

# Simulación mediante dinámica molecular de la estructura y energías de los nanoclusters $Ni_nAl_m(n+m=13)$

Justo Rojas<sup>1,2</sup> [jrojas@ipen.gob.pe](mailto:jrojas@ipen.gob.pe), Chachi Rojas<sup>2</sup> [crojasa@unmsm.edu.pe](mailto:crojasa@unmsm.edu.pe), Juan Arroyo<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Física, Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN),  
Av. Canadá N° 1470, Lima 41, Perú.

<sup>2</sup> Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos,  
Apartado postal 14 – 0149, Lima 14, Perú.

<sup>3</sup> Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos,  
Apartado postal 14 – 0149, Lima 14, Perú.

## Resumen

Mediante la simulación con el método de Dinámica Molecular y la técnica del temple térmico se ha determinado las estructuras geométricas más estables y sus respectivas energías de los nanoclusters de  $Ni_nAl_m$  ( $n + m = 13$ ). La interacción entre los átomos del cluster se modeliza 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 mediante el temple térmico a partir de coordenadas del espacio de fases (200 configuraciones independientes) generadas a lo largo de trayectorias de altas energías. Se utiliza la técnica del temple térmico con la finalidad de remover lentamente la energía cinética interna de los clusters. Se muestra que los nanoclusters más estables poseen una estructura geométrica de icosaedro regular.

## Abstract

The most stable geometric structures and their energies of nanoclusters  $Ni_nAl_m$  ( $n + m = 13$ ) has been investigated by Molecular Dynamic simulation and thermal quenching method. The Voter and Chen version of the embedded-atom method potential (EAM) is used for the interaction between atoms. Phase space coordinates which are generated along high-energy trajectories are used as the initial configurations (200 independent configurations) for thermal quenching in order to obtain the most stable geometric structures and their corresponding energies of the clusters. The thermal quenching technique is used in order to slowly remove the internal kinetic energy of the clusters. It is shown that the most stable nanoclusters have a geometric structure of regular icosahedron.

*Keywords:* Cluster, Molecular Dynamic, EAM, Thermal Quench

## 1. Introducción

En las últimas décadas en la literatura han aparecido gran cantidad de trabajos de investigación tanto experimentales como teóricas 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 tecnológicas. 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 semiempíricas desarrolladas apropiadamente complementan los trabajos experimentales [1].

El objetivo del presente trabajo es estudiar mediante la simulación computacional con 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  $Ni_nAl_m$  ( $n + m = 13$ ) 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  $\text{Ni}_3\text{Al}$  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  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [7] y las posibles estructuras de los nanoclusters NiAl y  $\text{Ni}_2\text{Al}$  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 presenta en la sección 2, mientras que los resultados se presentan en la sección 3.

## 2. Modelo y Metodología

### 2.1 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 [12-15] es una aproximación semiempírica para la modelización de las fuerzas interatómicas basado en el concepto de cuasi-átomo y en la teoría del funcional densidad. 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.

$$E_{tot} = \sum_i E_i$$

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

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

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

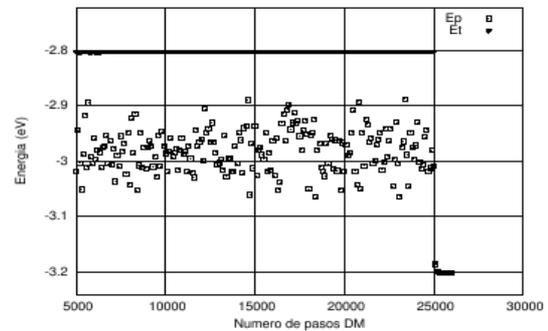
donde

y  $V(r_{ij})$  es el potencial de interacción par como función de la distancia,  $r_{ij}$  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.  $\rho(r_{ij})$  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 (3) se encuentran en forma tabulada.

