

16,12

## Изучение термической стабильности нанокластеров Pt, взаимодействующих с углеродными подложками

© В.С. Байдышев, Ю.А. Гафнер, С.Л. Гафнер<sup>¶</sup>, Л.В. Редель

Хакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова,  
Абакан, Россия

<sup>¶</sup> E-mail: ygafner@khsu.ru

(Поступила в Редакцию 10 мая 2017 г.)

Каталитическая активность кластеров Pt зависит не только от величины наночастицы и ее состава, но и от внутреннего строения. С целью определения реальной структуры используемых при катализе наночастиц методом молекулярной динамики были исследованы границы термической стабильности строения кластеров Pt диаметром до 8.0 nm, взаимодействующие с углеродными подложками двух типов: фиксированной плоскостью  $\alpha$ -графита и подвижной подложкой со структурой алмаза. Проведена оценка влияния подложки на процессы плавления нанокластеров Pt. Исследована роль скорости охлаждения на формирование внутреннего строения кластеров Pt в процессе кристаллизации. Проведено сравнение полученных закономерностей в случае „свободных“ кластеров Pt и кластеров Pt на подложках. Сделан вывод, что наночастицы платины диаметром  $D \leq 4.0$  nm, расположенные на углеродной подложке, при охлаждении из расплава сохраняют исходную ГЦК-структуру.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 16-48-190182, 17-48-190320).

DOI: 10.21883/FTT.2017.12.45252.154

### 1. Введение

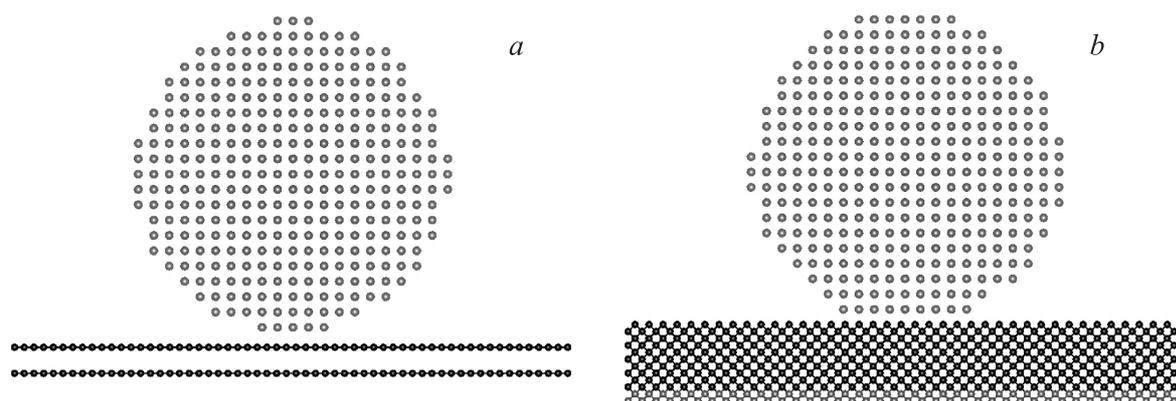
Типичными наносистемами, изучение которых позволяет надеяться на получение достаточно интересных результатов в различных областях знаний, являются наночастицы платины. Кластеры Pt привлекают повышенное внимание исследователей из-за возможности их активного использования в химической промышленности, электрокатализе, микроэлектронике, медицине и т. д. [1–4]. Из-за того, что активность и селективность каталитических реакций с использованием наночастиц тесно связана с их внутренним строением [5], стабильность структуры наночастиц является критически значимой. Но получение подобной информации непосредственно из экспериментальных данных очень затруднительно из-за малости размера исследуемых частиц, и поэтому эти вопросы практически не были исследованы ранее.

В работах [6,7] были изучены процессы плавления/кристаллизации „свободных“ нанокластеров ряда металлов и было показано, что скорость охлаждения в процессе кристаллизации является одним из главных факторов, влияющих на структуру формирующейся наночастицы. С другой стороны, техническая реализация технологий катализа требует, чтобы наночастицы находились на некоторых материальных носителях [5]. В качестве подложек сейчас широко используют кремниевые материалы и оксиды металлов, например, Si/SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> или MgO [8]. Однако сильное взаимодействие оксидов металлов с металлическими кластерами затрудняет как экспериментальное изучение данных систем, так и их компьютерное моделирование.

Альтернатива заключается в применении относительно инертного вещества, к примеру, углерода, который также широко задействован для этих целей. Так, в ходе проведенных ранее исследований было показано, что двумерные слои графита (нанолисты) из-за своей уникальной структуры, обладающей очень хорошей электрической проводимостью, стабильностью и большой поверхностью, являются многообещающим материалом для применения в различных областях энергетики, электрокатализа, создания литий-ионных батарей повышенной емкости (до 784 mAh/g), а также водородных накопителей энергии.

