

КАПЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ АТОМНОГО КЛАСТЕРА НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

B. B. Семенихина^a, A. Г. Лялин^{abc}, A. В. Соловьев^{ad**}, B. Грайнер^{a***}*

*^a Frankfurt Institute for Advanced Studies, Johann Wolfgang Goethe-University
60438, Frankfurt am Main, Germany*

*^b Imperial College London, The Blackett Laboratory
London SW7 2BW, UK*

*^c Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Россия*

*^d Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
194021, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 6 сентября 2007 г.

Предложен метод расчета стабильности, энергетических характеристик и геометрической формы атомного кластера на поверхности твердого тела. Метод основан на капельной модели, учитывающей взаимодействие кластера с твердым телом. В качестве примера рассмотрено взаимодействие между нейтральными кластерами аргона и поверхностью графита (001). Получено хорошее согласие результатов расчета, выполненного в рамках капельной модели, с результатами численного моделирования, основанного на динамическом поиске наиболее стабильных изомеров в процессе роста кластера. Показано, что капельная модель может быть использована для простой оценки геометрической формы, стабильности и энергетических характеристик кластера на поверхности твердого тела.

PACS: 61.46.-w, 36.40.-c

1. ВВЕДЕНИЕ

Атомные кластеры являются объектом интенсивного исследования на протяжении более двадцати лет. Большое количество работ посвящено изучению физических и химических свойств свободных кластеров (см., например, работы [1–5] и ссылки в них). В частности, энергетические характеристики, стабильность, последовательность магических чисел, структура, термодинамические свойства изолированных кластеров благородных газов детально изучены, как экспериментально [6–11], так и теоретически [3, 12–18].

В работах [16, 19] предложен эффективный метод моделирования процесса роста атомных кластеров, учитывающий точное положение атомов в

системе. Метод основан на динамическом поиске наиболее стабильных изомеров в процессе роста кластера (Cluster Fusion Algorithm, CFA). На основе метода CFA были проанализированы стабильность и структурные характеристики кластеров с ван-дер-ваальсовским типом связи в широком интервале числа частиц $N \leq 150$ [16, 19], а также небольших свободных кластеров щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов: Na, Mg, Sr, La [20–25].

Очевидно, что свойства изолированных кластеров могут существенно отличаться от свойств кластеров на поверхности твердого тела [26]. Такое отличие обусловлено наличием взаимодействия между кластером и поверхностью. Одним из основных методов расчета структуры кластера на поверхности твердого тела является численное моделирование на основе молекуллярно-динамического подхода [26, 27]. Описание взаимодействия между частицами кластера и поверхностью может выполняться как с по-

*E-mail: lyalin@fias.uni-frankfurt.de

**E-mail: solovyov@fias.uni-frankfurt.de

***W. Greiner

мощью методов квантовой механики, так и с использованием классических методов и парных межатомных потенциалов. При квантово-механическом расчете из первых принципов количество частиц в кластере, взаимодействующем с поверхностью твердого тела, ограничено несколькими десятками атомов вследствие чрезвычайной трудоемкости вычислений [26–29]. Использование классических парных потенциалов для описания взаимодействия между частицами кластера и поверхностью твердого тела позволяет исследовать системы больших размеров, состоящие из нескольких сотен или тысяч атомов [30, 31].

В настоящей работе разработана простая модель для описания геометрической формы, стабильности и энергетических характеристик атомного кластера произвольного размера на поверхности твердого тела. Метод основан на капельной модели, впервые предложенной лордом Рэлеем в 1879 г. для описания стабильности несжимаемой капли жидкости [32]. Первые наметки капельной модели ядра были предложены Г. Гамовым в 1928 г. [33]. Позднее капельная модель была с успехом использована Н. Бором и Дж. Уилером для описания стабильности и деления атомных ядер [34], атомных кластеров, см., например, работы [17, 35–38] и ссылки в них, а также удачно применена для объяснения закономерности роста полной энергии связи свободных кластеров благородных газов Ne, Ar, Kr, Xe с увеличением размера системы [17]. В настоящей работе капельная модель использована для описания взаимодействия несжимаемого атомного кластера с поверхностью твердого тела. Для этого в капельную модель включено слагаемое, описывающее взаимодействие между кластером и поверхностью твердого тела, а также учтены геометрические поправки, описывающие деформацию формы кластера. В качестве примера рассмотрено взаимодействие между кластерами аргона с числом частиц $N = 4, \dots, 150$ и поверхностью графита (001).

Несмотря на простоту, модель позволяет с хорошей точностью описать геометрическую форму, стабильность и энергетические характеристики кластеров благородных газов, взаимодействующих с поверхностью твердого тела. Модель может быть обобщена на случай кластеров с различными типами химической связи. В частности, структура металлических кластеров может быть описана в рамках капельной модели с учетом квантовомеханических поправок и электронных оболочечных эффектов [39, 40].

2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

2.1. Капельная модель свободного кластера

Структуры и энергетические характеристики наиболее стабильных свободных кластеров с ван-дер-ваальсовским типом связи были детально исследованы в работах [13, 16, 17]. Задача определения структуры кластера с наименьшей полной энергией (т. е. наиболее стабильного кластера) тесно связана с поиском глобального минимума функции потенциальной энергии в многомерном пространстве. Для решения подобной задачи применяются различные методы и алгоритмы глобальной оптимизации [41]. Одним из эффективных методов расчета оптимизированных структур атомных кластеров является динамический поиск наиболее стабильных изомеров в процессе роста (CFA) [16, 19, 23].

Взаимодействие между атомами благородных газов (Ne, Ar, Kr, Xe) может быть описано с помощью различных парных потенциалов [1]. В данной работе используется потенциал Леннарда–Джонса, который позволяет описать структуру, магические числа и энергетические характеристики кластеров благородных газов с достаточно высокой точностью [13, 16]:

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \varepsilon \left(\frac{1}{2} \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right). \quad (1)$$

Здесь r_{ij} — расстояние между частицами i и j , r_0 — оптимальное межатомное расстояние, а ε — глубина потенциала. Постоянные r_0 , ε для различных типов взаимодействующих частиц приведены в [42]. Для кластера, состоящего из частиц с парным взаимодействием (1), координаты и полная энергия кластера могут быть масштабированы, что позволяет избежать повторной оптимизации структуры кластера при разных величинах параметров r_0 и ε . Так, в работах [16, 17] оптимизированные структуры и энергии связи кластеров были рассчитаны с параметрами r_0 , ε равными единице. Для кластеров аргона оптимальная длина связи и глубина потенциала равны соответственно $r_0 = 3.8 \text{ \AA}$ и $\varepsilon = 0.0246 \text{ эВ}$.

