

На правах рукописи



Головенько Жанна Викторовна

**АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА
ПРИ ПРОЦЕССАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Барнаул 2012

Работа выполнена в Хакасском государственном университете им. Н. Ф. Катанова

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, доцент
Гафнер Юрий Яковлевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
доцент Полетаев Геннадий Михайлович;
Алтайский государственный технический
университет, профессор

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник Лысенко Владимир Иванович;
Институт теоретической и прикладной механики
СО РАН, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Тверской государственный университет

Защита состоится «22» марта 2012 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д212.004.04 Алтайского государственного технического университета по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46; e-mail: veronika_65.mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Алтайского государственного технического университета.

Автореферат разослан «__» февраля 2012 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, к.ф.м.н., доцент



Романенко В.В.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью организации, просим присылать в двух экземплярах на адрес и e-mail университета.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Кроме этого, нанокластеры золота являются базисной частью многих синтезированных молекулярных нанокристаллических материалов. К примеру, помещаясь на фуллереновую основу, кластеры Au могут формировать кластерные композитные суперструктуры. Все это является достаточным основанием для подробного изучения теоретическими и экспериментальными методами структурных, электронных, динамических и других физических и химических свойств как изолированных, так и пассивированных кластеров золота.

Актуальность темы диссертации. Хорошо известно, что все металлические наночастицы проявляют необычные оптические, тепловые и другие химико-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. 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 и экспериментальные данные показывающие, что наночастицы золота, имеющие 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 не решенными.

Тот факт, что свойства многих кластеров зависят, во-первых, от числа атомов в них, а во-вторых, от их структуры означает, что определение атомной конфигурации является исключительно важным для развития отношений структура-свойства. Известно, что небольшие группы атомов имеют возможность сформировать конфигурации, которые могут и не подчиняться обычным кристаллографическим законам. Кроме частиц с идеальным построением возможно и образование нанокластеров с двойниковыми структурами, которые часто наблюдаются в электронном микроскопе. Так как рост наночастиц во

многих случаях определяется скорее кинетическими, чем термодинамическими факторами, то становится возможным и создание частиц со сложным внутренним строением, энергия которых даже выше энергии частиц при идеальных условиях. Таким образом, при свободной кристаллизации в золоте могут быть созданы кластеры с уникальными метастабильными структурами, а, следовательно, и с необычными физико-химическими свойствами.

Объекты и предмет исследования. В качестве объектов исследования выбраны нанокластеры золота диаметром от 1,6 нм до 5,0 нм с первоначально идеальной ГЦК структурой. Предметом исследования являются условия формирования металлических наночастиц из жидкой фазы и конечные структурные модификации кластеров.

Основной **целью** представляемой работы было определение размерных границ устойчивости той или иной кристаллографической модификации, изучение возможности существования изомеров и их стабильности. Кроме этого, в работе было изучено влияние различных методик охлаждения на формирование конечной структуры нанокластеров золота.

Научная новизна работы. Вопросу о наличии структурных модификаций в наночастицах золота посвящено достаточно большое количество работ, однако полученные там результаты настолько противоречивы, что было проведено собственное исследование с учетом уже имеющихся экспериментальных и теоретических данных. В представляемой диссертационной работе впервые осуществлен компьютерный анализ влияния температуры и скорости охлаждения на стабильность получаемых структур нанокластеров Au размером от 1,6 нм до 5,0 нм. Также впервые проведено сравнение результатов имитации различных экспериментальных методик обработки нанокластеров золота в рамках микроканонического и канонического ансамблей и проведено сопоставление полученных данных с результатами аналогичного моделирования других ГЦК металлов (никеля и меди).

Практическая ценность работы. До настоящего времени не известен ни один экспериментальный метод, который позволял бы контролировать изменения структуры кластеров Au. На базисе проведенного в диссертационной работе моделирования впервые определены некоторые условия для производства наночастиц золота с фиксированной структурой и, следовательно, с определенными физическими свойствами. Найденные зависимости могут быть использованы при разработке различных технических наноустройств следующего поколения и при катализе ряда химических реакций.

Достоверность результатов исследований обеспечивается использованием современной компьютерной техники, апробированных методов исследования, применением тестированной компьютерной программы, сравнением и согласием полученных результатов с экспериментальными и теоретическими данными.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. впервые определен предельный размер кластера золота, ниже которого невозможно сохранить исходную ГЦК модификацию;

2. на основе компьютерного моделирования различных экспериментальных методик охлаждения из жидкой фазы нанокластеров золота размером до 5,0 нм показано, что при кристаллизации возможна реализация самых разных структурных модификаций: ГЦК, ГПУ, икосаэдрической и декаэдрической, а также двойниковых структур. Найдены границы размера кластера, фиксирующие структурные модификации;
3. рассчитана область гистерезиса температур плавления и кристаллизации кластеров золота с диаметром до 5,0 нм, определяющая диапазон возможных рабочих температур устройств построенных на основе данных кластеров;
4. подтверждена гипотеза значительного влияния кинетических факторов при организации кластерной структуры в золоте. Доказано, что с ростом скорости охлаждения процент появления аморфной структуры увеличивается. Для кластеров с диаметром менее 3,0 нм наиболее вероятным является формирование икосаэдрической фазы, которое практически не зависит от скорости охлаждения. При больших размерах наночастиц с уменьшением скорости охлаждения доля кластеров с икосаэдрическим построением возрастает. Вероятность возникающих в процессе моделирования декаэдров оценена в пределах от 10 до 25%.

Апробация работы. Основные результаты и выводы, приведенные в диссертации, представлялись и докладывались на: Всероссийском семинаре «Моделирование неравновесных систем» (Красноярск: 2007, 2008, 2009); Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск: 2008, 2010); XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург 2008); Международной научно-технической школе-конференции «Молодые ученые - науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике» (Москва 2008); V Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (Екатеринбург 2009); Международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул: 2008, 2010); XIII международной конференции «Опто, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск, 2011).

Работа выполнена в рамках приоритетного направления развития науки, технологии и техники РФ «03, Индустрия наносистем и материалов» и критических технологий РФ (07, Компьютерное моделирование наноматериалов, наноустройств и нанотехнологий) при поддержке: Гранта Президента РФ. Номер гранта МК-2207.2009.2 (соисполнитель); РФФИ. Номера грантов 08-02-98001-р_сибирь_a, 10-02-98001-р_сибирь_a и 11-02-98003-р_сибирь_a.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 21 научной работе, из них 11 статей в российских реферируемых журналах (4 в журналах по списку ВАК).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, библиографического списка из 162 наименований и списка публикаций по теме. Общий объем диссертации 125 страниц машинописного текста. Работа включает в себя 54 рисунка и 3 таблицы.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во *введении* обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, показана научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту. Представлена краткая структура диссертации.

Первая глава посвящена обзору литературы. Рассмотрены теоретические основы метода молекулярной динамики. Дана общая характеристика способов производства нанокластеров золота, в частности диспергационного и конденсационного методов. Приведены микрофотографии наночастиц золота с различным внутренним строением.

Многочисленные исследования показали, что уменьшение размера частиц до нанометрового диапазона способствует проявлению у них совершенно новых свойств (термодинамических, химических, механических, магнитных и т. д.). Это может быть связано не только с большим соотношением поверхности наночастицы к её объему, но и с типом кристаллической конфигурации нанокластера. В то время как объёмное золото имеет структуру гранецентрированного кубического кристалла, стремление к обладанию минимальной поверхностной энергией в золотых кристаллитах нанометрового размера может привести к нескольким различным конкурирующим структурам (рис. 1). Это такие конфигурации как гранецентрированная кубическая, икосаэдрическая (Ih), декаэдрическая (Dh) и другие. Поэтому в первой главе проведён систематический анализ основных кристаллических структур, возможных для рассматриваемых в диссертации наночастиц Au.

