

PACS numbers: 02.70.Ns, 36.40.Cg, 36.40.Qv, 36.40.Wa, 61.46.Bc, 61.50.Lt, 71.15.Nc

Накопичення електричного заряду кластерами алюмінію

О. Б. Мельник, А. Б. Шевченко, Ю. А. Куницький*

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна,
*Технічний центр НАН України,
вул. Покровська, 13,
03070 Київ, Україна*

Розроблено формалізм для оцінки стабільності заряджених металічних наночастинок. Процедура ґрунтується на дослідженні балансу енергії когезії та Кульонової енергії кластерів. Енергія когезії визначалася за допомогою методи молекулярної динаміки з використанням парних потенціалів міжатомової взаємодії, які одержували на основі першопринципних квантово-механічних розрахунків. У рамках підходу досліджено стабільність заряджених алюмінієвих частинок. Одержано залежність кількості атомів у рівноважних кластерах від питомого заряду на них.

Formalism for the estimation of stability of charged metallic nanoparticles is developed. A procedure is based on investigation of balance of cohesion energy and Coulomb energy of clusters. Cohesion energy is determined by the molecular dynamics method using pair potentials of interatomic interaction. These potentials are obtained on the basis of the first-principles quantum-mechanical calculations. Stability of the charged aluminium particles is studied within the scope of the developed approach. The numbers of atoms within the charged equilibrium clusters are obtained as a function of a specific charge on them.

Разработан формализм для оценки стабильности заряженных металлических наночастиц. Процедура основана на исследовании баланса энергии когезии и кулоновской энергии кластеров. Энергия когезии определялась с помощью метода молекулярной динамики с использованием парных потенциалов межатомного взаимодействия, которые получали на основе квантово-механических расчетов из первых принципов. В рамках подхода исследована стабильность заряженных алюминиевых частиц. Получена зависимость количества атомов в равновесных кластерах от удельного заряда на них.

Ключові слова: кластер, енергія когезії, парний потенціал міжатомової

взаємодії, молекулярна динаміка.

(Отримано 1 жовтня 2009 р.)

1. ВСТУП

Вивчення фізичних властивостей малих металічних частинок являє собою одне з актуальних завдань сучасної фізики нанорозмірних систем. У цьому сенсі особливий інтерес становлять металічні наночастинки — кластери, характерний розмір яких не перевищує 10 нм. Унікальною властивістю даних об'єктів є їхня здатність накопичувати електричний заряд, що робить такі кластери дуже привабливими для практичного застосування як робочих тіл у наноелектроніці. Про існування стійких конфігурацій серед заряджених металічних кластерів свідчать результати мас-спектрометрії [1, 2]. Накопичення електричного заряду частинками тісно пов'язано з їх енергетичною стабільністю. Тому важливим моментом є розроблення формалізму для оцінки енергетичної стабільності заряджених кластерів.

Задача про стабільність зарядженої сферичної краплі розглядалася ще Релеєм [3]. Стійкий стан знаходився як екстремум суми поверхневої та електростатичної енергій. Поверхнева енергія бралася у вигляді добутку коефіцієнта поверхневого натягу і площі поверхні краплі. Необхідно зазначити що подібний спосіб визначення поверхневої енергії непридатний для металічних кластерів у яких поняття поверхні є досить умовним. Для аналізу енергії когезії наночастинок необхідно враховувати їх внутрішню атомову структуру. Це можна зробити з використанням квантово-механічних розрахунків з перших принципів, або в рамках квазикласичного наближення [4]. Перевагою першопринципних розрахунків є їх точність, але вони мають суттєвий недолік — складність у роботі з системами, що містять більш ніж 100 атомів. Для подолання вказаної проблеми нами розроблений підхід в якому на базі першопринципних квантово-механічних розрахунків визначаються парні потенціали міжатомової взаємодії [5], що далі використовуються при моделюванні кластерів. Розглянемо цю процедуру на прикладі кластерів алюмінію.

2. ВИЗНАЧЕННЯ ПАРНОГО ПОТЕНЦІЯЛУ МІЖАТОМОВОЇ ВЗАЄМОДІЇ

При вирішенні багатьох фізичних задач широко використовуються підходи, які базуються на розрахунках енергії з перших принципів. Їх суть полягає в тому, що Гамільтоніан системи розкладають по набору функцій, а невідомі коефіцієнти знаходяться методом найменших квадратів, забезпечуючи найкраще припасування до обчислених за допомогою зонних розрахунків величин.

Описана схема використовується в даній роботі для визначення параметрів парної взаємодії. Метою є знаходження потенціалу взаємодії $\varphi(r)$ двох атомів алюмінію. Для визначення потенціалів між-атомової взаємодії нами використовувалася методика, що базується на зонних розрахунках кристалічних структур. У наближенні, що атоми знаходяться в позиціях $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ і взаємодія здійснюється тільки через парний потенціал, повна енергія записується у вигляді

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \varphi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (1)$$

де E_0 — структурнонезалежна константа.

