

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ<sup>1</sup>

А.Г. Воронцов<sup>2</sup>

Методами компьютерного моделирования изучается структура кластеров, находящихся в неравновесном состоянии. Для анализа привлечены данные моделирования процесса формирования металлических кластеров в методе испарение – конденсация [1]. Найдено, что граница кластера имеет два слоя: внешний слой малой плотности и внутренний слой с упаковкой более плотной, чем центральная часть кластера. Обсуждается изменение приповерхностного слоя при разной степени неравновесности кластера.

*Ключевые слова:* структура металлических кластеров, конденсация, молекулярная динамика.

### Введение

Металлические частицы нанометрового размера (также будет использоваться термин кластеры) привлекают внимание исследователей из-за возможности их использования в электронике, химическом катализе, модификации различных материалов и т.д. [2]. Одной из основных особенностей данных объектов является сильная зависимость их свойств от размера и структуры. Структура металлических кластеров всесторонне изучалась в экспериментах и методами компьютерного моделирования. Обзор методик и результатов данных работ можно найти, например, в статье Балетто [3]. Большинство работ направленно на исследование основного и начальных возбужденных состояний кластеров, т.к. именно они важны в практических приложениях. Однако некоторые методики получения данных частиц, например, метод «испарение – конденсация» [4], имеют дело с неравновесным состоянием кластеров. Как было найдено в работе [5], при синтезе данным методом кластеры находятся в сильно неравновесном состоянии, для описания которого не могут быть использованы известные результаты.

В работах [5, 6] изучались распределения кластеров по размерам, по энергии поступательного и вращательного движения, а также по внутренней энергии, заключенной в кластере. Оказалось, что тепловые потоки, увеличивающие и понижающие собственную энергию кластеров при интенсивной нуклеации, не скомпенсированы, что ведет к увеличению внутренней энергии кластеров и появлению ее зависимости от размера. Кластеры, размер которых превосходит несколько десятков атомов, имеют значительную степень неравновесности. Например, для кластеров меди энергия теплового движения атомов в кластере в расчете на один атом может составлять величины до 0,37 эВ/атом [5], что примерно на порядок больше, чем средняя энергия теплового движения частиц парогазовой смеси, окружающей кластер.

Неравновесное состояние кластеров оказывает влияние на динамику их роста и в конечном итоге определяет свойства получаемых материалов. В связи с этим представляется интересным изучить структуру металлических кластеров, находящихся в сильно возбужденном состоянии, определить взаимосвязь между энергетическим состоянием кластера, его структурой и стабильностью.

### Условия моделирования

Для изучения были использованы модели кластеров, полученные методом молекулярной динамики при изучении процесса роста кластеров в среде буферного газа [1]. Условия моделирования процесса роста кластеров подробно описаны в работах [1, 5]. Для моделирования использо-

<sup>1</sup> Работа поддержана РФФИ, проект № 11-08-00891-а

<sup>2</sup> Воронцов Александр Геннадьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет

E-mail: sas@physics.susu.ac.ru

вался метод классической молекулярной динамики с потенциалом погруженного атома для взаимодействия атомов металла (Cu) и потенциалом Леннарда-Джонса для взаимодействия атомов инертного газа (Ar) между собой и с атомами металла. Начальное состояние системы получали по следующему алгоритму: после моделирования нуклеации из системы убиралась атомы металла, за исключением атомов, принадлежащих одному кластеру. Температурный режим в системе, содержащей один кластер, поддерживался регулированием кинетической энергии атомов буферного газа, т.е. изменение внутренней энергии кластера происходило при соударении с атомами буферного газа. Рассматривались кластеры содержащие до нескольких тысяч атомов и находящиеся при разных температурах. Моделирование постепенного нагрева кластера, первоначально содержащего 3200 атомов, показало, что изменение внутренней энергии до 0,3 эВ/атом не приводит к изменению размера кластера, для энергий 0,3–0,35 эВ/атом кластер постепенно испаряется, при энергиях выше 0,37 эВ/атом – кластер разрушается. Таким образом, значение внутренней энергии выше 0,35 эВ/атом уже соответствует интенсивному испарению.