Кроме этого, катализ на углеродных подложках обладает большей каталитической активностью и селективностью, чем катализ с использованием аналогичных наночастиц на алюминиевом или кремневом основании [9]. В электрохимическом катализе также наиболее эффективной подложкой считаются углеродные материалы [10], при этом двумерная углеродная подложка может быть практически идеальной для Pt катализа. Также нанослои углерода являются кандидатами на применение в наноэлектронике, нанокompозитах, сенсорах и водородных ячейках. К примеру, очень привлекательным считается применение графена как подложки для наночастиц Ag, Au, Pt или Pd [11].

Металлические наночастицы, такие как Pt или Au, помещенные на тонкий углеродный нанолит толщиной 10–20 атомных слоев, демонстрировали высокий уровень каталитической активности и селективности по отношению к монооксиду углерода CO в процессах электрокатализа. Использование малых наночастиц платины



**Рис. 1.** Кластер Pt диаметром  $D = 4.0$  nm, расположенный на двух типах подложки. „Неподвижная“ подложка со структурой  $\alpha$ -графита (a), „подвижная“ подложка со структурой алмаза (b). Начальное состояние системы при  $T = 300$  K.

( $D < 2.0$  nm) на такой подложке также резко повышает скорость реакции окисления метанола. Помимо этого была рассмотрена техническая возможность использования кластеров Pt на тонкой углеродной подложке в качестве анодов или катодов в устройствах для накопления энергии в полимерном электролите [12].

Другим положительным моментом использования данного материала является то, что графит, который представляет собой наиболее стабильную аллотропную форму углерода, имеет относительно высокую температуру плавления ( $T_m = 3600$  K) по сравнению с нанокластерами платины. Исходя из этого, основной целью представляемой работы было изучение строения кластеров Pt, нанесенных на различные виды углеродных подложек, в зависимости от скорости нагрева/охлаждения с применением методов компьютерного моделирования и оценка их термической стабильности.

## 2. Компьютерная модель

В последние десятилетия в физике часто вместо проведения дорогостоящих экспериментов исследуют заменяющую реальный объект модель с использованием компьютерной техники. Для имитации поведения нанокластеров разработано множество методов и, прежде всего, это метод молекулярной динамики (МД). Но уровень достоверности полученных результатов напрямую определяется выбором используемого потенциала межатомного взаимодействия [13]. В связи с этим, после анализа различных видов представления потенциальной энергии имитация процессов термического воздействия на нанокластеры Pt, расположенные на углеродной подложке, была проведена с использованием многочастичных потенциалов, основанных на „методе погруженного атома“ (EAM потенциалы) [14]. Компьютерное моделирование производили в программном пакете LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), что явля-

ется стандартной методикой моделирования подобных объектов [15].

В качестве материального носителя, на котором располагались Pt кластеры, было рассмотрено два принципиально разных вида тонкой подложки (рис. 1). Подложка первого типа [5] представляла собой две плоскости  $\alpha$ -графита с типом укладки атомных плоскостей  $ABAB \dots$  размером  $110.7 \times 110.7 \times 3.35$  Å содержала 9360 атомов. Во время моделирования на каждом временном шаге скорости атомов подложки обнулялись, т.е. рассматривалась система с неподвижными атомами. Подложка второго типа имела структуру алмаза, состояла из 12 плоскостей и содержала 41835 атомов, для стабилизации подложки две ее нижние плоскости были зафиксированы. Далее по тексту подложка первого типа неподвижная, второго типа — подвижная.

Взаимодействие между атомами Pt кластера и атомами подложки в обоих случаях описывалось парным потенциалом типа Леннарда–Джонса с параметрами взаимодействия  $\epsilon = 0.04092$  eV,  $\sigma = 2.936$  Å [16]. В случае подвижной подложки взаимодействие между ее атомами рассчитывали на основе потенциала Терсоффа [17]. Температуру в процессе моделирования определяли посредством средней кинетической энергии атомов на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени  $h = 1$  fs. Точки плавления и кристаллизации кластера фиксировали по скачку потенциальной энергии как функции температуры.

Нагрев и охлаждение системы были рассмотрены в рамках термостата Нозе–Гувера с использованием методики плавного изменения температуры (NVT ансамбль). Диапазон имитируемых скоростей термического воздействия составлял от  $0.85 \cdot 10^{12}$  до  $8.5 \cdot 10^{12}$  K/s, что соответствовало времени моделирования 2.0 и 0.2 ns соответственно. Данный диапазон скоростей является типичным для рассматриваемых в работе задач, что подтверждается, к примеру, исследованием [18]. К атомам подвижной подложки также применяли термостат Нозе–Гувера, что позволяло рассматривать равномерное