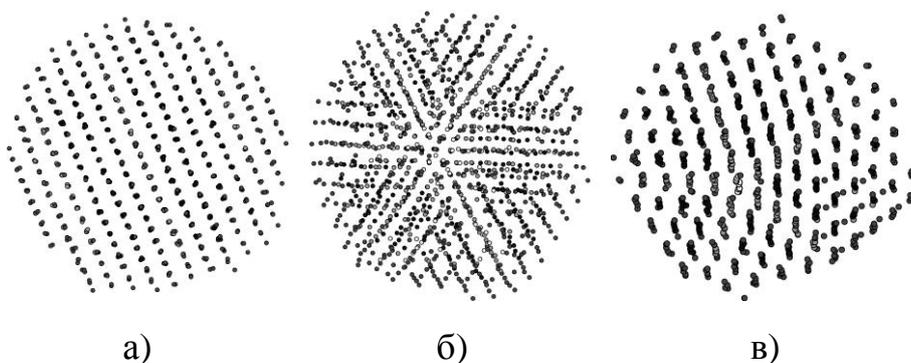


Рис. 1. Примеры структур нанокластеров золота, получаемых в процессе моделирования: а) $N = 1157$, ГЦК, б) $N = 1157$, Ih, в) $N = 791$, Dh.

числом атомов $N = 791$. Кластер был получен при вырезании сферы из идеальной ГЦК решетки. С целью имитирования канонического ансамбля, для которого число частиц N , объем V и температура T остаются постоянными (NVT -ансамбль), а полный импульс системы p равен нулю, систему погрузили в тепловой резервуар – термостат Нозе путем введения случайной силы, моделирующей столкновения с виртуальными частицами.

В процессе моделирования для расчетов использовалась рабочая станция

Во *второй главе* особое внимание уделяется одной из принципиальных проблем физики конденсированных систем – фазовому переходу. Особенности фазового перехода твердое тело – жидкость были изучены на примере изолированного сферического ГЦК кластера Au с

на основе процессора Xeon с 64 битной архитектурой и тактовой частотой 2,8 ГГц. Так же ряд исследований проводился на сервере SunFire 4150 на базе двух 4-х ядерных 64 – разрядных процессоров Intel Xeon с тактовой частотой 3,2 ГГц и объемом оперативной памяти 8 Гб в операционной среде Linux SuSE версии 11.2. Для проведения моделирования методом молекулярной динамики была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer Universität Duisburg, Germany.

Для вычисления сил, действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи [1] 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 с шагом по времени $h = 2$ фс. Анализ кристаллических структур проводился с помощью графического редактора xmakemol. Детальное исследование особенностей формирования структуры кластера также было проведено с использованием CNA гистограмм [2], которые позволяют определить количество

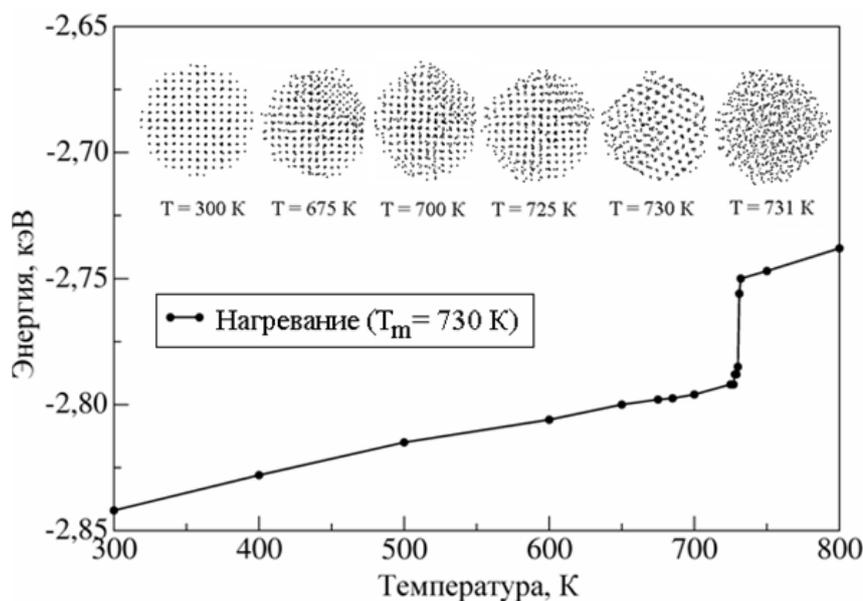


Рис. 2. Динамика процесса нагревания кластера Au ($N = 791$).

атомов в кластере с различной локальной структурой: ICSH – атом с локальной икосаэдрической структурой; PFCC – с ГЦК структурой до пятой координационной сферы включительно; GFCC – с ГЦК структурой до четвертой координационной сферы включительно; RHCP – с ГПУ структурой до пятой координационной сферы включительно; GHCP – с ГПУ структурой до четвертой координационной сферы включительно; OT12 – атом имеющий 12 ближайших соседей, но не относящийся к какой-либо определенной кристаллической структуре; OTHR – атомы с координационным числом менее 12.

Одной из особенностей кластеров является разная энергия связи для внутренних и поверхностных атомов. Поэтому фазовый переход для внутренних и поверхностных атомов наблюдался при разных температурах. В качестве демонстрации этого утверждения рассматривался характер движения атомов в кластерах золота при нагревании и охлаждении (рис. 2). Проведенное моделирование показало, что при увеличении температуры поверхностные атомы в наночастице изменяют свое положение, что соответствует состоянию жидкости. В то же время внутренние атомы закреплены в определенных узлах, что

атомов в кластере с различной локальной структурой: ICSH – атом с локальной икосаэдрической структурой; PFCC – с ГЦК структурой до пятой координационной сферы включительно; GFCC – с ГЦК структурой до четвертой координационной сферы включительно; RHCP – с ГПУ структурой до пятой координационной сферы включительно; GHCP – с ГПУ структурой до четвертой координационной сферы включительно;

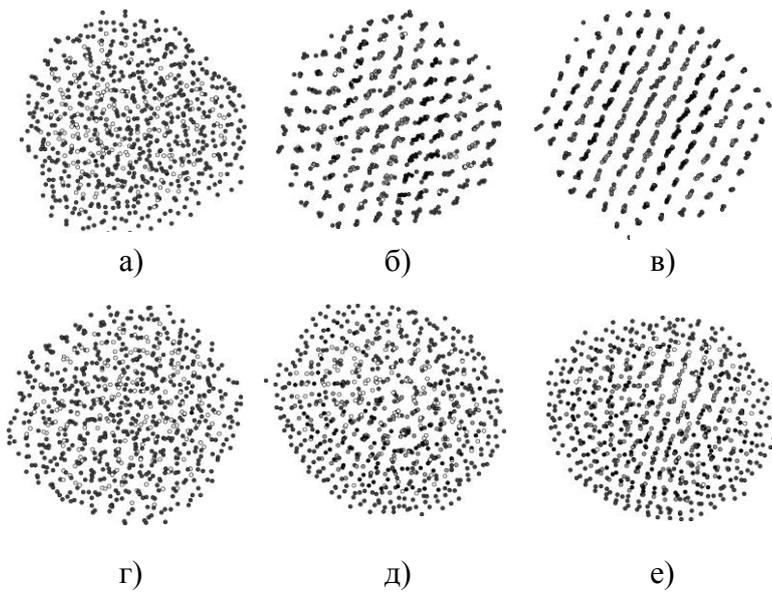


Рис. 3. Динамика процесса охлаждения кластеров Au ($N = 791$) до температур: кластер №1: а) $T = 560$ К; б) $T = 559$ К; в) $T = 300$ К; кластер №2: г) $T = 600$ К; д) $T = 569$ К; е) $T = 300$ К.

