

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ И МЕЗОСКОПИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

PACS numbers: 61.43.Bn, 61.46.Bc, 61.46.Df, 62.23.St, 64.70.Nd, 65.80.-g, 82.60.Qr

Структурные переходы ГЦК–икосаэдр в нанокластерах алюминия и свинца

В. С. Байдышев, Ю. Я. Гафнер

*Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова,
просп. Ленина, 90,
655017 Абакан, Россия*

В работе исследованы границы термической стабильности исходной ГЦК-фазы в кластерах алюминия и свинца диаметром до 3 нм методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи TB-SMA. Показано, что под действием температурного фактора в малых кластерах Al и Pb происходит переход из начальной ГЦК-фазы в иные структурные модификации, в том числе и с пентагональной симметрией. С ростом размера наночастиц наблюдается смещение температуры политипного перехода к температуре плавления кластера. Определено, что для кластеров алюминия, в отличие от кластеров свинца, большую роль в формировании структуры играют геометрические «магические» числа.

В роботі досліджено границі термічної стабільності первинної ГЦК-фази у кластерах алюмінію та свинцю діаметром до 3 нм методою молекулярної динаміки з використанням модифікованого потенціалу сильного зв'язку TB-SMA. Показано, що під дією температурного чинника в малих кластерах Al і Pb відбувається перехід з первинної ГЦК-фази в інші структурні модифікації, в тому числі й з пентагональною симетрією. З ростом розміру наночастинок спостерігається зсув температури політипного переходу до температури топлення кластера. Визначено, що для кластерів алюмінію, на відміну від кластерів свинцю, більш значну роль у формуванні структури відіграють «магічні» числа.

The thermal stability boundaries of initial f.c.c. phase within the Al and Pb nanoclusters with a diameter of up to 3.0 nm are investigated by the molecular dynamics method using modified tight-binding potential (TB-SMA). The simulation indicates that the structural transition in small Al and Pb clusters from the initial f.c.c. phase to other modifications, including ones with pentagonal symmetry, occurs under the influence of temperature factor. The transition temperature is shifted towards the cluster melting temperature

with an increase in the cluster size. As determined, the geometrical 'magic' numbers play a major role in a structure formation for aluminium clusters, unlike lead clusters.

Ключевые слова: нанокластеры, алюминий, свинец, молекулярная динамика, сильная связь, компьютерное моделирование.

(Получено 17 февраля 2014 г.; окончат. вариант — 16 июня 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется исследованию объектов, построенных из структурных элементов нанометрового масштаба, таких как нанокристаллы, тонкие пленки, наночастицы и нанокластеры. Необходимость наделения средств связи, электронной и компьютерной техники все большими качественными и количественными функциональными возможностями при сохранении или даже уменьшении размеров операционных устройств заставляет исследователей искать пути минимизации базовых структурных элементов, применяемых при их производстве. На современном этапе уже возможна разработка технологических блоков размером всего несколько десятков нанометров. Это, в свою очередь, стимулирует дальнейшее, бурное развитие физики наночастиц (нанокластеров), т.е. атомно-молекулярных соединений, включающих в себя от десятков атомов (молекул) до нескольких их тысяч.

Хорошо известно, что металлические наночастицы могут проявлять необычные оптические, тепловые, химические и физические свойства. Основными критическими параметрами, влияющими на все эти физико-химические особенности поведения, кроме, собственно, размера наночастицы, являются ее форма и структура, что требует от нанотехнологий целенаправленного контроля данных характеристик [1, 2].

