

УДК 532.6:546.22

ИЗУЧЕНИЕ МОНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ И БИНАРНЫХ ГЦК – КЛАСТЕРОВ С ОСЯМИ СИММЕТРИИ ПЯТОГО ПОРЯДКА

В.С. Мясниченко, М.Д. Старостенков

Алтайский государственный технический университет

656038, Барнаул, Ленина пр, 46

virtson@gmail.com

Аннотация: Формирование атомистических структур *Си*, *Аи*, *Аг* и *Си – Аи* кластеров исследовано в МД эксперименте. Проведено моделирование процесса кристаллизации кластеров с числом атомов *N* от 300 до 1092. Структура кластера определялась с помощью метода анализа общих соседей. Получен биметаллический *Си – Аи* кластер декаэдрической формы с семью завершёнными икосаэдрическими ядрами. Предложены принципы конструирования биметаллических кластеров с несколькими икосаэдрическими ядрами.

Ключевые слова: *нанокластер, ось, икосаэдр, симметрия, фрактал.*

Введение

Исследование особенностей строения и свойств металлических нанокластеров представляет большой интерес как для фундаментальной науки о веществе, так и для прикладных задач, таких как микроэлектроника и катализ. Результаты многочисленных экспериментов свидетельствуют о том, что наноразмерные металлические частицы одного размера могут иметь различную структуру [1-3].

Регулярные некристаллические структуры с осями симметрии пятого порядка, такие как икосаэдр и декаэдр, как известно, встречаются в различных металлах на базе гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки. Эти структуры состоят из деформированных тетраэдрических блоков, где соседних тетраэдрических грани совмещаются в плоскости двойникования [4]. Суммарная величина энергии двойникования на внутренних тетраэдрических гранях и энергии деформации тетраэдров компенсируется в результате энергетически выгодной плотной упаковки внешних граней.

Структура кластера представляет не только фундаментальный интерес сама по себе, но и является ключевым фактором, определяющим многие из его свойств. Тонкий баланс между поверхностью и внутренней энергией часто зависит от структуры, при фиксированном размере кластера. Соответствующая объемному материалу кристаллическая структура предпочтительнее, когда размер кластера увеличивается, но при уменьшении размера кластеры могут иметь некристаллическую структуру различной симметрии.

Один из способов изучения этой сложной зависимости заключается в использовании молекулярной динамики для моделирования кластеров.

Поведение комбинация атомов описывается в рамках классической механики, на основе системы обыкновенных дифференциальных уравнений движения Ньютона. Метод позволяет учитывать различные преобразования системы, и кинетическую составляющую её энергии.

Настоящая работа содержит результаты молекулярно-динамического исследования формирования некристаллических атомистических структур в монометаллических *Cu, Au, Ag* и биметаллических *Cu – Au* кластерах. Кластеры золота перспективны для применения в наноэлектронике и микросистемной технике, имеют повышенную стойкость к окислению, а также необычные каталитические свойства. Наноразмерные кластеры серебра используются в качестве флуоресцентных маркеров для исследования биологических объектов. Кластеры меди, кроме прочего, являются компонентом современных смазочных материалов с повышенными триботехническими свойствами.

Метод исследования.

В рамках метода молекулярной динамики исследованы изолированные монометаллические кластеры различного размера (с числом атомов $N = 300, 512, 616, 1024, 1092$), биметаллические *Cu – Au* кластеры с $N \geq 616$.

Взаимодействие между атомами модельного кластера описывалось многочастичным потенциалом Гупта [5] с параметрами, опубликованными в работе Клери и Розато [6]. Данный потенциал неоднократно применялся для исследования свойств нанокластеров ГЦК металлов, например в [7-9].

Начальная конфигурация кластера задавалась как блок ГЦК кристалла. Затем производился нагрев модельной системы до температуры 1000К для меди, серебра и 900 К для золота. Это вызвало переход нанокластера из твердого состояния в расплавленное. Точка перехода определялась по радиальной функции распределения атомов и внешнему виду визуализированного кластера. На следующем этапе, система охлаждалась с шагом $\Delta T = 1,5$ К/пс. Продолжительность этого этапа эксперимента 600–667 пс. Проводилось по четыре и более эксперимента для кластера каждого размера и состава.

Получаемые конфигурации кластеров (3D-координаты атомов) с минимальной по изомеру конфигурационной энергией были автоматически сохранены в базе данных. Это позволило объединить результаты с нескольких компьютеров и визуально анализировать структуры во время и после эксперимента.

