

На правах рукописи

Львов Николай Евгеньевич

**ФИЗИКА ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ
ДИНАМИКИ**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико – математических наук

Автор

Москва 2007

Работа выполнена в Московском инженерно – физическом институте (государственном университете).

Научный руководитель: доктор физико–математических наук,
профессор Елесин Владимир Федорович

Официальные оппоненты: доктор физико–математических наук,
профессор Манькин Эдуард Анатольевич;
кандидат физико–математических наук,
ведущий научный сотрудник Лейпунский Илья
Овсеевич

Ведущая организация: Физический институт имени П.Н. Лебедева
Российской Академии Наук.

Защита состоится “ 16 “ мая 2007 г. в 16 часов на заседании диссертационного совета Д 212.130.06 в Московском инженерно – физическом институте (государственном университете) по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, д. 31, конференц-зал корпуса К, аудитория К-608, тел. 324-84-98, 323-91-67.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИФИ.

Автореферат разослан “ ” апреля 2007 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенный печатью организации.

Ученый секретарь
диссертационного совета

В.П. Яковлев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы:

Нанометровый диапазон измерений открывает мир новых свойств вещества. По сравнению с массивными твердыми телами изменяются параметры кристаллической решетки и атомная динамика, тепловые и электронные свойства; изменяются магнитные свойства, магнитные кластеры становятся однодоменными, для ряда металлов возрастают, а у некоторых кластеров даже появляются атомарные магнитные моменты, наблюдаются скачкообразные магнитные фазовые переходы и возникает явление суперпарамагнетизма. Все эти эффекты носят размерный характер и сильно зависят от состояния поверхности нанокластера, межкластерных взаимодействий и взаимодействий кластера с матрицей.

Заманчивой перспективой является возможность конструирования из отдельных нанокластеров макроскопических объектов. При этом некоторые свойства нанообъекта могут передаваться всему макроскопическому ансамблю. Таким образом, возможным становится создание вещества, обладающего наперед заданными подчас уникальными свойствами. В частности, создание веществ с высокой плотностью запасенной энергии, так называемые HEDM (High Energy Density Materials), в последнее время привлекает интенсивное внимание исследователей.

Цель работы:

изучение физики процессов взаимодействия малых кластеров с помощью метода молекулярной динамики:

- 1) исследование возможности сцепления кластеров азота и образования квазиодномерных, плоских и объемных ансамблей;
- 2) изучение возможности сцепления кластеров золота, углерода;
- 3) исследование возможности образования макроскопических ансамблей кластеров, состоящих из углерода;

- 4) изучение процессов выделения энергии из ансамблей кластеров азота, золота, углерода;
- 5) исследование устойчивости кластеров углерода и их ансамблей.

Научная новизна результатов:

- дано сопоставление расчетов отдельных азотных кластеров и их ансамблей методом с феноменологическим потенциалом межатомного взаимодействия и первопринципными методами;
- феноменологический потенциал Терзофовского типа, предложенный в [6] был радикально модернизирован так, что он теперь корректно описывает взаимодействие и запасаемые энергии в системах малых азотных кластеров;
- сделан вывод о возможности использования феноменологических потенциалов к исследованию задач, связанных с изучением свойств отдельных кластеров и их ансамблей. В частности, о возможности одновременного описания при помощи потенциалов Терзофовского типа как кластеров 1-го, так и 2-го типов;
- в рамках разработанного феноменологического потенциала исследованы следующие макроскопические азотные системы: аморфная полимерная (немолекулярная) азотная структура, азотная кубическая гош-структура (CG), азотная плоская структура, состоящая из отдельных лодок N_8 , объединенных в ансамбль (BS). Найдены величины энергии, запасенные в каждой из трех исследованных структур и рассчитана зависимость энергии некоторых азотных структур от плотности их вещества (атомного объема) $E_b(v_a)$;
- на основе проведенного спектрографического анализа данных, извлеченных из эксперимента [11], сделан вывод о том, что в реальном эксперименте [11], вероятнее всего, наблюдаются фрагменты $cg-N$ гош-структуры, теоретически предсказанной в работе Мак Махана и др. [10];

- предложена объемная метастабильная структура на основе призмейнов (CPPS), рассчитана энергия бесконечного микрокристаллита структуры CPPS;
- показана принципиальная возможность образования ансамбля кластеров Au_{13} ;
- рассчитано выделение энергии при слиянии двух кластеров Au_{13} и димера $(Au_{13})_2$, а также рассчитано выделение энергии при слиянии кластеров трехмерной углеродной структуры CPPS.

Практическая ценность работы:

В диссертационной работе доказывается возможность использования феноменологических потенциалов к исследованию задач, связанных с изучением свойств отдельных малых кластеров и их ансамблей, состоящих из большого числа атомов. В частности, показывается возможность описания при помощи потенциалов Терзофовского типа как кластеров 1-го (углерод), так и 2-го (азот) типов.

В ходе настоящей работы был создан новый феноменологический потенциал, корректно описывающий взаимодействие и запасаемые энергии в системах малых азотных кластеров.

Проведенный в работе спектрографический анализ позволяет сделать вывод о том, что в эксперименте [11], вероятнее всего, наблюдаются фрагменты $cg-N$ гош-структуры, теоретически предсказанной в работе Мак Махана и др. [10].

На защиту выносятся следующие основные положения:

- возможность использования феноменологических потенциалов к исследованию задач, связанных с изучением свойств отдельных малых кластеров и их ансамблей, состоящих из большого числа атомов. В частности, возможность описания при помощи потенциалов Терзофовского типа как кластеров 1-го (углерод), так и 2-го (азот) типов;

- возможность построения 3-х мерной плотноупакованной макроскопической структуры на основе кластеров углерода призмейнов C_8 , расчет выделения энергии в структуре;
- доказательство принципиальной возможности реализации и расчет сцепленного состояния малых кластеров золота.