водит к росту зародышей нанокристаллов и атомы успевают перестроиться в некую структуру, например, гранцентрированную кубическую или икосаэдрическую (рис. 3 б, д).

Далее при достаточно высоких, по сравнению с комнатной, температурах распределение атомов во внутренних слоях кластера мало меняется, они осциллируют вблизи равновесных положений, в то время как в поверхностном слое атомы постоянно обмениваются местами. Это перераспределение атомов приводит к появлению упорядоченной фазы, которая стабилизируется при комнатной температуре (рис. 3 в, е). При низких температурах атомы в кластере золота лишь совершают тепловые колебания возле положений равновесия, и строение кластера может быть легко определено по его мгновенной конфигурации.

Детальное исследование особенностей формирования структур кластеров было проведено с использованием СНА гистограмм. Рассмотрим типичную кривую термического цикла плавление – кристаллизация на примере кластера с числом атомов $N = 1505$ (рис. 4). Для ис-

отвечает состоянию кристалла. Таким образом, фазовый переход начинается с поверхности, где атомы движутся случайным образом, и их распределение в поверхностном слое приводит к аморфной структуре слоя.

Далее в работе были проанализированы особенности формирования структуры кластеров золота при охлаждении. Согласно проведенному компьютерному эксперименту, при понижении температуры в кластере примерно до температуры кристаллизации образуются зародыши твердой фазы (рис. 3 а и г). Дальнейшее плавное уменьшение температуры при-

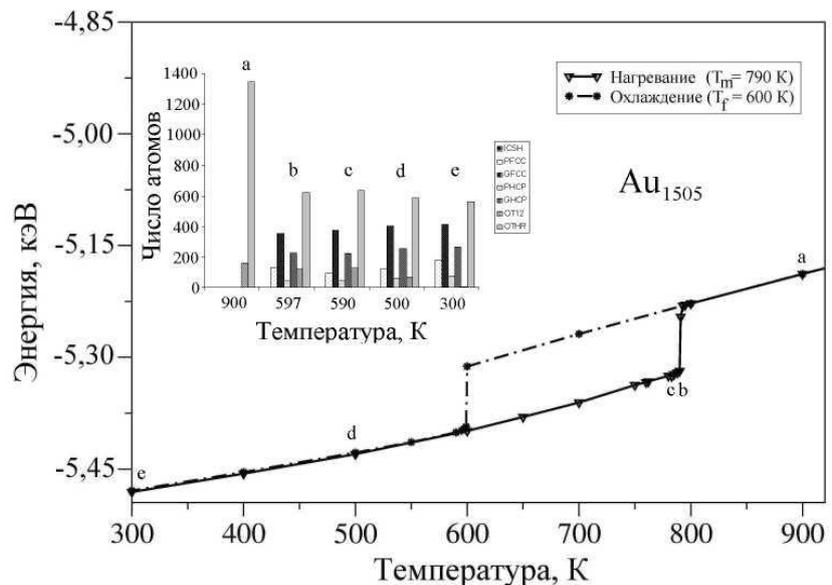


Рис. 4. Зависимость потенциальной энергии от температуры и СНА гистограмма для кластера золота ($N = 1505$).

следования были отобраны стадии моделирования, в которых кластер полностью расплавлен (точка *a*), затем две точки непосредственно после кристаллизации (*b*, *c*), точка с более низкой температурой (*d*) и кластер на конечной стадии, при температуре 300 К (*e*), имеющий ГЦК структуру. Гистограммы для четырех рассмотренных кластеров различного размера (201, 555, 1505, 3805 атомов) показывают, что общий профиль структуры сформирован уже при температуре, отличающейся от температуры кристаллизации всего на несколько кельвин.

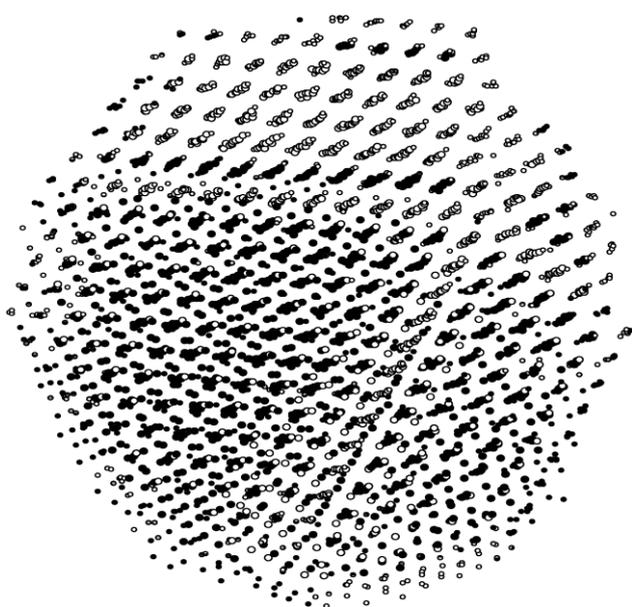


Рис. 5. Структура, полученная при охлаждении нанокластера золота ($N = 3805$), в приближении канонического ансамбля.

Для кластера с числом атомов $N = 3805$ получаемые при охлаждении структуры (в каноническом ансамбле) не являлись идеальными, а содержали фрагменты пятичастичной симметрии. Так на рис. 5 хорошо заметен сегмент, являющийся частью декаэдра. В то же время в верхней части мгновенного снимка видны ряды атомов, соответствующие ГПУ структуре.

Частое двойникование структур для кластера данной величины ($D = 5,0$ нм) может быть объяснено тем, что кластер такого размера уже достаточно велик, чтобы обладать I_h или D_h конфигурацией, но наличие подобных фрагментов еще энергетически выгодно. На данный момент не ясно, будет ли такой кластер иметь свойства, ха-

рактерные для ГПУ (ГЦК) или декаэдра (икосаэдра). Некоторые кластеры такого размера, полученные в микроканоническом ансамбле, также имели аналогичные дефекты, что подтверждается экспериментально (рис. 6).

Сравнение полученных результатов с результатами аналогичного МД исследования для кластеров никеля и меди [4] позволяет отметить некоторые характерные особенности структурообразования нанокластеров золота. Так в случае нанокластеров Ni и Cu

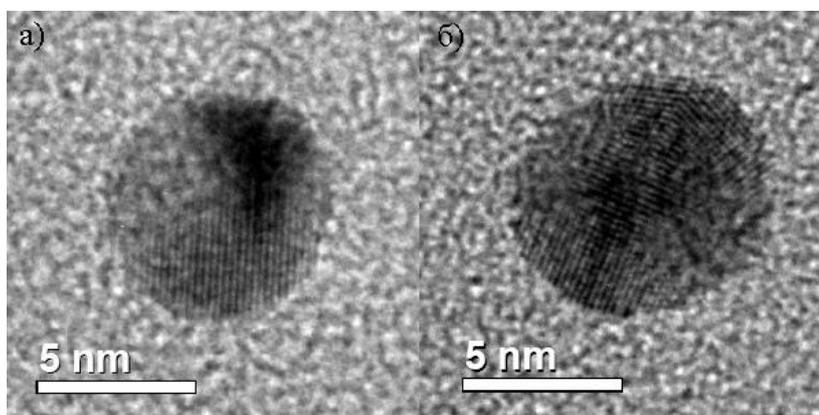


Рис. 6. Микрофотографии наночастиц золота, содержащие плоскости множественного двойникования [3].

образование двойниковых структур практически не отмечалось, за исключением структур типа ГЦК+ГПУ, а также наличия одновременно нескольких зародышей икосаэдрической фазы.

