

بررسی انرژی سطحی، پایداری و ویژگی‌های ساختاری نانوخوشه‌های Au-Ag تشکیل شده در فرایند تراکم بخار با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

زهرا ولی‌زاده، محسن عباسپور*، حامد اکبرزاده

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار، ایران

چکیده: در این پژوهش، مسیر رشد نانوخوشه‌ها، پایداری، انرژی سطحی، میزان کروی بودن و ساختار نانوخوشه‌های دوفلزی طلا-نقره که در فرایند تراکم بخار تشکیل شده‌اند با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی شد. بررسی‌ها نشان دادند که اتم‌های طلا درون هسته نانوخوشه قرار می‌گیرند. همچنین نتیجه‌ها نشان دادند که تعدادی نانوخوشه‌های منظم با ساختارهایی شبیه fcc و hcp در این فرایند تشکیل شده است. فرایند گرمایش نانوخوشه‌ها نشان داد که نانوخوشه‌ها با افزایش دما بیش‌تر کروی می‌شوند که این موجب پایداری بیش‌تر ساختار نانوخوشه‌ها می‌شود.

واژگان کلیدی: شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، پایداری نانوخوشه، فرایند تراکم بخار، انرژی سطحی نانوخوشه، ساختار نانوخوشه فلزی.

KEYWORDS: MD simulation, Nanocluster stability, Gas condensation process, Surface energy of cluster, Metal cluster structure.

مقدمه

کاتالیستی نانوخوشه‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۱،۱۲]. نانوخوشه‌های دوفلزی طلا-نقره ویژگی کاتالیستی بیش‌تری را نسبت به نانوخوشه‌های فلزی خالص از خود نشان می‌دهند به عنوان نمونه در اکسایش گلوکز و اکسایش کربن مونواکسید کاربرد بسیاری دارند [۱۳،۱۴].

فرایند تراکم بخار^۲ فلزها در گاز بی اثر یکی از روش‌های رایج برای تولید نانوخوشه‌های فلزی است [۱۵،۱۶]. در این روش نخست فلزهای جامد با استفاده از دستگاه کندوپاش مغناطیسی^۳ تبخیر می‌شوند [۱۷]. سپس بخار فلزها به‌طور مستقیم یک جریانی از گاز

کاتالیست‌هایی که دارای نانوذره‌های فلزی نجیب هستند در سال‌های اخیر مورد توجه چشمگیری قرار گرفته‌اند [۱،۲]. واکنش‌های مهم صنعتی (اکسایش، هیدروژناسیون) به دلیل نیاز به کاتالیست‌های فعال، بیش‌تر به فلزهای گران و نادر متکی هستند [۳-۶]. به‌تازگی تلاش‌های بسیاری برای سنتز نانوخوشه‌های^۱ دوفلزی به دلیل فعالیت کاتالیستی چشمگیر، پایداری فیزیکی و شیمیایی و همچنین ویژگی گزینش‌پذیری بهتری که نسبت به سایر نانوذره‌ها دارند، انجام گرفته است [۷-۱۰]. وجود عنصرهای دیگر در نانوخوشه اصلی، ویژگی‌های الکترونی و ساختاری خوشه‌ها و همچنین فعالیت

*Email: m.abbaspour@hsu.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات

(۱) Nanoclusters

(۲) Vapor condensation

(۳) Magnetron sputtering

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

با ثابت نگه‌داشتن پارامترهای پتانسیل لِنارد-جونز (ϵ عمق چاه پتانسیل و σ فاصله‌ای است که پتانسیل صفر می‌شود) و تغییر در تعداد اتم‌های آرگون، میزان فشار اعمال شده به دست می‌آید. در واقع می‌توانیم با داشتن مقدار حجم و دمای سیستم تعداد اتم‌های گاز آرگون را به وسیله معادله حالت گاز ایده آل، برای محاسبه فشار مشخص، محاسبه کنیم [۱۸، ۲۹، ۳۰]. تعداد اتم‌های فلزی در طول فرایند تراکم گاز برابر است ($x_{Au}=0.5$, $x_{Ag}=0.5$). نانوخوشه‌های بزرگ که در زمان‌های شبیه‌سازی بزرگ‌تر شکل می‌گیرند، حجم قابل دسترس سامانه را کاهش می‌دهند و بنابراین فشار سامانه با افزایش زمان شبیه‌سازی، افزایش می‌یابد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که تغییرهای فشار سامانه زیاد نیست چون که حجم جعبه شبیه‌سازی بسیار بزرگ‌تر از نانوخوشه‌های شکل گرفته پس از ۲۰ ns است.

در حقیقت، روش‌های تجربی تراکم گاز بی اثر در مقیاس میکروثانیه یا میلی‌ثانیه انجام می‌پذیرد ولی روش‌های شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در مقیاس نانو ثانیه انجام می‌شود. بنابراین، تولید نانوخوشه‌ها به شرط این که چگالی بخار بسیار بیش‌تر از مقدارهای تجربی باشد، امکان پذیر است [۱۲]. چگالی بخارهای فلزی در شبیه‌سازی‌های این پژوهش (0.002 \AA^{-3}) بسیار بیش‌تر از چگالی (و فشار) تجربی می‌باشد [۳۱، ۳۲]. در کارهای پیشین نیز از فشارهای همانند ($43/6$ و $60/9$ بار) [۱۸] و گستره چگالی‌های گوناگون بخار فلزی (0.001 تا 0.002 \AA^{-3}) [۱۲، ۱۸، ۳۳] در شبیه‌سازی‌های تراکم گاز بی اثر استفاده شده است. شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با استفاد از انسامل NVT در دمای ۳۰۰ کلوین و با استفاده از نرم‌افزار دی ال پالی^۴ انجام شده است [۳۴]. در مطالعه‌های پیشین نیز در فرایند تراکم گاز بی اثر از انسامل NVT استفاده شده است [۱۲، ۱۸، ۳۵، ۳۶]. شرایط مرزی تناوبی^۵ در سه بعد برای هر جعبه شبیه‌سازی استفاده شده است. شعاع قطع ۱۲ آنگستروم با گام زمانی ۱ fs می‌باشد. فرایند شبیه‌سازی تا ۲۰ ns ادامه پیدا کرده است [۳۷-۴۱]. همان‌گونه که نمودارهای انرژی (شکل‌های ۳-۵ در قسمت نتیجه‌ها و بحث) نشان می‌دهد، انرژی نانوذره تولید شده پس از ۴ نانوثانیه تغییر محسوسی نمی‌کند پس زمان شبیه‌سازی ۲۰ نانوثانیه برای این

بی اثر وارد می‌شوند. با گذشت زمان، مولکول‌های گاز انرژی جنبشی خود را از دست داده و سرد می‌شوند که این موجب تراکم بخار فلزی می‌شود [۱۸]. در این فرایند با استفاده از کنترل پارامترهایی مانند دما و فشار می‌توان نانوخوشه‌هایی با ساختارهای ویژه و اندازه‌های گوناگون تولید کرد [۱۹، ۲۰]. در گذشته برخی از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی تراکم فاز بخار برای بررسی تشکیل نانوذره‌های تک فلزی و دو فلزی انجام شده است [۲۱-۲۳]. با این وجود، مطالعه‌های اندکی در خصوص سازوکار رشد و رفتار جنبشی در فرایند تراکم گاز بی اثر صورت گرفته است [۲۴]. بررسی کامل پایداری نانو خوشه‌های تشکیل شده بر اساس انرژی سطحی آن‌ها نیز می‌تواند جالب باشد.

انرژی سطحی یکی از پارامترهای مهم برای تجزیه و تحلیل انرژی اتم‌های سطح یک جامد است و برهمکنش‌های بین انرژی‌های پیوستگی و چسبندگی را نشان می‌دهد. انرژی سطحی همچنین می‌تواند به عنوان انرژی اضافی سطح مواد در مقایسه با توده حجمی^۱ نیز تعریف شود [۲۵، ۲۶]. اگرچه انرژی سطحی و کشش سطحی مایع‌ها به خوبی توصیف و اندازه‌گیری شده است ولی درک و اندازه‌گیری انرژی سطحی جامدات با وجود اهمیت آن برای رشد خوشه‌ها و همچنین رفتار کاتالستی و کلوئیدی هنوز چالش برانگیز است [۲۷، ۲۸]. بنابراین، در این پژوهش انرژی سطحی و پایداری نانوخوشه‌های دو فلزی طلا-نقره که در طول فرایند تراکم گاز بی اثر تشکیل شده‌اند بررسی شده است. همچنین احتمال تشکیل ساختارهای منظم مانند fcc یا hcp هم در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است. سرانجام سیر تکاملی نانوخوشه‌های تشکیل شده بررسی خواهد شد.

