

СТРУКТУРА ИЗОМЕРОВ КЛАСТЕРОВ ТИТАНА  $Ti_N$  ( $N = 6-15$ )*Н. А. Панькин\***Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева  
430005, Саранск, Россия*

Поступила в редакцию 28 мая 2013 г.

Исследована атомная структура различных изомеров свободных кластеров титана  $Ti_N$  ( $N = 6-15$ ). Для них рассчитаны следующие параметры структуры: средняя длина и энергия связи, координационное число, а также частоты их появления. Результаты получены методом молекулярной динамики с использованием многочастичного потенциала взаимодействия в модели сильной связи. Увеличение размера кластера сопровождается ростом значений указанных выше параметров. Отмечено возрастание частоты появления изомера с ростом энергии связи при фиксированном  $N$ . Наиболее вероятным структурам кластеров с  $N = 10-15$  соответствуют максимальные значения параметров атомной структуры среди прочих изомеров данного размера.

DOI: 10.7868/S0044451014060020

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Изучение атомной и электронной структуры, различных свойств нанокластеров, а также процессов с их участием является актуальной задачей современной науки [1–5]. Кластеры по своим физическим и химическим свойствам отличаются как от отдельных атомов, так и от массивного твердого тела. Для них характерна немонотонная зависимость различных параметров от их размера. При этом увеличение числа атомов в кластере сопровождается асимптотическим приближением характеристик его структуры и свойств к соответствующим значениям для макроскопического тела.

Информация об атомной и электронной структуре нанокластеров получается с помощью химического зондирования, масс-спектрометрии, фотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой и электронной микроскопии и т. д. [1–3, 6, 7]. Можно отметить, что указанные выше методы исследования не обладают (в настоящее время) достаточными пространственным и временным разрешениями для прямого измерения параметров свободных кластеров. В данном случае целесообразно использование теоретических подходов. Среди них широкое применение нашли квантово-механические расчеты при различных приближениях (Хартри–Фока, функциона-

ла электронной плотности и т. д.) [8–11]. Они дают хорошее согласие с экспериментальными данными, но требуют значительных ресурсов вычислительной техники.

Другим распространенным методом расчета атомной структуры кластеров является классическая молекулярная динамика с использованием реалистичных потенциалов межатомного взаимодействия [8–11]. Применение данного подхода значительно уменьшает время моделирования и позволяет получать результаты, удовлетворительно согласующиеся с соответствующими данными эксперимента и квантово-механических расчетов.

Целью настоящей работы является исследование атомной структуры изомеров кластеров титана  $Ti_N$  ( $N = 6-15$  — число атомов в кластере) методом молекулярной динамики. Выбор титана обусловлен его широким использованием в технологических процессах, в которых используются кластеры или возможно их образование [12, 13].

Исследования кластеров титана, проведенные другими авторами [5, 14–27], посвящены, в основном, рассмотрению низкоэнергетических структур. Результаты некоторых из них, полученные в рамках метода функционала электронной плотности, представлены на рис. 1. На данном рисунке изображены зависимости энергии  $E_b$  и длины  $\langle r_b \rangle$  связи от размера титанового кластера [17–19, 25–27]. Можно отметить сильный разброс в результатах, полученных *ab initio*. На данное различие указывается в ра-

