

УДК 541.61/.614

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР¹

© 2012 О.Е. Глухова,² И.В. Кириллова,³ И.Н. Салий, А.С. Колесникова,⁴
Е.Л. Коссович,⁵ М.М. Слепченков,⁶ А.Н. Савин,⁷ Д.С. Шмыгин⁸

Представлен обзор современных теоретических методов исследования свойств наноструктур. Рассмотрены основные концепции методов *ab initio*, функционала плотности, полумпирических и эмпирических методов. Показаны границы применимости схем расчета в рамках описываемых методов.

Ключевые слова: молекулярная механика, приближение сильной связи, гамильтониан, крупнозернистая модель, функционал плотности, потенциал Леннарда-Джонса, молекулярная орбиталь.

1. Предварительные сведения

Низкоразмерные углеродные структуры, к которым относятся, в том числе, нанотрубки и однослойный графен, являются на сегодняшний день одними из основных наполнителей современных композиционных материалов. Для успешного

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009–2013 годы, номер соглашения 14.В37.21.1094, номер заявки в компьютеризированной системе №2012-1.2.1-12-000-2013-064.

²Глухова Ольга Евгеньевна (oeglukhova@yandex.ru), кафедра радиотехники и электродинамики Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Российская Федерация, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

³Кириллова Ирина Васильевна (nano-bio@sgu.ru), образовательно-научный институт наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Российская Федерация, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

⁴Салий Игорь Николаевич (sin@sgu.ru), Колесникова Анна Сергеевна (kolesnikova.88@mail.ru), кафедра радиотехники и электродинамики Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Российская Федерация, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

⁵Коссович Елена Леонидовна (elena.kossovich@gmail.com), образовательно-научный институт наноструктур и биосистем Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Российская Федерация, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

⁶Слепченков Михаил Михайлович (slepchenkovm@mail.ru), кафедра радиотехники и электродинамики Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Российская Федерация, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

⁷Савин Александр Николаевич (savinan@info.sgu.ru), кафедра дискретной математики и информационных технологий Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Российская Федерация, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

⁸Шмыгин Дмитрий Сергеевич (shmygin.dmitriy@gmail.com), кафедра радиотехники и электродинамики Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского, 410012, Российская Федерация, г. Саратов, ул. Астраханская, 83.

внедрения новых наноматериалов необходимо собрать максимально полную информацию об их структурных особенностях, основных свойствах и характеристиках. Применение компьютерного моделирования и численных методов расчета позволяет получить необходимые данные об атомной структуре и свойствах композитов, благодаря чему можно раскрыть новые области применения низкоразмерных углеродных структур.

Существует множество различных методов, позволяющих численно рассчитывать энергию многоатомных структур. Они разделяются на четыре класса: методы *ab initio*, методы функционала плотности, полуэмпирические и эмпирические методы. Методы *ab initio* — это методы квантовой химии, не включающие параметры, полученные опытным путем. Эти методы позволяют исследовать систему с помощью многоэлектронной волновой функции. При описании электронной подсистемы метод функционала плотности заменяет многоэлектронную волновую функцию электронной плотностью. Полуэмпирические методы, также относящиеся к методам квантовой химии, учитывают параметры, взятые из эксперимента. Эмпирические методы расчета полной энергии структуры основаны на уравнениях классической механики и включают большое количество экспериментальных параметров. К таким методам относится, например, метод молекулярной механики.

Особо следует отметить крупнозернистое моделирование атомистической структуры. Суть крупнозернистого моделирования заключается в упрощении атомистической модели макромолекул и квазимacroмолекул путем объединения групп атомов в эффективные виртуальные укрупненные атомы, взаимодействие между которыми может быть описано с помощью полуэмпирических и неэмпирических квантово-химических методов, а также метода атом-атомных потенциалов. В последнем случае для моделирования макромолекулы с позиции виртуальных укрупненных атомов применяются новые весовые коэффициенты в многочлене, определяющем полную энергию структуры. Коэффициенты подбираются специально для каждого типа "создаваемых" виртуальных атомов. Оно упрощает исследование динамики поведения крупных молекул, так как значительно ускоряет процесс определения наиболее энергетически выгодной конфигурации их атомного каркаса. Крупнозернистое молекулярное моделирование используется в изучении структуры, механических свойств отдельных бионанообъектов и их комплексов, а также в исследованиях процессов агрегации биологических наночастиц в мицеллы и бислои [1–4].