На рис. 1 точками представлена энергия связи свободных кластеров аргона E_b , нормированная на число частиц в кластере N :

$$\frac{E_b}{N} = -\frac{E_N}{N}, \quad (2)$$

где E_N — полная энергия кластера состоящего из N атомов. Зависимость E_b/N получена путем масштабирования результатов численного расчета, выполненного в работах [16, 17] с использованием парного

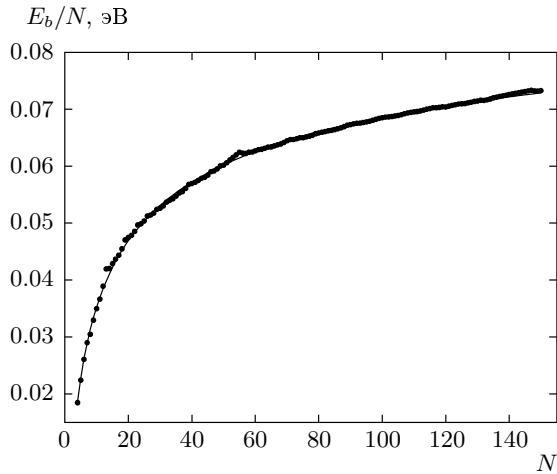


Рис. 1. Энергия связи свободных кластеров аргона, нормированная на число частиц в кластере, как функция N . Результат численных расчетов по методу CFA — точки, капельная модель — сплошная кривая [17]

потенциала Леннарда–Джонса с $r_0 = \varepsilon = 1$. Как видно на рис. 1, энергия связи кластера монотонно возрастает с ростом числа частиц N . Небольшие отклонения от монотонного возрастания зависимости E_b/N от N соответствуют наиболее стабильным кластерам Ar_{13} , Ar_{55} , Ar_{147} . Эти кластеры имеют замкнутые геометрические оболочки и образуют правильные икосаэдры [17]. Как было показано в [17], энергия связи для свободных кластеров аргона может быть рассчитана в рамках капельной модели с точностью порядка 1% [16, 17]. При этом атомный кластер представляется в виде несжимаемой капли сферической формы. Радиус кластера, состоящего из N частиц, определяется по формуле $R = r_s N^{1/3}$, где r_s — радиус Вигнера–Зейтца. Для атомов аргона $r_s = 1.8 \text{ \AA}$ [42]. Полная энергия свободного кластера в рамках капельной модели может быть представлена в виде суммы вкладов объемной энергии E_V , поверхностной энергии E_S и энергии кривизны E_R :

$$\begin{aligned} E^{LDM} &= E_V + E_S + E_R \equiv \\ &\equiv \lambda_V V + \lambda_S S + \lambda_R \int_S H dS. \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь V — объем кластера, S — площадь поверхности кластера, а H — значение средней кривизны в точке на поверхности кластера [43]. Постоянные λ_V , λ_S , λ_R являются универсальными параметрами модели.

Заметим, что третье слагаемое в (3) представляет собой поправку к поверхностной энергии кластера, связанную с кривизной поверхности. Так, атом, находящийся на выпуклой поверхности, эффективно взаимодействует с меньшим числом соседей, чем атом на вогнутой поверхности. Аналогичный метод учета кривизны поверхности был предложен Струтинским при изучении влияния эффектов деформации на процесс деления атомного ядра [44].

Для сферического кластера объем, площадь и интегральная кривизна поверхности кластера определяются следующими выражениями:

$$V = \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi r_s^3 N, \quad (4)$$

$$S = 4\pi R^2 = 4\pi r_s^2 N^{2/3}, \quad (5)$$

$$\int_S H dS = \int_S \frac{1}{R} dS = 4\pi r_s N^{1/3}. \quad (6)$$

С учетом выражений (4)–(6) полная энергия свободного кластера сферической формы представляется в следующем виде:

$$E_{sphere}^{LDM} = \lambda'_V N + \lambda'_S N^{2/3} + \lambda'_R N^{1/3}, \quad (7)$$

где $\lambda'_V = 4/3\pi r_s^3 \lambda_V$, $\lambda'_S = 4\pi r_s^2 \lambda_S$ и $\lambda'_R = 4\pi r_s \lambda_R$. Первое и второе слагаемые в (7) соответствуют объемной, E_V , и поверхностной, E_S , энергиям кластера, которые пропорциональны числу частиц соответственно в объеме и на поверхности кластера. Третье слагаемое в (7) определяется кривизной поверхности кластера. Параметры λ'_V , λ'_S , λ'_R могут быть получены в результате подгонки значений полной энергии кластера, вычисленной с учетом точного положения атомов в системе [16, 17]. На рис. 1 сплошная кривая демонстрирует зависимость энергии связи на атом от числа частиц, полученной в рамках капельной модели, с коэффициентами: $\lambda'_V = -0.11 \text{ эВ}$, $\lambda'_S = +0.19 \text{ эВ}$, $\lambda'_R = -0.08 \text{ эВ}$. Вклады объемной и поверхностной энергий имеют противоположные знаки. При фиксированном объеме свободному кластеру энергетически выгодно иметь минимальную площадь поверхности. Знак параметра λ'_R определяется отклонениями геометрической формы реального кластера от сферической формы и может принимать как отрицательные, так и положительные значения. Как видно на рис. 1, капельная модель позволяет описать энергию связи свободного кластера благородных газов с достаточно высокой точностью.

2.2. Капельная модель атомного кластера на поверхности твердого тела

Сферический случай. В случае сферического кластера на поверхности твердого тела полная энергия системы есть сумма энергий твердого тела E_{bulk} , свободного кластера E_{sphere}^{LDM} и энергии взаимодействия кластера с твердым телом E_{int} :

$$E = E_{bulk} + E_{sphere}^{LDM} + E_{int}. \quad (8)$$

В настоящей работе мы пренебрегаем эффектами, связанными с деформацией поверхности твердого тела. Данная ситуация соответствует случаю взаимодействия кластера с твердой поверхностью. Именно такая ситуация возникает при взаимодействии кластеров благородных газов с поверхностью графита. Поэтому энергия E_{bulk} не изменяется после помещения кластера на поверхность твердого тела и может быть исключена из дальнейшего рассмотрения. Рассмотрим взаимодействие между кластером аргона и поверхностью графита (001). Твердое тело моделируется фрагментом графита конечного размера, составляющего $30 \times 30 \times 2$ элементарных ячеек. Характерный размер выбранного фрагмента существенно превышает диаметр рассматриваемых кластеров Ar, что позволяет избежать влияния краевых эффектов на кластер. Взаимодействие между атомами аргона и углерода описывается с помощью потенциала Леннарда–Джонса (1) с параметрами $r_0 = 3.84 \text{ \AA}$ и $\varepsilon = 9.96 \cdot 10^{-3} \text{ эВ}$ [45, 46].

Потенциал взаимодействия атома с твердым телом $U_{atom-bulk}$ может быть получен суммированием выражения (1) по всем атомам твердого тела:

$$U_{atom-bulk}(\mathbf{r}) = \sum_j^{bulk} U_{LJ}(r_j). \quad (9)$$

Здесь радиус-вектор \mathbf{r} определяет положение атома по отношению к поверхности твердого тела, r_j — расстояние между атомом, находящимся над поверхностью твердого тела, и атомом твердого тела j .

Полагая среду аморфной и пренебрегая ближним порядком взаимодействия, перейдем от суммирования по атомам к интегрированию по объему твердого тела. В этом случае потенциал взаимодействия зависит только от расстояния z между атомом и поверхностью:

$$\tilde{U}_{atom-bulk}(z) = \frac{1}{V_1^{bulk}} \varepsilon r_0^6 \pi \left(\frac{r_0^6}{90 z^9} - \frac{1}{6 z^3} \right). \quad (10)$$

Здесь ε и r_0 — параметры потенциала Леннарда–Джонса (1), а V_1^{bulk} — объем, приходящийся на одну частицу твердого тела.

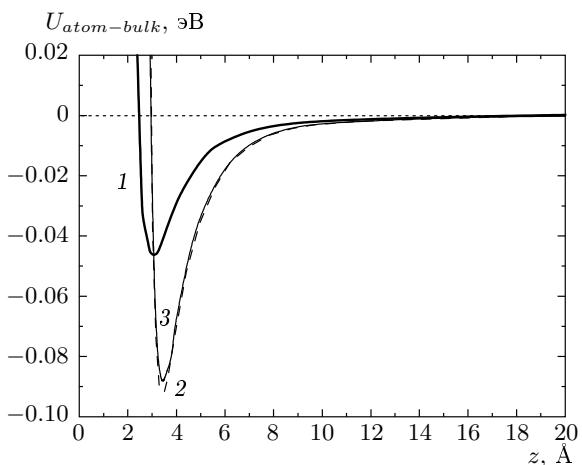


Рис. 2. Потенциал взаимодействия атома с поверхностью твердого тела в зависимости от расстояния z . Кривая 1 — потенциал взаимодействия атома Ar с поверхностью графита, вычисленный по формуле (10); кривая 2 — потенциал взаимодействия атома Ar с фрагментом графита $30 \times 30 \times 2$ элементарных ячеек, кривая 3 — потенциал взаимодействия, вычисленный с учетом эффектов ближнего порядка в цилиндрической области радиусом $R_{cyl} = 8 \text{ \AA}$ и высотой $H_{cyl} = 3.3 \text{ \AA}$

На рис. 2 представлена зависимость потенциала взаимодействия атома Ar с поверхностью графита как функция расстояния z . Кривая 1 на рис. 2 представляет потенциал $\tilde{U}_{atom-bulk}(z)$ (10), а кривая 2 — потенциал $U_{atom-bulk}(z)$ (9), полученный непосредственным суммированием парного потенциала по всем атомам твердого тела. При этом атом Ar находится на оси, перпендикулярной к поверхности и проходящей через центр углеродного кольца на поверхности твердого тела.

