

УДК 544.77

**НАХОЖДЕНИЕ МАГИЧЕСКИХ ЧИСЕЛ ДЛЯ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА И МЕДИ
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ****В.М. Самсонов, С.А. Васильев, М.В. Самсонов, А.Г. Бембель,
А.В. Белоцерковский, Д.И. Рыбаков***Тверской государственный университет, Россия*
E-mail: samsonoff@inbox.ru*Статья поступила 12 января 2017 г.*

Изотермическую молекулярную динамику применяли для нахождения магических чисел, отвечающих кластерам переходных ГЦК-металлов: серебра и меди. С этой целью использовали как разработанную нами компьютерную программу и потенциал сильной связи, так и известную программу LAMMPS, стандартный пакет которой ориентирован на применение при моделировании металлических систем метода погруженного атома. Независимо от выбора одного из двух способов релаксации: низкотемпературной релаксации при 1 К и варианта, отвечающего постепенному уменьшению температуры с последующей релаксацией при 1 К, — обнаруживается магическое число, равное 13 и отвечающее первому числу из ряда Кини. Вместе с тем найдены и другие магические числа как соответствующие, так и несоответствующие данному ряду.

DOI: 10.26902/JSC20170714

Ключевые слова: магические числа, металлические кластеры, молекулярная динамика, потенциал сильной связи, метод погруженного атома.**ВВЕДЕНИЕ**

Особые физические свойства кластеров и наноструктурированных материалов часто связывают с магическими числами (МЧ), отвечающими числу атомов N в наиболее стабильных конфигурациях. Очевидно, МЧ должны соответствовать локальным минимумам на размерной зависимости потенциальной (когезионной) части удельной внутренней энергии кластера u , т.е. ее зависимости от N . В [1, 2] с использованием изотермической молекулярной динамики (МД) по локальным минимумам на кривой $u(N)$ находили МЧ для кластеров Ag, т.е. одного из переходных ГЦК-металлов. МЧ подразделяют на структурные, определяемые атомной структурой, и электронные [3]. Среди структурных МЧ можно отметить МЧ, соответствующие ряду Кини $N_n = \frac{10n^3 + 15n^2 + 11n}{3} + 1$, ($n = 1, 2, \dots$) [4], таким образом, $N_n = 13, 55, 147 \dots$. Значению $N_1 = 13$ отвечает правильный икосаэдр (ИК) с центральным атомом. Согласно [5, 6] и другим источникам, форма икосаэдра, отвечающая простейшей оболочечной структуре, наиболее характерна для кластеров, в том числе для кластеров ГЦК-металлов, хотя ГЦК-структура может сохраняться и в кластерах [7, 8]. С этой точки зрения, первый член ряда Кини $N_1 = 13$ соответствует полностью заполненной первой оболочке, а $N_2 = 55$ — двум полностью заполненным оболочкам ИК кластера.

Ранее нами была разработана компьютерная программа [9], предназначенная для моделирования наночастиц, в том числе металлических кластеров, с использованием потенциала силь-

ной связи (ПСС) [10]. Для поддержания заданной температуры или закона ее постепенного изменения мы используем термостат Берендсена [11]. Программа была апробирована на примере МД исследования закономерностей и механизмов гистерезиса плавления—кристаллизации наночастиц переходных металлов, включая Ag, Au, Cu и Ni [12—17]. Соответственно, именно эта компьютерная программа применялась нами и для поиска МЧ. Однако, учитывая наметившуюся в последние годы тенденцию к использованию известных и находящихся в открытом доступе компьютерных программ, для моделирования кластеров Ag мы воспользовались также компьютерной программой LAMMPS, стандартный пакет которой, представленный в сети Интернет [18], ориентирован на применение альтернативного силового поля, отвечающего методу погруженного атома (МПА). Для Ag рекомендованные в [18] параметры этого потенциала взяты из работы [19]. Как будет показано ниже, ПСС является более адекватным для поиска МЧ на основе анализа локальных минимумов на зависимости $u(N)$. Отметим также, что в [18] по умолчанию предполагается применение термостата Нозе—Гувера [11].

