

P11-2015-60

Б. Батгэрэл<sup>1,2</sup>, А. Ю. Дидык<sup>1</sup>, В. В. Ленивенко<sup>1</sup>,  
Э. Г. Никонов<sup>1</sup>, О. К. Никонова<sup>1</sup>, И. В. Пузынин<sup>1</sup>,  
Т. П. Пузынина<sup>1</sup>

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ  
ГАЗОВЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ НА ПРИМЕРЕ КСЕНОНА

Направлено в журнал «Поверхность. Рентгеновские, синхротронные  
и нейтронные исследования»

---

<sup>1</sup> Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>2</sup> Монгольский государственный университет науки и технологий, Улан-  
Батор

Батгэрэл Б. и др.

P11-2015-60

Математическое моделирование процессов формирования газовых нанокластеров на примере ксенона

Приведены результаты исследований влияния различных температурных режимов на процесс образования и эволюции нанокластеров ксенона. Математическое моделирование проводилось в рамках молекулярной динамики. Расчеты производились для различных значений скорости охлаждения и различных начальных плотностей ксенона. В результате моделирования установлена зависимость массовых распределений образующихся нанокластеров от выбора режима эволюции системы, начальных значений плотности ксенона и скорости охлаждения системы.

Работа выполнена в Лаборатории информационных технологий ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2015

Batgerel B. et al.

P11-2015-60

Mathematical Simulation of Gas Nanocluster Generation Processes for Xenon

This work is devoted to the investigation of temperature regime effects on the process of xenon nanocluster generation and evolution. Mathematical simulation was based on the molecular dynamics method. Numerical calculations were made for various values of the cooling rate and various initial xenon densities. As a result of computer simulation it was found that mass distributions of generated nanoclusters depend on the choice of evolution conditions, initial values of xenon density and a rate of the system cooling.

The investigation has been performed at the Laboratory of Information Technologies, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2015

## ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов образования и эволюции атомных или молекулярных нанокластеров является одним из актуальных направлений исследований в области нанотехнологий. Этот интерес обусловлен высокой прикладной ценностью результатов исследований в контексте непосредственного использования в нанотехнологических процессах. Имплантация газовых кластеров и формирование заданной геометрии поверхности под действием пучков газовых нанокластеров стали неотъемлемой частью технологий получения гетероструктурных материалов в микроэлектронике и других областях техники и технологий. Исследование процессов образования и эволюции газовых нанокластеров, особенно нанокластеров инертных газов, изучение свойств газовых нанокластеров, процессов их взаимодействия с другими частицами и веществом представляет несомненный как теоретический, так и практический интерес. С практической точки зрения актуальной является задача исследования зависимости характеристик как изолированных, так и находящихся в веществе нанокластеров от характеристик процессов образования нанокластеров и начальных условий процессов эволюции [1]. С теоретической точки зрения представляют несомненный интерес исследования процессов образования нанокластеров инертных газов, поскольку эволюция системы атомов и молекул инертных газов может быть описана с использованием короткодействующего потенциала взаимодействия между атомами [2]. Возможность использования для описания процессов образования и эволюции короткодействующего потенциала, например потенциала Леннарда-Джонса [3], позволяет для математического моделирования применять метод молекулярной динамики в наиболее простой формулировке. Этот метод обладает рядом достоинств с точки зрения постановки исходной задачи и задания начальных и граничных условий, если, конечно, учитывать ограничения метода с точки зрения реалистичности значений начальных значений давлений и плотностей [4]. Кроме того, применение методов молекулярной динамики для численного моделирования процессов образования нанокластеров обусловлено возможностями эффективной реализации алгоритмов эволюции системы и их оптимизации на высокопроизводительных вычислительных системах. В настоящей работе

исследуются процессы образования и эволюции нанокластеров ксенона в зависимости от начальных значений его плотности и скорости охлаждения в условиях замкнутой системы методом молекулярно-динамического моделирования. При моделировании использовался пакет программ LPMD [5].

