

УДК 532.74

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОЧАСТИЦАХ СЕРЕБРА

© 2008 Д.Л. Тытик^{1*}, Д.К. Белащенко², А.Н. Сиренко²¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва²Московский государственный институт стали и сплавов

Статья поступила 23 мая 2007 г.

Проведено молекулярно-динамическое моделирование кластеров серебра из 147, 309 и 561 атома с начальным габитусом кубооктаэдра в интервале температур 0—1000 К с использованием потенциала погруженного атома для серебра. Обнаружены структурные переходы кластеров серебра в комплексные двойники (габитус икосаэдра) с когерентными границами (111)/(111) по всем ребрам икосаэдров, начинающиеся при температурах 50, 350 и 700 К соответственно. Для анализа структурных превращений в наночастицах предложен алгоритм, в основе которого лежит симплициальное разбиение Делоне (триангуляция Делоне). Установлено, что после перехода наночастиц серебра в комплексные двойники характер движения атомов становится колебательным, при этом атомы совершают колебания около позиций, соответствующих вершинам правильных многогранников. В случае наночастицы серебра из 147 атомов многогранники расположены в следующей последовательности, считая от центра масс: икосаэдр (12 атомов), икосододекаэдр (30 атомов), икосаэдр (12 атомов), додекаэдр (20 атомов), усеченный икосаэдр (60 атомов, изоструктурен фуллерену C₆₀), икосаэдр (12 атомов) и один атом в центре масс.

Ключевые слова: нанотехнологии, металлические кластеры, кластеры серебра, метод молекулярной динамики, модель погруженного атома.

ВВЕДЕНИЕ

Основной проблемой нанотехнологий является изучение условий, при которых возможно получение наночастиц с заданными размерами и физико-химическими свойствами. В ряде экспериментальных работ по масс-спектрометрии металлических кластеров обнаружено, что максимальной стабильностью обладают кластеры с магическим числом атомов [1]. Такая стабильность во многом определяется характерной для данного металла морфологией наночастиц [2, 3]. Для металлов с ГЦК структурой, к которым относится серебро ($a = 4,0855 \text{ \AA}$), известен стабильный ряд кластеров с 13, 55, 147, 309, 561, ... атомами. Если принять, что 13-атомная наночастица имеет морфологию кубооктаэдра, то заполнение атомами очередных оболочек этого кластера генерирует последующие члены ряда стабильных кластеров. В качестве объекта исследования выбраны кластеры серебра, содержащие 147, 309, 561 атомов (габитус кубооктаэдра), с разным соотношением числа поверхностных и объемных атомов $(147-55)/55 = 1,673$, $(309-147)/147 = 1,102$, $(561-309)/309 = 0,8155$ соответственно.

ОБЪЕКТ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Разбиение Делоне. Для анализа структуры сложных многочастичных систем используют парные корреляционные функции. В случае конечных объектов — наночастиц — такой анализ необходимо дополнить изучением локальных конфигураций атомов. Одним из важных методов

* E-mail: lmm@phyche.ac.ru

анализа структуры на локальном уровне является триангуляция Делоне множества точек (атомов). В двумерном случае триангуляция называется триангуляцией Делоне, если внутрь окружности, описанной вокруг каждого треугольника, не попадают точки множества. В трехмерном случае триангуляция Делоне определяется аналогично, только строятся тетраэдры (симплексы), а сферы, описанные вокруг каждого симплекса, не должны содержать внутри себя точек из триангулируемого множества. Триангуляция Делоне всегда существует, но может быть неединственной из-за разного порядка разбиения на симплексы.