بخش نظری

در این پژوهش، جعبه شبیه‌سازی دینامیک مولکولی^۲ با اندازه‌های $100 \times 100 \times 100 \text{ \AA}^3$ ، متشکل از یک گاز بی اثر مانند آرگون و یک مخلوط همگن از ۲۰۰۰ اتم بخار فلز طلا و نقره، برای فرایند تراکم گاز بی اثر ساخته شده است. در این مطالعه، هسته‌زایی خوشه‌ها در فشار گاز بی اثر ثابت (۵۰ bar) بررسی شده است. در این شبیه‌سازی‌ها، فشار وارد شده به نانوخوشه‌ها توسط اتم‌های آرگون اعمال می‌شوند که برهمکنشی با یک دیگر ندارند ولی با اتم‌های فلزی خوشه به وسیله پتانسیل لِنارد-جونز^۳ برهمکنش دارند:

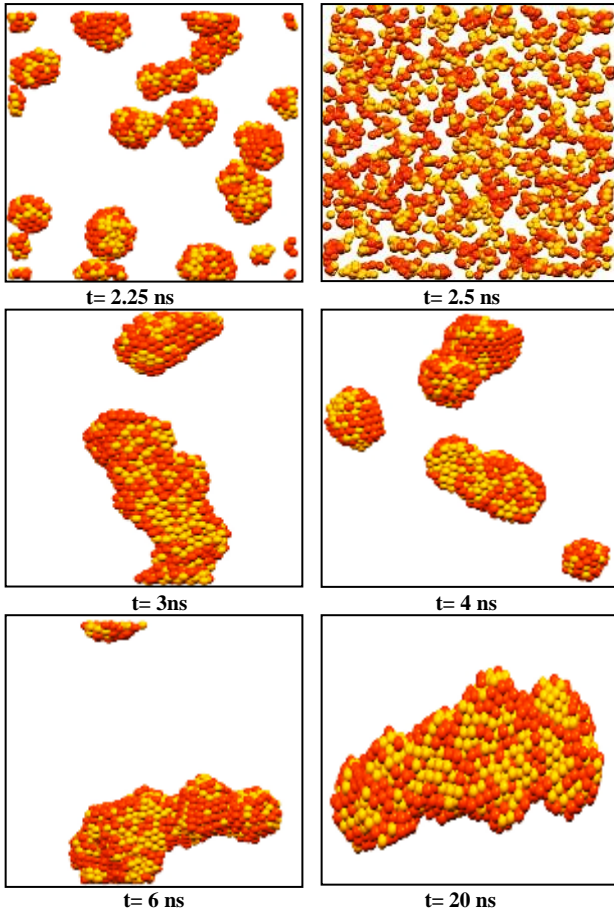
(۱) Bulk

(۳) Lennard-Jones (LJ)

(۵) Periodic boundary conditions

(۲) Molecular dynamics MD simulation

(۴) DL_POLY



شکل ۱ - نانوخوشه‌های تشکیل شده طلا-نقره در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی (رنگ زرد اتم‌های طلا و اتم‌های نقره قهوه‌ای هستند)

نانوخوشه‌های خیلی ریز تولید می‌شوند. در مرحله‌های اولیه تشکیل نانوخوشه‌ها (زمان ۲/۲۵ نانوثانیه در شکل ۱)، کوچک‌ترین نانوخوشه‌ها شامل ۳-۵ اتم بوده است. نانوخوشه‌های بزرگ‌تر با افزایش زمان به وسیله به هم پیوستن خوشه‌های کوچک‌تر به وسیله دو فرایند اتفاق می‌افتد: فرایند ادغام^۳ و فرایند انباشتگی^۴. در فرایند ادغام شکل نانوخوشه‌ها تغییر می‌کند ولی در فرایند انباشتگی، نانوخوشه‌ها به هم برخورد می‌کنند و با هم ترکیب می‌شوند ولی شکل آن‌ها تغییر نمی‌کند. اگر فرایند ادغام غالب باشد ذره‌ها به صورت کروی^۵ باقی می‌مانند [۴۷]. بر اساس شکل ۱ و جدول ۱، نانوخوشه‌های کروی تشکیل شده در مرحله‌های اولیه فرایند (اغلب تا ۲/۵ ns) با فرایند ادغام تشکیل می‌شوند ولی در زمان‌های شبیه‌سازی بزرگ‌تر (۲/۵ تا ۶ ns) نانوخوشه‌های بزرگ‌تر با ساختار غیر کروی به وسیله فرایند انباشتگی

پژوهش کافی است. همانند همین مدت زمان در شبیه‌سازی‌های فرایند تراکم بخار فلزی در پژوهش‌های پیشین نیز استفاده شده است [۱۲،۱۶،۴۰،۴۱]. در این پژوهش از مدل کوانتومی ساتن - چن^۱ برای برهمکنش‌های فلز-فلز استفاده شده است [۳۳،۴۲]. مدل کوانتومی ساتن چن اصلاحات کوانتومی را در نظر می‌گیرد و یک مدل کارآمد برای برهمکنش‌های فلزی می‌باشد که به طور گسترده در شبیه‌سازی‌های نانوخوشه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و نتیجه‌های آن مطابق با آزمایش‌های تجربی است [۲۹،۴۳]. مدل کوانتومی ساتن چن به صورت زیر است:

$$V_{QSC} = \varepsilon \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_j \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c \sum_i \rho_i^{1/2} \right] \quad (2)$$

اولین جمله در معادله (۲) برهمکنش‌های دافعه بین دو اتم i, j با فاصله r_{ij} را نشان می‌دهد و دومین جمله انرژی پیوندی فلزی مربوط به چگالی موضعی ρ_i را نشان می‌دهد که توسط معادله زیر محاسبه می‌شود:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \quad (3)$$

r_{ij} فاصله بین دو اتم i و j و c یک پارامتر بدون بعد در جمله جاذبه می‌باشد. ε و a به ترتیب پارامتری با مقیاس طول و انرژی می‌باشند. برای برهمکنش‌های غیرهمانند مانند برهمکنش‌های فلز-آرگون از قوانین ترکیبی لورنتز-برتلت^۲ استفاده می‌شود. بر اساس این قوانین، با استفاده از میانگین حسابی، پارامتر σ_{ij} و با استفاده از میانگین هندسی پارامتر ε_{ij} برای اتم‌های غیر همانند محاسبه می‌شود [۴۴-۴۶]. در این پژوهش، هیچ برهمکنشی بین اتم‌های آرگون وجود ندارد. فرضیات همانندی برای برهمکنش‌های گازهای بی اثر در کارهای پیشین صورت گرفته است [۱۸،۳۰،۴۴].

نتیجه‌ها و بحث

انرژی درونی و پایداری

در فرایند تراکم گاز با افزایش زمان، تعداد نانوخوشه‌های تشکیل شده کاهش می‌یابد ولی اندازه خوشه‌ها رشد می‌کند و بزرگ‌تر می‌شود. برای درک بهتر این فرایند، تعداد نانوخوشه‌های تشکیل شده با تعداد اتم‌های تشکیل‌دهنده آن‌ها در جدول ۱ و شکل ۱ آورده شده است. بر اساس این مقادیر، هسته‌زایی در گام‌های اولیه این فرایند اتفاق می‌افتد و در نتیجه

(۱) Quantum Sutton-Chen (QSC) model

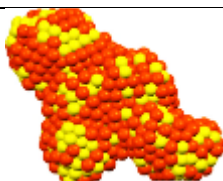
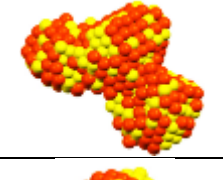
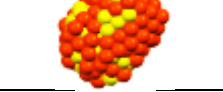

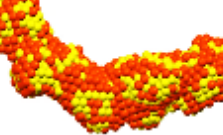
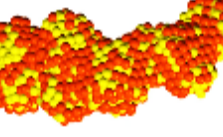
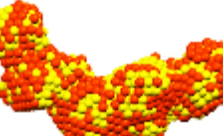
(۳) Coalescence process

(۵) Sphericity

(۲) Lorentz-Berthelot

(۴) Agglomeration process

جدول ۱ - تعداد اتم‌های گوناگون، کسر مولی، درصد اتم‌های سطحی و پارامتر Q6 برای نانوخوشه‌های طلا-نقره