Потенціал $\varphi(r)$ апроксимується як

$$\varphi(r) = \frac{a_1}{r^{k_1}} + \dots + \frac{a_l}{r^{k_l}}, \quad (2)$$

тобто задача визначення $\varphi(r)$ зводиться до знаходження невідомих коефіцієнтів a_1, \dots, a_l . Вони можуть бути знайдені з системи рівнянь вигляду (1), кожне з яких містить різні $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Звичайно система будується так, щоб число невідомих було суттєво менше за число рівнянь, що дозволяє обчислити їх методом найменших квадратів.

Для обчислення потенціалів парної взаємодії Al–Al було обрано кристалічну ГЦК-структуру. При проведенні розрахунків електронної будови і повних енергій кристалічної структури використовувалася метода повного потенціалу (FP-LMTO), реалізована у програмі LMTART [6]. Радіуси атомових сфер для атомів Al бралися 2,7060 ат.од.

Для модельної ГЦК-структури розрахунки повної енергії проводилися в широкому діапазоні об'ємних деформацій.

Потенціали парної взаємодії були взяті у вигляді виразу (2). Неві-

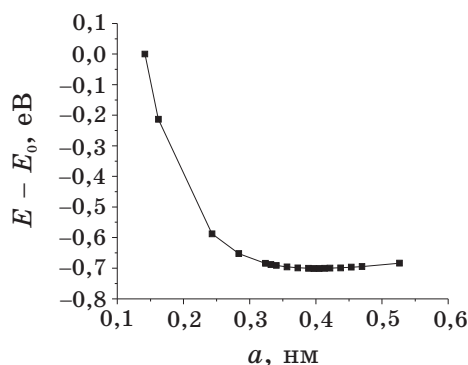


Рис. 1. Графіки залежності енергії Al ГЦК-структури від розміру елементарної комірки; FP-LMTO (■), парні потенціали (—).

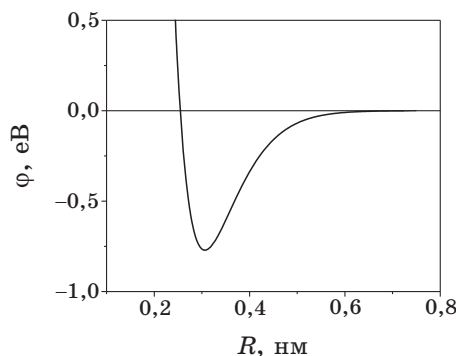


Рис. 2. Парний потенціал міжатомової взаємодії Al–Al.

домі коефіцієнти визначались шляхом апроксимації енергетичної V подібної кривої для кристалічної структури методом найменших квадратів. Результати розрахунків залежності повної енергії від об'єму показано на рис. 1. Як видно з наведених даних, спостерігається гарна узгодженість результатів пригонки модельних потенціалів і розрахунків методом FP-LMTO.

Одержаний потенціал має наступний вигляд:

$$\varphi_{\text{AlAl}}(r) = \left(\frac{-3,44}{r^2} + \frac{25,71}{r^4} + \frac{-190,47}{r^8} + \frac{321,26}{r^{10}} \right) f(r) \text{ [Дж]}, \quad (3)$$

де $f(r) = e^{-0,156r^2}$. Його зображено на рис. 2.

3. МОДЕЛЮВАННЯ

На основі розрахованих парних потенціалів міжатомової взаємодії $\varphi_{\text{AlAl}}(r)$ (3) за допомогою методи молекулярної динаміки (МД) визначалася питома енергія когезії E_{cohes} для частинок з різною кількістю атомів ($N = 100\text{--}1100$):

$$E_{\text{cohes}} = \frac{1}{2N} \sum_{i,j} \varphi_{\text{AlAl}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (4)$$

Розрахунок виконувався в рамках NVT -ансамблю. На першому етапі частинки розміщувалися в центрі великої кубічної комірки, на яку накладалися періодичні межові умови. Інтегрування рівнянь руху частинок проводилося за методом Верле [7] з часовим кроком $\Delta t = 5 \cdot 10^{-16}$ с. Обрив потенціалів взаємодії здійснювався при $r = 0,8$ нм. У початковий момент часу атоми розміщувалися хаотично; потім протягом 40000 кроків проводилася термічна стабілізація системи і досягався рівноважний для $T = 1000$ К стан.

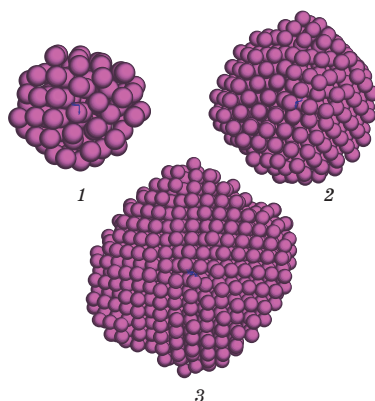


Рис. 3. Кластери алюмінію, одержані МД-моделюванням: 1 — 100 ат.; 2 — 500 ат.; 3 — 1000 ат.