Апробация работы:

Изложенные в диссертационной работе результаты докладывались на Научной сессии МИФИ (2000, 2002, 2005, 2006) и на международных конференциях International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFAC'2001 и 3rd International Conference "Physics of Low-Dimensional Structures-3" (PLDS-3).

Публикации:

По теме диссертации опубликовано 11 работ (включая труды конференций). Список публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы (135 наименований). В работе приведено около 120 рисунков и 10 таблиц. Общий объем диссертации составляет 222 страницы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** описаны работы в области нанофизики и нанотехнологии, в которых теоретически и экспериментально исследуются структуры малых атомных кластеров, их свойства и способы получения. Большая и наиболее подробная часть Введения посвящена азотным кластерам и полимерным азотным веществам.

Глава I посвящена кластерам золота. В Главе рассчитаны равновесные и метастабильные конфигурации кластеров золота Au_n с $n = 2 \div 13$,

показана принципиальная возможность образования ансамбля кластеров Au_{13} , проведен расчет выделения энергии при слиянии кластеров золота.

Анализ поведения кластеров различных веществ позволил выявить два основных типа веществ. Для веществ первого типа (к ним относятся, например, золото, углерод) характерен рост величины энергии связи с увеличением размера кластера. Энергия связи веществ второго типа (азот, кислород), напротив, убывает с ростом размера кластера. Таким образом, для кластеров первого типа энергетически выгодными являются процессы слияния, а для кластеров второго типа – процессы распада. С точки зрения запасения энергии в ансамблях кластеров первого типа представляет интерес такое взаимодействие кластеров, которое приводит к их сцеплению.

В первой главе исследуется взаимодействие между кластерами первого типа (слияние и сцепление) на примере кластеров золота. Для кластеров золота в литературе имеются данные, указывающие на возможность их слияния [1]. Однако энергия, выделяемая при слиянии и сохраняемая при сцеплении в работе [1] не рассчитывалась. Поэтому, в настоящей работе приводятся результаты расчетов выделяемой и запасаемой энергии. Так же приводятся результаты анализа процесса *выделения* энергии в кластерах. В этой главе путем численных расчетов подтверждается возможность существования различных типов взаимодействия между кластерами первого типа (слияния и сцепления для золота), дополняются полученные в работе [1] результаты и приводится расчет величины запасенной энергии, *сохраняемой* при сцеплении кластеров. При этом работа основывается на детальных расчетах энергии связи и структуры изолированных кластеров золота.

Используя метод внедренного атома EAM - *embedded-atom method* [2], в настоящей главе рассчитано взаимодействие двух 55 атомных кластеров. Расчеты подтвердили выводы [1] о слиянии больших кластеров золота. Для запасения энергии более эффективны малые кластеры. В связи с этим в настоящей работе проведен целенаправленный поиск равновесных и метастабильных конфигураций кластеров Au_n с $n = 2 \div 13$. Критерием поиска была величина энергии кластера. В ходе поиска было рассмотрено большое

количество конфигураций кластеров Au_n . Среди них было отобрано несколько конфигураций с наиминимальной энергией, и для некоторых из них была проверена способность кластера образовывать сцепленное состояние.

Вопрос состоит в том, каков наименьший размер кластеров данного химического элемента, при котором они могут образовывать жесткие метастабильные ансамбли. Проведенные расчеты показали, что для кластеров золота минимальное число N_{min} атомов в кластере, при котором кластеры не сливаются, а сцепляются, равно $N_{min} = 13$.

Из результатов одного из расчетов взаимодействия двух равновесных 13-атомных кластеров золота Au_{13} в условиях отвода тепла следует, что кластеры сцепились друг с другом, сохранив при этом частично свою структуру. Энергия связи при этом равна $\varepsilon_{13+13} = 2.970$ эВ/атом, что соответствует запасенной энергии $\Delta E(26;13) = \varepsilon_{26} - \varepsilon_{13+13} = 0.069$ эВ/атом = $0.398 \Delta E_{max}(26;13)$.

Проведенные в настоящей главе численные исследования показывают, что метастабильными являются те конфигурации, для которых “площадь соприкосновения” (пропорциональная числу установленных между кластерами связей) минимальна. Если же кластеры обращены друг к другу “широкой гранью”, то метастабильное состояние не возникает, и кластеры сливаются. Таким образом, можно сделать общий вывод, что при поиске метастабильных состояний кластеров в ансамблях основное внимание следует уделять таким конфигурациям кластеров, в которых число связей между ними минимально, то есть они обращены друг к другу “угловыми атомами” или, в крайнем случае, ребрами.

Помимо самого сцепленного состояния интерес представляет также и процесс выделения энергии из системы кластеров. В завершающей части первой главы приведены результаты расчетов *выделения* энергии:

- 1) при слиянии двух 55-ти атомных кластеров золота ("калибровочный" расчёт);
- 2) при слиянии двух 13-ти атомных кластеров золота без образования метастабильного ансамбля;

- 3) при слиянии 13-ти атомных кластеров золота в метастабильном ансамбле (в вариантах с отводом тепла и без)

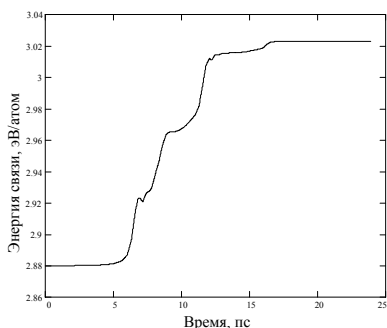


Рис. 1 Зависимость от времени энергии связи ε_{26} в системе двух взаимодействующих кластеров Au_{13} .