Теоретически наночастицы могут иметь структуру, запрещаемую законами классической кристаллографической теории, такую как икосаэдр (ih) (рис. 1) и декаэдр (dh) [3]. Наночастицы некоторых химических элементов, имеющих в объемном состоянии ГЦК (fcc) строение, часто наблюдаются и экспериментально со структурой, имеющей подобную 5-ти частичную симметрию (ряд металлов и инертные газы). Однако после достижения определенного критического размера у таких кластеров происходит переход к стандартному ГЦК-строению. Кроме того, как экспериментально, так и методами компьютерного моделирования было обнаружено, что кроме такого классического перехода $ih \rightarrow fcc$ под действием размерного эффекта, в малых кластерах возможны и обратные переходы $fcc \rightarrow ih$, происходящие под действием уже температурного фактора. Данные результаты, несомненно, доказывают наличие некоего

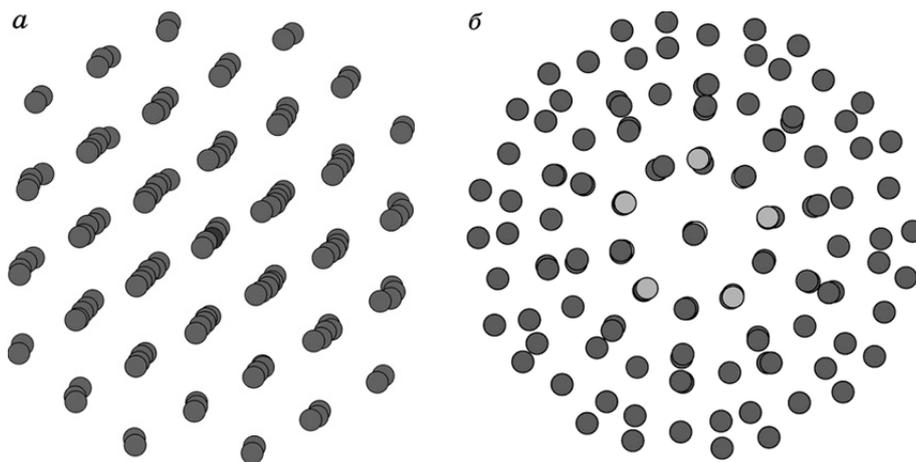


Рис. 1. Структура кластера алюминия Al_{135} : *a* — гранецентрированная кубическая (fcc), $T = 50$ К; *б* — икосаэдрическая (ih), $T = 52$ К.

энергетического барьера между структурными состояниями кластера, зависящего от размера частицы.

При исследовании задачи нахождения наиболее устойчивых атомных конфигураций, прежде всего, возникает вопрос о стабильности структуры кластеров различного размера. Некоторые указания на наличие выделенных стабильных структур можно получить из наблюдений экспериментальных спектров размеров атомных кластеров, которые показывают при определенных значениях числа частиц в кластере (N) особенно четко выделенную интенсивность. Подобное поведение доказывает, что некоторые размеры кластера являются предпочтительными, и эти величины получили названия «магических» чисел [4, 5].

Для объяснения последовательности «магических» чисел используют различные подходы, например, в работе [6] в спектре масс частиц натрия последовательность магических чисел была объяснена формированием замкнутых делокализованных электронных оболочек. В работе [7] структурные состояния кластеров исследовали в рамках кинетического подхода, в работах [8–10] было показано, что структура кластеров определяется тенденцией к достижению более плотной упаковки атомов. При этом для ГЦК-кластеров выделенными являются значения $N = 19, 79, 135, 201, 675, \dots$, а для кластеров икосаэдрического типа $N = 13, 55, 147, 309, 561, 923, \dots$. Результаты [8–10] были получены для систем, в которых взаимодействие между атомами имело центральный парный характер. В реальных металлах непарные вклады в энергию взаимодействия играют существенную роль, в результате чего последовательность магических чисел в них может несколько отличаться от предска-

занной теоретически.

Поэтому основной целью представляемой работы была попытка ответа на вопрос о размерных границах устойчивости той или иной кристаллографической модификации в нанокластерах алюминия и свинца, а также определение роли геометрических «магических» чисел при возможных структурных переходах.

2. КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

В качестве имитационного метода был выбран метод классической молекулярной динамики (МД), хотя в большинстве аналогичных моделирований для подобных задач применялся метод *ab-initio*. Однако при таком подходе основное внимание исследователей было сосредоточено на определении структуры только в области очень низких температур, близких к 0 К, и ее зависимостью от размера кластера. На наш взгляд, данный подход все же не может являться совершенно справедливым, так как нанокластеры, используемые в различных областях нанотехнологий, должны эксплуатироваться при значительно более высоких температурах, и тепловой фактор может приводить к изменению равновесной структуры. Кроме этого, метод *ab-initio* имеет существенные ограничения и по размеру моделируемых частиц, что и явилось критическим моментом в выборе методики моделирования.