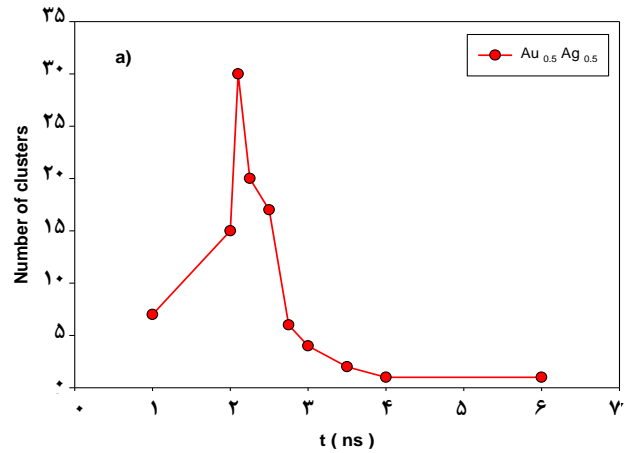
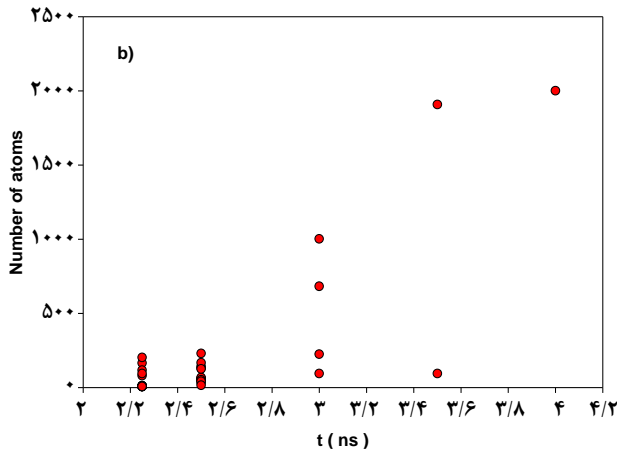
| پارامتر Q6 | درصد اتم سطحی نقره | درصد اتم سطحی طلا | تعداد اتم سطحی نقره | تعداد اتم سطحی طلا | تعداد اتم | تعداد اتم طلا | کسر مولی اتم طلا | کسر مولی اتم نقره | تعداد اتم | تعداد اتم کل | نانوآلیاژهای طلا-نقره ۱۵٪ و نقره ۱۵٪ | زمان (ns) |
|------------|--------------------|-------------------|---------------------|--------------------|-----------|---------------|------------------|-------------------|-----------|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| ۰/۱۰۴ | ۶۴/۷۲ | ۳۵/۲۸ | ۳۲۱ | ۱۷۵ | ۴۹۳ | ۵۰۸ | ۰/۴۹ | ۰/۵۱ | ۱۰۰۱ | ۱۰۰۱ |  | ۳ |
| ۰/۲۹۲ | ۶۱/۲۶ | ۳۸/۷۴ | ۲۲۳ | ۱۴۱ | ۳۳۷ | ۳۴۵ | ۰/۴۹ | ۰/۵۱ | ۶۸۲ | ۶۸۲ |  | ۳ |
| ۰/۱۲۸ | ۶۰/۶۱ | ۳۹/۳۹ | ۸۰ | ۵۲ | ۱۱۲ | ۱۱۲ | ۰/۵۰ | ۰/۵۰ | ۲۲۴ | ۲۲۴ |  | ۳ |
| ۰/۳۱۱ | ۶۴/۱۸ | ۳۵/۸۲ | ۴۳ | ۲۴ | ۵۸ | ۳۵ | ۰/۶۲ | ۰/۳۸ | ۹۳ | ۹۳ |  | ۳ |
| ۰/۱۱۶ | ۶۳/۴۹ | ۳۶/۵۱ | ۵۹۳ | ۳۴۱ | ۱۰۰۰ | ۱۰۰۰ | ۰/۵۰ | ۰/۵۰ | ۲۰۰۰ | ۲۰۰۰ |  | ۴ |
| ۰/۱۹۵ | ۶۲/۷۴ | ۳۷/۲۶ | ۵۸۱ | ۳۴۵ | ۱۰۰۰ | ۱۰۰۰ | ۰/۵۰ | ۰/۵۰ | ۲۰۰۰ | ۲۰۰۰ |  | ۶ |
| ۰/۲۲۴ | ۶۲/۰۲ | ۳۷/۹۸ | ۵۷۸ | ۳۵۴ | ۱۰۰۰ | ۱۰۰۰ | ۰/۵۰ | ۰/۵۰ | ۲۰۰۰ | ۲۰۰۰ |  | ۲۰ |

رسید (حدود ۲/۱ ns)، تعداد نانو آلیاژها به وسیله ادغام نانوخوشه‌های کوچک‌تر، کاهش پیدا می‌کند. این نتیجه‌ها در توافق با کارهای پیشین هستند [۴۸].

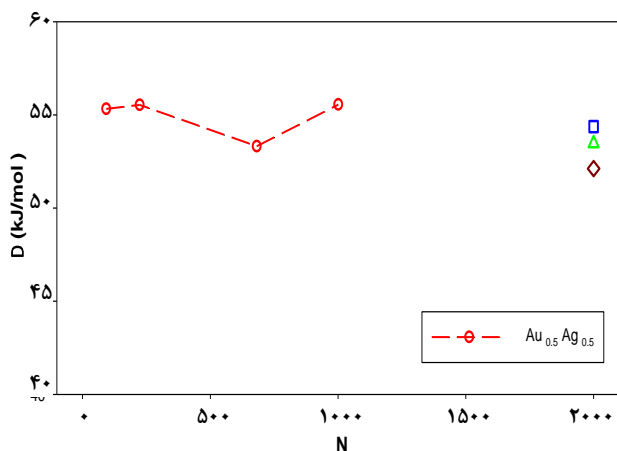
شکل ۲b نشان می‌دهد که تعداد اتم‌ها در نانوخوشه‌ها با افزایش زمان شبیه‌سازی افزایش می‌یابد که به دلیل کاهش در تعداد نانوخوشه‌ها است. به عبارت دیگر با افزایش تعداد نانوخوشه‌های تشکیل شده، تعداد اتم‌های نانو آلیاژها کاهش پیدا می‌کند زیرا تعداد کل اتم‌ها در همه جعبه‌های شبیه‌سازی یکسان (۲۰۰۰ اتم) است. انرژی کل به ازای هر اتم برای نانوخوشه‌های دو فلزی طلا-نقره در طول فرایند تراکم گاز بی اثر در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی در شکل ۳ نشان داده شده است.

تشکیل می‌شوند. کاهش ناگهانی تعداد نانوخوشه‌ها در مرحله‌های اولیه به سرعت اتفاق می‌افتد ولی سرعت کاهش تعداد نانوخوشه‌ها در زمان‌های شبیه‌سازی بزرگ‌تر، رو به افول می‌رود. نانوخوشه‌های کوچک و کروی مانند به یک‌دیگر می‌پیوندند و نانوخوشه‌های بزرگ‌تر با ساختار غیر کروی را تشکیل می‌دهند. تفاوت بین شکل نانوخوشه‌های تشکیل شده و تعداد نانوخوشه‌ها در گام‌های اولیه کم‌تر می‌باشد ولی بین تفاوت در زمان‌های شبیه‌سازی بزرگ‌تر، بیش‌تر می‌شود.

