной и кристаллическими модификациями указанных выше размеров составляет менее 0.01 эВ/атом. Единственная обнаруженная особен-

ность касалась плотности распределения электронного заряда, — так, у аморфных кластеров оно оказалось несколько более широким.

В большинстве подобных работ изучался ансамбль различных случайных конфигураций атомов в кластере, однако имеется ряд компьютерных экспериментов по оптимизации кластеров с уже изначально заданной структурой. К примеру, в работе [13] было проведено МД-моделирование по определению наиболее стабильных структур при температуре 1 К ($N = 3-555$ атомов). Все охлаждавшиеся от комнатной температуры кластеры первоначально обладали ГЦК-структурой. Поэтому нет ничего удивительного в том, что в данной работе вообще не были обнаружены аморфные кластеры и подавляющее большинство наночастиц даже в основном состоянии по-прежнему обладало кристаллическим ГЦК-строением.

На наш взгляд, для поиска оптимальной структуры необходимо отойти от такой практики и рассматривать оптимизацию бесструктурного кластера, как это было сделано в работах [5, 42]. Так, в работе [42] было проведено МД-моделирование с многочастичным потенциалом Мюрелла–Моттрама (Murrell–Motttram) основного состояния малых кластеров золота. В этом случае брались частицы, в которых атомы изначально распределялись случайно (псевдоаморфная структура), а затем система приводилась в равновесие и медленно охлаждалась до нулевой температуры. При использовании такой более правильной, с физической точки зрения, методики, в отличие от методики работы [13], получались все основные структуры (аморфная, ГЦК, Ih, Dh).

Основываясь на уже известных результатах, основной упор нами все же был сделан на несколько ином способе определения кластерной структуры. Для этого был взят ансамбль кластеров одинакового размера и проведен процесс плавного нагрева до $T = 1300$ К, что намного выше их температуры плавления. В ходе нагрева температура ступенчато изменялась в среднем на 50 К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались в течение 0.4 нс. Таким образом, искомая нами кластерная структура была получена путем плавления наночастиц золота различного размера с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу. Такая методика, на наш взгляд, является наиболее корректной с физической точки зрения и представляет больше возможности для ее технической реализации.

3.1. Структурные переходы в малых кластерах золота

Как уже отмечалось, существенной проблемой, возникающей при использовании металлических кластеров, может стать высокая лабильность их структурного состояния. Из работ [46, 47] известно, что малые кластеры могут претерпевать некоторые структурные изменения при повышении температуры. Подобное поведение малых кластеров золота наблюдалось в работе [35], где проводилось МД-исследование плавления нанокластеров золота методом погруженного атома, однако в данной работе авторы ограничились лишь констатацией факта без рассмотрения подробностей структурообразования. В работе [48] было показано, что при размере кластера золота в 55 атомов уже при $T = 50$ К происходит перестройка начальной ГЦК-структуры в икосаэдрическую. Похожий вывод был сделан и в работе [49], где нагреву подверглись оптимизированные при нулевой температуре кластеры, находящиеся в энергетически наиболее выгодном состоянии. Проведенное там моделирование на основе ЕАМ-потенциала зафиксировало структурные переходы кластеров золота $N = 75$ и $N = 146$ из основного при $T = 0$ состояния (декаэдр) в икосаэдрическую модификацию, но при значительно более высоких температурах (соответственно 350 К и 510 К).

Поэтому на этапе прогрева кластеров золота до температуры 1300 К также был исследован вопрос об их стабильности в процессе термического воздействия. В результате проведенного моделирования было выяснено, что при диаметре наночастицы более 2 нм в 100 % случаев исходная ГЦК-структура сохранялась вплоть до температуры плавления. Данный факт дает нам возможность заявить о термической стабильности ГЦК-кластеров золота с диаметром более 2 нм, но при меньших размерах ситуация оказывалась не столь однозначной. В качестве типичного примера рассмотрим кластер золота из 135 атомов ($D = 1.6$ нм), получаемый при вырезании из идеальной ГЦК-решетки.

Первоначально проводились «обнуление» момента сил и релаксация кластера при $T = 300$ К с целью достижения равновесной конфигурации. Далее кластер был ступенчато нагрет до $T = 1300$ К с шагом в 50 градусов, вблизи обнаруженной нами структурной перестройки температурный шаг составил 5–10 градусов. Кривая нагрева для одного из кластеров приведена на рис. 3, где изображена зависимость его потенциальной энергии от температуры.

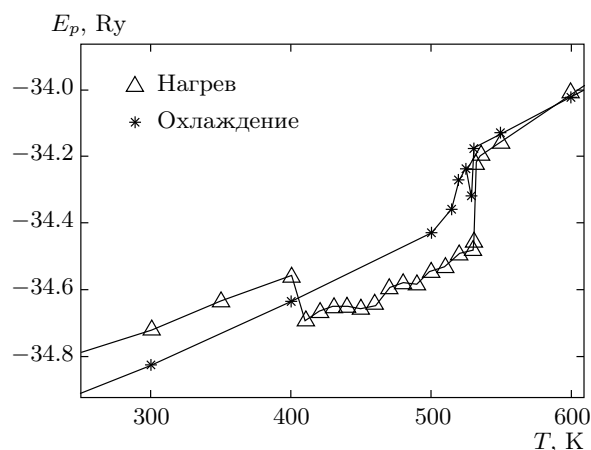


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии E_p от абсолютной температуры T в процессе плавления и кристаллизации кластера Au в рамках NVT -ансамбля ($N = 135$)

По поведению потенциальной энергии можно судить о структурном состоянии нанокластера. Так, в начальной конфигурации атомы заполняли четыре координационные сферы вблизи некоторого центрального атома в соответствии с позициями ГЦК-решетки. При повышении температуры в области $T = 400$ К наблюдался структурный переход из начальной ГЦК-фазы, сопровождающийся резким изменением значения потенциальной энергии. Отметим, что зафиксированный в работе [49] структурный переход $Dh \rightarrow Ih$ в Au_{146} произошел ниже температуры плавления на 125 К, в нашем случае переход в Au_{135} произошел ниже достижения состояния жидкости на 130 К, что указывает на качественное согласие с результатами [49].

