

SIMULACIÓN MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR DE LA ESTRUCTURA Y ENERGÍAS DE LOS NANOCLUSTERS $Ni_n Al_m$ ($n+m=13$)

Justo Rojas T.^{1,2}, Chachi Rojas A.² y Juan Arroyo C.³

¹Departamento de Física, Instituto Peruano de Energía Nuclear

²Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

³Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

RESUMEN

Mediante la simulación con el método de Dinámica Molecular y la técnica del temple térmico se han determinado las estructuras geométricas más estables, y sus respectivas energías, de los nanoclusters de $Ni_n Al_m$ ($n + m = 13$). La interacción entre los átomos del cluster se modela mediante el método del potencial del átomo insertado (EAM), en la versión de Voter y Chen. Las estructuras geométricas más estables de los clusters y sus energías mínimas fueron obtenidas a partir de 200 coordenadas del espacio de fases generadoras a lo largo de las trayectorias de altas energías. La energía interna inicial es superior a la temperatura de fusión de los clusters. Se utiliza la técnica del temple térmico con la finalidad de remover lentamente la energía cinética interna de los clusters. Los nanoclusters más estables poseen una estructura geométrica de icosaedro regular.

Palabras clave: Cluster, dinámica molecular, temple térmico, simulación computacional.

ABSTRACT

By simulation with the Molecular Dynamics method and the thermal temper technique, the more stable geometric structures and their respective energy were determined in the $Ni_n Al_m$ ($n + m = 13$) nanoclusters. The atomic interaction in the cluster was modeled with the Embedded Atom Method (EAM) (the Voter & Chen version). The most stable geometric structures of the cluster and their minimal energy were obtained from 200 generating spatial coordinates along the high energy path. The initial internal energy is higher than the melting temperature of the cluster. The thermal temper technique was needed to remove slowly the internal kinetic energy from the clusters. The more stable clusters have a regular icosahedral geometrical structure.

Keywords: Cluster, Molecular dynamics, thermal temper, computer modeling.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, han aparecido gran cantidad de trabajos de investigación, tanto experimentales como teóricos, tratando de explorar y comprender la estructura y propiedades físico-químicas de los pequeños clusters atómicos y moleculares^[1-3]. El creciente interés hacia los clusters se debe a que presentan propiedades únicas y como consecuencia tienen un potencial muy promisorio para muchas aplicaciones tecno-

lógicas. Los nanoclusters, en los cuales el número N , de los átomos constituyentes es del orden de decenas y centenas, presentan propiedades estructurales y electrónicas que dependen fuertemente del número N , por ejemplo la temperatura de fusión varía bruscamente con el tamaño del cluster^[4], mientras que presentan un exceso de calor específico^[5]. El paso consistente desde los átomos y moléculas a sólidos y líquidos es posible solamente estudiando los clusters^[2]. Los cálculos teóricos, tales como el método *ab*

initio y simulación computacional (Dinámica Molecular y Monte Carlo) usando potenciales de interacción semiempíricos, desarrolladas apropiadamente, complementan los trabajos experimentales^[1].

El objetivo del presente trabajo es estudiar, mediante la simulación computacional, el método de Dinámica Molecular (DM) y la técnica del temple térmico, los aspectos energéticos y la identificación de las configuraciones energéticamente más estables de los clusters metálicos $Ni_n Al_m$ ($n + m = 13$) usando el potencial EAM (Embedded Atom Method). Las aleaciones del sistema *Ni-Al*, en particular las intermetálicas ordenadas Ni_3Al y $NiAl$, son importantes debido a sus propiedades mecánicas a altas temperaturas. La formación de partículas del tipo Ni_3Al como precipitados, su distribución por tamaño y su comportamiento durante el tratamiento térmico influyen sustancialmente sobre las propiedades de las aleaciones ternarias como *Ni-Al-Cr*. El método de dinámica molecular (DM) fue usado para estudiar los mecanismos de difusión en las aleaciones *Ni-Al*^[6], propiedades térmicas del ensamble de clusters en forma de multicapas de Ni_3Al ^[7] y las posibles estructuras de los nanoclusters $NiAl$ y Ni_2Al fueron estudiados por Erkos *et al.*^[8] Por otra parte, en el marco del modelo de las aleaciones en forma de un conjunto de clusters o cuasipartículas,^[9] es de suma importancia conocer las propiedades de los clusters de diferentes tipos. En el trabajo^[10] se ha calculado mediante el método Monte Carlo las probabilidades de formación de diferentes clusters que constan de 13 átomos en el sistema *Cu - Au*.

