

## Формирование икосаэдрической структуры при кристаллизации нано-кластеров Ni

© Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, П. Энтель\*

Хакасский государственный университет,  
655017 Абакан, Россия

\* Universität Duisburg-Essen,  
47048 Duisburg, Germany

E-mail: ygafner@khsu.ru

(Поступила в Редакцию 8 сентября 2003 г.)

Методом молекулярной динамики с использованием tight-binding потенциалов исследован процесс кристаллизации нано-кластеров Ni. Отмечена зависимость процесса формирования структуры кластера от условий охлаждения. При медленном охлаждении наблюдалось формирование ГЦК структуры, при быстром охлаждении в части проведенных опытов отмечено образование икосаэдрической структуры. Таким образом, проведенное моделирование указывает на возможность некоторого контроля формирования структуры кластера Ni при кристаллизации.

Работа выполнена в рамках SFB 445 „Nano-Partikel aus der Gasphase: Entstehung, Struktur, Eigenschaften“ Немецкого Физического Общества.

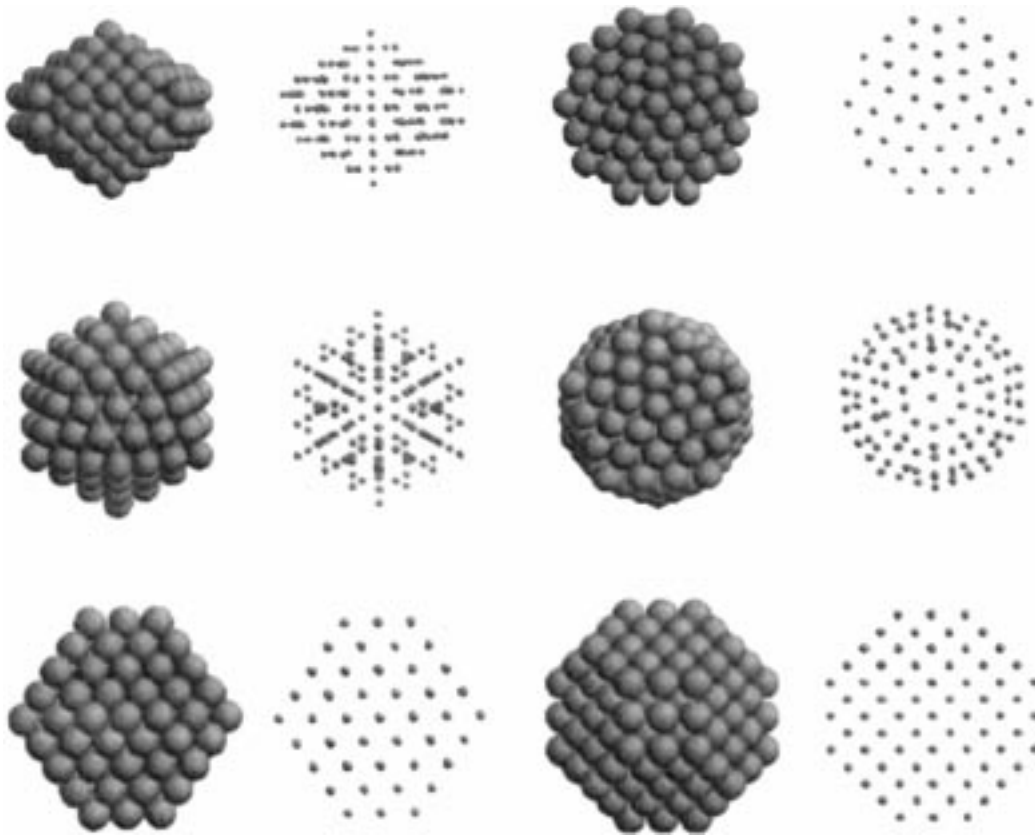
Изучение свойств малых металлических частиц из сотен и тысяч атомов представляет большой интерес в связи с их возможным использованием в качестве катализаторов или поверхностных нано-структур [1–4]. Подобные частицы обладают свойствами, находящимися между свойствами молекул и кристаллических тел, что делает их особенно привлекательными для применения в самых различных областях техники. Поэтому понимание процессов формирования кластеров из жидкой или газовой фазы имеет большое значение для контролируемого роста низкоразмерных структур с определенными заранее параметрами. Исследование внутреннего строения свободных кластеров может играть здесь ключевую роль в объяснении их физических или химических особенностей.