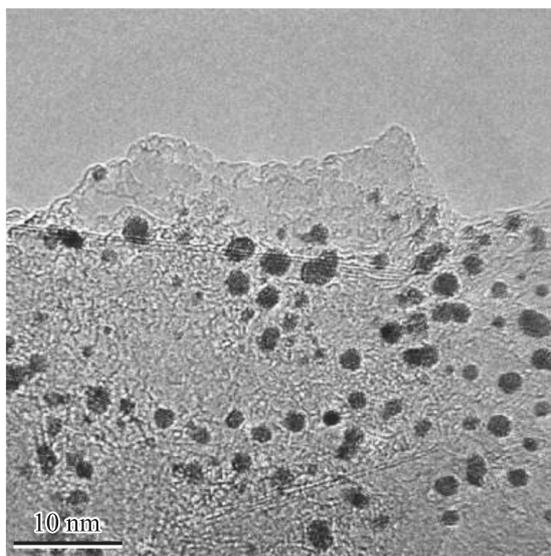
нагревание/охлаждение всей системы. С целью обработки результатов моделирования рассчитывали функцию радиального распределения и проводили статистический анализ структур кластеров с использованием CNA методики [19].

### 3. Результаты и обсуждение

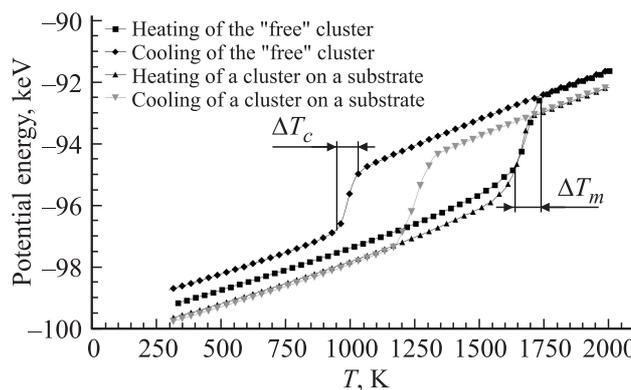
На рис. 2 показано типичное распределение кластеров Pt на тонкой углеродной подложке при химическом методе синтеза. Основываясь на этих данных, нами был выбран размер моделируемых частиц в диапазоне до 8.0 nm, так как большинство синтезированных частиц укладывались в данный размерный интервал. Кроме этого, на рисунке хорошо видна сферичная форма экспериментально полученных наночастиц платины.

Как известно, многие промышленные каталитические реакции протекают при температурах  $> 300\text{--}400^\circ\text{C}$  [9,11], поэтому детальное исследование процессов плавления-кристаллизации металлических наночастиц является очень важным для определения степени их термической стабильности. Кроме этого, высокотемпературная стабильность строения наночастиц нужна для устойчивого хода экзотермических реакций, таких как синтез Фишера-Тропша или реакции окисления Pt в протонно-обменных мембранах водородных накопителей энергии [9]. Хорошо известно, что эффективность каталитической реакции зависит от размера и внутренней организации используемых наночастиц, а это требует высокотемпературной стабильности строения, что экспериментально практически не было исследовано [11].

Поэтому для того, что бы оценить устойчивость наночастиц платины к тепловому воздействию на первом



**Рис. 2.** ТЭМ изображение наночастиц Pt на графитовом нанолисте [9].



**Рис. 3.** Калориметрическая кривая нагрева и охлаждения „свободного“ Pt кластера и кластера Pt на фиксированной подложке. Диаметр кластера  $D = 8.0\text{ nm}$ , время нагрева/охлаждения  $t = 2.0\text{ ns}$ .

этапе моделирования были изучены процессы плавления/кристаллизации „свободных“ Pt кластеров с диаметром до 8.0 nm, не взаимодействующих с атомами подложки. С целью полного разрушения дальнего порядка кластеры были нагреты до температуры  $T = 2000\text{ K}$ , что существенно превышало их температуру плавления, а затем имитировалась методика плавного охлаждения из расплавленного состояния к  $T = 300\text{ K}$  с некоторыми фиксированными скоростями охлаждения без выдержки кластеров на промежуточных температурах.

В исследуемой системе, как и в других „свободных“ металлических нанокластерах [20], наблюдался классический гистерезис температур плавления и кристаллизации (рис. 3). Эта особенность нанообъектов в настоящее время довольно хорошо подтверждена как экспериментально [21], так и результатами моделирования [22]. Считается, что причиной заметного понижения температуры кристаллизации по сравнению с температурой плавления (в широком диапазоне размеров) является конкуренция между энергиями жидкой и твердой фаз, причем с увеличением скорости нагрева/охлаждения ширина области гистерезиса увеличивается [22].

С другой стороны, результаты нашего моделирования показали (рис. 3), что при нагреве (охлаждении) системы с фиксированной скоростью подачи (отвода) тепловой энергии фазовый переход жидкость-кристалл занимает некоторую область температур, назовем ее областью плавления (кристаллизации). В этой области потенциальная энергия плавно изменяется с повышением (понижением) температуры, а не испытывает конечный скачок, который мы наблюдали при использовании методики, основанной на ступенчатом изменении температуры с последующей выдержкой на фиксированных температурах в течение некоторого промежутка времени [20]. В ходе моделирования было определено, что показанный на рис. 3 интервал температур  $\Delta T$  возникает из-за протекания в кластере процессов предплавления, ведущих к формированию жидкого слоя на

поверхности твердого ядра, увеличивающегося с ростом температуры.