Одним из основных признаков кластера является большое соотношение поверхности наночастицы к

объёму, в связи с чем в данной главе определялась доля поверхностных атомов. Количество атомов на поверхности кластера N_s находилось двумя способами: экспериментальным и теоретическим. Экспериментальные данные N_s были получены с использованием статистического анализа гранецентрированных кубических структур кластеров золота при температуре 300 К.

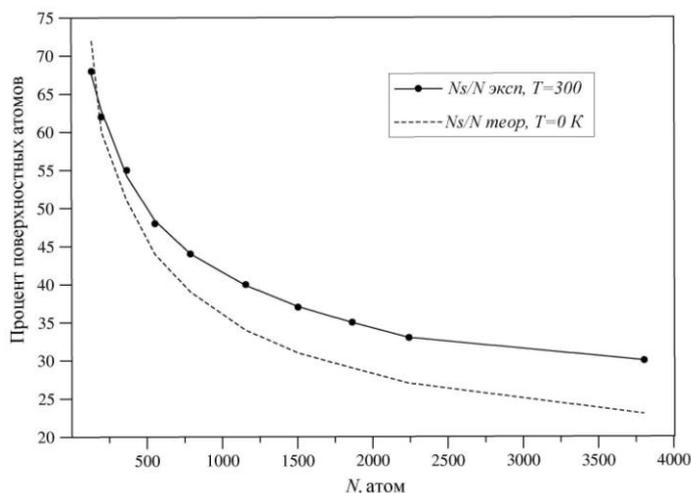


Рис. 7. Процент поверхностных атомов.

Результаты проведенного компьютерного эксперимента представлены на рисунке 7 в виде зависимости процента поверхностных атомов от размера кластера.

Полученные графики представляют собой нисходящие кривые и демонстрируют хорошее согласие эксперимента с теоретической зависимостью. В области малых кластеров имеется точка пересечения графиков, показывающая почти полное совпадение результатов. Различие в 7 % для кластера с числом частиц $N = 3805$ обусловлено тем обстоятельством, что теоретические формулы не предполагают наличие на поверхности кластера фасетной структуры, ступенек и различных дефектов, тогда как в действительности они присутствуют практически всегда. Также можно отметить, что для наночастиц золота, размер которых не превышает 3805 атома, процент поверхностных атомов является линейной функцией $N^{1/3}$.

В третьей части данной главы приведено описание особого поведения малых кластеров золота размером от 1,6 до 1,9 нм в процессе плавления. Детальный анализ структурных изменений нанокластеров проводился в приближении канонического ансамбля. В качестве начального объекта были выбраны кластеры золота ($N = 135$), получаемые при вырезании из идеальной ГЦК решетки.

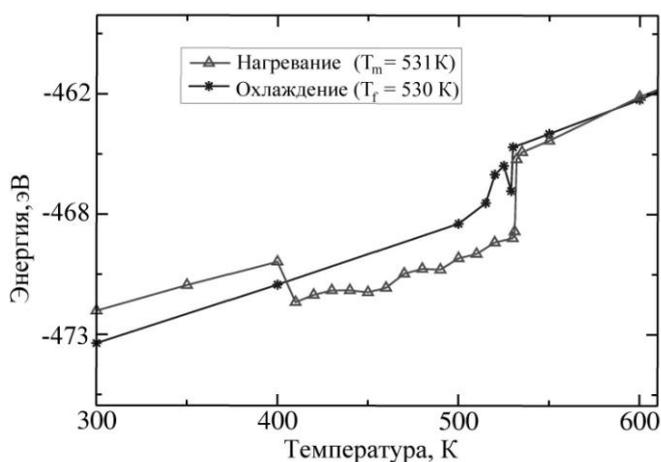


Рис. 8. Зависимость потенциальной энергии E_p от абсолютной температуры T при процессе плавления и кристаллизации кластера Au в рамках NVT ансамбля ($N = 135$).

График зависимости потенциальной энергии от температуры для одного из кластеров приведен на рис. 8. В начальной конфигурации атомы кластера полностью заполняли четыре координационные сферы вблизи некоторого фиксированного атома в соответствии с позициями ГЦК решетки. При повышении температуры до $T = 400$ К (температура плавления кластера $T_m = 531$ К) происходил структурный переход из начальной ГЦК фазы, который сопровождался резким понижением потенциальной энергии кластера.

Для изучения такого преобразования был рассмотрен ансамбль кластеров, для которого оказались осуществимы различные сценарии поведения. Так в 83 % случаев формировалась структура кластера с пятичастичной симметрией, довольно устойчиво сохраняющаяся до температуры плавления. В остальных опытах фиксировалась ГЦК структура с икосаэдрическими фрагментами. Именно наличие таких фрагментов приводило к понижению потенциальной энергии кластера. В отличие от кластеров никеля и меди [4] температурная зависимость потенциальной энергии таких кластеров после прохождения точки структурного перехода ГЦК - икосаэдр имела не линейный характер, а сопровождалась характерными изломами, свидетельствующими о попытках перестройки кластерной структуры.

С увеличением числа атомов в кластере точка перехода смещалась к температуре плавления. К примеру, для кластера золота с числом атомов $N = 201$ ($D = 1,9$ нм) вблизи точки плавления наблюдались значительные скачки потенциальной энергии. Такое изменение потенциальной энергии соответствовало переходу кластера из состояния с плотной упаковкой (ГЦК) в состояние с икосаэдрической структурой.

Исследование эффектов, связанных с упорядочением атомов в наночастице было продолжено путем изучения поведения теплоёмкости (в микроканоническом и каноническом ансамбле). Оказалось, что для микроканонического ансамбля теплоёмкость может изменяться не только вблизи температуры плавления, но в случае малых кластеров и при более низких температурах, в связи с происходящими в кластере структурными изменениями. Исследовав поведение теплоёмкости в приближении канонического ансамбля, было установлено наличие нескольких минимумов и максимумов. Можно сделать вывод, что для кластеров достаточно малых размеров (до 1,9 нм) скачки потенциальной энергии и теплоёмкости могут характеризовать как плавление, так и переход кластеров из одной изомерной конфигурации атомов в другую.

В *третьей главе* представлены результаты компьютерного моделирования методом молекулярной динамики процесса формирования нанокластеров Au из жидкой фазы с использованием термостатов Нозе и Андерсена. Было изучено влияние размера наночастиц на термодинамические характеристики моделируемой системы, такие как температура плавления, температура кристаллизации, теплота плавления, изменение энтропии, удельная потенциальная энергия, теплоёмкость.

Известно, что с уменьшением диаметра частицы температура её плавления T_m понижается. Это подтверждается многочисленными экспериментальными исследованиями на малых частицах. Однако в литературе для свободных кластеров золота удалось найти данные лишь для частиц с первоначальной икосаэдрической структурой. Кроме этого имеется ряд работ, в которых проводилось моделирование в области фазового перехода, но с шагом по температуре до 100 К. Очевидно, что рассчитанные там температуры плавления являются лишь её приблизительными оценками. С целью уточнения уже имеющихся данных нами была изучена зависимость температуры плавления нанокластеров золота с первоначальной ГЦК структурой от их размера.

На первом этапе моделирование происходило в рамках канонического ансамбля. Были исследованы кластеры с числом атомов 135, 201, 369, 555, 791, 1157, 1505, 1865, 2243, 3805 с диаметрами соответственно от 1,59 нм до 4,97 нм. С целью разрушения дальнего порядка кластеры нагревали до $T = 1300$ К, ступенчато изменяя температуру в среднем на 50 К и при каждом её фиксированном значении кластер выдерживался 0,4 нс. В области фазового перехода шаг по температуре составлял 1 К. Как и ожидалось, температура плавления частиц Au резко отличалась от точки плавления макроскопического тела $T_m = 1337$ К (см. табл. 1).