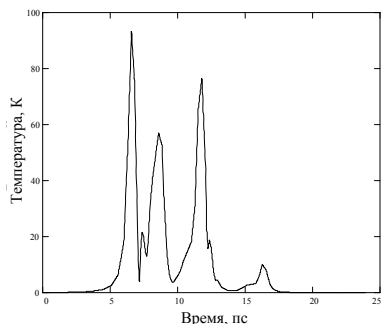


Рис. 2 Зависимость от времени температуры системы T для двух взаимодействующих кластеров Au_{13} .

На рис. 1 и 2 показаны графики зависимостей абсолютной энергии связи системы двух взаимодействующих кластеров Au_{13} в конфигурации, не образующей сцепленного состояния в расчете на один атом ε_{26} и температуры системы T от времени в условии с отводом тепла. Из графиков видно, что резкие переходы из одного мета- или квазистабильного состояния в другое (ступеньки на рис. 1) сопровождаются соответствующими всплесками на графике температурной зависимости. Температура системы за всё время слияния кластеров не превышала величины ~ 90 К (отвод тепла был достаточно интенсивным). В процессе слияния кластеров Au_{13} выделилось 96% (3.72 эВ) первоначально запасённой в них энергии. Энергия, оставшаяся в *новом метастабильном* состоянии составляет лишь 4% от $\Delta E_{max}(26;13)$.

Величина энергии, выделившейся при инициированном слиянии двух сцепленных кластеров Au_{13} , составила величину около 90%.

Глава II посвящена кластерам углерода. В Главе в рамках феноменологического подхода рассчитана устойчивость призмейна и квазиодномерных ансамблей из двух, трех и пяти призмейнов. Предложена объемная метастабильная структура на основе призмейнов (CPPS), рассчитана энер-

гия бесконечного микрокристаллита структуры CPPS. В Главе рассчитано выделение энергии при слиянии кластеров трехмерной структуры CPPS.

В работе [3] методом TBMD (tight binding molecular dynamics) была предсказана возможность существования восьмиатомного трехмерного кластера углерода, призмейна C_8 , имеющего форму треугольной призмы, вблизи центров оснований которой расположены два атома углерода. В работе [5] методом TBMD выполнены расчеты взаимодействия между призмейнами C_8 и продемонстрирована возможность образования “молекулы” $(C_8)_2$, в которой два призмейна C_8 связаны друг с другом ковалентными связями.

Многие задачи, в том числе моделирование макроскопических ансамблей кластеров, требуют проведения значительных объемов вычислений. Применение сложного с вычислительной точки зрения TBMD метода для выполнения указанных задач не представляется целесообразным. Таким образом, часто бывает желательно иметь в распоряжении менее точный, но более эффективный феноменологический метод (PHMD). Во второй главе призмейн C_8 был рассчитан при помощи метода с феноменологическим потенциалом межатомного взаимодействия. Энергия связи $\varepsilon_8 = 4.825$ эВ/атом отличается от величины, рассчитанной по методу TBMD лишь на 5%. Кластер сохранил первоначальную форму, но длины связей возросли в среднем на 9%.

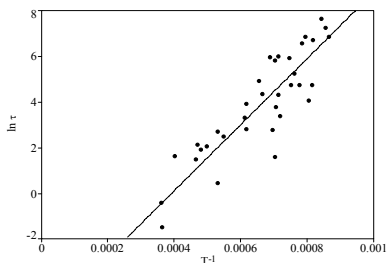


Рис. 3 Логарифм времени жизни призмейна $\ln \tau$ в зависимости от обратной температуры T^{-1} .

Необходимо отметить, что результаты расчетов по технике TBMD с результатами доступных *ab initio* расчетов также совпадают в пределах 10%.

Во второй главе было проведено исследование устойчивости изолированного *призмейна*. С этой целью была набрана статистика вре-

мён жизни кластера при различных температурах (около 35 точек). На рис. 3 приведена зависимость логарифма времени жизни *призмейна* от обратной температуры. Линейная аппроксимация статистических данных даёт значение энергии активации распада $E_a = 1.2$ эВ. При этом величина барьера, рассчитанная по разнице между энергией седловой точки и энергии *призмейна*, составила величину $U = 1.36$ эВ. Значения $E_a = (1.2 \pm 0.1)$ эВ и $U = 1.36$ эВ качественно согласуются с данными ТВМД ($E_a = (0.8 \pm 0.1)$ эВ [3] и $U = 0.44$ эВ [4]), но количественно отличаются от них, что связано с чувствительностью исследуемой системы к конкретной вычислительной методике.

В следующем подразделе Главы II приведены результаты исследования взаимодействия двух *призмейнов*. При проведении исследования преследовались две цели. С одной стороны сравнительное изучение (двумя методами – ТВМД и РНМД) динамики и энергетики взаимодействия малых углеродных кластеров позволило сделать заключение о применимости феноменологического РНМД метода к задачам такого рода. С другой стороны полученные результаты послужат основой для поиска способа построения устойчивых макроскопических ансамблей *призмейнов*.

Если в целом сопоставить все проведённые в рассматриваемом подразделе Главы II расчёты по двум методам, можно сделать вывод о том, что РНМД метод даёт вполне удовлетворительное описание динамики и энергетики взаимодействия малых углеродных кластеров. Необходимо отметить, что оба метода (ТВМД и РНМД) дают близкие результаты как для статических, так и для динамических расчетов. Для ситуации, в которой критическим является наличие или отсутствие одной связи, метод РНМД дает неверный результат (как в ситуации с сопоставлением энергии кольца и цепочки C_n). Однако, пренебрегая такими случаями для больших ансамблей, утверждаем, что метод РНМД пригоден для описания больших ансамблей углеродных кластеров.