Как видно на рис. 2, на малых расстояниях от поверхности, $z < 8 \text{ \AA}$, потенциал взаимодействия (10) атома Ar с твердым телом завышен по сравнению с потенциалом взаимодействия атома Ar с фрагментом графита конечного размера. Такое различие объясняется необходимостью точного учета кристаллической структуры графита на малых расстояниях. Действительно, структура графита представляет собой непрерывный ряд слоев, параллельных основной плоскости и состоящих из гексагонально связанных друг с другом атомов углерода. Поэтому допущения об аморфности твердого тела и отсутствии эффектов ближнего порядка, сделанные при выводе выражения (10), не правомерны для z , сравнимых с параметрами кристаллической решет-

ки твердого тела. На больших расстояниях от поверхности особенности кристаллической структуры не влияют на потенциал взаимодействия. Так, на рис. 2 видно, что кривые 1 и 2 асимптотически совпадают для $z > 10 \text{ \AA}$. Следует также отметить, что для расстояний от поверхности, равных и превышающих равновесное расстояние $z_0 = 3.5 \text{ \AA}$, потенциал взаимодействия с поверхностью имеет слабую зависимость от координат x и y , что позволяет существенно упростить дальнейшие вычисления.

С вычислительной точки зрения, целесообразно проводить непосредственное суммирование по атомам твердого тела только на малых расстояниях между атомом над поверхностью и атомами твердого тела. Для больших расстояний потенциал взаимодействия может быть получен путем интегрирования по объему твердого тела за исключением области, в которой учитываются эффекты ближнего порядка. Так, кривая 3 на рис. 2 представляет потенциал взаимодействия, вычисленный с учетом эффектов ближнего порядка в цилиндрической области радиусом $R_{cyl} = 8 \text{ \AA}$ и высотой $H_{cyl} = 3.3 \text{ \AA}$, в то время как вклад в потенциал взаимодействия от области твердого тела вне цилиндра получен интегрированием по этой области. На рис. 2 видно хорошее согласие потенциальных кривых 2, 3, что свидетельствует об эффективности предложенного метода даже при небольших размерах области, в которой учитываются эффекты ближнего порядка.

Энергия взаимодействия кластера с твердым телом может быть получена путем двойного суммирования выражения (1) по всем атомам кластера и твердого тела:

$$E_{int} = \sum_i^{clust} \sum_j^{bulk} U_{LJ}(r_{ij}), \quad (11)$$

где r_{ij} — расстояние между атомом кластера i и атомом твердого тела j .

Пренебрегая зависимостью потенциала взаимодействия от координат x и y , перейдем от суммирования по атомам к интегрированию по объему кластера V_{cl} :

$$\tilde{E}_{int} = \frac{1}{V_1^{clust}} \int_{V_{cl}} U_{atom-bulk}(z) dV, \quad (12)$$

где V_1^{clust} — объем, приходящийся на одну частицу кластера.

Выражение (12) может быть использовано для расчета энергии взаимодействия кластера с твердым телом. Заметим, что с ростом расстояния между

атомом и поверхностью твердого тела потенциал $U_{atom-bulk}$ убывает как $1/z^3$. Поэтому вместо интегрирования по всему объему кластера в (12) достаточно ограничиться интегрированием по области кластера, находящейся в непосредственной близости от поверхности на расстоянии, не превышающем эффективный радиус взаимодействия z_{eff} . Эффективный радиус взаимодействия определяет точность и эффективность вычисления энергии взаимодействия кластера с твердым телом. В рассматриваемом случае взаимодействия кластеров Ag с поверхностью графита для достижения точности в 1–3 % достаточно положить $z_{eff} = 10 \text{ \AA}$.

На рис. 3 изображены кластеры Ag_{13} , Ag_{26} , Ag_{38} , Ag_{55} , Ag_{56} и Ag_{98} на поверхности графита, оптимизированные по отношению к ориентации и расстоянию между кластером и поверхностью твердого тела. При этом геометрическая структура кластеров была зафиксирована и соответствовала оптимальной структуре свободных кластеров Ag. Оптимальное расстояние между кластером и поверхностью варьируется в небольшом диапазоне от 3.45 \AA до 3.5 \AA в зависимости от формы и размера кластера, что практически не влияет на величину энергии взаимодействия кластера с поверхностью. Поэтому будем считать, что все кластеры независимо от их формы расположены на одинаковом расстоянии от поверхности, $z_0 = 3.5 \text{ \AA}$. В этом случае энергия взаимодействия сферического кластера с поверхностью твердого тела определяется следующим выражением:

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{int}^{sphere} = & \frac{\pi}{V_1^{clust}} \times \\ & \times \int_{z_0}^{\min(z_{eff}, z_0 + 2R)} (R^2 - (R + z_0 - z)^2) \times \\ & \times U_{atom-bulk}(z) dz. \end{aligned} \quad (13)$$

Схематичное изображение недеформированного сферического кластера на поверхности твердого тела представлено на рис. 4a.

Разбив кластер, взаимодействующий с поверхностью, на n элементарных слоев, параллельных поверхности, приближенно представим энергию взаимодействия кластера с твердым телом в виде конечной суммы:

$$E_{int} \approx \sum_{i=1}^n \lambda_i V_i, \quad (14)$$

где полный объем кластера V разбит на n элементарных слоев объема V_i , так что $\sum_{i=1}^n V_i = V$, а λ_i — коэффициенты, зависящие от расстояния между слоем i