При охлаждении от температуры 1300 К к комнатной, нанокластер претерпевает переход из жидкого состояния в твердое, при ярко выраженном различии в температурах плавления T_m и кристаллизации T_f (рис.9), что подтверждается и данными других авторов.

Таблица 1. Температура плавления нанокластеров Au.

Число атомов в кластере	T_m , К	Диаметр кластера D , нм
135	531	1,587
201	592	1,905
369	664	2,275
555	686	2,592
791	730	2,963
1157	770	3,334
1505	790	3,651
1865	806	3,916
2243	815	4,180
3805	832	4,974

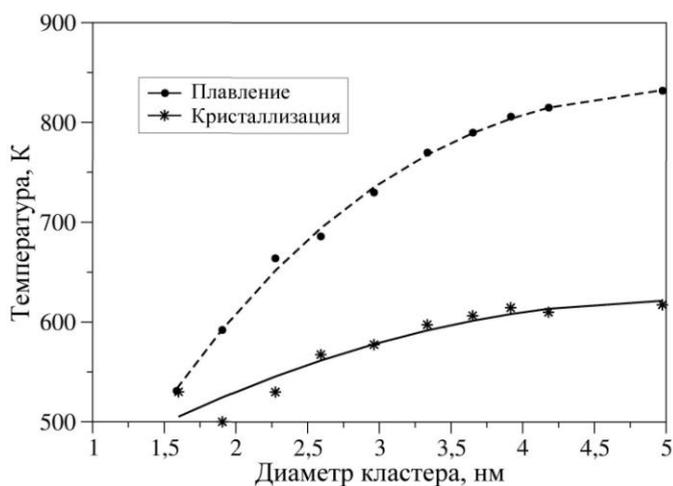


Рис. 9. Зависимость температур плавления и кристаллизации от диаметра кластеров золота.

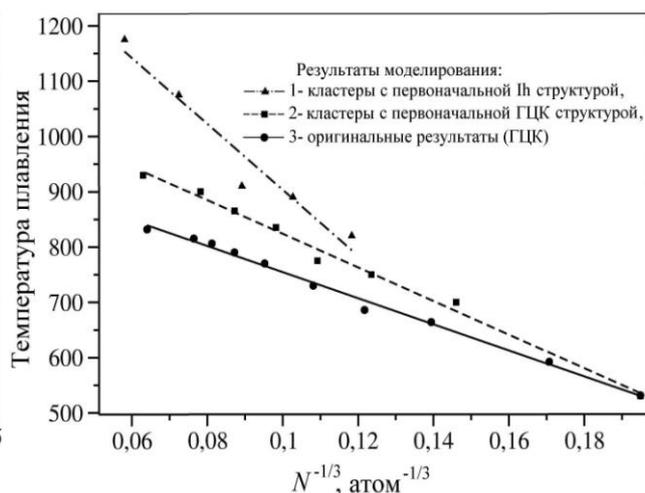


Рис. 10. График зависимости температуры плавления от $N^{-1/3}$ для кластеров золота.

Авторами работы [5] было показано, что в случае наночастиц никеля температура плавления была пропорциональна $N^{-1/3}$. Для подтверждения данной теории для нанокластеров золота были построены графики зависимости $T_m = f(N^{-1/3})$, используя оригинальные результаты и данные других авторов [6,7] (рис. 10). Из приведенного графика видно, что с ростом $N^{-1/3}$ температура плавления T_m убывает линейно. Таким образом, проведенная нами оценка совпадает с результатами работы [5] и в случае нанокластеров золота.

Понижение температуры плавления нанокластера с уменьшением его диаметра позволяет предположить наличие зависимости теплоты плавления и энтропии ΔS_m от размера кластера золота. Полученные данные представлены в виде зависимости ΔH_m , ΔS_m от числа атомов в кластере N и носят линейный характер (рис. 11).

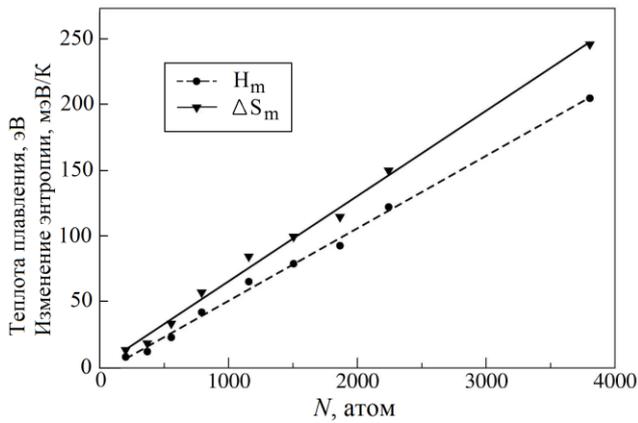


Рис. 11. Графики зависимости теплоты плавления и изменения энтропии в кластерах золота от числа атомов N .

дания теоретического аппарата для описания физических свойств нанокластеров представляет интерес поведение E_p/N от $N^{1/3}$, график которого представлен на рисунке 13. Приведенный график демонстрирует то, что потенциальная энергия на атом кластера с ГЦК структурой, содержащего сотни и тысячи атомов, с точностью до нескольких процентов аппроксимируется зависимостью $N^{1/3}$. Аналогичный результат был получен в работе [8], где изучался характер зависимости $E_p/N = f(N^{1/3})$ для кластеров золота с $N = 13 - 555$ атомов.

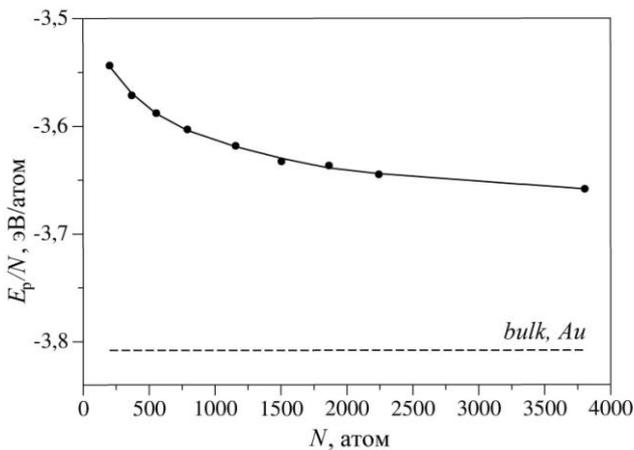


Рис. 12. График зависимости E_p нанокластеров золота, приходящейся на атом от числа атомов N .

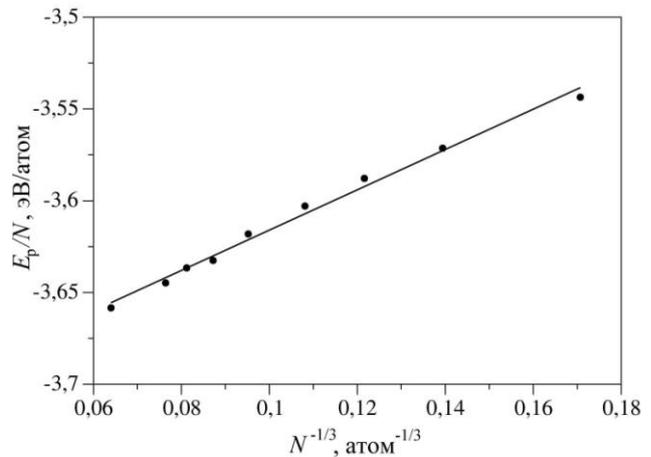


Рис. 13. График зависимости E_p/N нанокластеров золота от $N^{1/3}$.