На наш взгляд, именно МД метод является наиболее адекватным для определения стабильных в широком интервале температур структур металлических кластеров с интересующим нас диаметром. Но уровень достоверности полученных здесь результатов напрямую определяется выбором используемого потенциала межатомного взаимодействия. Поэтому после анализа различных видов представления потенциальной энергии имитация процессов нагрева нанокластеров Al и Pb была выполнена с использованием хорошо зарекомендовавших себя модифицированных потенциалов сильной связи (TB-SMA) [11] с фиксированным радиусом обрезания, соответствующим пятой координационной сфере включительно. Потенциалы из группы сильной связи широко используются при компьютерном моделировании как макроскопических тел, так и нанообъектов. Кроме того, потенциалы, предложенные Клери и Розато, прошли подробную успешную проверку по многим термодинамическим показателям [11] и на сегодняшний день являются одними из основных потенциалов для расчета свойств металлических наночастиц. В частности, в работе [12] в рамках данного потенциала была определена температура плавления свободных нанокластеров свинца, имеющая хорошее согласие с экспериментальными данными.

В качестве начальных объектов были использованы свободные сферические ГЦК-кластеры, получаемые при вырезании сферы из

идеальной ГЦК-решетки. Нагрев кластеров выполнялся в рамках канонического ансамбля с использованием термостата Нозе [13]. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верле с шагом по времени $h = 1$ фс.

Для определения наиболее устойчивой кластерной структуры рассматривался ансамбль кластеров одинакового размера. Начало процесса нагревания сопровождалось релаксацией исходной фазы при начальной температуре, далее нагревание производилось до значений, превышающих температуру плавления наночастицы. В ходе нагрева температура ступенчато изменялась с шагом в 10 К, а в области структурных переходов с шагом 4 К, и при каждом ее значении кластеры выдерживались порядка 1 нс. Как показано в [14], выбранная скорость изменения температуры позволяет достаточно адекватно реализовать квазиравновесное состояние кластеров размером до $D = 3,0$ нм.

Точки плавления кластера фиксировались по скачку потенциальной энергии как функции температуры. Данный подход достаточно широко используется при компьютерном моделировании процессов плавления (кристаллизации) металлических нанокластеров и позволяет довольно точно локализовать их начало. Структурные переходы определялись при помощи визуализаторов, а также на основе графиков функции радиального распределения и зависимости потенциальной энергии от температуры. Для выполнения моделирования была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg, Germany.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вначале исследовалась группа кластеров, размеры которых равны «магическим» числам икосаэдрической структуры ($N = 13, 55, 147, 309, 561, 923$). В кластерах Al_{13} и Pb_{13} с числом атомов, соответствующим идеальной ih-структуре, уже на этапе первичной термической релаксации происходил структурный переход fcc \rightarrow ih. Этот результат согласуется с работами других авторов, например в [15] в рамках *ab-initio* MD было показано, что в Pb_{13} структура ih является энергетически более стабильной, чем fcc построение атомов на величину $\Delta E = 2,08$ эВ/кластер. Для кластеров Al_{13} энергия ih-структуры также оказалась меньше энергии fcc на величину $\Delta E = 1$ эВ/кластер [16]. Используемый нами потенциал [11] дает значения разности энергий этих структур для кластеров свинца $\Delta E = 1,70$ эВ/кластер и для кластеров алюминия $\Delta E = 1,46$ эВ/кластер, то есть наблюдается качественное и даже достаточно хорошее количественное согласие с *ab-initio* расчетами [16, 17]. Таким образом, на основании данных [16, 17] и выполненного нами моделирования

можно однозначно заявить о том, что структурный переход $fcc \rightarrow ih$ в кластерах Al_{13} и Pb_{13} является безбарьерным и поэтому может наблюдаться при любой температуре.