Результаты и обсуждение

При охлаждении в рамках модели кластер золота Au_{300} образовывал несколько структурных конфигураций. В одной из них шесть цепочек атомов с пятичастичной симметрией сходятся ближе к центру кластера, образуя икосаэдрическое ядро из 13 атомов. В некоторых экспериментах были обнаружены одна либо две дополнительных цепочки атомов с пятичастичной симметрией по первой координационной сфере, попарно соединяющие концы основных цепочек. Конфигурационная энергия такого кластера $E = 1086,5$ эВ. Наибольшим значением конфигурационной энергии $E = 1087,3$ эВ и термодинамической устойчивостью обладает декаэдрическая форма кластера Au_{300} . Менее устойчивая структура кластера это двойникованная икосаэдрическая форма с двумя сформированными икосаэдрическими ядрами обладает энергией $E = 1082$ эВ. Для сравнения, расчетное значение энергии для монокристаллической ГЦК формы данного кластера равно 1086 эВ.

Для кластера Au_{512} наибольшим значением конфигурационной энергии $E = 1873,4$ эВ обладает также декаэдрическая форма, с цепочкой пятичастичной симметрии из 9 атомов. Конфигурационная энергия для ГЦК-ГПУ формы менее 1870 эВ.

В кластерах золота размером более $N = 600$ атомов образование осей симметрии пятого порядка не приводило к формированию икосаэдрической формы наночастицы в целом. Наблюдалось наличие 6 и более цепочек атомов с пятичастичной симметрией, попарно пересекающихся и не сходящихся при этом в одном икосаэдрическом ядре. В кластере Au_{1024} образовались только две пятичастичные полуоси и отдельные атомы на поверхности, часть атомов объема не принадлежит ни к одной из плотноупакованных фаз.

Медные и серебряные кластеры имеют отличающиеся от золотых кластеров энергетические и структурные свойства. Кластер меди ГЦК-формы не столь устойчив, как кластер золота. Ядра икосаэдрической симметрии образуются в них чаще, при этом формирование ядер происходит как в объеме, так и ближе к поверхности кластера.

В модельных кластерах меди рассмотренных размеров цепочки атомов с пятичастичной симметрией сходятся ближе к центру кластера, образуя икосаэдрическое ядро из 13 атомов. Также, в месте выхода одной из Ih осей на поверхность, может находиться незавершенное икосаэдрическое ядро. При этом икосаэдрическая структура кластера определенного размера N не обязательно обладает наибольшей конфигурация энергией среди всех возможных структур. Для некоторых

размеров более энергетически выгодной является ГЦК форма, в которой имеется плоскость двойникования, проходящая через центр кластера.

Для кластера Cu_{512} существуют икосаэдрическая, декаэдрическая и двойникованная икосаэдрическая формы. Третья часть атомов кластера икосаэдрической формы принадлежит аморфной фазе. Наличие неупорядоченной области объясняется большой скоростью охлаждения.

Модельные кластеры серебра после охлаждения имели декаэдрическую форму, с тремя–пятью осями симметрии пятого порядка. Одна цепочка атомов, образующих декаэдрическую ось, была наиболее длинной и проходила через центр кластера. Остальные цепочки атомов проходили ближе к поверхности, по краю ГПУ полуплоскостей.

Для $N = 512$ в некоторых экспериментах были образованы структуры кластера с несколькими икосаэдрическими ядрами, расположенными ближе к поверхности и не согласованными по ориентации атомных цепочек и плоскостей между собой.

Для биметаллического кластера $Cu_{493}Au_{123}$ с содержанием меди 80% получена структура общей декаэдрической формы. Структура содержит 7 завершенных икосаэдрических ядер, из которых 5 расположены на поверхности кластера и образованы атомами обоих сортов, 2 ядра расположены ближе к центру кластера и образованы атомами меди. Моделирование кластеров других составов показало, что уменьшение доли атомов меди приводит к уменьшению количества икосаэдрических ядер и снижению общей симметрии структуры.

Сформулируем «алгоритм конструирования» биметаллических кластеров с несколькими икосаэдрическими ядрами:

Шаг 1. Возьмем кластер Cu_{147} икосаэдрической формы за базис.

Шаг 2. Удалим все атомы с первым координационным числом $Z_1 \leq 8$. При этом образуется звездчатый кластер из 75 атомов.

Шаг 3. Добавим оболочку из атомов меди (рис. 1 а). При этом учитывается локальная симметрия в расположении атомов на первой координационной сферы, соответствующая плотноупакованному заполнению пространства.

