

УДК 669.24+548.5+544.187.2

*В.С. Мясниченко, М.Д. Старостенков*

**Зависимость формы и структуры нанокластеров системы Cu–Au от скорости охлаждения при различных концентрациях компонент**

*V.S. Myasnichenko, M.D. Starostenkov*

**Dependence of the Cu–Au Nanocluster Form and Structure on Cooling Rate with Various Concentrations of Components**

Структура двухкомпонентных нанокластеров  $Cu_nAu_{144-n}$  различного состава и 145-атомных кластеров меди и золота изучена методом молекулярной динамики. Добавление 145-го атома приводит к образованию более упорядоченной структуры. Показаны распределение атомов золота и меди в кластерах, а также доля и распределение атомов с упаковками, соответствующими ГЦК, ГПУ, икосаэдрической и декаэдрической фазам. Сводная таблица представляет содержание таких упорядоченных фаз в кластерах различного состава после быстрого охлаждения.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, нанокластер, структура, симметрия, упорядочение, медь, золото, взаимодействие, потенциал.

**Введение.** Настоящая работа является продолжением статьи [1], в которой была изучена структура двухкомпонентных нанокластеров методом молекулярной динамики совместно с генетическими алгоритмами. Применение комбинированного метода дало возможность выявить устойчивые конфигурации геометрических изомеров биметаллических кластеров из 55 атомов без перебора всех вариантов расположения атомов. Получено распределение атомов золота и меди в кластерах различного состава по координационным сферам относительно центрирующего атома. Было показано, что расположение атомов меди в центральной части икосаэдра и на третьей координационной сфере относительно центрирующего атома понижает энергию кластера.

Выполнено исследование структурной организации кластеров, состоящих из 144 атомов в составах Cu,  $Cu_3Au$ , CuAu и Au, а также кластеров чистых металлов, состоящих из 145 атомов. Выбранные в качестве объекта исследования металлы Cu и Au отличаются между собой по эффективным атомным размерам (эффективный размер атома Cu меньше размера атома Au на 12,5%). Атомная масса Au больше атомной массы Cu в 3,1 раза. Упругие характеристики чистых Cu и Au в кристалличе-

The structure of two-component  $Cu_nAu_{144-n}$  nanoclusters of various compositions and 145-atom copper and gold clusters has been studied by molecular dynamics method. The adding of 145<sup>th</sup> atom leads to the formation of more ordered structure. The findings show distribution of gold and copper atoms in clusters, as well as portion and distribution of atoms with packages corresponding to FCC, HCP, icosahedral, and decahedral phase. The summary table presents content of such ordered phases in clusters of various compositions after rapid cooling.

**Key words:** molecular dynamics, nanocluster, structure, symmetry, streamlining, copper, gold, interaction, potential.

ском состоянии также существенно различаются [2, с. 158]. Данные металлы различаются и по такому параметру, как энергия связи [3, с. 102; 4, с. 228]. Известно, что система Cu–Au образует неограниченные твердые растворы, а при концентрациях, близких к эквиатомным, упорядочивается по типу сверхструктуры  $L1_0$  на базе ГЦК кристаллической решетки. При концентрациях компонент 75 на 25% и 25 на 75% образуются упорядоченные сверхструктуры  $L1_2$  на основе ГЦК решетки [5, с. 401]. Упорядоченному состоянию определенного типа соответствуют определенные интервалы температур. По-видимому, приведенные выше характеристики системы Cu–Au должны оказывать влияние на особенности структуры образующихся кластеров.

**Описание эксперимента.** Произведен поиск конфигураций монометаллических кластеров  $Cu_{144}$  и  $Cu_{145}$ ,  $Au_{144}$  и  $Au_{145}$ , а также биметаллических кластеров вида  $Cu_nAu_{144-n}$  с минимальной суммарной энергией межатомного взаимодействия. Все исследования были выполнены с использованием потенциала Клери-Розато с параметрами, взятыми из [6, с. 22].

Начальная конфигурация кластера задавалась в виде блока ГЦК кристалла в случае чистых метал-

лов либо в виде элемента одного из типов сверхструктур, в зависимости от задаваемой концентрации компонент. Затем проводился разогрев модельной системы до температуры 1000К. В результате нанокластер переходил в состояние расплава. Это фиксировалось по картине радиального распределения атомов и внешнему виду кластера. На следующем этапе выполнялось охлаждение системы с шагом  $\Delta T$ , равным 1.0К и 1.5К каждые 1 пс. Длительность данного этапа эксперимента соответственно составляла 1000 пс либо 667 пс.

