

УДК 538.911

**АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА С ЦЕЛЮ ПРИМЕНЕНИЯ ИХ В ПЛАЗМОНИКЕ**© 2019 г. Ю. Я. Гафнер^{а, *}, С. Л. Гафнер^а, Л. В. Редель^а^аХакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова,
пр. Ленина, 90, Абакан, 655017 Россия

*e-mail: ygafner@khsu.ru

Поступила в редакцию 29.03.2018

После доработки 17.04.2018

Принята к публикации 06.06.2018

В настоящее время серебро, в том числе и в наноструктурном состоянии, широко используется во многих отраслях промышленности благодаря своей уникальной тепло и электропроводности, а также сильной каталитической активности. Одной из новых областей применения наночастиц серебра стало их использование в плазмонных приложениях, которые определяются сильным взаимодействием между электромагнитной волной и свободными электронами в наноструктурах. Частицы серебра с размером меньшим, чем длина волны видимого света могут сильно поглощать свет из-за явления поверхностного плазмонного резонанса, вследствие коллективной осцилляции электронов проводимости. Частота и интенсивность плазмонного резонанса зависит от распределения поляризационного заряда в наноструктуре, что определяется формой и структурой наночастицы. Таким образом, контроль строения металлической наноструктуры позволяет контролировать длины волн света, которые он рассеивает и поглощает. Исходя из этого, методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи ТВ-SMA были исследованы границы термической стабильности исходной ГЦК фазы в кластерах серебра размером до 2.0 нм. Показано, что при размере наночастиц серебра более 200 атомов ГЦК строение кластеров оказывается термически устойчивым вплоть до температуры плавления. Для наночастиц серебра меньшего размера наблюдались многочисленные случаи термически индуцированного изменения кластерной структуры. Таким образом, при использовании малых кластеров серебра в плазмонных приложениях необходимо в обязательном порядке учитывать вопросы термической стабильности их кластерного строения.

Ключевые слова: нанокластеры, серебро, структура, компьютерное моделирование, сильная связь.

DOI: 10.1134/S0235010619030058

1. ВВЕДЕНИЕ

Сегодня нанофазная инженерия является одной из самых динамично развивающихся областей современных высоких технологий, позволяя создавать структурные и функциональные материалы с соединением требуемых химических, механических, электрических и оптических свойств [1]. Основой для этого являются нанокластеры и наночастицы самого разного химического состава и внешнего вида. Для подготовки и управления размером и строением таких частиц используют, в основном, химические методы синтеза. В частности, для получения упорядоченных сборок частиц нанометрового размера часто применяются жидкие прекурсоры (на водной или органической основе) и именно химический синтез наночастиц из раствора оказался наиболее эффективным при производстве большого количества наноструктур с контролируруемыми формами и свойствами [2–4].

Так как кластеры фактически являются связывающим звеном между изолированными атомами и объемными материалами, то, следовательно, они сами могут обладать необычным физическим и химическим поведением и знание структуры кластера является отправной точкой для понимания многих его особенностей. Хорошо известно, что кластеры нанометрового размера могут иметь как кристаллические, так и некристаллические структуры. Последние очень распространены при малых размерах, а в случае благородных и переходных металлов, они часто принимают форму икосаэдра (Ih) или декаэдра (Dh) [5].

В нашем исследовании мы сконцентрируемся на изучении структурных свойств малых кластеров только одного химического элемента, а именно серебра. История его отношений с человечеством насчитывает уже многие столетия, но если даже исключить использование серебра в качестве украшений, то остается очень широкая область его современных технических приложений.

Так антибактериальная активность серебросодержащих материалов может быть применена в медицине при ожоговой обработке, для предотвращения колонизаций бактерий на протезах, катетерах, сосудистых трансплантатах, стоматологических материалах, изделиях из нержавеющей стали и так далее. Также серебросодержащие материалы могут быть использованы для ликвидации микроорганизмов на текстильных тканях или для очистки воды.

Наночастицы серебра обладают мощной цитопротективной активностью по отношению к ВИЧ-инфицированным клеткам. В отличие от бактерицидного эффекта ионов серебра, антимикробная активность коллоидного серебра сильно зависит от размера частицы: чем меньше частицы — тем большим является антимикробный эффект. Поэтому, при разработке методик синтеза наночастиц серебра особый упор в этом случае делается на контроле их размера [6].

Сегодня серебро широко используется в электронике и катализе различных химических реакций [7], а также в качестве ряда конструкционных материалов. Серебро имеет очень высокую электро- и теплопроводность, что делает его идеальным компонентом для электрических соединений. При воздействии воздуха, Ag не окисляется, а образует на своей поверхности пленку сульфида серебра (до 60 Å по толщине), которая является более или менее прозрачной для видимого света и на вопросе взаимодействия наночастиц серебра со светом остановимся более подробно.

2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ Ag В ПЛАЗМОНИКЕ

Как уже говорилось, серебро было важным материалом на протяжении всей истории человечества. Хотя в древних культурах люди восхищались, прежде всего, его способностью отражать свет, современное применение серебра в оптических конструкциях нанометрового размера делает возможные технические приложения Ag совершенно иными. Эти новые приложения далеко выходят за рамки простого отражения света, и в их основе лежит учет процессов взаимодействия между металлом и световой волной, что рассматривается в такой области науки как плазмоника. К наиболее успешным возможным применениям плазмоники можно отнести создание суперлинз, не отражающую свет одежду и квантовые вычислительные устройства, но и в обычных технологиях, таких как микропроцессоры и фотогальванические устройства, на основе плазмонных наноструктур можно добиться значительного ускорения.