Целью данной работы является проведение подробного обзора современных расчетных методов исследования наноструктур. Обзор построен следующим образом. Во втором разделе представлен класс полуэмпирических методов расчета, описана их основная концепция. В третьем разделе речь пойдет о методе функционала плотности. Четвертый раздел содержит основные сведения о классе методов молекулярной механики, рассмотрен метод крупнозернистого моделирования применительно к последнему классу.

2. Полуэмпирические методы

Полуэмпирические методы заключаются в решении уравнения Шредингера для атомов и молекул с использованием определенных приближений и упрощений. На первом шаге проводится вычисление интегралов межэлектронного взаимодействия. При увеличении размеров молекулы эти интегралы увеличиваются. Следовательно, увеличивается время вычислений, в том числе на компьютерах.

В связи с этим все полуэмпирические методы характеризуются тем, что используют некоторые параметры, полученные в эксперименте (например, потенциал ионизации атомов, энергетическая щель, расстояние между атомами), либо подобранные таким образом, чтобы расчеты хорошо согласовались с экспериментальными данными. Эти параметры устраняют необходимость расчетов ряда величин и корректируют ошибочные результаты приближений. Также при расчете данными методами учитываются только валентные электроны, на основе которых строится электронный спектр и анализируются электронные свойства структур.

Полуэмпирические методы не могут абсолютно точно определять наиболее энергетически выгодные структуры и взаимодействия из-за различающихся параметризаций. Например, методы CNDO, INDO, MNDO являются наиболее точными методами, которые позволяют описывать органические молекулы [5].

Рассмотрим более подробно метод CNDO (complete neglect of differential overlap). Исторически сложилось, что он является методом, который позволит рассчитывать любые органические соединения, состоящие из атомов С (углерод), Н (водород), N (азот) и О (кислород).

Основные предположения метода заключаются в следующем.

1. При построении молекулярных орбиталей (МО) используются только атомные орбитали (АО) валентных оболочек, а при заполнении МО рассматриваются только валентные электроны.

2. Все трех- и четырехцентровые двухэлектронные интегралы, на расчет которых тратится основная доля машинного времени в эмпирических методах, равны нулю; среди одно- и двухцентровых интегралов ненулевыми являются только кулоновские интегралы $(\mu\mu|\nu\nu)$ и $(\mu\mu|\mu\mu)$. Диагональные элементы в матрице перекрывания $S_{\mu\nu}$ имеют величину, превосходящую таковую у недиагональных [5].

3. Непосредственно рассматриваются кулоновские интегралы $\gamma_{MN} = (\mu\mu|\nu\nu)$.

В методе CNDO существует достаточно много приближений для расчета одноэлектронных интегралов [5]. Преимущество метода CNDO перед другими полуэмпирическими методами заключается в более высокой скорости расчета.

Метод INDO (intermediate neglect of differential overlap) появился как попытка преодолеть один из существенных недостатков метода CNDO — неудовлетворительный расчет всех характеристик молекул, связанных с наличием у них ненулевого спинового момента (т. е. неспаренных электронов), наиболее характерного для возбужденных состояний переходных комплексов, которые возникают в химических реакциях. Метод CNDO предсказывает одинаковую энергию для всех термов, что неверно. Разность в энергиях термов определяется обменными одноцентровыми двухэлектронными интегралами. В методе INDO все одноцентровые двухэлектронные интегралы $(\mu\nu|\mu\nu)$ учитываются [5].

MINDO (modified intermediate neglect of differential overlap) учитывает интегралы межэлектронного отталкивания, включающие одноцентровые перекрывания. Метод MINDO представляет собой модификацию метода INDO. Кулоновские интегралы не вычисляются непосредственно, а оцениваются по формуле Оно-Клопмана [5]. Одноэлектронные резонансные интегралы рассчитываются по формуле

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}(I_{\mu} + I_{\nu})\beta_{MN}, \quad (2.1)$$

где S — матрица перекрывания, I — потенциал ионизации атома, β_{MN} — параметр.

Энергия отталкивания атомов оценивается по формуле

$$E_{rep} = \sum_{i<j} Z'_i Z'_j [\gamma_{ij} + (\frac{1}{R_{ij}})e^{-\alpha_{ij} R_{ij}}], \quad (2.2)$$

а не по закону Кулона для точечных зарядов, как в CNDO и INDO [5]. Параметр R_{ij} — межатомное расстояние, γ_{ij} — кулоновский интеграл, соответствующий отталкиванию двух электронов, Z' — заряд электрона.

