

УДК 537.9

АТОМНАЯ СТРУКТУРА КЛАСТЕРОВ ЦИРКОНИЯ Zr_N ($N = 4 \div 15$): МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Н.А. Панькин

ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет имени Н.П.Огарева»
430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68
panjkinna@yandex.ru

Аннотация: Исследованы различные изомеры свободных кластеров циркония Zr_N ($N = 4 \div 15$). Результаты получены методом молекулярной динамики с использованием многочастичного потенциала взаимодействия Cleri и Rosato. Рассчитаны: средняя длина и энергия связи, координационное число, а также частоты появления различных изомеров.

Ключевые слова: кластеры циркония, классическая молекулярная динамика, многочастичный потенциал, атомная структура.

1. Введение и постановки цели

Цирконий, как и титан, широко применяется при ионно-плазменной модификации поверхности твердых тел – создание на ней пленок и покрытий, очистка, её распыление и т.д. [1, 2]. В данных технологиях используются или могут образовываться кластерные образования, которые по своим свойствам отличаются как от отдельных атомов, так и массивного твердого тела. Они могут образовываться в результате распыления соответствующих материалов и агломерационных процессов, протекающих в газовой фазе [3-5]. Изучение структуры, свойств, а также процессов с участием кластеров является актуальной задачей современной физики и химии. В настоящее время нет экспериментальных методов исследования (из-за ограничений научного оборудования по пространственному и временному разрешениям), которые непосредственно бы измеряли характеристики кластеров – определяется лишь некоторая величина, зависящая от структуры [4-7]. В данном случае широко применяется математическое моделирование в рамках различных подходов вычислительных физики и химии. Наилучшее согласие с экспериментом получается при квантовомеханических расчетах, но они нередко дают противоречивые данные при значительных затратах ресурсов вычислительной техники [8, 9]. К меньшим аппаратным затратам приводит использование методов классической молекулярной динамики [10].

Цель настоящей работы – расчет атомной структуры и вероятности появления различных изомеров свободных кластеров циркония Zr_N с числом атомов (N) в них от 4 до 15. Их изучению найдено небольшое количество работ [7, 11, 12]. Они посвящены, в основном, рассмотрению

низкоэнергетических структур. Анализ литературы также не выявил публикаций, посвященных расчету вероятности (частоты) появления различных изомеров кластеров Zr_N . Подобные исследования проведены лишь для кластеров некоторых химических элементов (титана, платины, алюминия, бериллия [8, 13-15]).

2. Описание модели.

Оптимизация структур исследуемых кластеров проводилась в несколько этапов. Вначале, координаты атомов кластера задавались случайным образом, и проводилась процедура минимизации расстояний между атомами, которые ограничивались (снизу) радиусом первой координационной сферы массивного циркония. На следующем этапе атомам сообщались скорости согласно распределению Максвелла при температуре $10K$. Далее проводилась релаксация (2×10^5 шага по времени) в NVT-ансамбле с термостатом Нозе-Гувера [16]. Решение уравнений движения проводили методом Верлета в «скоростной» форме [17] с шагом 1 фс .

Межатомное взаимодействие описывали многочастичным потенциалом Клери и Росато [18]. Радиус обрезания потенциала соответствовал седьмой координационной сфере кристалла циркония.

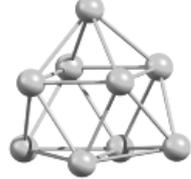
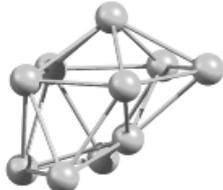
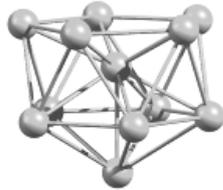
Для выявления различных изомеров кластера и расчета частоты (вероятности) их появления P , рассматривалось 500 случайных исходных конфигураций атомов. При расчете средних значений координационного числа $\langle Z \rangle$ и длины связи $\langle r_b \rangle$, в качестве ближайших соседей считались атомы, расстояние между которыми не превышало 1,1 радиуса первой координационной сферы кристалла циркония. Для обозначения групп симметрии использовали символику Шенфлиса.

3. Результаты и их обсуждение.

Все исследуемые кластеры принимали трехмерные конфигурации. Значения некоторых параметров для изомеров кластеров с максимальными частотами приведены в таблице. Ниже приведено краткое описание структур циркониевых кластеров с N от 4 до 15 атомов с максимальными частотами (вероятностью) появления P .