В плазмонике металлические наноструктуры могут служить в качестве антенн для преобразования света в локализованные электрические поля или в виде волноводов для направления света в нужные места с нанометровой точностью. Эти приложения становятся возможными благодаря сильному взаимодействию между падающим светом и свободными электронами в наноструктурах (рис. 1). Частицы металла с разме-

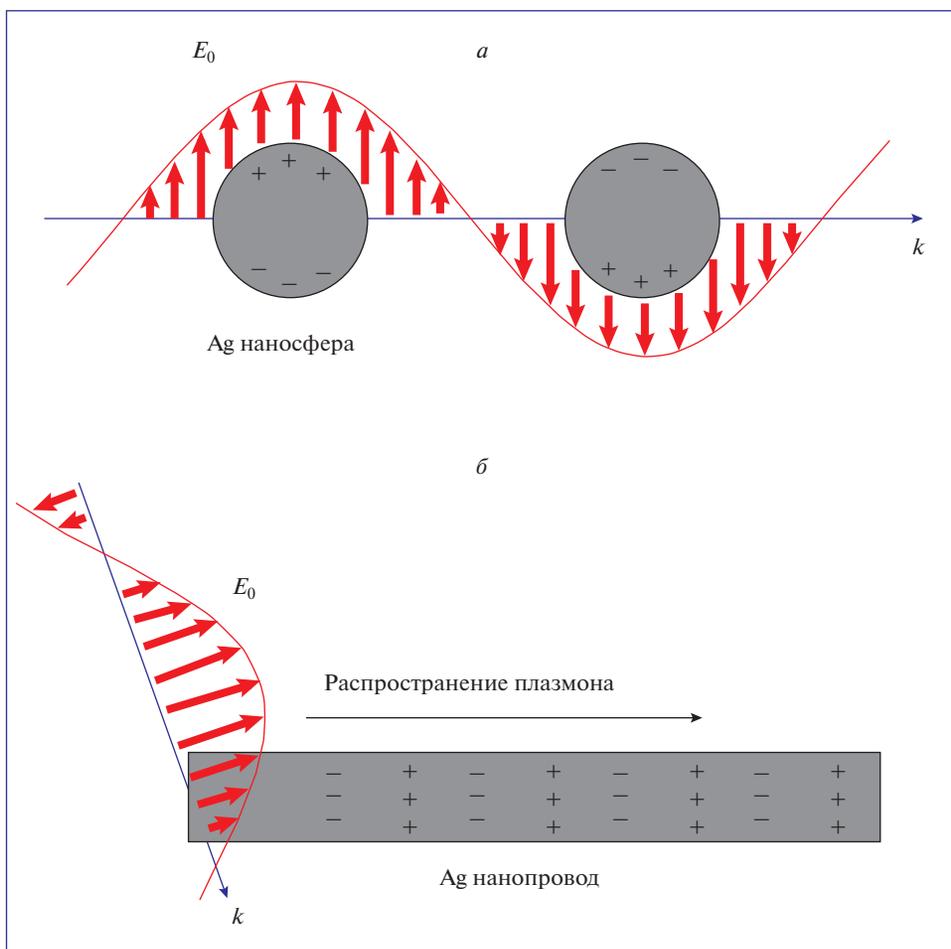


Рис. 1. Схематическое представление двух типов плазмонных наноструктур: а) локализованный на поверхности плазмонный резонанс – LPSR; б) распространяющийся по поверхности плазмонный резонанс – PSR. E_0 – напряженность световой волны, k – волновой вектор. По данным [8].

ром меньшим, чем длины волн видимого света могут сильно поглощать свет из-за явления поверхностного плазмонного резонанса, вследствие коллективной осцилляции электронов проводимости индуцированной падающим светом. Частота и интенсивность плазмонного резонанса зависит от распределения поляризационного заряда в наноструктуре, что, в свою очередь, определяется формой наночастицы. Таким образом, контроль строения металлической наноструктуры позволяет контролировать длины волн света, которые он рассеивает и поглощает (рис. 2).

В плазмонике очень важным является выбор металла, который может поддерживать сильный плазмонный эффект с необходимой резонансной длиной волны. Из всех металлов серебро, вероятно, сыграло наиболее важную роль в развитии плазмоники и его уникальные свойства делают Ag наиболее подходящим для большинства современных плазмонных технологий. Серебро обладает многими преимуществами по сравнению с Au, Cu, Li и Al – другими металлами, используемыми при поддержке по-