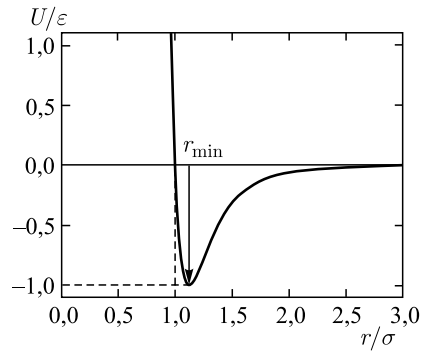
## 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для моделирования процессов образования нанокластеров использовался метод классической молекулярной динамики. В основе ее методов лежит модельное представление о многочастичной системе, в которой все частицы (атомы или молекулы) — материальные точки. Поведение отдельной частицы описывается классическими уравнениями движения Ньютона, которые могут быть записаны в следующем виде:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i. \quad (1)$$

Здесь  $i$  — номер частицы ( $1 \leq i \leq N$ ,  $N$  — полное число частиц);  $m_i$  — масса частицы;  $\mathbf{f}_i$  — равнодействующая всех сил, действующих на частицу, имеющая следующее представление:

$$\mathbf{f}_i = - \frac{\partial U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{f}_i^{\text{ex}}, \quad (2)$$



где  $U$  — потенциал взаимодействия между частицами,  $\mathbf{f}_i^{\text{ex}}$  — сила, обусловленная внешними полями. В данной работе для моделирования процессов образования и эволюции нанокластеров ксенона использовался потенциал Леннарда-Джонса [3]. Выбор потенциала обусловлен короткодействующим характером взаимодействия атомов инертных газов. Потенциал Леннарда-Джонса записывается в виде

Рис. 1. Характерный вид потенциала Леннарда-Джонса

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3)$$

где  $r$  — расстояние между центрами частиц;  $\epsilon$  — глубина потенциальной ямы;  $\sigma$  — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю. Параметры  $\epsilon$  и  $\sigma$  являются характеристиками атомов соответствующего вещества. Характерный вид потенциала показан на рис. 1, его минимум лежит в точке  $r_{\min} = \sigma \sqrt[6]{2}$ .

При больших  $r$  молекулы притягиваются, что соответствует члену  $-(\sigma/r)^6$  в формуле (3). Эту зависимость можно обосновать теоретически, и обусловлена она силами Ван-дер-Ваальса (диполь-дипольное индуцированное взаимодействие). На малых же расстояниях молекулы отталкиваются из-за обменного взаимодействия (при перекрытии электронных облаков молекулы начинают сильно отталкиваться), чему соответствует член  $(\sigma/r)^{12}$ . Данный конкретный вид потенциала отталкивания в отличие от вида потенциала притяжения не имеет под собой теоретического обоснования. Более обоснованной является экспоненциальная зависимость  $\exp(-\gamma r)$ , где параметр  $\gamma = 2J^{1/2}$  в атомных единицах, а  $J$  — потенциал ионизации атома [2]. Однако потенциал отталкивания Леннарда-Джонса более удобен в вычислениях, так как  $r^{12} = (r^6)^2$ , что и оправдывает его применение.

Для ускорения расчетов потенциал Леннарда-Джонса часто обрывают на расстоянии  $r_c = 2,5\sigma$  [6]. Выбор  $r_c = 2,5\sigma$  обусловлен тем, что на этом расстоянии значение энергии взаимодействия составляет лишь  $\approx 0,0163$  от глубины ямы  $\varepsilon$ . Однако обрывать потенциал таким способом не всегда удобно. А именно, подобный обрыв означает, что при пересечении молекулой сферы радиуса  $r_c$  энергия системы меняется скачком, или, что то же самое, на молекулу действует бесконечно большая сила. Для того чтобы избежать этой нефизической ситуации, при обрыве потенциала его также сдвигают, так что выполняется условие  $U(r_c) = 0$ :

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] - U_{LJ}(r_c), \quad r \leq r_c,$$

$$U(r) = 0, \quad r > r_c,$$

где  $U_{LJ}(r_c)$  — значение необорванного потенциала Леннарда-Джонса на расстоянии  $r_c$ .

