КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАЛОАТОМНЫХ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА

А.М.РАСУЛОВ, Ж.С.СУЮМОВ, А.А.ДЖУРАХАЛОВ, В.Г.СТЕЛЬМАХ, А.Х.РАСУЛОВ, И.Д.ЯДГАРОВ

Ag_n (n=2..17) кластерларининг мувозанатли конфигурациялари Монте-Карло методи билан олинди. Кумуш кластерларидаги атомлар сонининг кластер ҳажмига ва атомларнинг ўртача боғланиш энергиясига боғлиқлиги ўрганилди. Кластерда атомларнинг геометрик жойлашуви тавсифланган.

***Калит сўзлар**: компьютерда моделлаштириш, кластер, молекуляр динамика усули, ўзаро таъсир, электрон зичлик.*

Методом Монте-Карло получены равновесные конфигурации металлических кластеров Ag_n (n=2..17). Приведены зависимости средней энергии связи атома и нормированного вращательного объёма кластеров от количества атомов в кластерах серебра. Описано геометрическое расположение атомов в кластерах.

***Ключевые слова**: компьютерное моделирование, кластер, метод молекулярной динамики, взаимодействие, электронная плотность.*

Equilibrium configurations of metal clusters Ag_n (n=2-17) were found by method of Monte-Carlo. Average binding energy of the atom and the normalized angular size of clusters depending on the number of atoms in these clusters are given. The geometric arrangement of the atoms in these clusters has been described.

***Key words**: Computer modelling, cluster, method molecular dynamics, introduction, electron density.*

Методом молекулярной динамики моделируется динамическое поведение систем многих частиц и наблюдаются их качественные свойства. Поведение систем может описываться гамильтонианом, лагранжианом или непосредственно уравнениями движения Ньютона. В классической механике гамильтониан приводит к различным формам уравнений движения, в частности к уравнению Ньютона:

$$\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = \sum_{i \neq j} \frac{F_i(r_{ij})}{m}, \qquad (1)$$

где F_i–силы, действующие на i-й атом со стороны атомов окружения, вычисляются как векторная сумма:

$$\vec{F}_i = -\sum_j \frac{\partial}{\partial r_i} V\left(\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|\right) \qquad (2)$$

и $V(r_{ij}) = V\left(\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|\right)$ – двухчастичный потенциал межатомного взаимодействия.

Решение дифференциального уравнения (1) аналитически получается двойным интегрированием по времени от нуля до t, давая сначала скорости частиц, а затем их координаты. При этом требуется знание не только начальных координат частиц, но и их начальных скоростей. Начальные положения частиц задают вклад потенциальной энергии в полную энергию системы, а скорости определяют вклад кинетической энергии. С заданными начальными условиями система движется по траектории с постоянной энергией в фазовом пространстве.

Парные потенциалы не могут обеспечить адекватное описание металлических систем. Альтернативный простой, но скорее всего реалистический подход к описанию соединения в металлических системах основывается на концепции локальной плотности, которую рассматривают как основную переменную. Это позволяет объяснить зависимость силы индивидуальных связей локальной окружающей среде, которая особенно важна для моделирования металлических кластеров, кристаллов и дефектов в кристаллах.

Множество методов, которые были предложены в начале 1980-х годов, имеют различные названия (например, метод вложенного атома (EAM), теория эффективной среды, потенциал Файнеса-Цинкле-

ра, модель слипания, уточненный эффективный средний потенциал (СЕМ), модель сильной связи, потенциал Джонсона и т.д.). Обычно эти методы приводят к следующему выражению для полной энергии E_{tot} системы из N атомов:

$$E_{tot} = \sum_i E_i \quad E_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2}\sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \qquad \rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}) \tag{3}$$

Интерпретация и функциональная форма F_i, ϕ_{ij} и f_j зависит от особенностей метода. С точки зрения теории эффективной среды или метода вложенного атома, энергия i-го атома определяется локальной электронной плотностью в позиции атома, и функции f_j описывают вклад в электронную плотность межузельного i-го атома из общего числа всех атомов j. Поэтому сумма по функциям f_j определяет локальную электронную плотность ρ_i.