\*E-mail: panjkinna@yandex.ru

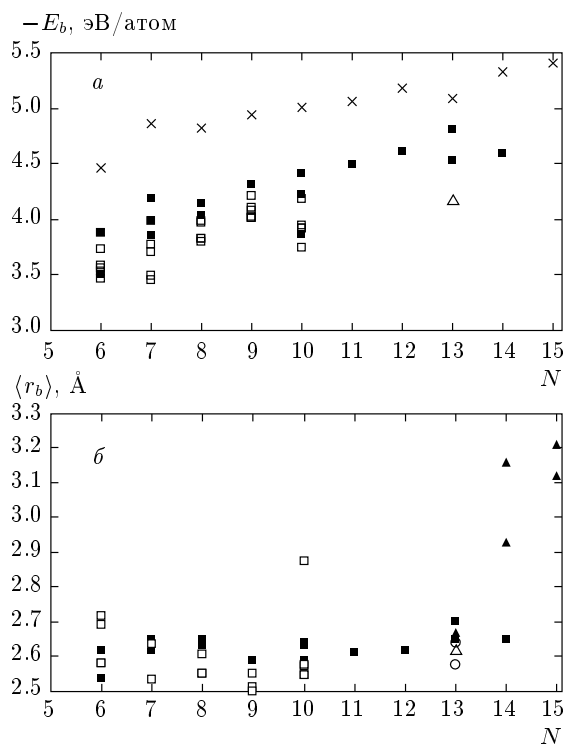


Рис. 1. Зависимости энергии  $E_b$  (а) и длины  $\langle r_b \rangle$  (б) связи от числа атомов  $N$  в кластере:  $\times$  — [17];  $\blacksquare$  — [18];  $\square$  — [19];  $\circ$  — [25];  $\triangle$  — [26];  $\blacktriangle$  — [27]

боте [8]. Анализ литературы не выявил работ, посвященных оценке вероятности появления различных изомеров кластеров  $Ti_N$ . Подобные исследования найдены для малых кластеров лишь небольшого числа химических элементов (платины, алюминия, бериллия [28–30]). В данной статье рассчитаны вероятности появления изомеров кластеров  $Ti_N$  и определены параметры их атомной структуры. Полученные результаты можно использовать при рассмотрении процессов с участием кластеров (осаждение пленок, кластерные бомбардировка, конденсация и т. д.) [1–5, 31].

## 2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Оптимизация структур исследуемых кластеров проводилась в несколько этапов. На первом этапе координаты атомов кластера задавались случайным образом и проводилась процедура минимизации расстояний между атомами, которые ограничивались (снизу) радиусом первой координационной сферы массивного кристалла титана. На втором этапе атомам сообщались скорости согласно

Таблица 1. Параметры потенциала взаимодействия для титана [35]

Параметр	Значение
$A$ , эВ	0.1519
$\xi$ , эВ	1.8112
$p$	8.620
$q$	2.390
$r_0$ , Å	2.4920

распределению Максвелла. Температура составляла 10 К и ее значение выбиралось для исключения конфигурационного возбуждения кластера [32]. Далее проводилась молекулярно-динамическая релаксация в NVT-ансамбле с использованием термостата Нозе–Гувера [33]. Для решения системы уравнений движения использовали алгоритм Верлета в скоростной форме [34] с постоянным шагом по времени равным 1 фс. На данном этапе эволюция системы прослеживалась в течение  $2 \cdot 10^5$  временных шагов.

Межатомное взаимодействие описывалось многочастичным потенциалом, основанным на приближении вторых моментов гамильтониана сильной связи [35]. В этом случае полную потенциальную энергию системы  $E$  можно представить в виде двух слагаемых: энергии зонной структуры  $E_1$

$$E_1 = - \sum_i \sqrt{\sum_{j \neq i} \xi^2 \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]},$$

и энергии парного взаимодействия  $E_2$

$$E_2 = \sum_i \sum_{j \neq i} A \exp \left[ -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right],$$

где  $A$ ,  $\xi$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $r_0$  — параметры потенциала,  $r_{ij}$  — расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м атомами. Значения параметров функции взаимодействия для титана приведены в табл. 1 и взяты из работы [35]. Радиус обрезания указанного выше потенциала составлял 6 Å.

Для исключения влияния теплового шума на результаты расчета атомной структуры кластеров проводилась релаксация системы в рамках алгоритма Метрополиса метода Монте-Карло [36] (третий этап) при температуре 0 К со смещениями атомов за шаг не более  $10^{-3} r_0$  ( $3 \cdot 10^6$  шага).