Для детального изучения такого преобразования был рассмотрен ансамбль кластеров, для которого оказались осуществимы различные сценарии поведения. Условно можно выделить три группы с характерными изменениями структуры:

- 1) формируется декаэдрическая структура кластера, довольно устойчиво сохраняющаяся до температуры плавления (примерно 50 % случаев);
- 2) энергия кластера уменьшается, но первоначальная ГЦК-структура сохраняется вплоть до температуры плавления, несмотря на некоторое нарушение порядка укладки атомных слоев с образованием икосаэдрических фрагментов (примерно 17 % случаев); именно наличие таких фрагментов приводит к понижению потенциальной энергии кластера;
- 3) энергия кластера резко уменьшается, но за

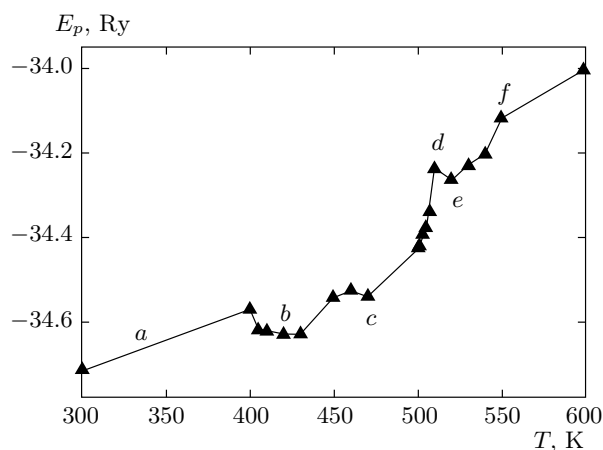


Рис. 4. Зависимость потенциальной энергии E_p от абсолютной температуры T в процессе нагрева кластера Au в рамках NVT -ансамбля при $N = 135$ атомов

тем сильно флуктуирует, наблюдается конкуренция между декаэдрической и икосаэдрической структурами (примерно 33 % случаев).

Характер фазового перехода для кластеров зависит от того, является ли его последняя оболочка полностью заполненной или нет. В случае незаполненной внешней оболочки имеется конечное число состояний с близкой энергией связи, которые отвечают разной конфигурации атомов в кластере. Поэтому переход системы в жидкое состояние может быть связан с переходом между состояниями кластера с минимальной полной энергией как в процессе кристаллизации, так и в процессе плавления. Данное теоретическое предположение отчетливо подтвердилось для исследуемых нами малых кластеров золота.

Рассмотрим наиболее сложную третью группу кластеров. Температурная зависимость потенциальной энергии у них после прохождения точки структурного перехода ГЦК–икосаэдр имела не линейный характер, а сопровождалась характерными изломами, свидетельствующими о попытках перестройки кластерной структуры (рис. 4). На данной кривой наблюдалась целая система локальных минимумов и максимумов, по которым было очень трудно судить о структурном состоянии кластера.

Изучим этот случай более подробно. Исходная структура кластера имела ГЦК-строение (рис. 5а). С ростом температуры в области примерно $T = 400$ K происходит структурный переход к икосаэдрической модификации (рис. 5б), приводящий к понижению величины потенциальной

энергии. Данный факт не вызывает особого удивления, так как хорошо известно, что при таком размере кластера икосаэдр имеет значительный выигрыш в поверхностной энергии по сравнению с ГЦК-структурой.

Наблюдаемая нами икосаэдрическая модификация сохранялась до температуры примерно 460 K. Затем в результате преодоления некоторого энергетического барьера формируется декаэдрическая структура с видимым остатком икосаэдрической фазы (рис. 5в), т. е. на поверхности Dh-кластера образуется икосаэдрический зародыш, и, по всей видимости, в этом случае именно разупорядоченность поверхности может понизить энергию ее напряжения и дать общий энергетический выигрыш.

Особый интерес на рис. 4 вызывает точка d , где энергия имеет наибольшую величину в рассматриваемой области динамического сосуществования жидкой и твердой фаз. Энергетические флуктуации здесь были настолько велики, что в данной точке произошло полное разрушение кристаллической решетки и кластер перешел в аморфное или даже в жидкое состояние. При дальнейшем повышении температуры вновь происходит попытка развития структуры с пятичастичной симметрией (рис. 5д), которая окончательно разрушается при достижении температуры плавления ($T_m = 550$ K) (рис. 5е).

Таким образом, спонтанная (практически безбарьерная) перестройка ГЦК-кластера в икосаэдрическую или декаэдрическую конфигурацию возможна не только при $N = 55$, как отмечалось в работе [48], но и при значительно большей величине кластера. Очевидно, что оптимальной структуре, согласно правилу Кюри–Гиббса–Вульфа, должна соответствовать минимальная поверхностная энергия. Поэтому рассмотренный эффект наблюдается только тогда, когда размер частиц становится настолько малым и роль поверхности так велика, что для уменьшения суммарной энергии кластера будет выгодна такая деформация его кристаллической решетки или изменение ее симметрии, которая сопровождается уменьшением поверхностной энергии [50, 51].

В работе [48] также был проведен анализ распределения скоростей атомов кристаллита в процессе превращения. Показано, что превращение ГЦК-структуры в икосаэдрон происходит путем непрерывного коррелированного перемещения атомов, что указывает на отсутствие заметного энергетического барьера, разделяющего эти структурные состояния. В проекции на плоскость, перпендикулярную оси симметрии пятого порядка, смещения могут быть представлены как вращения

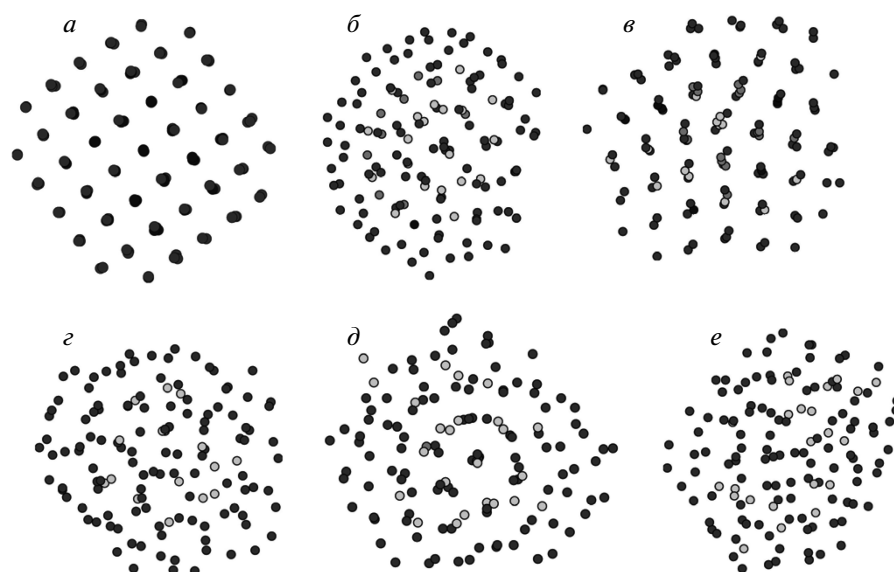


Рис. 5. Структуры, полученные при нагревании кластера Au ($N = 135$) при следующих температурах T : а) 100 К; б) 420 К; в) 470 К; г) 510 К; д) 520 К; е) 550 К

в противоположных направлениях атомов верхних и нижних половин кластера относительно оси симметрии.