В методе MNDO (modified neglect of diatomic overlap, МПДП) учитывается приближение двухатомного дифференциального перекрывания (НДДП). Согласно этому приближению не перекрываются только орбитали разных атомов. Для любой пары АО одного и того же атома перекрывание орбиталей учитывается. В результате рассчитываются все одноцентровые интегралы $(\mu\nu|\rho\sigma)$, а не только кулоновские $(\mu\mu|\nu\nu)$ и обменные $(\mu\nu|\mu\nu)$, как в методах INDO и MINDO [5]. Метод MNDO претерпел еще одно существенное изменение по сравнению с методом MINDO. При расчете одноэлектронных резонансных интегралов исключена параметризация по параметру β_{MN} , и интеграл рассчитывается по формуле

$$H_{\mu\nu} = S_{\mu\nu}(I_{\mu} + I_{\nu})f(R_{MN}). \quad (2.3)$$

К полуэмпирическим методам также относится метод сильной связи [6]. Этот метод позволяет рассчитывать углеродные структуры (нанотрубки, фуллерены, графен и т. д.). В процессе модификации данного метода появилась возможность допировать углеродные наноструктуры атомами другого типа, например, кремнием [7], гелием [8], алюминием [9], никелем [10], азотом [11].

Метод сильной связи основывается на решении уравнения Шредингера и на построении гамильтониана в базисе s и p — орбиталей внешних электронных слоев атомов углерода. Используется схема Харрисона в модификации Гудвина [12]

Полная энергия системы находится как (см. [6])

$$E_{tot} = E_{bond} + E_{rep}, \quad (2.4)$$

где E_{bond} — энергия занятых электронных состояний с учетом спина, E_{rep} — энергия отталкивания, которая является результатом электронного взаимодействия между атомами углерода.

Энергия занятых электронных состояний определяется по формуле

$$E_{bond} = 2 \sum_{n=0} \epsilon_n. \quad (2.5)$$

Это выражение является суммой энергий молекулярных орбиталей, полученных в результате диагонализации гамильтониана, n — число занятых орбиталей, и ϵ_n — энергия орбитали одиночной частицы.

Недиагональные матричные элементы гамильтониана рассчитываются следующим образом:

$$V_{ij\alpha}(r) = V_0^{ij\alpha} \left(\frac{p_3}{r}\right)^{p_1} \exp\left(p_1 \left[-\left(\frac{r}{p_2}\right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{p_4}\right]\right), \quad (2.6)$$

где r — расстояние между атомами, i, j — орбитальные моменты волновых функций; p_n — индекс, указывающий тип связи (σ или π). Параметры p_n ($n = 1, 2, 3, 4, 5$), равновесные интегралы перекрытия $V_{0sss}, V_{0sps}, V_{0pps}, V_{0ppp}$ и атомные термы ϵ_s, ϵ_p вычислены в [6].

Феноменологическая энергия, учитывающая межэлектронное и межядерное взаимодействия, представляется в виде суммы парных потенциалов:

$$E_{rep} = \sum_{i<j} V_{rep}(|r_i - r_j|), \quad (2.7)$$

где i, j — номера взаимодействующих атомов, r_i, r_j — декартовы координаты. V_{rep} определяется выражением

$$V_{rep}(r) = p_5 \left(\frac{p_3}{r}\right)^{p_6} \exp(p_6 \left[-\left(\frac{r}{p_2}\right)^{p_4} + \left(\frac{p_3}{p_2}\right)^{p_4}\right]). \quad (2.8)$$

Способ формирования гамильтониана (построение в реальном пространстве, в базисе s- и p-орбиталей внешних электронных слоев атомов углерода) позволяет рассчитывать метрические характеристики каркаса и электронные уровни для различных локальных изменений в структуре молекулы.

3. Метод функционала плотности

Одночастичное уравнение Шредингера описывает движение электрона в эффективном потенциальном поле, создаваемом ядрами и электронами этой системы. Взаимодействие между электронами носит кулоновский характер, при этом неучтенными остаются как обменное взаимодействие, так и корреляции в их движениях. Существует большое количество методов решения многочастичного уравнения Шредингера, основанных на разложении волновой функции с использованием определителя Слэтера. Но при этом возникает проблема: как при достаточном большом количестве электронов и за разумное время рассчитать достаточно точно физические свойства системы [13]?

Томасом и Ферми предложен подход, в основе которого лежит предположение о том, что кинетическая энергия взаимодействующих электронов, движущихся во внешнем поле, описывается локальным приближением в формализме теории свободных электронов. Энергию атома можно представить как сумму кинетической и потенциальной энергий взаимодействующих с ядром и друг с другом электронов. Эти энергии представляются виде функционала плотности. Дирак уточнил функционал энергии в модели Томаса — Ферми, добавив к нему слагаемое, описывающее обменное взаимодействие. Это слагаемое было добавочным членом в уравнение Шредингера.