Следующим икосаэдрическим кластером с полностью завершенной внешней оболочкой является кластер с числом атомов $N = 55$. Расчеты энергий различных структур, выполненные в [15] неожиданно показали, что для кластера Pb_{55} fcc -структура является более стабильной, чем ih -структура, но величина энергетического барьера составила всего $\Delta E = 0,1$ эВ/кластер, что в расчете на атом дает значение барьера значительно меньше величины тепловой энергии при расчетной температуре. Таким образом, результаты [15] представляются нам достаточно спорными, и мы считаем, что при $N = 55$ в свинце все же могут происходить структурные переходы под действием теплового фактора. Данное предположение подтверждается результатами выполненного нами МД моделирования. Так для кластера Pb_{55} наблюдался структурный переход $fcc \rightarrow ih$ при температуре даже $T = 10$ К, а для кластера Al_{55} и при более низких.

К сожалению, нам не известны работы, в которых рассчитаны энергии основного состояния для Al_{55} . В нашей же модели энергия ih -структуры для Al_{55} и Pb_{55} всегда меньше энергии fcc -структуры, однако, для кластера свинца энергии данных видов построения атомов оказываются очень близки ($\Delta E = 0,08$ эВ/кластер). При дальнейшем нагреве кластера ih -структура сохранялась вплоть до температур плавления, причем для кластера Al_{55} температура плавления составила $T_m = 470$ К, а для кластера Pb_{55} $T_m = 230$ К. Начиная с температуры плавления, потенциальная энергия сильно флуктуирует, и кластеры постепенно переходят в жидкое состояние через аморфоподобную фазу, содержащую ih -фрагменты.

В кластерах следующего «магического» размера Al_{147} и Pb_{147} поведение металлов существенно отличается. Так структурный переход $fcc \rightarrow ih$ в кластерах Al_{147} наблюдался в самом начале моделирования в процессе термической релаксации первичного кластера, тогда как в кластерах Pb_{147} он происходил только при температуре не ниже $T = 255$ К, что составляло примерно $0,8T_m$ температуры плавления данного размера кластера. Типичная калориметрическая кривая нагрева для кластера Pb_{147} приведена на рис. 2, из которого хорошо видно, что по мере нагревания в кластере происходит оптимизация структуры, но начальная fcc -фаза сохраняется до температуры 235 К, начиная с которой в температурном интервале 235–250 К кластер перестраивается в ih -структуру через ряд промежуточных аморфоподобных фаз. Таким образом, для кластера Pb_{147} переход $fcc \rightarrow ih$ протекает следующим образом: $fcc \rightarrow$ аморфная структура $\rightarrow ih$.

При увеличении числа атомов барьер, который необходимо преодолеть для перехода от fcc -структуры к ih , растет. Так, например,

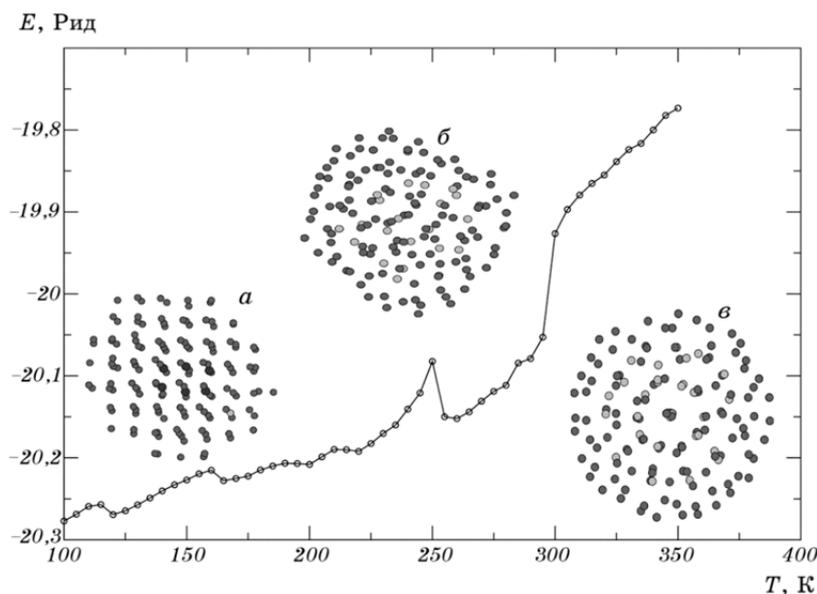


Рис. 2. Калориметрическая кривая нагрева кластера свинца Pb_{147} : *a* — fcc-структура кластера при $T = 170$ К; *б* — аморфная структура кластера при $T = 250$ К; *в* — ih-структура кластера при $T = 254$ К.