В диссертационной работе была исследована устойчивость ансамбля двух *призмейнов*, расположенных в конфигурации, в которой *призмейны*

обращены атомами находящимися над центрами треугольных призм друг к другу (конфигурация “А”). Распад ансамбля начинается с распада одного из составляющих ансамбль призмейнов C_8 вследствие разрыва какой-либо ковалентной связи. Резкий рост температуры приводит к распаду остальных призмейнов. С целью определения точности статистического метода при вычислении энергии активации распада были проведены три серии расчетов (около 50 точек в каждой). Таким образом, была набрана статистика времён жизни ансамбля кластеров при различных температурах (всего около 160 точек). Отметим, что для набора такого большого объёма данных от компьютеров Pentium-233 потребовалось около 1.5 месяцев непрерывного счёта, и лишь использование феноменологического метода позволило провести расчёт в приемлемые сроки.

Величина энергии активации для каждой из серий оказалась равной $E_{a1} = 0.77$ эВ, $E_{a2} = 0.91$ эВ, $E_{a3} = 0.78$ эВ. Энергия активации, рассчитанная по всему статистическому набору данных, равна $E_a = 0.83$ эВ. Таким образом, разброс величины энергии составляет $\Delta E_a \approx 0.07$ эВ. Отметим, что поскольку система из двух *призмейнов* имеет несколько возможных путей распада, то величину E_a можно рассматривать лишь как усреднённое значение энергии активации распада по различным каналам.

Также было проведено исследование устойчивости ансамблей из трёх и пяти *призмейнов*. Величины энергий активации составили соответственно 0.87 и 0.81 эВ.

Расчёты энергии активации для кластеров углерода феноменологическим и ТВМД методом дают близкие результаты в случае изолированного *призмейна*. Для ансамблей же *призмейнов* результаты заметно отличаются. Так энергия активации, рассчитанная с помощью феноменологического потенциала, с увеличением числа кластеров в ансамбле в пределах погрешности статистического метода не изменяется и составляет величину $E_a = \text{const} \approx 0.85$ эВ. ТВМД метод даёт резкое убывание величины E_a с ростом ансамбля. Например, для ансамбля из четырёх *призмейнов* величина E_a составляет всего 0.004 эВ. Поскольку время жизни кластера экспоненциаль-

но зависит от энергии активации, то методы дают разный прогноз по отношению к возможности экспериментального наблюдения и практического использования ансамблей кластеров C_8 ! Разрешение вопроса о том, какой из потенциалов даёт более корректное описание распада ансамблей *призмейнов*, по-видимому, требует привлечения более точных методов.

В следующей части Главы II диссертации в ходе поиска пространственных структур *призмейнов*, обладающих большой устойчивостью, была обнаружена слоистая структура.

В этой структуре соседние *призмейны* расположены друг относительно друга также как и в конфигурациях “А” и другой конфигурации “D”. *Призмейны* заполняют объём структуры довольно компактно. Поэтому обнаруженную структуру назвали “*Плотно Упакованной Структурой Призмейнов*” (CPPS). Следует отметить, что в виду регулярности структуры межпризмейное пространство может быть представлено точно такой же структурой *призмейнов*. Такая симметрия позволяет надеяться, что CPPS будет обладать повышенной устойчивостью. Компактное расположение *призмейнов*, как следствие, приведёт к заметному увеличению энергии связи структуры. Ещё одной характерной особенностью CPPS является то, что она легко трансформируется в структуру графита. Это обусловлено тем, что гофрированные слои структуры при распрямлении непосредственно переходят в слои графита.

Для того чтобы рассчитать точное значение энергии связи в рамках феноменологического подхода была проведена релаксация микрокристаллита в периодических условиях. Периодические условия позволяют исключить влияние границ на свойства моделируемой системы. Величина энергии связи в макроскопическом ансамбле оказалась равной $\varepsilon(\infty) = \lim_{N_p \rightarrow \infty} \varepsilon(N_p) = 7.372$ эВ/атом. Где предел по числу призмейнов N_p взят как экстраполяция зависимости энергии связи от размера ансамбля. Как и ожидалось, величина запасенной в структуре энергии невелика и составляет 0.07 эВ/атом.

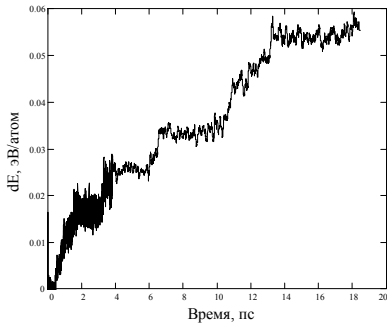


Рис. 4 Временная зависимость энергии выделяемой при трансформациях структуры CPPS. Начальная температура $T_{ini} = 400$ К

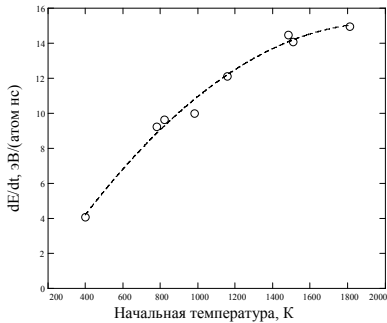


Рис. 5 Зависимость скорости выделения энергии от начальной температуры микрокристаллита CPPS.

В следующей части Главы II диссертационной работы был исследован процесс выделения энергии в *конечном* микрокристаллите структуры CPPS, образованном 45 *призмейнами*. Энергия связи для этого микрокристаллита равна $\varepsilon_{8 \times 45} = 6.65$ эВ/атом. В ходе исследования, задавая различные начальные температуры, можно было наблюдать динамику выделения энергии в микрокристаллите. Тепло из микрокристаллита не отводилось. Таким образом, температура системы в ходе моделирования постепенно повышалась. На рис. 4 показана временная развёртка процесса выделения энергии для начальной температуры микрокристаллита $T_{ini} = 400$ К. Видно, что процесс протекает многоступенчато – горизонтальные участки на графике, на которых температура системы не изменяется, чередуются с участками, на которых происходит скачкообразное выделение энергии. Таким образом, в процессе релаксации система проходит через ряд метастабильных состояний. С повышением температуры ступеньки сливаются, и процесс выделения энергии протекает более гладко. Во время процесса выделения энергии микрокристаллит трансформируется в графитоподобную структуру, но полной трансформации препятствует наличие границы.