Было установлено, что для „свободных“ кластеров с  $D = 4.0$  nm средняя ширина такой области составляет  $\Delta T = 60$  K, а для кластеров с  $D = 8.0$  nm разность температур увеличивалась до  $\Delta T = 115$  K при скорости нагрева (охлаждения)  $0.85 \cdot 10^{12}$  K/s. Похожий результат был показан в работе [18], где методом молекулярной динамики на основе ЕАМ потенциала изучали кристаллизацию „свободных“ наночастиц Pt<sub>147</sub>, Pt<sub>309</sub> и Pt<sub>561</sub> при скорости отвода тепловой энергии  $2.0 \cdot 10^{12}$  K/s. По данным работы [18], ширина области кристаллизации наночастиц Pt такого размера составляла  $\sim 100$ – $120$  K, что можно связать с большей, чем у нас, скоростью охлаждения.

Для различного технического применения наночастиц необходимо сохранение неизменной первоначальной формы и структуры кластера после нанесения его на подложку. Если после такого размещения кластер оказывается неповрежденным, то дальнейшая эволюция его строения будет зависеть только от температуры и взаимодействия с подложкой [23]. Поэтому на втором этапе моделирования рассматривалось влияние подложки на процессы плавления кластеров Pt разного размера, но единого идеального ГЦК строения. Далее кластер, первоначально отрелаксированный при  $T = 300$  K в течение  $t = 0.5$  ns, помещали на расстоянии  $d = 3$  Å от подложки (рис. 1), и последующий нагрев кластера производили до температуры  $T = 2000$  K.

Анализ результатов моделирования показал лишь незначительное изменение температуры плавления кластеров Pt, помещенных на углеродную подложку, в сравнении со „свободными“ Pt наночастицами. Так, для рассмотренных размеров наночастиц ( $D = 2.0$ – $8.0$  nm) максимальное отличие температуры плавления не превышало 50 K, что, прежде всего, объясняется малой долей атомов Pt кластера, взаимодействующих с атомами подложки [24]. Температура плавления кластеров, помещенных на фиксированную подложку, в среднем была больше на  $\sim 30$  K, чем „свободного“ кластера, в то время как подвижная подложка занижала температуру плавления на  $\sim 40$  K. В качестве примера, средние температуры плавления наночастиц диаметром  $D = 4.0$  nm для свободного кластера  $T_m = 1515$  K, на фиксированной подложке  $T_m = 1537$  K, на подвижной подложке  $T_m = 1473$  K. С ростом размера кластера данное различие температур нивелируется и при  $D = 8.0$  nm уже не наблюдается (рис. 3).

Аналогичный результат был получен в работе [23], где методом молекулярной динамики также было показано, что неподвижная графитовая подложка несколько завышает температуру плавления по отношению к „свободным“ кластерам. Так, для кластера Pt<sub>887</sub> с декаэдрическим строением такое различие составило  $\sim 20$  K, что вполне сопоставимо с нашими данными.

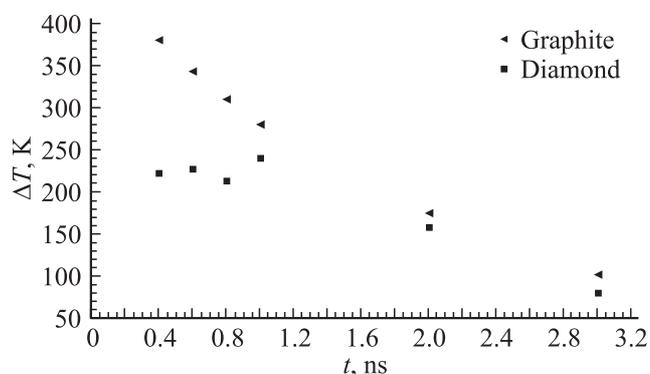
Кроме этого, было установлено, что углеродная подложка увеличивает размеры области плавления (кри-

сталлизации) при некоторой заданной скорости подачи (отвода) тепловой энергии. Так, для „свободных“ Pt кластеров с  $D = 6.0$  nm ширина области плавления составила  $\Delta T_m = 50$  K на фиксированной подложке  $\Delta T_m = 110$  K, на подвижной подложке  $\Delta T_m = 170$  K, что также согласуется с данными работы [23].