Основная часть эксперимента выполнена классическим методом молекулярной динамики. В случае использования описанного в [1] комбинированного МД-ГА метода соотношение числа итераций по ГА к числу шагов МД метода равнялось 1/4. Для всех типов кластера было проведено по четыре эксперимента на каждую скорость охлаждения, всего по восемь экспериментов.

В базу данных автоматически записывались результаты и координаты атомов для тех конфигураций, которые имели на момент вычисления минимальную потенциальную энергию из всех известных конфигураций данного кластера. Это позволило объединять результаты вычислений

с нескольких ЭВМ и анализировать визуально получаемые структуры одновременно с расчетом следующих.

Состав кластера, по числу атомов равный 144, был выбран по следующей причине: при размере кластера в 140 атомов и более, доля внутренних атомов (с первым координационным числом 12) составляет значительную часть, до 40% от общего числа атомов релаксированного кластера. ГЦК кристалл размером  $9 \times 9 \times 9$  атомных слоев, обрезанный по пятой координационной сфере центрального атома включительно, состоит из 145 атомов. Замещение одного атома вакансией дает модельный кластер из 144 атомов, для которого можно задавать стехиометрические концентрации компонент (число 144 кратно четырем).

**Результаты моделирования.** Графики изменения потенциальной энергии для кластеров  $Cu_{144}$  и  $Cu_{145}$  с шагом охлаждения 1 К/пс отражены на рисунке 1 (показаны только по одному эксперименту для каждого кластера). На рисунке 2 приведены изображения данных кластеров в общем виде и структуры их ядер. Ядром кластера будем называть совокупность атомов с заполненной первой координационной сферой.

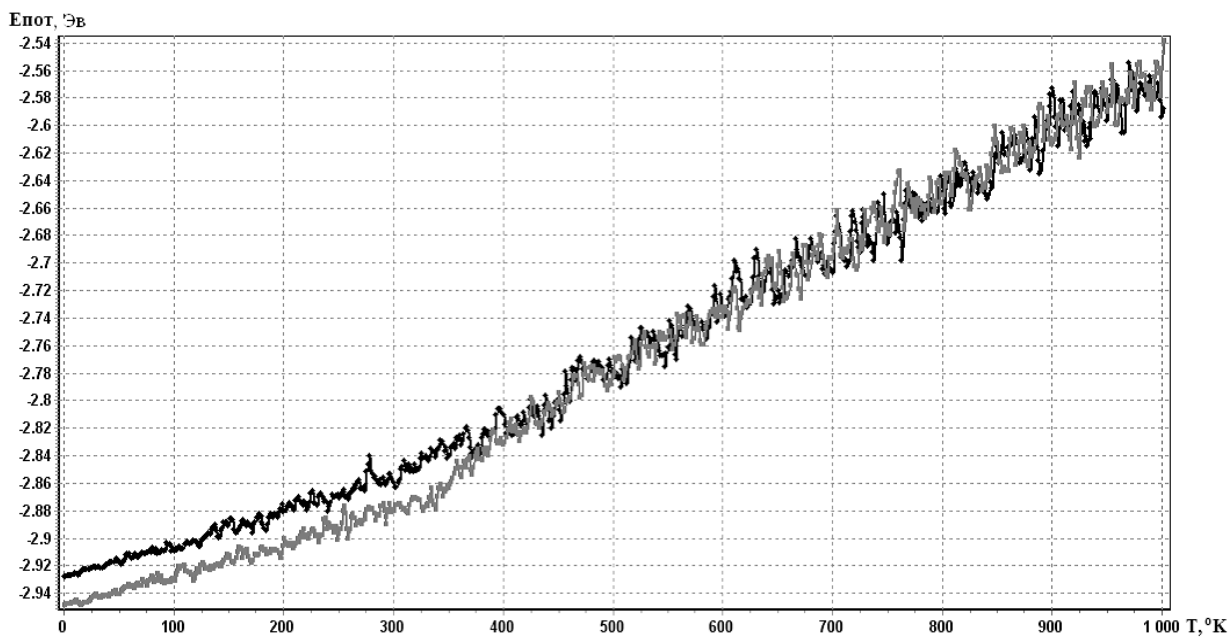


Рис. 1. Изменение потенциальной энергии для кластеров  $Cu_{144}$  (темная линия) и  $Cu_{145}$  (серая линия)

Максимальная концентрация икосаэдрической (Ih) фазы в кластерах составляет 90% и достигается при охлаждении до 300К и ниже. При достижении указанной температуры в некоторых экспериментах также отмечалось появление отдельных групп атомов с упаковкой, соответствующей ГЦК фазе, окруженных с нескольких сторон ГПУ упаковкой.