В следующей части Главы II диссертационной работы был исследован процесс выделения энергии в *конечном* микрокристаллите структуры CPPS, образованном 45 *призмейнами*. Энергия связи для этого микрокристаллита равна $\varepsilon_{8 \times 45} = 6.65$ эВ/атом. В ходе исследования, задавая различные начальные температуры, можно было наблюдать динамику выделения энергии в микрокристаллите. Тепло из микрокристаллита не отводилось. Таким образом, температура системы в ходе моделирования постепенно повышалась. На рис. 4 показана временная развёртка процесса выделения энергии для начальной температуры микрокристаллита $T_{ini} = 400$ К. Видно, что процесс протекает многоступенчато – горизонтальные

На рис. 5 представлен график зависимости средней скорости выделения энергии $\frac{\Delta E_{rel}}{\Delta t}$ от начальной температуры микрокристаллита T_{ini} . Возрастание величины $\frac{\Delta E_{rel}}{\Delta t}$ с ростом начальной температуры связано с уменьшением времени жизни промежуточных метастабильных состояний и увеличением подвижности атомов. Таким образом, можно заметить, что времена жизни метастабильных состояний, в основном, и определяют скорость выделения энергии на различных участках. Насыщение $\frac{\Delta E_{rel}}{\Delta t}$ связано, очевидно, с тем, что за время моделирования при высоких начальных температурах происходит практически полная релаксация микрокристаллита.

Глава III посвящена кластерам азота. В Главе на базе потенциала [6] разработан новый феноменологический потенциал адекватно отображающий процессы, протекающие в азотных системах. Новый потенциал использован для расчета ряда азотных структур. В конце Главы 3 приводятся результаты расчетов спектрографических данных и анализ аналогичных данных, извлеченных из эксперимента по получению метастабильных фаз твердого азота [11].

В кластерах второго типа абсолютная величина энергии связи в расчете на атом уменьшается с ростом числа атомов N . Поэтому большому кластеру энергетически выгодно испытать *деление* на более мелкие кластеры с выделением значительной энергии. Примерами веществ второго типа являются кислород и азот. Кластер азота, например, N_8 может делиться на четыре кластера (молекулы) N_2 с выделением энергии до 3 эВ/атом.

Энергии различных азотных кластеров, рассчитанные феноменологическим методом [6], в сопоставлении с данными других методов даны в Таблице 1.

Таблица 1. Энергии $\Delta E(2;N)$, эВ/атом, запасенные в азотных кластерах.

Кластер Метод	N_4 тетраэдр	N_8 лодка I типа	N_8 лодка II типа	N_8 кубейн
Метод PHMD [6]	2.81	–	1.83	1.77
Модиф. Метод PHMD	1.84	1.40	1.98	2.06
Метод TBMD	1.8	–	0.55	0.75
Метод DFT базис 6- 311G** Becke 97	2.01	1.37	1.79	2.31

Относительно недавно в рамках методов ab-initio (PM3) и tight-binding (TBMD) было показано, что метастабильные азотные кластеры N_8 (лодки) могут образовывать квазиодномерные ансамбли, в которых ближайшие друг к другу кластеры N_8 связаны друг с другом ковалентными связями [7].

В Главе III была исследована возможность образования квазиодномерного ансамбля кластеров лодок N_8 . Расчеты показывают, что в рамках феноменологического потенциала [6] (PHMD) ансамбли лодок второго типа устойчивы. Энергия, запасенная в кластерном “димере” $(N_8)_2$ равна – 1.86 эВ/атом. Энергия, запасенная в ансамбле $(N_8)_4$ составляет 1.88 эВ/атом.

В Главе III резюмируются результаты проведенных тестовых расчетов и отмечаются следующие недостатки использованного феноменологического потенциала [6]:

- потенциал [6] не описывает расталкивания кубейнов, обусловленного насыщаемостью химической связи в азоте и вместо этого описывает сцепление этих кластеров;

- потенциал дает качественно неверное описание чередования энергий лодки и кубейна;
- потенциал дает сильно завышенное значение энергии запасаемой в кластере тетраэдре N_4 ;
- в рамках феноменологического потенциала [6] лодки N_8 первого типа оказываются неустойчивыми, а именно лодки этого типа способны к образованию плоских структур;
- значение равновесного угла в потенциале работы [6] было выбрано равным $\theta_0 \approx 92.6^\circ$, в то время как многочисленные теоретические расчеты показывают, что предпочтительное значение равновесного угла лежит в диапазоне $102^\circ \div 120^\circ$ или составляет величину около 108° (см., например, [10]). Таким образом, преобладание в структурах, рассчитанных в [6] углов, близких к 90° , следует отнести к артефактам использованного метода.

Таким образом, потенциал [6] необходимо радикально модифицировать с тем, чтобы более точно описывать характер взаимодействия между атомами азота в отдельных кластерах и в системах азотных кластеров, исследуемых в настоящей работе.

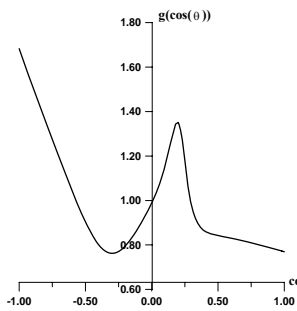


Рис. 6 Угловая функция $g(\cos \theta)$ модифицированного феноменологического потенциала.

