

УДК 539.1
© 1992

СТРУКТУРА МАЛЫХ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛ—МЕТАЛЛОИД

В. С. Степанюк, Б. Л. Григоренко, А. А. Кацнельсон

Представлены результаты компьютерного моделирования структуры кластеров систем Ni—P и Fe—B методом молекулярной динамики с эмпирическими потенциалами взаимодействия. Выявлены особенности формирования структур в зависимости от числа атомов металлоида, а также зависимость потенциальной энергии кластеров от симметрии.

В последнее время возрастает интерес к исследованию физико-химических свойств малых частиц. Это обусловлено возможными широкими применениями их в катализе, лазерной технологии, биологии и т. д. Недавние работы по кластерам металлов [1, 2], инертных газов [3, 4] и ковалентных кристаллов [5, 6] позволили понять многие структурные и электронные свойства малых кластеров. Кластеры инертных газов формируются преимущественно в форме икосаэдров с числом атомов 13, 55, Для кластеров простых металлов стабильные структуры реализуются с числом атомов 8, 20, ..., что, вероятно, можно объяснить моделью так называемых сферических оболочек: электроны, находящиеся в сферически-усредненном потенциале, заполняют оболочки подобно атому ($n = 8 (1s + 1p)$, $n = 20 (1s + 1p + 1d + 2s)$). Большой стабильностью обладают 4-, 6- и 10-атомные кластеры ковалентных кристаллов, такие как кремний [5] и германий [6].

Хотя сейчас уже имеется достаточно много работ, посвященных физике кластеров, в целом круг исследованных объектов пока еще не очень велик. Так, чрезвычайно важные в практическом отношении системы металл—металлоид вообще не исследовались в форме кластеров. Выявление стабильных конфигураций таких систем позволит понять процессы роста систем металл—металлоид и их химическую активность. Поскольку в настоящее время существует возможность в эксперименте получать кластеры нужного размера и состава, то информация о стабильных конфигурациях может быть использована для регулирования физических свойств.

Целью данной работы является исследование структуры малых кластеров Ni—P и Fe—B, а также зависимости структурных изменений при вариации состава кластера.

1. Метод расчета

Молекулярно-динамическое моделирование было использовано для определения стабильных геометрических конфигураций малых кластеров Ni—P и Fe—B. В расчетах использовались эмпирические потенциалы межатомного взаимодействия: [7] для Ni—P, для [8] Fe—B.

Траектории частиц в реальном пространстве находятся интегрированием уравнения движения Ньютона. В настоящей работе использовался алгоритм [9] для

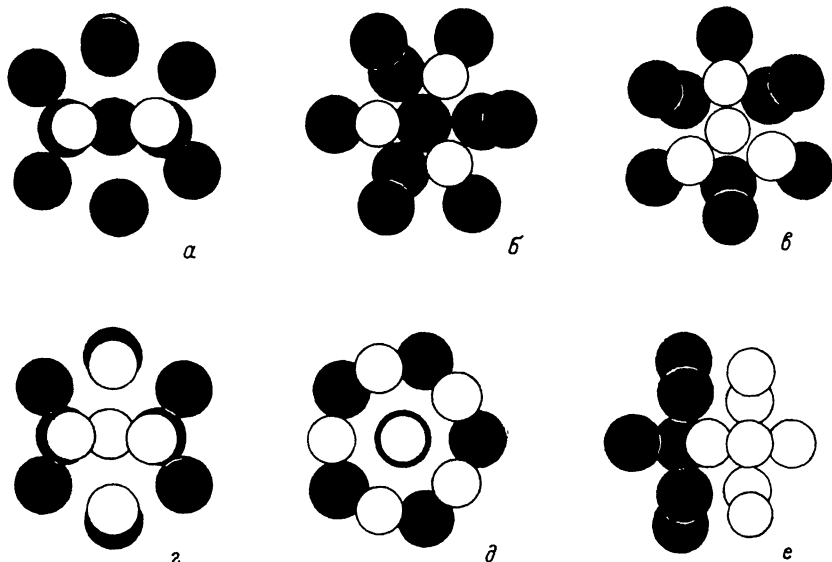


Рис. 1. Структура кластеров $Ni_{13-x}P_x$ ($x = 2, 3, 4, 5, 7$).

