

## ORDENAMIENTO Y SEGREGACION EN CUMULOS BIMETALICOS COMPACTOS

J.M. Montejano-Carrizales y J.L. Morán-López

Instituto de Física  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
78000 San Luis Potosí, S.L.P.

### RESUMEN

Se presenta un estudio sistemático del ordenamiento y segregación en cúmulos bimetalicos de gran empaquetamiento. Se estudian cúmulos con estructura icosaedral y cubo-octaedral.  $A_n B_{N-n}$ , con número total de átomos  $N=55$ . La energía se calcula haciendo uso del modelo de solución regular y se minimiza con respecto a las concentraciones en las diferentes capas. Dependiendo del calor de mezcla y de la diferencia de energías de cohesión de las componentes se obtiene una variedad de fases ordenadas y segregadas, características únicas de cúmulos pequeños.

El estudio de las propiedades físicas de pequeños cúmulos tiene una importancia muy grande en la industria de la petroquímica. Cúmulos pequeños formados por dos tipos de átomos se usan ampliamente como catalizadores [1,2]. Dado que las reacciones químicas tienen lugar en la superficie de los cúmulos, es importante saber cuál tipo de átomos la conforman.

Un efecto bien conocido en superficies de aleaciones binarias es que la concentración química en una región cercana a la superficie difiere generalmente de la concentración en el interior del sólido. Ese fenómeno, llamado segregación superficial, ha sido estudiado con gran detalle [3-5] basados en modelos fenomenológicos y de estructura electrónica. Ese no es el caso en cúmulos pequeños, en los que solo un número reducido de estudios ha sido publicado [6,7]. En este caso además de los parámetros importantes para la segregación en sistemas semi-infinitos, como son el calor de mezcla de la aleación  $W$ , la diferencia en energías de cohesión de los constituyentes  $\Delta E$  y de la geometría de la superficie en cuestión, se tiene el efecto adicional de que un gran número de átomos que forman el sistema está localizado en la superficie. Esto hace que tanto  $W$  como  $\Delta E$  jueguen un papel importante y se forman una serie de fases que no existen en sistemas macroscópicos.

En este trabajo se reporta un estudio sistemático de la distribución espacial de cúmulos bimetalicos de gran empaquetamiento: cubo-octaedros e icosaedros. Un cubo-octaedro tiene 6 caras cuadradas y 8 triangulares, 24 aristas y 12 vértices. Por otro lado, el icosaedro tiene 20 caras triangulares, 30 aristas y 12 vértices. Ambas figuras geométricas se forman a par-

tir de un átomo central (denotada capa 0), una primer camada de 12 átomos equidistantes del átomo central (capa 1) que se colocan en los vértices. La siguiente figura completa se forma agregando 42 átomos que en el cubo-octaedro se distribuyen en tres capas: 6 átomos en las caras cuadradas, 24 en las aristas y 12 en los vértices. En el icosaedro los 42 átomos se distribuyen solamente en dos capas: 30 en las aristas y 12 en los vértices. Cabe hacer notar que las distancias entre los átomos en el cubo-octaedro son todas iguales, a diferencia del icosaedro en el que hay dos distancias entre los átomos, una es 1.05 veces mayor que la otra.

La geometría de los icosaedros se resume en la tabla 1. La relacionada con el cubo-octaedro puede consultarse en la Ref. 7. La primera columna  $C$  denota la camada de icosaedros perfectos, la segunda,  $P$ , indica el lugar que ocupan los átomos; estos pueden ser vértices ( $V$ ), aristas ( $A$ ) o caras triangulares ( $T$ ). La tercera contiene el número total de átomos en esa capa ( $\nu$ ). El resto de la tabla da el número de vecinos  $j$  ubicados en las diferentes capas de un átomo en la capa  $i$  ( $Z_{i,j}$ ). Los números encerrados por líneas mas gruesas son aquellos primeros vecinos que se encuentran a una distancia de 1.05 veces la distancia entre el resto de ellos. Esta tabla contiene la información de la geometría de cúmulos hasta de cuatro camadas. El número total de átomos para un cúmulo con  $C$  camadas es  $10C^3/3+5C^2+11C/3+1$  y el número de átomos por camada es  $10C^2+2$ . Es importante notar que todos los átomos de la última camada forman la superficie del cúmulo con  $C$  camadas. La dispersión, definida como la razón del número de átomos superficiales al número