МЕТОДЫ ПОИСКА МЧ

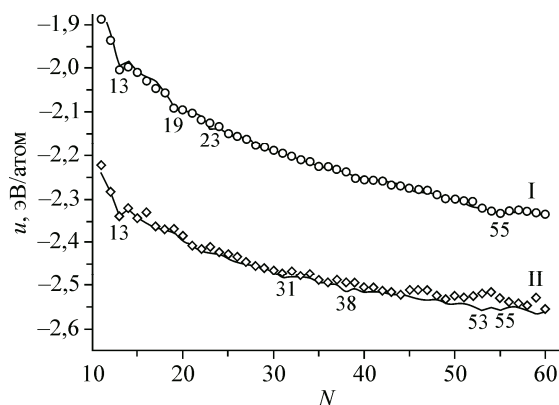
Независимо от выбора компьютерной программы и варианта релаксации, исходная конфигурация кластера отвечала фрагменту ГЦК решетки, содержащему заданное число атомов N . При использовании нашей компьютерной программы и ПСС применяли два различных способа релаксации начальной конфигурации. Первый из них отвечает релаксации при постоянной низкой температуре, равной 1 К. Такой способ можно назвать низкотемпературным отжигом (закалкой). На первых шагах такой релаксации, когда начальная структура кластера резко меняется, термостат Берендсена допускает повышение температуры до 1 К, но затем стабильно поддерживается значение $T = 1$ К. При втором способе релаксации, который применялся и в работах [1, 2], кластер постепенно охлаждается от температуры близкой к его температуре плавления до 1 К, а затем уже релаксирует при этой температуре. Релаксации отвечают не менее 100 000 шагов моделирования (одному шагу соответствует промежуток времени, равный 1 фс). Целесообразность использования второго, более сложного способа подготовки модельного кластера обуславливается тем, что при заранее заданной фиксированной температуре, равной 1 К, могут возникать затруднения с преодолением локальных потенциальных барьеров. Что же касается первого способа, то его применение позволяет, в свою очередь, выяснить степень мобильности структуры и формы кластера.

При применении программы LAMMPS нам удалось адекватно осуществить только второй способ релаксации, поскольку если задать постоянную низкую термодинамическую температуру $T = 1$ К, то на начальном этапе релаксации термостат Нозе—Гувера допускает, как выяснилось, повышение температуры вплоть до 300 К. Иными словами, программа LAMMPS в сочетании с термостатом Нозе—Гувера не позволяет обеспечить релаксацию исходной конфигурации при постоянной низкой температуре, равной 1 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены как наши результаты для кластеров серебра, так и результаты А.Н. Сиренко [2]. Согласно графикам, локальный минимум при $N = 13$ обнаруживается во всех компьютерных экспериментах независимо от выбора компьютерной программы и способа релаксации. При $N = 55$ и наши результаты, отвечающие второму способу релаксации, и результаты [2] также демонстрируют локальный минимум, соответствующий второму МЧ из ряда Кини. Следует также отметить, что точки на кривой I, отвечающие нашим результатам, полученным с помощью программы LAMMPS, хорошо соответствуют данной кривой, построенной по результатам работы [2]. Наши результаты, представленные на рис. 1 точками, не обнаруживают, в отличие от [2], локального минимума при $N = 33$. Кривая II на рис. 1, демонстрирующая результаты, полученные с использованием нашей программы и ПСС, располагается заметно ниже кривой I, т.е. отвечает более высоким значениям энергии связи $E = -u$. Имеются основания полагать, что именно эти значения являются более адекватными, поскольку по мере

Рис. 1. Размерные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров Ag: I — применение МПА, сплошная линия отвечает результатам [2]; \circ — наши результаты, отвечающие применению программы LAMMPS и постепенному охлаждению нанокластеров до $T = 1$ К с последующей релаксацией при $T = 1$ К; II — применение ПСС и нашей компьютерной программы: сплошная линия отвечает постепенному охлаждению нанокластеров до $T = 1$ К с последующей релаксацией при $T = \text{const}$; \diamond — нашим результатам, отвечающим релаксации нанокластеров при $T = 1$ К; значения N , соответствующие локальным минимумам, представлены цифрами под кривыми I и II



роста N они асимптотически приближаются к величине $E^{(\infty)} = 2,96$ эВ [20], отвечающей объемной фазе серебра при $T = 0$ К. А поскольку магические числа определяются как раз по локальным минимумам на кривой, то более адекватные значения когезионной энергии u отвечают, очевидно, и более адекватному нахождению МЧ.