Для выявления различных изомеров кластера и расчета частоты (вероятности) их появления  $P_i$ , рассматривалось 500 случайных исходных configura-

ций атомов, которые в дальнейшем подвергались процедуре оптимизации (описана выше). 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  $1.1r_0$ . Для обозначения точечных групп симметрии использовали символику Шенфлиса.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структуры исследуемых кластеров принимали трехмерные конфигурации. При числе атомов  $N \geq 7$  наблюдается несколько изомерных структур (рис. 2). Значения  $E_b$  (эВ/атом),  $\langle r_b \rangle$  (Å),  $\langle Z \rangle$ , точечная группа симметрии (ТГС) по Шенфлису для трех изомеров с максимальными частотами  $P_i$  (%) при фиксированном значении  $N$  приведены в табл. 2, а их изображения на рис. 3. Зависимость  $P_i$  изомеров от энергии связи для кластеров размером  $N$  показана на рис. 4. Можно отметить тенденцию увеличения частоты появления изомера с ростом энергии связи ( $N$  фиксировано). В настоящее время нет теорий, объясняющих осциллирующий характер зависимости  $P_i = f(E_b)$ . Например, в работах [29, 30] распределение  $P_i = f(E_b)$  предлагается описывать экспоненциальной функцией. При этом авторы не приводят физических оснований ее выбора. Данные рис. 4 можно описать кривой, полученной наложением на экспоненциальную функцию некоторой осциллирующей — например, косинуса. При значениях  $N \geq 12$  отмечается преобладание  $P_i$  (> 80 %) изомера с максимальным значением энергии связи над частотами появления других изомерных структур. Ниже приведено описание

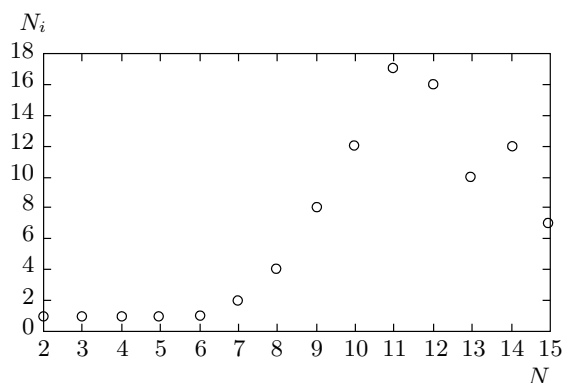


Рис. 2. Зависимость числа изомеров  $N_i$  от размера кластера  $N$

Таблица 2. Параметры атомной структуры изомеров кластеров титана  $Ti_N$  с максимальными значениями частоты появления

$N$		ТГС	$-E_b$	$\langle r_b \rangle$	$\langle Z \rangle$	$P_i$
6	<i>a</i>	$O_h$	3.252	2.282	4.00	100
7	<i>a</i>	$C_{3v}$	3.310	2.296	4.29	57
	<i>b</i>	$D_{5h}$	3.338	2.315	4.57	43
8	<i>a</i>	$D_{2d}$	3.405	2.301	4.50	63
	<i>b</i>	$C_s$	3.379	2.323	4.75	29
	<i>c</i>	$D_{3d}$	3.350	2.306	4.50	7
9	<i>a</i>	$C_{4v}$	3.459	2.305	4.67	46
	<i>b</i>	$C_{2v}$	3.462	2.337	5.11	33
	<i>c</i>	$C_{2v}$	3.433	2.328	4.89	10
10	<i>a</i>	$C_s$	3.522	2.348	5.40	43
	<i>b</i>	$C_{2v}$	3.496	2.325	5.00	19
	<i>c</i>	$C_{3v}$	3.495	2.313	4.80	8
11	<i>a</i>	$C_s$	3.567	2.353	5.64	48
	<i>b</i>	$C_s$	3.547	2.325	5.09	13
	<i>c</i>	$C_s$	3.545	2.333	5.27	9
12	<i>a</i>	$C_{5v}$	3.632	2.364	6.00	79
	<i>b</i>	$C_s$	3.579	2.335	5.33	8
	<i>c</i>	$C_{2v}$	3.586	2.341	5.50	3
13	<i>a</i>	$I_h$	3.719	2.378	6.46	96
	<i>b</i>	$C_s$	3.608	2.361	5.85	1
	<i>c</i>	$C_s$	3.633	2.366	6.00	1
14	<i>a</i>	$C_{2v}$	3.712	2.390	6.43	85
	<i>b</i>	$C_{3v}$	3.713	2.379	6.43	7
	<i>c</i>	$C_{6v}$	3.675	2.379	6.14	2
15	<i>a</i>	$C_{6v}$	3.750	2.400	6.67	95
	<i>b</i>	$C_s$	3.739	2.384	6.53	3
	<i>c</i>	$C_s$	3.664	2.369	6.13	1

структур титановых кластеров размером от 6 до 15 атомов (при сравнении различных изомеров значения  $E_b$  берутся по модулю).