C	P	$\nu$	i \ j	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		1	0	0	12									
1	V	12	1	1	5	5	1							
2	A	30	2		2	4	2	2	2					
	V	12	3		1	5	0	0	5	1				
3	T	20	4			3	0	0	6	0	3			
	A	60	5			1	1	2	3	1	2	1	1	
	V	12	6				1	0	5	0	0	0	5	1
4	T	60	7					1	2	0	2	2	2	0
	A	30	8						2	0	4	0	2	0
	A	60	9						1	1	2	1	2	1
	V	12	10								0	0	5	0

TABLA 1. Características de un icosaedro de 309 sitios. C significa la camada, P la posición que ocupan los diferentes sitios,  $\nu$  el número total de sitios en la capa i, y el número de primeros vecinos  $Z_{ij}$  de un sitio en la capa i localizados en la capa j.

total de átomos en el cúmulo, es:

$$d = \frac{10C^2 + 2}{\frac{10}{3}C^3 + 5C^2 + \frac{11}{3}C + 1} \quad (1)$$

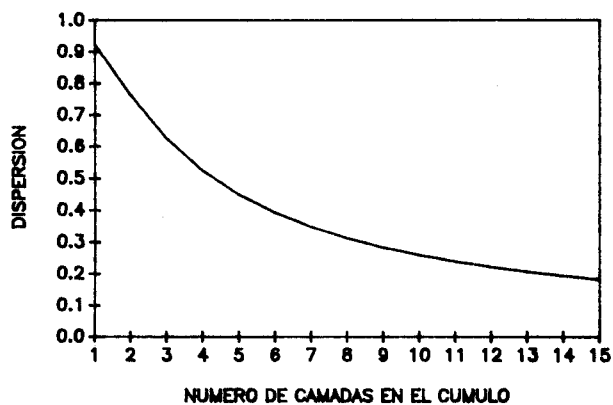


Fig. 1. La dispersión como función del número de camadas en icosaedros y cubo-octaedros.

En la figura 1 se muestra la dependencia de la dispersión con el número de camadas en el cúmulo. Vemos que aún para cúmulos grandes, del orden de 1000 átomos ( $C=6$ ), un tercio de las partículas son superficiales.

Una vez definida la geometría de las partículas, nuestro problema consiste en encontrar la configuración de equilibrio en un cúmulo con  $n$  átomos del tipo A y  $N - n$  átomos del tipo B. La energía del sistema se cal-

cula haciendo uso del modelo de solución regular donde se suponen solo interacciones de pares entre primeros vecinos, con energías  $U_{AA}$ ,  $U_{AB}$  y  $U_{BB}$ . Dada la geometría del cúmulo, suponemos además que todos los sitios de una capa, los cuales están equidistantes del centro, son equivalentes. La concentración química de átomos A en la capa i está definida como  $x_i = n_i/N_i$ , donde  $n_i$  y  $N_i$  denota el número de átomos A y el número de sitios en esa capa, respectivamente. Con este modelo, la energía interna se puede escribir como:

$$U = \frac{W}{2} \sum_{ij} N_i Z_{ij} x_i x_j + \frac{W}{2} \left( \frac{\Delta}{W} - 1 \right) \sum_{ij} n_i Z_{ij} + U_{BB} \sum_{ij} N_i Z_{ij}, \quad (2)$$

donde los  $Z_{ij}$  están dados por las tablas,  $W = U_{AA} + U_{BB} - 2U_{AB}$  y  $\Delta = U_{AA} - U_{BB}$ . La última sumatoria es el número total de enlaces.

En sistemas macroscópicos, donde los efectos de frontera son despreciables, las aleaciones, a bajas temperaturas, se pueden ordenar o segregar dependiendo solo del signo de  $W$ . Valores positivos (negativos) de  $W$  corresponden a aleaciones que se ordenan (segregan). En el caso de cúmulos pequeños, el ordenamiento total del sistema lo regula también el parámetro de segregación superficial  $\Delta$ . En este caso, aparecen nuevas fases, características únicamente de sistemas finitos. En las figuras 2 y 3 se presenta en el espacio de fases  $W/\Delta$  vs.  $n$  los diferentes arreglos espaciales que se tienen

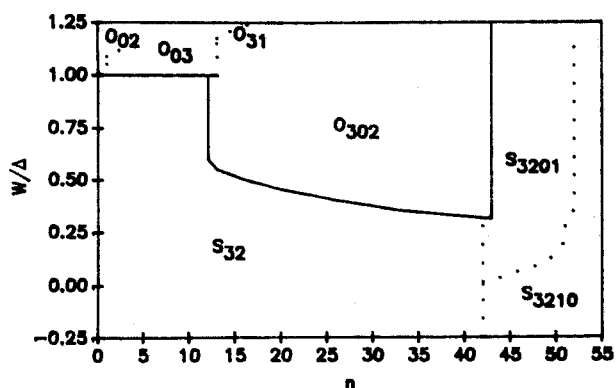


Fig. 2. Diagrama de fase en el espacio  $W/\Delta$  vs.  $n$  en una partícula bimetálica icosaedra de 55 átomos.

a temperatura cero en los icosaedros y en los cubo-octaedros, respectivamente.