El modelo computacional y detalles de simulación se presentan a continuación.

MODELO DEL SISTEMA Y METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN

1. Función de energía potencial

En la simulación con el método de DM el potencial de interacción atómica entre los componentes del sistema metálico o aleación

juega un papel fundamental. La función de energía potencial de interacción, conocido como el EAM, propuesto inicialmente por Daw y Baskes^[11] y desarrollado en los trabajos citados en la bibliografía^[12-15] es una aproximación semiempírica para la modelización de las fuerzas interatómicas basado en el concepto de cuasi-átomo y en la teoría de densidad funcional. Una de las ventajas de utilizar el EAM es la posibilidad de estudiar sistemas con número de partículas relativamente grandes en tiempos razonables, incluso en las computadoras personales.

La energía total del sistema de N átomos se representa como la suma de las energías:

$$E_{tot} = \sum_i E_i \quad (1)$$

En el marco del EAM, propuesto por Baskes^[11], E_i está dada mediante:

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V(r_{ij}) + \sum_i F_i(\bar{\rho}_i) \quad (2)$$

donde:

$$\bar{\rho}_i = \sum_j \rho(r_{ij})$$

y $V(r_{ij})$ es el potencial de interacción par como función de la distancia, r_{ij} distancia entre los átomos i y j , y F es la energía de incrustación, una función de la densidad media $\bar{\rho}_i$ inducida en el sitio i por todos los demás átomos del sistema; ρ es la función de densidad electrónica, otra función de interacción par que depende de la distancia entre el átomo i y el resto de los $N-1$ átomos.

En el presente trabajo para el sistema *Ni-Al* se utiliza el potencial EAM en la versión de Voter y Chen^[12], donde las funciones de interacción par *Ni-Al*, *Ni-Ni* y *Al-Al* así como las densidades electrónicas (2) se encuentran en forma tabulada.

2. Detalles de la simulación

Las estructuras geométricas más estables se identifican mediante el método de DM y temple térmico (TT), con un procedimiento similar al trabajo de Mishin y Ozcelik^[16,17], donde se determinan las estructuras más estables

de los clusters de Cu_n y Pd_n . La simulación se realiza utilizando el programa XMD^[18]. Los clusters fueron inicialmente preparados con *momentum* lineal y angular iguales a cero, ubicando aleatoriamente a los átomos en las cercanías de los nudos de una red regular de tipo B_2 . La caja de simulación es un cubo con las dimensiones de $5 \times 5 \times 5 \text{ \AA}^3$. No se aplican condiciones de frontera en ninguna de las direcciones, de tal manera que la superficie del cluster es libre; además, operamos dentro del marco de colectividad canónica NPT, es decir, se mantienen constantes durante el equilibrio térmico la presión, el número de partículas y la temperatura; de tal manera que el volumen del sistema puede variar.

Con la finalidad de obtener la trayectoria de fase del sistema en cualquier instante, se resuelven numéricamente las ecuaciones de movimiento de Hamilton para todos los átomos usando el algoritmo predictor-corrector de cuarto orden, con paso de integración de $3.5 \cdot 10^{-15}$ segundos.

La energía interna inicial era suficientemente alta ($T = 2000 \text{ K}$) como para fundir los clusters. Luego, mediante la técnica de TT, la energía cinética interna del cluster es removida de tal manera que a cada 100 pasos de integración se anulan las velocidades de los átomos hasta remover la energía completamente. La velocidad de enfriamiento es relativamente baja para evitar que el sistema se quede en estados metaestables.