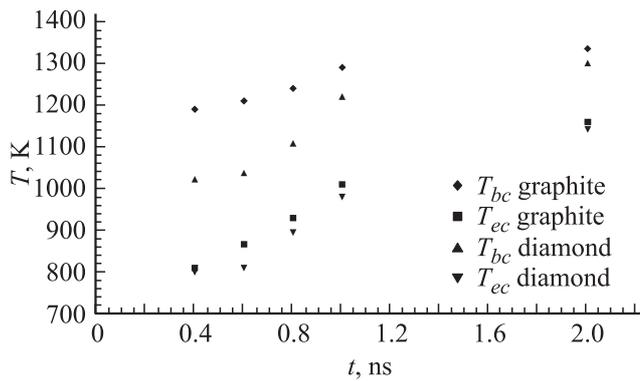
Так как при электрокатализе стабильность функционирования является важнейшим фактором работы накопителей энергии, то для кластеров Pt с  $D = 2.0$ – $8.0$  nm была проверена устойчивость полученных результатов по значению температуры плавления (кристаллизации) при процессах термоциклирования в случае неподвижной/подвижной углеродной подложки. Систему нагревали с последующим охлаждением в течение 20 циклов, и результаты моделирования показали, что при данном процессе температуры плавления (кристаллизации) остаются практически постоянными (в пределах погрешности расчета). Кроме этого, по полученным в ходе компьютерного анализа результатам был сделан вывод, что наночастицы платины с  $D = 2.0$ – $8.0$  nm, нанесенные на углеродную подложку, сохраняют неизменным свое первоначальное внутреннее строение вплоть до начала процесса плавления, что доказывает их термическую стабильность при высоких температурах.

На следующем этапе моделирования мы изучили влияние подложки на процессы кристаллизации нанокластеров Pt. В качестве начальной системы были рассмотрены частицы, находящиеся в жидком состоянии, с температурой нанокластера  $T = 2000$  K. В дальнейшем исследовали зависимость температуры кристаллизации и формирующейся структуры от скорости охлаждения, а также влияние типа подложки на данный процесс.

Как и в случае охлаждения „свободных“ кластеров, для Pt кластеров на подложке процесс кристаллизации происходил в некотором интервале температур, причем увеличение скорости охлаждения приводило к росту области кристаллизации. На рис. 4 в качестве типичного примера приведена зависимость ширины области кристаллизации для нанокластера Pt диаметром  $D = 8.0$  nm



**Рис. 4.** Зависимость ширины области кристаллизации от скорости охлаждения кластера диаметром  $D = 8.0$  nm для подвижной (структура алмаза) и неподвижной (структура  $\alpha$ -графита) углеродной подложки.



**Рис. 5.** Зависимость температуры начала кристаллизации  $T_{bc}$  и температуры окончания кристаллизации  $T_{ec}$  от времени охлаждения для кластера диаметром  $D = 8.0$  nm для двух типов подложек.

на подвижной и неподвижной подложках. При времени охлаждения  $t > 1.0$  ns результаты для двух типов подложек имеют хорошее согласие, в то время как при меньшем времени охлаждения для подвижной подложки ширина области кристаллизации составляла  $\Delta T = 220$  K и существенно не зависела от скорости охлаждения, а для неподвижной подложки ширина области кристаллизации возрастала с уменьшением времени охлаждения и при самой большой из рассмотренных скоростей охлаждения ( $8.5 \cdot 10^{12}$  K/s,  $t = 0.2$  ns) составила  $\Delta T = 380$  K.

Одной из главных особенностей процессов кристаллизации кластеров на подложке являлось значительное увеличение температуры начала процесса кристаллизации и, следовательно, уменьшение петли гистерезиса „плавление–кристаллизация“ по сравнению со значениями для „свободных“ кластеров (рис. 3).

Как и в случае процесса плавления, неподвижная подложка повышала температуру начала кристаллизации, а подложка подвижного типа несколько уменьшала ее. Как видно из рис. 5, при увеличении скорости охлаждения разность между значениями температур начала кристаллизации для разных типов подложки увеличивается. С другой стороны, несмотря на различие этих температур, температуры конца фазового перехода жидкость–твердое тело существенно не зависят от типа подложки, а определяются для данного размера кластера только скоростью охлаждения.

Частично это можно объяснить тем, что переход из жидкого состояния в кристаллическое требует затраты энергии на образование поверхности раздела жидкость–кристалл. Процесс кристаллизации будет осуществляться тогда, когда выигрыш от перехода в твердое состояние больше потери энергии на образование поверхности раздела. В случае жидкого кластера, размещенного на подложке, поверхность раздела фаз представляет собой взаимодействующий слой атомов подложки и атомов кластера, что требует меньших затрат энергии на его образование, поэтому для кластеров, помещенных на

