

# КВАНТОВОЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ SiC РАВНОВЕСНОЙ ФОРМЫ

Свечников А.Б.

НИЦ «Курчатовский институт», г.Москва

[asvech@mail.ru](mailto:asvech@mail.ru)

*В работе представлены результаты МД-расчетов наночастиц кубического карбида кремния (SiC) равновесной формы. Основной целью работы было повышение физической точности расчетов за счет использования квантово-химических методов в блоке определения сил взаимодействия. В ходе вычислительных экспериментов выполнялось программирование температурного режима. Проведенное моделирование выявило ряд закономерностей изменения морфологии наночастиц Вульфа.*

Понятие о равновесной форме кристаллов было введено в работах Гиббса, Кюри и Вульфа. Теоретически и экспериментально было показано, что форма равновесных кристаллов зависит от строения кристаллической решетки и сил межатомного взаимодействия. Грани кристалла равновесной формы являются зеркально гладкие грани с малыми индексами Миллера. Интересно, что с появлением наноматериалов значение этих классических работ по термодинамике только возросло. Дело в том, что проблемы стабильности и морфологии наночастиц имеют крайне важное практическое значение, например, в катализе и при создании сенсоров.

В литературе приведены алгоритмы построения наночастиц (нанокристаллов) равновесной формы, и за ними закрепилось название Wulff construction. Современная вычислительная техника заметно упростила эту задачу. Не составляет большого труда выполнить расчет положений атомов для очень крупных систем, а затем сделать трехмерное графическое изображение. Следующим шагом может стать задание сил межатомного взаимодействия и выполнение модельных расчетов различных физических и химических свойств системы.

Одним из самых мощных инструментов теоретического моделирования многочастичных систем является широко применяемый метод молекулярной динамики (МД). Классические уравнения движения отдельных частиц интегрируются численно с использованием очень малых временных приращений, вследствие чего траектории оказываются достаточно точными для определенных начальных значений координат, скоростей и взаимодействий. С точки зрения вычислительных затрат, число атомов в системе влияет на объем необходимой памяти, а характер взаимодействия соответственно на производительность.

Результаты большинства МД-расчетов носят качественный характер, поскольку выбор классических потенциалов межатомного взаимодействия резко снижает физическую точность расчетов. Положительным моментом при таком подходе является принципиальное снижение вычислительных затрат. В частности, можно провести экспресс-анализ поведения небольшой системы или напротив, увеличить размер системы до  $10^6$ - $10^9$  атомов.

В данной работе представлены результаты МД-расчетов наночастиц кубического карбида кремния (SiC) небольшого размера до 474 атомов. Основной целью работы было повышение физической точности расчетов за счет использования квантово-химических методов в блоке определения сил взаимодействия. Оценочные расчеты показали, что затраты производительности слишком велики для неэмпирических методов, и было принято решение в пользу самого современного и точного полуэмпирического метода самосогласованного поля PM7 [1]. Потребовалась оптимизация алгоритмов выбора плавающего значения временного интервала в блоке интегрирования и улучшение итерационных процедур достижения самосогласования. Вычисления проводятся на Linux HP Cluster Platform 4000.

На рис.1 показаны геометрии нескольких наночастиц SiC равновесной формы, рассчитанные с помощью Wulff construction.

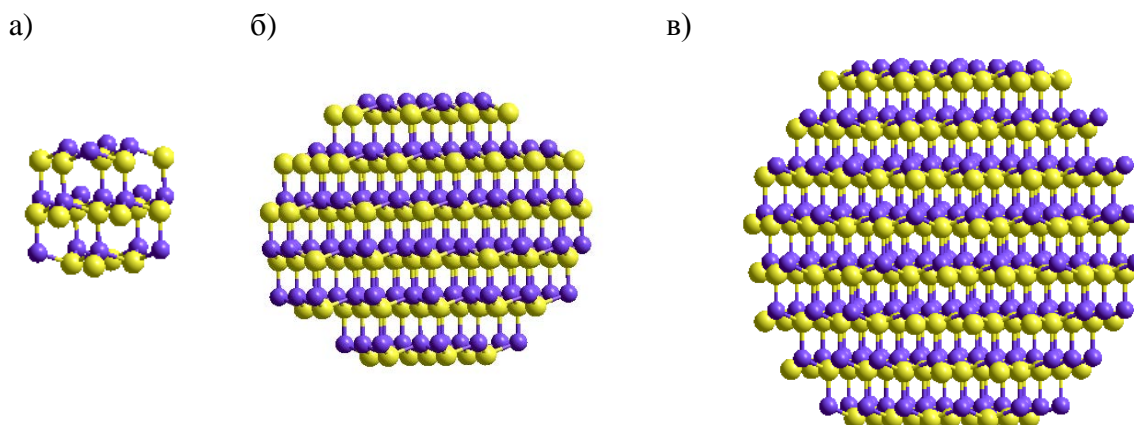


Рис.1 Наночастицы Вульфа SiC а) 32, б) 244, в) 474 атома.

