

УДК: 669.24:548.5:544.187.2

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА КЛАСТЕРА И УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРА ЗОЛОТА

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

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова,
655000, г. Абакан, пр. Ленина, 90, ggiv@khsu.ru

Методом молекулярной динамики исследовано формирование нанокластеров Au диаметром от 1,905 нм до 3,916 нм из жидкой фазы. Показана зависимость процесса образования конечной структуры кластера от размера кластера и скорости охлаждения. Полученный результат может быть использован для производства современных технических устройств и, в частности, производства новых накопителей информации для компьютерной техники.

Ключевые слова: молекулярная динамика, нанокластеры, наночастицы

INFLUENCE OF THE CLUSTER SIZE AND COOLING CONDITIONS ON THE STRUCTURE FORMATION OF GOLD NANOCCLUSERS

J. V. Goloven'ko, S. L. Gafner, Yu. Ya. Gafner

N.F. Katanov Khakass State University, Abakan

Making use of the molecular dynamics method a study is made of the formation of Au nanoclusters with diameters 1.906...3.916 nm from the liquid phase. The dependence of the final cluster structure formation process on the cluster size and cooling rate is demonstrated. The obtained results may be used for the development of modern technical devices, in particular, new information storage facilities for computer techniques.

Keywords: molecular dynamics, nanoclusters, nanoparticles

Введение. Нанокластеры золота обладают различным набором структурных состояний, о чем свидетельствуют экспериментальные данные. Наночастицы, имеющие разную кристаллическую структуру, обладают различными физическими свойствами. Тип пространственной структуры воздействует на магнитные свойства наночастиц, и, как следствие, на различные свойства получаемых из частиц материалов. Так, в работе Шпака и Шевченко [1] исследован процесс намагничивания наночастиц никеля с различными типами пространственных структур. Показано, что частицы никеля с гранецентрированной кубической структурой являются более магнитомягкими материалами, чем частицы со структурой икосаэдра. Из-за того, что электронная структура наночастицы зависит от ее размеров, способность реагировать с другими веществами также должна иметь размерный характер. Этот факт имеет большое значение для проектирования современных катализаторов.

Существуют многочисленные экспериментальные свидетельства влияния размеров на реакционную способность наночастиц. Группа в Национальном Исследовательском Институте в Осаке (Япония) обнаружила появление высокой каталитической активности у наночастиц золота с размером менее 1-5 нм, имеющих, в отличие от ГЦК решетки объемного материала, икосаэдрическую структуру. Эта работа привела к созданию освежителей воздуха на основе золотых наночастиц на Fe_2O_3 подложке [2].

В данной работе был проведен компьютерный анализ процессов плавления и кристаллизации нанокластеров золота методом молекулярной динамики.

Результаты и их обсуждение. Для вычисления сил, действующих между атомами, применялся модифицированный потенциал сильной связи (1) с фиксированным радиусом обрезания соответствующий пятой координационной сфере включительно:

$$E = \sum \left[- \left(\sum_{i \neq j} \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_{\alpha\beta}^0 - 1)} \right)^{1/2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_{\alpha\beta}^0 - 1)} \right], \quad (1)$$

где параметры элементов системы $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$, $r_{\alpha\beta}^0$ были взяты непосредственно из работы [3] и определяются параметрами решетки, упругими константами, фононными спектрами. Данные потенциалы широко используются при различного рода компьютерном моделировании, как макроскопических тел, так и кластеров. Моделирование осуществлялось в рамках микроканонического ансамбля (термостат Андерсена), а также канонического ансамбля (термостат Ноэ). Точки плавления и кристаллизации кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры. Температура в ходе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов. Структура получаемых кластеров определялась с помощью СНА анализа и функции радиального распределения.

С целью изучения влияния кинетики на формирование структуры нанокластеров золота и нахождения зависимостей между различными физическими параметрами и процессами образования, нами было проведено моделирование нагрева наночастиц данного металла с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу. Для моделирования в качестве начальной структуры были использованы идеальные ГЦК кластеры Au, состоящие из различного числа атомов. На данный момент мы рассмотрели кластеры с диаметрами от 1,905 нм до 3,916 нм. Наночастицы были плавно нагреты до 1300 К, что намного выше температур плавления каждого из кластеров, с целью полного

разрушения дальнего порядка, затем охлаждены до 300 К. Мы выбрали эту температуру в качестве конечной, так как именно при таких температурных условиях используется большое количество наноустройств.

На первом этапе исследование было проведено в рамках канонического ансамбля (*NVT*-ансамбль). Проведя серию опытов с каждым кластером, можно сделать вывод о формировании различных структур при конечной температуре (см. табл. 1).

Анализируя полученные результаты, видим, что процент появления ГЦК (ГПУ) структуры практически не зависит от размера кластера и составляет в среднем 30 %. Возможность формирования декаэдрической фазы, которую можно назвать промежуточной, уменьшается с увеличением числа частиц в кластере.

Т а б л и ц а 1. Процентное содержание конечных структур при кристаллизации кластеров золота различного размера (канонический ансамбль)

Число частиц в кластере, N	Диаметр кластера D , нм	Конечная структура, %			
		Ih	Dh	ГЦК, ГПУ	аморфная
201	1,905	10	60	30	-
369	2,275	30	40	30	-
555	2,592	20	50	30	-
791	2,963	30	40	30	-
1157	3,334	50	40	10	-
1505	3,651	30	30	40	-
1865	3,916	40	30	30	-

Процент появления икосаэдров увеличивается. Поскольку симметрия пятого порядка недопустима для макрокристаллов, образование больших частиц будет неизбежно связано с возникновением внутренних пустот либо внутренних упругих деформаций. Очевидно, существует некий критический размер, выше которого пентагональные структуры становятся менее стабильными, чем кристаллические [4]. Об этом говорят многочисленные теоретические расчеты, проведенные, например в 1989 г. van de Waal B.W. [5]. Так, есть предположение, что в нанокластерах с N более 2000 атомов при низких температурах формирование структуры икосаэдра не возможно. Экспериментальные исследования, напротив, показывают возможность получения пентагональных структур в микрометровом диапазоне. Таким образом, вопрос о существовании критического

размера кластера остается открытым. На данный момент мы проводим исследование кластера с числом частиц $N = 2243$ для более точного анализа.