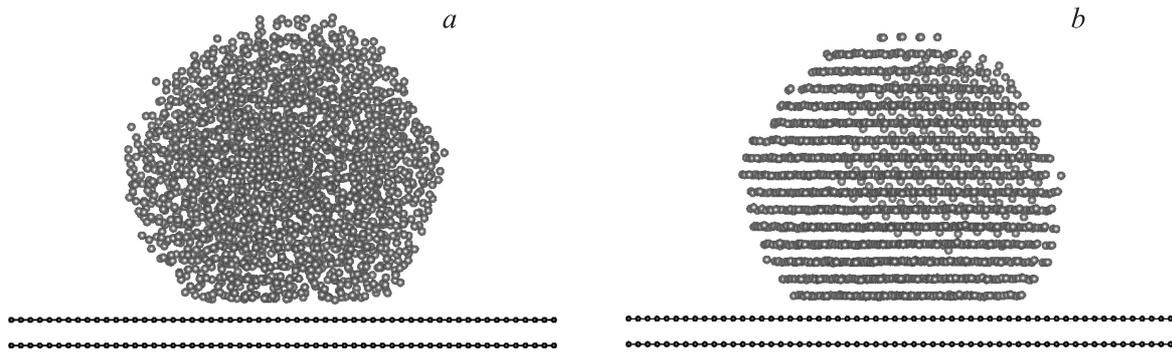
подложку, процессы кристаллизации начинаются при более высоких температурах, в отличие от „свободных“ кластеров.

Хорошо известно, что контроль размера и вида наночастицы в высокотемпературной области является ключевым для развития новых технологий в области катализа и накопления энергии. С практической точки зрения представляет интерес анализ процессов структурообразования кластеров исследуемого металла при кристаллизации с целью определения имеющихся базисных закономерностей и оценки влияния взаимодействия кластера с атомами подложки.

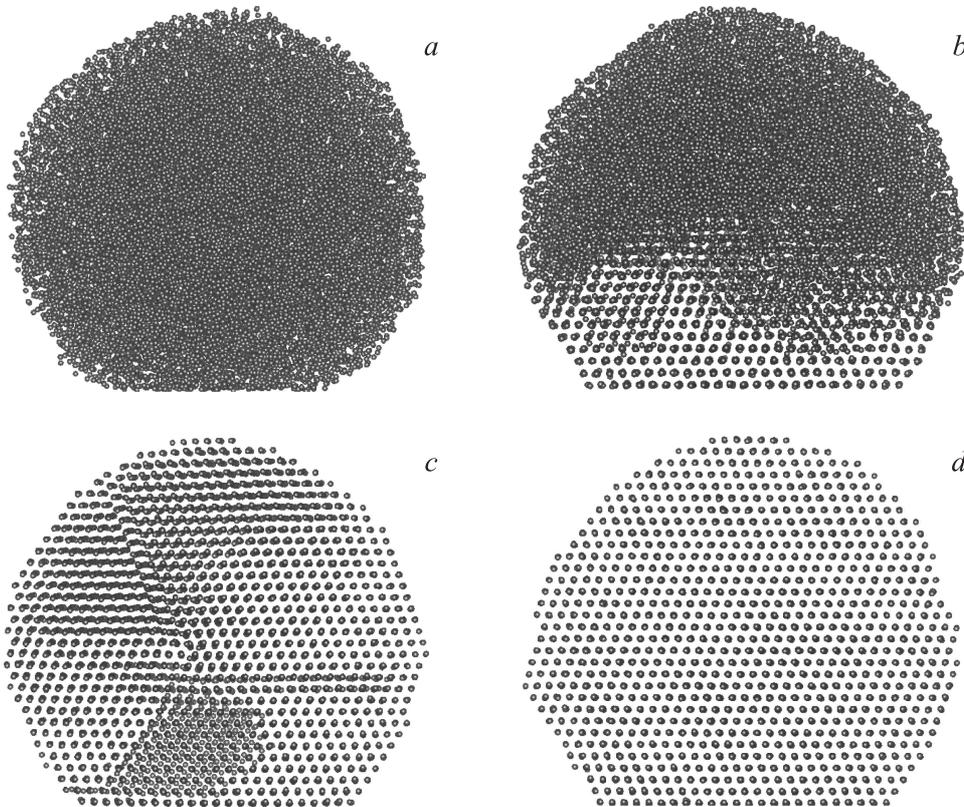
В работе [25] был рассмотрен процесс кристаллизации свободных кластеров Pt, и анализ результатов моделирования показал, что с уменьшением скорости охлаждения нанокластера вероятность появления аморфной фазы постепенно снижается. Так, для кластеров с  $D > 8.0$  nm и временем охлаждения  $t > 2.0$  ns появление данной фазы уже не наблюдалось. С другой стороны, при времени охлаждения  $t = 0.2$  ns появлялась стабильная аморфная фаза при  $D = 4.0$ – $10.0$  nm.