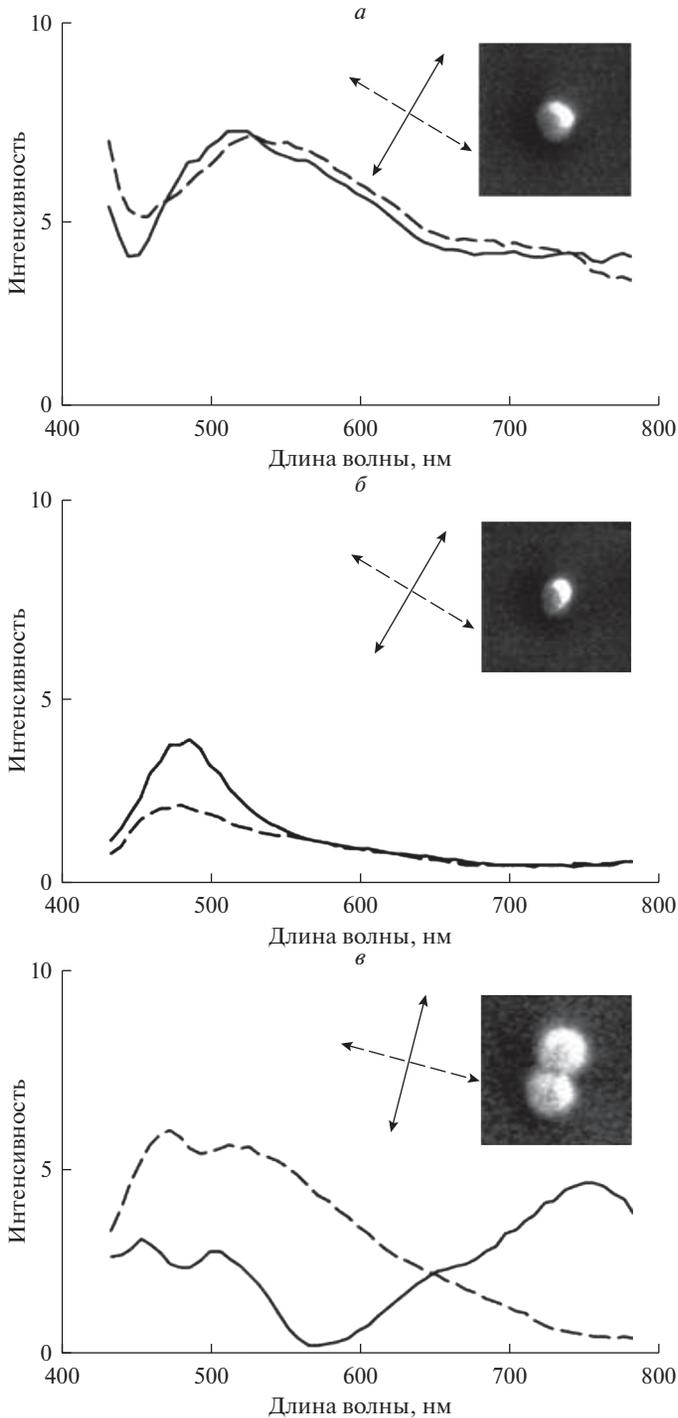


Рис. 2. Зависимость интенсивности (нормированные единицы) плазмонного спектра кластеров Ag от положения частицы в пространстве и ее внешнего вида: *a*) сферическая; *b*) эллиптическая; *v*) двойная сферическая частица. По данным [9].

верхностного плазмонного эффекта (SP) в видимой и ближней инфракрасной области. Важным аспектом использования того или иного металла в плазмонных приложениях, прежде всего, является его стоимость. По отношению к металлам, которые поддерживают плазмонный эффект, серебро относительно дешево. Кроме этого очень важным является легкость, с которой эти металлы могут быть подготовленные в виде наноструктур с контролируемым размером и формой.

За последнее десятилетие на основе химических методов удалось добиться устойчивого синтеза разнообразных наноструктур только для Au, Ag и Pd [8]. С учетом непригодности Pd для плазмонных применений, именно Au и Ag являются наиболее перспективными для использования в плазмонике материалами, но золото почти в 50 раз дороже, чем серебро. Кроме этого, наночастицы серебра диаметром менее 60 нм рассеивают свет с удвоенной эффективностью по отношению к наночастицам золота и на 2 порядка лучше усиливают сигналы комбинационного рассеяния адсорбированных молекул. То есть достаточно малые серебряные нанокластеры обладают очень сильным оптическим поглощением и эмиссией, что делает их почти идеальными флуорофорами для молекулярной спектроскопии. Следовательно, серебро по сравнению с другими металлами является совершенно уникальным, как по своим превосходным плазмонным свойствам, так и по материальной стоимости.

Хотя существует множество разновидностей плазмонных металлических наноструктур, все они могут быть разделены на две основные группы по отношению к тому плазмонному эффекту, который они в основном поддерживают. Это либо локализованные поверхностные плазмоны (LSP), либо распространяющиеся поверхностные плазмоны (PSP). В LSP переменное электрическое поле E_0 , связанное со световой волной, оказывает силовое воздействие на газ отрицательно заряженных электронов в зоне проводимости металла и заставляет их совместно колебаться. При определенной частоте возбуждения, эти колебания попадают в резонанс с частотой падающего света, что приводит к сильному колебанию поверхностных электронов, широко известному как локализованный поверхностный плазмонный резонанс (LSPR). Это явление проиллюстрировано на рис. 1а). Структуры, поддерживающие LSPR, при возбуждении светом имеют единое значение напряженности E_0 , поскольку их размеры намного меньше длины волны света. Как видно из рис. 1а), данный случай плазмонного резонанса является характерным именно для отдельных нанокластеров.

В противоположность к этому случаю, PSP поддерживается наноструктурами, которые имеют, по крайней мере, одну размерность, приближающуюся к длине волны возбуждения, как показано на рис. 1б). В этом случае напряженность E_0 уже не является однородной по всей наноструктуре и наблюдаются другие эффекты. В такой структуре, как например, нанопроволока, плазмонное возбуждение распространяются вперед-назад между концами наноструктуры, что можно описать как резонатор Фабри-Перо с резонансным условием $l = n\lambda_{sp}$, где l – длина нанопровода, n – целое число, а λ_{sp} – длина волны PSP. Отражение от концов такой наноструктуры также должно быть учтено и это может изменить фазу и резонансную длину волны. Возможные длины распространения могут быть в десятках микрометров (для нанопроволок), а PSP волнами можно управлять путем изменения геометрическими параметрами структуры.

К настоящему времени уже стало понятно, что размер, форма и структура наночастиц определяет их оптические свойства, в том числе резонансные частоты. Подгонкой размера, внешнего вида металлической наноструктуры и параметров окружающей среды, можно управлять светом самыми разными способами. Поэтому неудивительно то, что успехи в синтезе и сборке металлических наноструктур дали новые возможности для точного контроля процессов взаимодействия металлических наночастиц со световой волной и, следовательно, открыли приложения, которые ранее

считались невозможными [8]. Таким образом, на основе контроля размера, формы и структуры наночастиц, светом можно эффективно управлять с беспрецедентной точностью и поэтому определение морфологии отдельных наночастиц серебра представляет большой интерес для исследования их возможного оптического взаимодействия.

3. ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПЛАЗМОННЫЕ СВОЙСТВА

Объемное серебро имеет высокосимметричную ГЦК структуру, но контролируя сборку атомов металла в растворе можно выращивать и многие анизотропные формы. Серебряные наноструктуры, синтезируемые химическими методами, обычно обладают одной из четырех возможных форм: идеальная наночастица; наночастица с однократным двойникованием; наночастица с множественным двойникованием (часто с осью симметрии пятого порядка); соединенные между собой наночастицы, уложенные с дефектами упаковки. Использование этих различных структур оказывает значительное влияние на плазмонные свойства, поскольку дефекты на границах двойников могут служить рассеивающими центрами для электронов проводимости в металле [8]. Но даже в случае одного и того же типа синтезированной наноструктуры пик и форма плазмонного резонанса может сильно изменяться (рис. 2).