При моделировании образования и эволюции нанокластеров ксенона использовались следующие параметры потенциала Леннарда-Джонса:  $\varepsilon = 0,01973$  эВ,  $\sigma = 4,055$  Å. Для интегрирования уравнений движения (1) использовался модифицированный метод Верле [7] (Velocity Verlet). Интегрирование производится по следующей схеме.

- В начале каждого шага задаются или рассчитываются на предыдущем шаге по времени  $t$  следующие величины:  $r(t)$ ,  $v(t)$ ,  $f(t)$ .

- Затем вычисляются значения скоростей частиц в момент времени  $t + \Delta t/2$  и координат нового местонахождения частиц:

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f(t)}{m}, \quad (4)$$

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \Delta t v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right). \quad (5)$$

- После этого пересчитываются силы, действующие на частицу в момент времени  $t + \Delta t$ :

$$f(t) \rightarrow f(t + \Delta t).$$

- Далее рассчитываются значения скоростей на следующем шаге:

$$v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2} \frac{f(t + \Delta t)}{m}.$$

## 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИРУЕМОЙ СИСТЕМЫ

Моделируемая система состоит из  $N = 10648$  атомов ксенона, в начальный момент времени равномерно распределенных в кубе с ребром, определяемым расстоянием между атомами. Далее система нагревается до температуры  $T = 300$  К в течение  $10^5$  шагов  $\Delta t = 1$  фм, приводится в равновесное состояние с использованием термостата Берендсена:

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left( \frac{T_0}{t - \Delta t/2} - 1 \right)}.$$

Здесь  $\lambda$  — коэффициент пересчета скоростей на каждом временном шаге;  $\tau$  — постоянная порядка 1 пс. Далее с различными скоростями  $\Delta T/\Delta t$  производится охлаждение системы до температуры  $T = 50$  К (температура плавления ксенона 161,3 К). После охлаждения система приводится в равновесное состояние в течение  $10^5$  шагов. Шаг по времени равен 1 фс. Общее время эволюции системы составляет 3 нс.

Моделируемый объем представлялся в виде куба исходя из расстояния между атомами  $r_1 = r_{\min} = 4,59$  Å,  $r_2 = 2r_{\min} = 9,18$  Å,  $r_3 = 3r_{\min} = 13,77$  Å, отсюда грани куба получаются равными  $a_1 = 101$  Å,  $a_2 = 201$  Å,  $a_3 = 301$  Å, а объемы  $V_1 = 1030 \cdot 10^{-27}$  м<sup>3</sup>,  $V_2 = 8120 \cdot 10^{-27}$  м<sup>3</sup>,  $V_3 = 27270 \cdot 10^{-27}$  м<sup>3</sup> соответственно.

Зная количество атомов  $N$ , объем  $V$ , в котором они находятся, и абсолютную массу одного атома ксенона  $m_{(\text{Xe})} = 131,29$  кг/Кмоль  $\cdot 1$  а.е.м. =  $131,29 \cdot 1,661 \cdot 10^{-27}$  кг, рассчитаем плотность в каждом объеме:  $\rho = N \times m_{(\text{Xe})}/V$ . Таким образом, плотности для каждого объема будут иметь следующие значения:  $\rho_1 = 2253,7$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_2 = 285,96$  кг/м<sup>3</sup>,  $\rho_3 = 85,14$  кг/м<sup>3</sup> соответственно. Моделирование системы проводилось для трех значений скорости охлаждения: 25, 6,25, 3,125 К/пс.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В начальный момент времени атомы ксенона равномерно заполняют пространство куба с ребром  $a_i$ ,  $i = 1, 2, 3$ . Таким образом, для  $a_1 = 10,1$  нм расстояние между атомами будет равно  $r_{\min} = 4,59$  Å, для  $a_2 = 20,1$  нм —  $r_{\min} = 9,189$  Å, для  $a_3 = 30,1$  нм —  $r_{\min} = 13,77$  Å. В результате процесса охлаждения системы в зависимости от величины начального значения плотности получаются различные распределения кластеров по массам. Для начальной плотности  $\rho_1 = 2253,7$  кг/м<sup>3</sup> практически все атомы ксенона локализируются в рамках 1–3 кластеров (табл. 1–3). Здесь  $N$  — количество кластеров;  $A$  — количество атомов в кластере.