Начальные конфигурации наночастиц серебра имеют габитус кубооктаэдра и состоят из симплексов двух сортов: тетраэдров и квартоктаэдров (четвертушек октаэдров). Серебро в твердом состоянии имеет ГЦК структуру с соотношением тетраэдров и октаэдров 2:1. В симплицальном представлении на один тетраэдр приходится два квартоктаэдра. Для наночастиц это соотношение не выполняется из-за наличия поверхности. В молекулярно-динамическом эксперименте характер движения атомов достаточно сложен, поэтому для анализа динамики структуры представляется целесообразным выбор групп атомов, входящих в симплекс, поскольку всегда можно вычислить, насколько локальное окружение близко к кристаллическому состоянию или, наоборот, сильно от него отличается.

Для того чтобы следить за динамикой формы симплексов Делоне, были предложены меры [4], которые характеризуют отклонение формы симплекса от идеального тетраэдра и квартоктаэдра. Для выявления формы, близкой к идеальному тетраэдру, предложена мера *тетраэдричность* [4, 5] $T = \sum_{i=j} (l_i - l_j)^2 / 15l_0^2$, где l_i и l_j — длины ребер данного симплекса, а l_0 —

средняя длина его ребер. У идеального квартоктаэдра одно ребро в $\sqrt{2}$ раз длиннее остальных, поэтому для однозначного выявления квартоктаэдров была предложена мера *октаэдричность*

[4, 5] $O = \sum_{\substack{i < j \\ i, j \neq m}} (l_i - l_j)^2 / 10l_0^2 + \sum_{i \neq m} (l_i - l_m / \sqrt{2})^2 / 5l_0^2$. Здесь l_m — длина максимального ребра

симплекса.

Угловые величины на локальном уровне. Согласно основному закону кристаллографии, сформулированному Стеноном и Роме де Лиллем, углы между соответственными гранями и ребрами кристаллов одного и того же вещества являются постоянными. Углы в структуре кристаллов играют более важную роль по сравнению с их линейными размерами, являясь инвариантами данной структуры. Поэтому естественно ввести измерение угловых характеристик на локальном уровне, на масштабе отдельного симплекса из разбиения Делоне, что позволит изучать особенности динамики структуры кластеров. Этот подход лежит в русле симплицально-модульного представления о структуре вещества [6, 7], согласно которому каждой кристаллической структуре можно сопоставить однозначно определяемый модуль кристаллической структуры. В общем случае симплексы в структуре являются более мелкими единицами, чем модуль, и могут быть использованы наряду с модулем для описания локального порядка.

Дополним анализ на основе линейных величин симплексов (индексы тетраэдричности и октаэдричности) анализом угловых величин. Произвольной мгновенной конфигурации кластера поставим в соответствие ее симплицальное разбиение Делоне и у всех симплексов выберем по одной грани, максимально удаленной от центра масс кластера. Для этих граней найдем единичные нормали с координатами (x_i, y_i, z_i) (рис. 1), которые преобразуем в сферические координаты $(\rho_i, \phi_i, \theta_i)$. Азимутальные и полярные углы сферических координат нормалей к граням симплексов используем для построения диаграммы зависимости угла ϕ от угла θ для симплицального разбиения Делоне мгновенной конфигурации кластера. В моле-

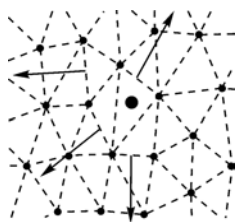


Рис. 1. Алгоритм выбора граней симплексов в разбиении Делоне кластера. Алгоритм показан на примере двумерной триангуляции Делоне, маленькие точки — атомы кластера, штриховые линии — "грани" симплексов, большая точка — центр масс кластера, стрелками показано несколько нормалей к "граням" симплексов, максимально удаленных от центра масс кластера