### 2.2 Detalles de la simulación

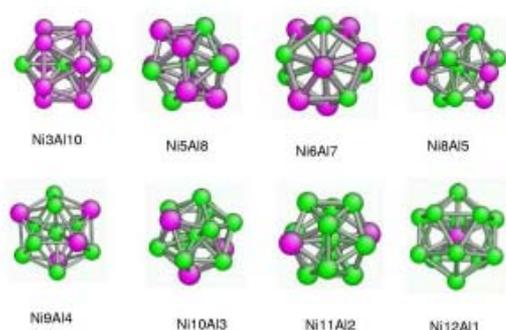
Las estructuras geométricas más estables se identifican mediante el método de DM y temple térmico (TT), con un procedimiento similar al trabajo [16,17], donde determinan las estructuras más estables de los clusters de  $\text{Cu}_n$  y  $\text{Pd}_n$ . La simulación se realiza utilizando el programa 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 B2. 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



**Figura 1.** Comportamiento de las energías total y potencial del cluster  $\text{Ni}_{10}\text{Al}_3$  como función del tiempo (número de pasos de integración). Los valores de las energías se grafican cada 100 pasos.

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, 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 Newton para todos los átomos usando el algoritmo predictor-corrector de cuarto orden, con paso de integración de  $3.5 \cdot 10^{-15}$  seg. La energía interna inicial era suficientemente alta ( $T = 2000$  K) como para fundir los clusters. Luego, mediante la técnica de TT la energía cinética interna del cluster es removida de tal manera que cada 100 pasos de integración se anulan las velocidades de los átomos, hasta remover la energía cinética completamente. La velocidad de enfriamiento es relativamente baja para evitar que el sistema se quede en los estados metaestables.



**Figura 2.** Estructuras más estables de los clusters  $Ni_nAl_m$ . Las esferas de mayor radio representan los átomos de Al, mientras que los de menor radio a los átomos de Ni.

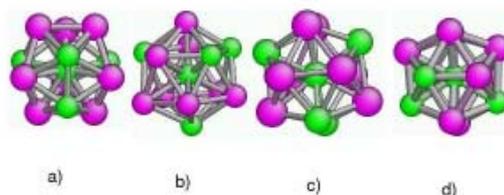
Se ha determinado que el equilibrio térmico a la temperatura requerida se logra luego de 5000 pasos de integración. El equilibrio térmico se controla mediante el monitoreo de la energía total del sistema, la fluctuación de la cual, antes de realizar el temple térmico, no supera el valor de 0.25%, como se aprecia de la Figura 1, luego de alcanzar el equilibrio térmico a  $T = 2000$ K, se permite evolucionar al sistema durante 25000 pasos de integración, luego del cual se realiza el temple térmico.

### 3. Resultados y Conclusiones

Durante la simulación computacional con DM fueron obtenidas diferentes estructuras geométricas de los nanoclusters  $Ni_nAl_m$  ( $n + m = 13$ ). Ya que los clusters adoptan 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 probabilidad 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 OK de temperatura.

En la figura 2 se muestran algunas de las configuraciones mas estables de los nanoclusters  $Ni_nAl_m$  ( $n + m = 13$ ).



**Figura 3.** Algunas configuraciones del cluster  $Ni_5Al_8$  que poseen igual energía ( $E_p = -3.0439$  eV/atom).

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 mas 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 1 se presenta los valores calculados de las energías potenciales de los nanoclusters más estables en el sistema  $Ni_mAl_n$  correspondientes al estado fundamental.