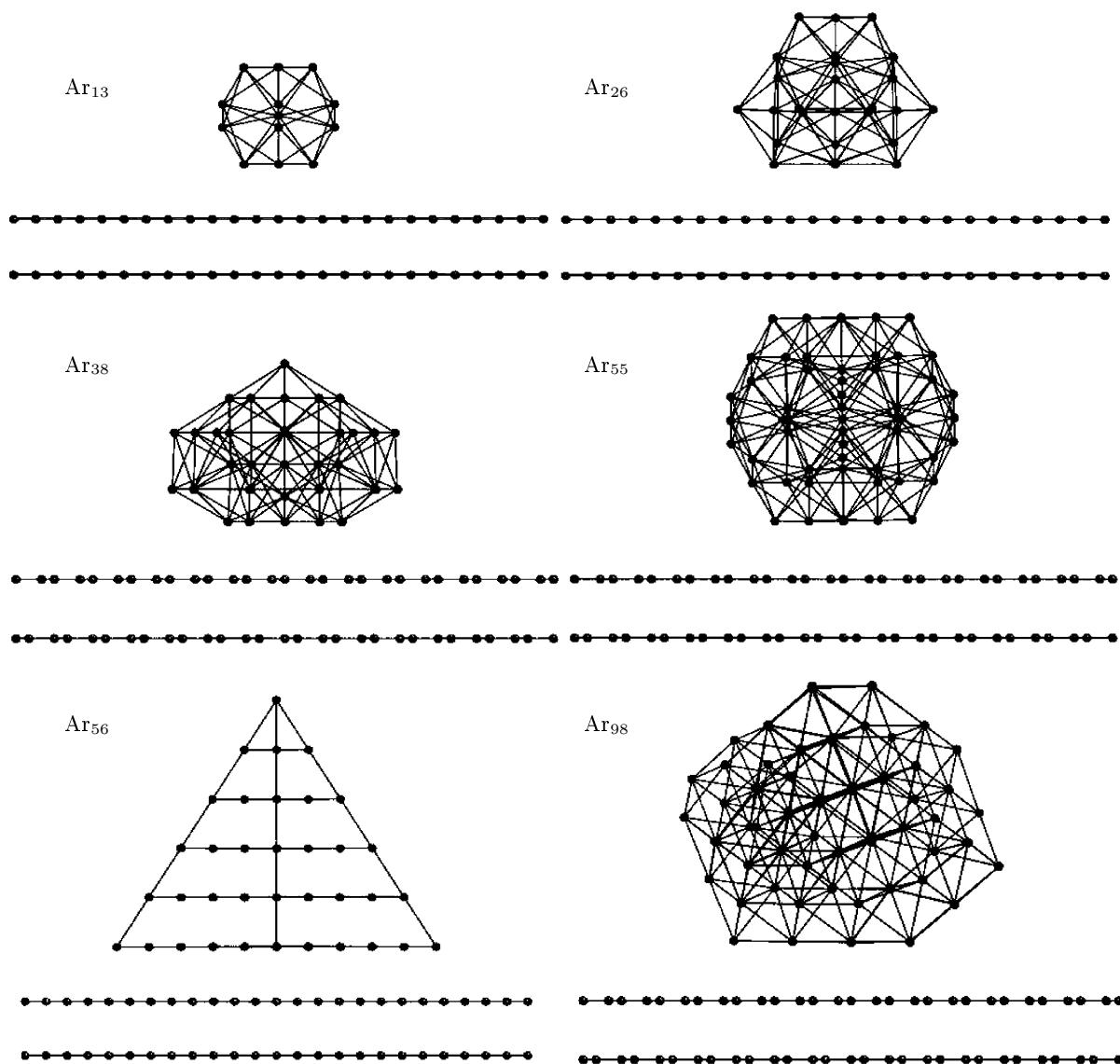


Рис. 3. Недеформированные кластеры аргона Ar₁₃, Ar₂₆, Ar₃₈, Ar₅₅, Ar₅₆, Ar₉₈ на поверхности графита (вид сбоку)

и поверхностью твердого тела. В случае, если явный вид потенциала взаимодействия атома с твердым телом не известен, коэффициенты λ_i могут быть получены путем подгонки энергии взаимодействия недеформированного кластера с поверхностью, рассчитанной в рамках метода CFA.

Рассмотрим энергию связи кластера, взаимодействующего с поверхностью графита. Точки на рис. 5 демонстрируют результаты расчета энергии связи на атом в рамках метода CFA (т. е. с точным учетом атомной структуры кластера и твердого тела) для недеформированных кластеров Ar₄, Ar₆, Ar₁₃, Ar₂₆, Ar₃₈, Ar₅₅, Ar₉₈, Ar₁₃₅ и Ar₁₄₇, взаимодействующих с

поверхностью графита. Сплошная кривая на рис. 5 представляет результат расчета энергии связи, выполненного в рамках капельной модели, учитывающей взаимодействие кластера сферической формы с поверхностью. Как видно на рис. 5, энергия связи быстро убывает с ростом числа частиц в диапазоне N от 1 до 30, а затем монотонно возрастает. Минимум при $N = 30$ возникает из-за конкуренции вкладов в энергию кластера поверхности и энергии взаимодействия кластера с поверхностью твердого тела. Вклады различных составляющих E_V/N , E_S/N , E_R/N , E_{int}/N в энергию связи приведены на рис. 6. Как видно на рис. 6, отно-

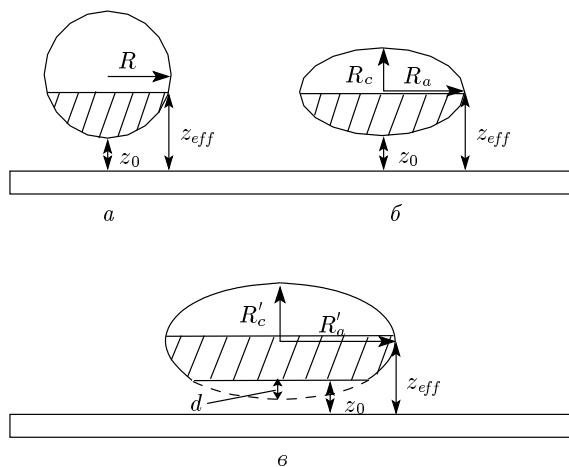


Рис. 4. Схематичное представление кластера на поверхности твердого тела: *а* — недеформированный кластер на поверхности твердого тела; *б*, *в* — кластеры на поверхности твердого тела с учетом деформации в форме сплюснутого эллипсоида (*б*) и усеченного сплюснутого эллипсоида (*в*)

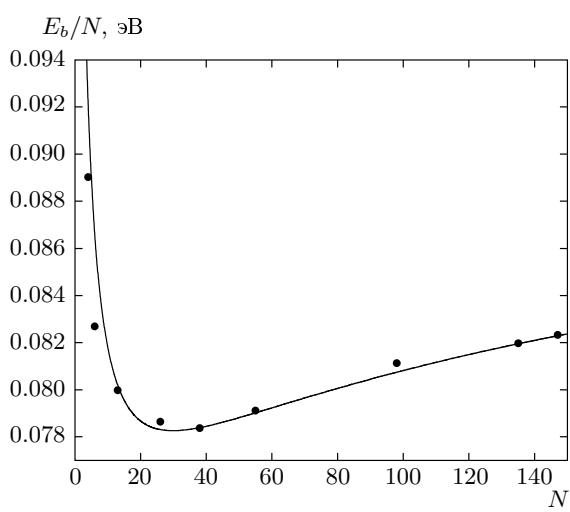


Рис. 5. Энергия связи, нормированная на число частиц, E_b/N для недеформированных кластеров аргона на поверхности графита как функция размера кластера: точки — расчет по методу CFA, сплошная кривая — расчет в рамках капельной модели

сительные вклады в полную энергию связи E_b/N поверхностной энергии и энергии взаимодействия имеют разные знаки и убывают с ростом числа частиц.

Поведение энергии связи с ростом N для недеформированных кластеров Ar свидетельствует о нестабильности кластеров по отношению к распаду и/или деформации на поверхности графита (см.