Некоторые конечные конфигурации кластеров Ag и Cu представлены на рис. 2. Кластер серебра при $N = 13$ и кластер меди при $N = 55$ имеют такой вид независимо от способа релаксации. Кроме того, они соответствуют конфигурациям, представленным в работе [6] и полученным с использованием метода *ab initio*. Следует также отметить, что минимальное число атомов в ИК кластере равно 12, что соответствует оболочке без центрального атома (см. рис. 2). При втором способе подготовки кластеров и использовании ПСС, кроме МЧ, равного 55, обнаруживается также МЧ, равное 53. Оно отвечает икосаэдру с двумя симметрично отсутствующими атомами.

Согласно рис. 1, наши результаты демонстрируют еще два локальных минимума для кластеров, содержащих 31 и 38 атомов. Незначительные изломы как на наших зависимостях, так и на зависимости, представленной в [2], не следует, очевидно, интерпретировать как МЧ. Таким образом, для кластеров серебра релаксация достаточно легко протекает даже при $T = 1$ К. Это свидетельствует, в частности, о более высокой степени подвижности атомов в кластерах Ag по сравнению с кластерами меди. В случае низкотемпературной релаксации кластеров меди (рис. 3, а) минимумы обнаруживаются при значениях N , равных 12 и 50, тогда как при $N = 13$ имеет место локальный максимум энергии. Причиной этого является меньшая мобильность структуры и формы кластеров меди по сравнению с кластерами серебра при температуре $T = 1$ К: атомы Cu также образуют икосаэдр из двенадцати атомов, но уже без центрального атома, причем тринадцатый атом примыкает к икосаэдру снаружи (см. рис. 2). Этим и объясняется возникновение максимума энергии при $N = 13$. Второй способ подготовки кластеров приводит к тому, что минимум энергии наблюдается уже при $N = 13$ (см. рис. 3, б), как и для кластеров серебра.

Менее мобильная структура кластеров меди объясняется, очевидно, тем, что медь харак-

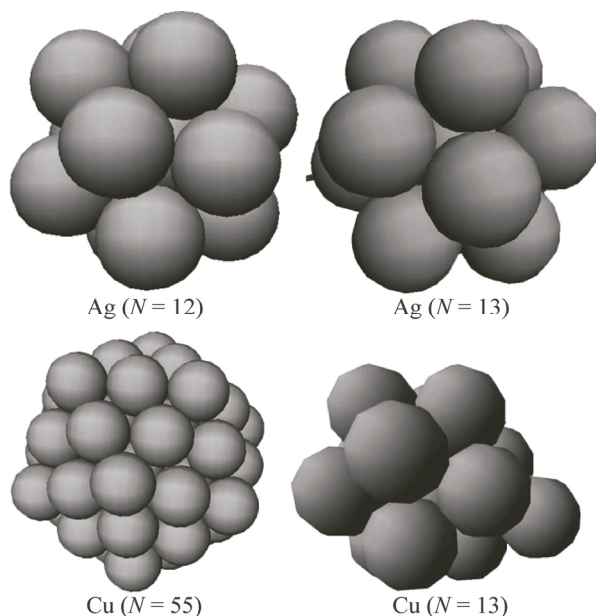


Рис. 2. Некоторые конечные конфигурации нанокластеров Ag и Cu, полученные с использованием нашей компьютерной программы и ПСС

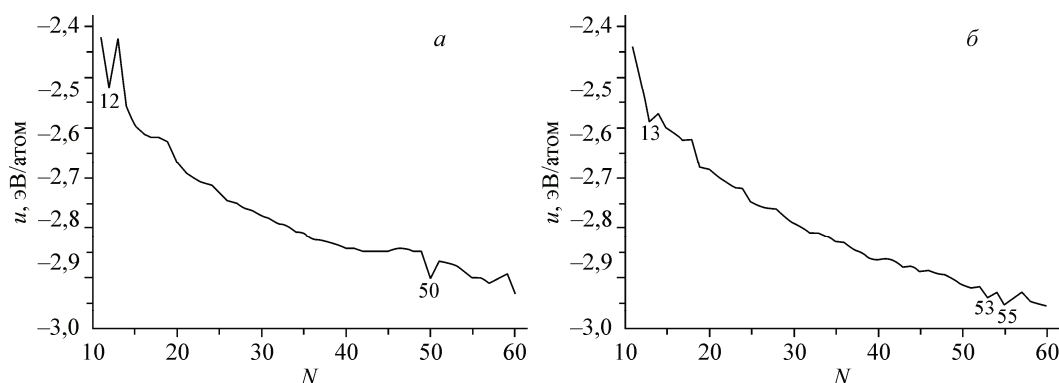


Рис. 3. Размерные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров Cu, полученные с использованием нашей компьютерной программы и ПСС: результаты, отвечающие релаксации нанокластеров при $T = 1$ К (а); результаты, отвечающие постепенному охлаждению нанокластеров до $T = 1$ К с последующей релаксацией (б)

