

УДК 538.10:544.7

Оригинальная статья

Икосаэдрические металлические нанокластеры: низкотемпературные структуры или структуры, предшествующие плавлению?

И.В. Каракеян, В.В. Пуйтов, И.В. Талызин, В.М. Самсонов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверская область, Тверь, Садовый пер., 35

pacresco.hell@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.468

Аннотация: Плавление ГЦК нанокластеров *Ag*, *Au*, *Cu*, *Ni*, *Pd* и *Pt*, т.е. кубоктаэдрических наночастиц, содержащих 561 атом, и предшествующий плавлению переход в икосаэдрические изомеры моделировались с использованием изотермической молекулярной динамики. Моделирование процесса нагрева было выполнено в *NVT*-ансамбле с помощью известной открытой программы LAMMPS с использованием алгоритма скоростей Верле и термостата Нозе-Гувера. Межатомные взаимодействия в металлических наночастицах были воспроизведены с помощью метода погружённого атома. При сравнительно малой для молекулярно-динамических экспериментов скорости нагрева наночастиц, равной 0,15 К/пс, переход кубоктаэдр → икосаэдр наблюдался в наночастицах с гранецентрированной решеткой всех указанных выше металлов, кроме наночастиц *Ag*. Однако увеличение скорости нагрева до 1,5 К/пс привело к тому, что переход кубоктаэдр → икосаэдр стал наблюдаться и в нанокластерах *Ag*. В отличие от наночастиц других металлов, переход кубоктаэдр → икосаэдр в нанокластерах *Pt* с гранецентрированной решеткой происходит при очень низкой температуре, близкой к начальной температуре, предшествующей нагреву частиц и равной 10 К. Напротив, в частицах *Ni* переход кубоктаэдр → икосаэдр наблюдался при температуре, наиболее близкой к температуре плавления.

Ключевые слова: металлические нанокластеры, изомеры, переход кубоктаэдр-икосаэдр, плавление, молекулярная динамика

1. Введение

Проблема изомерии металлических нанокластеров вызывает большой интерес научного сообщества, поскольку эта проблема прямо или косвенно связана с нанотехнологией. Икосаэдрические (ИК или *Ih*) и декаэдрические (ДК или *Dh*) наночастицы *Au* наблюдали ещё в 60-х годах XX века [1, 2]. С тех пор изомеры были отмечены применительно к различным наноматериалам, и интерес к ним стимулировался, прежде всего, в связи с возможностью их применения в катализе [3]. На рис. 1 а показан наименьший по размеру 13-ти атомный ИК нанокластер: центральный атом окружён оболочкой из 12-ти атомов. На данном рисунке атомы представлены жирными точками, чтобы лучше воспринималась атомная структура такого кластера. На рис. 1 б представлен 55-атомный нанокластер с ГЦК-структурой в форме кубоктаэдра. Как было показано в [4], при молекулярно-динамической (МД) эволюции при 10 К ГЦК-наночастицы быстро (за доли нс) переходят в ИК-нанокластеры (см. рис. 1 в). Согласно [5], малые кластеры благородных металлов могут

быть представлены «некристаллографическими» структурами такими, как ИК и ДК. Обе указанные структуры характеризуются наличием осей симметрии 5-го порядка (fivefold symmetry axes): шести для ИК-нанокластеров и одной для ДК-наночастиц, соответственно. Отсутствие трансляционной симметрии для структур, характеризующихся такой точечной симметрией, отмечал ещё Ч. Киттель [6].

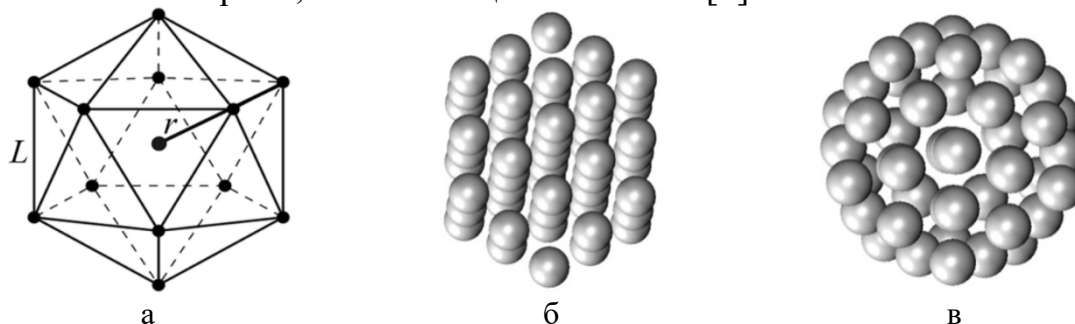


Рис. 1. Икосаэдр, состоящий из 13 атомов (а), кубооктаэдрическая (ГЦК) наночастица Au , содержащая 55 атомов (б) и ИК-нанокластер, образовавшийся в результате МД-релаксации исходной ГЦК наночастицы, показанной на рис. 1 б, в течение 0,05 нс при температуре $T = 10$ К (в).

Сделанные в [5] выводы основываются на результатах МД моделирования роста свободных нанокластеров Ag размером до $N = 150$ (N – число атомов в наночастице) из зародыша (зерна), содержащего 7 атомов. Согласно [5], при промежуточных температурах имеет место морфологический переход ИК-нанокластеров в ДК-наноструктуры. Образно говоря, авторы полагают, что в своих МД экспериментах они обнаружили окно («window»), окружённое режимами, где предпочтительно растут ИК нанокластеры. Вместе с тем, в соответствии с экспериментальной работой [7], растущие в атмосфере инертного газа нанокластеры Ag и Cu размером примерно 2 нм ($N = 270$) демонстрируют как ИК, так и ДК структуру в зависимости от условий эксперимента. Позднее [8], с использованием метода дифракции электронов, было установлено, что существует некоторый характерный размер наночастиц Cu в молекулярном пучке инертного газа, ниже которого преобладают ИК-нанокластеры, а выше – наночастицы с ГЦК-структурой.