Для кластера из 144 атомов меди (рис. 2а) число таких элементов оказывается малым, при после-

дующем охлаждении икосаэдрическая фаза подавляет ГЦК зародыши (рис. 2б). Число начальных зародышей ГЦК фазы пропорционально скорости охлаждения.

Распределение фаз в кластере  $Cu_{145}$  (рис. 2с) также зависит от скорости охлаждения. Во время охлаждения с шагом 1.5К/пс, при определенной доле зародышей ГПУ фазы, происходит рост зародышей ГЦК фазы и уменьшение доли Ih фазы (рис. 2д). Но при скорости охлаждения 1.0К/пс наблюдается об-

разование атомной структуры другой симметрии (рис. 3). В данном случае икосаэдрическая фаза соседствует с ГЦК и декаэдрической (Dh) фазами.

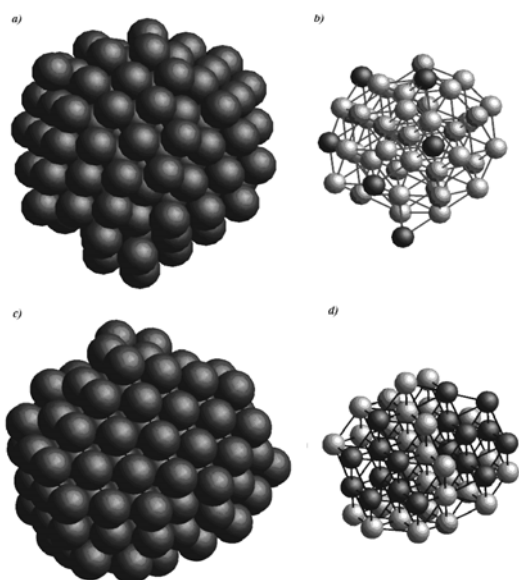


Рис. 2. Квазиоптимальные структуры кластеров меди с содержанием ГЦК фазы, общий вид  $\text{Cu}_{144}$  (a) и строение ядра (b), общий вид  $\text{Cu}_{145}$  (c) и строение ядра (d)

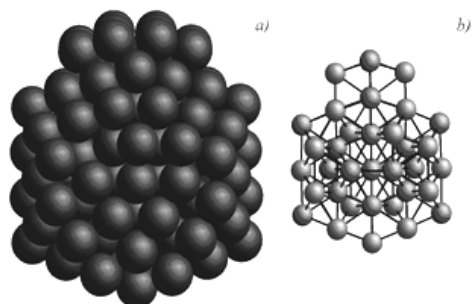


Рис. 3. Оптимальная структура кластера  $\text{Cu}_{145}$ : общий вид (a) и строение ядра (b)

На рисунке 4 изображены кластеры  $\text{Au}_{144}$  и  $\text{Au}_{145}$  в общем виде и структуры их ядер. Заметим существенные различия в структуре ядер двух кластеров. Гистограммы радиального распределения атомов в данных кластерах показаны на рисунке 5.

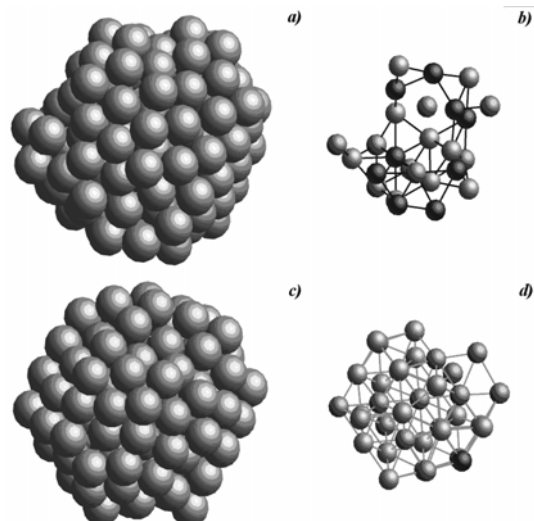


Рис. 4. Квазиоптимальные структуры кластеров золота: общий вид  $\text{Au}_{144}$  (a) и строение ядра (b), общий вид  $\text{Au}_{145}$  (c) и строение ядра (d)

На рисунке 6 приведены графики изменения потенциальной энергии и среднего числа атомов на первой сфере для кластера  $\text{Cu}_{72}\text{Au}_{72}$ , в зависимости от времени охлаждения, с шагом 1,5К/пс.

Максимальная для данного состава концентрация икосаэдрической структуры составляет 93% и достигается при охлаждении до 270К, при дальнейшем охлаждении доля Ih фазы убывает.