Экспериментальные исследования частиц Au, находящихся на SiO_2 -подложке, методом электронной микроскопии высокого разрешения также доказывают, что переход между структурами икосаэдра и додекаэдра происходит при температурах ниже температуры плавления [45]. Время жизни каждой структуры для частиц размером в 2 нм было оценено около 0.1 с. У частиц с диаметром превышающим 10 нм подобные межфазные флуктуации не обнаруживались.

С увеличением числа атомов в кластере точка политипного перехода смещалась к температуре плавления. В работах [48, 49] было показано, что с увеличением размера кластера структурный переход происходит при более высокой температуре, что согласуется с данными нашего моделирования. К примеру, для кластера золота с числом атомов $N = 201$ ($D = 2.0$ нм) значительные скачки потенциальной энергии наблюдались только вблизи точки плавления. Такое изменение энергии соответствовало переходу кластера из состояния с плотной упаковкой (ГЦК) в состояние с икосаэдрической структурой. Подобная картина скачкообразного изменения потенциальной энергии системы перед расплавом была обнаружена также у «большого» кластера, состоящего из 1157 атомов ($D = 3.33$ нм). Но проведен-

ный анализ показал, что в данном случае структурных перестроек не происходит, а скачки энергии связаны с флуктуациями вблизи фазового перехода.

Таким образом, по мере увеличения числа атомов в кластере прослеживается следующая тенденция: при низких температурах фиксировался структурный переход ГЦК-икосаэдр для кластера золота с $N = 55$, однако при дальнейшем повышении температуры до 350–400 К структура икосаэдра разрушалась, образуя аморфноподобное состояние [48]; для кластера с числом атомов $N = 135$ происходит перебор структур с кратковременной фиксацией аморфной фазы в области «средних» температур. И для кластера с числом атомов $N = 201$ аморфная фаза уже не наблюдалась вплоть до температуры плавления.

Максимальную величину кластера, в котором возможен структурный переход, можно связать с количеством поверхностных атомов. Так, для кластера с $N = 135$ число поверхностных атомов составляет порядка 68 %, при $N = 201$ — порядка 60 %, а при $N = 369$ — только 50 %. Данный факт, несомненно, оказывает очень значительное влияние на процессы смены кристаллических модификаций. Длительность структурных превращений быстро растет с числом атомов в кластере, но до $N < 200$ структура кластеров остается достаточно лабильной, что связано с большой долей поверхностных атомов, активно участвующих в перестройках. Поэтому для класте-

ров с небольшим числом атомов наиболее устойчивой является структура с пятичастичной симметрией, обладающая минимальной поверхностной энергией, что и позволяет объяснить структурный переход для наночастиц диаметром менее 2 нм.

В качестве подтверждения правильности проводимого исследования можно привести экспериментальную работу [52], в которой наночастицы золота были получены методом конденсации из газовой фазы в аргонной атмосфере. Как и в большинстве работ по конденсации, в качестве охлаждающего вещества использовался жидкий азот. В результате синтеза был получен большой набор наночастиц, соответствующий распределению Гаусса со средним размером 4.0 нм, полушириной распределения 1.2 нм, и ГЦК-структурой. Весь полученный ансамбль частиц был нагрет до $T = 450$ К, но структурных переходов в данном интервале размеров зафиксировано не было.

Для сравнения рассмотрим результаты моделирования малых кластеров некоторых других ГЦК-металлов (Ni, Cu). Подобно рассмотренному выше примеру, аналогичный структурный эффект наблюдался в 135-атомном кластере никеля, для которого начальная ГЦК-фаза спонтанно превращалась в икосаэдрическую при нагревании частицы [53]. Наблюдаемый переход сопровождался резким понижением энергии кластера. Дальнейший рост температуры наночастицы приводил к плавному увеличению энергии и, в конечном итоге, к разрушению ее кристаллической решетки. Вблизи фазового перехода твердое тело–жидкость прослеживались слабые колебания потенциальной энергии, однако перестройки структуры не происходило. Эффект наблюдался только для частиц никеля, содержащих менее 200 атомов.

В кластерах меди при $N = 201$ [53] также было замечено очень сильное смещение температуры перестройки кластерной структуры, практически, к температуре плавления. Таким образом, для указанных металлов различие является существование перехода только ГЦК–икосаэдр без дальнейшей трансформации структуры вплоть до температуры плавления. Сходством является стремление температуры перехода к температуре плавления с увеличением размера наночастицы.

Установленные нами факты продемонстрировали, что процесс структурообразования малых нанокластеров золота является более сложным, чем это следует из проведенных ранее экспериментов. Нельзя однозначно сказать, что переход от ГЦК-конфигурации происходит только к Ih-фазе

и всегда сопровождается понижением энергии. Вблизи фазового перехода кластер находится в очень нестабильном состоянии. Наличие дефектов в наноструктурах приводит к флуктуациям потенциальной энергии около точки перехода «твердое состояние–жидкость». Таким образом, механизмы, определяющие структурирование малых металлических частиц золота, нуждаются в более детальном исследовании, особенно в области фазового перехода, так как ясной картины происходящего нет во многих случаях. Основной причиной, на наш взгляд, является тот факт, что при достаточно высоких температурах кинетические факторы могут играть большую роль, чем энергетические, из-за чего при неравновесном процессе система может уйти в глубокий локальный энергетический минимум.

3.2. Формирование структурных модификаций кластеров золота при кристаллизации

С целью определения особенностей образования структуры исследовалось влияние размера наночастиц золота на формирование изомеров. Кластерная структура была получена путем плавления наночастиц данного металла различного размера с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу. На первом этапе исследование проводилось в рамках термостата Нозе, что соответствовало процедуре ступенчатого изменения температуры, т. е. имитируя охлаждение, мы последовательно уменьшали температуру в среднем на 50 К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 0.5 нс. Для устранения связанных с тепловым шумом побочных эффектов в области кристаллизации кластеры выдерживались при фиксированных температурах уже порядка 2 нс с уменьшением шага по температуре до 5 К и иногда даже до 1 К, что соответствовало полному времени охлаждения порядка 5–10 нс. В качестве конечной температуры было взято значение 300 К, так как именно в таком температурном режиме в действительности должно использоваться наибольшее количество наноустройств.

При проведении моделирования было замечено, что при условии такого ступенчатого охлаждения нанокластеров из жидкой фазы реализовывались все основные возможные кристаллические модификации (ГЦК, ГПУ, Ih, Dh), причем их формирование начиналось практически сразу после прохождения точки кристаллизации. Интерес представляло изучение зависимости процентного соотношения появ-

ления различных структур от размера, при этом особое внимание было обращено на возможность реализации пентагональных структур: икосаэдрической и декаэдрической.