Теоретически ИК упорядочение в малых металлических нанокластерах предсказывалось и ранее с использованием макроскопических упругих постоянных и макроскопических значений поверхностного натяжения [9, 10]. МД эксперименты [11] предсказывают, что для нанокластеров Cu указанный выше критический диаметр равен 3,8 нм. Однако, согласно экспериментальной работе [8], ИК-нанокластеры наблюдались и при диаметрах наночастиц превышающих 3,8 нм, хотя и с малой вероятностью, а ГЦК-нанокластеры Cu наблюдались и при $D < 3,8$ нм с достаточно высокой вероятностью. Диаметру нанокластера

Cu , равному 3,8 нм, отвечает $N = 2500$.

В [8] структурный переход ИК $\rightarrow$ ГЦК объясняется «игрой» между поверхностной и объёмной энергией: ИК структура минимизирует поверхностную энергию, тогда как ГЦК структура минимизирует объёмную энергию. При $N = 250$ доля поверхностных атомов соответствует примерно 30%. МД исследование размерной зависимости поверхностной энергии ИК нанокластеров Cu было осуществлено в работе [12].

В [13] изучалось распределение изомеров нанокластеров Au_{561} по типу в температурном интервале от 0° до $500^\circ C$. Наночастицы Au были получены методом магнетронного распыления. Авторы работы [13] особо отмечают, что ИК-нанокластеры стабильны только при низких температурах, а при температурах выше $50^\circ C$ ИК-нанокластеры среди наночастиц Au_{561} практически отсутствуют. При $50^\circ C$ их доля составляет примерно 5%, доля ДК изомеров – 30% и доля ГЦК наночастиц примерно 40%.

С одной стороны, в [5] ИК-изомеры названы структурами, предшествующими плавлению. С другой стороны, согласно [13], ИК изомеры являются низкотемпературными структурами (см. рис. 3). Как уже отмечалось выше, переход ГЦК-наночастиц в ИК изомеры при $T = 10$ К наблюдался в наших МД экспериментах [4]. Таким образом, по не вполне ясным причинам, ИК изомеры являются стабильными или, по крайней мере, метастабильными и при низких температурах, и при высоких температурах.

В работе [14] в МД экспериментах наблюдался переход ГЦК $\rightarrow$ ИК перед плавлением сферических нанокластеров Ni , содержащих не более 300 атомов. Для МД моделирования использовался потенциал сильной связи [15]. В [14] также наблюдался переход леннард-джонсовских наночастиц в ИК-изомеры. Для леннард-джонсовских наночастиц характерна ГПУ структура. Следует также отметить, что применительно к леннард-джонсовским нанокластерам переход ГПУ $\rightarrow$ ИК имел место с определённой вероятностью т.е. некоторая часть наночастиц плавилась без предварительного перехода в ИК изомеры. На сегодняшний день остаётся не ясным, характерен ли переход ГЦК $\rightarrow$ ИК для нанокластеров всех металлов или же он является уникальным, т.е. характерным для наночастиц лишь отдельных металлов.

Учитывая это, была поставлена задача МД моделирования закономерностей и механизмов плавления ГЦК-наночастиц. При этом в качестве ГЦК-наночастиц выбирались как частицы сферической формы, так и кубооктаэдры (КО). Полученные результаты демонстрируют переход ГЦК $\rightarrow$ ИК для КО-наночастиц всех выбранных металлов. Вместе с тем,

только наночастицы *Ag* продемонстрировали весьма специфическое поведение, не характерное для наночастиц других металлов.

2. Методы и подходы к атомистическому моделированию

Моделирование плавления металлических наночастиц было выполнено в *NVT*-ансамбле с помощью известной открытой программы LAMMPS [16] с использованием алгоритма скоростей Верле и термостата Нозе-Гувера (более детально методы и подходы к моделированию и обработке МД результатов изложены в [17]). Межатомные взаимодействия в металлических наночастицах были воспроизведены с помощью метода погружённого атома с параметризациями [18, 19]. КО-нанокластер с локальной ГЦК структурой помещался в центр кубической ячейки моделирования с ребром длиной 10 нм. Исходная конфигурация равномерно нагревалась от выбранной начальной температуры T_0 (ниже температуры плавления наночастиц) до конечной температуры T_1 , заведомо превышающей температуру плавления наночастиц T_m .

Как температура перехода T_m КО $\rightarrow$ ИК, так и температура плавления T_m , регистрировалась двумя принципиально различными способами: 1) как температура окончания резкого подъёма (скачка, излома) на калорической кривой, т.е. на температурной зависимости потенциального (когезионного) вклада в удельную (в расчёте на атом) внутреннюю энергию наночастицы (см. рис. 2), и примеры таких зависимостей представлены в следующем разделе; 2) как температура, соответствующая резкому падению степени кристалличности χ до нуля (см. рис. 3). Под степенью кристалличности мы понимаем долю атомов нанокластера, имеющих локальное кристаллическое окружение. Локальная атомная структура идентифицировалась с использованием программы Ovito [20] и метода анализа ближайших соседей (common neighbor analysis). При нахождении степени кристалличности наружный атомный монослой исключался из рассмотрения, поскольку все атомы этого монослоя характеризуются отсутствием полностью заполненной первой координационной сферы. Первый подход достаточно традиционен: обычно он использовался для определения T_m в МД экспериментах как в работах других авторов [21], так и в наших МД экспериментах [14, 22, 23]. Применение второго подхода для анализа результатов атомистического моделирования плавления и кристаллизации металлических наночастиц было рассмотрено в монографии [24].