Кластеры из четырех атомов циркония представляет собой правильную треугольную пирамиду - тетраэдр. Zr_5 образует тригональную бипирамиду. Кластер Zr_6 имеет структуру октаэдра. При $N \geq 7$ наблюдается появление нескольких изомеров. В частности, для Zr_7 обнаружено две структуры – пентагональной бипирамиды и октаэдра с правильным тетраэдром, присоединенным к одной из его граней.

Таблица 1. Изображения и параметры структуры изомеров с максимальной частотой появления. Правый столбец рядом с рисунком: 1-ая строка – энергия связи на атом (эВ/атом), 2-ая – средняя длина связи (в ангстремах), 3-я – среднее координационное число, 4-ая и 5-ая строки – частота появления и пространственная группа симметрии для рассматриваемого изомера, соответственно

$N = 4$ 	-4,693 2,483 3,00 100 T_d	$N = 5$ 	-4,998 2,535 3,60 100 D_{3h}	$N = 6$ 	-5,297 2,549 4,00 100 T_h
$N = 7$ 	-5,411 2,565 4,29 57 C_{3v}	$N = 8$ 	-5,583 2,644 5,00 79 C_{2v}	$N = 9$ 	-5,691 2,571 4,67 44 D_{3h}
$N = 10$ 	-5,788 2,623 5,40 47 C_{3v}	$N = 11$ 	-5,874 2,633 5,64 49 C_{2v}	$N = 12$ 	-5,995 2,643 6,00 87 C_{3v}
$N = 13$ 	-6,143 2,662 6,46 97 I_h	$N = 14$ 	-6,152 2,685 6,578 94 C_{2v}	$N = 15$ 	-6,221 2,682 6,67 98 D_{6d}

Первый изомер имеет ось симметрии пятого порядка, характерной для икосаэдрической структуры. Кластер Zr_8 получается присоединением двух тетраэдров к смежным граням октаэдра симметричных относительно его экваториальной плоскости. Ему соответствуют максимальная энергия связи E_b и минимальные значения $\langle r_b \rangle$ и $\langle Z \rangle$ среди прочих изомеров данного размера. Zr_9 представляет собой тетрагональную антипризму, накрытую тетрагональной пирамидой. Максимальным значениям P кластеров циркония с N от 10 до 12 соответствуют структуры пентагональной бипирамиды, с присоединением к её граням (трех, четырех и пяти) тетраэдров с достраиванием второго пентагонального кольца

икосаэдра. В результате, кластер Zr_{12} имеет структуру икосаэдра без атома в одной из его вершин. Zr_{13} является икосаэдром. Наиболее вероятная структура Zr_{14} представляет собой искаженный икосаэдр. Он получается добавлением атома в пентагональное кольцо икосаэдра. У кластера из 15 атомов пентагональные кольца икосаэдра заменены на соответствующие гексагональные.

Зависимость частоты P изомеров от энергии связи для некоторых кластеров размером N показана на рис. 1. Можно отметить увеличение частоты появления изомера с ростом модуля энергии связи (при фиксированном N). Аналогичное поведение частоты отмечалось также при исследовании кластеров других металлов [13-15]. При значениях $N \geq 12$ отмечается существенное преобладание $P(> 90\%)$ изомера с максимальным значением энергии связи над частотами появления других изомерных структур данного размера.