Так на плазмонные свойства наноструктур большое влияние могут оказывать резкость углов или краев наноструктуры. В [8] были экспериментально измерены LSPR при усечении острых углов наночастицы Ag треугольной формы. В работе было показано, что пик распределения энергии резко меняется при угловом усечении, от 800 до 400 нм. Теоретическое моделирование углового усечения для нанопластин также предсказывает синий сдвиг для дипольной LSPR моды. В целом, структуры с острыми углами имеют пики, смещенные в красную область, по сравнению с округлыми структурами аналогичных размеров. Данный эффект можно объяснить следующим образом. Резкие края наноструктуры увеличивают разделения электронов проводимости, что, соответственно, уменьшает силу, вызывающую их колебания, а это означает уменьшение резонансной частоты или красное смещение по длине волны.

Усечение углов влияет не только на частоту излучения, но и также изменяет электрическое поле вблизи поверхности частицы. Данный эффект можно использовать для концентрации света в наноразмерных объемах и резкого увеличения интенсивности в этих областях. Например, именно такой эффект наблюдается в Ag-сфероидах по отношению к Ag-сферам и он был тесно связан с разной кривизной поверхности наноструктуры. То есть положение пика LSP резонанса может изменяться в зависимости от геометрии. Приведем еще один пример. И сферическая и кубическая наночастицы имеют острые дипольные резонансы, которые доминируют в их спектрах, но резонансная длина волны для кубической наночастицы смещена к красной области спектра примерно на 100 нм относительно сферической.

Симметрия частиц также может влиять на величину рассеяние и поглощение световой волны. Без образования сильного диполя рассеяние и поглощение света наночастицами будет незначительным. Для высоко-симметричных фигур, таких как сферы, кубы и октаэдры, сильный диполь может быть легко сформирован. Так разделение заряда на углах куба создаст диполь, потому что углы находятся на противоположных сторонах линии симметрии. По аналогии, для сфер разделение заряда происходит в полностью изотропной среде. Однако наноструктуры, не имеющие такой симметрии, например треугольные пластины, не могут образовать сильный диполь, что приводит к слабой абсорбции света.

В завершении данного краткого обзора приведем следующие экспериментальные данные [8]. В зависимости от вида наноструктуры серебра плазмонный резонанс может наблюдаться в пределах от 300 до 1200 нм. При этом основной пик резонанса у сферической наночастицы фиксируется в диапазоне 320–450 нм; у кубической 400–480 нм; у де-

каэдрона LSP резонанс приходится на 350–450 нм; а у октаэдра на 400–500 нм. Следовательно, использование нанокластеров серебра с разной внутренней структурой дает нам возможность прямого контроля основных характеристик плазмонного эффекта.

4. АНАЛИЗ СТАБИЛЬНОСТИ СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ Ag

Изучая термодинамические характеристики металлических кластеров нанометрового размера, в ряде случаев нами было зафиксировано изменение структуры малых частиц при нагреве их значительно ниже точки плавления. Впервые такой структурный переход был обнаружен у частиц никеля и меди размером 135 атомов [10]. В качестве начальных структур здесь были использованы сферические нанокластеры с ГЦК структурой, и в 100% случаев наблюдался переход к икосаэдрической модификации, что сопровождалось скачкообразным уменьшением потенциальной энергии наночастицы вследствие сокращения поверхностной энергии.

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

Для моделирования методом молекулярной динамики была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Силы межатомного взаимодействия вычислялись с использованием модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA с радиусом обрезания соответствующим пятой координационной сфере включительно [11]. Компьютерный анализ протекающих процессов проводился в каноническом NVT ансамбле. Температура определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени $h = 1$ фс. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры.

При проведении компьютерного эксперимента в качестве начальной структуры были использованы сферические ГЦК кластеры серебра размером до 2.0 нм. Моделируемые системы были плавно нагреты от 20 до 800 К с помощью термостата Нозе. Все кластеры при температуре $T = 20$ К были проведены через обязательную процедуру термической релаксации с целью оптимизации внутреннего строения и формы. Используемые при моделировании температурные границы были обозначены исходя из соображений целесообразности. Нижний порог температуры, установленный в 20 К, позволяет не пропустить точку изменения структуры кластера, которая может наблюдаться до 100 К. Верхний предел в 800 К достаточен, чтобы расплавить моделируемые частицы, так как температура плавления для кластеров Ag значительно понижается с уменьшением размера частицы по сравнению с объемным материалом ($T_{пл} = 1235.1$ К). Для определения наиболее устойчивой кластерной структуры был взят ансамбль наночастиц одинакового размера. В ходе подвода тепловой энергии температура ступенчато изменялась с шагом в 20 К, а в области структурных переходов с шагом 1 К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались 1.0 нс.

4.1. Кластеры серебра размером 79 и 87 атомов. Первоначально компьютерный эксперимент по определению границ стабильности внутреннего строения был проведен для кластеров серебра, состоящих из 79 атомов. Из калорифмической кривой хорошо видно, что при нагреве моделируемой системы наблюдается плавное увеличение ее