Энергия, связанная с F_i, является энергией, которая определяется положением атома в электронной плотности и описывается функцией ρ_i. Член парного потенциала (F_i) описывает электростатические вклады. Общую форму потенциала можно рассмотреть как обобщение основной идеи относительно «Теории функционала плотности» (Density Functional Theory - DFT) - локальная электронная плотность может использоваться для расчета энергий.

В дополнение к наличию различных физических интерпретаций, различные методы отличаются способом определения функций. Некоторые авторы получают функции и параметры из расчета «первых принципов вычислений», другие предполагают функции из согласования параметров с экспериментальными данными. Основное преимущество этих методов по потенциалам парной связи – способность описать изменение сильной связи по координате. Увеличение координаты уменьшает силу каждой индивидуальной «связи» и увеличивает её длину.

$$E_i = F_i\left(\sum_{j \neq i} f_i(r_{ij})\right) + \frac{1}{2}\sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \tag{4}$$

Чтобы использовать этот потенциал в моделировании молекулярной динампики, мы должны найти силы:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{r_j} E_{tot} = -\sum_{j \neq i}\left[\frac{\partial F_i(\rho_i)}{\partial \rho_i}\frac{\partial f_j(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial F_j(\rho_j)}{\partial \rho_j}\frac{\partial f_i(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial \phi_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}}\right]\frac{\left(\vec{r}_i - \vec{r}_j\right)}{r_{ij}} \tag{5}$$

Для расчета расстояния между частицами r_{ij} необходимо вычислить энергию и силы - вычисление почти столь же просто и эффективно как потенциалы парной связи. Потенциал EAM может быть назван как парный потенциал, который зависит от окружающей среды. Отсутствие явных условий для задачи трёх тел, требует проектирования потенциалов для металлов, где ковалентные эффекты важны. В «расширенном» методе вложенного атома (EEAM), который предложил Джонсон [1], для расчета угловой зависимости функции электронной плотности (ρ_0) вводится локальная симметрия межатомной связи.

В нашей работе методом Монте-Карло находились равновесные конфигурации металлических кластеров Ag_n (n=2..17) при температуре T=0 K. При моделировании использовался уже упомянутый EEAM метод. Были проанализированы энергии связи кластеров и особенности конфигураций кластеров в зависимости от количества атомов в них.

На графике ниже (рис 1.) приведены зависимости средней энергии связи на один атом в кластерах серебра T=0 K. Благодаря высокой симметричности кластер Ag_{13} выделяется на этом графике повышенным значением средней энергии связи по сравнению с этими значениями близких по количеству атомов кластеров.

Геометрическое расположение атомов в кластерах следующее: в трёхатомном кластере конфигурация атомов представляет собой равносторонний треугольник, в четырёхатомном кластере – тетраэдр, в шестиатомном кластере – октаэдр. Пятиатомный кластер можно представить как две треугольные пирамиды, сомкнутые основаниями друг к другу, и каждая из этих пирамид уже не является тетраэдром.

Семиатомный кластер представляет собой приблизительно октаэдр, к одной грани которого примыкает один атом таким образом, что образует с атомами примыкающей грани треугольную пирамиду. Конфигурация атомов похожа на пирамиду, в основании которой правильный пятиугольник, встреча-

ется в кластерах Ag_8, Ag_9, Ag_{10}, Ag_{11}, Ag_{12}, Ag_{15} (здесь две такие пирамиды, разделённые атомами), Ag_{17}. Наружные атомы кластера Ag_{13} образуют очень симметричную структуру – икосаэдр, в центре которого находится один атом серебра.