Кластеры, взаимодействующие с подложкой, демонстрировали более сложное поведение в сравнении со „свободными“ Pt наночастицами. Например, в процессе кристаллизации малых кластеров с  $D \leq 4.0$  nm, расположенных на неподвижной подложке, скорость охлаждения кластера не влияла на формирующуюся структуру. При всех рассмотренных скоростях конечной фазой являлась ГЦК (рис. 6), в то время как для „свободного“ кластера, даже при малом времени охлаждения  $t = 2.0$  ns, она наблюдалась только в 40% случаев, в остальных опытах кластер формировал аморфоподобную фазу. В случае кластеров того же размера, расположенных на подвижной подложке, при времени охлаждения  $t < 0.4$  ns в 30% случаев формировалась идеальная ГЦК фаза, в остальных случаях конечная структура кластера имела кристаллическое ядро, покрытое сверху аморфоподобным слоем.

По результатам моделирования можно сделать вывод, что для малых кластеров ( $D \leq 4.0$  nm) взаимодействия с атомами подложки существенно влияют на формирование конечной структуры, которая даже в условиях сверхбыстрого охлаждения имеет упорядоченные фазы. При увеличении размера кластера влияние подложки на процессы структурообразования должно уменьшиться, так как уже меньший процент атомов взаимодействует с атомами подложки. К примеру, для кластеров диаметром  $D = 8.0$  nm в случае неподвижной подложки медленная скорость охлаждения приводила к формированию ГЦК фазы (рис. 7, d), данная тенденция сохранялась для времени охлаждения  $t > 0.8$  ns. Дальнейшее уменьшение времени охлаждения способствовало усложнению конечных структур. Так, при  $t = 0.8$  ns в 40% случаев формировалась декаэдрическая фаза, вероятность ее появления постепенно увеличивалась в интервале времени охлаждения  $t = 0.6$ – $0.8$  ns (рис. 7, c). При времени охлаждения  $t = 0.2$ – $0.4$  ns внешняя часть кластера



**Рис. 6.** Кластер Pt диаметром  $D = 4.0$  nm на графитовой подложке. Начальное состояние системы (жидкая нанокляпка при  $T = 2000$  K) (a), конечное состояние системы (кристаллическая структура ГЦК) (b) после процесса охлаждения в течение  $t = 0.2$  ns,  $T = 300$  K.



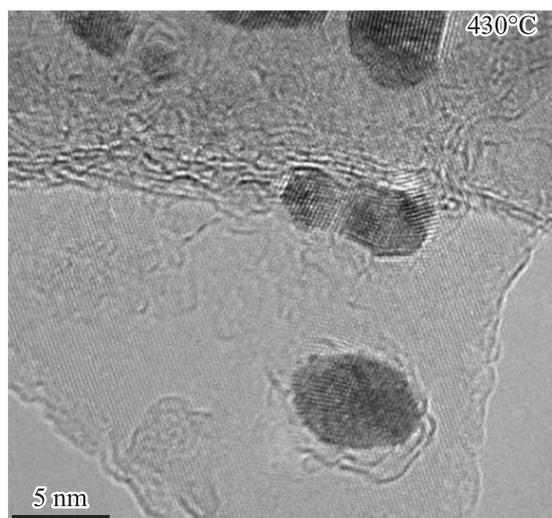
**Рис. 7.** Конечная структура кластера Pt диаметром  $D = 8.0$  nm на подложке, полученная при кристаллизации из жидкого состояния при разном времени охлаждения  $t = 0.2$  ns, аморфное состояние (a),  $t = 0.4$  ns, внешний аморфный слой (b),  $t = 0.8$  ns, декаэдрическая структура (c),  $t = 2.0$  ns, ГЦК структура (d). Для наглядности изображения атомы подложки не показаны.

формировала аморфоподобный слой, а внутренняя часть имела ГЦК ядро (рис. 7, b).

Также на рис. 6, 7 хорошо заметно формирование фасет на поверхности, которые как уменьшают поверхностную энергию наночастицы, так и увеличивают площадь соприкосновения со слабо взаимодействующей углеродной подложкой, понижая, в конечном итоге, общую энергию кластера, что имеет прямое экспериментальное подтверждение. Так, в работе [9] было показано, что при

нагреве наночастиц Pt, расположенных на углеродной подложке, до  $430^\circ\text{C}$  сферическая форма наночастиц сменяется на явно выраженную фасетную (рис. 8).

Для кластеров, расположенных на подвижной подложке, появление аморфных фаз наблюдалось при времени охлаждения  $t < 0.8$  ns, а полностью аморфное состояние наступило за время охлаждения  $t < 0.2$  ns (рис. 7, a). В промежуточном интервале  $t = 0.2 - 0.8$  ns появлялись как декаэдрические фазы, так и структуры с внешним



**Рис. 8.** ТЭМ изображение наночастиц Pt на графитовом нанолите [9].

аморфным слоем. Появление икосаэдрической фазы, свойственной малым „свободным“ кластерам, не было обнаружено ни в одном из проведенных моделирований.

Таким образом, для кластеров Pt размером  $D > 4.0$  nm, взаимодействующих с подложкой, скорость отвода тепловой энергии оказывается одним из главных факторов, влияющих на формирование конечной структуры. Аналогично „свободным“ кластерам здесь также возможно получение как упорядоченной ГЦК фазы, так и частично, либо полностью аморфной фазы.