КО-нанокластеры строились с использованием компьютерной программы [25], разработанной нашим научным коллективом.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 и в Таблице 1 представлены результаты МД моделирования наночастиц *Ag*, *Au*, *Cu*, *Ni*, *Pd* и *Pt*, содержащих 561 атом. Нагревание производилось от 10 до 1510 К со скоростью $dT/dt = 0,15$ К/пс. Установлено, что переход КО $\rightarrow$ ИК имел место для всех наночастиц, кроме наночастиц *Ag*. У частиц *Pt* переход КО $\rightarrow$ ИК происходит раньше всех остальных металлов, т. е. при более низкой температуре, близкой к начальной. Далее по температурной шкале идут *Cu*, затем *Au*, после него *Pd*, а у частиц *Ni* переход наступает при температуре, наиболее близкой к температуре плавления. Из графиков видно, что ещё до плавления у всех частиц, кроме *Ag*, наблюдается почти скачкообразное уменьшение потенциальной энергии, отвечающее переходу из КО- в ИК-структуру.

Таблица 1. Температура T_{th} перехода КО $\rightarrow$ ИК и температура плавления T_m для магических КО-нанокластеров, содержащих 561 атом (скорость нагрева 0,15 К/пс).

Металл	T_{th} , К	T_m , К
<i>Ag</i>	–	880
<i>Au</i>	400	860
<i>Cu</i>	350	1060
<i>Ni</i>	795	1420
<i>Pd</i>	430	1210
<i>Pt</i>	10	1205

Более детальную информацию о структурных превращениях, происходящих при нагревании КО-нанокластеров, включая КО $\rightarrow$ ИК переход, можно получить, анализируя изменения степени кристалличности в наночастицах (см. рис. 3, 4). Локальное атомное окружение полученных структур было проанализировано методом анализа ближайших соседей (common neighbor analysis), реализованным в программе Ovito [26]. Графики демонстрируют скачкообразное увеличение доли атомов, отвечающих локальной ИК структуре, при температуре T_{th} перехода КО $\rightarrow$ ИК. При этом у наночастиц *Ag* данный скачок не является выраженным. Температура, при которой отсутствуют какие-либо кристаллические структуры (линии 3 достигают максимума, равного единице), соответствует температуре плавления. Доли атомов, имеющих ГЦК и ГПУ локальное окружение, не падают до нуля при температуре T_{th} , а только скачкообразно уменьшаются и по мере дальнейшего нагревания продолжают плавно снижаться.

Результаты нахождения температур переходов T_{th} и T_m представлены в Таблице 1. Следует особо отметить, что температуры указанных переходов, найденные по калорической кривой и по степени кристалличности, практически совпадают.