Таблица 1.  $\Delta T/\Delta t = 25$  К/пс

$N$	2	1	1	1	1	1
$A$	1	3	31	179	218	567

Таблица 2.  $\Delta T/\Delta t = 6,25$  К/пс

$N$	6	1	1	1	1	1
$A$	1	3	8	16	481	486

Таблица 3.  $\Delta T/\Delta t = 3,125$  К/пс

$N$	12	1	1	1	1	1	1	1	
$A$	1	2	3	6	55	59	110	294	459

Совершенно другая картина наблюдается при начальных значениях, значительно меньших плотности ксенона в жидком состоянии ( $\rho_{\text{liquid}} = 3,52 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>),  $\rho_2 = 285,96$  кг/м<sup>3</sup> и  $\rho_3 = 85,14$  кг/м<sup>3</sup>. При таких условиях возможно управление процессом кластеризации при изменении скорости охлаждения и значений начальных плотностей атомов ксенона в заданном объеме (см. рис. 2–7).

Анализ распределений, образованных в результате охлаждения нанокластеров ксенона, для начальных значений плотностей  $\rho = 285,96$  и  $85,14$  кг/м<sup>3</sup> позволяет сделать вывод о возможности получения кластеров заданного размера (массы) при изменении величины скорости охлаждения. При этом уменьшение скорости охлаждения приводит к увеличению доли кластеров меньших размеров ( $A = 5–8$ ). Увеличение скорости охлаждения и начальных плотностей атомов ксенона в системе приводит к увеличению доли больших по размеру и, соответственно, по массе кластеров ( $A = 10–15$ ).

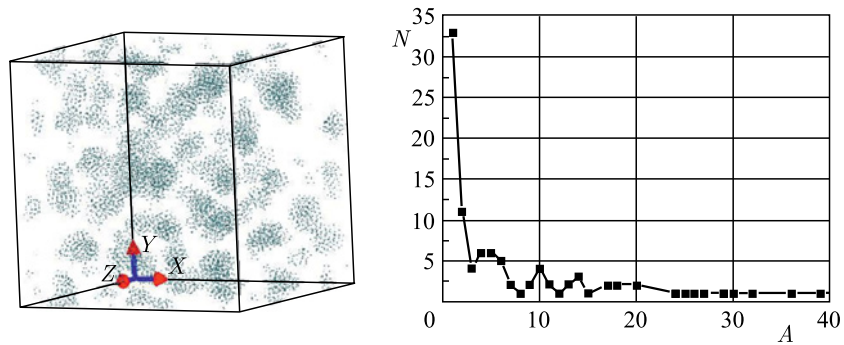


Рис. 2. 3D-визуализация и распределение масс для  $a_2 = 20,1$  нм,  $\rho = 285,96$  кг/м<sup>3</sup>,  $\Delta T/\Delta t = 25$  К/пс,  $t = 3$  нс