Известно, что должен существовать некий критический размер, выше которого пентагональные структуры становятся менее стабильными, чем кристаллические. Об этом говорят многочисленные теоретические расчеты, проведенные, например, в работах [1, 54]. Однако различные теоретические и численные методы дают разную границу стабильности Ih-структуры. В работе [1] был подробно исследован данный вопрос и было показано, что предел стабильности икосаэдрической модификации в наноклестерах золота не определен до сих пор. Так, есть только предположение, что в наноклестерах с N более 2000 атомов при низких температурах формирование структуры икосаэдра невозможно. Экспериментальные исследования, напротив, показывают возможность получения пентагональных структур даже в микрометровом диапазоне [55], а для золота, по крайней мере, до 60 нм [9]. Таким образом, вопрос о существовании критического размера кластера остается открытым.

Для обработки результатов компьютерного моделирования мы применяли не только визуальные наблюдения при помощи графических редакторов и функций радиального распределения, но и статистический анализ внутренних структур кластеров золота с использованием CNA-методики [56]. Проведя серию опытов с кластером каждого размера, можно сделать вывод о формировании различных кристаллических модификаций при конечной температуре. Процентное соотношение структур, формирующихся при кристаллизации наночастиц Au разного размера, представлено на рис. 6а. Процентная вероятность возникновения той или иной структуры означает, что такой структурой целиком обладают M отдельных кластеров из рассмотренного при моделировании ансамбля из N кластеров одинакового размера.

Хорошо видно, что процент появления икосаэдров увеличивается с ростом диаметра частиц от 1.6 нм до 3.33 нм в пределах от 10 до 50 %. Пройдя через максимум своей реализации, далее, с увеличением размера частиц, наблюдалось влияние размерных эффектов, приводящее к снижению вероятности получения кластеров золота с таким кристаллографическим типом строения. Так, для кластеров диаметром 4.2 нм этот процент флуктуировал уже на отметке 30 %–40 %, а при размере 5.0 нм процент появления икосаэдрической модификации был

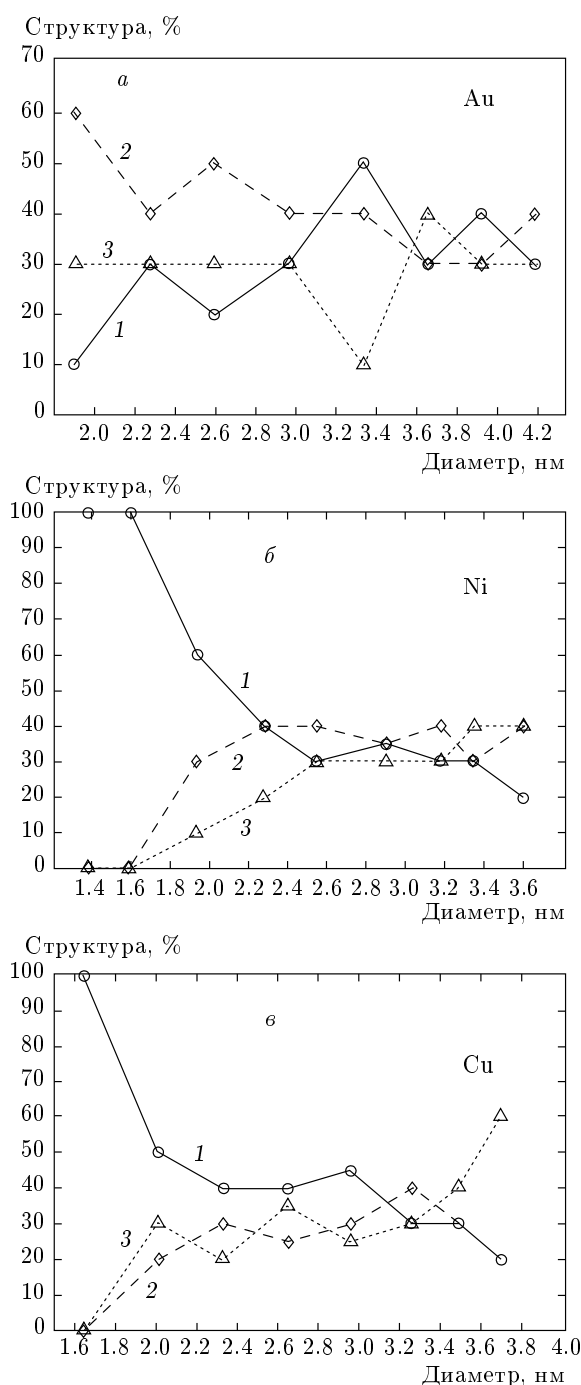


Рис. 6. Структурные конфигурации, полученные для различных металлов. Обозначения: 1 — Ih, 2 — Dh, 3 — ГЦК. Данные для Ni и Cu взяты из работы [57]

равен нулю во всей проведенной серии опытов.

Поскольку симметрия пятого порядка недопустима для макрокристаллов, образование больших частиц будет неизбежно связано с возникновением вну-

тренних пустот либо упругих деформаций. Энергия упругой деформации, которая первоначально очень мала, возрастает пропорционально объему и для икосаэдрических частиц больших размеров превышает выигрыш в поверхностной энергии, что, в конечном счете, вызовет дестабилизацию такого кристаллографического типа.

Процент появления декаэдрической фазы, которую фактически можно назвать промежуточной между ГЦК и Ih, имел более сложный характер. Первоначально число декаэдров составило 60 % ($D = 1.6$ нм) и затем плавно уменьшилось примерно до 40 % с увеличением размера кластера до $D = 4.2$ нм. Далее происходит резкое увеличение числа декаэдров именно за счет отсутствия Ih-модификации. Процент появления ГЦК (ГПУ)-структуры практически не зависел от размера кластера в исследуемом диапазоне величин и составил в среднем 30 %, что говорит о стабильности формирования данной структурной модификации для кластеров золота достаточно малого диаметра. Однако следует отметить рост этого показателя до 40 % для кластера наибольшего рассмотренного размера ($D = 5.0$ нм). Таким образом, проведенные нами эксперименты позволяют утверждать, что характерной особенностью процесса являлось различное влияние размера N на стабильность той или иной структурной модификации.

Для сравнения приведем данные других авторов по вопросу определения структур в нанокластерах золота с целью нахождения каких-либо общих закономерностей. Достаточно уверенно можно говорить, что при размерах кластеров менее 1.5 нм при очень низких температурах наиболее стабильным будет аморфное строение, что подтверждается как МД-моделированием, так и экспериментально [5, 40]. При этом данный вывод касается кластеров даже с «магическим» икосаэдрическим размером в 13 и 55 атомов. Если в случае никеля и меди при $N = 13, 55$ при любом моделировании наиболее стабильным всегда являлся икосаэдр, то с золотом ситуация сложнее. Так, в работах [8, 41] при размере кластера $N = 13$ методом *ab initio* была получена аморфная структура и только некоторые многочастичные потенциалы отдали предпочтение икосаэдру [8], что еще раз указывает на большое влияние выбора потенциала взаимодействия.