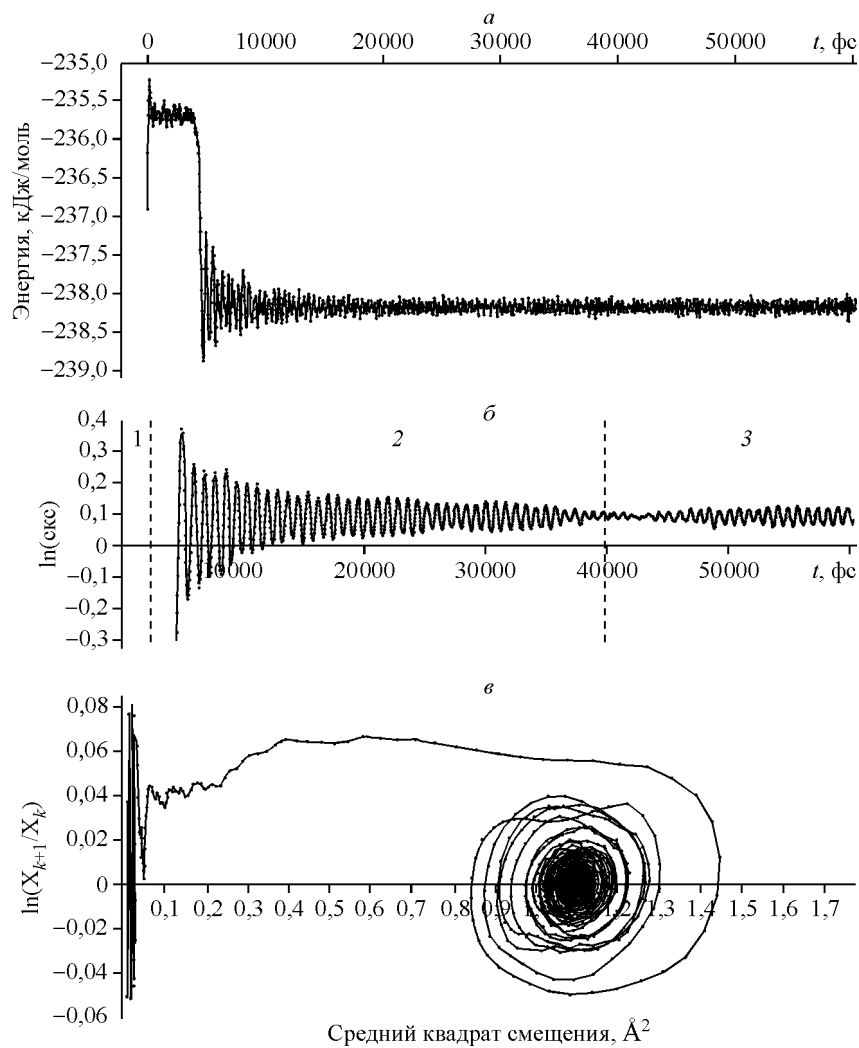


Рис. 2. Полная энергия в кластере серебра из 147 атомов — *а*, логарифм среднего квадрата смещения атомов того же кластера — *б*, по оси абсцисс отложено время в фемтосекундах. Преобразование среднего квадрата смещения по Кирквуду — *в*, X_k и X_{k+1} — соседние значения среднего квадрата смещения из временного ряда

кулярно-динамическом (МД) эксперименте построение угловых диаграмм для мгновенных конфигураций кластера позволяет наблюдать динамику изменения угловых величин на локальном уровне и делать выводы о стадиях структурного превращения кластера. Такая диаграмма соответствует развертке сферической поверхности на плоскость и по идеологии близка к построению стереографической проекции нормалей к граням кристалла.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Расчет МД траектории кластеров серебра проводили с использованием потенциала модели погруженного атома (потенциала ЕАМ) [8], которая учитывает, кроме парных вкладов в выражении для энергии, также вклады, зависящие от эффективной электронной плотности в месте нахождения каждого атома [9]. Шаг разностной схемы составлял 1 фс. Расчеты проведены в интервале температур 0—1000 К. Обнаружены структурные переходы кластеров серебра из 147, 309 и 561 атома в комплексные двойники (габитус икосаэдра) с когерентными границами (111)/(111) по всем ребрам икосаэдров [10], начинающиеся при температурах 50, 350 и 700 К соответственно. Энергия новой структуры ниже, чем исходной, и поэтому при охлаждении кластеров обратный переход в первоначальную структуру не происходит (рис. 2, *а*).