#### 4. Заключение

В настоящее время наночастицы Pt находят активное применение во многих областях промышленности, но наибольшее распространение имеют все же в катализе. В представленной работе методом молекулярной динамики были изучены процессы плавления/кристаллизации нанокластеров Pt диаметром до 8.0 nm, взаимодействующих с углеродной подложкой. Был сделан вывод, что такие наночастицы сохраняют неизменной свою структуру до начала процесса плавления, что доказывает их термическую стабильность при высоких температурах. Далее были рассмотрены процессы образования внутреннего строения при условии сверхбыстрой закалки и показано, что при условии охлаждения из жидкой фазы возможна реализация самых разных структурных модификаций, а также были определены некоторые критерии их стабильности. В ходе моделирования весьма наглядно прослеживалась роль размерных эффектов в формировании структур кластеров, влияние взаимодействия с подложкой, а также скорости отвода тепла.

#### Список литературы

- [1] Ч. Пул, Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. Техносфера, Москва (2006). 327 с.
- [2] M. Metzler, A. Thorwart, S. Zeller, T. Diemant, R.J. Behm, T. Jacob. *Catalysis Today* **244**, 3 (2014).
- [3] И.Ф. Головнев, Е.И. Головнева, В.М. Фомин. *Физ. мезомеханика* **11**, 2, 51 (2008).
- [4] C. Mottet, G. Rossi, F. Baletto, F. Ferrando. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 035501 (2005).
- [5] H. Akbarzadeh, H. Yaghoubi, A.N. Shamkhali, F. Taherkhani. *J. Phys. Chem. C* **117**, 26287 (2013).
- [6] С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер. *ЖЭТФ* **135**, 899 (2009).
- [7] Ю.Я. Гафнер, Ж.В. Головенько, С.Л. Гафнер. *ЖЭТФ* **143**, 288 (2013).
- [8] G. Liu, K. Yang, J. Li, W. Tang, J. Xu, H. Liu, R. Yue, Y. Chen. *J. Phys. Chem. C* **118**, 22719 (2014).
- [9] I. Janowska, M.S. Moldovan, O. Ersen, H. Bulou, K. Chizari, M.J. Ledoux, C. Pham-Huu. *Nano Res.* **4**, 5, 511 (2011).
- [10] P. Xu, L. Dong, M. Neek-Amal, M.L. Ackerman, J. Yu, S.D. Barber, J.K. Schoelz, D. Qi, F. Xu, P.M. Thibado, F.M. Peeters. *ACSNano* **8**, 2697 (2014).
- [11] M.S. Moldovan, H. Bulou, Y.J. Dappe, I. Janowska, D. Bégin, C. Pham-Huu, O. Ersen. *J. Phys. Chem. C* **116**, 9274 (2012).
- [12] E. Yoo, T. Okada, T. Akita, M. Kohyama, I. Honma, J. Nakamura. *J. Power Sources* **196**, 110 (2011).
- [13] A.I. Frenkel, S. Nemzer, I. Pister, L. Soussan, T. Harris, Y. Sun, M.H. Rafailovich. *J. Chem. Phys.* **123**, 184701 (2005).
- [14] X.W. Zhou, R.A. Johnson, H.N.G. Wadley. *Phys. Rev. B* **69**, 144113 (2004).
- [15] B.H. Morrow, A. Striolo. *Molecular Simulation* **35**, 795 (2009).
- [16] Subramanian, K.R.S. Sankaranarayanan, V.R. Bhethanabotla, B. Joseph. *Phys. Rev. B* **72**, 195405 (2005).
- [17] J. Tersoff. *Phys. Rev. B* **38**, 9902 (1988).
- [18] S.H. Lee, S.S. Han, J.K. Kang, J.H. Ryu, H.M. Lee. *Surf. Sci.* **602**, 1433 (2008).
- [19] J.D. Honeycutt, H.C. Anderson. *J. Chem. Phys.* **91**, 4950 (1987).
- [20] В.С. Байдышев, Ю.Я. Гафнер, В.М. Самсонов, А.Г. Бембель. *Кристаллография* **60**, 114 (2015).
- [21] R. Kelsall, I. Hamley, M. Geoghegan. *Nanoscale science and technology*. Wiley, Chichester (2005). 456 p.
- [22] В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, Ю.А. Рыжков. *Письма в ЖТЭФ* **103**, 2, 100 (2016).
- [23] D. Schebarchov, S.C. Hendy, W. Polak. *J. Phys.: Condens. Matter.* **21**, 144204 (2009).
- [24] K.K. Nanda. *Pramana. J. Phys.* **72**, 4, 617 (2009).
- [25] Л.В. Редель, С.Л. Гафнер, Ю.Я. Гафнер, И.С. Замулин, Ж.В. Головенько. *ФТТ* **59**, 399 (2017).