Шаг 4. Произведем отжиг при $T \sim 80\text{ K}$ с последующим охлаждением. Площадь поверхности кластера (рис. 1 б) уменьшилась при релаксации.

Шаг 5. Добавим на поверхность 60 атомов золота, считая их соседями для атомов меди с $Z_1 = 10$.

Шаг 6. Добавим вершинные 12 атомов Au , считаются их соседями для атомов с $Z_1 = 11$.

Шаг 7. Произведем релаксацию кластера при низкой температуре. Образованная после 6 шага симметрия структуры сохраняется (рис. 2).

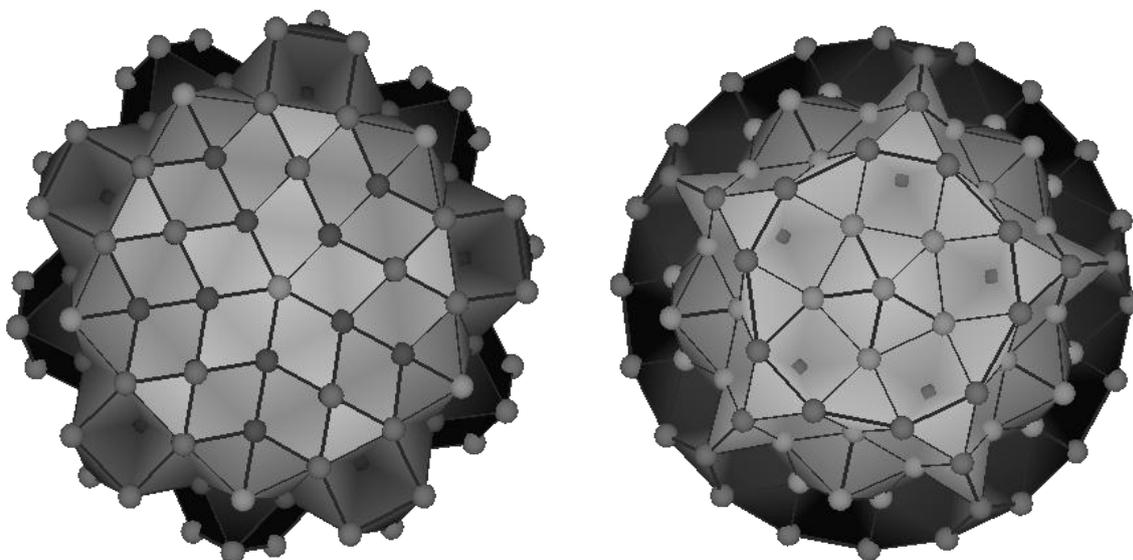


Рис. 1. Поверхность звездчатого Cu_{207} кластера до (левый рисунок) и после (правый рисунок) релаксации

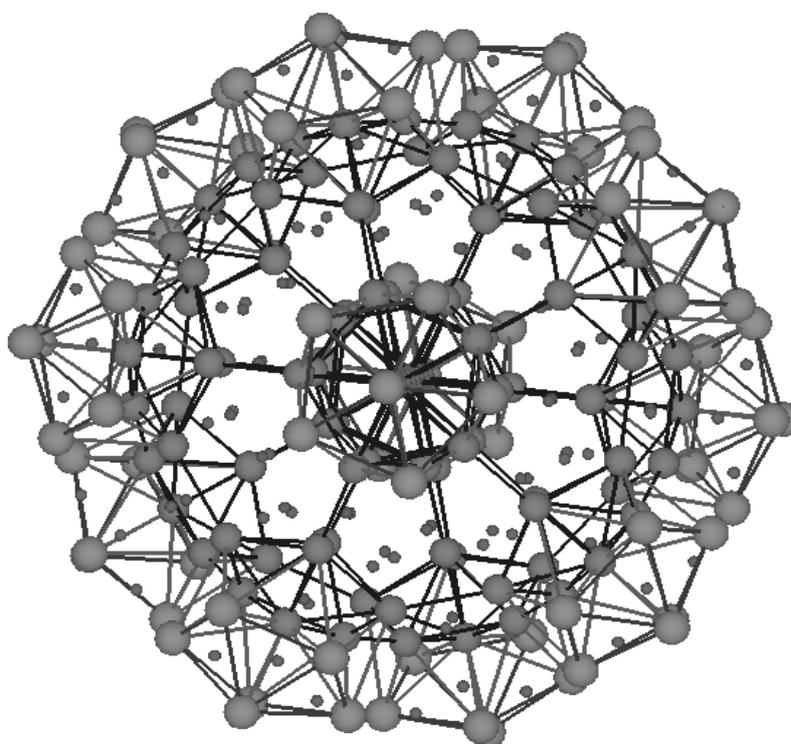


Рис. 2. In ядра в $Cu_{207}Au_{60}$ кластере. Показаны атомы с пятичастичной симметрией в расположении ближайших соседей и связи между атомами

Полученный кластер (рис. 3) проявляет термодинамическую стабильность вплоть до $T = 300\text{K}$.