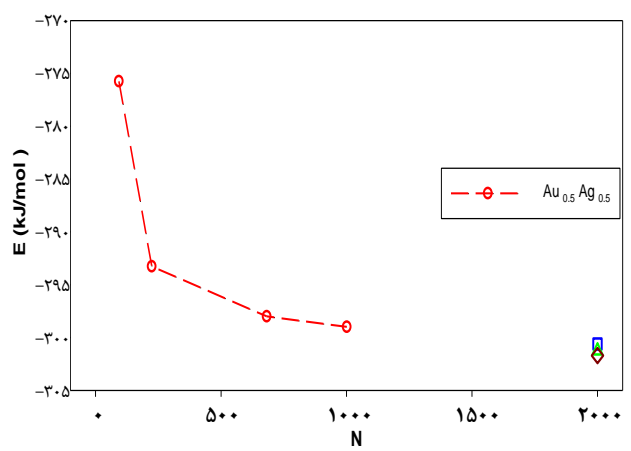
تعداد نانوآلیاژهای تولید شده و اتم‌های تشکیل دهنده نانوخوشه‌ها در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی در شکل ۲ نشان داده شده است. شکل ۲a نشان می‌دهد که تعداد نانوآلیاژهای اولیه به وسیله فرایند هسته‌زایی افزایش می‌یابد. پس از این که سرعت هسته‌زایی به بیشینه



شکل ۲ - (a) نمودار تعداد نانوالیازهای تولید شده بر حسب زمان شبیه‌سازی و (b) نمودار تعداد اتم‌های موجود در نانوالیازها در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی



شکل ۴ - پارامتر Δ (برای اتم سطح) در نانوخوشه‌های گوناگون تشکیل شده در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی (۳ ns دایره قرمز، ۴ ns مربع آبی، ۶ ns مثلث سبز و ۲۰ ns لوزی قهوه‌ای می‌باشد)



شکل ۳ - انرژی کل نانوخوشه‌های تشکیل شده در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی (۳ ns دایره قرمز، ۴ ns مربع آبی، ۶ ns مثلث سبز و ۲۰ ns لوزی قهوه‌ای می‌باشد)

و همچنین N_M تعداد اتم‌های فلز M و ϵ_M^{Coh} انرژی پیوستگی اتم‌های فلز M می‌باشد (M=Ag). در معادله (۴) انرژی پیوستگی تجربی فلزهای طلا و نقره از مرجع [۵۲] استفاده شده است. همچنین N_{surf} تعداد اتم‌های سطحی بر روی سطح نانوخوشه‌ها می‌باشد که با استفاده از نرم‌افزار OVITO محاسبه شده است [۵۳]. نکته مهم در استفاده از معادله (۴) این است که نانوخوشه‌هایی که پایداری بیشتری دارند، مقدار Δ کوچک‌تری هم دارند [۵۱].

مقدار پارامتر Δ برای نانوخوشه‌های گوناگون در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی، در شکل ۴ مقایسه شده است. چون با گذشت زمان، قدر مطلق انرژی نانوخوشه‌ها افزایش می‌یابد بنابراین پایداری نانوخوشه‌ها بیشتر می‌شود و به همین دلیل پارامتر Δ کاهش

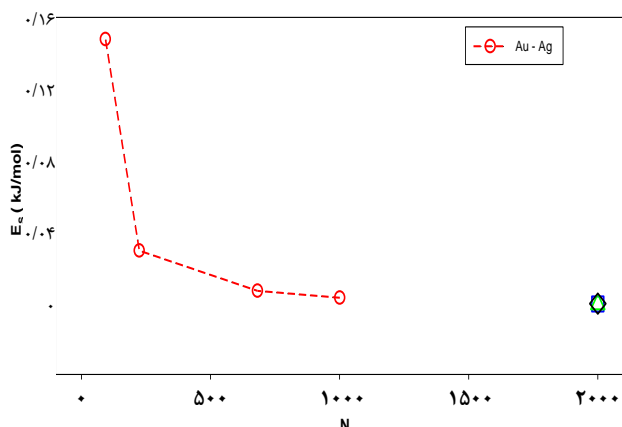
شکل ۳ نشان می‌دهد که قدر مطلق انرژی کل، با افزایش اندازه نانوخوشه‌ها افزایش می‌یابد زیرا نسبت اتم‌های سطح به توده در نانوخوشه‌های بزرگ‌تر، کم‌تر می‌باشد. بنابراین انرژی پیوستگی^۱ در نانوخوشه‌های بزرگ‌تر، قوی‌تر است.

برای مقایسه پایداری نانوذره‌های تشکیل شده در طول فرایند تراکم، با استفاده از معادله زیر می‌توان پایداری نسبی نانوذره‌ها را محاسبه کرد [۵۰، ۵۱]:

$$\Delta = \frac{E_{tot} - N_{Au}\epsilon_{Au}^{Coh} - N_M\epsilon_M^{Coh}}{N_{surf}} \quad (4)$$

در این معادله، E_{tot} انرژی کل نانوخوشه‌ها، N_{Au} و ϵ_{Au}^{Coh} به ترتیب تعداد اتم‌های طلا و انرژی پیوستگی اتم‌های طلا هستند

(۱) Cohesive energy



شکل ۵ - انرژی سطحی (برای هر اتم) برای نانوخوشه‌های تشکیل شده در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی. (۳ns دایره قرمز، ۴ns مربع آبی، ۶ns مثلث سبز و ۲۰ns لوزی قهوه‌ای می‌باشد).

اتم‌های طلا و نقره در نانوخوشه می‌باشد. با توجه به شکل ۵، با افزایش اندازه نانوخوشه‌ها انرژی سطحی کاهش می‌یابد. نانوخوشه‌های کوچک‌تر انرژی سطحی بزرگتری نسبت به نانوخوشه‌های بزرگ‌تر دارند (زیرا نسبت سطح به حجم بزرگ‌تری دارند).

همچنین دیده می‌شود که انرژی سطحی نانوخوشه‌ها با افزایش اندازه نانوخوشه‌ها، در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی، کم‌تر می‌شود. برای بررسی بیشتر این نتیجه‌ها، میزان کروی بودن نانوخوشه‌ها با استفاده از معادله زیر محاسبه شد [۵۵]:

$$S = V_c / V_{max} \quad (6)$$

$$V_c = \sum_i \frac{N_i}{\rho_i} \quad (7)$$

که در معادله (۷) حجم کل نانوخوشه است و با داشتن تعداد اتم‌های خوشه و چگالی آن‌ها، قابل محاسبه است و

$$V_{max} = \frac{4}{3} \pi r_{max}^3 \quad (8)$$

در معادله (۸) بیش‌ترین حجم خوشه، برای یک خوشه کروی فرضی است و r_{max} بیش‌ترین فاصله اتم از مرکز این نانوخوشه کروی فرضی می‌باشد. حجم نانوخوشه‌ها با استفاده از نرم‌افزار OVITO محاسبه شده است [۵۳].

میزان کروی بودن نانوخوشه‌های تشکیل شده در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی در شکل ۶ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که میزان کروی بودن نانوخوشه‌های کوچک‌تر در زمان‌های اولیه شبیه‌سازی به‌طور معمول بیشتر از نانوخوشه‌های بزرگ‌تر است. کاهش کروی بودن نانوخوشه‌های گوناگون با افزایش زمان

می‌یابد. با افزایش زمان شبیه‌سازی تعداد نانوخوشه‌ها کم‌تر می‌شود و روند همانندی برای پارامتر Δ در زمان‌های ۴، ۶ و ۲۰ نانوثانیه وجود دارد. براساس شکل ۴ نانوخوشه‌های تشکیل شده در گام نهایی، مقدار Δ کوچک‌تری دارند و بنابراین پایداری بیشتری نسبت به نانوخوشه‌های تشکیل شده در مرحله‌های اولیه دارند. همچنین در شکل ۴ در زمان ۳ نانوثانیه دیده می‌شود که پایداری نانوخوشه‌های تشکیل شده در یک زمان شبیه‌سازی یکسان با اندازه‌های گوناگون، متفاوت است. درحقیقت مرحله‌های تشکیل نانوخوشه شامل دو مرحله می‌باشد: در مرحله اول نانوخوشه‌های کوچک تشکیل می‌شوند و در مرحله دوم فقط نانوخوشه‌های با احتمال مشخص با هم ادغام شده و پایدار می‌شوند و در فرایند آسایش قرار می‌گیرند و بقیه نانوخوشه‌ها برگشت داده می‌شوند. سپس نانوخوشه‌های برگشت داده شده با هم ادغام می‌شوند به گونه‌ای که نانوخوشه‌های بزرگ‌تر تولید شده و از نظر ترمودینامیکی پایدار شوند [۳۶]. به عبارت دیگر، پایداری هر نانوخوشه در زمان ۳ نانوثانیه به پایداری نانوخوشه‌هایی مربوط می‌شود که در مرحله‌های پیشین تشکیل شده و با ترکیب آن‌ها، نانوخوشه بزرگ‌تر با پایداری بیشتر نسبت به مرحله پیش به دست آمده است. به هر حال، همه نانوخوشه‌های تشکیل شده در زمان ۳ نانوثانیه با هم ترکیب شده و یک نانوخوشه بزرگ در زمان ۴ نانوثانیه به دست می‌آید.