### Анализ атомной структуры кластеров

Геометрическая структура кластеров анализировалась статистико-геометрическим методом [7, 8], основанном на разбиении Делоне. Разбиение Делоне позволяет находить четверки атомов (симплексы) попарно соседствующие друг с другом. В использованном методе структура характеризуется долей симплексов определенного типа. Тип симплекса – это число от 0 до 4, которое показывает на сколько плотно четверка атомов симплекса примыкают друг к другу. Симплексы типа 0 и 1 – тетраэдры близкие к правильным, симплексы типа 2 – фрагмент плотноупакованной структуры кристаллов (части октаэдров), 3 и 4 – фрагменты рыхлых структур [7].

Анализ структур нагретых кластеров сопровождается естественными трудностями: взаимное расположение атомов постоянно меняется, т.е. необходима статистическая интерпретация данных; размер кластера относительно мал, поэтому методика должна использовать минимальные фрагменты структуры. В данном случае использование симплексов Делоне является удачным решением, т.к. повышается статистическая надежность результата из-за того, что их число в разы больше, чем число атомов. Симплекс Делоне является наименьшим элементом структуры, поэтому оказывается возможным изучать зависимость структуры от расстояния до центра кластера.

Для анализа были выбраны кластеры размерами 3200, 290 и 21 атомов. Кластер из 3200 атомов может считаться «большим», т.к. он содержит более 10 атомных слоев; кластер из 290 атомов – «средним»; а кластер из 21 атомов – «малым», т.к. он содержит всего 1–2 слоя атомов. Для получения результатов по структуре проводилось усреднение по  $10^5$  конфигурациям, за начало отсчета выбирался центр масс кластера. Анализировались только внутренние симплексы кластера, т.е. симплексы у которых присутствуют все соседи.

### Структура кластеров

Зависимость доли симплексов разного типа от расстояния до центра масс кластера показаны на рис. 3, 4. Структура кластеров анализировалась для разных значений внутренней энергии (эквивалентные собственные температуры кластеров можно получить по формуле  $T = 2/3 E/k_B$ ). Основное внимание было уделено двум состояниям: стабильному (энергия 0,15–0,20 эВ/атом) и близкому к нестабильной области (0,30 – 0,35 эВ/атом), которая начинается выше 0,37 эВ/атом. Согласно графикам (рис. 1, 2), структура сформировавшегося кластера (3200 атомов) состоит из 3-х слоев: внутренняя часть с постоянной структурой (радиус менее 17 Å), наружное облако атомов уменьшающейся плотности (расстояния свыше 21 Å) и слой, разделяющий конденсированную часть кластера от его псевдогазовой оболочки. Промежуточный слой имеет толщину 3–4 Å и отличается от ядра кластера повышенным содержанием правильных тетраэдрических элементов (симплексы типа 0 и 1) и пониженным содержанием рыхлых элементов (симплексы типа 3 и 4). Данная структура соответствует более плотной объемной фазе, и по всей видимости, обеспечивает стабильность кластера. Стоит заметить, что при изучении профиля плотности нагретых кластеров, слой уплотнения заметить не удастся из-за значительной статистической погрешности. Сравнение рис. 1 и 2 показывает, что при нагреве кластера до энергий 0,30–0,35 эВ/атом структура разделительного слоя приближается по свойствам к структуре центральной части кластера (см. рис. 2), при этом ширина слоя увеличивается на величину порядка 15 %. В ядре кластера при

нагревании также увеличивается доля неплотных симплексов типа 3 и 4 и уменьшается доля симплексов типа 0 и 1.