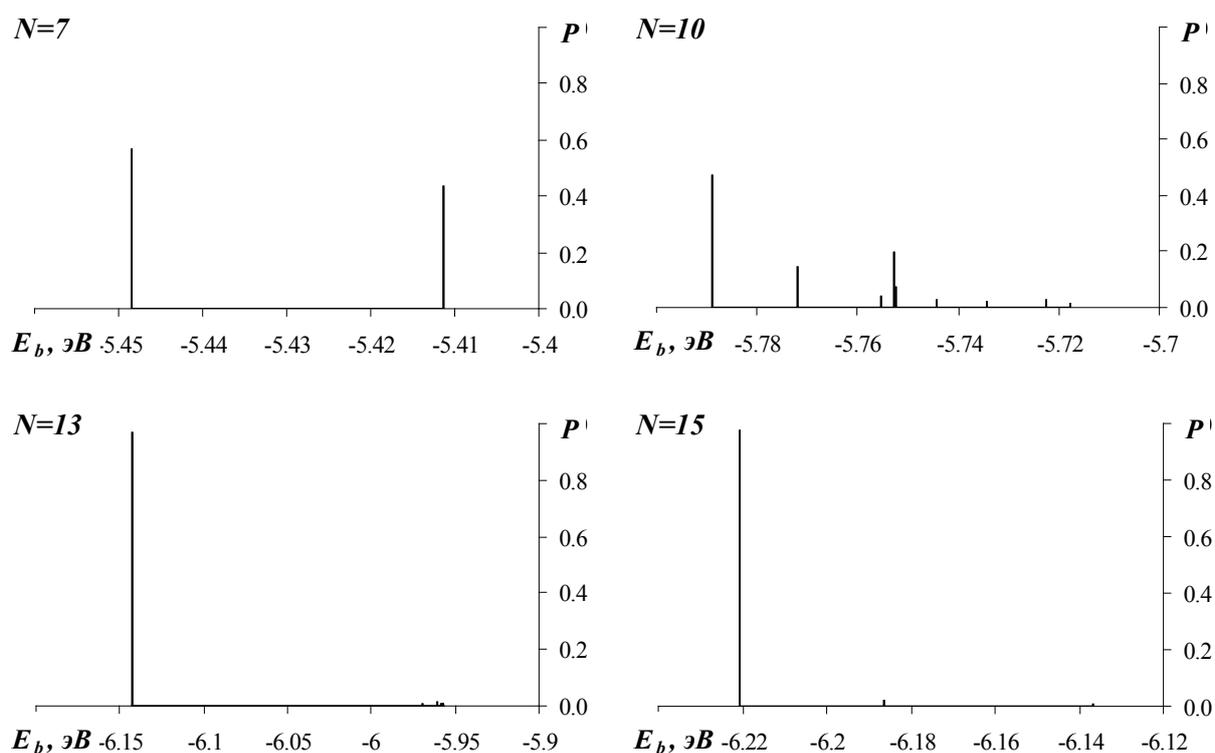


Рис. 1. Гистограммы распределения частоты появления P изомеров кластеров циркония по энергии связи на атом E_b (N – число атомов).

Увеличение размера кластера (см. Таблицу 1) сопровождается ростом параметров E_b , $\langle Z \rangle$ и $\langle r_b \rangle$. При этом значения энергии связи, координационного числа и длины связи коррелируют между собой. На рис. 2 показана зависимость $E_b = f(\langle r_b \rangle)$ для изомеров кластеров Zr_N . На

ней выделяются (по крайней мере две-три) области с зависимостью E_b от $\langle r_b \rangle$ близкой к линейной (линии 1, 2 и 3 на рис. 2). При этом линия 2 содержит в основном точки соответствующие структурам с максимальными значениями вероятности появления. При дальнейшем росте размера кластера возможно появление других подобных областей.

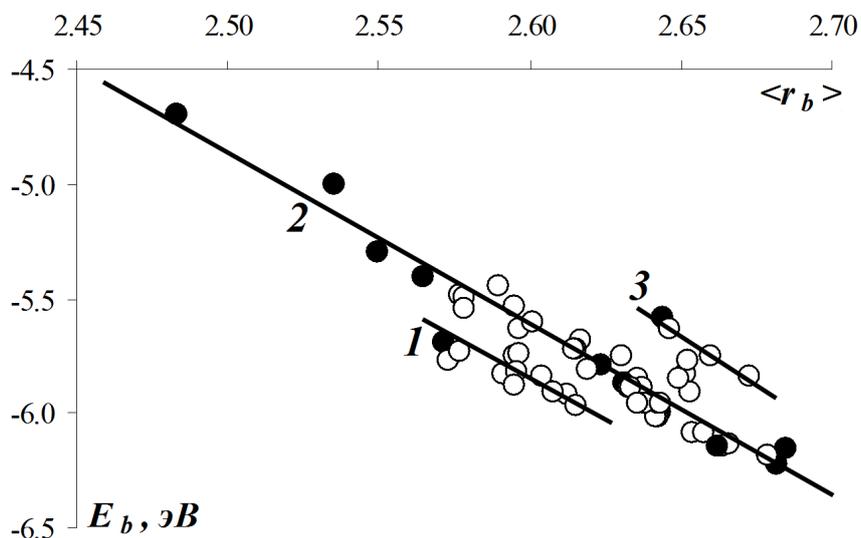


Рис. 2. Зависимости 1) $E_b = f(\langle Z \rangle)$; 2) $E_b = f(\langle r_b \rangle)$; 3) $\langle r_b \rangle = f(\langle Z \rangle)$ (• – изомер с максимальной частотой появления; ○ – прочие изомеры). $\langle r_b \rangle - \text{Å}$.