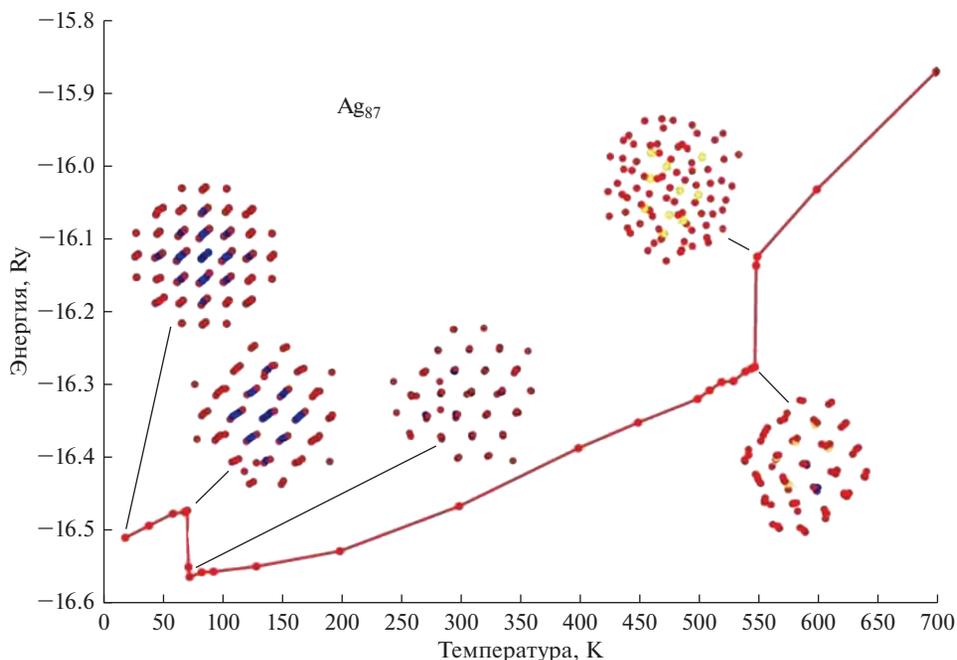


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии E_n ГЦК кластера Ag_{87} от абсолютной температуры T и структурные изменения наночастицы.

потенциальной энергии с последующим резким скачком при температуре плавления. Рассматривая внутреннее строение кластеров, было определено, что начальная ГЦК структура сохранялась вплоть до температуры плавления, постепенно разрушаясь с его поверхности с ростом температуры, о чем свидетельствует плавный рост потенциальной энергии частицы при ее нагреве до температуры плавления и “мгновенные” снимки нанокластера Ag_{79} . Таким образом, на основе полученных данных по зависимости внутреннего строения 79 атомных нанокластеров серебра от температуры, было установлено, что спонтанный структурный переход для данного размера наночастицы Ag не свойственен.

На втором этапе исследования компьютерный эксперимент проводился для кластеров Ag большего размера с $N = 87$ атомов ($D = 1,48$ нм). Наиболее типичная кривая нагрева, полученная в ходе модельных опытов, показана на рис. 4. Анализируя полученные при моделировании результаты, был сделан вывод о том, что в отличие от ранее рассмотренного случая Ag_{79} , для кластеров Ag_{87} энергетически более выгодным оказывается изменение порядка расположения атомов уже до температуры ниже 100 К.

Из рис. 4 видно, что потенциальная энергия кластера серебра резко понижается при температуре порядка $T_c = 73$ К и наночастица пытается осуществить переход из ГЦК фазы к икосаэдрической модификации. Однако кинетической энергии атомов нанокластера оказывается еще не достаточно, чтобы осуществить переход полностью и атомы в частице образуют некую смешанную конфигурацию из ГЦК и Ih структур. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавному увеличению энергии кластера и разрушению его кристаллической решетки при температуре порядка $T_m = 549$ К.

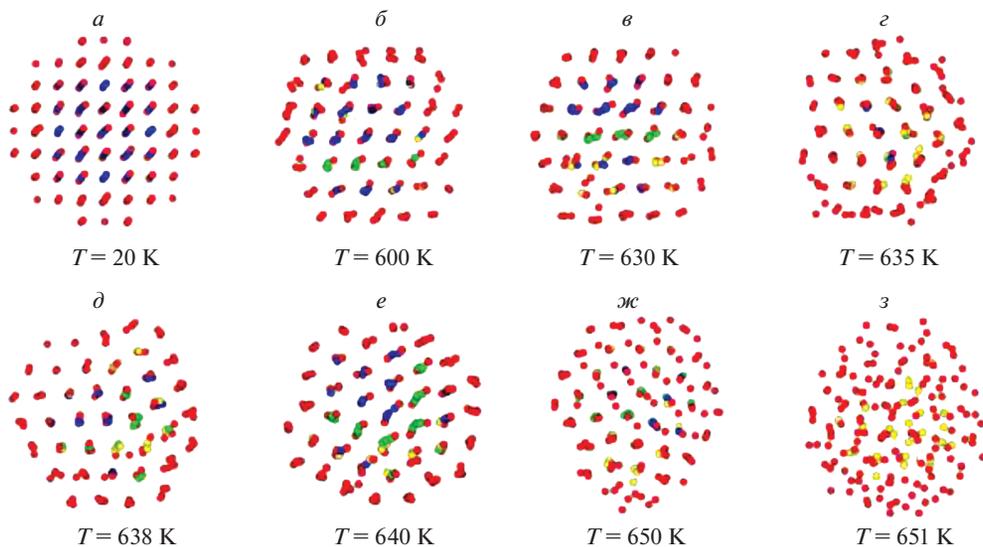


Рис. 4. Структуры, полученные при нагреве кластера Ag_{177} .

Такой структурный переход с частичным изменением структурной модификации кластеров ГЦК \rightarrow Ih прослеживался в 80% моделируемых случаев. У некоторых частиц наблюдался только зародыш икосаэдрической фазы (как представлено на рис. 3), для других структура икосаэдра была сформирована почти полностью. В остальных 20% проведенных опытов начальная ГЦК структура кластеров трансформировалась в смесь ГЦК и ГПУ фаз.

Второй особенностью кластеров серебра данного размера оказалось то, что температура плавления Ag_{87} фиксировалась на 50–60 К ниже температуры плавления наночастицы Ag_{79} . Данный результат представляется достаточно неожиданным, так как с ростом размера кластера ожидается и увеличение его температуры плавления, тем более что температура плавления идеального икосаэдрического кластера всегда больше температуры плавления кластера с ГЦК строением примерно на 20–30 К.

Однако в случае наблюдаемых малых частиц ситуация оказывается намного сложнее. При таких размерах большую роль в стабильности строения играют так называемые “магические” числа. Данное положение подтверждается экспериментальным анализом распределения полученных экспериментально частиц по размерам (масс-спектром) который показал, что кластеры с определенным числом атомов, отвечающим “магическим” числам, гораздо более стабильны по сравнению с кластерами иной величины.