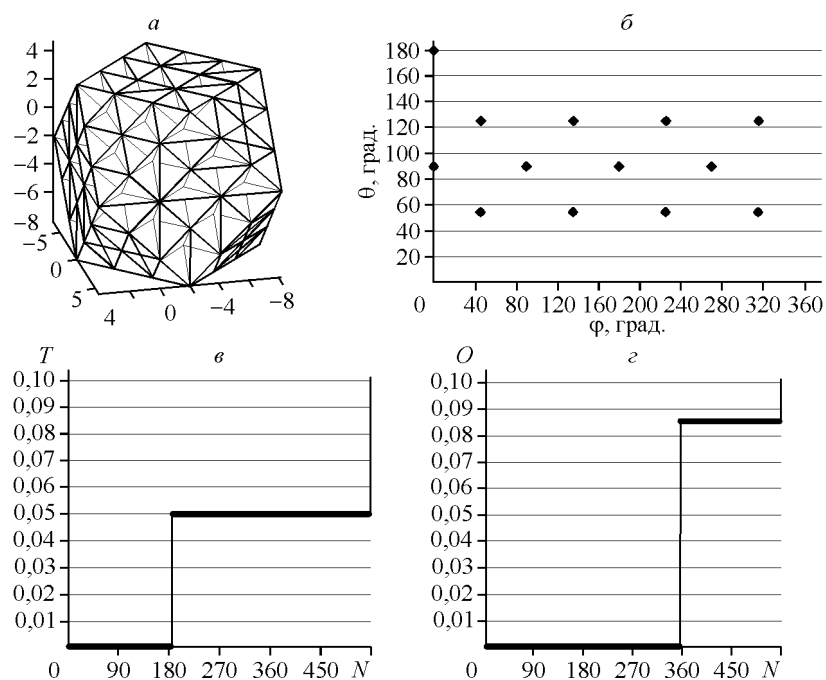


Рис. 3. Начальная конфигурация 147-атомного кластера серебра, представленная симплексами Делоне — *a*, угловая диаграмма нормалей к максимально удаленным граням симплексов — *б*, ранговые распределения индексов тетраэдричности — *в* и октаэдричности — *з* симплексов кластера

Особенности кинетики структурного превращения в наночастице серебра рассмотрим на примере функции среднего квадрата смещения для всех атомов 147-атомного кластера, который в начале моделирования имел габитус кубookтаэдра (см. рис. 2, б). Симплициальное разбиение Делоне этого нанокристалла состоит из 540 симплексов — 184 тетраэдров и 356 кварт-октаэдров одинакового объема $2,84 \text{ \AA}^3$ (рис. 3, а). На угловой диаграмме показаны 14 разных пар углов (φ , θ) по числу граней кубookтаэдра, причем некоторые точки угловых координат нормалей вследствие одинаковой ориентации разных симплексов на диаграмме сливаются (см. рис. 3, б). Ранговые распределения индексов тетраэдричности (см. рис. 3, в) и октаэдричности (см. рис. 3, з) позволяют судить о соотношении чисел симплексов разного сорта в структуре нанокристалла.