Несмотря на то что теория функционала плотности основана на модели Томаса — Ферми, надежное теоретическое определение было сформулировано в теореме Хоэнберга — Кона. Теоремы Кона и Хоэнберга устанавливают точное соответствие между электронной плотностью, внешним потенциалом и волновой функцией.

Теорема I. Для любой системы взаимодействующих электронов, находящихся во внешнем потенциале $v_{ext}(r)$, потенциал $v_{ext}(r)$ определяется однозначно (с точностью до несущественной константы) электронной плотностью основного состояния $n(r)$ [13].

Теорема II. Существует универсальный функционал $E[n]$ электронной плотности, справедливый для любого внешнего потенциала $v_{ext}(r)$. Для некоторого вполне определенного внешнего потенциала $v_{ext}(r)$ экстремум $E[n]$ достигается для электронной плотности основного состояния $n(r)$ [13].

В связи с тем, что функционал Кона — Хоэнберга существует только для невзаимодействующих частиц, Коном и Шэмом предложена идея вычисления функционала плотности. Она состоит в том, чтобы заменить истинный функционал на вспомогательный функционал системы свободных частиц. Это послужило основой для успешных расчетов электронной структуры конденсированных систем [13].

Итак, несмотря на тот факт, что теория функционала плотности доказана лишь для основного состояния (для обменно-корреляционного потенциала в настоящее время существуют только грубые приближения), ее значение при проведении квантово-механических расчетов огромно, поскольку теория функционала плотности сводит многоэлектронную задачу к одночастичной с эффективным локальным потенциалом. С другой стороны, при использовании данной теории все вклады в полную энергию системы вычисляются абсолютно точно, без использования приближений, как в методе Томаса — Ферми. Исключение составляют лишь вклады обменной и корреляционной энергий, которые имеют относительно малые значения.

4. Метод молекулярной механики

Метод молекулярной механики (метод атом-атомных потенциальных функций) позволяет находить геометрические характеристики и энергии многоатомных систем. Движение каждого атома описывается классическим уравнением Ньютона. В рамках метода молекулярной механики полная энергия исследуемой структуры представляет собой сумму энергетических термов: энергия химического взаимодействия, энергия валентных углов, энергия торсионного взаимодействия, энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия, энергия электростатического взаимодействия. В основе метода молекулярной механики лежит следующая математическая модель: атомы представляются в виде шаров, связанных между собой пружинами или стержнями. Энергии длин связей и валентных углов описываются законом Гука. В связи с этим можно определять деформационные, прочностные свойства и сопротивления разрушению наноструктурных и наномасштабных объектов.

Метод молекулярной механики относится к расчетному эмпирическому методу в связи с тем, что энергетические термы, являющиеся составляющими полной энергии, находятся с помощью весовых коэффициентов. Эти весовые коэффициенты берутся из эксперимента или подбираются на основе экспериментальных данных. Энергия может рассчитываться как функция длины химической связи между атомами, угла поворота вокруг связи относительно положения равновесия и т. д. Эмпирический метод позволяет рассчитывать молекулы, состоящие из числа атомов более 1000, но не обладает достаточной точностью расчета атомной структуры. Данный метод позволяет исследовать эволюцию системы во времени, а следовательно, и с заданной скоростью, процессы разрушения или пластичности, но с его помощью нельзя построить электронный спектр, на основе которого анализируются электронные свойства структуры.

К вышеописанным методам относятся метод Терсоффа [14], метод Бреннера [15] и AIREBO (adaptive intermolecular reactive empirical bond order) [16] и оригинальный метод, описанный в работе [17]. Среди многих эмпирических потенциалов, которые представляются для тетраэдрических полупроводников, трехчастичный потенциал Терсоффа оказался наиболее удачным при исследовании многих свойств полупроводниковых соединений [18]. Метод Бреннера или REBO (reactive empirical bond order) использует потенциал Терсоффа для более точного описания углеводородных связей в структурах. Далее метод REBO был усовершенствован добавлением ван-дер-ваальсового взаимодействия и торсионного угла. Этот метод также был адаптирован для расчета углеводородных связей в структурах.