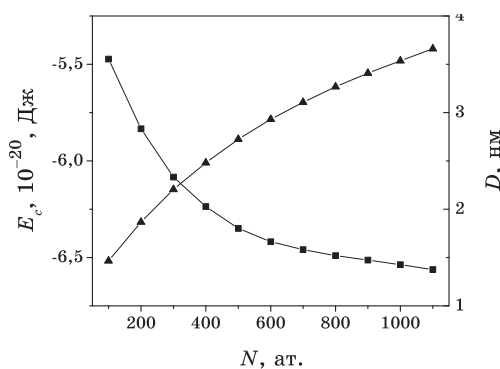


Рис. 4. Залежності енергії когезії E_{cohes} (■) та діаметра D (▲) кластерів алюмінію від кількості атомів у них (N).

Наступний етап моделювання полягав у швидкому охолодженні зі швидкістю 10^{12} К/с до температури $T = 0$ К шляхом масштабування швидкостей через кожні 100 кроків, у результаті чого одержували атомові конфігурації (рис. 3), що відповідають локальному мінімуму енергії когезії. Для одержаних кластерів визначався їх ефективний діаметр D по найбільшій міжатомовій віддалі. Залежності E_{cohes} і D від кількості атомів у кластері наведено на рис. 4.

Якщо металічні кластери заряджені, то вони матимуть додатково Кульонову енергію

$$E_{\text{Coul}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{NQ^2}{D}, \quad (5)$$

де Q — питомий заряд кластера, D — його діаметер.

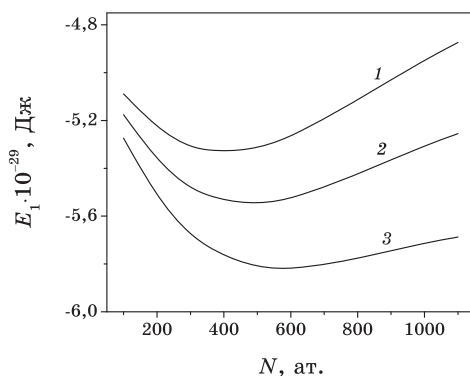


Рис. 5. Залежність енергії заряджених кластерів від кількості атомів у них (N) для величин Q [Кл/моль]: 1 — 1505 Кл/моль, 2 — 1325 Кл/моль, 3 — 1084 Кл/моль.

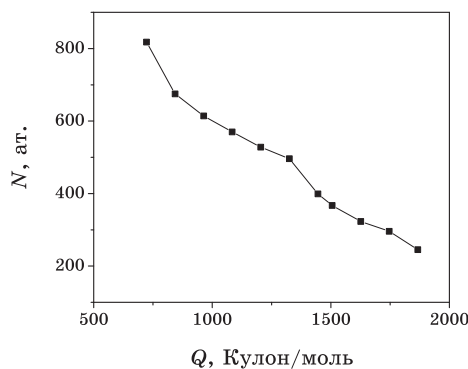


Рис. 6. Залежність кількості атомів (N) в стійких кластерах алюмінію від величини питомого заряду (Q) на них.

Для різних Q проводився пошук мінімумів функції $E_1 = E_{\text{cohes}} + E_{\text{Coul}}$ (рис. 5):

$$\min_N (E_{\text{cohes}} + E_{\text{Coul}}) \Rightarrow \hat{N}. \quad (6)$$

Одержані значення N характеризують стійкі атомові конфігурації з відповідним питомим зарядом. Залежність кількості атомів у кластерах алюмінію від питомого заряду на них наведено на рис. 6.

4. ВИСНОВКИ

Запропонований підхід легко реалізується і для інших металів. Він дозволяє оцінити величину заряду, яка може накопичуватись ме-

талічними частинками заданих розмірів. Для металічних наночастинок спостерігається суттєве зростання питомої електроємності зі зменшенням їх розмірів.

З іншого боку одержані дані можуть бути використані при одержанні порошків шляхом електричного вибуху, оскільки розміри кластерів є функцією заряду, поданого на матеріал.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. J. Mühlbach, K. Sattler, P. Pfau, and E. Recknagel, *Phys. Lett. A*, **87**: 415 (1982).
2. C. Yannouleas, U. Landman, A. Herlert, and L. Schweikhard, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 2996 (2001).
3. L. Rayleigh, *Phil. Mag.*, **14**: 184 (1882).
4. Е. В. Васютин, В. В. Погосов, *ФТТ*, **46**: 1861 (2004).
5. А. П. Шпак, В. В. Маслов, А. Б. Мельник, А. Н. Тимошевский, *Металло-физ. новейшие технол.*, **25**: 1461 (2003).
6. S. Y. Savrasov, *Cond. Mat.*, **1** (2004).
7. L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**: 98 (1967).