Известно, что отличительным свойством кластера по сравнению с объемным веществом является поведение теплоемкости, а именно, зависимость теплоемкости от температуры и размера кластера. В связи с этим были проведены исследования в нескольких направлениях. Целью первого опыта являлось изучение зависимости теплоемкости кластера от температуры. В качестве начальных объектов были применены наночастицы золота с диаметром 2, 4 и 6 нм. Для расчета теплоемкости было использовано значение среднего квадрата

Одной из важных характеристик для изучения эволюции свойств кластера к свойствам массивного материала является потенциальная энергия нанокластера, приходящаяся на один атом E_p/N , зависимость которой от размера частиц приведена на рисунке 12.

Компьютерный эксперимент свидетельствует о значительном понижении E_p/N с увеличением количества атомов в наночастице и особенно отчетливо это проявляется в области малых кластеров. С точки зрения соз-

внутренней энергии E . Расчет производился по формуле $C = \frac{\Delta E}{\Delta T}$, где ΔT – шаг по температуре. Полученные результаты представлены на рисунке 14. Хорошо видно, что теплоёмкость повышается с ростом температуры для кластеров диаметром 4 нм и 6 нм. Для кластера с $D = 2$ нм на графике теплоёмкости имеется характерный максимум, отражающий плавление кластера в данной области температур. Для кластеров с $D = 4$ нм и $D = 6$ нм подобный максимум не наблюдается, так как расчет проводился в области температур, меньших температуры плавления ($T_m > 800$ К).

Далее изучалась зависимость удельной теплоёмкости кластера при комнатной температуре от размера. С увеличением диаметра кластера теплоёмкость на атом уменьшается, плавно приближаясь к теплоёмкости объемного тела, но оставаясь выше его значения. Различие составило при $D = 2$ нм около 5 %, а при $D = 5$ нм около 4 %.

Поскольку от структуры кластера зависят многие его физико-химические свойства, то далее было изучено влияние внешних условий на конфигурационную упорядоченность моделируемой системы. Основной упор был сделан на

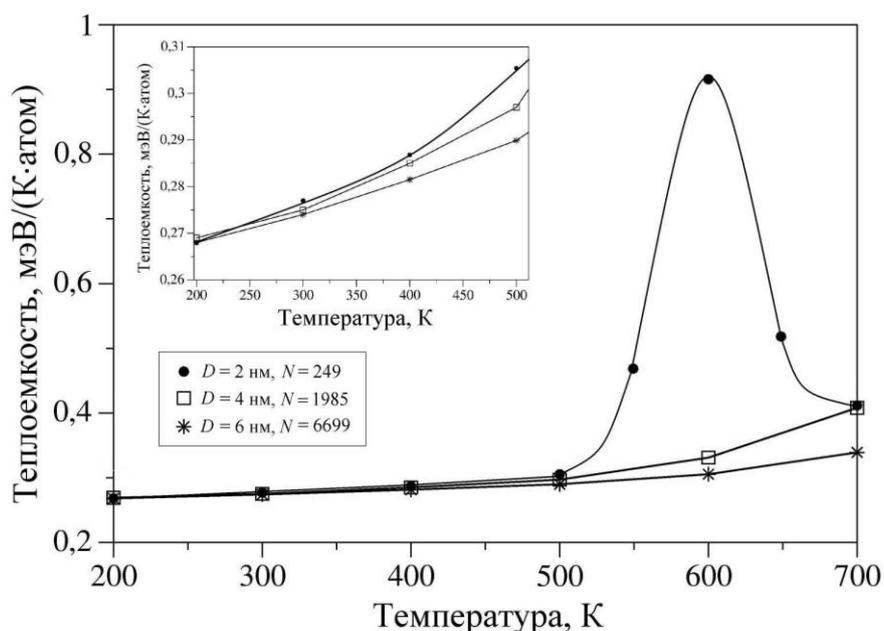


Рис. 14. Графики зависимости теплоёмкости от температуры для кластеров золота различного диаметра.

такие факторы как размер кластера и скорость охлаждения из расплавленного состояния.

Для выявления особенностей образования кластерной структуры изучалось влияние размера наночастиц золота на формирование той или иной кристаллической модификации. Кластерная структура была получена путем плавления наночастиц данного металла различного размера с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу при помощи термостата Но́зе, что позволяет ступенчато изменять температуру в рамках NVT ансамбля.

Было замечено, что при условии такого ступенчатого охлаждения нанокластеров из жидкой фазы реализовывались все основные возможные кристаллические модификации (ГЦК, ГПУ, Ih и Dh), причем их формирование начиналось практически сразу после прохождения точки кристаллизации. Интерес представляла зависимость процентного соотношения структур, формирующихся при кристаллизации наночастиц Au, от размера кластера. Изучаемая зависимость представлена на диаграммах рисунка 15.

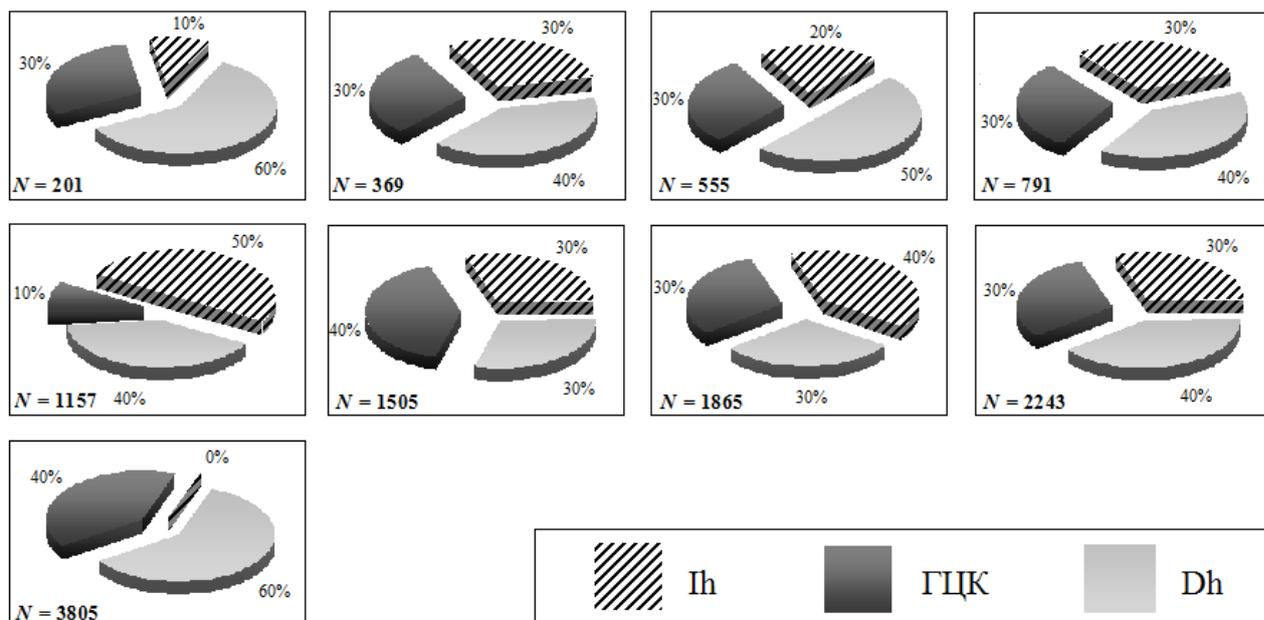


Рис. 15. Структурные характеристики кластеров золота (*NVT* ансамбль).