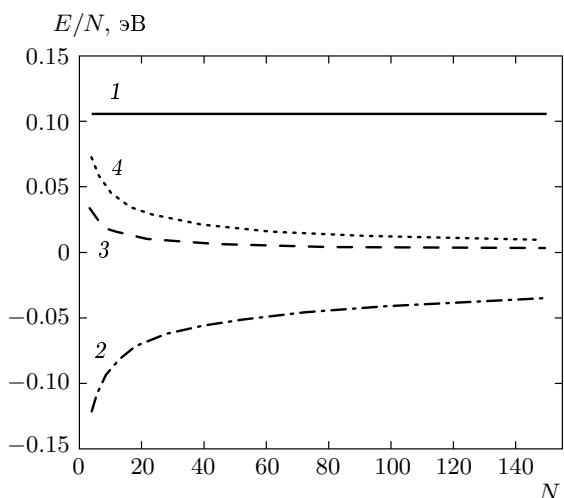


Рис. 6. Вклады в энергию связи на атом, вычисленные в рамках капельной модели, для недеформированного кластера на поверхности твердого тела: 1 — объемная энергия E_V/N , 2 — поверхностная энергия E_S/N , 3 — энергия кривизны E_R/N , 4 — энергия взаимодействия E_{int}/N

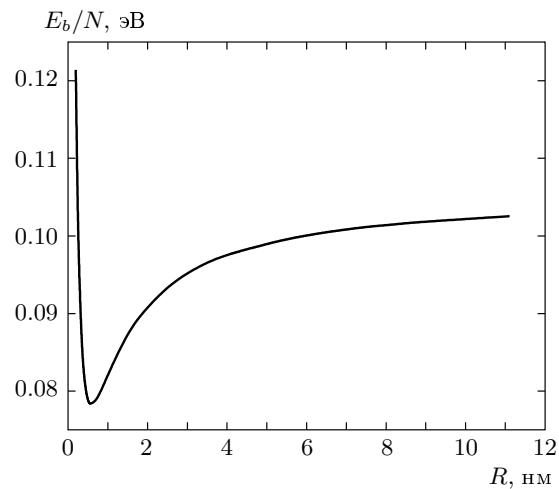


Рис. 7. Энергия связи E_b/N , вычисленная в рамках капельной модели для недеформированных кластеров на поверхности твердого тела, как функция радиуса кластера

рис. 5), поскольку энергия связи исходного кластера меньше, чем сумма энергий связи результирующих фрагментов. Очевидно, что такой системе энергетически выгодно распадаться на фрагменты меньшего размера и/или деформироваться. На рис. 7 представлена зависимость энергии связи E_b/N от радиуса кластера, вплоть до $R = 11$ нм, что соответствует

клusterу Ar, состоящему из $N = 2 \cdot 10^5$ частиц. Как видно на рис. 7, кластеры Ar на поверхности графита не стабильны по отношению к распаду и/или деформации вне зависимости от размера. Следует отметить, что для свободных кластеров важная роль деформации в определении стабильности была показана в работах [35–38, 47].

Проанализируем различные каналы возможного распада атомного кластера на поверхности твердого тела. Для этого рассмотрим распад исходного кластера Ar_N на два фрагмента Ar_P и Ar_{N-P} . На рис. 8 приведен энергетический баланс Δ для распада кластеров Ar_{13} , Ar_{30} , Ar_{55} , Ar_{147} на фрагменты с числом атомов P и $N-P$. Энергетический баланс Δ определяется как разность между суммарной энергией фрагментов распада E_P и E_{N-P} и энергией исходного кластера E_N :

$$\Delta = (E_P + E_{N-P}) - E_N. \quad (15)$$

Как видно на рис. 8, небольшие кластеры Ar_{13} и Ar_{30} нестабильны по отношению к двухчастичному распаду при любом значении P , поскольку Δ принимает отрицательные значения. В то же время с энергетической точки зрения для кластера Ar_{13} более выгоден симметричный канал распада, когда кластеру выгодно распадаться на два фрагмента одинакового размера. Такой распад будет выгоден для кластеров, состоящих из 18-ти атомов и менее. С ростом числа частиц в кластере начинают преобладать каналы асимметричного распада. Так, для $N = 34$ и более кластеры аргона становятся стабильными по отношению к симметричным каналам распада, поскольку $\Delta > 0$, и такой распад требует затраты энергии. Наличие нестабильности кластеров аргона по отношению к распаду на поверхности твердого тела требует учета деформации кластера. Деформация приводит к увеличению объема части кластера, участвующего во взаимодействии с поверхностью и, как следствие, к увеличению энергии связи системы.

Учет деформации. Для учета деформации кластера, взаимодействующего с поверхностью твердого тела, рассмотрим параметризацию формы усеченным эллипсоидом вращения (рис. 4б). Частным случаем такой деформации является эллипсоид вращения без усечения (рис. 4б). Полусоси эллипсоида вращения R_a и R_c , удобно выразить через параметр деформации δ :

$$R_a = \left(\frac{2-\delta}{2+\delta} \right)^{1/3} R, \quad R_c = \left(\frac{2+\delta}{2-\delta} \right)^{2/3} R, \quad (16)$$

где R — радиус недеформированного кластера. Параметр деформации δ , варьируется в диапазоне

$]-2, 0]$ в случае сплюснутого эллипсоида вращения и $[0, 2[$ в случае вытянутого эллипсоида вращения. Важное свойство параметризации (16) состоит в сохранении объема кластера постоянным.

Для нейтральных кластеров на поверхности твердого тела параметризация сплюснутым эллипсоидом вращения всегда более выгодна с энергетической точки зрения по сравнению с параметризацией вытянутым эллипсоидом. Следует отметить, однако, что данное поведение может существенно измениться в случае, когда кластер заряжен и необходимо учитывать кулоновские силы отталкивания.

В случае параметризации формы кластера усеченным сплюснутым эллипсоидом вращения (см. рис. 4б), величина полуосей зависит от двух параметров: параметра деформации δ и высоты обрезанной части d :

$$\begin{aligned} R'_a &= \left(\frac{2-\delta}{2+\delta} \right)^{1/3} R'(\delta, d), \\ R'_c &= \left(\frac{2+\delta}{2-\delta} \right)^{2/3} R'(\delta, d). \end{aligned} \quad (17)$$

Здесь $R'(\delta, d)$ — радиус сферы, объем которой $V' = (4/3)\pi R'^3(\delta, d)$ — сумма объема кластера до деформации $V = (4/3)\pi R^3$ и объема усеченной части V_d после деформации:

$$V' = V + V_d, \quad (18)$$

где

$$V_d = \pi \frac{R_a'^2 d^2}{R_c'} \left(1 - \frac{d}{3R_c'} \right). \quad (19)$$

Из соотношения (18) можно определить радиус сферы $R'(\delta, d)$, входящий в выражения (17), при заданных параметрах δ и d . Для этого необходимо решить кубическое уравнение вида

$$R'(\delta, d)^3 + pR'(\delta, d) + q = 0, \quad (20)$$

где

$$\begin{aligned} p &= -\frac{3}{4} \left(\frac{2-\delta}{2+\delta} \right)^{4/3} d^2, \\ q &= \frac{1}{4} \left(\frac{2-\delta}{2+\delta} \right)^2 d^3 - R^3. \end{aligned} \quad (21)$$