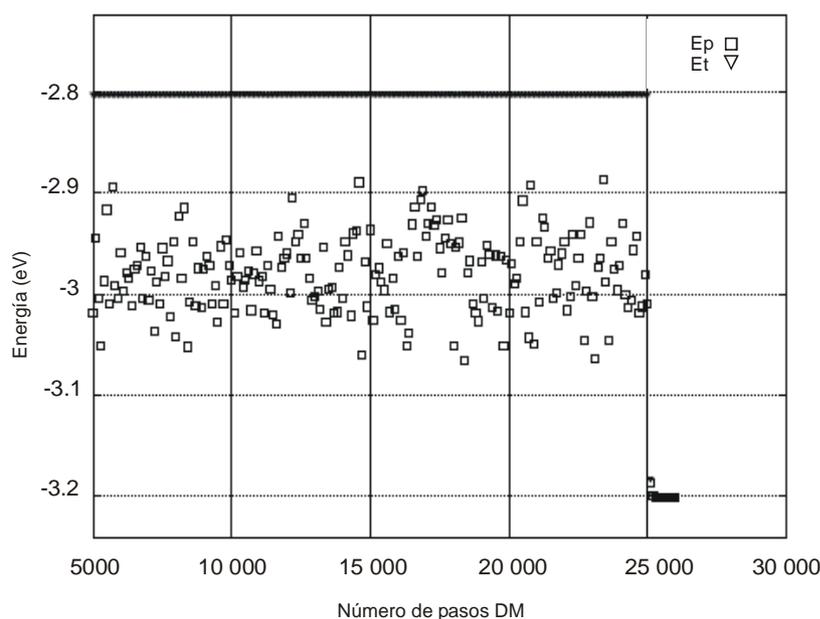


Fig. N.º 1. Comportamiento de la energía total del cluster $Ni_{10}Al_3$ como función del tiempo (número de pasos de integración). Los valores de la energía se muestran cada 100 pasos de integración.

Se ha determinado que el equilibrio térmico a la temperatura requerida se logra luego de 5000 pasos de integración. El equilibrio térmico se controla mediante el monitoreo de la energía total del sistema, la fluctuación de la cual, antes de realizar el temple térmico, no supera el valor de 0.25%, como se aprecia en la figura N.º 1. Luego de alcanzar el equilibrio térmico a $T = 2000 \text{ K}$ se permite evolucionar al sistema durante 25 000 pasos de integración, luego de los cuales se realiza el temple térmico.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante la simulación computacional con DM fueron obtenidas diferentes estructuras geométricas de los nanoclusters metálicos Ni_nAl_m ($n + m = 13$). Ya que los clusters adaptan sus estructuras geométricas de acuerdo a los mínimos locales en la superficie de energía potencial del sistema, es de esperar que el cluster adopte tantas configuraciones estables como el número de mínimos locales. Con la finalidad de aumentar la posibilidad de

encontrar la configuración que corresponde al mínimo global en la superficie de energía potencial, para cada cluster de determinada composición se realizaron corridas del programa partiendo de diferentes (100 - 200) configuraciones iniciales. De esta manera se obtienen, para cada cluster de composición definida, un conjunto de valores de las energías correspondientes tanto a la temperatura de 0 grados Kelvin.

En la figura N.º 2 se muestran algunas de las configuraciones más estables de los nanoclusters Ni_nAl_m ($n + m = 13$). La visualización de las estructuras de los clusters se realizó mediante el programa *Atomeye*^[19]. Del análisis de los datos, se observa que las estructuras más estables de los clusters que constan de 13 átomos en el sistema de Ni - Al, los átomos se distribuyen espacialmente formando una geometría de icosaedro regular, es decir, un poliedro que se caracteriza con 20 caras, 30 lados y 12 vértices.

En la tabla N.º 1 se presentan los valores calculados de las energías potenciales de los

nanoclusters más estables en el sistema Ni_nAl_m correspondientes al estado fundamental. Hay una tendencia general a la disminución de la energía potencial con el incremento del número de átomos de Ni en el cluster. Para un cluster de determinada composición existen varias configuraciones que presentan igual energía potencial mínima, los llamados isómeros que corresponden a distribuciones simétricas de los átomos de diferente tipo (ver figura N.º 3). Además se observa la existencia de estados metaestables con energías un poco mayores, pero cuya frecuencia de aparición no es muy alta. Un aspecto resaltante consiste en que todos los clusters con el átomo de Al en el centro del icosaedro estudiados son muy inestables, a excepción de los clusters de elementos puros. Probablemente ésta es una de las consecuencias de la minimización de la superficie y volumen del cluster. De todos los clusters estudiados, Ni_nAl_m ($n + m = 13$), el cluster $Ni_{10}Al_3$ con los átomos de Al sin conexión a primeros vecinos es el que posee menor energía potencial y por consiguiente es el más estable.