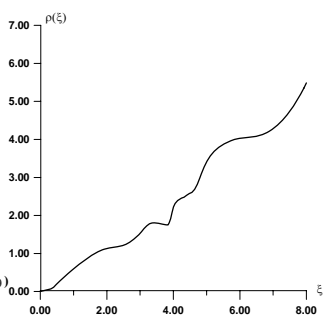


Рис. 7 Вспомогательная функция $\rho(\xi)$ модифицированного феноменологического потенциала.

Достоверного поведения исследуемых тестовых азотных систем (как отдельных кластеров, так и их ансамблей) удалось добиться путем изменения угловой функции потенциала $g(\cos \theta)$ (рис. 6) и введением дополнительной функции $\rho(\xi)$ (рис. 7), физический смысл которой есть тот фактор, в меру которого ослабляется притяжение между рассматриваемой парой атомов в зависимости от их окружения. Фактически на базе феноменологического потенциала [6] была создана новая феноменологическая модель более точно отображающая взаимодействие в рассматриваемых азотных системах. Существенный момент при модернизации феноменологического потенциала заключался в смещении значения оптимального угла между азотными ковалентными связями от значения $\theta_0 \approx 92.6^\circ$, принятого в [6] к значению $\theta_0 \approx 108^\circ$. Такое значение оптимального угла между ковалентными связями с одной стороны приводит к тому, что главный пик функции углового распределения теперь приходится на область $(100^\circ \div 115^\circ)$, что соответствует области предпочтительных значений углов в азотных системах $(102^\circ \div 120^\circ)$. С другой стороны, введение оптимального угла $\theta_0 \approx 108^\circ$ обеспечивает устойчивость лодок 1-го типа, на основе которых может быть построена представляющая интерес для практики слоистая кластерная структура. Отметим, что в работе [6], максимум функции углового распределения приходится на область $(85^\circ \div 100^\circ)$, что противоречит данным других работ. Введением равновесного значения угла между ковалентными связями $\theta_0 \approx 108^\circ$ удалось добиться того, что кубейн лежит теперь на 0.66 эВ/атом выше по энергии, чем лодка первого типа, что находится в соответствии с данными более точных расчетов. Изменением угловой функции потенциала удалось добиться также и того, что энергия, запасенная в тетраэдре N_4 оказалась в области лежащей между энергией, запасенной в лодке первого типа и энергией запасенной в кубейне. Этот результат качественно согласуется с результатами аналогичных ab initio расчетов. Энергии

некоторых азотных кластеров, рассчитанные модифицированным феноменологическим потенциалом, представлены в Таблице 1.

Далее в Главе III, используя модернизированный феноменологический потенциал, было проведено исследование устойчивости квазиодномерных цепочек лодок N_8 1-го типа. Показано, что вплоть до $n = 24$ ансамбль лодок $(N_8)_n$ устойчив. Из расчетов следует, что с ростом числа лодок энергия, запасенная в ансамбле, растет и уже при $n = 7$ выходит на константу $\Delta E(2;n) = 1.45$ эВ/атом. Таким образом, при формировании *макроскопического* ансамбля потеря в запасенной энергии нет. Величина запасенной энергии даже несколько больше чем энергия, запасенная в отдельной лодке.

Основным преимуществом предложенного нами феноменологического потенциала является возможность расчета систем, состоящих из большого числа атомов (~ 1000). В следующем подразделе Главы III модернизированный феноменологический потенциал был применен к расчету трех макроскопических структур: аморфной азотной структуры, впервые описанной в работе авторов [6], упорядоченной кристаллической гош – структуры (*cg-N*), описанной в работе Мак Махана и др. [10], плоской структуры, состоящей из отдельных кластеров N_8 (лодок, *BS*).

Расчет с помощью феноменологического потенциала аморфной азотной фазы под давлением показывает, что вплоть до высоких давлений (~ 1000 ГПа) азот продолжает существовать в виде объемной структуры с относительно низким числом ближайших соседей ($z_1 \leq 6$). Появлению атомов с большим числом ближайших соседей при больших давлениях ($z_1 \sim 11$, в [6]) препятствует наличие кулоновского отталкивания между атомами в азоте. Аморфная структура не распадается также после снятия давления ($P = 0$). В согласии с данными работы [6] преимущественное координационное число в системе после релаксации равно трем ($z_1 \approx 3$). Запасенная энергия аморфной структуры составляет величину 1.5 эВ/атом, что согласуется с DFT расчетами [6] (1.1 эВ/атом). Плотность аморфного кластера равна 0.12 атомов/Å³ (совпадает с данными [6]).

Расчет кубической гош-структуры (*cg-N*) показал, что в рамках модернизированного феноменологического потенциала *cg-N* структура устойчива и при отсутствии внешнего давления на микрокристаллит. Подчеркнем, что параметры феноменологического потенциала подгонялись лишь под характеристики малых азотных кластеров, при этом оказывается, что потенциал обеспечивает устойчивость макроскопической структуры, параметры которой не использовались в подгонке. Энергия, запасенная в фрагменте гош-структуры, состоящем из 500 атомов, составила 1.38 эВ/атом. Энергетическую выгодность трехкоординированной трехмерной гош-структуры можно объяснить тем, что углы между ковалентными связями в этой структуре близки к равновесному значению в 108° .

Расчет с помощью модернизированного феноменологического потенциала показывает, что плоская структура лодок устойчива и запасает энергию порядка 1.58 эВ/атом.