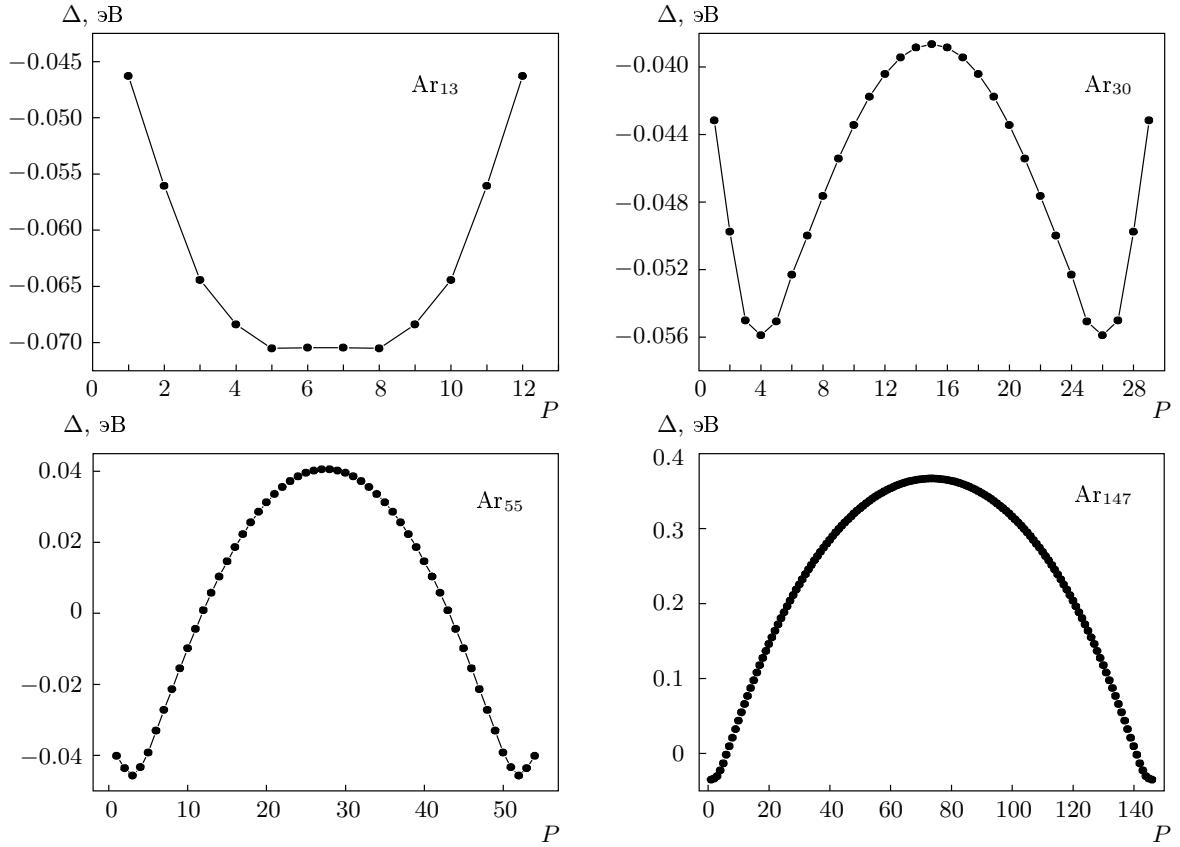


Рис. 8. Энергетический баланс Δ для недеформированных кластеров Ar_{13} , Ar_{30} , Ar_{55} , Ar_{147} на поверхности графита в зависимости от канала распада P

Для решения такого уравнения удобно применить формулу Кордано [43]:

$$R'(\delta, d) = \left[-\frac{q}{2} - \sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2} \right]^{1/3} + \left[-\frac{q}{2} + \sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2} \right]^{1/3}, \quad (22)$$

$$R'(\delta, d) = \left(\left[-\frac{q}{2} + \sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2} \right]^{1/3} - \left[-\frac{q}{2} - \sqrt{\left(\frac{p}{3}\right)^3 + \left(\frac{q}{2}\right)^2} \right]^{1/3} \right) \frac{(1 \pm i\sqrt{3})}{2}. \quad (23)$$

Уравнение (20) всегда имеет хотя бы один положительный и вещественный корень. Область физически допустимых значений d ограничена, поскольку $2R'_c - d \geq 2r_s$. Предельный случай $2R'_c - d = 2r_s$.

соответствует максимальной деформации, при которой атомы кластера образуют двумерные структуры на поверхности твердого тела. В случае, когда $\delta = 0$ и $d = 0$, радиус деформируемой сферы $R'(\delta, d)$ тождественно равен радиусу кластера R .

В рамках капельной модели полная энергия деформированного кластера на поверхности твердого тела определяется по формуле

$$E = E^{LD M} + E_{int} = \lambda_V V + \lambda_S S^{-'} + \lambda_R \int_{S'} H' dS' + \frac{1}{V_1^{clust}} \int_V U_{atom-bulk}(z) dV, \quad (24)$$

где V и S' — соответственно объем и площадь поверхности деформированного кластера, а H' — значение средней кривизны в каждой точке на поверхности кластера [43, 44].

В случае параметризации формы кластера усеченным эллипсоидом вращения полная энергия кластера на поверхности твердого тела зависит от двух параметров δ и d . Поскольку основным

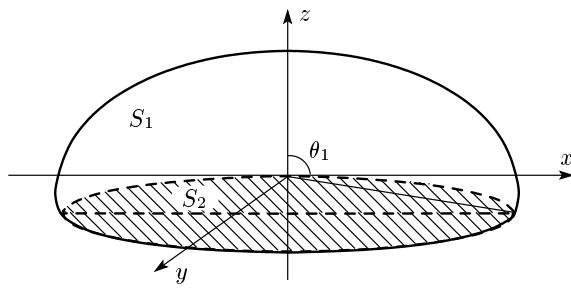


Рис. 9. Схематичное представление сплюснутого усеченного эллипсоида вращения

условием деформации является постоянство объема кластера до и после деформации, слагаемое, описывающее вклад объемной энергии, не изменяется $E_V = \lambda'_V N$.

Для того чтобы определить поверхностную энергию деформированного кластера, необходимо определить площадь его поверхности S' . Площадь поверхности деформированного кластера есть сумма площади поверхности верхней части усеченного эллипсоида S_1 и площади контакта между кластером и поверхностью твердого тела S_2 (см. рис. 9):

$$S' = S_1 + S_2. \quad (25)$$

В этом случае поверхностная энергия E_S будет зависеть от параметров δ и d . Площадь поверхности верхней части усеченного сплюснутого эллипсоида вращения S_1 определяется следующим образом [43]:

$$S_1 = \frac{2\pi R'_a}{\sqrt{2}} \times \times \int_0^{\theta_1} \sqrt{R'^2_a + R'^2_c + (R'^2_a - R'^2_c) \cos 2\theta} \sin \theta d\theta, \quad (26)$$

где угол θ_1 зависит от высоты обрезанной части d :

$$\theta_1 = \arccos \frac{R'_c(d - R'_c)}{\sqrt{R'^2_a(2R'_c d - d^2) + R'^2_c(d - R'_c)^2}}. \quad (27)$$

Площадь контакта между кластером и поверхностью твердого тела имеет следующий вид:

$$S_2 = \pi \frac{R'^2_a}{R'^2_c} d (2R'_c - d). \quad (28)$$

Заметим, что плотность энергии на единицу поверхности кластер–вакуум и кластер–подложка должны различаться. В этом различии и проявляется взаимодействие кластера с твердым телом. В выражениях (8) и (24) взаимодействие с твердым

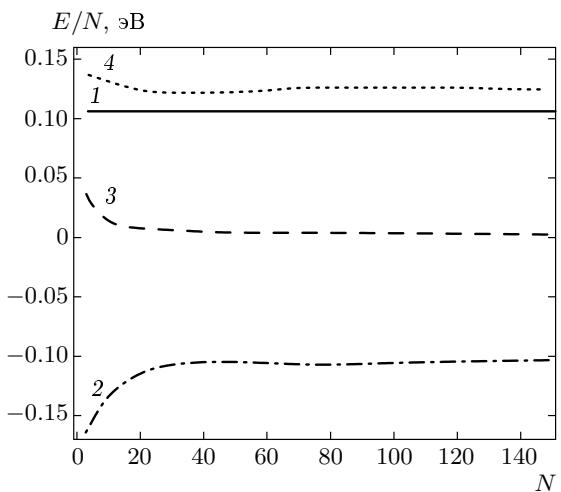


Рис. 10. Вклады в энергию связи, вычисленные в рамках капельной модели для деформированного кластера оптимальной формы на поверхности твердого тела: 1 — объемная энергия E_V/N , 2 — поверхностная энергия E_S/N , 3 — энергия кривизны E_R/N , 4 — энергия взаимодействия E_{int}/N

телом представлено отдельным слагаемым — E_{int} , а полная энергия системы — как полная энергия невзаимодействующих подсистем плюс энергия взаимодействия. Поэтому второе слагаемое в выражении (24) представляет собой поверхностную энергию свободного кластера.