انرژی سطحی

بر اساس جدول ۱، اتم‌های Ag بیشتر تمایل دارند تا روی سطح نانوخوشه قرار گیرند در حالی که اتم‌های Au بیش‌تر تمایل دارند تا درون هسته نانوخوشه‌ها قرار گیرند. این نتیجه که در همه زمان‌های شبیه‌سازی دیده می‌شود، به دلیل کم‌تر بودن انرژی سطحی اتم‌های Ag نسبت به اتم‌های Au صورت می‌گیرد. باید به این نکته توجه کرد که ثابت شبکه دو اتم طلا و نقره همانند هم می‌باشد [۵۴]. انرژی سطحی (برای هر اتم) برای نانوخوشه‌های تشکیل شده در زمان‌های گوناگون، با استفاده از معادله (۵)، محاسبه شده و در شکل ۵ نشان داده شده است:

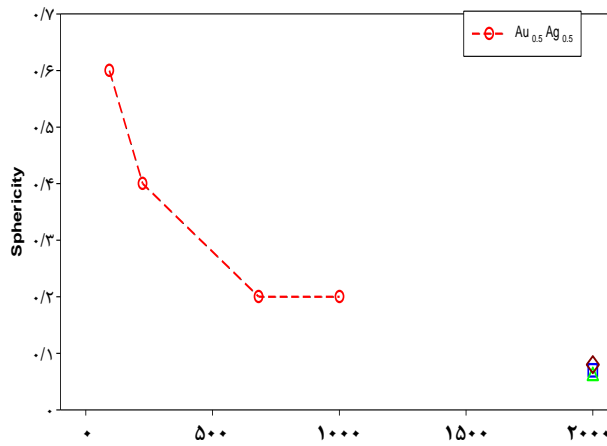
$$E_s = \frac{U_{Cluster}^{Au-M} - xU_{Bulk}^{Au} - yU_{Bulk}^M}{A} \quad (5)$$

در این معادله، U_{Bulk} و $U_{Cluster}$ ، به ترتیب انرژی پیکربندی نانوخوشه‌های طلا-نقره و انرژی پیکربندی توده‌ای (حجمی) فلزها می‌باشد. A سطح نانوخوشه‌ها است که با استفاده از نرم‌افزار OVITO محاسبه شده است [۵۳]. و همچنین x و y کسر مولی

$$Q_l = \sqrt{\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l |Q_{lm}|^2} \quad (11)$$

در میان پارامترهای گوناگون نظم پیوندی، Q_6 به تنهایی برای شناسایی ساختارهای گوناگون بلوری کامل است. لازم به ذکر است مقادیرهای Q_6 برای ساختارهای fcc و hcp و icosahedral و مایع‌ها به ترتیب ۰/۵۷۴، ۰/۴۸۴، ۰/۶۶ و ۰ می‌باشد. مقادیرهای Q_6 برای نانوخوشه‌های تشکیل شده در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی در جدول ۱ ارایه شده است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که برخی از ساختارهای شبه fcc و شبه hcp در نانوخوشه‌های تشکیل شده در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی وجود دارند.

جدول ۱ نشان می‌دهد که نانوخوشه‌های با ۹۳ و ۶۸۲ اتم در ۳ns بیش‌ترین مقدار Q_6 را دارند که نشانگر یک ساختار منظم (شبه fcc و شبه hcp) هستند. همچنین در جدول ۲ برای نانوخوشه‌های گوناگون درصد اتم‌های با ساختارهای fcc، hcp، bcc و ico (ساختارهای منظم) و اتم‌های دیگر (ساختارهای نامنظم) نشان داده شده است. بر اساس این جدول، درصد اتم‌های با ساختار fcc و hcp بیشتر از سایر ساختارهای منظم می‌باشد بنابراین بیشتر نانوخوشه‌های تشکیل شده، ساختار شبه fcc و شبه hcp دارند. اتم‌های سطحی نیز ساختار نامنظم را نشان می‌دهند. منطقی است که انتظار داشته باشیم نبود تقارن در اندازه نانوخوشه‌ها در آلیاژها، نقش اصلی را در ساختار نامنظم نانوخوشه‌ها بازی می‌کند. با این حال، ساختارهای همانندی (مانند hcp، fcc) در طی فرایند تراکم گاز بی اثر برای یک فلز خالص هم تشکیل شده‌اند [۴۱]. همچنین جدول (۲) نشان می‌دهد که پس از تشکیل نانوخوشه پایانی (تا ۶ns) اندازه نانوخوشه بیش‌تر ثابت می‌شود و تا ۲۰ns تغییر نمی‌کند. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده (جدول‌های ۱ و ۲)، درصد اتم‌های با ساختارهای منظم و درصد اتم‌های سطحی بیش‌تر از ۶ns تا ۲۰ns ثابت است. با این حال، جابه جایی کمی در اتم‌های نانوخوشه به دلیل آسایش و رسیدن به حالت پایدارتر دیده می‌شود. جدول ۱ همچنین نشان می‌دهد که ساختار هسته - پوسته^۴ در این فرایند تراکم گاز بی اثر تشکیل نشده است و نانوخوشه‌های تشکیل شده بیش‌تر ساختار مخلوط آلیاژی دارند. این نتیجه‌ها در توافق با شبیه‌سازی‌ها [۱۲، ۱۶، ۴۸، ۴۹] و آزمایش‌های تجربی پیشین [۵۹] مربوط به تشکیل نانوخوشه‌های فلزی در طی فرایند تراکم گاز بی اثر هستند.



شکل ۶ - میزان کروی بودن نانوخوشه‌های تشکیل شده در فاز گازی، در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی. (۳ns دایره قرمز، ۴ns مربع آبی، ۶ns مثلث سبز و ۲۰ns لوزی قهوه‌ای می‌باشد)

شبیه‌سازی، به دلیل انباشتگی و به هم پیوستگی نانوخوشه‌های کوچک‌تر برای تشکیل نانوخوشه‌های نامنظم و غیرکروی می‌باشد. شکل نامنظم و کرم مانند نانوالیازهای تشکیل شده در توافق با نتیجه‌های شبیه‌سازی [۲۳، ۳۷، ۴۸، ۴۹] و نتیجه‌های آزمایشگاهی پیشین [۳۷، ۵۶] تشکیل نانوخوشه‌های فلزی در فاز گازی می‌باشند.

پارامتر نظم پیوندی

به منظور بررسی بیش‌تر ساختار نانوخوشه‌های گوناگون تشکیل شده در فاز گازی، پارامتر نظم پیوندی^۱ محاسبه شده است. نظم پیوندی موضعی وابسته به یک پیوند r شامل مجموعه‌ای از عددهای زیر هستند:

$$Q_{lm}(r) = Y_{lm}(\theta(r), \phi(r)) \quad (9)$$

$\theta(r)$ و $\phi(r)$ به ترتیب زاویه‌های قطبی و صفحه‌ای^۲ پیوند نسبت به یک مرجع ثابت هستند و $Y_{lm}(\theta(r), \phi(r))$ هماهنگ‌های کروی^۳ معمولی هستند. می‌توان پارامتر نظم پیوندی کلی را با میانگین‌گیری از همه پیوندهای نانوخوشه، محاسبه کرد:


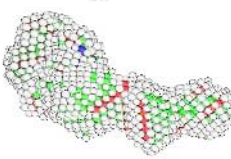
$$\overline{Q_{lm}} = \frac{1}{N_b} \sum_{bonds} Q_{lm}(r) \quad (10)$$

N_b تعداد پیوندهاست. برای این پارامترهای نظم پیوندی نسبت به چرخش مرجع تغییر نکنند، معادله‌های مرتبه دوم تعریف می‌شوند [۵۷، ۵۸]:

(۱) Bond order parameter
(۳) Spherical harmonics

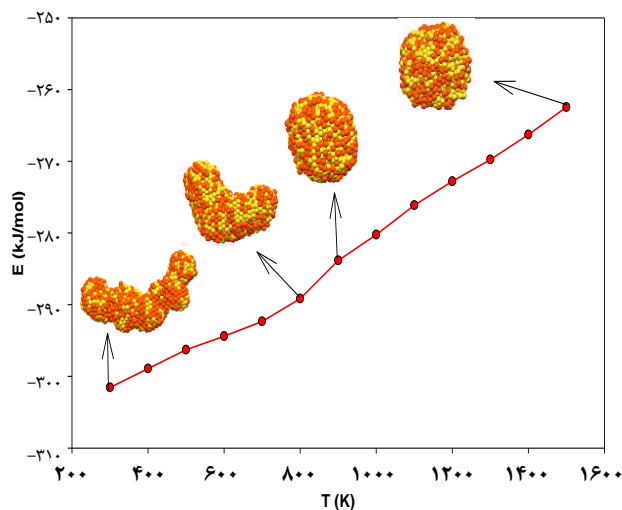
(۲) Azimuthal angles
(۴) Core-shell morphology