для свинца он составляет 0,3 эВ/кластер и 1,5 эВ/кластер для Pb_{147} и Pb_{309} соответственно [15]. В кластерах свинца следующих магических размеров Pb_{309} , Pb_{561} , Pb_{923} мы не наблюдали превращения fcc \rightarrow ih, начальная fcc-структура оставалась стабильной до температуры плавления. Очевидно, что температурных флуктуаций при этих размерах уже не хватает для преодоления существующего энергетического барьера. Для кластеров Al_{309} структурный переход наблюдался при температуре $T = 310$ К ($0,48T_m$), для Al_{561} при температуре $T = 460$ К ($0,7T_m$) (рис. 3), для Al_{923} структурный переход не наблюдался. Таким образом, можно заключить, что для нанокластеров алюминия энергетический барьер для структурного перехода fcc \rightarrow ih оказывается значительно меньшим, чем для нанокластеров свинца аналогичного размера.

В случае кластеров с числом атомов близким к кластерам, с полностью заполненной внешней оболочкой, ситуация оказывалась не столь однозначной. Так кластеры Al_{141} демонстрировали различные сценарии поведения. В 60% случаев при температуре $T = 134$ К происходило формирование ih-структуры кластера, довольно устойчиво сохраняющейся до температуры плавления. В 40% случаев энергия кластера увеличивалась, но первоначальная fcc-структура, несмотря на некоторое нарушение порядка укладки атомных слоев с образованием ih-фрагментов, сохранялась вплоть

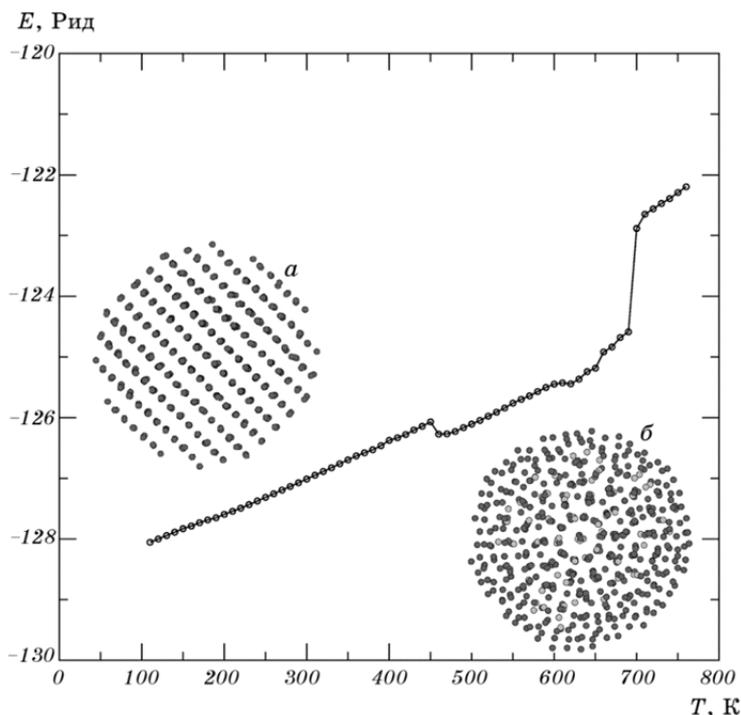


Рис. 3. Калориметрическая кривая нагрева кластера алюминия Al_{561} : а — fcc-структура кластера при $T = 300$ К; б — ih-структура кластера при $T = 460$ К.