Изменение энергии кластера за счет деформации определяется изменением его геометрических характеристик: площади поверхности и кривизны, а также объема взаимодействующей части, и не зависит от выбора коэффициентов: λ_V , λ_S , λ_R . Поэтому вклад поверхностной энергии есть:

$$E_S(\delta, d) = \lambda'_S \frac{(S_1 + S_2)}{4\pi r_s^2}. \quad (29)$$

В предельном случае $d = 0$, $\delta = 0$ получаем $E_S(0, 0) = \lambda'_S N^{2/3}$, что соответствует поверхностной энергии недеформированного кластера.

Вклад в энергию кластера, связанный с кривизной поверхности, определяется величинами средней кривизны на поверхности эллипсоида [43]:

$$H' = \frac{R'_c[3R'^2_a + R'^2_c + (R'^2_a - R'^2_c) \cos 2\theta]}{\sqrt{2R'_a[R'^2_a + R'^2_c + (R'^2_a - R'^2_c)]^{3/2}}}, \quad (30)$$

где угол θ может принимать значения в диапазоне $[0, \theta_1]$. Вклад в энергию кластера, связанный с кривизной поверхности, есть:

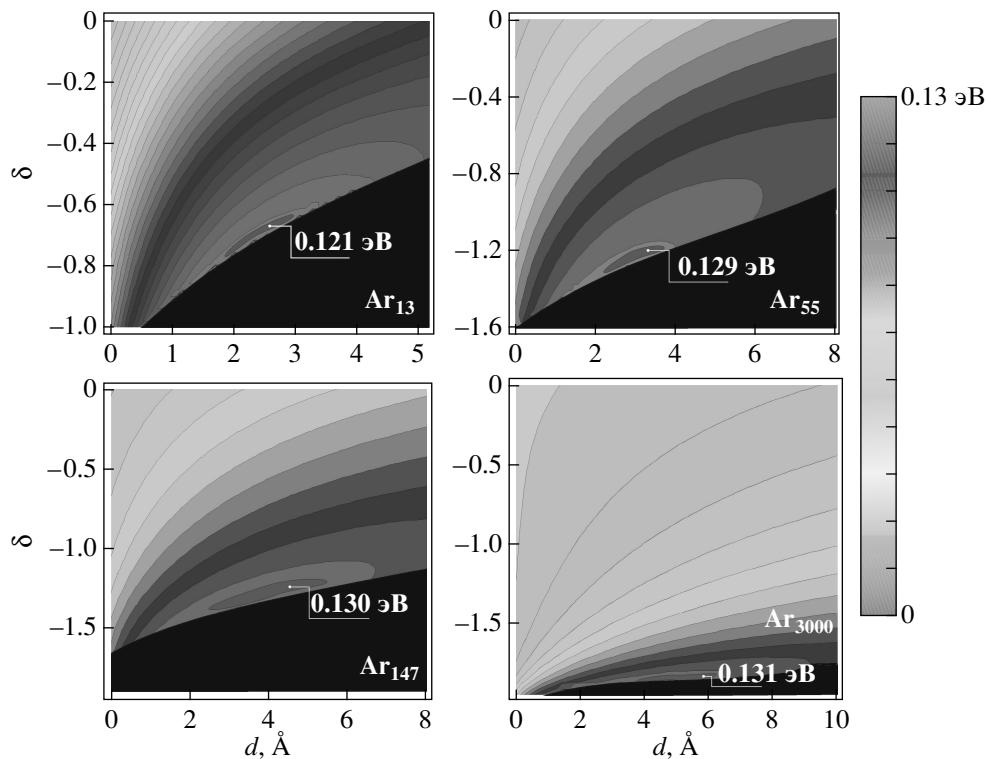


Рис. 11. Зависимости энергии связи E_b/N от параметров δ и d для кластеров Ar_{13} , Ar_{55} , Ar_{147} , Ar_{3000} . Точки соответствуют положению максимума энергии связи

$$E_R(\delta, d) = \frac{\lambda'_R}{4\pi r_s} \int_{S_1} H' dS_1. \quad (31)$$

В предельном случае получаем $d = 0$ и $\delta = 0$, $E_R(0, 0) = \lambda'_R N^{1/3}$.

На рис. 10 приведены вклады в энергию связи на атом, вычисленные в рамках капельной модели для деформированного кластера оптимальной формы на поверхности твердого тела. На рис. 10 видно, что энергия взаимодействия кластера с поверхностью E_{int}/N вносит существенный вклад в полную энергию системы. Для увеличения энергии взаимодействия кластеру выгодно деформироваться, увеличивая тем самым объем, принимающий участие во взаимодействии с твердым телом. С другой стороны, при деформации кластера увеличивается площадь его поверхности, а следовательно, и вклад поверхностной энергии, который приводит к уменьшению энергии связи. Следовательно, возникает конкуренция двух вкладов, энергии взаимодействия и поверхностной энергии. Варьируя параметры δ и d можно определить оптимальную форму кластера на поверхности твердого тела. Рисунок 11 иллюстрирует зависимость энергии связи E_b/N от парамет-

ров δ и d для кластеров Ar_{19} , Ar_{55} , Ar_{147} , Ar_{3000} на поверхности графита (001). Черная область в нижней части графиков соответствует области физически недоступных значений δ и d , когда d не удовлетворяет условию $2R'_c - d \geq 2r_s$. Как видно на рис. 11, для всех кластеров энергия связи E_b/N как функция параметров δ и d имеет один максимум, соответствующий наиболее стабильному состоянию с оптимальной формой. При этом форма кластера соответствует случаю полного растекания кластера по поверхности (полное смачивание).

В заключение рассмотрим зависимость энергии связи E_b/N от числа частиц в кластере. Как видно на рис. 12, зависимость E_b/N монотонно возрастает с увеличением размера кластера N (сплошная кривая). Такое поведение энергии связи говорит об отсутствии нестабильности кластера на поверхности по отношению к распаду и подтверждает важную роль деформации в определении формы кластера. Результаты, полученные в рамках капельной модели (сплошная кривая), хорошо согласуются с результатами численного моделирования методом CFA с точным учетом положения атомов в системе (точки на рис. 12). В рамках метода CFA рост клас-

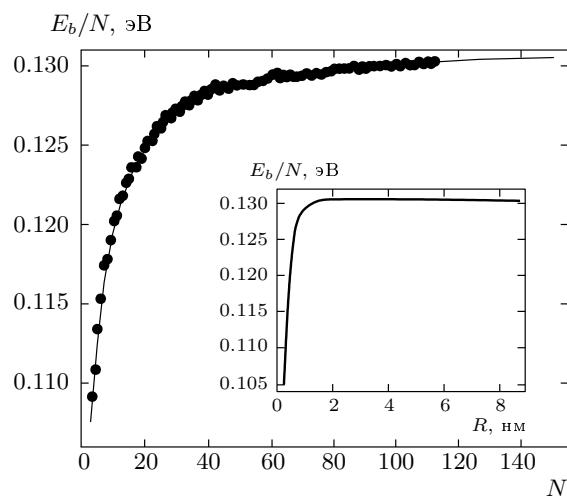


Рис. 12. Энергия связи на атом для кластеров аргона на поверхности графита: сплошная кривая — капельная модель с учетом деформации, точки — расчет по методу CFA. Вставка — энергия связи, вычисленная в рамках капельной модели для деформированных кластеров аргона на поверхности твердого тела, как функция радиуса кластера

тера на поверхности осуществлялся последовательным добавлением частиц к кластеру. Структуры с максимальной энергией связи, а также некоторые промежуточные изомерные состояния рассматривались как исходные для дальнейшего роста. Хорошее согласие результатов расчета, выполненного в рамках капельной модели, с результатами, полученными методом CFA, свидетельствует о применимости капельной модели для описания оптимальной геометрической формы и стабильности кластеров на поверхности твердого тела. Небольшие максимумы в зависимости энергии связи кластеров Ar на поверхности графита, рассчитанной методом CFA, соответствуют наиболее стабильным структурам, с замкнутыми геометрическими оболочками. На вставке рис. 12 представлена зависимость энергии связи E_b/N деформированных кластеров аргона на поверхности графита от радиуса кластера R (см. выражение (16)), вплоть до $R = 8$ нм. Общее поведение кривой на рис. 12 подтверждает отсутствие нестабильности по отношению к распаду у деформированного кластера на поверхности.