В первом приближении график среднего квадрата смещения разбивается на три области (см. рис. 2, б): начальную (1), переходную (2) и область колебательного движения атомов (3). На начальной стадии движение атомов таково, что изменение направления нормалей к граням симплексов незначительно. Это подтверждается небольшой дисперсией угловых координат на диаграмме углов. Примерно через 3 пс начинается переходный процесс (рис. 4, а, б), который можно разбить на две стадии. Сначала в течение примерно 2 пс идет структурное превращение; при этом средний квадрат смещения атомов кластера возрастает до значения примерно $1,5 \text{ \AA}^2$ (см. рис. 2, б, в), а затем наступает стадия релаксации вновь сформированной структуры комплексного двойника, продолжающаяся примерно до 40 пс. После этого процесс выходит на стабильный колебательный режим движения атомов, который продолжается сотни пикосекунд. Основные стадии структурного превращения подтверждаются динамикой изменения угловых величин (см. рис. 4, б, з) и ранговыми распределениями индексов тетраэдричности и октаэдричности, на которых видно появление большого числа симплексов (около 100) (рис. 5, а, б) с объемом, меньшим $0,5 \text{ \AA}^3$ (см. рис. 5, в). Следует отметить, что в основном икосаэдрическая морфология комплексного двойника формируется уже за 5 пс МД эксперимента (см. рис. 4, в), что видно по появлению пятерной симметрии на угловой диаграмме (см. рис. 4, з). В дальнейшем картина распределения углов меняется в сторону уменьшения дисперсии угловых величин. То, что движение атомов переходит в стабильный колебательный режим, хорошо видно,

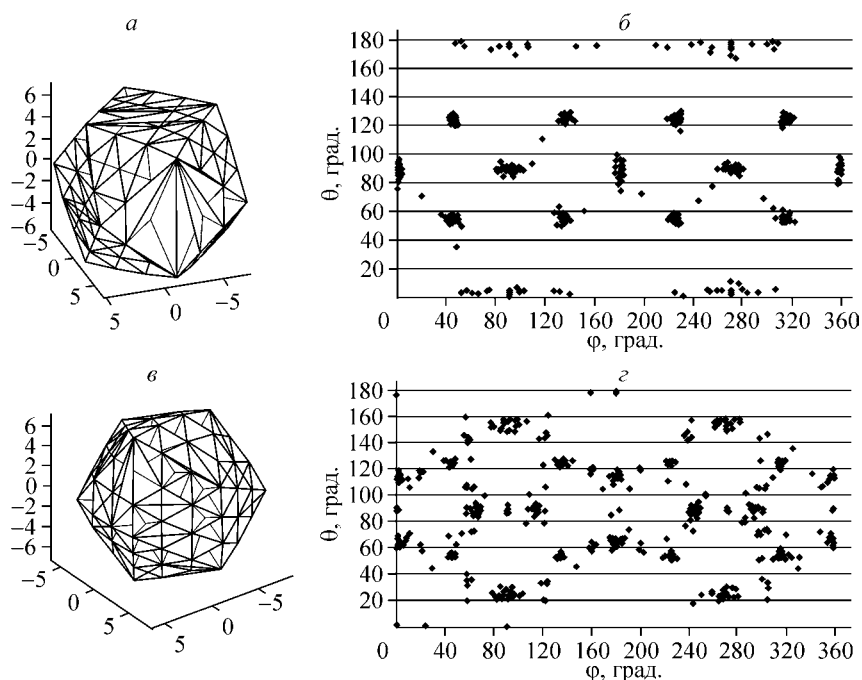


Рис. 4. Конфигурация 147-атомного кластера серебра в симплицальном представлении — *a* через 3 пс от начала МД эксперимента и соответствующая угловая диаграмма для нормалей к граням симплексов, максимально удаленных от центра масс кластера, — *б*, конфигурация кластера через 5 пс от начала МД эксперимента — *в* и соответствующая ей угловая диаграмма для нормалей к граням симплексов — *г*

если провести обработку средних квадратов смещений атомов кластера по Кирквуду [11]. Для этого построена зависимость логарифма отношения двух последовательных значений среднего квадрата смещения от среднего квадрата смещения (см. рис. 2, *в*).

Наличие стабильного колебательного режима движения атомов в кластере позволяет найти узлы, около которых колеблются атомы. Был выбран отрезок МД траектории от 40 до 60 пс (стабильный режим колебаний), на котором через каждые 10 фс записывались координаты атомов кластера. Затем были найдены средние координаты узлов по формулам

$$\bar{x}_k = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{N}, \quad \bar{y}_k = \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{N}, \quad \bar{z}_k = \sum_{i=1}^N \frac{z_i}{N},$$

где N — число конфигураций, по которым проводится усреднение, $k = 1, \dots, 147$ (номер атома в кластере).