Кластер титана из шести атомов представляет собой октаэдр (*6a* на рис. 3). Литературные данные отмечают возможность существования искаженного октаэдра [19] и пентагональной пирамиды [18, 19]. Данные изомеры  $Ti_6$  в настоящем исследовании не обнаружены.

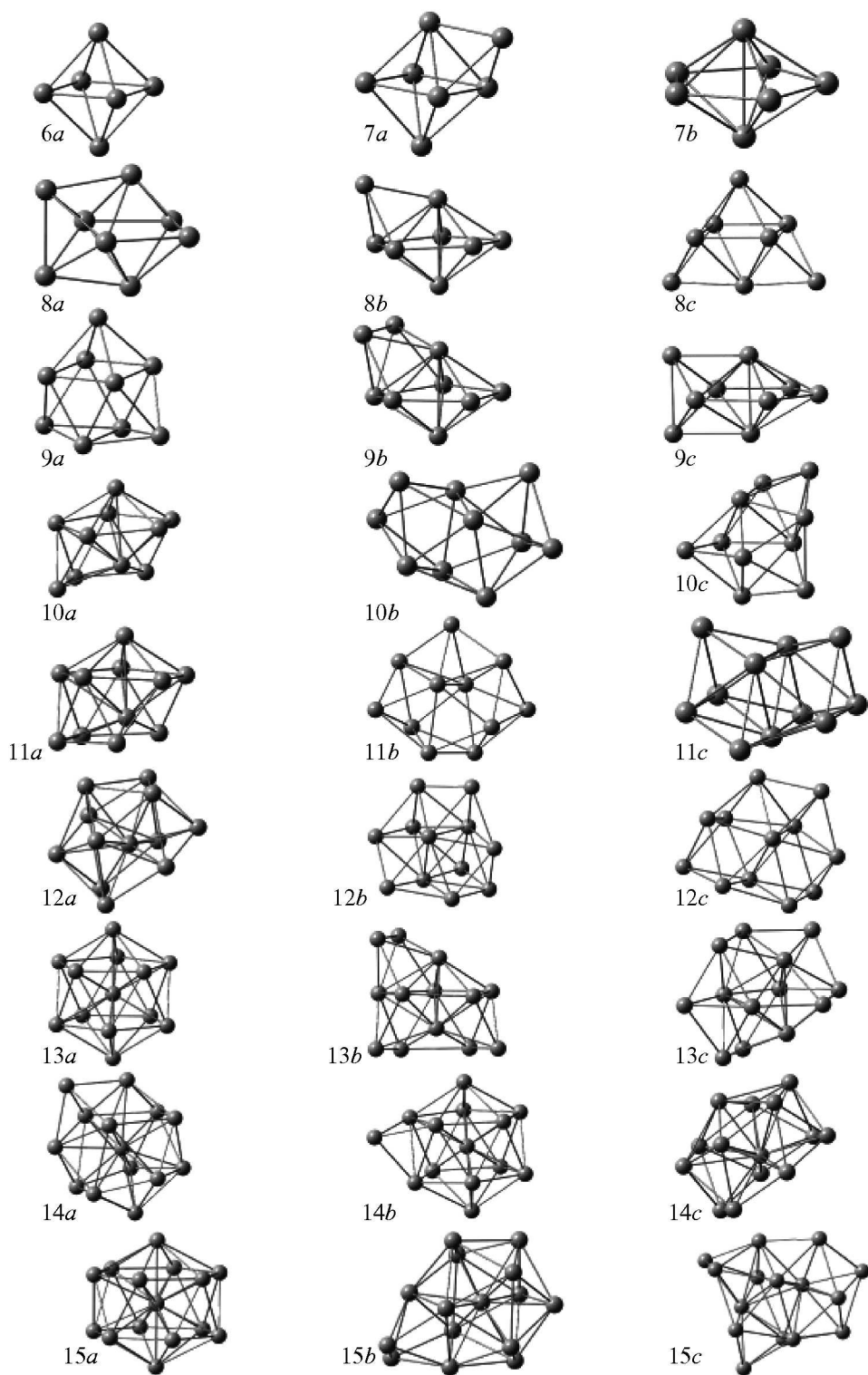


Рис. 3. Изображение структур различных изомеров кластеров титана  $Ti_N$  с максимальными частотами появления