интегрирования уравнений движения. Начальные положения x ($t = 0$) и скорости частиц v ($t = 0$) выбирались произвольным образом, что не влияло на конечный результат. Ускорение a ($t = 0$) определялось из потенциалов взаимодействия.

Потенциал $V(R)$, где $R = \{r_1, r_2, \dots, r_N\}$ N -атомной системы, определяет поверхность в $3N$ -мерном конфигурационном пространстве. Эта поверхность характеризуется существованием ряда минимумов, появление которых приводит к возникновению различных стабильных и метастабильных структур. Эволюция геометрии кластеров с конечной температурой имеет вид траекторий на поверхности постоянной энергии в $6N$ -мерном пространстве. Проекция этой траектории на $3N$ -мерное конфигурационное пространство будет проходить около всех возможных минимумов потенциальной энергии, соответствующих возможным структурам. Каждую точку этого конфигурационного пространства можно связать с локальным (или глобальным) минимумом. Математически эта процедура выполняется методом наискорейшего спуска.

Молекулярно-динамическое моделирование определяет позиции $\{R_j\}$ и $\{V_j\}$ на каждом временном шаге; метод наискорейшего спуска позволяет найти мгновенную позицию локального минимума, где силы, действующие на каждую частицу, и скорости равны нулю.

2. Результаты и их обсуждение

Ниже нами рассмотрены только структуры, отвечающие глобальным минимумам.

Кластеры Ni_{13} и Fe_{13} в наиболее стабильном состоянии реализуются в икосаэдрической структуре.

В кластерах $Ni_{12}P$ и $Fe_{12}V$ атомы P и V выталкиваются на поверхность кластера, причем из 6 осей 5-го порядка исчезает 5. Сохраняющаяся ось 5-го порядка проходит через центры атомов P или V и центр кластера, сами атомы смещаются к центру кластера.

В кластерах $Ni_{11}P_2$ и $Fe_{11}V_2$ атомы металлоидов образуют пары $P-P$ и $V-V$, которые находятся на поверхности, причем расстояние $P-P$ уменьшается (атомы

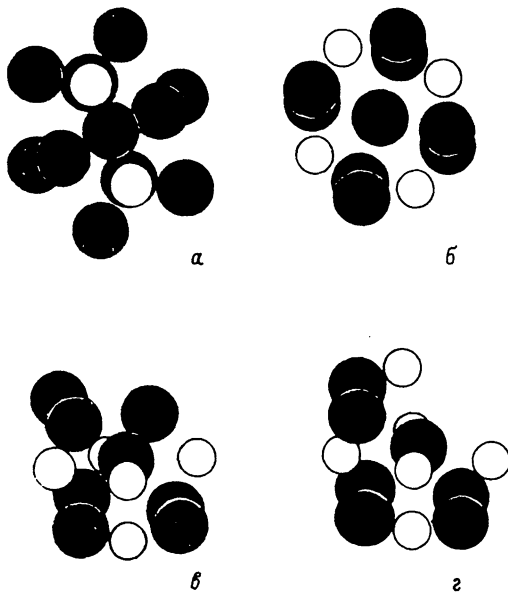


Рис. 2. Структура кластеров $Fe_{13-x}B_x$ ($x=2, 4, 5, 6$).

притягиваются) по сравнению с чистым кластером Ni_{13} , а расстояние В—В увеличивается (атомы отталкиваются). При этом сохраняется одна ось 2-го порядка (рис. 1, а и 2, а).

При замещении очередного атома Ni на P ($Ni_{10}P_3$) атомы фосфора располагаются рядом, образуя равносторонний треугольник, который находится на поверхности кластера и располагается ближе к центру. Причем у кластера существует только одна ось 3-го порядка (рис. 1, б). В подобной же концентрации для кластера $Fe_{13-x}B_x$ ($Fe_{10}B_3$) атомы бора также располагаются на поверхности, но при этом не образуют скопления подобно атомам фосфора в $Ni_{10}P_3$. Вероятно, это связано с тем, что взаимодействие В—В существенно (почти в 30 раз) слабее взаимодействия Fe—В [7, 8].

При рассмотрении структуры кластеров Ni_9P_4 и Fe_9B_4 (рис. 1, в и 2, б) видны следующие особенности: в Ni_9P_4 атомы фосфора образуют тетраэдр, один из атомов которого входит в объем кластера. Подчеркнем, что появляющейся в Fe_9B_4 оси симметрии 4-го порядка нет в икосаэдрических структурах, обладающих точечной группой симметрии 532 . Это означает, что структурные изменения, возникающие при изменении состава кластеров, могут быть нетривиальными.