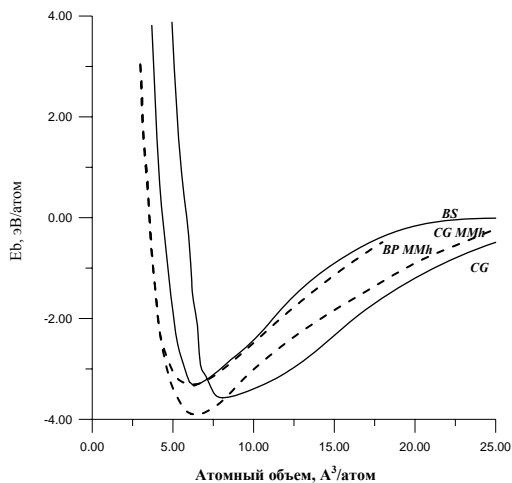


Рис. 8 Зависимость энергии связи от атомного объема для различных азотных структур (*CG* – гош-структура, *BS* – слоистая структура, состоящая из лодок). Расчет с помощью модифицированного феноменологического потенциала РН МД. Пунктирные линии – данные из работы Мак Махана и др. [10].

Далее в Главе III феноменологический потенциал, разработанный в ходе настоящей работы, был применен для расчета зависимости энергии некоторых азотных структур (кристаллической кубической гош-структуры ($cg-N$) [10] и структуры, образованной плоскими слоями, состоящими из лодок N_8 (BS)) от плотности их вещества (атомного объема) $E_b(v_a)$ (рис. 8). Сопоставление полученных данных с данными работы [10] позволяют сделать следующие выводы:

- слоистая структура на основе лодок становится энергетически более выгодной по сравнению с гош-структурой при отклонении от равновесия в сторону больших плотностей вещества, т.е. при повышенных давлениях;
- новый феноменологический потенциал несколько переоценивает жесткость азотных структур при больших плотностях вещества.

В следующем разделе Главы III был предпринят поиск возможных условий перехода из неупорядоченной димерной азотной фазы в упорядоченное полимерное состояние. При моделировании внешние условия менялись в пределах давление: $300 \text{ ГПа} < P < 1200 \text{ ГПа}$, и температура: $2000 \text{ К} < T < 7000 \text{ К}$. Длительность физических процессов, которые моделировались в наших расчетах, лежала в пределах $100 \text{ пс} < \tau < 500 \text{ пс}$. Оказалось, что ни при одном из рассмотренных вариантов внешних условий (давлении и температуре) никаких признаков перехода в упорядоченное состояние обнаружить не удалось. И в Главе III указан возможный способ решения возникшей проблемы, заключающийся в оптимизации использованного феноменологического потенциала с целью снижения барьеров, возникающих при различных трансформациях исследованных азотных структур;

В конце Главы III проведен спектрографический анализ данных, извлеченных из эксперимента [11], в котором, по-видимому, получена упорядоченная полимерная структура азота. Для того, чтобы уточнить тип наблюдаемой в эксперименте структуры в рамках компьютерной программы “Carine Crystallography” (версия 3.1) был проведен расчет дифракционных спектров некоторых азотных структур (гош-структуры $cg-N$, структуры

черного фосфора $bp-N$, слоистой структуры лодок BS). Проведенный анализ позволяет сделать вывод о том, что в реальном эксперименте [11], скорее всего, наблюдаются фрагменты $cg-N$ гош-структуры, теоретически предсказанной в работе Мак Махана и др. [10].

В **Заключении** кратко перечислены основные результаты, полученные в диссертации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

- На основе потенциала Терзофовского типа сформулирован новый феноменологический потенциал для описания метастабильных азотных систем. Потенциал был адаптирован не только под энергетику малых кластеров, определяемую из *ab initio* расчетов, но и под характер и возможные пути протекания процессов взаимодействия кластеров азота друг с другом. При этом потенциал качественно отличается от исходного потенциала работы [6].
- Разработанный новый феноменологический потенциал был применен для исследования трех макроскопических азотных систем: аморфной полимерной (немолекулярной) азотной структуры, азотной кубической гош-структуры ($cg-N$) и азотной плоской структуры, состоящей из отдельных лодок N_8 , объединенных в ансамбль (BS). Найденные величины энергии, запасенные в этих трех исследованных структурах равны: 1.5 эВ/атом (аморфная структура), 1.38 эВ/атом (гош-структура), 1.58 эВ/атом (плоская структура лодок N_8). Установлено, что плоская структура лодок становится более выгодной по сравнению с $cg-N$ гош-структурой при высоких давлениях. Существенно также, и то что, как показали расчеты, аморфная структура не распадается после снятия давления. Также в настоящей диссертационной работе показано, что в реальном эксперименте с азотом под давлением [11], наблюдаются фрагменты $cg-N$ гош-структуры, теоретически предсказанной в работе Мак Махана и др. [10]. В работе исследовано выделение энергии из

азотных структур, показано, что в азотных системах вследствие распада на отдельные молекулы N_2 выделяется вся запасенная энергия.

- В диссертационной работе в ходе поиска устойчивых структур на основе кластеров C_8 было показано, что возможно построить объемную структуру CPPS, в которой призмы расположены компактно. Расчеты, выполненные в рамках настоящей работы (с использованием феноменологического потенциала Терзофовского типа), демонстрируют хорошее соответствие данных расчетов взаимодействия отдельных углеродных кластеров C_8 в малых системах, состоящих всего из двух – пяти кластеров, с данными аналогичных расчетов более точного метода жесткой связи (TBMD). В работе показано, что процесс выделения энергии в веществах первого типа отличается принципиально другой физикой по сравнению с аналогичными процессами в азотных системах и заключается в потере кластерами своей индивидуальности. Таким образом, в процессах слияния образуются промежуточные метастабильные состояния, что обуславливает неполное выделение запасенной энергии в исследуемых системах.
- В настоящей диссертационной работе показано, что среди малых кластеров золота Au_n , $n = 2 \div 13$ существует равновесный кластер Au_{13} , образующий сцепленное состояние. Исследование металлических систем в данной работе показало, что между двумя кластерами происходит слияние или сцепление в зависимости от геометрии контактирующих поверхностей, а именно для сцепления необходимо обеспечить минимальную “площадь соприкосновения” кластеров.
- В настоящей работе доказывается принципиальная возможность использования феноменологических потенциалов к решению задач, связанных с изучением свойств отдельных малых кластеров и их ансамблей, состоящих из большого числа атомов. В частности, возможности описания при помощи потенциалов Терзофовского типа как кластеров 1-го (углерод), так и 2-го типов (азот).