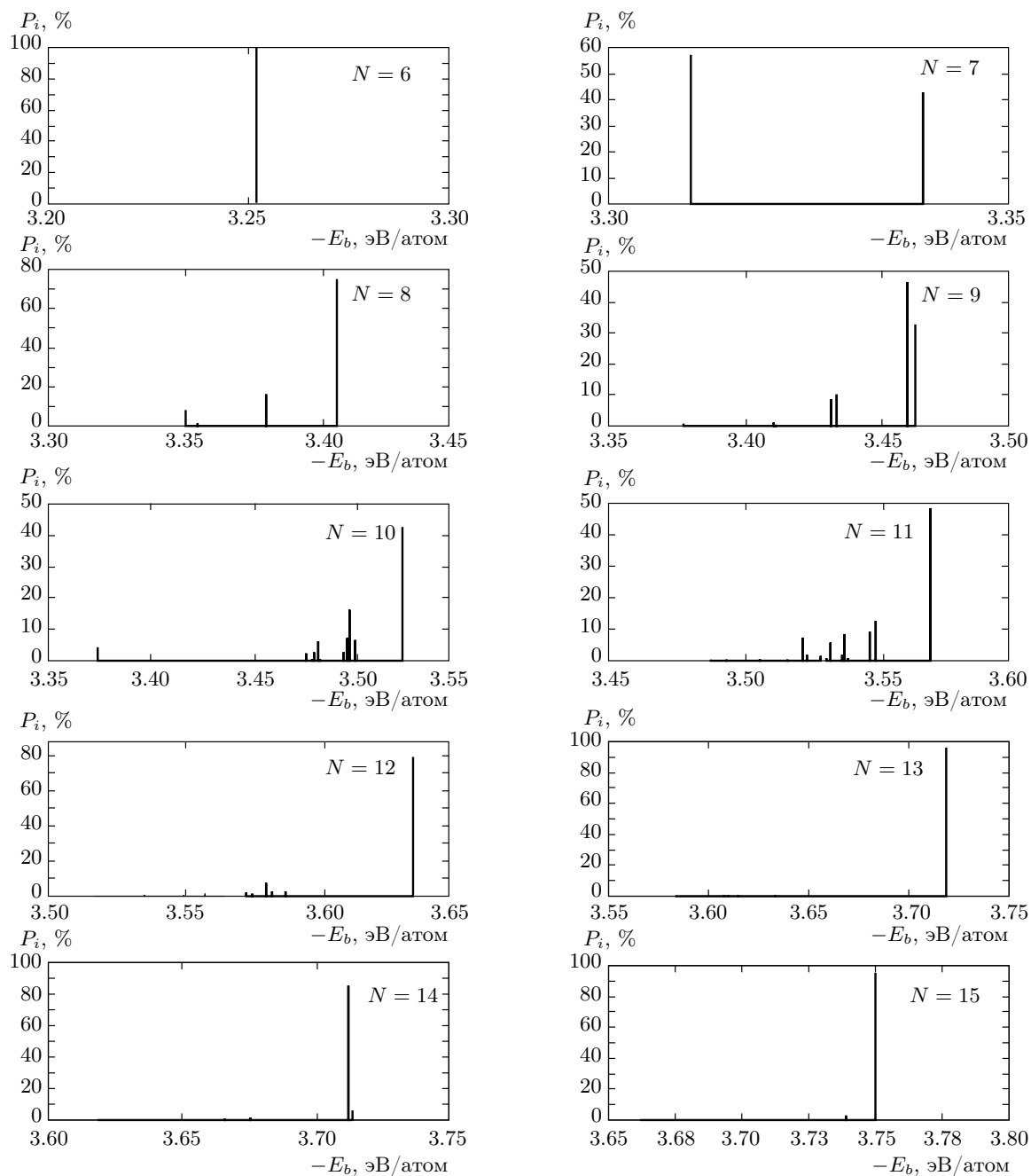


Рис. 4. Гистограммы распределения частоты появления  $P_i$  изомеров кластеров титана  $Ti_N$  ( $N$  — число атомов) по энергии связи  $E_b$