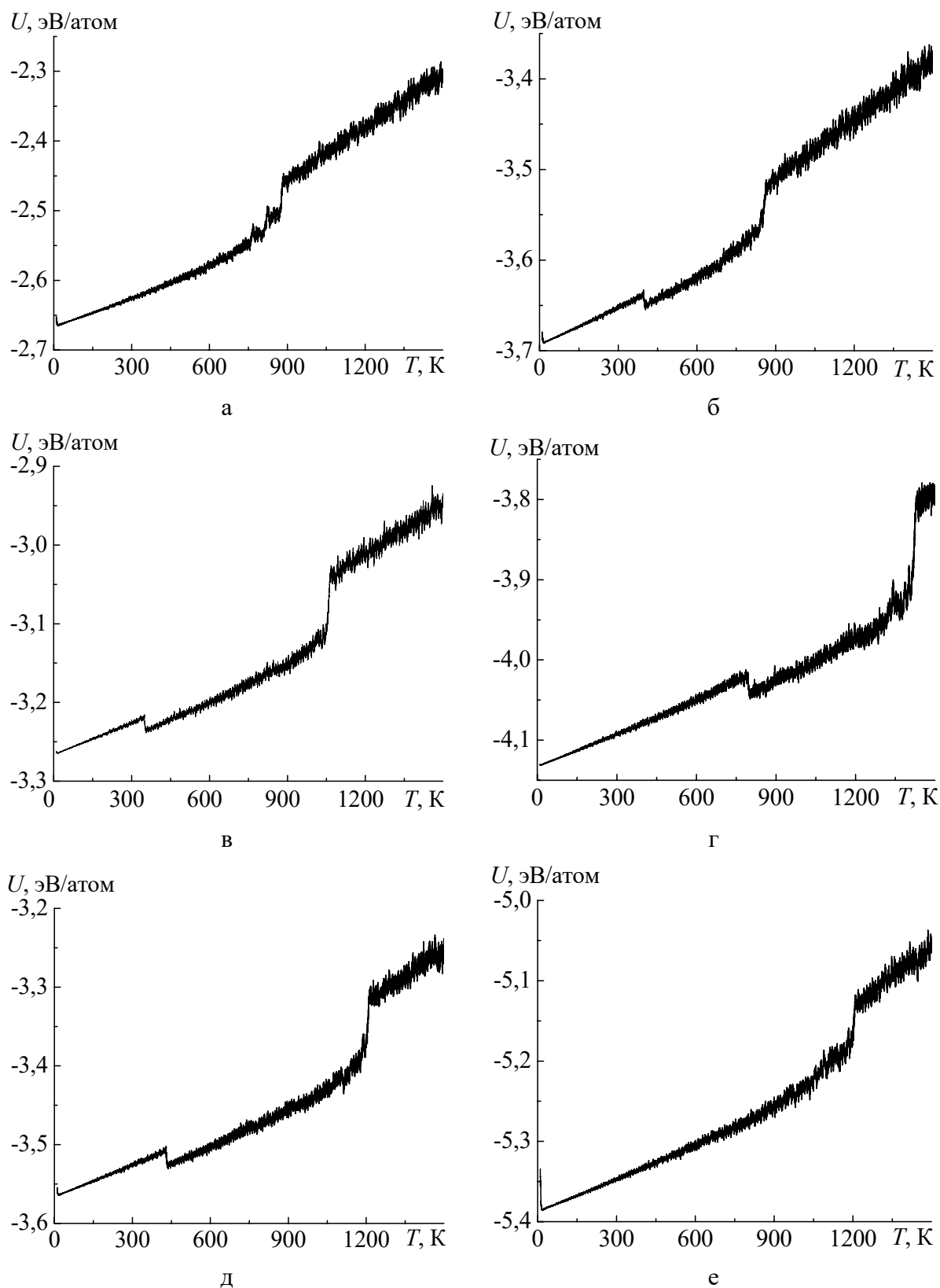


Рис. 2. Температурные зависимости удельной (в расчёте на атом) потенциальной энергии для ГЦК-наночастиц различных металлов: а – *Ag*, б – *Au*, в – *Cu*, г – *Ni*, д – *Pd*, е – *Pt*.

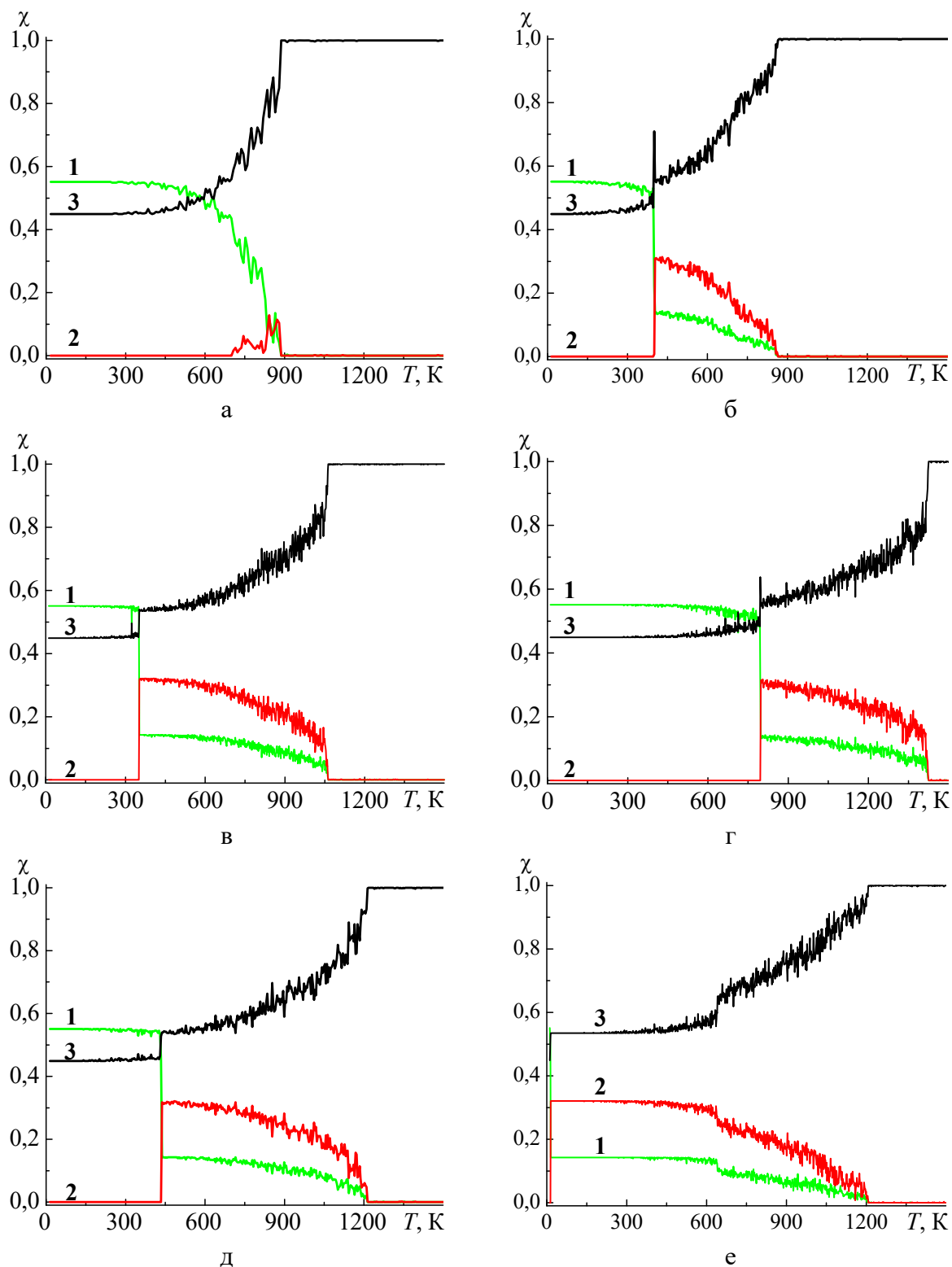


Рис. 3. Температурные зависимости вкладов в степень кристалличности различных локальных кристаллических структур в нагреваемых ГЦК-нанокластерах. а – Ag, б – Au, в – Cu, г – Ni, д – Pd, е – Pt. Кривые 1 – соответствуют атомам, имеющим локальное ГЦК-окружение, кривые 2 – ГПУ- и кривые 3 – ИК-, ОЦК-окружения, а также не распознанные структуры.