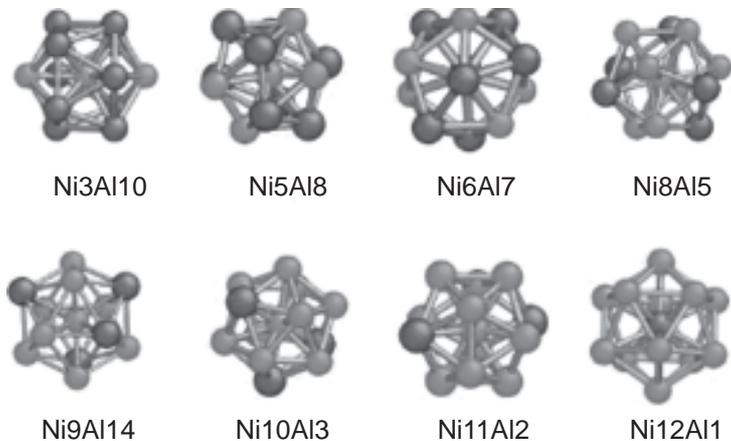


Fig. N.º 2. Estructuras más estables de los clusters Ni_nAl_m . Las esferas de mayor radio (color oscuro) representan al átomo de Al, mientras que las de menor radio (color claro) a los átomos de Ni.

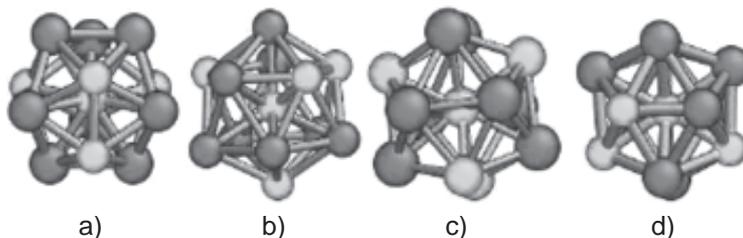


Fig. N.º 3. Algunas configuraciones atómicas de los clusters Ni_9Al_4 que poseen igual energía ($E_p - 3,0439$ eV).

También se han calculado las distancias interatómicas promedias para los átomos correspondientes a los primeros vecinos. En la tabla N.º 2 tabulamos estas distancias interatómicas promedia para los clusters identificados como los más estables. Solamente en el caso de clusters de elementos puros las distancias entre los átomos que forman los lados del icosaedro son constantes; 2.734 Å en el caso de Al_{13} y 2.449 Å para el Ni_{13} . Para estos mismos clusters las distancias de los enlaces internos son respectivamente 2.601 y 2.329 Å. Estas distancias son menores a las respectivas distancias en el material bulk, que para el caso del Al es 2.864 Å y 2.492 Å para el Ni. Para los clusters de otras composiciones las distancias que corresponden a los lados del icosaedro tienen mayor dispersión. Las distancias entre el átomo central y los vértices del icosaedro son siempre menores. Los cocientes entre las distancias correspondientes a los lados y las distancias del centro a los vértices son aproximadamente de 1.05.

CONCLUSIONES

1. Mediante la simulación con el método de dinámica molecular se han determinado las estructuras energéticamente más estables y sus respectivos valores de energías de los nanoclusters Ni_nAl_m ($n + m = 13$). Las estructuras más estables son aquellas que forman una geometría icosaedra. También se han determinado las distancias promedio entre los diversos pares de átomos vecinos.
2. En el caso de clusters de Ni_nAl_m no se dispone de valores experimentales para las magnitudes calculadas, pero la comparación con datos obtenidos por otros autores es bastante aceptable. No concluimos que las estructuras obtenidas son realmente correspondientes al mínimo global de energía, pero creemos que los datos obtenidos son razonables. Es necesario continuar la búsqueda de estructuras más estables a partir de mayor cantidad de posiciones iniciales y con otros números $n+m$.