Как видно из рис. 3, во время конфигурационного перехода наночастица Ag_{87} не смогла сформировать идеальную Ih структуру, но в ряде случаев ($\approx 20\%$) наблюдалось появление смешанного ГЦК + ГПУ строения кластера. На наш взгляд, это является следствием того, что размер $N = 87$ атомов соответствует ГПУ структурному “магическому” числу. То есть, при очень низких температурах, близких к абсолютному нулю, кластер Ag_{87} с ГПУ строением будет обладать минимально возможной энергией из всех политипных модификаций. Но с ростом температуры, вследствие диффузионных процессов, начинает происходить процесс оптимизации площади поверхности и ве-

роятность появления икосаэдрического строения уже может превалировать и над ГЦК и над ГПУ структурой.

В данном случае мы наблюдаем типичный процесс конкуренции с ростом температуры трех различных типов внутреннего строения: ГЦК (исходное строение); ГПУ (структурное “магическое” число) и икосаэдрического (минимум поверхностной энергии). В результате происходит рассогласование атомного строения кластера Ag_{87} , что выражается в ликвидации исходного ГЦК типа и появления либо дефектной икосаэдрической структуры, либо смешанного ГЦК + ГПУ строения кластера. Понятно, что такое поведение снижает степень дальнего порядка в наночастице, что и приводит к понижению ее температуры плавления.

С другой стороны, размер кластера $N = 79$ атомов соответствует “магическому” числу ГЦК структуры. Как видно из проведенного нами моделирования, для кластеров серебра такой величины рассогласование внутреннего строения уже не фиксируется, и исходная ГЦК структура поддерживает свой выигрыш в энергии на протяжении всего периода нагрева. На наш взгляд, основной причиной отсутствия фазового структурного перехода было то, что ближайшие к этому идеальному ГЦК размеру “магические” икосаэдрические числа ($N = 13, 55, 147...$) были слишком далеки, для того чтобы спровоцировать переход ГЦК \rightarrow Ih от одной структуры к другой. То есть даже икосаэдрический кластер Ag_{79} вследствие незавершенности построения икосаэдра Макея (*Макея*) не может дать выигрыша в поверхностной энергии, что и позволяет полностью стабилизировать ГЦК строение кластера Ag_{79} даже при условии существенного термического воздействия.

4.2. Кластер серебра размером 135 атомов. Далее, постепенно увеличивая радиус сферы, вырезаемой из идеальной гранцентрированной решетки Ag, получаем 135 атомный сферический ГЦК кластер серебра диаметром $D = 1.59$ нм. При нагреве частиц данного размера было отмечено резкое понижение потенциальной энергии кластера, сопровождающаяся сменой кристаллической структуры от ГЦК фазы к икосаэдрической модификации. На первом этапе увеличение температуры кластера Ag_{135} от 20 до, примерно, 400 К приводит лишь к некоторому изменению положения атомов в частице с сохранением ГЦК конфигурации. То есть атомы в наночастице постепенно изменяют свое положение, что в целом не особо влияет на итоговую конфигурацию кластера. Реальный структурный переход между фазами ГЦК \rightarrow Ih происходил далее при температуре $T > 400$ К. Дальнейшее повышение температуры наночастицы приводит к плавному увеличению ее энергии и деформации икосаэдрической структуры. Полное разрушение кристаллической решетки кластера наблюдается при температуре $T_m = 631$ К.

В процессе МД моделирования такой спонтанный переход к Ih структуре у ГЦК частиц серебра размером 135 атомов был обнаружен в 100% экспериментов. Однако температура структурного перехода ГЦК \rightarrow Ih для разных кластеров одного и того же размера Ag_{135} наблюдалась в интервале температур 375–443 К. Полученная икосаэдрическая фаза сохранялась в дальнейшем вплоть до температуры плавления кластера.

Ранее подобный эффект был установлен нами для 135 атомных кластеров никеля и меди. Так как спонтанное формирование икосаэдра наблюдается для кластеров разных металлов при содержании в них 135 атомов, то очевидно, что такое количество атомов в наночастице приводит к созданию благоприятных энергетических условий для образования Ih структуры. Следовательно, можно сделать вывод о том, что для нанокластера серебра размером $N = 135$ атомов формирующаяся при тепловом воздействии структура определяется не только “магическим” ГЦК числом ($N = 135$), но и какими-то иными факторами. Экспериментально было доказано, что максимумы интенсивности масс-спектра кластеров щелочных и редкоземельных металлов

возникают из образования замкнутых электронных оболочек. Для кластеров, у которых наступает полное заполнение энергетических уровней, наибольшее влияние на формирование внутреннего строения оказывают именно электронные “магические” числа. Следовательно, для таких металлических кластеров равновесное состояние может быть связано не с правильным геометрическим расположением атомов, а с заполненной электронной оболочкой [12].

На наш взгляд, “магические” числа в малых кластерах переходных металлов, в том числе и серебра, определяются как структурными, так и электронными аспектами. На это указывает то обстоятельство, что в наночастице Ag_{135} с ростом температуры произошло сокращение поверхности, которое управляется структурными “магическими” числами. Структурными “магические” числа называются из-за того, что получаются при минимизации объема с максимально возможной плотностью наночастицы с формой, близкой к сферической. Понятно, что наибольшая минимизация объема определяется формированием икосаэдра Макея, поверхность которого состоит из 20 равно-сторонних треугольников. Икосаэдры Макея большего размера формируются добавлением дальнейших оболочек, что и приводит к минимизации площади поверхности кластера и, соответственно, выигрышу в поверхностной энергии.

Обычно величина энергетического барьера между ГЦК и икосаэдрическими структурами не велика и поэтому влияние побочных факторов, таких как наличие структурных дефектов, температура, электронных “магических” чисел может стать решающим. Так как при моделировании рассматривались кластеры серебра с бездефектным строением, а рост температуры во всех кластерах протекал одинаково, то первые два фактора можно практически исключить и сделать предварительный вывод о том, что за стабильность строения частицы Ag_{135} отвечает не только геометрическое расположение атомов, но и электронные конфигурации.