Анализ структур моделируемых нанокластеров показывает, что с ростом диаметра частиц до 3,33 нм ($N = 1157$) процент появления икосаэдров увеличился от 10 до 50 %. При дальнейшем увеличении размера частиц этот процент составлял 30 % – 40 %. С целью поиска критического размера кластера, для которого икосаэдрическая модификация перестает быть энергетически выгодной, была рассмотрена наночастица диаметром 4,97 нм ($N = 3805$). Оказалось, что при таком размере кластера золота процент появления икосаэдрической модификации равен нулю во всей проведенной серии опытов. Аналогичный результат был получен и в микроканоническом ансамбле.

Процент появления декаэдрической фазы, которую фактически можно назвать промежуточной между ГЦК и Ih, имел более сложный характер. Первоначально число декаэдров составило 60% и затем уменьшилось с увеличением числа атомов (~ 2000) в кластере. Далее происходит резкое увеличение числа декаэдров именно за счет отсутствия Ih модификации. Процент появления ГЦК (ГПУ) структуры практически не зависел от размера кластера и составлял в среднем 30%, что говорит о стабильности формирования данной структурной модификации и для кластеров золота достаточно малых размеров.

Сравнение полученных результатов с данными аналогичного исследования для никеля и меди [4] показывает, что для кластеров Ni и Cu существуют общие закономерности в формировании структурных модификаций наночастиц: процент появления икосаэдрической фазы уменьшается довольно равномерно с увеличением диаметра частиц. В случае нанокластеров золота ситуация оказалась не столь однозначной. Анализ структур моделируемых частиц показывает противоположную тенденцию к увеличению числа икосаэдров с ростом размера кластера и соответствующим уменьшением числа декаэдров. В работе [9] также подтверждается влияние размерного эффекта при образовании фиксированной структуры нанокластеров золота.

На втором этапе выявления особенностей образования кластерной структуры изучалось влияние размера наночастиц золота в рамках микроканонического ансамбля (*NVE* ансамбль). В этом случае имитировалась методика плавного охлаждения из расплавленного состояния кластеров золота с некоторыми фиксированными скоростями без выдержки кластеров на промежуточных температурах. Моделирование проводилось со скоростями 0,05; 0,025; 0,005; 0,001 пс⁻¹, где под скоростью охлаждения мы понимаем частоту столкновения атомов с виртуальными частицами термостата Андерсена. Результаты моделирования по формированию конечных структур нанокластеров представлены в таблице 2. Для наибольшей наглядности в таблице приведены данные по двум скоростям отвода энергии из системы.

Таблица 2. Зависимость частоты появления различных структурных конфигураций при охлаждении нанокластеров Au от $T = 1300$ К до $T = 300$ К (*NpE* ансамбль).

Число атомов в кластере	Диаметр кластера D , нм	Скорость охлаждения, U , пс ⁻¹	Конечная структура, %			
			Ih	Dh	ГЦК, ГПУ	аморфная
N=201	1,905	0,001	60	10	20	10
		0,050	60	20	10	10
N=369	2,275	0,001	50	40	10	-
		0,050	60	10	20	10
N=555	2,592	0,001	50	20	30	-
		0,050	30	10	-	60
N=791	2,963	0,001	20	30	50	-
		0,050	30	20	10	40
N=1157	3,334	0,001	40	20	40	-
		0,050	20	10	10	60
N=1505	3,651	0,001	50	40	10	-
		0,050	-	30	-	70
N=1865	3,916	0,001	20	50	30	-
		0,050	-	10	10	80
N=2243	4,180	0,001	40	50	10	-
		0,050	-	10	10	80
N=3805	4,974	0,001	-	70	30	-
		0,050	-	20	10	70

Как и ожидалось, скорость охлаждения существенно влияла на процесс формирования структуры кластера. Причем для частиц размером до 2,3 нм все выбранные скорости охлаждения были достаточны для перестройки кластера и формирования плотноупакованной структуры. Был сделан вывод о том, что кластеры с большим числом атомов следует охлаждать более медленно, иначе резко увеличивается процент формирования аморфноподобных структур.

Качество структуры моделируемых кластеров также зависело от скорости охлаждения. Например, для кластера с числом атомов $N = 201$ скорость охлаждения не значительно влияет на получаемую структуру. И, напротив, для кластера с числом атомов $N = 2243$ при медленной скорости охлаждения мы получаем кластер, имеющий построение атомов, близкое к идеальному (рис. 16).

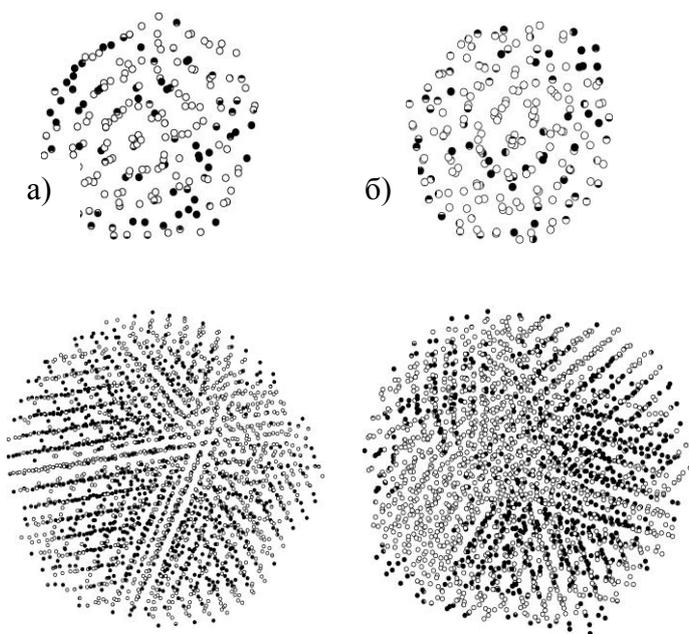


Рис. 16. Конфигурации кластера Au ($N = 201$ и $N = 2243$) полученные при кристаллизации:
 а) со скоростью $U = 0,001 \text{ нс}^{-1}$,
 б) со скоростью $U = 0,025 \text{ нс}^{-1}$.

Качество структуры получаемых кластеров имеет большое практическое значение. Поэтому на следующем этапе работы была предпринята попытка стабилизации кластерной структуры. Была использована методика исключения дефектных структур путем термодинамического влияния. Кластеры разного размера, охлажденные в микроканоническом ансамбле до комнатной температуры, прогревали до температур $T = 400 \text{ К}$ и $T = 500 \text{ К}$ при времени процесса 4 нс в каноническом ансамбле. В результате подобной процедуры были получены следующие результаты:

1) для кластеров большого размера нагрев до температур порядка $T = 500 \text{ К}$ не оказал существенного

влияния на формирование внутренней структуры;

2) для кластеров малого размера ($N = 201$ атом) наблюдалось улучшение образованных при кристаллизации икосаэдрических структур, но в ряде случаев фиксировался переход из дефектной Ih модификации в декаэдрическую.