На втором этапе исследование было проведено в рамках микроканонического ансамбля (NVE -ансамбль). Моделирование проводилось со скоростями 0,05; 0,025; 0,005; 0,001 пс^{-1} (под скоростью охлаждения мы понимаем частоту столкновения атомов с виртуальными частицами термостата). Оказалось, что процесс формирования структуры очень сильно зависит от скорости охлаждения.

Для всех кластеров, кроме самого малого, с ростом скорости охлаждения увеличивается процент появления аморфноподобной фазы; причем если для кластера диаметром 2,275 нм этот процент не высок (10 %), для кластеров от 2,592 нм до 3,334 нм колеблется от 40% до 60 %, то у более «солидных» кластеров он увеличивается до 80 %. Этот результат объясняется тем, что системам с большим числом частиц недостаточно времени для формирования структуры, так как атомы не успевают определенным образом перестроиться.

Для двух «малых» кластеров вероятность появления икосаэдрической фазы в основном составляла 50...60 % и не зависела от скорости охлаждения. Начиная с размера кластера 2,592 нм, процент появления икосаэдрической фазы уменьшался довольно равномерно с увеличением скорости охлаждения. При этом качество моделируемых кластеров также отличалось (рис. 1).

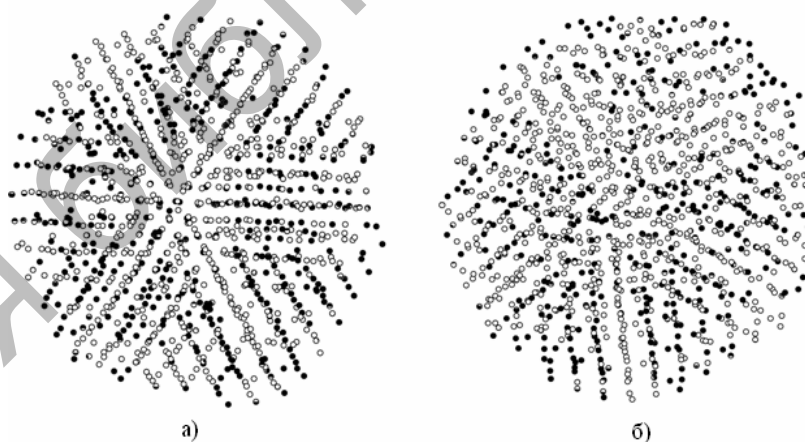


Рис. 1. Конфигурации кластера Au ($N = 1157$) полученные при кристаллизации: а) со скоростью $U = 0,001 \text{ нс}^{-1}$, б) со скоростью $U = 0,025 \text{ нс}^{-1}$.

При медленной скорости охлаждения мы получаем структуру, близкую к идеальной. Программа позволяет отметить, что примерно в центре данной структуры находится атом, имеющий координационное

число 12, что соответствует позициям икосаэдрического построения. Для кластера, охлаждаемого достаточно быстро можно отметить большие погрешности в построении, примерно половина кластера не имеет структуры, не наблюдается отчетливого центра.

Гранецентрированная кубическая структура при самой медленной скорости охлаждения формировалась у всех кластеров с вероятностью от 10 до 20 процентов. По мере увеличения скорости результаты различны: 1) для двух «малых» кластеров ГЦК структура встречается и при больших скоростях охлаждения (10-20 %), 2) для размеров кластеров от 2,592 до 2,963 нм не встречается вообще, 3) для кластеров с диаметром от 3,334 с процент появления ГЦК конфигурации уменьшается с увеличением скорости охлаждения.

Выводы. Таким образом, скорость охлаждения существенно влияет 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. Кластеры с большим числом атомов следует охлаждать более медленно, иначе резко увеличивается процент формирования аморфноподобных структур.

Представленная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номер гранта 08-02-98001-р_сибирь_a и гранта Президента России МК-2207.2009.2.

Список литературы

1. Шпак А.П., Шевченко А.Б., Мельник А.Б. Влияние типа пространственной структуры наночастиц никеля на их техническое намагничивание // ЖТФ. 2004. Т. 74. В. 3. С. 81 – 82.
2. Пул – мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии: Пер. с англ. / Под. ред. Ю.И. Головина. М.: Техносфера, 2006. 336 с.
3. Cleri, F. and Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 22 – 33.
4. Морохов И.Д. и др. Структура и свойства малых металлических частиц // УФН. Т. 133. вып. 4. 1981. С. 653 – 692.
5. van de Waal B.W. Stability of face-centered cubic and icosahedral Lennard-Jones clusters // J. Chem. Phys. 1989. V.90. P. 3407 – 3408.

Об авторах:

ГОЛОВЕНЬКО Ж.В. – аспирантка, Хакасский государственный университет (ХГУ) им. Н.Ф. Катанова, 655000, г. Абакан, пр. Ленина, 90, ggv@khsu.ru;

ГАФНЕР С.Л. – канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры экспериментальной физики ХГУ;

ГАФНЕР Ю.Я. – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой экспериментальной физики ХГУ.