4.3. Кластеры серебра размером 177 и 201 атомов. На следующем этапе моделирования, изучалось структурообразование кластеров Ag , состоящих из 177 атомов ($D = 1.8$ нм). Полученные в ходе компьютерного моделирования кривые термической зависимости потенциальной энергии доказывают, что для кластера серебра данного размера структурный переход с резким понижением потенциальной энергии не характерен. С ростом температуры от 20 до 400 К моделируемая система сохраняет первоначально идеальную ГЦК фазу, а при дальнейшем нагревании кластера его кристаллическая решетка слегка деформируется. Плавление рассматриваемой наночастицы Ag_{177} происходило при температуре $T_m = 651$ К.

Данное поведение 177 атомных нанокластеров серебра при нагревании прослеживалось в 60% опытов, в остальных 40% экспериментах наблюдались колебания потенциальной энергии вблизи точки плавления, что все же приводило к некоторой перестройке кластерной структуры. Анализируя изменение внутренней структуры таких нанокластеров Ag_{177} при нагреве, был установлен структурный переход от ГЦК фазы к декаэдрической модификации в области фазового перехода твердое тело – жидкость. На рис. 4 показаны типичные структуры нанокластера Ag_{177} при различных температурах для этих 40% модельных случаев.

Из рисунка видно, что при нагреве моделируемой системы до 600 К в первоначально идеальной ГЦК конфигурации кластера (рис. 4а) формируется плоскость из атомов с локальной ГПУ структурой (рис. 4б). Такая смешанная структура (ГЦК + ГПУ) сохраняется и при дальнейшем увеличении температуры кластера (рис. 4в, 4з). Но при $T = 638$ К происходит спонтанный переход к декаэдрической фазе (рис. 4д). Около фазового перехода структура Dh деформируется (рис. 4ж) и полное разрушение структурной модификации в нанокластере серебра с $N = 177$ наблюдается при $T_m = 651$ К, когда он переходит в жидкое состояние (рис. 4з).

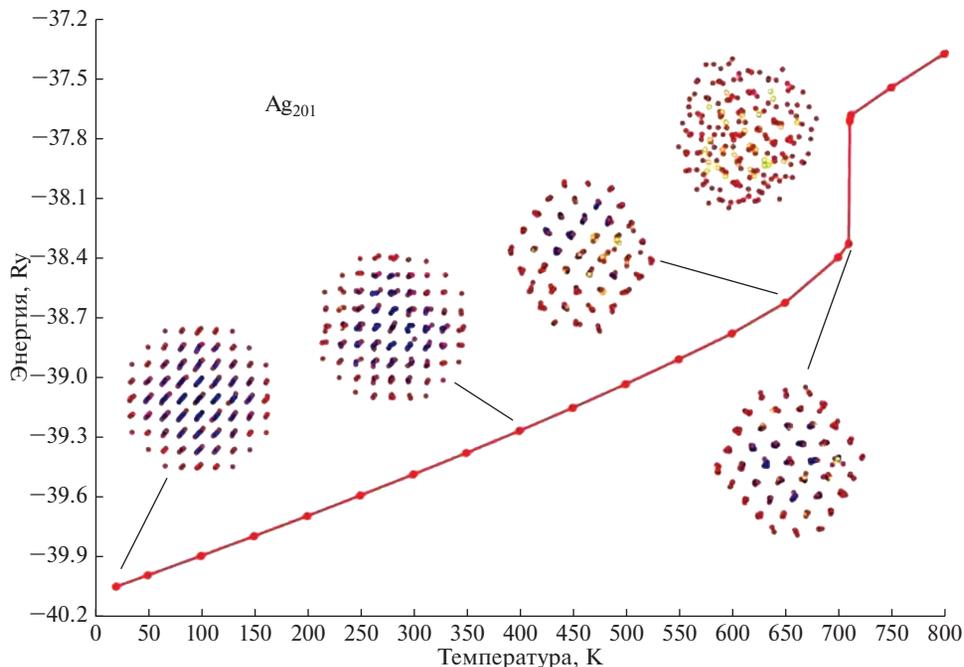


Рис. 5. Зависимость $E_n = f(T)$ и структурные изменения ГЦК кластера Ag ($N = 201$).

Для дальнейшего изучения структурных изменений кластера рассматривался процесс нагревания 201 атомных нанокластеров серебра ($D = 1.9$ нм). Типичная калориметрическая кривая с полученными структурными конфигурациями показана на рис. 5. Из представленного рисунка видно, что в процессе нагрева наночастиц Ag₂₀₁ ее потенциальная энергия плавно увеличивается. Рост энергии нанокластера сопровождался разрушением дальнего порядка расположения атомов в частице, при этом ГЦК структура кластера сохраняется вплоть до температуры плавления $T_m = 711$ К. Таким образом, рассматривая внутреннее строение 201 атомных нанокластеров серебра при нагреве, было определено, что спонтанный структурный переход для данного размера наночастицы не характерен.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Ранее считалось, что при малых размерах металлических кластеров они, в большинстве случаев, должны обладать строением с наличием пятичастичной симметрии, так как именно такие структуры дают выигрыш в поверхностной энергии. Следовательно, основной задачей было нахождение размерной границы, при которой металлический кластер изменяет свое строение с икосаэдрического на структуру, соответствующую строению объемного материала. Однако, как было показано в ходе данного исследования, такое представление является слишком упрощенным и, по крайней мере, для наночастиц серебра необходимо более подробно изучать вопросы термической стабильности кластерного строения.

В ходе компьютерного эксперимента методом МД были изучены процессы нагрева ГЦК нанокластеров серебра размером от $N = 79$ до 201 атомов. Анализ полученных результатов показал, что при размере наночастиц серебра более 200 атомов спонтанной перестройки кластерной структуры не происходит, т.е. ГЦК строение таких кластеров оказывается термически устойчивым вплоть до температуры плавления. Для наночастиц серебра меньшего размера ситуация оказывается намного более сложной и наблюдались многочисленные случаи термически индуцированного изменения кластерной структуры, часто происходящие по разным сценариям. Таким образом, для использования малых кластеров серебра ($N < 200$ атомов) в плазмонных приложениях необходимо подробно изучить вопросы термической стабильности кластерного строения, по всей видимости, с учетом влияния различного рода “магических” чисел.

Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номера грантов 17-48-190320 и 18-42-190001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mirguet C., Fredrickx P., Sciau P., Colombian P. Origin of the self-organization of $\text{Cu}^\circ/\text{Ag}^\circ$ nanoparticles in ancient lustre pottery. A TEM study // *Phase Transitions*. 2008. **81**. № 2–3. P. 253–266.
2. Wiley B.J., Chen Y., McLellan J.M., Xiong Y., Li Z.-Y., Ginger D., Xia Y. Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice // *Nanoletters*. 2007. **7**. № 4. P. 1032–1036.
3. Wilcoxon J.P. and Abrams B.L. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters // *Chem. Soc. Rev*. 2006. **35**. P. 1162–1194.
4. Lu Y., Liu G.L., and Lee L.P. High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate // *Nanoletters*. 2005. **5**. № 1. P. 5–9.
5. Baletto F., Ferrando R., Fortunelli A., Montalenti F., Mottet C. Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters // *J. Chem. Phys*. 2002. **116**. P. 3856–3863.
6. Panáček A., Kvítek L., Pucek R., Kolář M., Večernová R., Pizúrová N., Sharma V.K., Nevěčná T., Zbořil R. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity // *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110**. P. 16248–16253.
7. Cuenya B.R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects // *Thin Solid Films*. 2010. **518**. P. 3127–3150.
8. Rycenga M., Cobley C.M., Zeng J., Li W., Moran Ch.H., Zhang Q., Qin D., Xia Y. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications // *Chem. Rev*. 2011. **111**. P. 3669–3712.
9. Tamaru H., Kuwata H., Miyazaki H.T., Miyano K. Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particle pairs // *App. Phys. Lett*. 2002. **80**. P. 1826–1828.
10. 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. **89**. № 7. С. 425–431.

11. Cleri F., Rosato V. Tight binding potentials for transition metals and alloys // *Phys. Rev. B*. 1993. **48**. P. 22–33.
12. Demtröder W. *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenburg, Heidelberg. 2000. 349 p.

Analysis of the Processes of Structural Formation in Small Silver Clusters for the Application in Plasmonic

Yu. Ya. Gafner¹, S. L. Gafner¹, L. V. Redel¹

¹*Katanov Khakas State University, Lenina av., 90, Abakan, 655017 Russia*

Currently, silver, including nanostructured, is widely used in many industries due to its unique heat and electrical conductivity, as well as strong catalytic activity. One of the new applications of silver nanoparticles is their use in plasmon applications, which are determined by the strong interaction between the electromagnetic wave and free electrons in nanostructures. Particles of a metal with a size smaller than the wavelengths of visible light can strongly absorb light due to the phenomenon of surface plasmon resonance, due to the collective oscillation of conduction electrons. The frequency and intensity of the plasmon resonance depends on the distribution of the polarization charge in the nanostructure, which, in turn, is determined by the shape and structure of the nanoparticle. Thus, control of the structure of the metallic nanostructure allows you to control the wavelengths of light that it dissipates and absorbs. Based on this, the boundaries of the thermal stability of the initial fcc phase in silver clusters up to 2.0 nm in size were investigated using the molecular dynamics method using the modified TB-SMA potential. It is shown that at a silver nanoparticle size of more than 200 atoms, fcc cluster structure is thermally stable up to the melting point. For silver nanoparticles of smaller dimensions, numerous cases of a thermally induced change in the cluster structure were observed. Thus, for the application of small silver clusters in plasmon applications, it is necessary to take into account the thermal stability of their cluster structure.

Keywords: nanoclusters, Ag, structure, computer simulation, tight-binding

REFERENCES

1. Mirguet C., Fredrickx P., Sciau P., Colombian P. Origin of the self-organisation of Cu⁰/Ag⁰ nanoparticles in ancient lustre pottery. A TEM study // *Phase Transitions*. 2008. **81**. № 2–3. P. 253–266.
2. Wiley B.J., Chen Y., McLellan J.M., Xiong Y., Li Z.-Y., Ginger D., and Xia Y. Synthesis and optical properties of silver nanobars and nanorice // *Nanoletters*. 2007. **7**. № 4. P. 1032–1036.
3. Wilcoxon J. P. and Abrams B. L. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters // *Chem. Soc. Rev*. 2006. **35**. P. 1162–1194.
4. Lu Y., Liu G.L., Lee L.P. High-density silver nanoparticle film with temperature-controllable interparticle spacing for a tunable surface enhanced Raman scattering substrate // *Nanoletters*. 2005. **5**. № 1. P. 5–9.
5. Baletto F., Ferrando R., Fortunelli A., Montalenti F., Mottet C. Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters // *J. Chem. Phys*. 2002. **116**. P. 3856–3863.
6. Panáček A., Kvítek L., Pucek R., Kolář M., Večeřová R., Pizúrová N., Sharma V.K., Nevěčná T., Zbořil R. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity // *J. Phys. Chem. B*. 2006. **110**. P. 16248–16253.
7. Cuenya B.R. Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects // *Thin Solid Films*. 2010. **518**. P. 3127–3150.
8. Rycenga M., Cogley C.M., Zeng J., Li W., Moran Ch.H., Zhang Q., Qin D., Xia Y. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications // *Chem. Rev*. 2011. **111**. P. 3669–3712.

-
9. Tamaru H., Kuwata H., Miyazaki H.T., Miyano K. Resonant light scattering from individual Ag nanoparticles and particle pairs // *App. Phys. Lett.* 2002. **80**. P. 1826–1828.
 10. Gafner S.L., Redel' L.V., Goloven'ko Zh.V., Gafner Yu.Ya., Samsonov V.M., Kharechkin S.S. Structural transitions in small nickel clusters [*Strukturnyye perekhody v malykh klasterakh nikelya*] // *Pis'ma v ZHETF*. 2009. **89**. № 7. P. 364–369 [In Rus.].
 11. Cleri F., Rosato V. Tight binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*. 1993. **48**. P. 22–33.
 12. Demtröder W. *Molekülphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenburg, Heidelberg (2000). 349 p.