Активный анализ структуры металлических кластеров, в частности, их зависимости от размера, ведется уже более 30 лет различными экспериментальными и теоретическими методами. При этом компьютерные моделирования показали, что в сравнении с обычными объемными материалами нано-кластеры обладают различными структурными модификациями. К примеру, для кластеров из ГЦК металлов имеются ГЦК (*fcc*), ГПУ (*hcp*), икосаэдрическая (Ih), декаэдрическая (Dh) модификации [5–11], некоторые из которых приведены на рис. 1. Металлические кластеры с различной симметрией наблюдались также при непосредственных экспериментах с помощью электронного микроскопа [7]. Необходимо отметить, что в объемных ГЦК материалах образование других структур подавляется кинетически, в то время как в нано-кластерах можно получить разные структурные модификации с различными физическими и химическими свойствами.

Термодинамически равновесные формы металлических кластеров подробно исследовались на основе различных теоретических моделей. Теоретические расчеты

показывают, что для некоторых ГЦК металлов, например Au, Ni, икосаэдрическая структура является метастабильной даже для малых кластеров (менее 100 атомов) [12,13], что не согласуется с экспериментальными наблюдениями. С увеличением размера кластера стабильность икосаэдрической структуры только понижается [12]. Однако непосредственные эксперименты с помощью электронного микроскопа [7–10] показывают, что даже кластеры из нескольких тысяч атомов могут обладать Ih или Dh морфологией. Данные эксперименты показали, что формирование Ih структуры кластера определяется, по всей видимости, скорее, кинетическими, а не термодинамическими факторами [14].

С целью изучения влияния кинетики на формирование структуры кластеров Ni проводилось моделирование методом молекулярной динамики (МД) нагрева наночастиц данного металла с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу. Компьютерный анализ был проведен с использованием tight-binding потенциалов, изложенных в [15]. Для моделирования в качестве начальной структуры был использован ГЦК кластер Ni, состоящий из 555 атомов. Кластер был плавно нагрет до 1800 K, что намного выше его температуры плавления ( $T_{\text{melt}} = 1145 \text{ K}$ ), с целью полного разрушения дальнего порядка; температура в ходе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов. При  $T = 1800 \text{ K}$  кластер был выдержан длительное время — 200 ps ( $1.0 \times 10^5 \Delta t$ , где  $\Delta t = 2 \text{ fs}$  представляло время 1 МД шага), затем было проведено охлаждение до 300 K. Кривая охлаждения и нагрева приведена на рис. 2, где изображена зависимость потенциальной энергии от температуры. Точки плавления и кристаллизации кластера определялись по скачку потенциальной энергии как функции температуры. Стабилизация температуры происходила двумя способами: с использованием термостата Нозе (Nose) и с использова-



**Рис. 1.** Декаэдрическая (верхний ряд), икосаэдрическая (средний ряд) и ГЦК (нижний ряд) структура кластера. Каждая структура изображена в двух позициях: вид сбоку — 1, 2 колонки и вид сверху — 3, 4 колонки.

нием метода Андерсона (Anderson). При моделировании постоянной температуры наилучших результатов удастся достигнуть при помощи Нозе-термостата. В этом случае общая энергия состоит из суммы кинетической и потенциальной энергии частиц и кинетической и потенциальной энергии теплового резервуара  $s$

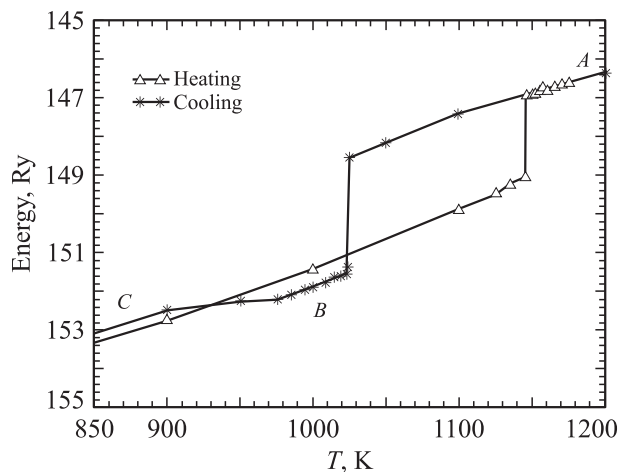
$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \left( \frac{d \ln s}{dt} \right)^2 \frac{Q}{2} + (3N + 1)k_B T_0 \ln s, \quad (1)$$

где  $Q$  является параметром регулировки. Для моделирования плавного изменения температуры с заданной скоростью применялся метод Андерсона