جدول ۲ - درصد اتم‌های با ساختار fcc، hcp، bcc و ico (اتم‌های منظم) و اتم‌های دیگر (با ساختار نامنظم) در نانوخوشه‌های تشکیل شده $Au_{0.5}Ag_{0.5}$ (fcc سبزی، hcp قرمز، bcc آبی، ico زرد و ساختارهای نامنظم خاکستری می‌باشند).

| زمان (ns) | نانوآلیاژهای طلا-نقره | تعداد کل اتم‌ها | % اتم‌های با ساختار fcc | % اتم‌های با ساختار hcp | % اتم‌های با ساختار bcc | % اتم‌های با ساختار ico | % اتم‌های با ساختار دیگر |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| ۳ |  | ۱۰۰۱ | ۱۴/۳ | ۳۶ | ۱/۴ | ۰/۳ | ۴۸/۱ |
| ۳ |  | ۶۸۲ | ۲۷/۶ | ۲۱/۴ | ۰/۳ | ۰ | ۵۰/۷ |
| ۳ |  | ۲۲۴ | ۲/۲ | ۳۴/۸ | ۳/۶ | ۰/۴ | ۵۸/۹ |
| ۳ |  | ۹۳ | ۷/۵ | ۲۲/۶ | ۰ | ۰ | ۶۹/۹ |
| ۴ |  | ۲۰۰۰ | ۱۹/۸ | ۲۷/۸ | ۲/۵ | ۰/۲ | ۴۹/۸ |
| ۶ |  | ۲۰۰۰ | ۲۸/۲ | ۲۵/۱ | ۱/۳ | ۰/۱ | ۴۵/۴ |
| ۲۰ |  | ۲۰۰۰ | ۲۹/۹ | ۲۴/۴ | ۰/۷ | ۰ | ۴۵ |

فرایند گرمایش

برای بررسی فرایند گرمایش نانوخوشه‌ها، آخرین نانوخوشه تشکیل شده طلا-نقره از دمای ۳۰۰ تا ۱۵۰۰ کلوین گرما داده شده است. پژوهش‌های گذشته که در مورد ذوب و تغییر ساختار نانوآلیاژهای طلا-نقره انجام شده است نیز مانند همین گستره دمایی را بررسی کرده‌اند [۶۱، ۶۰]. بازه ذوب انرژی کل نانوخوشه طلا-نقره در شکل ۷ نمایش داده شده است. بر اساس این شکل، یک جهش ناگهانی بین دمای ۹۰۰-۸۰۰ کلوین دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به ذوب نانوخوشه باشد. البته این بازه دمایی در توافق خوبی با مقادیر دمایی ذوب نانوخوشه‌های طلا-نقره در سایر مقاله‌ها می‌باشد (۹۰۰ کلوین) [۶۱]. جدول ۳، درصد اتم‌های با ساختار منظم و غیرمنظم در نانوخوشه‌های گوناگون طلا-نقره، در دماهای گوناگون را نشان می‌دهد.



شکل ۷ - تغییر ساختار نانوخوشه‌های طلا-نقره در فرایند گرمایش

(۱) Heating process

جدول ۳ - درصد اتم‌های با ساختار منظم و غیرمنظم در نانوخوشه‌های طلا-نقره، در دماهای گوناگون (fcc سبز، hcp قرمز، bcc آبی، ico زرد و ساختارهای نامنظم خاکستری می‌باشند).

| دما (k) | نانوآلیاژهای طلا-نقره و نقره-طلا | تعداد کل اتم‌ها | % اتم‌های با ساختار fcc | % اتم‌های با ساختار hcp | % اتم‌های با ساختار bcc | % اتم‌های با ساختار ico | % اتم‌های با ساختار دیگر |
|---------|----------------------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| ۳۰۰ | | ۲۰۰۰ | ۲۵/۱ | ۱۹/۱ | ۰/۲ | ۰/۱ | ۵۵/۵ |
| ۸۰۰ | | ۲۰۰۰ | ۳۲/۲ | ۱۶/۱ | ۴/۳ | ۰/۱ | ۴۷/۴ |
| ۹۰۰ | | ۲۰۰۰ | ۲/۴ | ۱۴/۷ | ۱۳/۲ | ۱/۳ | ۶۸/۵ |
| ۱۰۰۰ | | ۲۰۰۰ | ۱/۳ | ۱۳/۶ | ۸/۱۱ | ۰/۸ | ۷۲/۵ |
| ۱۱۰۰ | | ۲۰۰۰ | ۱/۱ | ۱۰/۸ | ۹/۳ | ۰/۸ | ۷۷/۹ |
| ۱۵۰۰ | | ۲۰۰۰ | ۰/۳ | ۶/۳ | ۵/۷ | ۰/۳ | ۸۷/۳ |

آمده است [۶۲]. جبار [۶۲] نشان داده است که وقتی کسر مولی طلا در نانوآلیاژ بیش‌تر می‌شود، کاهش انرژی سطحی نانوذره با دما بیش‌تر می‌شود. نانوآلیاژها می‌توانند با افزایش دما، کروی‌تر شوند که این به دلیل جابه‌جایی بیش‌تر اتم‌ها برای ایجاد ساختار با پیکربندی پایدارتر می‌باشد. تغییرهای مشابه در ساختار کرم مانند نانوخوشه‌ها و تبدیل آن‌ها به ساختار کروی با افزایش دما در شرایط آزمایشگاهی در کارهای تجربی پیشین نیز دیده شده است [۶۳].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تشکیل نانوخوشه‌های طلا-نقره در طول فرایند تراکم گاز بی‌اثر بررسی شده است. انرژی سطحی و پایداری

در بازه دمای ۸۰۰-۹۰۰ کلین درصد اتم‌های با ساختار منظم کاهش می‌یابد در حالی که اتم‌های با ساختار نامنظم افزایش می‌یابد که این خود نشان‌دهنده فرایند ذوب نانوخوشه است.

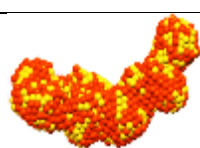

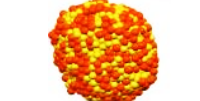
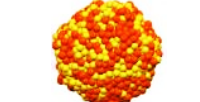
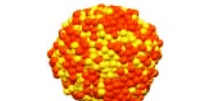
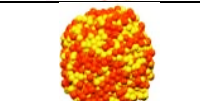
جدول ۴ درصد اتم‌های سطحی Au و Ag روی نانوخوشه‌های طلا-نقره در دماهای گوناگون را نشان می‌دهد. این جدول نشان می‌دهد در دماهای پایین‌تر، تعداد اتم‌های Ag روی سطح نانوخوشه بیش‌تر از اتم‌های Au می‌باشد که به دلیل کم‌تر بودن انرژی سطحی اتم‌های Ag نسبت به Au می‌باشد. همچنین دیده می‌شود که تعداد اتم‌های سطحی Au با دما افزایش می‌یابد که دلیل این پدیده را می‌توان به کاهش بیش‌تر انرژی سطحی اتم‌های طلا نسبت به اتم‌های نقره با افزایش دما دانست. مانند چنین نتیجه‌هایی در شبیه‌سازی‌های نانوذره‌های طلا-مس به دست

نانوخوشه‌ها، در زمان‌های گوناگون شبیه‌سازی مورد مطالعه قرار گرفته است. تجزیه و تحلیل مفصل نانوخواشه‌ها نشان می‌دهد که اتم‌های Ag روی سطح نانوخواشه‌ها قرار می‌گیرند در حالی که اتم‌های Au تمایل دارند در هسته نانوخواشه‌ها قرار بگیرند که این به دلیل کم‌تر بودن انرژی سطحی Ag نسبت به Au می‌باشد. همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهند که با افزایش پایداری نانوخواشه‌ها، انرژی سطحی کاهش می‌یابد.