В работе [5] методом компьютерного моделирования изучался огромный ансамбль различных случайных конфигураций атомов в кластерах ($N = 55, 75$) при температуре 10^{-9} К. Было определено, что наибольшая плотность состояний была именно у

аморфных структур. При $N = 55$ примерно 80 % структур с наименьшими значениями энергий соответствовали аморфному состоянию и только 20 % икосаэдрическому. При $N = 75$ среди основных состояний был зафиксирован декаэдр, но и там подавляющее множество кластеров было найдено именно в разупорядоченном состоянии. Однако с ростом температуры до комнатной начинают встречаться в более или менее значительных пропорциях и кристаллические модификации, такие как ГЦК, Ih и Dh [42].

Для того чтобы понять причину массового появления аморфных структур в кластерах золота малого размера, мы провели дополнительное МД-моделирование нанокластеров никеля и меди. В отличие от золота у них параметры потенциала показали большую величину взаимодействия, из-за чего в основном состоянии были найдены только упорядоченные структуры. Другие изомеры были отделены от них значительной энергетической щелью. В кластерах золота короткое межатомное взаимодействие между поверхностными атомами образует нескоординированное образование разупорядоченных областей, которые вместе и образуют аморфную структуру [45].

При увеличении размера до 2.0 нм наиболее предпочтительной становится декаэдрическая модификация. Это следует как из результатов нашего моделирования, так и из данных других авторов [11, 43]. Так называемая «эквивалентная теория кристаллов», разработанная в работе [44], свидетельствует о том, что при нулевой температуре в золоте декаэдр начинает проявляться при размере более 150 атомов, в то время как кластеры с ГЦК-построением появляются при $N > 180$, что согласуется с нашими данными даже при $T = 300$ К.

При диаметре кластера примерно 3.0–3.5 нм из всех возможных структур наиболее стабильным может считаться икосаэдр, что экспериментально подтверждается в работах [57, 58]. В работе [57] кластеры были получены при охлаждении золота к комнатной температуре парами гелия и затем помещены на аморфную углеродную пленку. Большинство из полученных начальных частиц имело Ih-морфологию, однако некоторая часть соответствовала декаэдрическому построению. В работе [58] экспериментально был получен ансамбль частиц золота близкого размера с диаметром 3.5 нм и проведенный там структурный анализ свидетельствует о стабильности именно икосаэдра.

Кроме всего прочего, работа [57] ясно подтверждает влияние размерного эффекта при образовании

фиксированной структуры. В ней было четко отмечено, что для частиц диаметром 3–6 нм число кластеров с ГЦК-решеткой остается практически постоянным. С ростом размера кластера наблюдалось сокращение числа икосаэдров, что, в свою очередь, приводило к увеличению числа декаэдров [57]. Аналогичный вывод был получен и при проведенном нами моделировании процессов структурообразования нанокластеров золота диаметром $D = 4\text{--}5$ нм. В случае достаточно больших размеров ($D > 5\text{--}6$ нм) большинство исследователей склонны считать, что определяющей структурой будет ГЦК [12, 52, 59, 60].

Представляет интерес сравнение полученных нами результатов с данными аналогичного исследования для никеля и меди (рис. 6б,в) [61]. Доля появления икосаэдрической модификации для малых размеров кластеров указанных металлов составила 100 %. Для самого большого из моделируемых кластеров меди ($N = 2243$) икосаэдрическая структура появлялась только в 20 % опытов, а 60 % кластеров обладали уже ГЦК-структурой, характерной для объемных образцов. С увеличением размера кластера никеля число икосаэдров также уменьшалось с соответствующим ростом ГЦК-фазы. Процент появления декаэдров практически не зависел от размера кластера и флуктуировал возле некоторой определенной величины — своей для каждого из металлов.

Таким образом, проведенные нами эксперименты позволяют утверждать, что характерной особенностью процесса структурообразования при процессе кристаллизации является четко различимое влияние размера на стабильность той или иной структурой модификации. Для кластеров никеля и меди существуют некоторые общие закономерности в формировании структурных свойств наночастиц, в то время как кластеры золота демонстрируют намного более сложное поведение.

3.3. Роль скорости охлаждения при процессах структурообразования

На втором этапе исследование было проведено в рамках микроканонического распределения (NVE -ансамбль). В этом случае имитировалась методика плавного охлаждения из жидкой фазы кластеров золота с некоторыми фиксированными скоростями без выдержки частиц на промежуточных температурах. Моделирование проводилось со скоростями $U = 0.05, 0.025, 0.005, 0.001$ пс⁻¹, под которыми понимается частота столкновений атомов с виртуальными частицами термостата Андерсена, находящимися при температуре $T = 300$ К, что соответ-

ствовало темпу отвода тепла более 10^{10} К/с. Аналогичный механизм стабилизации температуры, требуемой по условию эксперимента, используется при реальном синтезе наночастиц из газовой фазы [62]. При таком способе конденсация нанокластеров происходит за счет конвективного течения инертного газа (Ar, He) между областью нагретого пара из атомов металла и охлажденной поверхностью установки.

Как и ожидалось, процесс формирования структуры сильно зависел от скорости охлаждения. Основной тенденцией было увеличение процента появления аморфных структур с ростом темпа охлаждения. При этом, если для кластеров с диаметром до 2.4 нм этот процент был относительно невысок (10 %), то для частиц размером 2.5–3.4 нм он колебался уже в интервале от 40 % до 60 %, а у более «солидных» кластеров ($D = 4\text{--}5$ нм) увеличивался до 80 % ($U = 0.05$ пс⁻¹). Данный результат объясняется, прежде всего, тем, что системам с большим числом частиц оказывается недостаточно времени для формирования определенной кристаллической структуры, из-за чего и наблюдается такой большой процент разупорядоченных частиц.

Рассмотрим процентное соотношение появления икосаэдрической модификации в процессе кристаллизации. Проведенные исследования свидетельствуют о явном влиянии на него не только скорости охлаждения, но и уже отмеченных выше размерных эффектов. Сравнительный анализ полученных данных показал, что для кластеров, диаметр которых не превышает 3.0 нм, вероятность появления икосаэдрической фазы превалирует над остальными, составляя 50–60 % и практически не завися от скорости охлаждения. При больших размерах кластеров весьма наглядно прослеживается следующая тенденция: с уменьшением скорости охлаждения от $U = 0.05$ пс⁻¹ (время охлаждения $t = 0.2$ нс) до $U = 0.001$ пс⁻¹ (время охлаждения $t = 4$ нс) доля кластеров с икосаэдрическим построением довольно равномерно увеличивается.