до температуры $T = 370$ К, и только дальнейшее нагревание приводило к формированию ih-структуры. Для кластера Al_{177} при температуре $T = 460$ К стабильной становится ih-структура, также сохраняющая свою устойчивость вплоть до температуры плавления. Для кластеров Al_{321} (близких к магическому $N = 309$) структурный переход наблюдался при температуре $T = 580$ К, близкой к температуре плавления $T_m = 630$ К. Отметим, что для кластера алюминия, начиная с размера $N \cong 600$ атомов, структурных переходов не происходило вообще, начальная fcc-структура оказывалась стабильной вплоть до температуры плавления.

Для кластеров свинца Pb_{141} поведение оказалось схожим с поведением алюминия Al_{141} : в 40% случаев переход происходил при $T = 170$ К, в 60% при температуре $T = 270$ К близкой к температуре плавления $T_m = 290$ К. В кластерах Pb_{177} наличие ih-структуры отмечалось только в области плавления при $T = 285$ К (температура плавления $T_m = 300$ К). Дальнейшее увеличение размера кластера показало, что в свободных нанокластерах свинца с числом атомов больше $N = 177$ структурный переход fcc \rightarrow ih отсутствует, даже

вблизи «магических» чисел ih -структуры.

Отдельную группу составляют кластеры, размеры которых равны «магическим» числам fcc -структуры ($N = 19, 79, 135, 201$). Здесь можно отметить практически полное отсутствие структурных переходов типа $fcc \rightarrow ih$. Так, для кластеров $Al_{79}, Al_{201}, Pb_{79}, Pb_{201}$ начальная fcc -структура являлась стабильной вплоть до разрушения кластеров в результате плавления (рис. 4). Однако для кластера Al_{135} наблюдался структурный переход $fcc \rightarrow ih$ при температуре $T = 52$ К (рис. 1). При дальнейшем нагреве икосаэдрическая структура сохранялась вплоть до температуры плавления. В кластерах Pb_{135} данный переход происходил при температуре $T = 210$ К. Следовательно, можно сделать вывод, о том, что для нанокластеров алюминия и свинца размером $N = 135$ атомов формирующаяся структура определяется не только магическим числом fcc -структуры, а и какими-то другими факторами, которые еще предстоит изучить.

В работе [17] для кластера Al_{19} произведенный расчет структуры с наименьшей энергией методом FM-LMTO-MD показал, что наиболее энергетически выгодной структурой данного кластера является

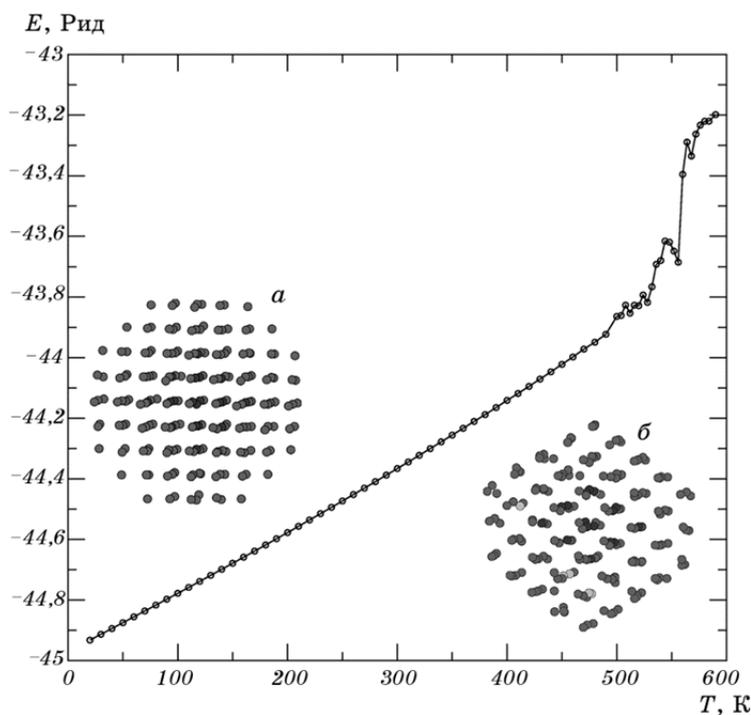


Рис. 4. Калориметрическая кривая нагрева кластера алюминия Al_{201} : *a* — fcc -структура кластера при $T = 150$ К; *б* — fcc -структура кластера при $T = 300$ К.