В работе [14] представлен метод Терсоффа, который описывается межатомной потенциальной энергией взаимодействия двух соседних атомов i и j :

$$V_{ij} = f_c(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})], \quad (4.1)$$

где отталкивающие и притягивающие члены

$$f_R(r) = A \exp(-r\lambda), f_A(r) = -B \exp(-r\mu), \quad (4.2)$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, r < R, \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos\left[\frac{\pi(r-R)}{2(S-R)}\right], R < r < S, \\ 0, r > S. \end{cases} \quad (4.3)$$

b_{ij} — многокомпонентный параметр связи, описывающий локальное атомное упорядочение, связанное с присутствием других соединенных (к-х) атомов, влияющих на энергию формирования связи.

В работе [15] представлен эмпирический метод, который базируется на потенциале Бреннера для описания химически связанных атомов. Рассмотрим более подробно потенциал Бреннера. Он представляет энергию химически взаимодействующих атомов в виде:

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{at}} \left(\sum_{j \neq i} (V_R(r_{ij}) - B_{ij}V_A(r_{ij})) \right), \quad (4.4)$$

где $V_R(r_{ij})$ и $V_A(r_{ij})$ представляют парные потенциалы отталкивания и притяжения между атомами первой группы по отношению к i -му, определяемые химическими типами атомов и расстоянием между ними R_{ij} ; i, j — номера атомов, N_{at} — количество атомов; индекс j пробегает все номера атомов первой группы в окружении i -го атома. Многочастичный терм B_{ij} корректирует энергию взаимодействия данной пары атомов $i - j$, учитывая специфику взаимодействия σ - и π -электронных облаков.

$$V_R(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij})D_{ij}^{(e)} / (S_{ij} - 1) e^{-\sqrt{2S_{ij}\beta_{ij}}(r - R_{ij}^{(e)})}, \quad (4.5)$$

$$V_A(r_{ij}) = f_{ij}(r_{ij})D_{ij}^{(e)} S_{ij} / (S_{ij} - 1) e^{-\sqrt{2S_{ij}\beta_{ij}}(r - R_{ij}^{(e)})}, \quad (4.6)$$

$$f_{ij}(r) = \begin{cases} 1, r < R_{ij}^{(1)}, \\ \frac{1 + \cos\left[\frac{\pi(r - R_{ij}^{(1)})}{(R_{ij}^{(2)} - R_{ij}^{(1)})}\right]}{2}, R_{ij}^{(1)} < r < R_{ij}^{(2)}, \\ 0, r > R_{ij}^{(2)}. \end{cases} \quad (4.7)$$

В методе AIREBO [16] в выражении для полной энергии системы дополнительно к потенциалу Бреннера вводятся два дополнительных термина. Первый описывает энергию торсионного взаимодействия на связи $i - j$ (i, j — номера атомов), которая определяется величиной угла между двумя гранями, общим ребром которых является связь $i - j$. Таким образом, этот терм рассчитывается с учетом атомов первой и второй групп по отношению к i -му. Энергия торсионного взаимодействия играет большую роль при расчете атомной структуры и механических свойств деформаций неплоских систем, какими становятся, в частности, графеновые нанопластины при деформациях изгиба.

Выражение для энергии E_{tors} можно записать в виде:

$$E^{tors} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{at}} \left(\sum_{j=i} \left(\sum_{k=i,j} \left(\sum_{l=i,j,k} w_{ij}(r_{ij}) w_{jk}(r_{jk}) w_{kl}(r_{kl}) V_{tors}(\omega_{ijkl}) \right) \right) \right), \quad (4.8)$$

где торсионный потенциал $V_{tors}(\omega_{ijkl})$ обычно представляется как функция линейного двугранного угла ω_{ijkl} , построенного на базе атомов i, j, k, l с ребром на связи $i-j$ (k и l — атомы первой группы по отношению к атомам с номерами i и j соответственно), а w — весовая функция.

Торсионный потенциал находится следующим образом:

$$V_{tors}(\omega) = t \left[\frac{256}{405} \cos^{10}\left(\frac{\omega}{2}\right) - \frac{1}{10} \right]. \quad (4.9)$$

Здесь t — высота вращательного барьера, которая задается индивидуально для данного типа структуры (для связи типа "углерод-углерод" $t = 0,3079$ эВ [16]).

$$w_{ij} = S'(t_c(r_{ij})), \quad (4.10)$$

$$t_c(r_{ij}) = \frac{r_{ij} - r_{ij}^{min}}{r_{ij}^{max} - r_{ij}^{min}}. \quad (4.11)$$

Второй терм $E_{nobondatom}$ описывает взаимодействие несвязанных атомов:

$$E_{vdW} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{Nat} \sum_{j \neq i} (S(t_r(r_{ij}))S(t_b(b_{ij}^*))C_{ij}V_{vdW}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))]C_{ij}V_{vdW}(r_{ij})), \quad (4.12)$$

$$S(t) = Q(-t) + Q(t)Q(1-t)[1 - t^2(3-2t)], \quad (4.13)$$

где $Q(t)$ — функция Хевисайда, b^* — коэффициент, который представлен в [16] и будет зависеть от типа взаимодействующих атомов.