На рис. 3 приведены зависимости потенциальной энергии на частицу от числа x для $Ni_{13-x}P_x$ и $Fe_{13-x}B_x$ соответственно. Как видно, максимум функции $\Phi_{N,x}$ в случае $Ni_{13-x}P_x$ приходится для состава $Ni_{11}P_2$, для которого характерна низшая симметрия. На аналогичной кривой для $Fe_{13-x}B_x$ появлению в кластере осей 4-го порядка отвечает понижение потенциальной энергии. Это означает, что некоторые особенности потенциальной энергии кластеров связаны с симметрией расположения атомов.

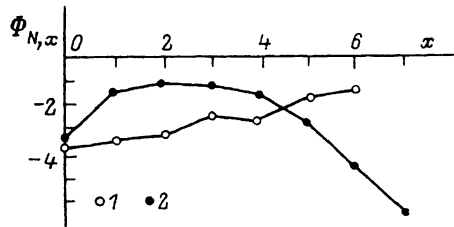


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии на частицу от числа атомов металлоида $\Phi_{N,x}$ (в единицах ϵ).

$\epsilon_{Ni-P} = 1.134 \cdot 10^{-12}$ эрг, $\epsilon_{Fe-B} = 5.12 \cdot 10^{-13}$ эрг. 1 — $Fe_{13-x}B_x$, 2 — $Ni_{13-x}P_x$.

В кластере Ni_8P_5 (рис. 1, з) кластер имеет аналогично кластеру $Ni_{11}P_2$ (рис. 1, а) только ось 2-го порядка.

Интересно, что с увеличением концентрации атомов Р все более отчетливо выявлено обособление атомов Ni и P, т. е. кластеры фосфора и никеля образуют как бы самостоятельные структуры (Ni_6P_7 ; рис. 1, д, е), причем атомы фосфора образуют кластеры в форме пентагональной бипирамиды.

В кластерах Fe_8B_5 (рис. 2, в) и Fe_7B_6 (рис. 2, г) наблюдаются элементы кубической ячейки (их «зарождение»).

Из всего сказанного вытекает следующее.

1. Атомы металлоида в системах Ni—P и Fe—B ведут себя по-разному: для системы Ni—P характерно возникновение обособленных кластеров из Ni и P, в Fe—B атомы бора распределяются по всей поверхности кластера. Атомы бора в кластерах Fe—B распределяются по всей поверхности, пытаясь удалиться друг от друга, в то время как атомы фосфора в кластерах Ni—P концентрируются в отдельные кластеры и при увеличении числа атомов фосфора происходит расслоение кластера Ni—P на кластеры, составленные отдельно из атомов фосфора и атомов никеля.

2. Потенциальная энергия, приходящаяся на атом, имеет минимальное значение в кластерах $Fe_{13-x}B_x$ при $x = 0$ и 4, что отвечает соответственно икосаэдру и структуре с осью симметрии 4-го порядка. Для кластеров $Ni_{13-x}P_x$ потенциальная энергия максимальна при $x = 2$, отвечающая структуре с низшей симметрией.

3. Для кластеров $Fe_{13-x}B_x$ обнаружены нетривиальные переходы между структурами с различным типом симметрии.

Список литературы

- [1] Erkoç S., Katirciglu S. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 147. N 5. P. 476—478.
- [2] Baladron C., Alonso J. A. // Physica B. 1988. V. 154. N 1. P. 73—81.
- [3] Morthby J. A. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. N 10. P. 6166—77.
- [4] Beck T. L., Berry R. S. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 10. P. 3910—3922.
- [5] Feuston B. P., Kalia R. K., Vashishta P. // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. P. 6222—6239.
- [6] Antonio G. A., Feuston B. P., Kalia R. K., Vashishta P. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. N 12. P. 7671—7686.
- [7] Weber T. A., Stillinger F. H. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 8. P. 5402—5411.
- [8] Bratkovsky A. M., Smirnov A. V. // Phys. Lett. A. 1990. V. 146. N 3. P. 522—528.
- [9] Gear C. W. // ANL Report. 1966. N ANL-7126.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию
23 июля 1991 г.