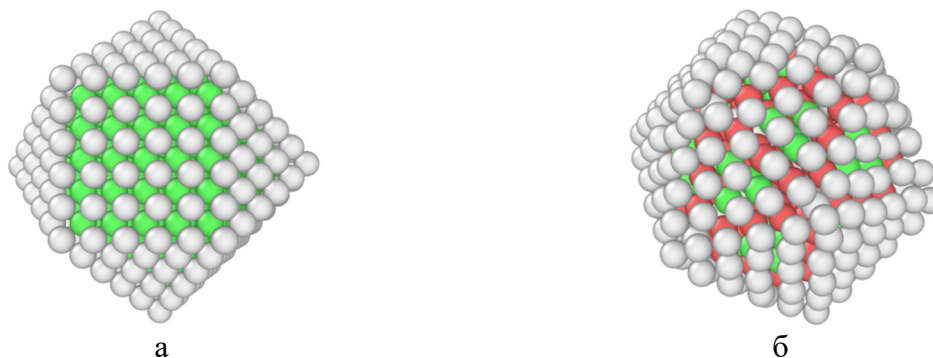


Рис. 4. Локальное кристаллическое окружение атомов в КО (а) и ИК (б) наночастицах Au_{561} , определенные с помощью программы Ovito. Зелёные шарики соответствуют локальному ГЦК окружению, красные – ГПУ, белые – структурам, не распознанным программой Ovito [26].

Наглядно процесс перехода КО $\rightarrow$ ИК для наночастицы Pt_{561} представлен на рис. 5. Кубооктаэдр имеет 6 квадратных и 8 треугольных граней, а икосаэдр 20 треугольных граней. В результате теплового движения, атомы, находящиеся в вершинах одной из квадратных граней КО, могут сблизиться, а сама квадратная грань в этот момент трансформируется в ромб. Между двумя сблизившимися вершинами ромба (бывшего квадрата) начинает образовываться диагональ из атомов, разделяя ромб на два треугольника. При этом две оставшиеся вершины, которых эта деформацией разводит ещё дальше друг от друга, становятся ближе к другим вершинам квадратных граней, и процесс на других квадратных гранях повторяется. Таким образом, достаточно лишь одной квадратной грани, претерпевающей такую деформацию, чтобы запустить процесс разбиения других квадратных граней на две треугольные. В итоге каждая из 6-ти квадратных граней даёт в итоге 12 треугольных граней, которые в сумме с начальными 8-ю треугольными гранями дают 20 граней, необходимых для образования икосаэдра.

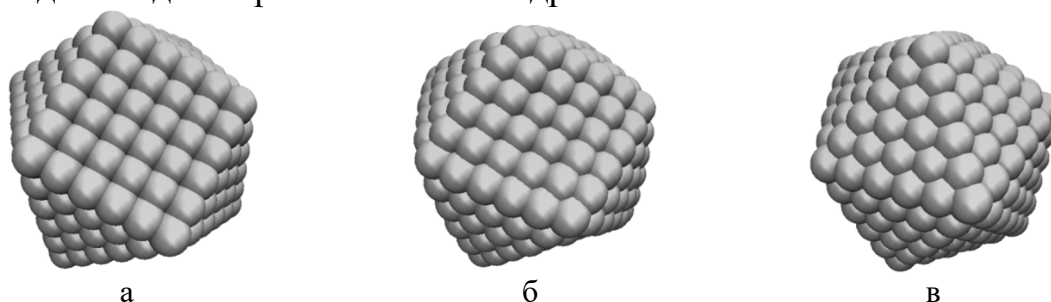


Рис. 5. Последовательные конфигурации, отвечающие переходу КО-наночастиц Pt_{561} в ИК-нанокластеры, происходящие при $T = 10$ К (а), $T = 10,15$ К (б) и $T = 10,3$ К (в), соответственно.

4. Заключение

Таким образом, наши МД результаты, полученные в данной работе,

свидетельствуют о том, что переход КО нанокластеров (ГЦК-наночастиц) в ИК-нанокластеры, предшествующий плавлению наночастиц, характерен для наночастиц всех выбранных нами металлов (*Ag*, *Au*, *Cu*, *Ni*, *Pd* и *Pt*). Вместе с тем, при скорости нагрева $dT/dt = 0,15$ К/пс данный переход не наблюдался в ГЦК-наночастицах *Ag*. Но увеличение скорости нагрева до 1,5 К/пс привело к тому, что переход ГЦК → ИК стал наблюдаться и для нанокластеров *Ag*. Однако, скорость нагрева, равная 1,5 К/пс очень высока и не может иметь место в условиях реального эксперимента или технологического процесса. Соответственно, можно сделать вывод о том, что в реальных экспериментах переход ГЦК → ИК должен наблюдаться в нанокластерах *Au*, *Cu*, *Ni*, *Pd*, *Pt* и не должен иметь место в нанокластерах *Ag*.

С учётом результатов работы [4], можно сделать вывод, что ИК-нанокластеры должны быть стабильны как при низких температурах, так и в некоторой окрестности температуры плавления. Иными словами, существует некоторое «температурное окно», отвечающее нестабильности ИК-наночастиц. Исчерпывающее объяснение существования данного «температурного окна» и особого поведения нанокластеров *Ag* пока отсутствуют. Следует также отметить, что при меньшем числе атомов в нанокластере переход ГЦК → ИК происходит при более низкой температуре, что согласуется с результатами работы [4].