Как известно, этот вид межатомного взаимодействия может быть представлен с помощью потенциала $V_{vdW}(r_{ij})$ Леннарда-Джонса, Бэкингема, Морзе и пр. Основной проблемой применения подобных потенциалов является возникновение отталкивательного энергетического барьера с крутым профилем на близком расстоянии. Для предотвращения резкого отталкивания несвязанных атомов используется четкое ограничение области атомов, взаимодействующих с данным i -м атомом, с целью исключения взаимодействия расположенных близко друг от друга атомов [19]. В данной работе был применен второй подход, который не требует подбора масштабирующей функции, а ван-дер-ваальсово взаимодействие описывается обычным потенциалом без ограничения по расстоянию. Были рассмотрены два наиболее часто используемых потенциала Леннарда-Джонса и Морзе для расчета энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия i -го атома с атомами третьей группы.

Потенциал Леннарда-Джонса [16]:

$$V_{LD}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (4.14)$$

где r_{ij}^0 — равновесное межатомное расстояние, ϵ_{ij} — характерная энергия для рассматриваемого типа взаимодействующих атомов i, j (для углеродных структур $r_{ij}^0 = 0,340$ нм, $\epsilon_{ij} = 0,00284$ эВ).

Потенциал Морзе [20]:

$$V_{Morse}(r_{ij}) = D_e \left((1 - \exp(-\beta(r_{ij} - r_e)))^2 - 1 \right) + E_r \exp(-\beta' r_{ij}), \quad (4.15)$$

где D_e — равновесная энергия связи для данного типа взаимодействующих атомов, E_r — равновесное расстояние между атомами, r_e — энергия, представляющая межъядерное отталкивание, β и β' — величины, обратные характерным межатомным расстояниям для взаимодействующих атомов.

Чем меньше количество весовых коэффициентов, тем точнее их можно подобрать, чтобы расчеты сходились с экспериментальными данными. С увеличением количества термов ошибка в подборе весовых коэффициентов, чтобы наблюдалось совпадение с экспериментальными данными, возрастает и, как следствие, снижает точность рассчитываемых параметров наноструктуры.

В авторском методе, описанном в работе [17], полная энергия наноструктур может быть представлена в виде многочлена, первые две составляющие которого имеют по одному весовому коэффициенту (k_r и k_Q соответственно), а третья имеет два весовых коэффициента (k_a и k_b):

$$W_{tot} = \sum k_r(r - r_o)^2 + \sum k_Q(Q - Q_o)^2 + \sum \frac{k_a}{r^{12}} - \frac{k_b}{r^6}. \quad (4.16)$$

Здесь первое слагаемое учитывает изменение длин связей в наноструктуре относительно длины связи в графите ($r_o = 1,42 \text{ \AA}$), второе — изменение углов между связями относительно угла между связями в графите ($Q_o = 120$), а третье — взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал Леннарда-Джонса); k_r, k_Q, k_a, k_b — весовые коэффициенты. Такой способ задания полной энергии углеродных тубулярных наноструктур был выбран как один из наиболее оптимальных. Весовые коэффициенты были найдены как решения минимаксной задачи с ограничениями в следующей постановке [17]:

$$\min \max S(A), \quad (4.17)$$

где

$$S(A) = \sum |r_i - r_i|. \quad (4.18)$$

Здесь $\{r_i\}$ — множество С-С длин связей, $\{r_i\}$ — множество известных (расчетных или экспериментальных) значений, $A = (k_r, k_Q, k_a, k_b)$ — вектор варьируемых параметров.

Множество $\{r_i\}$ находилось минимизацией полной энергии (4.24) структуры по координатам всех атомов. Нахождение глобального минимума для каждого набора (k_r, k_Q, k_a, k_b) осуществлялось при помощи построения графика целевой функции и определения его экстремумов.

В результате решения минимаксной задачи (4.17) получены следующие значения весовых коэффициентов для углеродных соединений:

$$k_r = 3,25 \cdot 10^2, \quad k_Q = 4,4 \cdot 10^{-19}, \quad k_a = 4,0 \cdot 10^{-139}, \quad k_b = 1,5 \cdot 10^{-80}, \quad (4.19)$$

где размерности для: k_r в Дж/м², k_Q в Дж/рад², k_a в Дж/м¹², а k_b в Дж/м⁶.