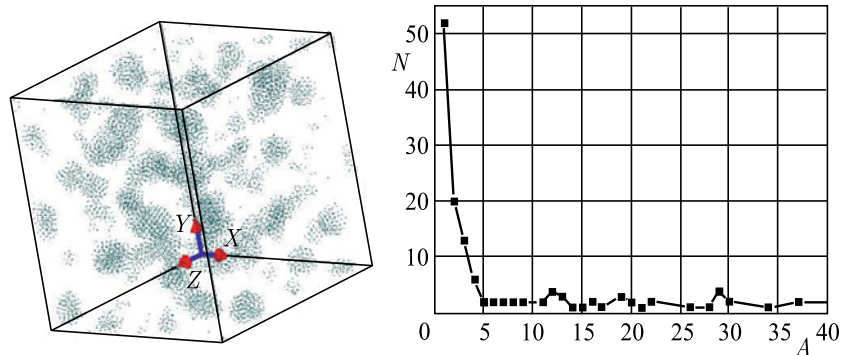


Рис. 3. 3D-визуализация и распределение масс для  $a_2 = 20,1$  нм,  $\rho = 285,96$  кг/м<sup>3</sup>,  $\Delta T/\Delta t = 6,25$  К/пс,  $t = 3$  нс

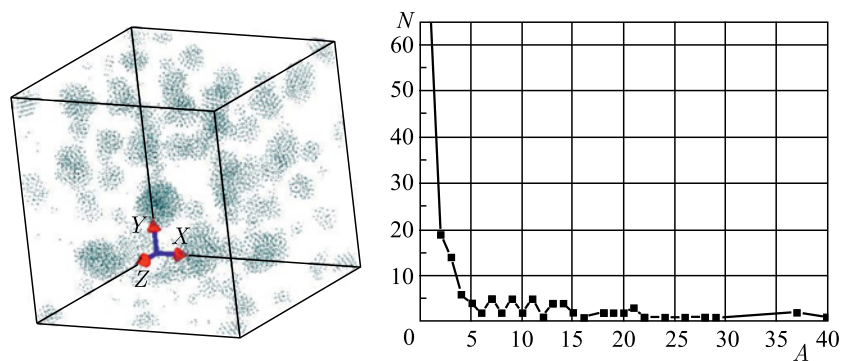


Рис. 4. 3D-визуализация и распределение масс для  $a_2 = 20,1$  нм,  $\rho = 285,96$  кг/м<sup>3</sup>,  $\Delta T/\Delta t = 3,125$  К/пс,  $t = 3$  нс



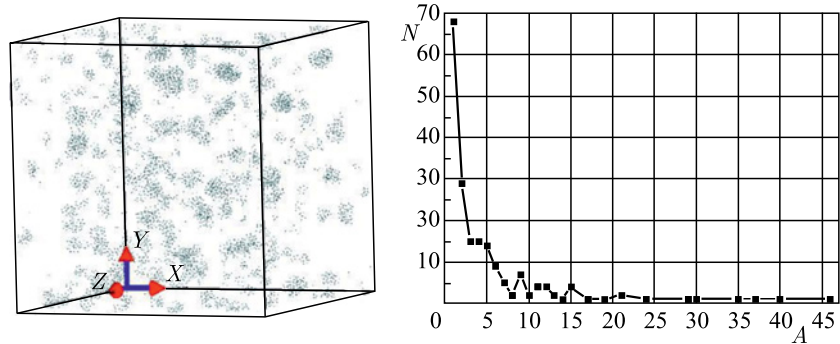


Рис. 5. 3D-визуализация и распределение масс для  $a_2 = 30,1$  нм,  $\rho = 85,14$  кг/м<sup>3</sup>,  $\Delta T/\Delta t = 25$  К/пс,  $t = 3$  нс