En el caso de los icosaedros se reconocen 2 tipos de fases. Para valores de  $W/\Delta$  cercanos a cero el sistema tiene su mínima energía al colocar todos los átomos  $A$  en las capas superficiales, dejando así un caroso formado por átomos del tipo  $B$ . Para valores altos de  $W/\Delta$  ( $> 1$ ), el sistema se ordena de manera que primero pone en el lugar central un átomo  $A$ , al agregar mas átomos de ese tipo los coloca en la capa 3, luego en la 2 y al final en la 1. Esto se indica con la nomenclatura  $X_{ijkl}$ , ( $X=O,S$ ) que significa que las capas las va llenando con el elemento  $A$  en el orden  $i, j, k, l$ . Para valores intermedios de  $n$  se obtiene una fase ordenada parecida a la anterior pero los ordena llenando primero la capa mas externa.

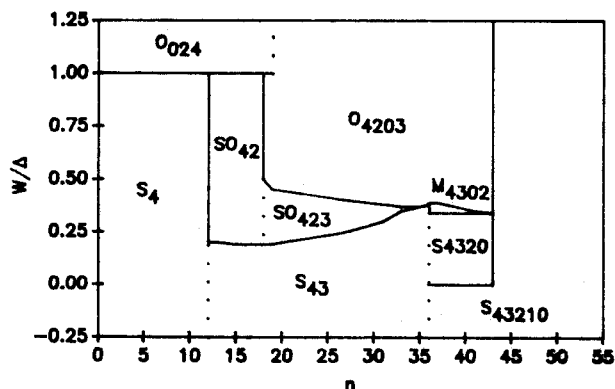


Fig. 3. Diagrama de fase en el espacio  $W/\Delta$  vs.  $n$  en una partícula bimetálica cubo-octaedra de 55 átomos.

La figura 3 contiene los resultados para el cubo-octaedro. En este caso las capas que constituyen la superficie son las 2, 3 y 4. El diagrama de fases es mas rico, ya que aparecen fases ordenadas que se segregan a la superficie (SO) y fases mixtas (M) con estructuras

complicadas en las que compiten ordenamiento y segregación. La fase  $SO_{42}$  consiste en colocar átomos del tipo  $A$  primero en la capa 4, y luego en la 2. Al aumentar  $n$  puede uno pasar a la fase  $SO_{423}$  en la que se siguen segregando los átomos  $A$  o a la fase  $O_{420(3,1)}$  en la cual le conviene al sistema poner átomos en el interior del cúmulo. La nomenclatura  $X_{ij(k,l)}$  significa que las cpas  $k$  y  $l$  se llenan simultaneamente. Las otras fases tienen un significado análogo al discutido en el caso del icosaedro.

Se han estudiado estos diagramas de fases para cúmulos mayores, así como la evolución de la concentración en las diferentes capas como función de la temperatura. Ese estudio será publicado en breve [8].

RECONOCIMIENTOS. Este trabajo fué auspiciado por la DGICSA-SEP y por el PRDCT-OEA.

#### REFERENCIAS.

1. J.H. Sinfelt, *Rev. Mod. Phys.* **51**, 569 (1979)
2. V. Ponc, *Adv. Catal.* **32**, 149 (1983)
3. A.R. Miedema, *Z. Metallk.*, **69**, 455 (1978)
4. J.R. Chelikowsky, *Surf. Sci.*, **139**, L197 (1984)
5. S. Mukherjee and J.L. Morán-López, *Surf. Sci.* **188**, L742, (1987)
6. J.L. Morán-López and C.A. Balseiro, *Phys. Rev.*, **B33**, 4849 (1986)
7. S. Mukherjee, J.G. Pérez-Ramírez and J.L. Morán-López, in *Physics and Chemistry of Small Clusters*, Eds. P. Jena, B.K. Rao, and S.N. Khanna (Plenum Publishing Co., 1987) p. 451.
8. J.M. Montejano-Carrizales and J.L. Morán-López, submitted to *Phys. Rev. B*