4.1. Крупнозернистое моделирование

Крупнозернистое моделирование часто используется в молекулярной механике. Наиболее эффективная для описания макромолекул белков и фосфолипидов крупнозернистая модель была представлена в работе [21]. В рамках молекулярно-механического алгоритма энергия каждого атома вычисляется по формуле

$$U = U_{bond} + U_{angle} + U_{vdW} + U_{change}, \quad (4.20)$$

где первые два слагаемые представляют собой энергию химических связей и энергию валентных углов, их сумма представляет собой энергию связанных взаимодействий. Третье и четвертое слагаемые определяют энергию несвязанных взаимодействий (в данном случае энергию взаимодействия Ван-дер-Ваальса, а также энергию взаимодействия заряженных частиц).

Потенциал энергии связей представляет собой сумму по всем химическим связям атома:

$$U_{bond} = \sum \frac{1}{2} K_r (r - r_{eq})^2, \quad (4.21)$$

где $k_r = 12,5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}/\text{Å}^2$ — это силовая постоянная, а $r_{eq} = 4,7 \text{ Å}$ — равновесная длина связи между частицами. Данные величины одинаковы для всех типов крупнозернистых атомов. Аналогичный вид имеет потенциал для валентных углов:

$$U_{angle} = \sum \frac{1}{2} K_{angle} (\cos(Q) - \cos(Q_{eq}))^2 \quad (4.22)$$

с силовой константой $K_{angle} = 25 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}/\text{рад}^2$ и равновесным валентным углом $Q_{eq} = 120 \text{ deg}$.

Несвязанное взаимодействие описывается следующими двумя потенциалами. Взаимодействие Ван-дер-Ваальса — потенциалом Леннарда-Джонса [16].

Последнее слагаемое в (4.20) — это потенциал взаимодействия между заряженными частицами. Оно представлено в виде следующей суммы:

$$U_{charge} = \sum \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}. \quad (4.23)$$

Здесь заряды $q_i, q_j = \pm 0,7|e|$, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость среды, в нашем случае взятая $\epsilon_r = 1$.

Выводы

Проведение компьютерных (виртуальных) экспериментов в исследовании особенностей атомной структуры нанообъектов, как известно, является достойной заменой дорогостоящим натурным исследованиям. При возможности их осуществления в условиях обычных лабораторий, оснащенных только вычислительной техникой, они позволяют не только находить энергетически оптимальные структуры (зачастую предсказывая их существование задолго до экспериментального обнаружения), но и исследовать закономерности их взаимодействия друг с другом, что приводит сначала к теоретическому, а затем и к практическому обнаружению новых материалов, например нанокомпозитов.

В данной работе приведен подробный обзор известных на данный момент методов теоретического исследования наноструктур. Существуют как универсальные методы, описывающие взаимодействие атомов в молекулах на квантовом уровне, так и более узкие, направленные, например, на описание поведения и взаимодействия биомолекул. Специализация последних обусловлена сложностью структуры биомолекул, а также их размером.

Следует отметить, что с развитием вычислительной техники все вышеуказанные методы совершенствуются, углубляются, становятся более точными, учитывают все больше механизмов взаимодействия в атомно-молекулярной решетке наноструктур. Также разрабатываются новые концепции, например крупнозернистое моделирование.