Полученный вывод подтверждается данными работы [1], где путем МД-моделирования с использованием многочастичного потенциала взаимодействия имитировалась кристаллизация по методу Андерсена 603-, 1409-, 2624-атомных кластеров золота. В большинстве случаев при условии плавного охлаждения наночастиц ($D = 2.6\text{--}4.0$ нм) авторами работы [1] фиксировалась икосаэдрическая структура. Аналогичный вывод был сделан в работе [63] при изучении методом погруженного атома кластера золота из 1157 атомов ($D = 3.4$ нм). Кластер был

охлажден из расплава со скоростью $3 \cdot 10^{11}$ К/с, что практически аналогично используемой нами скорости охлаждения $U = 0.001$ пс $^{-1}$, и в 62 % проведенных опытов в кластере Au из 1157 атомов была обнаружена икосаэдрическая структура. В работе [3] также методом молекулярной динамики исследовался кластер из 10179 атомов ($D = 8$ нм), охлаждаемый из расплава со скоростью 10^{11} К/с. Было определено, что в этом случае наиболее стабильной должна стать сложная структура, представляющая дефектный икосаэдр с вкрапления ГЦК-фаз.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что рассмотренный в работе [3] кластер, по всей видимости, лежит в той области размеров, в которой при условии плавной кристаллизации с высокой скоростью икосаэдрическая структура перестает быть наиболее стабильной и сменяется ГЦК-строением. В другой работе этих же авторов [51] был проанализирован набор из 923, 1415, 3871, 10179 атомных кластеров трех различных структур (икосаэдрической, дефектной икосаэдрической и аморфной), получаемых из расплава кристаллизацией с разными скоростями, и был сделан вывод о том, что, с точки зрения энергетики, наиболее стабильной является дефектная икосаэдрическая конфигурация.

Исследовав зависимость процента появления икосаэдрической модификации от размера, мы подтвердили тенденцию к его уменьшению с увеличением диаметра кластера при любой скорости охлаждения, но более отчетливо данный эффект просматривается при меньшем времени перехода к конечной температуре. Вероятность возникающих в процессе моделирования кристаллизации декаэдров была оценена нами в пределах от 10 % до 25 %, а ГЦК-(ГПУ)-структур — около 20 %, что согласуется с оценкой [64] для кластера Au с $N = 1157$ (соответственно 13 % и 25 %).

С технической точки зрения, существенный интерес представляет также и качество структуры получаемых кластеров. Типичная тенденция, определенная нами при моделировании, показана на рис. 7. В случае малых кластеров ($D < 2.3$ нм) скорость охлаждения незначительно влияет на получаемую структуру (верхняя часть рис. 7). Однако для кластеров золота достаточно большого размера при скорости охлаждения уже возможно получить частицу, имеющую построение атомов, близкое к идеальному (нижняя часть рис. 7). Для кластеров такого размера, охлаждаемых достаточно быстро, можно отметить существование различных значительных дефектов упаковки.

Подводя некоторый итог данной части исследо-

вания, необходимо прежде отметить, что скорость охлаждения существенно влияет на процесс формирования структуры кластеров золота. На основе анализа полученных нами и другими авторами результатов необходимо выделить следующие закономерности:

- 1) с ростом скорости охлаждения процент появления аморфной структуры увеличивается;
- 2) для кластеров с диаметром менее 3.0 нм наиболее вероятным является формирование икосаэдрической фазы, которое практически не зависит от скорости охлаждения;
- 3) при больших размерах наночастиц с уменьшением скорости охлаждения доля кластеров с икосаэдрическим построением возрастает;
- 4) с увеличением диаметра кластера наблюдается тенденция к уменьшению вероятности икосаэдрического строения, однако точная граница стабильности не определена; по нашим оценкам она может быть в диапазоне 6–8 нм.

Таким образом, в случае частиц золота размером до 2.3 нм все выбранные скорости охлаждения были достаточны для формирования плотноупакованной структуры. Однако существенным недостатком оказалось большое количество дефектов, возникающих при процессе кристаллизации. Результаты компьютерного эксперимента показали: подавляющее большинство формирующихся при кристаллизации нанокластеров золота имело дефекты упаковки. Из рассмотренных при комнатной температуре порядка 500 кластеров лишь малая часть обладала совершенными формой и структурой. Основными дефектами являлись образование двойниковых структур и наличие нескольких зародышей одной кристаллической модификации (рис. 8), что часто наблюдается экспериментально (рис. 9); полное (аморфноподобные кластеры), либо частичное отсутствие различной структуры (рис. 7). Необходимо отметить, что такой эффект как двойникование возникает именно при кристаллизации, так как на поверхности жидкого кластера образуется несколько зародышей, часто икосаэдрического или декаэдрического строения, что не позволяет образовать единую структуру всего кластера.

Исходя из этого была предпринята попытка получения правильной кластерной структуры методом прогрева кристаллизированных кластеров в течение нескольких наносекунд при температуре $T = 450$ К. Предполагалось, что беспорядок, возникающий при нагреве, поможет уменьшить поверхностное натяжение и приведет к энергетически более выгодному состоянию с правильным построением атомов.