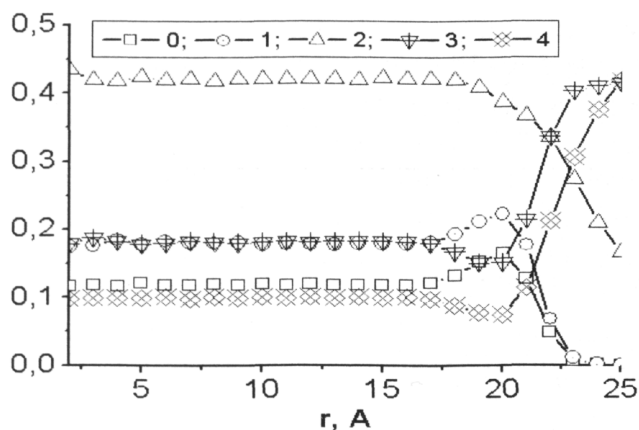


Рис. 1. Доля симплексов разного типа (0...4) в зависимости от радиуса в кластере из 3200 атомов. Энергия теплового движения 0,15 – 0,20 эВ/атом (эквивалентная температура 1150 – 1540 К)

Для кластеров меньшего размера разделение на слои сохраняется (рис. 3). При этом в кластере из 290 атомов и внутренняя часть и уплотненный слой вблизи поверхности имеют большую долю правильных симплексов (типа 0 и 1) в сравнении с кластером из 3200 атомов. Таким образом, малый кластер при той же внутренней энергии имеет более плотную атомную структуру, что может быть связано с изменением типа упорядочения на икосаэдрическую в малых кластерах [3]. Сверхмалые кластеры (21 атом) имеют большую подвижность атомов и большие флуктуации значений энергии, что приводит к высоким погрешностям и необходимости усреднения увеличенного количества атомных конфигураций. Для сверхмалых кластеров ядро кластера объединено с уплотненным слоем, который сохраняет размер порядка 2–3 Å.

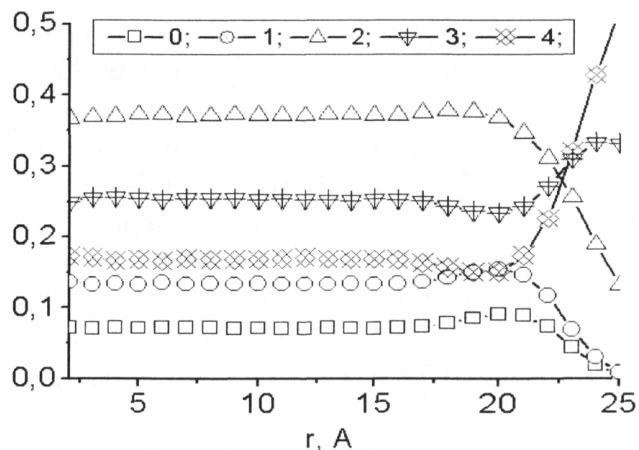


Рис. 2. Доля симплексов разного типа (0...4) в зависимости от радиуса в кластере из 3200 атомов. Энергия теплового движения 0,30 – 0,35 эВ/атом (эквивалентная температура 2300 – 2700 К).

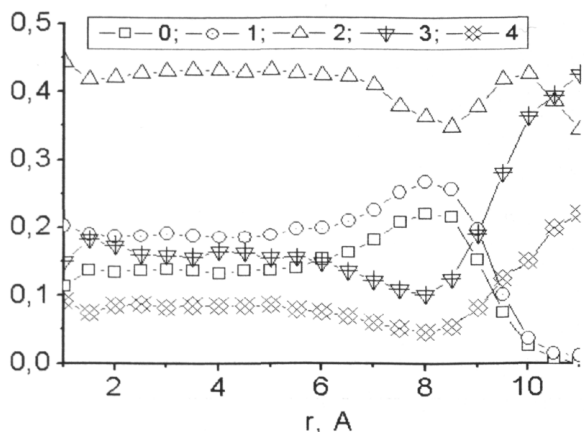


Рис. 3. Доля симплексов разного типа (0...4) в зависимости от радиуса в кластере из 290 атомов. Энергия теплового движения 0,15 – 0,20 эВ/атом (эквивалентная температура 1150 – 1540 К).