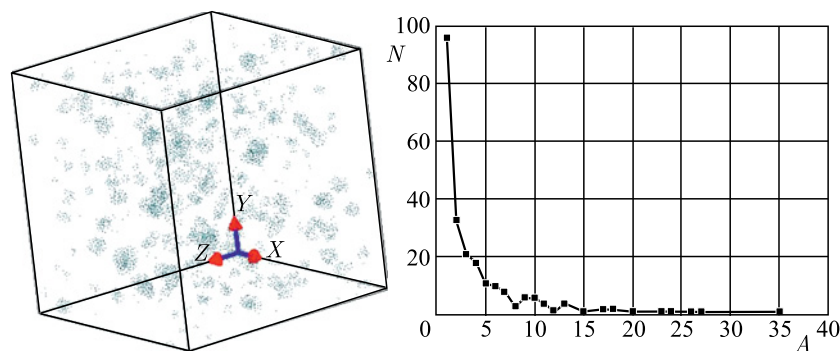


Рис. 6. 3D-визуализация и распределение масс для  $a_2 = 30,1$  нм,  $\rho = 85,14$  кг/м<sup>3</sup>,  $\Delta T/\Delta t = 6,25$  К/пс,  $t = 3$  нс

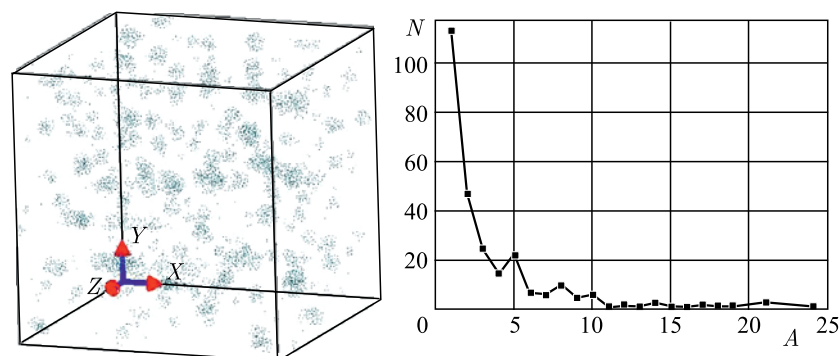


Рис. 7. 3D-визуализация и распределение масс для  $a_2 = 30,1$  нм,  $\rho = 85,14$  кг/м<sup>3</sup>,  $\Delta T/\Delta t = 3,125$  К/пс,  $t = 3$  нс

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Проведено моделирование методом молекулярной динамики процессов взаимодействия атомов ксенона с целью исследования механизмов конденсации с последующим образованием кластеров.

- В результате моделирования установлено, что процесс конденсации атомов зависит от начальной плотности ксенона и от скорости охлаждения.

- Анализ результатов моделирования позволил сделать вывод о зависимости распределений кластеров по размеру от начальной плотности ксенона и скорости охлаждения и, следовательно, о возможности управления выхода нанокластеров заданного размера.

Работа поддержана РФФИ, грант 15-01-06055А.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Суздаев И. П., Суздаев П. И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Усп. хим. 2001. Т. 70, № 3. С. 203–240.
2. Смирнов Б. М. Системы атомов с короткодействующим взаимодействием // УФН. 1992. Т. 162, № 12. С. 97–150.
3. Lennard-Jones J. E. On the determination of molecular fields // Proc. Roy. Soc. 1924. V. A106. P. 463–467.
4. Смирнов Б. М. Процессы с участием кластеров и малых частиц в буферном газе // УФН. 2011. Т. 181, № 7. С. 714–745.
5. Davis S., Loyola C., Gonzalez F., Peralta J. Las Palmeras Molecular Dynamics: Flexible and modular molecular dynamics // Comp. Phys. Commun. 2010. V. 181, No. 12. P. 2126–2139.
6. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer Simulation of Liquids. Oxford University Press, 1989.
7. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // Phys. Rev. 1967. V. 159. P. 98.

Получено 14 июля 2015 г.

Редактор *Е. В. Сабеева*

Подписано в печать 28.09.2015.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,69. Уч.-изд. л. 0,81. Тираж 245 экз. Заказ № 58638.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)