теризуется более высоким значением энергии связи 3,5 эВ/атом [20], а из соображений подобия [21] следует, что аналогичные результаты должны получаться для одинаковых значений приведенной энергии $|u|/kT$. Из пропорции $T_{Cu}/T_{Ag} = u_{Cu}/u_{Ag}$ находим, что температуре кластеров серебра $T_{Ag} = 1$ К должна соответствовать более высокая, но тем не менее также весьма низкая собственная температура T_{Cu} кластеров меди, равная 1,18 К. Оказалось, что при температуре $T_{Cu} = 2$ К кластер меди действительно принимает форму правильного икосаэдра с центральным атомом.

Для кластеров серебра и меди с $N > 55$ достоверно воспроизводимые минимумы u нами не обнаружены, хотя как ряд Кини, так и другие теоретические оценки предсказывают такого рода минимумы и при более высоких значениях N . Например, в [7, 8] последний заметный локальный минимум на кривой $u(N)$ (максимум удельной энергии связи E) присутствует при $N = 201$ для частиц Ni с ГЦК-структурой. Однако указанные теоретические оценки не принимают во внимание ни реальную структуру кластеров, ни тепловое движение атомов.

Учитывая, что теоретические результаты [7] относятся к кластерам никеля, мы осуществили моделирование кластеров этого тугоплавкого металла, содержащих 200, 201 и 202 атома. Однако при $N = 201$ нами обнаружен не минимум, а хорошо воспроизводимый локальный максимум энергии. Значение $u(201)$ отличается от значений $u(200)$ и $u(202)$ не более чем на 0,1 %, тогда как при $N = 13$ и $N = 55$ отклонения значений $u(N)$ от значений, отвечающих $N + 1$ и $N - 1$, могут достигать 10 %. Такие отклонения действительно свидетельствуют о существенной структурной перестройке кластера при добавлении к нему единственного атома. Следует также отметить, что зависимости полной когезионной энергии кластера $U = uN$ от N будет отвечать практически идеальная прямая линия, на которой МЧ не заметны. Отсюда можно сделать вывод, что влиянием МЧ на интегральные термодинамические характеристики кластеров можно пренебречь.

Основная причина выбора низкотемпературной области для МД моделирования уже обсуждалась выше. Следует дополнительно обсудить возможность и целесообразность использования метода классической МД при низких температурах, когда, вообще говоря, должны иметь место квантовые закономерности в поведении кластеров. Низкотемпературная релаксация позволяет устранить или, по крайней мере, уменьшить разупорядочивающий эффект теплового движения атомов. Базовые варианты методов *ab initio*, основывающиеся на квантово-механических расчетах и вообще не содержащие температуру в качестве параметра, также малопригодны для решения поставленной нами задачи. Действительно, такие подходы могут обеспечить только "ручной" перебор конфигураций, отвечающих локальным минимумам энергии. Еще одно обоснование возможности применения классической МД в низкотемпературной области сводится к тому, что в данной работе мы рассматриваем не электронные, а структурные МЧ, определяе-

мое поведение атомной подсистемы, которая следует классической статистике вплоть до очень низких температур.

Поиск МЧ по локальным минимумам когезионной энергии кластеров можно интерпретировать с точки зрения понятия скрытой или собственной структуры, представление о которой было введено в [22], а затем детально развито Ю.И. Наберухиным и др. [23—25] применительно к анализу структуры жидкостей. Согласно [24], положения локальных минимумов энергии можно строго найти, используя методы спуска по градиенту потенциала. Однако в некотором приближении можно устранить тепловой хаос, релаксируя мгновенную структуру методом Монте-Карло при 0 К. Полученная таким образом структура была названа в [23, 24] замороженной структурой или F-структурой (от слова "frozen", замороженная). Другой тип собственных структур, полученных методом МД при моделировании с временным шагом 4 фс и обнулением скоростей молекул после каждых 125 шагов, был назван в [24] Q-структурой (от слова "quenched", закаленный). Очевидно, мы впервые воспользовались аналогичной методологией применительно к свободным металлическим кластерам. Релаксация при постоянной низкой температуре 1 К — подход, близкий к релаксации, предложенной в работе [24], а второй способ релаксации отвечает еще одному варианту получения Q-структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, оба рассмотренные выше метода обнаружения магических чисел дают близкие, но все же различающиеся в деталях результаты. Второй подход, отвечающий постепенному понижению температуры, является более чувствительным в том смысле, что с его помощью обнаруживается больше локальных минимумов, отвечающих структурным магическим числам. Магическое число, равное 13 и отвечающее первому члену ряда Кини, обнаруживается как нами независимо от способа релаксации, так и авторами работ [1, 2].