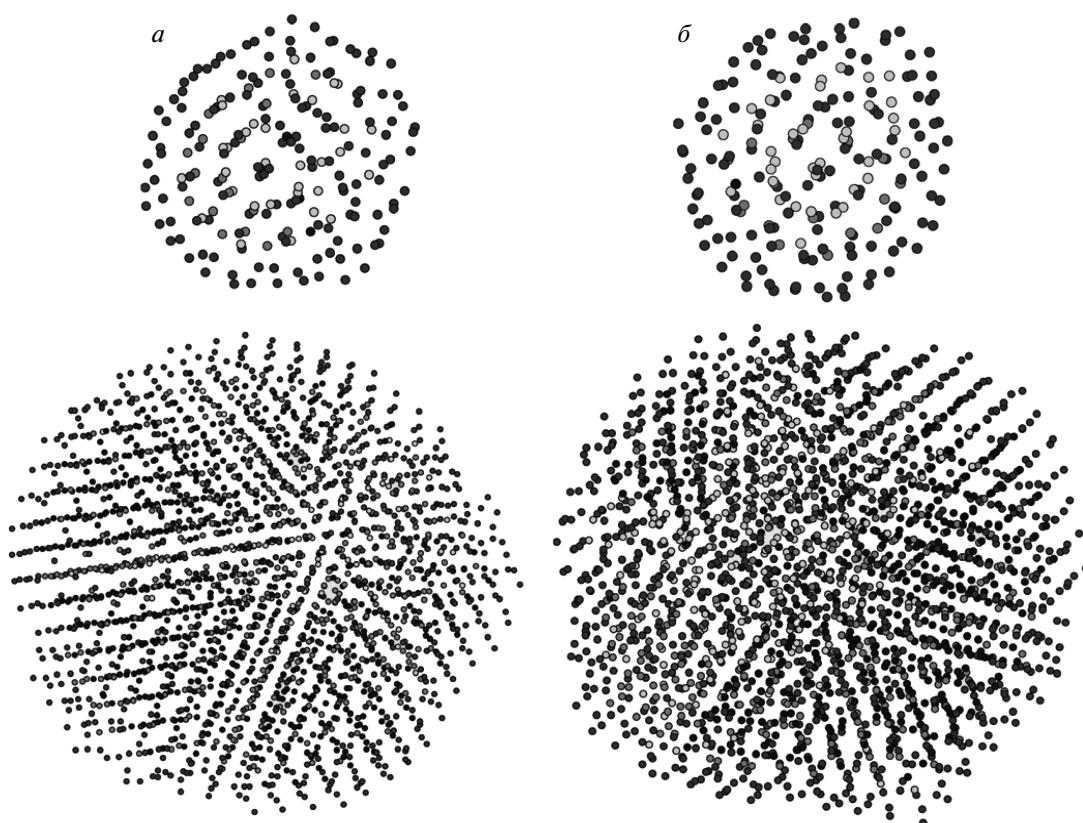


Рис. 7. Конфигурации кластера Au ($N = 201$ и $N = 2243$), полученные при кристаллизации *а*) со скоростью $U = 0.001 \text{ пс}^{-1}$, *б*) со скоростью $U = 0.025 \text{ пс}^{-1}$



Рис. 8. Двойниковые структуры, получаемые при охлаждении нанокластеров золота ($N = 3805$) в приближении канонического ансамбля

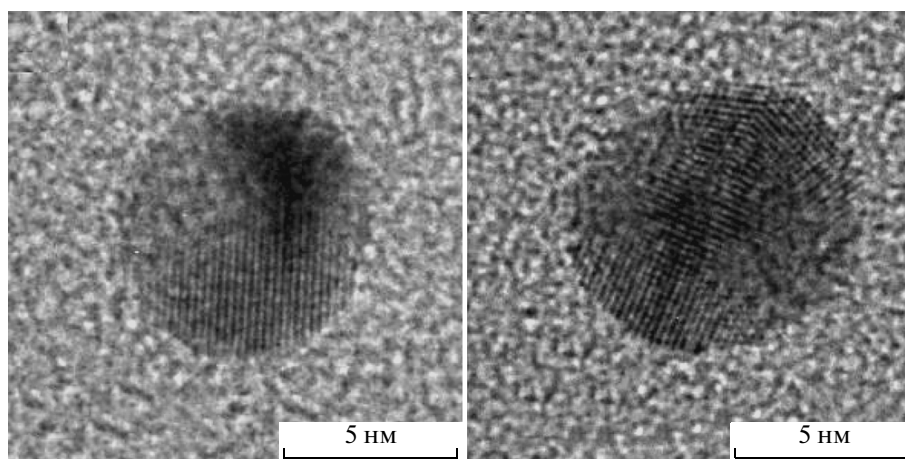


Рис. 9. Электронно-микроскопические изображения наночастиц золота, содержащих плоскости множественного двойникования [65]

Данная попытка стабилизации структуры показала, что действительно наблюдалось улучшение образованных при кристаллизации икосаэдрических структур, но в ряде случаев фиксировался переход из дефектной Ih-модификации в декаэдрическую. При прогреве полученных из жидкой фазы нанокластеров золота с аморфной структурой в большинстве опытов происходило формирование именно декаэдрического построения атомов, что согласуется с результатами, изложенными в разд. 3.2.

Для формирования правильной структуры у кластеров с большим числом атомов процесс кристаллизации следует проводить более медленно, в противном случае резко увеличивается процент аморфноподобных структур. Гранецентрированная кубическая структура при самой малой скорости охлаждения формировалась у всех кластеров с вероятностью от 10 % до 40 %, без какой-то определенной тенденции. По мере увеличения скорости охлаждения процент появления ГЦК-конфигурации уменьшался из-за преобладания неупорядоченных структур.

Модель плавного охлаждения (*NPE*-ансамбль) малых частиц позволяет сравнить результаты МД-моделирования для кластеров золота с данными для наночастиц меди и никеля, полученными при аналогичных условиях. Сравнительный анализ результатов компьютерных экспериментов показывает наличие общих закономерностей в формировании внутренней структуры кластеров меди и никеля: при медленном протекании процесса кристаллизации формируются плотноупакован-

ные ГЦК- (ГПУ)-структуры, в случае быстрого охлаждения формируется преимущественно икосаэдрическая фаза [57, 60]. Отметим, что такие кластеры в подавляющем большинстве случаев имели достаточно совершенную форму [64]. При большой скорости охлаждения преобладающей структурой кластеров меди и никеля с диаметром большим 3.5–3.7 нм, так же как и для золота, будет аморфная.

Таким образом, и при использовании методики плавного охлаждения из жидкой фазы золото демонстрирует намного более сложное поведение и совершенно иные закономерности по сравнению с поведением наночастиц никеля и меди. Все эти особенности необходимо учитывать при экспериментальном производстве нанокластеров золота требуемого внутреннего строения.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе проведенного МД-моделирования были исследованы основные особенности формирования внутреннего строения нанокластеров золота размером до 5 нм. Для анализа подобных процессов были использованы бесструктурные кластеры, получаемые при плавлении первичных ГЦК-наночастиц Au, которые затем подвергались процедуре охлаждения к комнатной температуре. Для создания при кристаллизации фиксированных кластерных структур использовались разнообразные методики, которые могут быть применены при непосредственных экспериментах.

Было показано, что при условии охлаждения из жидкой фазы возможна реализация самых разных структурных модификаций, и были определены некоторые критерии их стабильности. В ходе моделирования весьма наглядно прослеживалась роль размерных эффектов в формировании структур кластеров Au, так же как и скорости, с которой происходил отвод тепла. Сравнительный анализ полученных результатов с данными по структурообразованию кластеров никеля и меди показал, что для кластеров Ni и Cu существуют общие закономерности в формировании их структурных свойств, в то время как кластеры золота демонстрировали намного более сложное поведение, которое часто не согласовывалось с закономерностями, характерными для никелевых и медных частиц аналогичного размера.