структура двойного икосаэдра (double icosahedron). Мы наблюдали аналогичный структурный переход $fcc \rightarrow \text{double ih}$ в кластерах Al_{19} при температуре $T = 260 \text{ K}$, в кластерах Pb_{19} при температуре $T = 168 \text{ K}$ также происходило подобное превращение. Однако конечная структура все же не являлась двойным икосаэдром, а имела более сложное строение, что подтверждается результатами, полученными в [18], согласно которым double ih также не является энергетически выгодной структурой для Pb_{19} .

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе выполненного компьютерного МД-анализа процессов термического воздействия можно утверждать, что в малых кластерах алюминия с размером до 600 атомов и малых кластерах свинца с размером до 200 атомов наиболее стабильной конфигурацией является структура с пентагональной симметрией. С дальнейшим ростом числа атомов ГЦК-построение оказывается более стабильным в полном соответствии с законами кристаллографии.

Кроме этого было определено, что для кластеров алюминия энергетический барьер структурного перехода $fcc \rightarrow ih$ оказывается значительно меньшим, чем для нанокластеров свинца. Также было показано, что в случае нанокластеров алюминия оказывается весьма существенной роль геометрических «магических» чисел, что не наблюдалось нами так очевидно при моделировании кластеров никеля и меди [19, 20].

Отметим, что исследование свойств металлических частиц с характерными нанометровыми размерами актуально как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения, что обусловлено широкими перспективами их практического применения. Среди используемых сейчас или в ближайшем будущем наночастиц следует особо выделить малые частицы, представляющие собой нанобъекты с различными типами пространственных структур. Знание деталей формирования кластерной структуры является определяющим для практического применения нанокластеров при создании новых материалов, так как различная кластерная структура приводит к наличию различных физико-химических свойств.

В настоящее время основной проблемой при внедрении нанотехнологий в промышленность является уже не столько само получение новых материалов, сколько определение роли воздействия термических эффектов и силовых полей (радиационных, деформационных и др.) в процессе эксплуатации наноматериалов. Это неизбежно ведет к рекристаллизационным, релаксационным, сегрегационным и гомогенизационным процессам, а также к явлениям распада, фазовым превращениям, спеканию и заплыванию нанопор (нанокапилляров), аморфизации и кристаллизации. Все это должно сказываться на фи-

зико-химических, физико-механических и других свойствах, влияя тем самым на эксплуатационные ресурсы наноматериалов. Выполненный в представленной работе анализ с учетом уже выявленных экспериментальных фактов позволяет обобщить сделанные ранее выводы и подробно описать процесс формирования структурных модификаций в малых нанокластерах алюминия и свинца при тепловом воздействии.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер гранта 13-02-98006-р_Сибирь_а).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. S. Panigrahi, S. Kundu, S. K. Ghosh, S. Nath, and T. Pal, *J. Nanopart. Res.*, **6**: 411 (2004).
2. M. H. Magnusson, K. Deppert, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, and L. Samuelson, *J. Nanopart. Res.*, **1**: 243 (1999).
3. Ch. P. Poole, Jr. and F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology* (New York: Wiley & Sons, Inc.: 2003).
4. W. Demtröder, *Molekülphysik. Theoretische Grundlagen und Experimentelle Methoden* (München: R. Oldenbourg Verlag GmbH: 2003) (in German).
5. W. Miehe, O. Kandler, T. Leisner, and O. Echt, *J. Chem. Phys.*, **91**: 5940 (1989).
6. S. Sugano and H. Koizumi, *Microcluster Physics* (Berlin: Springer-Verlag: 1998).
7. D. J. Wales and J. P. K. Doye, *Cond. Mat.*, **3**: 344 (1998).
8. J. M. Soler, M. R. Beltran, and K. Michaelian, *Phys. Rev. B*, **61**: 5771 (2000).
9. S. C. Hendy and B. D. Hall, *Cond. Mat.*, **11** (2000).
10. Б. М. Смирнов, *Успехи физических наук*, **163**, № 10: 29 (1993).
11. F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B*, **48**: 22 (1993).
12. А. Г. Бембель, В. М. Самсонов, *Вестник Тверского государственного университета. Сер. Физика*, **13**: 72 (2011).
13. S. Nose, *J. Phys. Chem.*, **81**: 511 (1984).
14. Ю. Н. Горностырев, И. Н. Карькин, М. И. Кацнельсон, А. В. Трефилов, *Физ. мет. металловед.*, **96**, № 2: 19 (2003).
15. C. M. Wei, C. Cheng, and C. M. Chang, *Phys. Chem. B*, **110**: 24642 (2006).
16. B. K. Rao, S. N. Khanna, and P. Jena, *Phys. Rev. B*, **62**, No. 7: 4666 (2000).
17. Chang-Hong Yao, Bin Song, and Pei-Lin Cao, *Phys. Rev. B*, **70**: 195431 (2004).
18. Xiao-Ping Li, Wen-Cai Lu, Qing-Jun Zang, Guang-Ju Chen, C. Z. Wang, and K. M. Ho, *J. Phys. Chem. A*, **113**: 6217 (2009).
19. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер, *Физ. мет. металловед.*, **104**, № 2: 189 (2007).
20. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер, *ЖЭТФ*, **135**, № 5: 899 (2009).