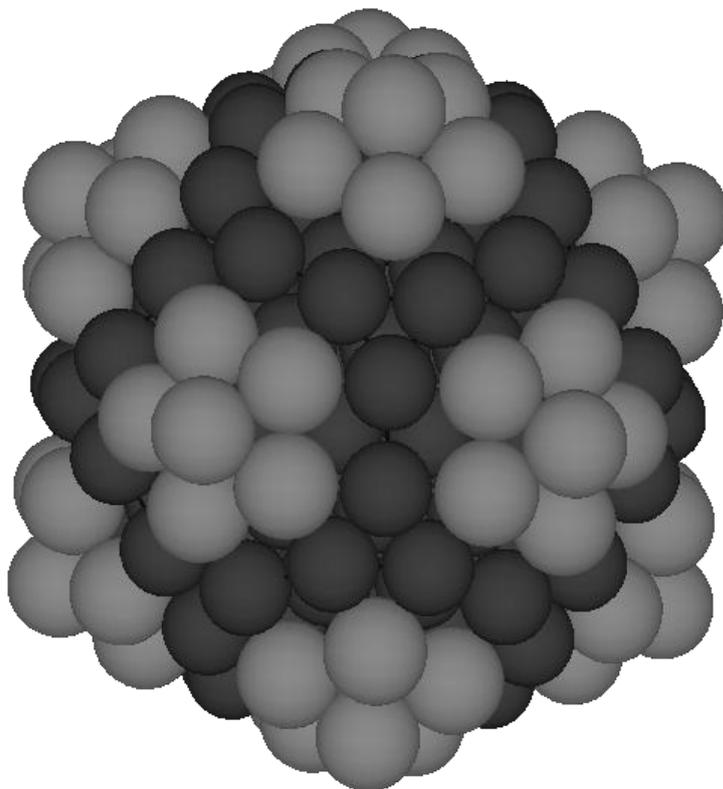


Рис. 3. Общий вид биметаллического $\text{Cu}_{207}\text{Au}_{60}$ кластера. Темные шары — атомы меди, светлые - золота

Заключение

Таким образом, показаны особенности формирования осей и ядер симметрии пятого порядка в нанокластерах на основе ГЦК-металлов. Исследованы структуры икосаэдрической симметрии, образующиеся в кластерах золота, серебра и меди при охлаждении из расплава. Дополнительно сформулированы принципы построения биметаллических кластеров с икосаэдрической симметрией и повышенной фрактальной размерностью.

Библиографический список:

1. **Doye, J.P.** Entropic effects on the size evolution of cluster structure / J.P. Doye, F. Calvo // *Physical Review Letters*. – 2001. – V. 86. – I. 16 – P. 3570-3573.
2. **Lim, H.S.** Stability of face-centered cubic and icosahedral lead clusters / H.S. Lim, C.K. Ong, F. Ercolessi // *Surface Science*. – 1992. – V. 269-270. – P. 1109-1115.
3. **Hendy, S.C.** Surface-reconstructed icosahedral structures for lead clusters / S.C. Hendy, J.P.K. Doye // *Physical Review B*. – 2002. – V. 66. – I. 23. – P. 235402-1-235402-8.

4. **Вол, А.Е.** Структура и свойства металлических систем: в 4 т. / А.Е. Вол, И.К. Каган. – М.: Наука, 1976. Т. 3. – 816 с.
5. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface // *Physical Review B*. – 1981. – V.23. – № 12. – P.6265-6270.
6. **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.
7. **Xueguang, Sh.** Structural Optimization of Silver Clusters up to 80 Atoms with Gupta and Sutton-Chen Potentials / Shao Xueguang, Liu Xiaomeng, and Cai Wensheng // *Journal of Chemical Theory and Computation*. – 2005. – V. 1. – № 4. – P. 762-768.
8. **Гафнер, С.Л.** Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // *ЖЭТФ*. – 2009. – Т. 135. – № 5. – С. 899-916.
9. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов // *Физика металлов и металловедение*. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22.