Tabla N.º 1. Energías potenciales de los nanoclusters Ni_nAl_{13-n} más estables correspondientes a 0 K, calculadas con potenciales semiempíricas mediante DM.

n	$-E_p$ (eV)	n	$-E_p$ (eV)
0	2.4707	8	3.1818
1	2.7116	9	3.2072
2	2.8054	10 ^a	3.2144
3	2.8936	10 ^b	3.1003
4	2.9756	11	3.2040
5	3.0439	12	3.1860
6	3.1003	13	3.1653
7	3.1490	-	

^a Los tres átomos de Al sin conexión como primeros vecinos.

^b 2 átomos de Al como primeros vecinos en la superficie del icosaedro.

Tabla N.º 2. Distancias interatómicas promedio entre los diferentes pares vecinos en los clusters Ni_nAl_{13-n} . Las distancias están dadas en Å. Los superíndices (e) indican las distancias correspondientes a los lados, mientras que (i) las distancias entre el átomo central con los vértices.

n	(Ni - Al) ^e	(Ni - Al) ⁱ	(Ni - Ni) ^e	(Ni - Ni) ⁱ	(Al - Al) ^e	(Al - Al) ⁱ
0	-	-	-	-	2.734	2.601
1	-	2.537	-	-	2.668	-
2	2.518	-	-	2.397	2.677	-
3	2.535	2.508	-	2.373	2.694	-
4	2.540	2.512	2.357	2.632	-	-
5	2.518	2.279	2.503	2.356	2.612	-
6	2.521	2.454	2.531	2.356	2.636	-
7	2.472	2.453	2.499	2.365	2.636	-
8	2.488	2.426	2.481	2.359	2.649	-
9	2.480	-	2.455	2.338	2.663	-
10	2.492	2.401	2.464	2.347	2.656	-
11	2.492	2.385	2.450	2.341	-	-
12	-	2.364	2.486	-	-	-
12 ^a	2.493	-	2.456	2.334	-	-
13	2.449	2.329	-	-	-	-

^a Átomo de Al en el centro.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Murray, C. B. and Kagan, C. R. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 30, 546-610, 2000.
- [2] Jena, P.; Khanna, S. N. and Rao, B. K. *Physics and Chemistry of Finite Systems: From clusters to crystals*. Vol. I, II; Kluwer Academic, Dordrecht, 1992.
- [3] Combe, N.; Jensen, P. and Pimpinelli, A. *Phys. Rev. Lett.* 85, N1, 2000.
- [4] Qi, Y.; Cagin, T.; Johnson, W. L. and Goddard, W. A. *J. Chem. Phys.* 15, 385, 2002.
- [5] Wang, L.; Zhang, Y. and Bian, X. *Phys. Lett. A* 310, 197, 2003.
- [6] Soule de Bas, B. and Farkas, D. *Acta Materialia*, 51, 1437-1446, 2003.
- [7] Hou, M. and Moskovkin, P. *Applied Surface Science*, 226, N1, 161, 2004.
- [8] Oymak, H. and Erkoç, S. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 12, 109-120, 2004.
- [9] Bogdanovich, A. Men. *Zhurnal Fis. Jim.* 54, N 11, 2973-2978, 1980.
- [10] Rojas, J.; Manrique, E. and Frants, I. *Internet Electron. J. Nanocs. Moletrón*, 2, N2, 291-301, 2004.
- [11] Daw, M. S. and Baskes, M. I. *Phys. Rev. B*, 29, N12, 1984.
- [12] Voter, A. F. and Chen, S. P. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 82, 175, 1987.
- [13] Voter, A. F. *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*. Edited by J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, John Wiley and Sons, Ltd., 1995, vol. 1.
- [14] Farkas, D.; Politano, R. and Oppenheim, I. *Surface Sci.* 360, 282-288, 1996.
- [15] Swygenhoven, H.; Spaczer, M.; Caro, A. and Farkas, D. *Phys. Rev. B.*, 60, 22-25, 1999.

- [16] Mishin, Y. and Farkas, D. *Phys. Rev. B.*, 59, N5, 3393, 1999.
- [17] Ozcelik, S. and Guvenc, Z. *Surface Sci.*, 532, 535, 312-316, 2003.
- [18] Karabacak, M.; Ozcelik, S. and Guvenc, Z. *Surface Sci.* 532, 535, 2003.
- [19] Clapp, Philip C., Center for Material Simulation, University of Connecticut.
- [20] Li, J. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 11, 173, 2003.