Для кластера с семью атомами обнаружены две изомерные структуры с близкими частотами появления. Первая структура  $Ti_7$  имеет форму пентагональной бипирамиды (7b на рис. 3), у которой имеется ось симметрии пятого порядка, характерная для икосаэдрической структуры. Частота ее появления ниже, чем у второго изомера, представляющего со-

бой октаэдр с правильным тетраэдром, присоединенным к одной из его граней (7a на рис. 3). При этом энергия связи, длина связи и среднее координационное число для второго изомера меньше соответствующих значений первой структуры.

Кластер  $Ti_8$  с максимальным значением  $P_i$  получается присоединением к смежным граням октаэдр-

ра симметричных относительно его экваториальной плоскости двух тетраэдров (см. *8a* на рис. 3). Ему соответствуют максимальная энергия связи  $E_b$  и минимальные значения  $\langle r_b \rangle$  и  $\langle Z \rangle$  среди других изомеров данного размера. Следующая по частоте появления (*8b* на рис. 3) структура имеет форму пентагональной бипирамиды с тетраэдром, присоединенным к одной из граней. Другие изомеры кластера  $Ti_8$  получаются, как и в случае первой структуры, присоединением двух тетраэдров к различным граням октаэдра.

Кластер  $Ti_9$  с наибольшей частотой появления (см. *9a* на рис. 3) представляет собой тетрагональную антипризму, накрытую тетрагональной пирамидой. Для него характерны минимальные значения длины связи и координационного числа среди прочих изомеров данного размера. Максимальным  $E_b$ ,  $\langle r_b \rangle$  и  $\langle Z \rangle$  соответствует пентагональная пирамида, накрытая двумя тетраэдрами, расположенным над смежными гранями (*9b* на рис. 3). На примере кластеров  $Pd_9$  показано, что данный изомер стабилен при температуре близкой к 0 К [8]. Повышение температуры способствует формированию первой структуры. Большинство изомеров кластера  $Ti_9$  получается, как и для второй структуры, различными вариантами присоединения двух тетраэдров к граням пентагональной бипирамиды.

Максимальным значениям  $P_i$  кластеров с  $N$  от 10 до 12 соответствует структура пентагональной бипирамиды с присоединением к ее граням (трех, четырех и пяти) тетраэдров (*10a*, *11a*, *12a* на рис. 3). Таким образом происходит достраивание второго пентагонального кольца икосаэдра. В результате, кластер  $Ti_{12}$  с максимальной частотой появления (*12a* на рис. 3) имеет структуру икосаэдра без атома в одной из его вершин. Кластер  $Ti_{13}$  с наибольшим значением  $P_i$  является икосаэдром [25, 26] (*13a* на рис. 3).

Наиболее вероятная структура кластера  $Ti_{14}$  представляет собой искаженный икосаэдр (*14a* на рис. 3). Он получается добавлением атома в пентагональное кольцо икосаэдра. Аналогичная структура была получена при расчетах методом функционала электронной плотности [27]. В работах [17, 18] выявлен изомер кластера  $Ti_{14}$  в форме икосаэдра с присоединенным к одной из его граней тетраэдром (*14b* на рис. 3). В данной работе частота появления данной структуры равна 7%. Средние значения энергии связи и координационного числа для нее такие же, что и у первого изомера при меньшей длине связи.

Кластер из 15 атомов с максимальной вероятностью появления имеет структуру икосаэдрического

типа (*15a* на рис. 3). У него пентагональные кольца икосаэдра заменены на соответствующие гексагональные.

Сравнительный анализ результатов расчетов (рис. 4, табл. 2) показал, что максимальной энергией связи (по модулю) соответствует наибольшая частота появления. Параметры атомной структуры кластеров, как показывают данные рис. 1 и табл. 2, несколько отличаются от аналогичных литературных данных для длины связи (меньше) и энергии связи (больше). В работах [8, 37] отмечается, что применение потенциала взаимодействия (например, погруженного атома [37]), аналогичного потенциальной функции настоящей работы, приводит к завышению значений  $E_b$  для малых кластеров.