Литература

- [1] Computer simulations of surfactant self-assembly / B. Smith [et al.] // *Langmuir*. 1993. V. 9. P. 9–11.
- [2] Palmer B.J., Liu J. Simulation of micelle self-assembly in surfactant solutions // *Langmuir*. 1996. V. 12. P. 746–753.
- [3] Goetz R., Lipowsky R. Computer simulations of bilayer membranes: Self-assembly and interfacial tension // *Journal of Chemical Physics*. 1998. V. 108. № 17. P. 7397–7409.
- [4] Den Otter W.K., Briels W.J. The bending rigidity of an amphiphilic bilayer from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics // *Journal of Chemical Physics*. 2003. V. 118. P. 4712–4720.
- [5] Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: учебное пособие. Самара: Универс-груп, 2005. 32 с.
- [6] Глухова О.Е., Жбанов А.И. Равновесное состояние нанокластеров C60, C70, C72 и локальные дефекты молекулярного остова // *Физика твердого тела*. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 189–196.
- [7] Transferable tight-binding models for silicon / I. Kwon [et al.] // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49. № 11. P. 7242–7250.
- [8] Tight-binding potential for atomistic simulations of carbon interacting with transition metals: Application to the Ni-C system / H. Amara [et al.] // *Phys. Rev. B* 2009. V. 79. № 1. P. 014109(17).
- [9] Granot R., Baer R. A tight-binding potential for helium in carbon systems // *J. Chem. Phys.* 2008. V. 129. № 21. P. 214102(5).
- [10] Jasper A.W., Schultz N.E., Truhlar D.G. Transferability of orthogonal and nonorthogonal tight-binding models for aluminum clusters and nanoparticles // *J. Chem. Theory Comput.* 2007. V. 3. P. 210–218.
- [11] Глухова О.Е., Терентьев О.А. Теоретическое исследование электронных и механических свойств C-N однослойных нанотрубок // *Физика волновых процессов и радиотехнические системы*. 2007. Т. 10. № 4. С. 4–7
- [12] Goodwin L. A new tight binding parametrization for carbon // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1991. V. 3. P. 3869–3878.
- [13] Сатанин А.М. Введение в теорию функционала плотности: учебно-методическое пособие. Нижний Новгород: НГУ, 2009. 64 с.
- [14] Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems // *Phys. Rev. B*. 1989. V. 39. № 8. P. 5566–5568.
- [15] Brenner D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 42. № 15. P. 9458–9471.
- [16] Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. № 14. P. 6472–6486.
- [17] Глухова О.Е. Изучение механических свойств углеродных нанотрубок стручкового типа на молекулярно-механической модели // *Физика волновых процессов и РС*. 2009. Т. 12. № 1. С. 69–75.
- [18] Structural and dynamical properties of zincblende GaN / F. Benkabou [et al.] // *Phys. Stat. Sol.* 1998. V. 209. P. 223–233.
- [19] Yeak S.H., Ng T.Y., Liew K.M. Multiscale modeling of carbon nanotubes under axial tension and compression // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 72. № 16. P. 165401(9).

- [20] Wang Y., Tomanek D., Bertsh G.F. Stiffness of a solid composed of C60 clusters // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44. № 12. P. 6562–5665.
- [21] Marrink S.J., de Vries A.H., Mark A.E. Coarse Grained Model for Semiquantitative Lipid Simulations // *Journal of Physical Chemistry. B*. 2004. V. 108. P. 750–760.

Поступила в редакцию 18/IX/2012;
в окончательном варианте — 18/IX/2012.

THEORETICAL METHODS OF NANOSTRUCTURES INVESTIGATION

© 2012 O.E. Glukhova,⁹ I.V. Kirillova¹⁰ I.N. Saliy, A.S. Kolesnikova,¹¹
E.L. Kossovich,¹² M.M. Slepchenkov,¹³ A.N. Savin,¹⁴ D.S. Shmygin¹⁵

In this work, a review is presented concerning the most modern theoretical methods aimed at investigation of various nanostructures properties. The basic concepts of ab initio methods, density functional, semi-empirical and empirical methods are considered. The applicability boundaries of calculation schemes utilized in the aforementioned methods are denoted.

Key words: molecular mechanics, tight binding approximation, Hamiltonian, coarse-grained model, density functional, Lennard-Jones potential, molecular orbital.

Paper received 18/IX/2012.

Paper accepted 18/IX/2012.

⁹Glukhova Olga Evgenievna (oeglukhova@yandex.ru), the Dept. of Radio Engineering and Electrodynamics, Saratov State University, Saratov, 410012, Russian Federation.

¹⁰Kirillova Irina Vasilievna (nano-bio@sgu.ru), Educational-Research Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University, Saratov, 410012, Russian Federation.

¹¹Saliy Igor Nikolaevich (sin@sgu.ru), Kolesnikova Anna Sergeevna (kolesnikova.88@mail.ru), the Dept. of Radio Engineering and Electrodynamics, Saratov State University, Saratov, 410012, Russian Federation.

¹²Kossovich Elena Leonidovna (elena.kossovich@googlemail.com), Educational-Research Institute of Nanostructures and Biosystems, Saratov State University, Saratov, 410012, Russian Federation.

¹³Slepchenkov Mikhail Mikhailovich (slepchenkovm@mail.ru), the Dept. of Radio Engineering and Electrodynamics, Saratov State University, Saratov, 410012, Russian Federation.

¹⁴Savin Alexander Nikolaevich (savinan@info.sgu.ru), the Dept. of Discrete Mathematics and Information Technology, Saratov State University, Saratov, 410012, Russian Federation.

¹⁵Shmygin Dmitriy Sergeevich (shmygin.dmitriy@gmail.com), the Dept. of Radio Engineering and Electrodynamics, Saratov State University, Saratov, 410012, Russian Federation.