В реальном физическом эксперименте для наночастиц золота [9] на подложке также был зафиксирован переход от икосаэдрической модификации к декаэдрической для частиц диаметром $3 - 6 \text{ нм}$ после отжига до 1173 К . Отметим, что в наших опытах прогрев полученных из жидкой фазы нанокластеров золота с аморфной структурой в большинстве случаев приводил к формированию декаэдрического построения атомов. Таким образом, прогрев кластера с целью стабилизации структуры может привести к потере исходной модификации, то есть структурному переходу в кластере.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. при охлаждении кластера из расплавленного состояния к комнатной температуре возможно два случая организации структуры: происходит образование первичных зародышей будущей фазы, которые затем увеличиваются с понижением температуры; или наблюдается формирование большого «твердого» зародыша сферической формы, укрупняющегося при последующем охлаждении кластера;
2. спонтанная перестройка ГЦК кластера золота в икосаэдрическую конфигурацию возможна при величине до 200 атомов. На основании проведенного исследования можно сделать вывод о том, что изолированный кластер золота размером в 200-250 атомов в реальных условиях эксплуатации не мо-

жет гарантированно проявлять свойства, присущие какой-либо определенной структуре;

3. для кластеров достаточно малых размеров (до 2,0 нм) скачки потенциальной энергии и теплоёмкости могут характеризовать как плавление, так и переход кластеров из одной изомерной конфигурации в другую;
4. для наночастиц золота, размер которых не превышает 5,0 нм, доля поверхностных атомов N_s/N и энергия связи является линейной функцией $N^{-1/3}$. Полученные данные следуют расчетной зависимости;
5. фазовый переход «плавление – кристаллизация» в кластерах золота занимает некоторую область температур. С увеличением числа атомов в кластерах золота до 3805 ширина области гистерезиса плавно увеличивается. Найденная зависимость позволяет определить диапазон возможных рабочих температур устройств построенных на основе данных кластеров;
6. получена линейная зависимость температуры плавления нанокластеров золота от $N^{1/3}$, теплота плавления и изменение энтропии нанокластеров золота являются линейными функциями $N^{1/3}$ только для частиц, размер которых лежит в интервале 555 – 1865 атомов;
7. в нанокластерах золота размером до $N = 3805$ атомов, при ступенчатом охлаждении из жидкой фазы (NVT ансамбль) реализуются разнообразные структурные конфигурации (ГЦК, ГПУ, Ih и Dh), причем их формирование начинается практически сразу после прохождения точки кристаллизации. Прослеживается различимое влияние размера N на стабильность той или иной структурной модификации;
8. сравнительный анализ полученных результатов с данными по структурообразованию кластеров никеля и меди показал, что для кластеров Ni и Cu существуют общие закономерности в формировании структурных свойств, в то время как кластеры золота демонстрируют более сложное поведение, которое часто не согласовывалось с закономерностями, характерными для никелевых и медных частиц аналогичного размера. Эти особенности необходимо учитывать при экспериментальном производстве нанокластеров золота требуемого внутреннего строения;
9. при постепенном охлаждении (NpE ансамбль) кластеров золота процесс формирования структуры зависит от скорости охлаждения, а именно процент появления Ih фазы равномерно увеличивается с уменьшением скорости охлаждения. Для всех кластеров, кроме самого малого ($N = 201$), с ростом скорости охлаждения увеличивается процент появления аморфноподобной фазы, так как времени охлаждения недостаточно для формирования геометрически правильной структуры. Для кластеров, диаметр которых не превышает 3,0 нм вероятность появления икосаэдрической фазы превалирует над остальными и не зависит от скорости охлаждения;
10. подавляющее большинство формирующихся при кристаллизации нанокластеров золота имели дефекты упаковки. Из рассмотренных при комнатной температуре порядка 500 кластеров лишь малая часть обладала совершенной формой и структурой. Основными дефектами являлись: образование двойниковых структур и наличие нескольких зародышей одной кристалли-

ческой модификации; полное (аморфноподобные кластеры), либо частичное отсутствие различимой структуры;

11. использование различных форм МД метода (канонической или микроканонической) не влияет на формирование конечной структурной конфигурации наночастицы.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Влияние условий охлаждения на структурные свойства нанокластеров золота. // Вестник ХГУ. – 2007. – Серия 9. – № 4. – С. 26 - 28.
2. Редель Л.В., Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Исследование процессов плавления и кристаллизации нанокластеров Au. // Труды XII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Т.1. Моделирование и расчет структуры и свойств неупорядоченных систем в конденсированном состоянии. Екатеринбург: УрО РАН. - 2008. – С. 283 - 287.
3. Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Исследование структурных состояний нанокластеров золота методом молекулярной динамики. // 6 Международная научная конференция «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». Сборник докладов, Томск. – 2008. – С. 223 - 227.
4. Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Роль условий охлаждения при кристаллизации нанокластеров Au. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Барнаул. – 2008. – Т. 5. – № 2. – С. 22 - 27.
5. Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Исследование структурных состояний нанокластеров золота методом молекулярной динамики. // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. – 2008. – Т. 8. – № 2. – С. 83 - 86.
6. Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Исследование структурных состояний нанокластеров золота методом молекулярной динамики. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – № 11/3. – С. 186 - 190.
7. 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.
8. Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Структурные переходы в кластерах золота диаметром до 1,9 нм. // Материалы 12 Всероссийского семинара «Моделирование неравновесных систем». Красноярск.–2009.–С.69- 72.
9. Гафнер Ю.Я., Головенько Ж.В. Особенности формирования структуры малых кластеров золота. // Физические свойства металлов и сплавов: сборник научных трудов V Российской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов». Ч.2. Екатеринбург: УГТУ-УПИ. – 2009. – С.19 - 23.
10. Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Некоторые особенности процесса плавления малых кластеров золота. // Вестник ХГУ. – 2009. – Серия 9. – № 5. – С.13 - 17.

11. Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Влияние размера кластера и условий охлаждения на формирование структуры нанокластера золота. // Вестник ТвГУ. Серия «Физика». - 2009. – В.6. - С.87 - 91.
12. Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Некоторые особенности формирования структуры малых кластеров золота. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Межвузовский сборник научных трудов. Тверь. – 2009. – В. 1. - С.16 - 21.
13. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я., Головенько Ж.В. О структурных переходах в наночастицах. // Известия РАН. Серия физическая. – 2010. - Т.74. - № 5. – С.707 - 710.
14. Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. Компьютерный анализ структурных свойств нанокластеров золота. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения.– Барнаул. – 2010. – Т.7. – № 2. – С.11 - 16.
15. Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Формирование структуры нанокластеров Au, Ni и Cu при процессах кристаллизации. // Наноматериалы и наноструктуры. – 2010. – № 3. – С.15 - 21.
16. Головенько Ж.В., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Роль термических процессов при формировании структуры нанокластеров Au, Ni и Cu. // Известия вузов. Физика. – 2011. – Т.54. - №1/2. – С.178 - 183.
17. Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Головенько Ж.В., Редель Л.В. Изучение особенностей структурообразования нанокластеров золота. //Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы: Труды XIII международной конференции. – Ульяновск: УлГУ. – 2011. – С. 55-56.

Список цитируемой литературы

1. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. // Phys. Rev.B – 1993. – **48**. – P. 22.
2. Cleveland C.L., Luedike W.D., Landman U. Melting of gold clusters. // Phys. Rev. B. – 1999. – **60**. – P. 5065.
3. Cao J., Hu X., Jiang Z., Xiong Z. High resolution TEM studies of small gold particles prepared by the reduction of HAuCl_4 with trisodium citric acid. // e- J. Surf. Sci. Nanotech. –2009. –V. 7. – P. 134.
4. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Формирование структурных модификаций при кристаллизации нанокластеров Cu и Ni // Известия РАН. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – № 10. – С. 1458.
5. Qi Y., Cagin T., Johnson W.L., Goddard III W.A. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime. // J. Chem. Phys. –2001. – **115**. – P.385.
6. Yanting Wang, Teitel S., Christoph Dellago. Melting of icosahedral gold nanoclusters from MD simulations. // J. Chem. Phys. – 2005. – **122**. – P.214.
7. Lewis L. J., Jensen P., Barrat J.-L. Melting, freezing and coalescence of gold nanoclusters. // Phys. Rev. B. – 1997. – **56**. – P. 248.
8. Erkoç S. Stability of gold clusters: molecular-dynamics simulations. // Physica E. – 2000. – **8**. – P. 210.
9. Koga K., Ikeshoji T. and Sugawara K. Size- and Temperature-Dependent Structural Transition in Gold Nanoparticles. // Phys.Rev.Lett.–2004.– **92**. – P.115507.