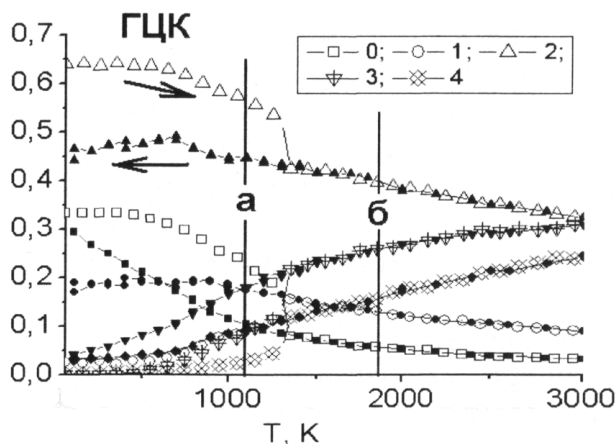


Рис. 4. Доля симплексов разного типа (0...4) для объемной фазы меди. Пустые символы – нагрев из ГЦК кристалла. Заполненные символы – охлаждение с образованием аморфной структуры. Вертикальные линии – структура эквивалентная структуре ядра кластера с разной внутренней энергией (пояснение в тексте).

Для сравнения структуры кластеров с объемной структурой меди на рис. 4 показаны доли симплексов определенного типа (от 0 до 4) для объемных моделей меди с используемым потенциалом. Перед анализом модели из 4000 атомов с периодическими граничными условиями выдерживались при указанных температурах и давлении близком к атмосферному. На рис. 4 приведены состояния, соответствующие жидкости, аморфному состоянию и ГЦК кристаллу. На рисунке хорошо видна точка плавления модели вблизи истинной температуры плавления (1356 К). Можно заметить, что структура жидкой фазы не зависит от исходного состояния, т.е. появляется возможность проводить сравнение неупорядоченных структур. Вертикальными линиями на рис. 4 показаны структуры, характерные для ядра большого кластера (3200 атомов) с разной внутренней энергией: линия (а) – энергия 0,15–0,20 эВ/атом, линия (б) – энергия 0,30–0,35 эВ/атом. Можно отметить, что структура кластера соответствует структуре объемной фазы с

более низкой температурой. Это может быть следствием избыточного давления, связанного с поверхностным натяжением, которое делает структуру кластера более упорядоченной.

### Заключение

Моделирование структуры нагретых металлических кластеров показало, что кластер состоит из трех слоев: центральной части – ядра, псевдогазовой оболочки и разделяющего слоя между ними. Ядро в объеме имеет постоянную атомную структуру, а промежуточный слой более упорядочен, чем ядро и имеет постоянный размер порядка 2–4 Å. При увеличении температуры разница в структуре промежуточного слоя и ядра уменьшается и практически исчезает при приближении к границе стабильности кластера.