Ранговое распределение расстояний узлов от центра масс кластера (рис. 6, *ж*) показывает, что атомы в 147-атомном кластере разделились на 7 групп, включая один атом в центре масс кластера. Этим группам соответствуют вершины правильных многогранников, которые вписываются в сферы с общим центром (центр масс кластера) и разными радиусами (рис. 6, *ж*). Многогранники располагаются в следующей последовательности: икосаэдр (12 атомов, рис. 6, *а*), икосододекаэдр (30 атомов, рис. 6, *б*), икосаэдр (12 атомов, рис. 6, *в*), додекаэдр (20 атомов, рис. 6, *г*), усеченный икосаэдр (60 атомов, изоструктурен фуллерену C_{60} , рис. 6, *д*), икосаэдр (12 атомов, рис. 6, *е*). Общий регулярный характер движения атомов в 147-атомном кластере определяется скоррелированными колебаниями атомов в группах вблизи вершин выделенных семи подструктур.

Поведение кластеров на начальной стадии МД эксперимента во многом зависит от температурного режима, причем при некоторых температурах время латентной стадии перехода из нанокристаллической формы в комплексный двойник может занимать несколько десятков и сотен пикосекунд. Однако сам переход всегда занимал практически одинаковый промежуток времени для кластеров с разным числом частиц. Это подтверждается расчетом индексов тетраэдричности и октаэдричности, соотношение между которыми остается примерно таким же, как в нанокристалле с кубоктоаэдрическим габитусом (см. рис. 5, *г, д*). При этом наночастица имеет практически идеальный икосаэдрический габитус (см. рис. 5, *е*). Например, общее число сим-