REFERENCES

1. S. Panigrahi, S. Kundu, S. K. Ghosh, S. Nath, and T. Pal, *J. Nanopart. Res.*, **6**:

- 411 (2004).
2. M. H. Magnusson, K. Deppert, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, and L. Samuelson, *J. Nanopart. Res.*, **1**: 243 (1999).
 3. Ch. P. Poole, Jr. and F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology* (New York: Wiley & Sons, Inc.: 2003).
 4. W. Demtröder, *Molekülphysik. Theoretische Grundlagen und Experimentelle Methoden* (München: R. Oldenbourg Verlag GmbH: 2003) (in German).
 5. W. Miehle, O. Kandler, T. Leisner, and O. Echt, *J. Chem. Phys.*, **91**: 5940 (1989).
 6. S. Sugano and H. Koizumi, *Microcluster Physics* (Berlin: Springer-Verlag: 1998).
 7. D. J. Wales and J. P. K. Doye, *Cond. Mat.*, **3**: 344 (1998).
 8. J. M. Soler, M. R. Beltran, and K. Michaelian, *Phys. Rev. B*, **61**: 5771 (2000).
 9. S. C. Henty and B. D. Hall, *Cond. Mat.*, **11** (2000).
 10. B. M. Smirnov, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **163**, No. 10: 29 (1993) (in Russian).
 11. F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B*, **48**: 22 (1993).
 12. A. G. Bembel and V. M. Samsonov, *Vestnik Tverskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Ser. Fizika*, No. 13: 72 (2011) (in Russian).
 13. S. Nose, *J. Phys. Chem.*, **81**: 511 (1984).
 14. Yu. N. Gornostyrev, I. N. Kar'kin, M. I. Katsnel'son, and A. V. Trefilov, *Fiz. Met. Metalloved.*, **96**, No. 2:19 (2003) (in Russian).
 15. C. M. Wei, C. Cheng, and C. M. Chang, *Phys. Chem. B*, **110**: 24642 (2006).
 16. B. K. Rao, S.N. Khanna, and P. Jena, *Phys. Rev. B*, **62**, No. 7: 4666 (2000).
 17. Chang-Hong Yao, Bin Song, and Pei-Lin Cao, *Phys. Rev. B*, **70**: 195431 (2004).
 18. Xiao-Ping Li, Wen-Cai Lu, Qing-Jun Zang, Guang-Ju Chen, C. Z. Wang, and K. M. Ho, *J. Phys. Chem. A*, **113**: 6217 (2009).
 19. S. L. Gafner, L. V. Redel, and Yu. Ya. Gafner, *Fiz. Met. Metalloved.*, **104**, No. 2: 189 (2007) (in Russian).
 20. S. L. Gafner, L. V. Redel, and Yu. Ya. Gafner, *ZhETF*, **135**, No. 5: 899 (2009) (in Russian).