Увеличение размера кластера (табл. 2) сопровождается ростом параметров  $E_b$ ,  $\langle Z \rangle$ ,  $\langle r_b \rangle$ . При этом значения энергии связи, координационного числа и длины связи коррелируют между собой (соответствующие коэффициенты корреляции превышают 0.96). На рис. 5 показаны зависимости  $E_b = f(\langle Z \rangle)$ ,  $E_b = f(\langle r_b \rangle)$ ,  $\langle r_b \rangle = f(\langle Z \rangle)$  для всех изомеров кластеров, рассмотренных в настоящей работе. Можно выделить две области (рис. *5a*, *5b*), в которых зависимость средней энергии связи от  $\langle Z \rangle$  (или  $\langle r_b \rangle$ ) можно описать прямой (линии 1, 2). При этом линия 1 содержит в основном точки, соответствующие структурам с максимальными значениями вероятности появления (рис. 5). При дальнейшем росте размера кластера возможно появление других подобных областей.

Можно также отметить, что кластерам с  $N = 10-15$  и наибольшей частотой  $P_i$  соответствуют максимальные значения  $E_b$ ,  $\langle r_b \rangle$ ,  $\langle Z \rangle$  среди прочих изомеров с данным числом атомов. Подобная закономерность не наблюдалась для кластеров меньшего размера. Аналогичное поведение частоты  $P_i$  отмечалось также при исследовании кластеров алюминия, платины и бериллия [28–30].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках метода молекулярной динамики выполнен расчет структуры различных изомеров кластеров титана  $Ti_N$  ( $N = 6-15$ ). Результаты настоящей работы удовлетворительно согласуются с соответствующими литературными данными.

Показано, что кластерам с числом атомов от 10 до 15 и наибольшей частотой появления соответствуют максимальные средние значения энергии связи, длины связи и координационного числа среди про-

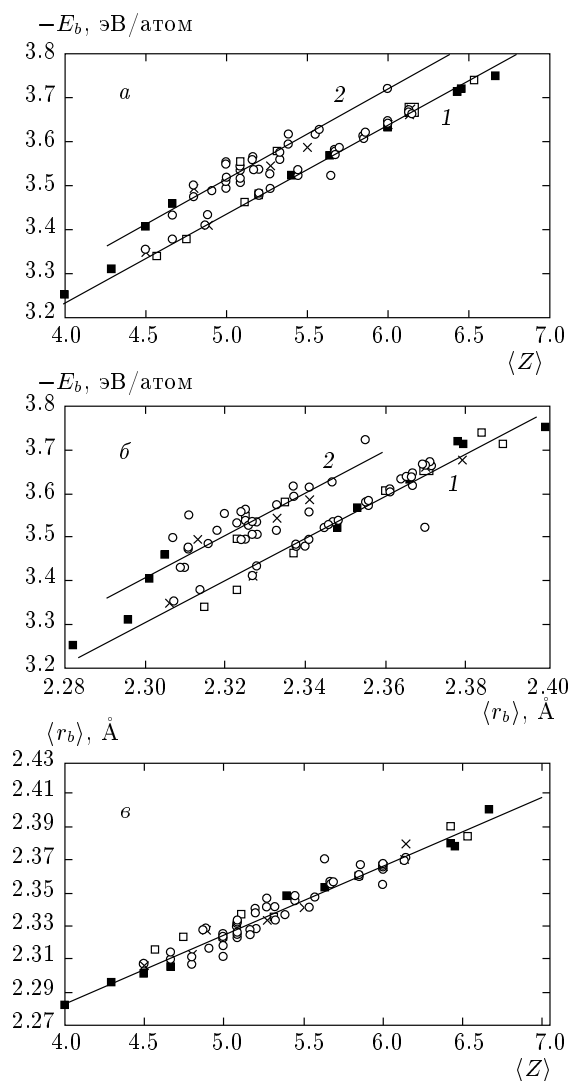


Рис. 5. Зависимости  $E_b = f(\langle Z \rangle)$  (а),  $E_b = f(\langle r_b \rangle)$  (б),  $\langle r_b \rangle = f(\langle Z \rangle)$  (в): ■ — изомер с максимальной частотой появления, □ — второй по частоте появления изомер, × — третий по частоте появления изомер, ○ — прочие изомеры