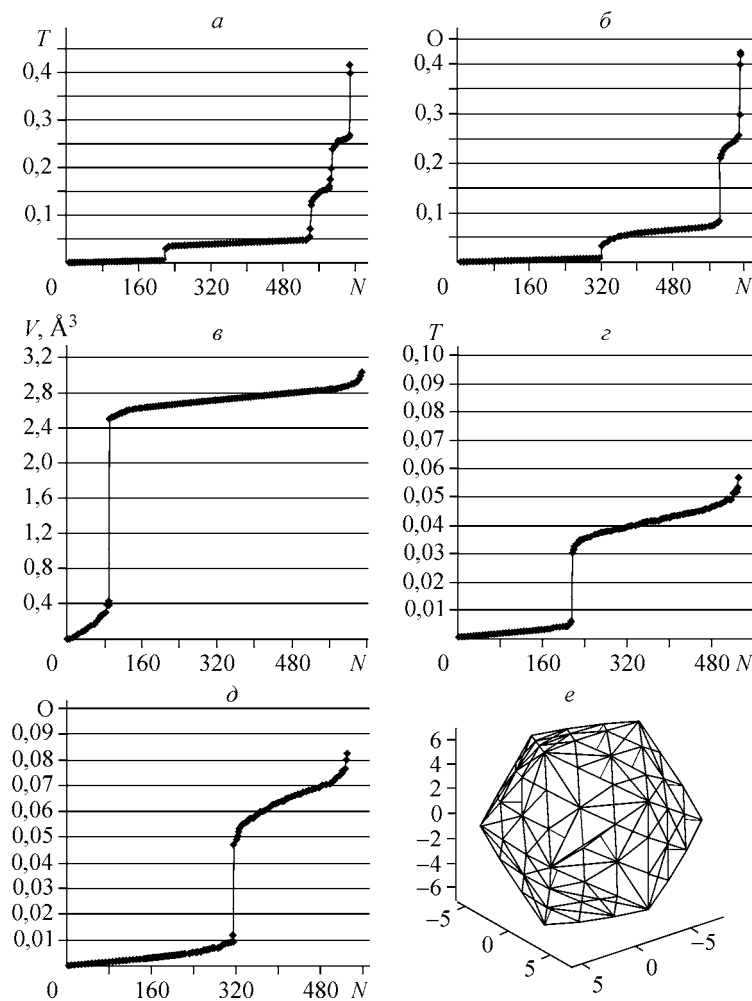


Рис. 5. Ранговые распределения индексов тетраэдричности — *a* и октаэдричности — *б* для всех симплексов 147-атомного кластера серебра после выхода на режим колебательного движения атомов; ранговое распределение объемов всех симплексов — *в*, ранговые распределения индексов тетраэдричности — *з* и октаэдричности — *д* для симплексов с объемом $>0,5 \text{ \AA}^3$. Габитус кластера серебра после выхода на стабильный режим колебания атомов, показано разбиение кластера на симплексы Делоне — *е*

плексов на момент времени 20 пс стало равно 631 вместо начального значения 540. Вычисление индексов тетраэдричности и октаэдричности симплексов большого объема (в нашем случае $>2,4 \text{ \AA}^3$) показывает, что их значения отклоняются от идеальных значений особенно во время релаксации структуры. Разделение симплексов по критерию величины объема (см. рис. 5, *в*) позволяет более четко сформулировать критерии упорядочивания в кластере, происходящего на локальном уровне, которое во многом определяется структурой и ориентацией симплексов большого объема.

Для выявления связи между числом частиц в кластере и условиями структурного превращения были проведены МД эксперименты с кластерами серебра из 137 и 156 атомов. Эти наночастицы получались изъятием или добавлением соответствующего числа атомов к наночастице с кубookтаэдрическим габитусом. Не касаясь всех деталей структурного превращения, отметим некоторые важные особенности. В обоих случаях наблюдалось изменение характера движения атомов на начальном участке МД траектории. В случае 137-атомного кластера изменение температуры на 2 К приводило к увеличению начального участка превращения, на котором наночастица сохраняла кубookтаэдрический габитус, до десятков пикосекунд. Для этих кластеров отмечено увеличение температуры превращения примерно до 140 К у 137-атомного и до 200 К

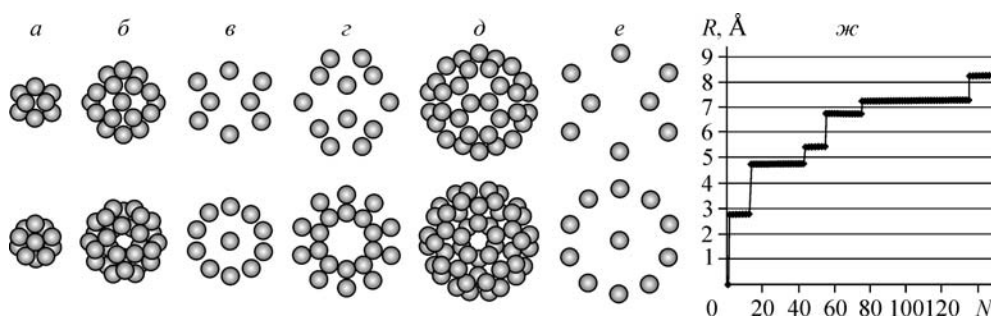


Рис. 6. Две проекции оболочек по двойным осям (верхний ряд) и пятерным осям (нижний ряд), на которые разбивается 147-атомный кластер серебра после перехода в колебательный режим движения атомов: *a* — икосаэдр, *б* — икосододекаэдр, *в* — икосаэдр, *г* — додекаэдр, *д* — усеченный икосаэдр, *е* — икосаэдр. Ранговое распределение расстояний атомов в оболочках от центра масс кластера — *ж*