Общий вид, строение ядер и оболочек кластера  $\text{Cu}_{108}\text{Au}_{36}$  (с содержанием 25% атомов золота) и кластера эквиатомного состава  $\text{Cu}_{72}\text{Au}_{72}$  отражены на рисунке 7.

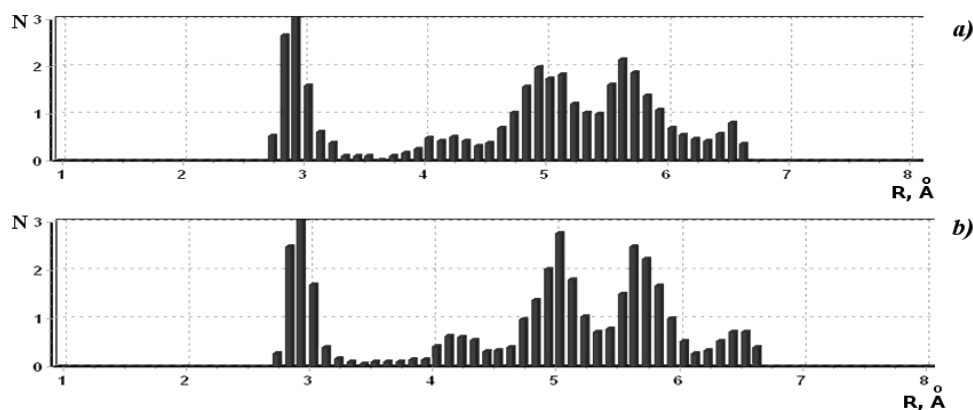


Рис. 5. Гистограммы радиального распределения для кластеров  $\text{Au}_{144}$  (a) и  $\text{Au}_{145}$  (b)

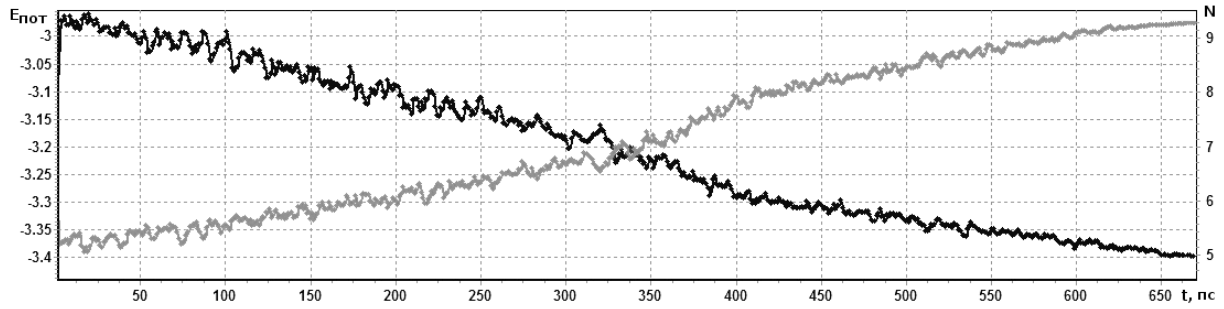


Рис. 6. Графики изменения потенциальной энергии (темная линия, левая ось ординат) и среднего числа атомов (светло-серая линия) на первой сфере для кластера  $\text{Cu}_{72}\text{Au}_{72}$

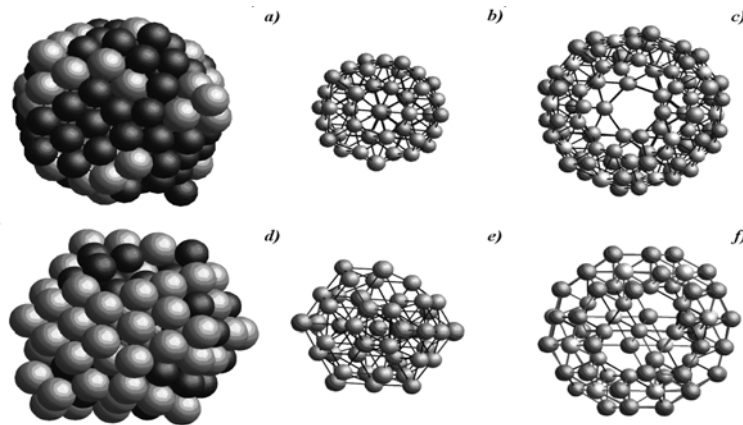


Рис. 7. Квазиоптимальные структуры кластера  $\text{Cu}_{108}\text{Au}_{36}$ : общий вид (a) кластера, строение ядра (b), атомы декоэдрической фазы и их соседи первого порядка (c); кластера  $\text{Cu}_{72}\text{Au}_{72}$ : общий вид (d), строение ядра (e), атомы декоэдрической фазы и их соседи первого порядка (f). Темные сферы – атомы Cu, светлые – Au (a, d)