### Литература

1. Воронцов, А.Г. Моделирование зарождения и роста металлических наночастиц в процессе конденсации из пересыщенного пара / А.Г. Воронцов // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2009. – Вып. 1. – № 22(155). – С. 39–44.
2. *Inorganic nanoparticles: synthesis, applications, and perspectives* / ed. by C. Altavilla, E. Ciliberto. – Boca Raton; London: CRC, 2011. – 558 p.
3. Baletto, Fr. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects / Fr. Baletto, R. Ferrando // *Reviews of Modern Physics*. – 2005. – Vol. 77. – P. 371–423.
4. Фришберг, И.В. Газофазный метод получения порошков / И.В. Фришберг, Л.И. Кватер, Б.П. Кузьмин, С.В. Грибовский. – М.: Наука. – 1978. – 223 с.
5. Воронцов, А.Г. Кинетика и энергетические состояния нанокластеров в начальной стадии процесса гомогенной конденсации при высоких степенях пересыщения / А.Г. Воронцов, Б.Р. Гельчинский, А.Е. Коренченко // *ЖЭТФ*. – 2012. – Т. 142. – вып. 5(11). – С. 897–907.
6. Воронцов, А.Г. Статистический анализ столкновений металлических наночастиц при высоких степенях пересыщения / А.Г. Воронцов, Б.Р. Гельчинский, А.Е. Коренченко // Вестник ЮУрГУ. Серия «Математика. Механика. Физика». – 2011. – Вып. 4. – № 10(227). – С. 61–66.
7. Vorontsov, A.G. Use of interatomic space for studying structure transition in melts / A.G. Vorontsov, G.P. Vyatkin, A.A. Mirzoev // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2007. – Vol. 353, № 32–40. – P. 3510–3514.
8. Vorontsov, A.G. Structural changes of simple expanded liquids at high temperatures / A.G. Vorontsov, D.A. Kuts // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2008. – Vol. 98. – P. 012004.

## STRUCTURE OF HEATED METAL CLUSTERS DURING ITS PREPARATION

A.G. Vorontsov<sup>1</sup>

Computer simulation study of non-equilibrium metal clusters are performed. It is found that cluster contains three layers: core layer, gas-like outer layer and intermediate well ordered layer. The changes of the layers with cluster size and its internal energy are discussed.

*Keywords: structure of metal clusters, condensation, molecular dynamics.*

### References

1. Vorontsov A.G. Modelirovanie zarozhdeniya i rosta metallicheskih nanochastits v protsesse kondensatsii iz peresyshchennogo para (Modeling of Nucleation and Growth of Metal Nanoparticles During the Condensation from Vopour Phase). *Vestnik YuUrGU. Seriya «Matematika. Mekhanika. Fizika»*. 2009. Issue 1. no. 22(155). pp. 39–44. (in Russ.).
2. Altavilla C. (ed.), Ciliberto E. (ed.) *Inorganic nanoparticles: synthesis, applications, and perspectives*. Boca Raton; London: CRC, 2011. 558 p.
3. Baletto Fr., Ferrando R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of Modern Physics*. 2005. Vol. 77. pp. 371–423.

<sup>1</sup> Vorontsov Alexander Gennadevich is Cand Sc (Physics and Mathematics), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University  
E-mail sas@physics.susu.ac.ru

4. Frishberg I.V., Kvater L.I., Kuz'min B.P., Gribovskiy S.V. *Gazofaznyy metod polucheniya poroshkov* (The gas-phase method for producing powders). Moscow: Nauka. 1978. 223 p. (in Russ.).
5. Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R., Korenchenko A.E. Kinetics and energy states of nanoclusters in the initial stage of homogeneous condensation at high supersaturation degrees. *JETP*. Vol. 115. Issue 5. pp. 789–797.
6. Vorontsov A.G., Gel'chinskiy B.R., Korenchenko A.E. Statisticheskiy analiz stolknoveniy metallicheskih nanochastits pri vysokikh stepenyakh peresyshcheniya (Statistical analysis of metal nanoparticle collisions at high supersaturation rates). *Vestnik YuUrGU. Seriya «Matematika. Mekhanika. Fizika»*. 2011. Issue 4. no. 10(227). pp. 61–66. (in Russ.).
7. Vorontsov A.G., Vyatkin G.P., Mirzoev A.A. Use of interatomic space for studying structure transition in melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2007. Vol. 353, no. 32–40. pp. 3510–3514.
8. Vorontsov A.G., Kuts D.A. Structural changes of simple expanded liquids at high temperatures. *Journal of Physics: Conference Series*. 2008. Vol. 98. pp. 012004.

*Поступила в редакцию 22 сентября 2013 г.*