Наиболее близкое по замыслу и интересное, на наш взгляд, исследование перехода ГЦК → ИК было проведено авторами работы [27], которые при МД моделировании также использовали метод погруженного атома, но другую программу: пакет XMD. В [27] моделировались магические нанокластеры тех же металлов, а также *Al* и *Pb*, содержащие 13, 55, 147, 309, 561 и 923 атома. Мы же более детально исследовали структурные превращения в нанокластерах, содержащих 561 атом. В отличие от работы [27], нас интересовала не только температура перехода ГЦК → ИК, но и её соотношение с температурой плавления наночастиц. Общий вывод как по результатам наших исследований, так и по результатам работы [27] сводится к тому, что рассматриваемый переход не является уникальным, т.е. характерным для нанокластеров только одного определенного металла. Вместе с тем, такой переход не является и универсальным явлением, т.е. он может наблюдаться для нанокластеров некоторых металлов и не наблюдаться для нанокластеров других металлов того же размера. В наших МД экспериментах переход ГЦК → ИК не наблюдался только в нанокластерах Ag_{561} тогда как в работе [27] он наблюдался только в нанокластерах Cu_{561} и Ni_{561} и, напротив, не наблюдался в нанокластерах других металлов того же размера. Таким

образом, закономерности и механизмы рассматриваемого структурного перехода еще требуют дальнейших исследований.

Открытым остается и вопрос о том, адекватно ли обнаружение локальных ГЦК- и ГПУ-структур в центральной области ИК нанокластеров программой Ovito (см. рис. 4 б). С одной стороны, все три указанные структуры близки по геометрии первой координационной сферы, и программа Ovito распознает как локальную ИК структуру только центральные атомы ИК-ядер. С другой стороны, вполне возможно, что в реальных ИК-нанокластерах действительно присутствуют локальные ГЦК- и ГПУ-структуры, отвечающие атомам, не находящимся в центре ИК-кластера.

Работа выполнена при поддержке Министерств науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Библиографический список:

1. **Ino, S.** Epitaxial growth of metals on rocksalt faces cleaved in vacuum. II. Orientation and structure of gold particles formed in ultrahigh vacuum / S. Ino // Journal of the Physical Society of Japan. – 1966. – V. 21. – № 2. – P. 346-362. DOI: 10.1143/JPSJ.21.346.
2. **Allpress, J.G.** The structure and orientation of crystals in deposits of metals on mica / J.G. Allpress, J.V. Sanders // Surface Science. – 1967. – V. 7. – I. 1. – P. 1-25. DOI: 10.1016/0039-6028(67)90062-3.
3. **Marks, L.D.** Experimental studies of small particle structures / L.D. Marks // Reports on Progress in Physics. – 1994. – V. 57. – I. 6. – P. 603-649. DOI: 10.1088/0034-4885/57/6/002.
4. **Самсонов, В.М.** Нанотермодинамика на примере металлических наночастиц / В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, К.К. Небывалова, В.В. Пуйтов // Журнал физической химии. – 2023. – Т. 97. – № 8. С. 1167-1177. DOI: 10.31857/S004445372308023X.
5. **Balleto, F.** Reentrant morphology transition in the growth of free silver nanoclusters / F. Balleto, C. Mottet, R. Ferrando // Physical Review Letters. – 2000. – V. 84. – I. 24. – P. 5544-5547. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.5544.
6. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель; пер. с 4-го американского издания А.А. Гусева, А. В. Пахнева; под общей редакцией А.А. Гусева. – М.: Наука, Главная редакция физико-математической литературы, 1978. – 790 с.
7. **Hall, B.D.** Multiply twinned structures in unsupported ultrafine silver particles observed by electron diffraction / B.D. Hall, M. Flüeli, R. Monot, J.-P. Borel // Physical Review B. – 1991. – V. 43. – I. 5. – P. 3906-3917. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.3906.
8. **Reinhard, D.** Size-dependent icosahedral-to-fcc structure change confirmed in unsupported nanometer-sized copper clusters / D. Reinhard, B.D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti, R. Monot // Physical Review Letters. – 1997. – V. 79. – I. 8. – P. 1459-1462. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.1459.
9. **Ino, S.** Stability of multiply-twinned particles / S. Ino // Journal of the Physical Society of Japan. – 1969. – V. 27. – № 4. – P. 941-953. DOI: 10.1143/JPSJ.27.941.
10. **Marks, L.D.** Surface structure and energetics of multiply twinned particles / L.D. Marks // Philosophical Magazine A. – 1984. – V. 49. – I. 1. – P. 81-93. DOI: 10.1080/01418618408233431.
11. **Valkealahti, S.** Instability of cuboctahedral copper clusters / S. Valkealahti, M. Manninen // Physical Review B. – 1992. – V. 45. – I. 16. – P. 9459-9462. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.9459.
12. **Myasnichenko, V.S.** Molecular dynamic investigation of size-dependent surface energy of icosahedral copper nanoparticles at different temperature / V.S. Myasnichenko, M. Razavi, M. Outokesh, N.Yu. Sdobnyakov, M.D. Starostenkov // Letters on Materials. – 2016. – V. 6. – I. 4. – P. 266-270. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-266-270.
13. **Foster, D.M.** Experimental determination of the energy difference between competing isomers of deposited, size-selected gold nanoclusters / D.M. Foster, R. Ferrando, R.E. Palmer // Nature Communications. – 2018. – V. 9. – Art. № 1323. – 6. p. DOI: 10.1038/s41467-018-03794-9.