3. ВЫВОДЫ

Предложен метод расчета оптимизированной геометрической формы, стабильности и энергетических свойств атомных кластеров на поверхности

твердого тела. Метод основан на капельной модели и учитывает взаимодействие между кластером и поверхностью, а также поправки, связанные с деформацией кластера на поверхности твердого тела. Результаты, полученные в рамках капельной модели, дают хорошее согласие с результатами расчета методом CFA, учитывающим точное положение атомов в системе. В работе продемонстрирована важная роль деформации в определении геометрической формы кластера и его стабильности на поверхности твердого тела. Разработанная модель может быть обобщена на произвольные типы кластерных систем с различными типами взаимодействия между частицами. Особый интерес представляет случай металлических кластеров на поверхности твердого тела, для которых учет квантово-механических и электронных оболочных эффектов играет существенную роль. Также модель может быть обобщена путем введения дополнительных поправок, связанных с деформацией поверхности и типом кристаллических решеток кластера и поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейской комиссии (проект №E EXCELL) и INTAS (грант № 03-51-6170). Авторы выражают благодарность О. И. Оболенскому и И. А. Соловьеву за полезные и интересные обсуждения. Расчеты проводились в научно-вычислительном центре города Франкфурта, Германия.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Structure and Properties of Atomic Nanoclusters*, ed. by J. A. Alonso, Imperial College Press, London (2005).
2. F. Baletto and R. Ferrando, Rev. Mod. Phys. **77**, 371 (2005).
3. D. J. Wales, *Energy Landscapes*, Cambridge University Press, Cambridge (2003).
4. *Metal Clusters*, ed. by W. Ekardt, Wiley, New York (1999).
5. *Latest Advances in Atomic Clusters Collision: Fission, Fusion, Electron, Ion and Photon Impact*, ed. by J.-P. Connerade and A. V. Solov'yov, Imperial College Press, World Scientific, London (2004). Proc. of Europhysics Conference International Symposium «Atomic Cluster Collisions: Fission, Fusion, Electron, Ion and Photon Impact», ISACC (2003), St. Petersburg, July 18–21 (2003).

6. O. Echt, K. Sattler, and E. Recknagel, Phys. Rev. Lett. **47**, 1121 (1981).
7. *Clusters of Atoms and Molecules, Theory, Experiment and Clusters of Atoms*, ed. by H. Haberland, Springer Series in Chemical Physics, Berlin (1994).
8. I. A. Harris, K. A. Norman, R. V. Mulkern, and J. A. Northby, Phys. Rev. Lett. **53**, 2390 (1984).
9. J. Farges, M. F. de Feraudy, B. Raoult, and G. Torchet, J. Chem. Phys. **84**, 3491 (1986).
10. R. G. Lacerda, M. C. dos Santos, L. R. Tessler, P. Hammer, F. Alvarez, and F. C. Marques, Phys. Rev. B **68**, 054104 (2003).
11. I. Mähr, F. Zappa, S. Denifl et al., Phys. Rev. Lett. **98**, 023401 (2007).
12. M. P. Hoare and P. Pal, Adv. Phys. **24**, 645 (1975).
13. D. J. Wales and J. P. K. Doye, J. Phys. Chem. A **101**, 5111 (1997).
14. G. Romero, C. Barron, and S. Gomez, Comput. Phys. Comm. **123**, 87 (1999).
15. R. H. Leary and J. P. K. Doye, Phys. Rev. E **60**, R6320 (1999).
16. I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, W. Greiner, A. Koshelev, and A. Shutovich, Phys. Rev. Lett. **90**, 053401–(1–4) (2003).
17. I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, and W. Greiner, Int. J. Mod. Phys. E **13**, 697 (2004).
18. P. Schwerdtfeger, N. Gaston, R. P. Krawczyk, R. Tonner, and G. E. Moyano, Phys. Rev. B **73**, 064112 (2006).
19. I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, and W. Greiner, *Chemical Physics: New Research*, chapter Cluster Fusion Algorithm: Application to Lennard-Jones Clusters, p. 89, Nova Science Publishers (2006).
20. I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, and W. Greiner, Phys. Rev. A **65**, 053203 (2002).
21. A. Lyalin, A. V. Solov'yov, and W. Greiner, Phys. Rev. A **74**, 043201 (2006).
22. A. G. Lyalin, I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, and W. Greiner, Phys. Rev. A **75**, 053201 (2007).
23. O. I. Obolensky, I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, and W. Greiner, Comp. Lett. **1**, 313 (2005).
24. A. G. Lyalin, O. I. Obolensky, A. V. Solov'yov, and W. Greiner, Europ. Phys. J. D **34**, 93 (2005).
25. A. G. Lyalin, I. A. Solov'yov, A. V. Solov'yov, and W. Greiner, Phys. Rev. A **67**, 063203–(1–13) (2003).
26. *Metal Cluster at Surfaces*, ed. by K. H. Meiwes-Broer, Springer-Verlag, Berlin (2002).
27. *Int. Conf. on Clusters at Surfaces, ICCS* (2006), ed. by K. H. Meiwes-Broer and R. Berndt, University Rostock University Rostock 436-06, Warnemünde (2006).
28. K. Rytkönen, J. Akola, and M. Manninen, Phys. Rev. E **69**, 2054404 (2004).
29. M. Moseler, H. Hakkinen, and U. Landman, Phys. Rev. Lett. **89**, 176103 (2002).
30. Y. D. Sun and X. G. Gong, J. Phys. Condens. Matter **9**, 10555 (1997).
31. G. Rossi, C. Mottet, F. Nita, and R. Ferrando, J. Phys. Chem. **9**, 10555 (1997).
32. J. W. S. Rayleigh, Proc. of the London Mathematical Society **10**, 4 (1879).
33. G. Gamow, Z. Phys. **51**, 204 (1928).
34. N. Bohr and J. A. Wheeler, Phys. Rev. **56**, 426 (1939).
35. A. G. Lyalin, O. I. Obolensky, A. V. Solov'yov, and W. Greiner, Int. J. Mod. Phys. E **15**, 153 (2006).
36. A. G. Lyalin, S. K. Semenov, A. V. Solov'yov, N. Cherepkov, W. Greiner, and A. V. Solov'yov, J. Phys. B **33**, 3653 (2000).
37. A. G. Lyalin, S. K. Semenov, W. Greiner, and A. V. Solov'yov, Phys. Rev. A **33**, 3653 (2002).
38. C. Yannouleas and U. Landman, Chem. Phys. Lett. **210**, 437 (1993).
39. D. N. Poenaru, R. A. Gherghescu, A. V. Solov'yov, and W. Greiner, E-print archives, 0704.0847.
40. D. N. Poenaru, R. A. Gherghescu, A. V. Solov'yov, and W. Greiner, E-print archives, 0704.2193.
41. *Practical Methods of Optimization*, ed. by R. Fletcher, John Wiley, New York (1987).
42. *Parameters of Atoms and Atomic Ions*, ed. by A. A. Radzig and B. M. Smirnov, Energoatomizdat, Moscow (1986).
43. И. Н. Бронштейн, *Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов*, Наука, Москва (1981).
44. V. M. Strutinsky, Sov. Phys. JETP **18**, 1298 (1964).
45. Y. Yamaguchi and J. Gspann, Europ. Phys. J. D **16**, 103 (2001).
46. M. Mons and J. L. Calvé, Chem. Phys. **146**, 195 (1990).
47. U. Naher et al., Phys. Rep. **275**, 245 (1997).