تحلیل نتیجه‌های ساختاری نشان می‌دهند که برخی از ساختارهای منظم، مانند شبه fcc و شبه hcp می‌تواند در بین نانوخواشه‌های طلا-نقره، در مرحله‌های اولیه فرایند تراکم، تولید شود (اغلب ۳ns) در حالی که اتم‌های سطحی ساختار نامنظم را نشان می‌دهند. فرایند گرمایش نانوخواشه‌ها نشان می‌دهد که درصد اتم‌های سطحی طلا با افزایش دما افزایش می‌یابد. همچنین دیده شد که با افزایش دما، نانوخواشه‌ها کروی‌تر می‌شوند که این به علت جابه‌جایی بیش‌تر اتم‌ها برای رسیدن به ساختار پایدارتر می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۱۱/۰۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۱۵

جدول ۴ - درصد اتم‌های سطحی طلا و نقره برای نانوخواشه‌های طلا-نقره در دماهای گوناگون (Au، زرد و Ag قهوه‌ای است).

| دما (k) | نانوآلیاژهای طلا:نقره=۱:۰.۵ | تعداد کل اتم‌ها | % اتم‌های سطحی طلا | % اتم‌های سطحی نقره |
|---------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|--------------------|---------------------|
| ۳۰۰ |  | ۲۰۰۰ | ۳۶/۴۳ | ۶۳/۵۷ |
| ۸۰۰ |  | ۲۰۰۰ | ۴۰/۶۷ | ۵۹/۳۳ |
| ۹۰۰ |  | ۲۰۰۰ | ۴۷/۱۵ | ۵۲/۸۴ |
| ۱۰۰۰ |  | ۲۰۰۰ | ۴۴/۲۵ | ۵۵/۷۵ |
| ۱۱۰۰ |  | ۲۰۰۰ | ۴۶/۰۹ | ۵۳/۹۱ |
| ۱۵۰۰ |  | ۲۰۰۰ | ۴۵/۵۹ | ۵۴/۴۱ |

مراجع

- [1] Goudeli E., Pratsinis S.E., *Crystallinity Dynamics of Gold Nanoparticles during Sintering or Coalescence*, *AIChE J*, **62**: 589–598 (2016).
- [۲] اسلامی مقدم م.، منصوری ترشیزی ح.، سعیدی فر م.، بررسی برهمکنش کمپلکس‌های ضدتومور پالادیوم و پلاتین دارای اتیل دی تیوکربامات با سرم آلبومین انسانی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴): ۳۷: ۱۵۵ تا ۱۶۶ (۱۳۹۷).
- [3] Garcia S., Anderson R.M., Celio H., Dahal N., Dolocan A., Zhou J., Humphrey S.M., *Microwave Synthesis of Au–Rh Core–Shell Nanoparticles and Implications of the Shell Thickness in Hydrogenation Catalysis*, *Chem. Commun*, **49**: 4241-4243 (2016).
- [۴] قنبر لو ح.، روشن ضمیر س.، پرنیان م.ج.، مقایسه فعالیت کاتالیست‌های دو فلزی Fe-Co/MWCNT-Co/NG برای واکنش احیای اکسیژن در کاتد پیل‌های سوختی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۲): ۳۶: ۱۵۱ تا ۱۶۲ (۱۳۹۶).
- [۵] افضل‌د.، فتحی راد ف.، بررسی عملکرد نانوکاتالیست‌های دوفلزی برای بهبود فرایند اکسایش اتیلن گلیکول و گلیسرول در پیل سوختی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳): ۳۹: ۹۳ تا ۱۰۹ (۱۳۹۹).

- [۶] خردمندی نیا ش.، خندان ن.، ایکانی م.ح.، سنتز کاتالیست‌های دوفلزی قلع-کبالت و بررسی مقاومت آن‌ها در برابر آلودگی مونوکسید کربن، به منظور استفاده در لایه آندی پیل سوختی PEM، نشریه شیمی و مهندسی شیمی/ایران **۳۷(۱):** ۹۱ تا ۱۰۳ (۱۳۹۷).
- [7] Kim D.-J., Kim K.-S., *Analysis on Nanoparticle Growth by Coagulation in Silane Plasma Reactor*, *AIChE J*, **48**: 2499–2509 (2002).
- [8] Zhu C., Yu Q., Dave R.N., Pfeffer R., *Gas Fluidization Characteristics of Nanoparticle Agglomerates*, *AIChE J*, **51**: 426–439 (2005).
- [9] Jang H., Ryoo S.R., Kostarelos K., Han S.W., Min D.H., *The Effective Nuclear Delivery of Doxorubicin from Dextran-Coated Gold Nanoparticles larger Than Nuclear Pores*, *Biomaterials*, **34**: 3503-3510 (2013).
- [10] Kang S.W., Lee Y.W., Park Y., Choi B., Hong J.W., Park K., Han S.W., *One-Pot Synthesis of Trimetallic Au@PdPt Core-Shell Nanoparticles with High Catalytic Performance*, *ACS Nano*, **7**: 7945–7955 (2013).
- [11] Kiran V., Ravikumar T., Kalyanasundaram N.T., Krishnamurty S., Shukla A.K; Sampatha S., *Electro-Oxidation of Borohydride on Rhodium, Iridium, and Rhodium–Iridium Bimetallic Nanoparticles with Implications to Direct Borohydride Fuel Cells*, *J. Electrochem. Soc*, **157**: 1201-1208 (2010).
- [12] Akbarzadeh H., Abbaspour M., Mehrjouei E., Masoumi A., *Structural Evolution of Pt/Pd Nanoparticles in Condensation Process*, *J. Mol. Liq*, **248**: 822-829 (2017).
- [13] Yen C.W., Lin M.L., Wang A., Chen S.A., Chen J.M., Mou C.Y., *CO Oxidation Catalyzed by Au– Ag Bimetallic Nanoparticles Supported in Mesoporous Silica*, *J. Phys. Chem. C*, **113**: 17831 (2009).
- [14] Tokonami, S., Morita, N., Takasaki, K., Toshima N., *Novel Synthesis, Structure, and Oxidation Catalysis of Ag/Au Bimetallic Nanoparticles*, *J. Phys. Chem. C*, **114**: 10336 (2010).
- [15] Granqvist C. G., Buhrman R. A., *Ultrafine Metal Particles*. *J. Appl. Phys*, **70**: 2200 (1976).
- [16] Akbarzadeh H., Abbaspour M., Masoumi A., Mehrjouei E., *Dynamical Investigation of Formation of NiPt Nanoclusters in Gas Phase*, *J. Mol. Liq*, **240**: 221-224 (2017).
- [17] Haberland H., Moseler M., Qiang Y., Rattunde O., Reiners T., Thurner Y., *Energetic Cluster Impact ECI: A New Method for Thin-Film Formation*, *Surf. Rev. Lett*, **3**: 887(1996).
- [18] Kesälä E., Kuronen A., Nordlund K., *Molecular Dynamics Simulation of Pressure Dependence of Cluster Growth in Inert Gas Condensation*, *Phys. Rev. B*, **75**: 174121(2007).
- [19] Seipenbusch M., Toneva P., Peukert W., Weber A.P., *Impact Fragmentation of Metal Nanoparticle Agglomerates*, *Part. Part. Syst. Charact*, **24**: 193–200 (2007).
- [20] Starsich F.H.L., Hirt A.M., Stark W.J., Grass R.N., *Gas-Phase Synthesis of Magnetic Metal/Polymer Nanocomposites*, *Nanotechnology*, **25**: 505602 (2014).
- [21] Zhao J., Singh V., Grammatikopoulos P., Cassidy C., Aranishi K., Sowwan M., Nordlund K., Djurabekova F., *Crystallization of Silicon Nanoclusters with Inert Gas Temperature Control*, *Phys. Rev. B*, **91**: 035419(2015).