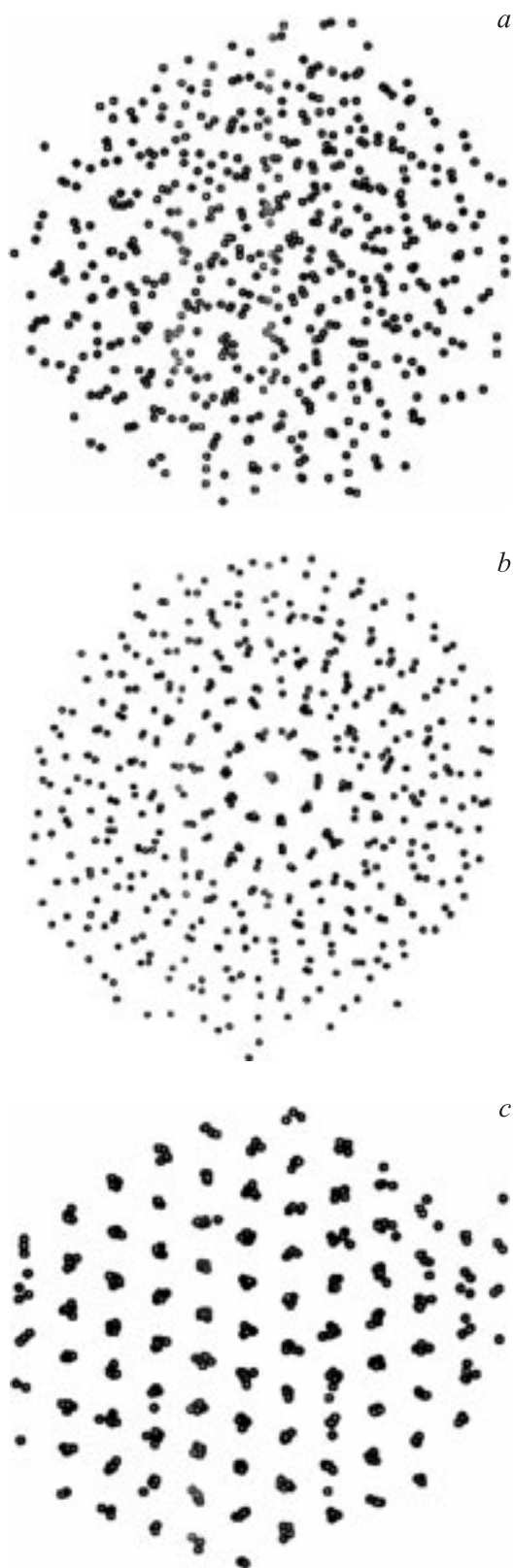
$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{W}{2} \dot{V}^2 + P_0 V, \quad (2)$$

с использованием параметра регулировки  $W$ . Данный подход позволяет довольно точно локализовать начало процессов плавления и кристаллизации моделируемых частиц в отличие от метода, изложенного в [16], где для определения аналогичных температур использовались дополнительные расчеты, в частности, максимума теплоемкости.

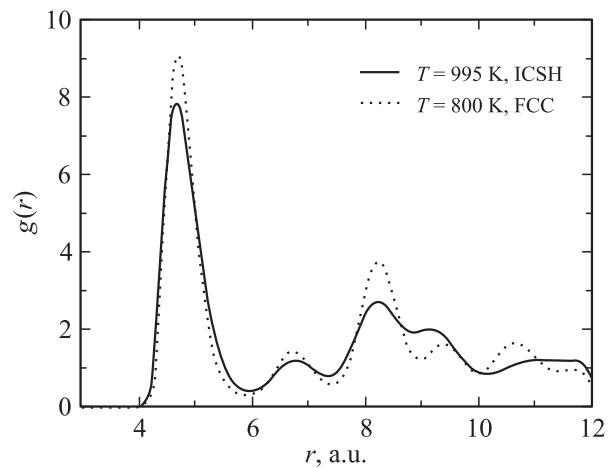
Как видно из рис. 2, при охлаждении из расплава моделируемая система осуществляет попытку перехода к икосаэдрической структуре (область  $B$  на кривой охлаждения). Однако кластер в этой области находится в очень нестабильном состоянии и при дальнейшем плавном понижении температуры формирует ГЦК структуру. Для анализа процесса кристаллизации



**Рис. 2.** Зависимость потенциальной энергии  $E_p$  кластера Ni ( $N = 555$ ) от абсолютной температуры  $T$ .



**Рис. 3.** Конфигурации кластера Ni, соответствующие областям A, B и C на кривой кристаллизации, изображенной на рис. 2: *a* — в расплавленном состоянии  $T = 1200$  K; *b* — сразу после кристаллизации  $T = 995$  K; *c* — после полной реорганизации кластера  $T = 800$  K.



**Рис. 4.** Функция радиального распределения  $g(r)$  для кластера Ni ( $N = 555$ ), соответствующая областям B и C на кривой кристаллизации (рис. 2).

рассмотрим кластерные конфигурации (рис. 3), соответствующие областям A, B и C на рис. 2 ( $T = 1200$ , 995 и 800 K соответственно), и радиальное распределение в областях B и C (рис. 4). Для уменьшения побочных эффектов в определении структуры кластера, связанных с тепловым шумом, кластер выдерживался при этих температурах порядка 400 ps с целью достижения равновесной структуры.