Можно также отметить, что кластерам с $N=10 \div 15$ и наибольшей частотой P_i соответствуют максимальные значения E_b , $\langle r_b \rangle$ и $\langle Z \rangle$ среди прочих изомеров с данным числом атомов. Подобная закономерность не наблюдалась для кластеров меньшего размера.

Библиографический список:

1. **Панькин, Н.А.** Рентгенографическое исследование покрытий, полученных вблизи катода при ионно-плазменном осаждении нитрида титана / Н.А. Панькин, Н.А. Смоланов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 6. – С. 102-105.
2. **Benia, H.M.** Investigations on non-stoichiometric zirconium nitrides / H.M. Benia, M. Guemmaz, G. Schmerber // Applied Surface Science. – 2002. – V. 200. – I. 1-4. – P. 231-238.
3. **Матвеев, В.И.** Энергетические спектры и температурные распределения кластеров при ионном распылении металла / В.И. Матвеев, С.А. Кочкин // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – № 3. – С. 65-71.
4. **Макаров, Г.Н.** Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью / Г.Н. Макаров // Успехи физических наук. – 2006. – Т. 176. – № 2. – С. 121-174.
5. **Смирнов, Б.М.** Процессы с участием кластеров и малых частиц в буферном газе / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181. – № 7. – С. 713-745.

6. **Liu, S.-R.** Photoelectron spectroscopy of Ti_n^- clusters ($n=1-130$) / S.-R. Liu, H.-J. Zhai, M. Castro, L.-S. Wang // The Journal of Chemical Physics. – 2003. – V. 118. – I. 5. – P. 2108-2115.
7. **Sakurai, M.** Magic numbers in transition metals (*Fe, Ti, Zr, Nb* and *Ta*) clusters observed by time-flight mass spectrometry / M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, K. Suzuki // The Journal of Chemical Physics. – 1999. – V. 111. – № 1. – P. 235-238.
8. **Панькин, Н.А.** Структура изомеров кластеров титана Ti_N ($N=6-15$) / Н.А. Панькин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 145. – № 6. – С. 976-983.
9. **Михайлов, Е.А.** Атомная структура нанокластеров Pd_n ($4 \leq n \leq 15$) / Е.А. Михайлов, А.Т. Косилов // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – Вып. 2. – С. 397-401.
10. **Хеерман, Д.В.** Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике / Д.В. Хеерман. – М.: Наука, 1990. – 210 с.
11. **Wang, C.-C.** Geometries and magnetisms of the Zr_n ($n=2-8$) clusters: The density functional investigations / C.-C. Wang, R.-N. Zhao, J.-G. Han // Journal of Chemical Physics. – 2006. – V. 124. – I. 19. – P. 194301-1-194301-8.
12. **Wang, X.-Q.** Density functional theory study of geometry and stability of small Zr_n ($n=2-10$) clusters / X.-Q. Wang, Z.-Y. Jiang, J.-Q. Li, Q.-L. He, S.-Y. Chu // International Journal of Quantum Chemistry. – 2011. – V. 111. – I. 1. – P. 182-190.
13. **Sebetci, A.** Energetics and structures of small clusters: Pt_N , $N=2-21$ / A. Sebetci, Z.B. Guvenc // Surface Science. – 2003. – V. 66. – I. 1-3. – P. 525-531.
14. **Boyukata, M.** MD study of energetics, melting and isomerization of aluminum microclusters / M. Boyukata, Z.B. Guvenc // Brazilian Journal of Physics. – 2006. – V. 36. – № 3A. – P. 720-724.
15. **Бажин, И.В.** Электронная структура наноразмерных металлических кластеров / И.В. Бажин, О.А. Лещева, И.Я. Никифоров // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып. 4. – С. 726-731.
16. **Hoover, W.G.** Canonical dynamics – equilibrium phase-space distributions / W.G. Hoover // Physical Review A. – 1985. – V. 31. – I. 3. – P. 1695-1697.
17. **Verlet, L.** Computer experiments on classical fluids / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103.
18. **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.