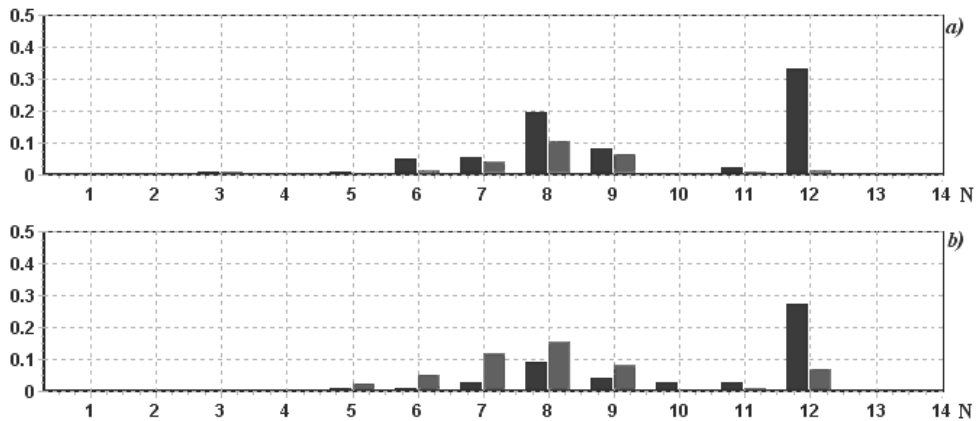


Рис. 8. Распределение атомов по координационным числам в  $\text{Cu}_{108}\text{Au}_{36}$  (a) и  $\text{Cu}_{72}\text{Au}_{72}$  (b)

Для кластеров данных двух составов на рисунке 8 приведены гистограммы распределения атомов Cu (темные столбцы) и Au (светлые столбцы) по первым координационным числам (количеству атомов на первой координационной сфере).

В следующей таблице сведены количественные параметры исследованных кластеров, с указанием скорости охлаждения и минимальной величины потенциальной энергии по группе экспериментов.

Величина энергии в таблице получена в пересчете на атом, при близких к нулю температурах.

## Зависимость формы и структуры нанокластеров системы Cu–Au от скорости...

Сравнение состава и энергии 144- и 145-атомных кластеров системы Cu–Au квазиоптимальной структуры

Кластер	Охлаждение, К/пс	Энергия, Эв/атом	ГЦК атомы	ГПУ атомы	Ih атомы	Dh атомы	Атомы другие	Рисунок, номер
Cu <sub>144</sub>	1.5	–2.941	6	28	69	9	16	2.a
Cu <sub>145</sub>	1.0	–2.944	18	36	59	16	12	2.c
Cu <sub>144</sub>	1.5	–2.946	0	31	92	20	1	–
Cu <sub>145</sub>	1.0	–2.951	0	39	86	14	3	3
Cu <sub>108</sub> Au <sub>36</sub>	1.0	–3.187	0	36	84	20	4	7.a
Cu <sub>72</sub> Au <sub>72</sub>	1.5	–3.403	0	38	82	17	7	7.d
Cu <sub>36</sub> Au <sub>108</sub>	1.0	–3.576	0	13	114	1	16	–
Au <sub>144</sub>	1.5	–3.719	0	20	99	7	18	4.a
Au <sub>145</sub>	1.0	–3.722	0	21	104	9	10	4.c

**Заключение.** Структура двухкомпонентных нанокластеров из 144 атомов в составах Cu, Cu<sub>3</sub>Au, CuAu и Au, а также кластеров чистых металлов из 145 атомов изучена методом молекулярной динамики. Показано распределение атомов золота и меди в кластерах Cu<sub>n</sub>Au<sub>144-n</sub> различного состава, а также

доля и распределение атомов с ГЦК, ГПУ, икосаэдрической и декаэдрической упаковкой в ядрах кластеров. Обнаружены особенности структур нанокластеров меди, охлажденных из расплава с двумя различными скоростями.

### Библиографический список

1. Мясниченко В. С., Старостенков М.Д. Структурная конфигурация двухкомпонентных нанокластеров системы Cu–Au // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2010. – №4.
2. Киттель Дж. Введение в физику твердого тела. – М., 1978.
3. Смитлз К.Дж. Металлы: справочник. – М., 1980.
4. Мясниченко В.С. Исследование энергетических и структурных характеристик упорядочивающихся сплавов системы Cu–Au // Перспективные материалы. – 2009. – №7.