Причина такого расхождения, на наш взгляд, кроется в физико-химической природе золота, которое является достаточно мягким и пластичным материалом, что, несомненно, затрудняет образование идеального, с точки зрения кристаллографии, строения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-02-98003-р_сибирь_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Wang, S. Teitel, and Ch. Dellago, J. Chem. Phys. **122**, 214722 (2005).
2. S. Panigrahi, S. Kundu, S. K. Ghosh, S. Nath, and T. Pal, J. Nanopart. Res. **6**, 411 (2004).
3. Yu Hang Chui, Ian K. Snook, and Salvy P. Russo, Phys. Rev. B **76**, 195427 (2007).
4. H. Kröger, P. Reinke, M. Büttner, and P. Oelhafen, J. Chem. Phys. **123**, 114706 (2005).
5. I. L. Garzón, K. Michaelian, M. R. Beltrán et al., Phys. Rev. Lett. **81**, 1600 (1998).
6. M. H. Magnusson, K. Deppert, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, and L. Samuelson, J. Nanopart. Res. **1**, 243 (1999).
7. Ч. Пул, Ф. Оуэнс, *Нанотехнологии*, Техносфера, Москва (2006).
8. V. G. Grigoryan, D. Alamanova, and M. Springborg, Eur. Phys. J. D **34**, 187 (2005).
9. Y. Q. Wang, W. S. Liang, and C. Y. Geng, J. Nanopart. Res. **12**, 655 (2010).
10. K. Koga, Phys. Rev. Lett. **96**, 115501 (2006).
11. Ch. L. Cleveland, U. Landman, Th. G. Schaaff et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 1873 (1997).
12. A. I. Frenkel, S. Nemzer, I. Pister et al., J. Chem. Phys. **123**, 184701 (2005).
13. E. Sakir, Physica E **8**, 210 (2000).
14. M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B **29**, 6443 (1984).
15. M. W. Finnis and J. E. Sinclair, Phil. Mag. A **50**, 45 (1984).
16. V. Rosato, M. Guillope, and B. Legrand, Phil. Mag. A **59**, 321 (1989).
17. S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986).
18. A. P. Sutton and J. Chen, Phil. Mag. Lett. **61**, 139 (1990).
19. C. Massobrio, V. Pontikis, and G. Martin, Phys. Rev. Lett. **62**, 1142 (1989).
20. M. J. Sabochick and N. Q. Lam, Phys. Rev. B **43**, 5243 (1991).
21. D. Wolf, P. R. Okamoto, S. Yip, J. F. Lutsko, and M. J. Kluge, Mat. Res. **5**, 286 (1990).
22. D. J. Oh and R. A. Johnson, J. Mat. Res. **3**, 471 (1988).
23. G. J. Ackland and R. Thetford, Phil. Mag. A **56**, 15 (1987).
24. F. Ducastelle, in *Computer Simulation in Materials Science*, Vol. 205 of NATO Advanced Study Institute, Series E, Appl. Phys., ed. by M. Meyer and V. Pontikis, Kluwer, Dordrecht (1991).
25. A. P. Sutton, M. W. Finnis, D. G. Pettifor, and Y. J. Ohta, Phys. C **21**, 35 (1988).
26. D. J. Chadi, Phys. Rev. B **19**, 2074 (1979).
27. B. Loisel, D. Gorse, V. Pontikis, and P. Lapujoulade, J. Surf. Sci. **221**, 365 (1989).
28. F. Willaime and C. Massobrio, Phys. Rev. Lett. **63**, 2244 (1989).
29. R. P. Gupta, Phys. Rev. B **23**, 6265 (1985).
30. F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 2 (1993).
31. E. B. Krissinel and J. Jellinek, J. Quant. Chem. **62**, 185 (1997).
32. H. S. Nam, N. M. Hwang, B. D. Yu, and J. K. Yoon, Phys. Rev. Lett. **89**, 275502 (2002).

33. M. Kabir, A. Mookerjee, and A. K. Bhattacharya, J. Eur. Phys. D **31**, 477 (2004).
34. P. Jaque and A. Torro-Labe, J. Chem. Phys. **117**, 3208 (2002).
35. L. J. Lewis, P. Jensen, and J.-L. Barrat, Phys. Rev. B **56**, 2248 (1997).
36. Z. Zhang, W. Hu, and S. Xiao, J. Chem. Phys. **122**, 215401 (2005).
37. Tao Pang, *An Introduction to Computational Physics*, University Press, Cambridge (2006).
38. H. C. Andersen, J. Phys. Chem. **72**, 2384 (1980).
39. S. Nose, J. Phys. Chem. **81**, 511 (1984).
40. I. L. Garzon, K. Michaelian, M. R. Beltan et al., Eur. Phys. J. D **9**, 211 (1999).
41. F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis et al., J. Chem. Phys. **117**, 6982 (2002).
42. N. T. Wilson and R. L. Johnston, Eur. Phys. J. D **12**, 161 (2000).
43. R. N. Barnett, C. L. Cleveland, H. Häkkinen et al., Eur. Phys. J. D **9**, 95 (1999).
44. F. R. Negreiros, E. A. Soares, and V. E. de Carvalho, Phys. Rev. B **76**, 205429 (2007).
45. S. Iijima and T. Ichihashi, Phys. Rev. Lett. **56**, 616 (1986).
46. R. S. Berry and B. M. Smirnov, *Phase Transitions of Simple Systems*, Springer, Heidelberg (2008).
47. S. Sugano and H. Koizumi, *Microcluster Physics. Springer Series in Materials Science*, Springer-Verlag, Berlin (1998).
48. Ю. Н. Горностырев, И. Н. Карькин, М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов, ФММ **96**, 19 (2003).
49. C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, and Uzi Landman, Phys. Rev. B **60**, 5065 (1999).
50. И. В. Суздалев, *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*, КомКнига, Москва (2006).
51. Yu Hang Chui, Gregory Grochola, Ian K. Snook, and Salvy P. Russo, Phys. Rev. B **75**, 033404 (2007).
52. W.-H. Li, S. Y. Wu, C. C. Yang et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 135504 (2002).
53. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ж. В. Головенько и др., Письма в ЖЭТФ **89**, 425 (2009).
54. B. W. van de Waal, J. Chem. Phys. **90**, 3407 (1989).
55. А. А. Викарчук, И. С. Ясников, *Структурообразование в наночастицах и кристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов*, Изд-во ТГУ, Тольятти (2006).
56. J. D. Honeycutt and H. C. Anderson, J. Chem. Phys. **91**, 4950 (1987).
57. Kenji Koga, Tamio Ikeshoji, and Ko-ichi Sugawara, Phys. Rev. Lett. **92**, 115507 (2004).
58. Chun-Ming Wu, Chi-Yen Li, Yen-Ting Kuo et al., J. Nanopart. Res. **12**, 177 (2010).
59. Jian Zhang, Baohui Zhao, Linghui Meng et al., J. Nanopart. Res. **9**, 1167 (2007).
60. B. Stephanidis, S. Adichtchev, S. Etienne et al., Phys. Rev. B **76**, 121404(R) (2007).
61. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер, Изв. РАН, Сер. физ. **72**, 1458 (2008).
62. P. Krasnechtchekov, K. Albe, and R. S. Averback, Z. Metallkd. **94**, 1098 (2003).
63. Y. Chushak and L. S. Bartell, Eur. Phys. J. D **16**, 43 (2001).
64. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер, ЖЭТФ **135**, 899 (2009).
65. J. Cao, X. Hu, Z. Jiang, Z. Xiong, J. Surf. Sci. Nanotech. **7**, 134 (2009).