у 156-атомного кластера. В конце эксперимента получались наночастицы, ядра которых имели икосаэдрический габитус.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве примера современных экспериментальных возможностей управления морфологией наночастиц можно указать на данные, приведенные в монографии [12]. С другой стороны, численное моделирование наночастиц имеет давнюю историю и позволяет получить информацию, недостижимую в обычном эксперименте. Успех компьютерного исследования во многом определяется удачным выбором объекта и системы потенциальных функций, описывающих взаимодействие в системе многих частиц. Основным недостатком моделирования многочастичных систем с учетом только парных взаимодействий является невозможность учесть коллективные эффекты разного рода и правильно описать одновременно и структурные, и термодинамические свойства вещества. Один из эффективных подходов — это "модель погруженного атома" (ЕАМ). В ней удастся более правильно учесть межчастичное взаимодействие. Кроме того, важно, что в этой модели фигурирует в косвенной форме координационное число данного атома [9].

Комбинация метода молекулярной динамики и локальных геометрических методов дает возможность получить ряд новых результатов в рамках общей физико-химической проблемы связи структура — свойство. Использование угловых величин для анализа динамики формы симплексов в нашей работе позволило всесторонне охарактеризовать структурное превращение в наночастицах серебра и связать стадии перехода с рядом физико-химических величин, например, с полной энергией. Предложенный метод расчета угловых величин на локальном уровне можно использовать для поиска регулярных областей при исследовании структуры аморфного состояния вещества.

При МД моделировании кластеров необходимо всегда учитывать наличие стабильных наночастиц с магическими числами атомов. Сейчас разработаны методы симплицально-модульного дизайна, которые позволяют получать регулярные, в том числе аperiодические структуры любой сложности. Таким образом, на данном этапе развития представлений о строении вещества структуры стабильных наночастиц можно получать методом модульного дизайна, а мощь вычислительных методов направить на изучение динамики и физико-химических свойств этих структур. Поскольку результаты численного моделирования наночастиц серебра согласуются с данными, полученными методом модульного дизайна [10], то, возможно, скоро в численных моделях будут воспроизводиться структуры стабильных наночастиц из масс-спектрометрических экспериментов. Метод МД остается одним из наиболее эффективных при изучении свойств наночастиц, потому что у него нет ограничений на число моделируемых атомов, какие, например, существуют в методах квантовой химии.

Работа частично поддержана Минобрнауки РФ (грант РНП.2.1.1.712) и Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 06-03-32479).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Heer W.A.* // *Rew. Modern Physics.* – 1993. – **65**, N 3. – P. 611 – 676.
2. *Teo B.K., Sloane N.J.A.* // *Inorg. Chem.* – 1985. – **24**. – P. 4545 – 4558.
3. *Martin T.P.* // *Phys. Rep.* – 1996. – **273**. – P. 199 – 241.
4. *Medvedev N.N., Naberukhin Yu.I.* // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1987. – **94**. – P. 402 – 406.
5. *Медведев Н.Н.* Метод Вороного—Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2000.
6. *Бульенков Н.А.* Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. Сер. "Физика тв. тела". – 1998. – вып. 1. – С. 19 – 30.
7. *Bulienkov N.A.* Quasicrystals and Discrete Geometry // *The Fields Institute Monographs*, 10 / Ed. J. Patera, Amer. Math. Soc., Providence, R.I., 1998. – P. 67 – 134.
8. *Doyama M., Kogure Y.* // *Comp. Mater. Sci.* – 1999. – **14**. – P. 80 – 83.
9. *Белащенко Д.К.* Компьютерное моделирование жидких и аморфных веществ. – М.: МИСиС, 2005.
10. *Бульенков Н.А., Тытик Д.Л.* // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2001. – **50**, № 1. – С. 1 – 19.
11. *Ньето М.М.* Закон Тициуса-Бодде. История и теория. – М.: Мир, 1976.
12. *Викарчук А.А., Ясников И.С.* Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов. – Тольятти: ТГУ, 2006.