14. **Гафнер, С.Л.** Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько и др. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 89. – Вып. 7. – С. 425-431.
15. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
16. **Thompson, A.P.** LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales / A.P. Thompson, H.M. Aktulga, R. Berger et al. // *Computer Physics Communications*. – 2022. – V. 271. – Art. № 108171. – 34 p. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
17. **Samsonov, V.M.** On surface pre-melting of metallic nanoparticles: molecular dynamics study / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, S.A. Vasilyev, V.V. Puytov, A.A. Romanov // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2023. – V. 25. – I. 6. – Art. № 105. – 15 p. DOI: 10.1007/s11051-023-05743-0.
18. **Adams, J.B.** Self-diffusion and impurity diffusion of fcc metals using the five-frequency model and the Embedded Atom Method / J.B. Adams, S.M. Foiles, W.G. Wolfer // *Journal of Materials Research*. – 1989. – V. 4. – I. 1. – P. 102-112. DOI: 10.1557/JMR.1989.0102.
19. **Foiles, S.M.** Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // *Physical Review B*. – 1986. – V. 33. – I. 12. – P. 7983-7991. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.7983.
20. **Polak, W.Z.** Efficiency in identification of internal structure in simulated monoatomic clusters: Comparison between common neighbor analysis and coordination polyhedron method / W.Z. Polak // *Computational Materials Science*. – 2022. – V. 201. – Art. № 110882. – 8 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110882.
21. **Qi, Y.** Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Çağın, W.L. Johnson, W.A. Goddard III // *The Journal of Chemical Physics*. – 2001. – V. 115. – I. 1. – P. 385-394. DOI: 10.1063/1.1373664.
22. **Samsonov, V.M.** Molecular dynamics study of the melting and crystallization of nanoparticles / V.M. Samsonov, S.S. Kharechkin, S.L. Gafner, L.V. Redel', Yu.Ya. Gafner // *Crystallography Reports*. – 2009. – V. 54. – I. 3. – P. 526-531. DOI: 10.1134/S1063774509030250.
23. **Samsonov, V.M.** Comparative molecular dynamics study of melting and crystallization of Ni and Au nanoclusters / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, O.V. Shakulo, S.A. Vasilyev // *Crystallography Reports*. – 2014. – V. 59. – I. 4. – P. 580-585. DOI: 10.1134/S1063774514040166.
24. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.
25. **Пуйтов, В.В.** Разработка и апробирование алгоритмов генерации начальных конфигураций изомеров металлических нанокластеров / В.В. Пуйтов, И.В. Талызин, С.А. Васильев, В.М. Самсонов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. – Вып. 12. – С. 474-485. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.474.
26. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool / A. Stukowski // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. – 2009. – V. 18. – I. 1. – Art. № 015012. – 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
27. **Beloshapka, V.** Dynamics of transformation of small fcc crystal into icosahedral nanoparticles / V. Beloshapka, A. Melnick, V. Soolshenko, D. Pimenov // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. – 2021. – V. 13. – № 5. Art. № 05021. – 5. p. DOI: 10.21272/jnep.13(5).05021.

References:

1. Ino S. Epitaxial growth of metals on rocksalt faces cleaved in vacuum. II. Orientation and structure of gold particles formed in ultrahigh, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1966, vol. 21, no. 2, pp. 346-362. DOI: 10.1143/JPSJ.21.346.
2. Allpress J.G., Sanders J.V. The structure and orientation of crystals in deposits of metals on mica, *Surface Science*, 1967, vol. 7, issue 1, pp. 1-25. DOI: 10.1016/0039-6028(67)90062-3.
3. Marks L.D. Experimental studies of small particle structures, *Reports on Progress in Physics*, 1994, vol. 57, issue 6, pp. 603-649. DOI: 10.1088/0034-4885/57/6/002.
4. Samsonov V.M., Vasilev S.A., Talyzin I.V., Nebyvalova K.K., Puitov V.V. Nanothermodynamics on the example of metallic nanoparticles, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2023, vol. 97, issue 8, pp. 1751-1760. DOI: 10.1134/S003602442308023X.
5. Balleto F., Mottet C., Ferrando R. Reentrant morphology transition in the growth of free silver, *Physical Review Letters*, 2000, vol. 84, issue 24, pp. 5544-5547. DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.5544.
6. Kittel C. Introduction to solid state physics, 4th ed. New York, John Wiley Publishing, 1971, 766 p.