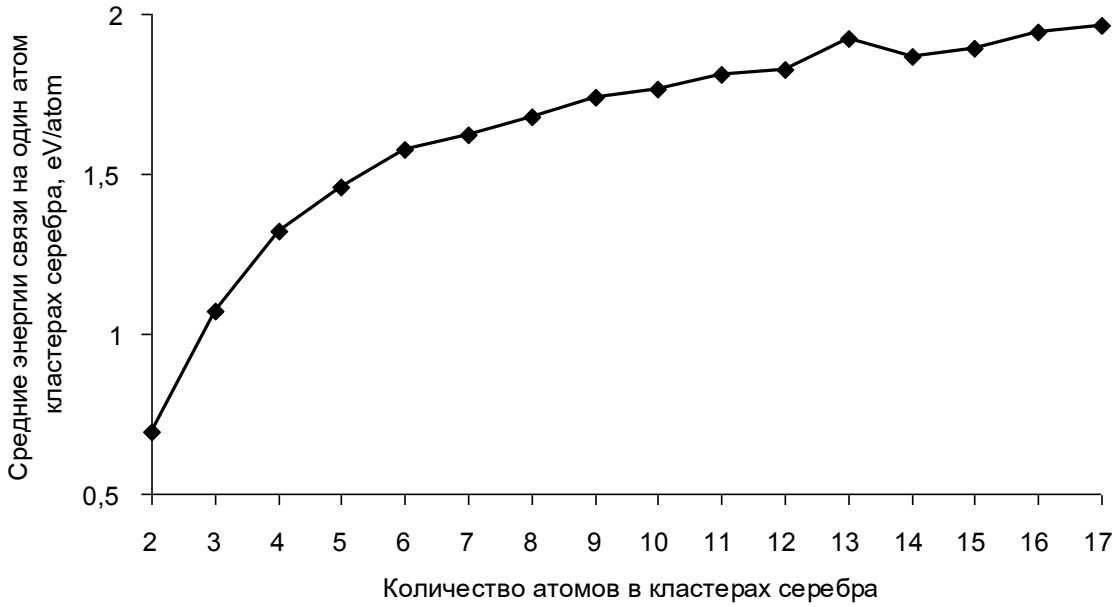

Рис. 1. Энергии связи на один атом в кластерах серебра в зависимости от количества атомов в кластере при T=0 K.

В конфигурации 14-атомного кластера прослеживается пяти- и шестиугольная пирамиды. Кластер Ag_{16} содержит конфигурацию атомов, образующих шестиугольную пирамиду. Кластеры Ag_{16} и Ag_{17}, также как и кластер Ag_{13}, в своих центральных частях имеют один атом.

Кластер, не имея поступательного движения и вращаясь произвольно вокруг всех осей вращения, занимает определённый объём, который назовём вращательным объёмом. На рис. 2 внизу приведён график зависимости вращательного объёма, нормированного на вращательный объём димера серебра, от количества атомов в кластере серебра.



Рис. 2. Вращательные объёмы кластеров в зависимости от количества атомов в кластере серебра при T=0 K.

Анализируя рис. 2, можно заметить, что вращательные объёмы кластеров, в общем, последовательно возрастают, за исключением объёмов более компактных кластеров Ag_6 и Ag_{13}, которые более симетричны, чем соседние кластеры, и кластера Ag_{16}, который менее вытянут, чем кластеры Ag_{15} и Ag_{17}.

Работа выполнена в рамках проекта ПФИ № Ф2-ФК-1-6500 Республики Узбекистан.

Литература:

1. R. A. Johnson Alloy models with the embedded-atom method Phys. Rev. B 39, 12554–12559 (1989).

Андижон давлат университети,
ТАТУ Фарғона филиали,
Антверпен университети математика ва
компьютер фанлари бўлими,
ЎзФА Ион плазма ва лазер технологиялари институти
(Тақризчи: проф. Р.Алиев)