Очевидно, если МЧ обнаруживаются различными способами, с использованием различных компьютерных программ и различных силовых полей, то можно заключить, что соответствующие стабильные кластеры могут быть реально получены как в свободном состоянии, так и в составе некоторой матрицы. В криохимии наносистем [26] разработаны методы стабилизации низкотемпературных структур, т.е. сохранения их структуры при переходе к более высоким температурам.

Как уже отмечалось выше, способы получения Q-структур не следует интерпретировать как реальную эволюцию наночастиц при низких температурах и, тем более, как моделирование технологии получения стабильных металлических кластеров. Применение различных способов замораживания позволяет по-разному преодолевать локальные потенциальные барьеры, т.е., используя терминологию концепции [23—25], обеспечивает переход из одного бассейна собственных структур в другой.

Работа выполнена в Тверском государственном университете при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-60171) и Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьмин В.И., Тытик Д.Л., Белащенко Д.К., Сиренко А.Н. // Коллоидный журн. – 2008. – **70**. – С. 316.
2. Сиренко А.Н. Молекулярно-динамическое исследование структурных превращений и свойств металлических кластеров. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – М.: МИСиС, 2013.
3. Poole C.P.(Jr.), Owens F.J. Introduction to Nanotechnology. – NY: J. Wiley, 2003.
4. Chini P. // Gazzeta Chimica Italiana. – 1979. – **109**. – P. 225.
5. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984.
6. Бажин И.В., Лешева О.А., Никифоров И.Я. // Физика тв. тела. – 2006. – **48**. – С. 726.
7. Tomanek D., Mukherjee S., Bennemann K. // Phys. Rev. B. – 1983. – **28**. – P. 665.
8. Шпак А.П., Шевченко А.Б., Мельник А.Б. // Журн. техн. физики. – 2004. – **74**. – С. 81.

9. Бембель А.Г. Молекулярно-динамическое моделирование структурных и фазовых превращений в свободных нанокластерах и наночастицах на поверхности твердого тела. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Тверь: ТвГУ, 2012.
10. Cleri F., Rosato V. // Phys. Rev. B. – 1993. – **40**. – P. 22.
11. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids. – NY: Oxford university press, 1991.
12. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. // Кристаллография. – 2009. – **54**. – С. 530.
13. Самсонов В.М., Бембель А.Г., Шакуло О.В., Васильев С.А. // Кристаллография. – 2014. – **59**. – С. 641.
14. Самсонов В.М., Васильев С.А., Бембель А.Г., Самсонов Т.Е., Скопич В.Л. // Физика тв. тела. – 2014. – **56**. – С. 2289.
15. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Головенько Ж.В., Гафнер Ю.Я., Самсонов В.М., Харечкин С.С. // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – **89**. – С. 425.
16. Самсонов В.М., Васильев С.А., Талызин И.В., Рыжков Ю.А. // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – **103**. – С. 100.
17. Самсонов В.М., Талызин И.В., Самсонов М.В. // Журн. техн. физики. – 2016. – **86**. – С. 149.
18. <http://lammmps.sandia.gov/>
19. Williams P.L., Mishin Y., Hamilton J.C. // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. – 2006. – **14**. – P. 817.
20. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. – NY: J. Wiley, 1976.
21. Самсонов В.М., Васильев С.А., Бембель А.Г. // Физика металлов и металловед. – 2016. – **117**. – С. 775.
22. Stillinger F.H., Weber T.A. // Phys. Rev. A. – 1982. – **25**. – P. 978.
23. Наберухин Ю.И., Волошин В.П., Медведев Н.Н. // Расплавы. – 1987. – С. 71.
24. Наберухин Ю.И., Волошин В.П. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**. – С. S129.
25. Naberukhin Yu.I., Voloshin V.P. // Z. Phys. Chem. – 2009. – **223**. – P. 999.
26. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2003.