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. L.J.Lewis, P. Jensen, and J.-L. Barrat, Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters., Phys. Rev. B, **56**, 2248 (1997).
- [2]. S.M. Foiles, M.I. Baskes, and M.S. Daw, Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt and their alloys, Phys. Rev. B **33**, 7983 (1986).
- [3]. L.A.Openov, V.F.Elesin, Prismane C₈: a new form of carbon?, Письма в ЖЭТФ **68**, 695 (1998) [JETP Lett. **68**, 726 (1998)].
- [4]. V.F.Elesin, A.I.Podlivaev, and L.A.Openov, Metastability of the three-dimensional prismane C₈ carbon cluster, Phys. Low-Dim. Struct. 11/12, 91-100 (2000).
- [5]. L.A.Openov and V.F.Elesin, The smallest three-dimensional carbon cluster C₈ and intercluster covalent bonding in dimers (C₈)₂, Molecular Materials 13, 391-394 (2000).
- [6]. K. Nordlund, A. Krasheninnikov, N. Juslin, J. Nord, and K. Albe, Structure and stability of non-molecular nitrogen at ambient pressure, Europhysics Lett., **65**, 400 (2004).
- [7]. N.N.Degtyarenko, V.F.Elesin, L.A.Openov, and A.I.Podlivaev, Metastable quasi-one-dimensional ensembles of nitrogen clusters N₈, Phys. Low-Dim. Struct., v. **1/2**, p. 135-140 (2002).
- [8]. R. Engelke and J.R. Stine, Is N₈ cubane stable?, J. Phys. Chem. **94** 5689 (1990).
- [9]. <http://www.qtp.ufl.edu/~bartlett/downloads/polynitrogen.pdf> (R.J. Bartlett, Structure and stability of polynitrogen molecules and their spectroscopic characteristics, to be published.)
- [10]. C. Mailhot, L.H. Yang, and A.K. McMahan, Polymeric nitrogen, Phys. Rev., B **46** 14419 (1992).
- [11]. M.I. Eremets, A.G. Gavriliuk, I.A. Trojan, D.A. Dzivenko, and R. Boehler Single-bonded cubic form of nitrogen, Nature materials **3**, 558 (2004).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Н.Н. Дегтяренко, В.Ф. Елесин, Н.Е. Львов, Л.А. Опёнов, А.И.Подливаев, Метастабильные квазиодномерные ансамбли кластеров углерода C_8 , Физика твердого тела. **45**, вып. 5, 953 (2003).
2. N.N. Degtyarenko, V.F. Elesin, N.E. Lvov, Coupling and fusion of small aurum clusters, Phys. Low-Dim. Struct. **9/10**, 75-80 (2002).
3. Н.Н. Дегтяренко, В.Ф. Елесин, Н.Е. Львов, Л.А. Опёнов, Объёмная метастабильная структура углерода, Инженерная Физика, **5**, 16 - 18 (2002).
4. Н.Н. Дегтяренко, В.Ф. Елесин, Н.Е. Львов, Плоские и объёмные азотные структуры, Инженерная Физика, **1**, 41 - 49 (2006).
5. В.Ф. Елесин, Н.Е. Львов, Л.А. Опёнов, А.И.Подливаев Исследование устойчивости малых кластеров азота и углерода, Сборник научных трудов Научной сессии МИФИ 2000, т.4, стр. 113 – 114.
6. В.Ф. Елесин, Н.Е. Львов, Л.А. Опёнов, А.И.Подливаев Моделирование формирования метастабильных кластеров азота N_8 при высоком давлении, Сборник научных трудов Научной сессии МИФИ 2002, т.4, стр. 114 - 115.
7. Н.Н. Дегтяренко, В.Ф. Елесин, Н.Е. Львов Плоские структуры на основе кластеров азота, Сборник научных трудов Научной сессии МИФИ 2005, т.4, стр. 166 - 168.
8. Н.Н. Дегтяренко, В.Ф. Елесин, Н.Е. Львов Расчет аморфной азотной структуры с помощью феноменологического потенциала межатомного взаимодействия, Сборник научных трудов Научной сессии МИФИ 2006, т.4, стр.167-168.
9. N.N.Degtyarenko, V.F.Elesin, N.E.L'vov, L.A.Openov, and A.I.Podlivaev, Quasi one-dimensional ensembles of carbon clusters C_8 , Abstracts of International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters IWFAС'2001, July 2-6, (2001), St. Petersburg. p.311, Report № P240.
10. N.N.Degtyarenko, V.F.Elesin, N.E.L'vov, L.A.Openov, and A.I.Podlivaev, Quasiequilibrium and metastable atomic clusters with covalent bonding, Abstracts of 3rd International Conference "Physics of Low-Dimensional Structures-3" (PLDS-3), 15-20 October, (2001), Chernogolovka. p.16, Report № 17.

11. N.N.Degtyarenko, V.F.Elesin, N.E.L'vov, L.A.Openov, and A.I.Podlivaev, Dynamics of formation, fusion, and decay of metastable carbon and nitrogen clusters and their ensembles, Abstracts of 3rd International Conference “Physics of Low-Dimensional Structures-3” (PLDS-3), 15-20 October, (2001), Chernogolovka. p.78, Report № P40.