- [22] Wells D.M., Rossi G., Ferrando R., Palmer R.E., [Metastability of the Atomic Structures of Size-Selected Gold Nanoparticles](#), *Nanoscale*, **7**: 6498-6503(2015).
- [23] Chepkasov I.V., Gafner Y.Y., Gafner S.L., [Changing of the Shape and Structure of Cu Nanoclusters Generated from a Gas Phase: MD Simulations](#), *J. Aerosol Sci*, **91**: 33–42 (2016).
- [24] Huang J., Liu C., Sun D., Hong Y., Du M., Odoom-Wubah T., Fang W., Li Q., [Biosynthesized Gold Nanoparticles Supported over TS-1 Toward Efficient Catalyst for Epoxidation of Styrene](#), *Chem. Eng. J*, **235**: 215-223 (2014).
- [25] Burnett D.J., Garcia A.R., *J. Nanotechnol. Online*, **388**: 88 (2010).
- [26] Ip S.W., Toguri J.M. [The Equivalency of Surface Tension, Surface Energy and Surface Free Energy](#), *J. Mater. Sci*, **29**: 688 (1994).
- [27] Kendall K., Alford N.M., Birchall J.D., [A New Method for Measuring the Surface Energy of Solids](#), *Nature*, **325**: 794–796 (1987).
- [28] Akbarzadeh H., Taherkhani F., [Cluster Size Dependence of Surface Energy of Ni Nanoclusters: A Molecular Dynamics Study](#), *Chem. Phys. Lett*, **558**: 57–61 (2013).
- [29] Akbarzadeh H., Abroshan H., Taherkhani F., Parsafar G.A., [Calculation of Thermodynamic Properties of Ni Nanoclusters via Selected Equations of State based on Molecular Dynamics Simulations](#). *Solid State Communications*, **151**: 965-970 (2011).
- [30] Granqvist C.G., Buhrman R.A., [Ultrafine Metal Particles](#), *Journal of Applied Physics*, **47**: 2200-2219 (1976).
- [31] Suryanarayana C., Prabhu B., Koch C.C., "Nanostructure Materials", 47-90, William Andrew Inc, (2007).
- [32] Westergren J., Grönbeck H., Kim S.G., Tománek D., [Noble Gas Temperature Control of Metal Clusters: A Molecular Dynamics Study](#), *The Journal of Chemical Physics*, **107**: 3071-3079 (1997).
- [33] Qi Y., Çağın, T., Kimura Y., Goddard III W.A., [Viscosities of Liquid Metal Alloys from Nonequilibrium Molecular Dynamics](#), *J. Comput. Aided Mater. Des*, **8**: 233–243 (2001).
- [34] Todorov I.T., Smith W., Trachenko K., Dove M.T., [DL_POLY_3: New Dimensions in Molecular Dynamics Simulations via Massive Parallelism](#), *J. Mater. Chem.*, **16**: 1611 (2006).
- [35] Zhao J., Singh V., Grammatikopoulos P., Cassidy C., Aranishi K., Sowwan M., Nordlund K., Djurabekova F., [Crystallization of Silicon Nanoclusters with Inert Gas Temperature Control](#), *Phys. Rev. B.*, **91**: 035419 (2015).
- [36] Akbarzadeh H., Shamkhali A.N., Mehrjouei E., [Ag–Au Bimetallic Nanoclusters Formed from a Homogeneous Gas Phase: A New Thermodynamic Expression Confirmed by Molecular Dynamics Simulation](#), *Phys. Chem. Chem. Phys*, **19**: 3763-3769 (2017).
- [37] Meyer R., Gafner J.J., Gafner, S.L., Stappert S., Rellinghaus B., Entel P., [Computer Simulations of the Condensation of Nanoparticles from the Gas Phase](#), *Phase Trans.*, **78**: 35-46 (2005).
- [38] Krasnochtchekov P., Averbach R.S., Krasnochtchekov P., Averbach R.S., [Molecular Dynamics Simulations of Cluster Nucleation During Inert Gas Condensation](#), *J. Chem. Phys.*, **122**: 044319 (2005).

- [39] Harjunmaa A., Nordlund K., [Molecular Dynamics Simulations of Si/Ge Cluster Condensation](#), *Comput. Mater. Sci.*, **47**: 456–459 (2009).
- [40] Abbaspour M., Akbarzadeh H., Salemi S., Lotfi, S., [Investigation of Possible Formation of Au@ M \(M= Cu, Ir, Pt, and Rh\) Core–Shell Nanoclusters in a Condensation–Coalescence Process Using Molecular Dynamics Simulations](#), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **57**: 14837-14845 (2018).
- [41] Abbaspour M., Akbarzadeh H., Lotfi S., [Icosahedral Ir, Rh, Pt, and Cu Nanoclusters into Gold Vapor Environment: Thermodynamic and Structural Analysis of the Formed Core@Shell Nanoclusters Using MD Simulations](#), *Journal of Alloys and Compounds*, **764**: 323-332 (2018).
- [42] Cagin Y. K. T., Qi Y., Ikeda H., Johnson W. L., Goddard III W. A., [Calculation of Mechanical, Thermodynamic and Transport Properties of Metallic Glass Formers](#), *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **554**: 43–44 (1999).
- [43] Avoodi J., Mehri L. [Molecular Dynamics Simulation of Solidification of Ag-x% Au Nanoalloy](#), *Defect and Diffusion Forum*, **312**: 143-148 (2011).
- [44] Haberland H., Moseler M., Qiang Y., Rattunde O., Reiners T., Thurner Y., [Energetic Cluster Impact ECI: A New Method for Thin-Film Formation](#), *Surf. Rev. Lett.*, **3**: 887 (1996).
- [45] Neek-Amal M., Asgari R., Rahimi Tabar M.R., [The Formation of Atomic Nanoclusters on Graphene Sheets](#), *Nanotechnology*, **20**: 135602–135608 (2009).
- [46] Malek M., Sahimi M., [Molecular Dynamics Simulations of Adsorption and Diffusion of Gases in Silicon-Carbide Nanotubes](#), *J. Chem. Phys.*, **132**: 014310 (2010).
- [47] Lehtinen K.E., Windeler R.S., and Friedlander S.K., [A Note on the Growth of Primary Particles in Agglomerate Structures by Coalescence](#), *Journal of Colloid and Interface Science*, **182**: 606-608 (1996).
- [48] Abbaspour M., Akbarzadeh H., Valizadeh Z., [Au–Ir Nanoalloy Nucleation During the Gas-Phase Condensation: A Comprehensive MD Study Including Different Effects](#), *Inorganic Chemistry Frontiers*, **5**: 1445-1457 (2018).
- [49] Abbaspour M., Valizadeh Z., Jorabchi M.N., [Nucleation, Coalescence, Thermal Evolution, and Statistical Probability of Formation of Au/Ir/Pd Nanoalloys in Gas-Phase Condensation Process](#), *Journal of Molecular Liquids*, **274**: 434-446 (2019).
- [50] Rossi G., Rapallo A., Mottet C., Fortunelli A., Baletto F., Ferrando, R., [Magic Polyicosahedral Core-Shell Clusters](#), *Phys. Rev. Lett.*, **93**: 105503 (2004).
- [51] Li M., Cheng D., [Molecular Dynamics Simulation of the Melting Behavior of Crown-Jewel Structured Au–Pd Nanoalloys](#), *J. Phys. Chem. C*, **117**: 18746–18751 (2013).
- [52] Kittel C., "Introduction to Solid State Physics", 8th ed., Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc, (2005).
- [53] Stukowski, "Visualization and Analysis of Atomistic Simulation Data with OVITO—the Open Visualization Tool", *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **18(1)**: 015012 (2010).
- [54] Vitos L., Ruban A.V., Skriver H.L., Kollar, J. [The Surface Energy of Metals](#), *Surf. Sci.*, **411**: 186–202 (1998).

- [55] Harjunmaa A., Nordlund K., [Molecular Dynamics Simulations of Si/Ge Cluster Condensation](#), *Comput. Mater. Sci.*, **47**: 456–459 (2009).
- [56] Pearmain D., Park S.J., Abdela A., Palmer R.E., Li Z.Y., [The Size-Dependent Morphology of Pd Nanoclusters Formed by Gas Condensation](#), *Nanoscale*, **7**: 19647-19652 (2015).
- [57] Steinhardt P.J., Nelson D.R., Ronchetti M., [Bond-Orientational order in Liquids and Glasses](#), *Phys. Rev. B*, **28**: 784-805 (1983).
- [58] Sankaranarayanan S.K., Bhethanabotla V.R., Joseph B., [Molecular Dynamics Simulation Study of the Melting of Pd-Pt Nanoclusters](#), *Phys. Rev. B*, **71**: 195415 (2005).
- [59] Martínez-Carreón M., Solís-Pomar F., Fundora-Cruz A., Gutiérrez C., Hernández-Pinero J., Mejía-Rosales S., Pérez-Tijerina E., [Synthesis and Structural Analysis of Gold-Palladium Alloy Nanoparticles using Co-Sputtering of Independent Sources](#), *Materials Research Express*, **6(4)**: 046515 (2018).
- [60] Qi W.H., Lee S.T., [Phase Stability, Melting, and alloy Formation of Au–Ag Bimetallic Nanoparticles](#), *The Journal of Physical Chemistry C*, **114**: 9580-9587 (2010).
- [61] Borysiuk V., Lyashenko I., “[Atomistic Simulation of the Melting Behavior of the Au-Ag Nanoparticles with Core-Shell Structure](#)”, *IEEE 35th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO) IEEE*, Kyiv, Ukraine, 155-157 (2015).
- [62] Jabbareh, M.A., [Size, Shape and Temperature Dependent Surface Energy of Binary Alloy Nanoparticles](#), *Applied Surface Science*, **426**: 1094-1099 (2017).
- [63] Magnusson M.H., Deppert K., Malm J.O., Bovin J.O., Samuelson L., [Gold Nanoparticles: Production, Reshaping, and Thermal Charging](#), *Journal of Nanoparticle Research*, **1**: 243-251 (1999).