чих изомеров данного размера. Отмечается увеличение частоты появления изомера (при фиксированном размере) при росте значений модуля энергии связи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Макаров, УФН **176**, 121 (2006).
2. Б. М. Смирнов, УФН **181**, 713 (2011).
3. О. А. Белякова, Ю. Л. Словохотов, Известия АН, сер. хим. Вып. 11, 2175 (2003).
4. В. Л. Гинзбург, УФН **174**, 346 (2007).
5. L. M. Russon, S. A. Heldecke, M. K. Birke et al., J. Chem. Phys. **100**, 4747 (1994).
6. S.-R. Liu, H.-J. Zhai, M. Castro et al., J. Chem. Phys. **118**, 2108 (2003).
7. M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama et al., J. Chem. Phys. **111**, 235 (1999).
8. Е. А. Михайлов, А. Т. Косилов, ФТТ **52**, 397 (2010).
9. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер, ЖЭТФ **135**, 899 (2009).
10. С. Д. Борисова, Г. Г. Русина, Е. В. Чулков, ФТТ **52**, 782 (2010).
11. P.-H. Tang, T.-M. Wu, P. J. Hsu et al., J. Chem. Phys. **137**, 244304 (2012).
12. С. Я. Бецофен, Л. М. Петров, А. А. Ильин и др., Поверхность Вып. 1, 39 (2004).
13. А. Д. Погребняк, А. П. Шпак, Н. А. Азаренков, В. М. Береснев, УФН **179**, 35 (2009).
14. M. Doverstal, L. Karlsson, B. Lindgren et al., Chem. Phys. Lett. **270**, 273 (1997).
15. C. W. Bauschlicher, H. Partridge, S. R. Langhoff et al., J. Chem. Phys. **95**, 1057 (1991).
16. В. С. Демиденко, Н. Л. Зайцев, Т. В. Меньщикова, ФТТ **49**, 2106 (2007).
17. А. Н. Кравцова, А. А. Гуда, В. Л. Мазалова и др., Наноструктуры **4**, 15 (2011).
18. J. Zhao, Q. Qiu, B. Wang et al., Sol. St. Comm. **118**, 157 (2001).
19. S. H. Wei, Z. Zeng, J. Q. You et al., J. Chem. Phys. **113**, 11127 (2000).
20. G. L. Gutsev, M. D. Mochena, P. Jena et al., J. Chem. Phys. **121**, 6785 (2004).
21. A. Kalemos and A. Mavridis, J. Chem. Phys. **135**, 134302 (2011).
22. M. Castro, S.-R. Liu, H.-J. Zhai et al., J. Chem. Phys. **118**, 2116 (2003).
23. S. P. Waich and C. W. Bauschlicher, J. Chem. Phys. **83**, 5735 (1985).
24. B. N. Papas and H. F. Schaefer, J. Chem. Phys. **123**, 074321 (2005).
25. И. В. Бажин, О. А. Лещева, И. Я. Никифоров, ФТТ **48**, 726 (2006).

26. S.-Y. Wang, J.-Z. Yu, H. Mizuseki et al., J. Chem. Phys. **120**, 8463 (2004).
27. B. Lee and G. W. Lee, J. Chem. Phys. **127**, 164316 (2007).
28. A. Sebetci and Z. B. Guvenc, Surf. Sci. **66**, 525 (2003).
29. M. Boyukata and Z. B. Guvenc, Brazilian J. Phys. **36**, 720 (2006).
30. V. Cerowski, B. K. Rao, S. N. Khanna, P. Jena et al., J. Chem. Phys. **123**, 074329 (2005).
31. В. И. Матвеев, С. А. Кочкин, ЖЭТФ **137**, 820 (2010).
32. Р. С. Берри, Б. М. Смирнов, УФН **175**, 367 (2005).
33. W. G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985).
34. L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
35. F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
36. К. Биндер, Д. В. Хеерман, *Моделирование методом Монте-Карло в статистической физике*, Наука, Москва (1995).
37. P. J. Feibelman, J. S. Nelson, and G. L. Kellogg, Phys. Rev. B **49**, 10548 (1994).