7. Hall B.D., Flüeli M., Monot. R., Borel J.-P. Multiply twinned structures in unsupported ultrafine silver particles observed by electron diffraction, *Physical Review B*, 1991, vol. 43, issue 5, pp. 3906-3917. DOI: 10.1103/PhysRevB.43.3906.
8. Reinhard D., Hall B. D., Berthoud P., Valkealahti S., Monot R. Size-dependent icosahedral-to-fcc structure change confirmed in unsupported nanometer-sized copper clusters, *Physical Review Letters*, 1997, vol. 79, issue 8, pp. 1459-1462. DOI: 10.1103/PhysRevLett.79.1459.
9. Ino S. Stability of multiply-twinned particles, *Journal of the Physical Society of Japan*, 1969, vol. 27, no. 4, pp. 941-953. DOI: 10.1143/JPSJ.27.941.
10. Marks L.D. Surface structure and energetics of multiply twinned particles, *Philosophical Magazine A*, 1984, vol. 49, issue 1, pp. 81-93. DOI: 10.1080/01418618408233431.
11. Valkealahti S., Manninen M. Instability of cuboctahedral copper clusters, *Physical Review B*, 1992, vol. 45, issue 16, pp. 9459-9462. DOI: 10.1103/PhysRevB.45.9459.
12. Myasnichenko V.S., Razavi M., Outokesh M., Sdobnyakov N.Yu., Starostenkov M.D. Molecular dynamic investigation of size-dependent surface energy of icosahedral copper nanoparticles at different temperature, *Letters on Materials*, 2016, vol. 6, issue 4, pp. 266-270. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-266-270.
13. Foster D.M., Ferrando R., Palmer R.E. Experimental determination of the energy difference between competing isomers of deposited, size-selected gold nanoclusters, *Nature Communications*, 2018, vol. 9, art. no. 1323, 6 p. DOI: 10.1038/s41467-018-03794-9.
14. Gafner S.L., Redel' L.V., Goloven'ko Zh.V. et al. Structural transitions in small nickel clusters, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 2009, vol. 89, issue 7, pp. 364-369. DOI: 10.1134/s0021364009070121.
15. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
16. Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R. et al. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Computer Physics Communications*, 2022, vol. 271, art. no. 108171, 34 p. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
17. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A., Puytov V.V., Romanov A.A. On surface pre-melting of metallic nanoparticles: molecular dynamics study, *Journal of Nanoparticle Research*, 2023, vol. 25, issue 6, art. no. 105, 15 p. DOI: 10.1007/s11051-023-05743-0.
18. Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G. Self-diffusion and impurity diffusion of fcc metals using the five-frequency model and the Embedded Atom Method, *Journal of Materials Research*, 1989, vol. 4, issue 1, pp. 102-112. DOI: 10.1557/JMR.1989.0102.
19. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys, *Physical Review B*, 1986, vol. 33, issue 12, pp. 7983-7991. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.7983.
20. Polak W.Z. Efficiency in identification of internal structure in simulated monoatomic clusters: Comparison between common neighbor analysis and coordination polyhedron method, *Computational Materials Science*, 2022, vol. 201, art. no. 110882, 8 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110882.
21. Qi Y., Çağın T., Johnson W.L., Goddard III W.A. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: the mesoscale regime, *The Journal of Chemical Physics*, 2001, vol. 115, issue 1, pp. 385-394. DOI: 10.1063/1.1373664.
22. Samsonov V.M., Kharechkin S.S., Gafner S.L., Redel' L.V., Gafner Yu.Ya. Molecular dynamics study of the melting and crystallization of nanoparticles, *Crystallography Reports*, 2009, vol. 54, issue 3, pp. 526-531. DOI: 10.1134/S1063774509030250.
23. Samsonov V.M., Bembel A.G., Shakulo O.V., Vasilyev S.A. Comparative molecular dynamics study of melting and crystallization of Ni and Au nanoclusters, *Crystallography Reports*, 2014, vol. 59, issue 4, pp. 580-585. DOI: 10.1134/S1063774514040166.
24. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. *Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i komp'yuternoe modelirovanie: monografiya* [Study of the thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p. (In Russian).
25. Puitov V.V., Talyzin I.V., Vasilyev S.A., Samsonov V.M. Razrabotka i aprobirovaniye algoritmov generatsii nachal'nykh konfiguratsiy izomerov metallicheskih nanoklastero [Generation of initial configurations of metal nanocluster isomers: algorithms and their approbation], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2020, issue 12, pp. 474-485. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.474. (In Russian).
26. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization

Tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2009, vol. 18, issue 1, art. no. 015012, 7 p. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.

27. Beloshapka V., Melnick A., Soolshenko V., Pimenov D. Dynamics of transformation of small fcc crystal into icosahedral nanoparticles, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2021, vol. 13, no. 5, art. no. 05021, 5 p. DOI: 10.21272/jnep.13(5).05021.

Original paper

Icosahedral metallic nanoclusters: low-temperature structures or pre-melting ones?

I.V. Karakeyan, V.V. Puitov, I.V. Talyzin, V.M. Samsonov

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.468

Abstract: Melting of cuboctahedral nanoclusters of fcc metals (*Ag, Au, Cu, Ni, Pd* and *Pt*) containing 561 atoms and a transition to icosahedral isomers preceding their melting were simulated using the isothermal molecular dynamics. The heating process was simulated in the *NVT* ensemble using the well-known open LAMMPS program, the Verlet velocity algorithm and the Nosé-Hoover thermostat. The interatomic interactions in metal nanoparticles were reproduced by employing the embedded atom method. At a relatively low for MD experiments heating rate of 0,15 K/ps, the cuboctahedron → icosahedron transition was observed in the face-centered cubic nanoparticles of all the above metals, except for *Ag* nanoparticles. However, an increase in the heating rate to 1,5 K/ps led to the fact that the cuboctahedron → icosahedron transition began to be observed in *Ag* nanoclusters as well. Unlike nanoparticles of other metals, the cuboctahedron → icosahedron transition in *Pt* nanoclusters occurs at a very low temperature, close to the initial temperature preceding the heating of the particles and equal to 10 K. In contrast, in *Ni* particles the cuboctahedron → icosahedron transition was observed at a temperature close to the melting point.

Keywords: *metal nanoclusters, isomers, cuboctahedron-icosahedron transition, melting, molecular dynamics.*

Каракеян Игорь Владимирович – студент 4 курса физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Пуйтов Владимир Владимирович – лаборант Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Талызин Игорь Владимирович – к.ф.-м.н., научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Самсонов Владимир Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Igor V. Karakeyan – 4th year student, Physico-technical Faculty, Tver State University

Vladimir V. Puitov – Laboratory assistant of Management of Scientific Research, Tver State University

Igor V. Talyzin – Ph. D., Researcher, Management of Scientific Research, Tver State University

Vladimir M. Samsonov – Dr. Sc., Full Professor, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 12.08.2024; после рецензирования/revised: 16.09.2024; принята/accepted 19.09.2024.