При температуре  $T = 1200$  K (выше температуры кристаллизации  $T_{\text{cryst}} = 1025$  K) кластер находится в расплавленном состоянии и сильно флуктуирует при сохранении подобия сферической формы (рис. 3, *a*). Резкое падение потенциальной энергии на кривой кристаллизации, изображенное на рис. 2, показывает, что при  $T = 995$  K кластер уже находится в кристаллическом состоянии (рис. 3, *b* и 4). При этом наблюдается фасетная структура с ясно выраженной пятичастичной симметрией, соответствующая икосаэдрической конфигурации. При дальнейшем плавном понижении температуры происходит реорганизация структуры кластера Ni с формированием ГЦК структуры с некоторым количеством дефектов упаковки (рис. 3, *c*). Данный эффект наблюдался в 40% проведенных опытов, в остальных случаях образование конечной ГЦК конфигурации кластера происходило без наличия метастабильной области. Эффект формирования Ih структуры на поверхности кластера с дальнейшим ее продвижением вглубь, замеченный для золота в [14], для Ni обнаружен не был.

Полученный результат согласуется с классической теорией нуклеации [17–19], согласно которой конечная ГЦК структура кластера, формирующаяся при кристаллизации, оказывается энергетически более стабильной, чем икосаэдрическая. В то же время многочисленные МД моделирования показывают, что при  $T = 0$  K именно Ih конфигурация является предпочтительной энергетически, по крайней мере до размера кластера в 2–3 тысячи атомов [13]. Необходимо отметить, что метастабиль-

ную икосаэдрическую структуру (область  $B$ ) можно стабилизировать путем мгновенного охлаждения до более низких температур, например, порядка 600–700 К.

Таким образом, проведенное на основе tight-binding потенциалов МД моделирование плавления и кристаллизации нано-частиц Ni с целью изучения изменения их структурных свойств, показывает возможность некоторого контроля формирования структуры кластеров никеля. На основе проведенного компьютерного анализа можно сделать вывод, что после начала кристаллизации процесс формирования структуры кластера сильно зависит от условий охлаждения. Так, при медленном охлаждении происходит формирование только ГЦК структуры, при быстром охлаждении в 40% проведенных опытов было отмечено образование метастабильной икосаэдрической конфигурации.

Авторы признательны Dr. R. Meyer Universität Duisburg-Essen, Germany за огромную помощь в проведении исследований.

## Список литературы

- [1] F. Baletto, C. Mottet, R. Ferrando. *Phys. Rev. B* **63**, 155 408 (2001).
- [2] Cluster of Atoms and Molecules / Ed. by H. Haberland. Springer Series in Chemical Physics. Springer, Berlin (1994).
- [3] P. Jensen. *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1695 (1999).
- [4] P. Moriarty. *Rep. Prog. Phys.* **64**, 297 (2001).
- [5] A. Pinto, A.R. Pennesi, G. Faraci, G.D. Agostino, S. Mobilio, F. Boscherini. *Phys. Rev. B* **51**, 5315 (1995).
- [6] M. Jose-Yacamán, R. Herrera, A.G. Gomez, S. Tehuacanero, P. Schabes-Retchkiman. *Surf. Sci.* **237**, 248 (1990).
- [7] T.P. Martin. *Phys. Rep.* **273**, 199 (1996).
- [8] J.A. Ascencio, M. Perez, M. Jose-Yacamán. *Surf. Sci.* **447**, 73 (2000).
- [9] J.M. Soler. *Phys. Rev. B* **61**, 5771 (2000).
- [10] C.L. Cleveland, U. Landman, T.G. Schaaf, M.N. Shafiqullin, P.W. Stephens, R.L. Whetten. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 1873 (1997).
- [11] F. Baletto, R. Ferrando, A. Fortunelli, F. Montalenti, C. Mottet. *J. Chem. Phys.* **116**, 3865 (2002).
- [12] S. Iijima, T. Ichihashi. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 616 (1986).
- [13] K. Mannien, M. Mannien. *Eur. Phys. J.D* **20**, 243 (2002).
- [14] H.S. Nam, Nong M. Hwang, B.D. Yu, J.K. Yoon. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 275 502 (2002).
- [15] F. Cleri, V. Rosato. *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
- [16] Y. Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, W.A. Goddard. *J. Chem. Phys.* **115**, 385 (2001).
- [17] B. Mutaftschiev. *Handbook of Crystal Growth* / Ed. by D.T.J. Hurle. Elsevier Science, Amsterdam (1993).
- [18] H. Reiss, P. Mirabel, R.L. Whetten. *J. Phys. Chem.* **92**, 7241 (1988).
- [19] L.S. Bartell. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 43 (1998).