В ходе вычислительных экспериментов выполнялось программирование температурного режима, как схематически показано на рис. 2а. В начальной фазе система находилась в разогретом состоянии, что позволило провести наблюдение процессов перестройки геометрии поверхности наночастиц. В определенный момент времени система переводилась в режим относительно медленного охлаждения, при котором предпочтительными становились наиболее энергетические и топологически устойчивые формы наночастиц. Последняя, холодная стадия моделирования позволяла стабилизировать положения атомов и собрать статистические данные для последующего анализа.

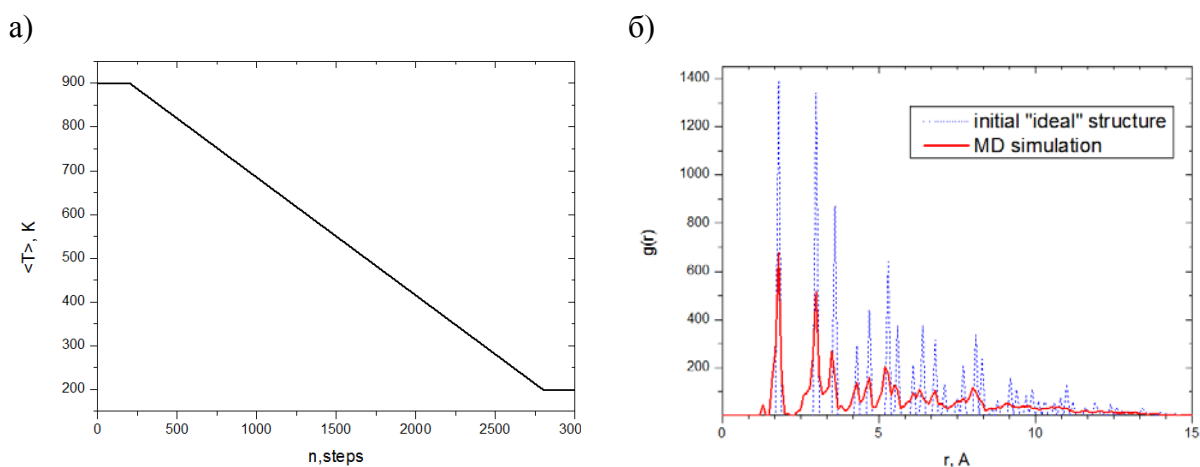


Рис.2 а) схема изменения температурного режима в процессе МД-расчета, б) радиальная функция распределения для 244 атомных наночастиц Вульфа.

Проведенное моделирование выявило ряд закономерностей изменения морфологии наночастиц Вульфа. Положения атомов углерода и кремния в приповерхностной области изменяются, это, по всей видимости, результат процессов релаксации. Одновременно наблюдаются перемещения атомов, формирующих внешнюю поверхность, это уже следствие процесса перестройки (реконструкции). В качестве иллюстрации рассмотрим радиальные функции распределения ( $g$ ), которые были рассчитаны для 244 атомной наночастицы, рис.2б. Пунктирная линия с резкими пиками отвечает наночастице Вульфа с идеальной кубической решеткой. Сплошная линия – усредненная по состояниям и времени функция  $g(r)$  из МД-расчета. Наблюдается характерное размывание пиков, отвечающих идеальной структуре.

Реконструкция поверхности сопровождается образованием ковалентных связей C-C и Si-Si, отсутствующих в идеальных кристаллических структурах.

В заключении хотелось бы дать характеристику использованной в работе методики расчета.

Температурное программирование обладает очевидными достоинствами. Методика очень легко реализуется на практике. Контроль состояния системы легко выполнять в режиме реального времени, поскольку средние кинетические энергии атомов находятся в корреляции с температурой системы. И самое главное, динамика поведения многоатомных систем может быть исследована под воздействием разнообразных внешних условий, и ограничений здесь просто не существует.

Расчет сил межатомного взаимодействия, безусловно, является центральной проблемой молекулярно-динамических расчетов. Несмотря на высокие вычислительные затраты, применение методов квантовой химии можно считать оправданным и очень перспективным.

### Литература

1. *Stewart J.J.P.* Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters// *J. Mol. Model.* 2013. V.19. P. 1-32.