Cuadro I: Energías potenciales de los nanoclusters  $Ni_nAl_{13-n}$  más estables correspondientes a OK, 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 <sup>a</sup>	3.2144
3	2.8936	10 <sup>b</sup>	3.1003
4	2.9756	11	3.2040
5	3.0439	12	3.1860
6	3.1003	13	3.1653
7	3.1490	-	

<sup>a</sup>Los 3 átomos de Al sin conexión como primeros vecinos

<sup>b</sup>2 átomos de Al como primeros vecinos en la superficie del icosaedro

Hay una tendencia general de 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 (Figura 3). Además, se observan la existencia de estados metaestables con energías un poco mayores, pero la frecuencia de aparición de las mismas no es muy alta. Un aspecto resaltante consiste en que los clusters con el átomo de Al en el centro del icosaedro es

Cuadro II: Distancias interatómicas promedio entre los diferentes pares vecinos en los clusters  $Ni_nAl_{13-n}$ . Las distancias están dadas en Å. Los superíndices (e) indica 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 <sup>a</sup>	2.493	-	2.456	2.334	-	-
13	2.449	2.329	-	-	-	-

<sup>a</sup>Átomo de Al en el centro

muy inestable para todos los clusters estudiadas, a excepción de los clusters de elementos puros. Probablemente esta es una consecuencia 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.

También se han calculado las distancias interatómicas promedias para los átomos correspondientes a los primeros vecinos. En la tabla 2 tabulamos estas distancias interatómicas promedia para los clusters identificados como los mas 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 es siempre menor. La razón entre las distancias correspondientes a los lados y la distancias del centro a los vértices es aproximadamente 1.05.

#### 4. Conclusiones

Mediante la simulación con el método de dinámica molecular se han determinado las estructuras energéticamente mas 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 icosaedral.

Tambien se han determinado las distancias promedia entre los diversos pares de átomos vecinos.

En el caso de clusters de Ni - Al 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 mas estables a partir de mayor cantidad de posiciones iniciales y con otros números  $n+m$ .

#### 5. Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento al IPEN y al CSI de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por el soporte financiero parcial para realizar el presente trabajo.

#### 6. Bibliografía

- [1] C.B. Murray, C.R. Kagan. Synthesis and characterization of nanodisperse nanocrystals and close packed assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000; **30**, 546-610.
- [2] P. Jena, S.N. Khanna, B.K.Rao. Physics and Chemistry of Finite Systems: From clusters to crystals. Vol. I,II, Kluwer Academic, Dordrecht, 1992.
- [3] N. Combe, P.Jensen, A. Pimpinelli. Changing Shapes in the nanoworld. *Phys. Rev. Lett.* 2000; **85** N1.
- [4] Y.Qi, T. Cagin, W.L. Johnson, *et al.* J. Chem. Phys. **115**, 385 (2002).
- [5] L.Wang, Y. Zhang, X. Bian. *Phys. Lett. A.* 2003; **310**, 197.
- [6] B. Soule de Bas, D. Farkas. *Acta Materiala.* 2003; **51**:1437-1446.
- [7] M.Hou, P. Moskovkin. *Applied Surface Science.* 2004; **226**, N1:161.
- [8] H.Oymak, S. Erkoc. *Modelling Simul.Mater. Sci. Eng.* 2004; **12**:109-120.
- [9] Bogdanovich, A. Men. *Zhurnal Fis. Jim.* 1980; **54** N 11:2973-2978 .
- [10] J. Rojas, E. Manrique, I. Frants. *Internet Electron. J. Nanocs. Moletrón.* 2004; **2(2)**:291-301.
- [11] M.S. Daw and M.I.Baskes, *Phys. Rev.B.* 1984; **29(12)**.
- [12] A.F. Voter and S.P. Chen. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1987; **82**:175.
- [13] A.F. Voter. In: *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, edited by J.H. Westbrook and R.L. Fleischer, John Wiley and Sons, Ltd, 1995), **1**, p. 77.
- [14] H. Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, D. Farkas. *Phy. Rev.B.* 1999; **60**:22-25.
- [15] Y. Mishin, D. Farkas, *Phys. Rev. B.* 1999; **59(5)**:3393.
- [16] Ozcelik, Z. Guvenc. *Surface Sci.* 2003; **532**:312-316.
- [17] M. Karabacak, S. Ozcelik, Z. Guvenc. *Surface Sci.* 2003; **532**:535.
- [18] Philip C. Clapp. Center for Material Simulation, University of Connecticut
- [19] J. Li, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2003; **11**:173.