ФИЗИКА

УДК 530.1.509

А. М. ИЛЬИН, Ш. Ш. САРСЕМБИНОВ, Н. Е. КОРОБОВА

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Рассматриваются некоторые аспекты молекулярной динамики и ее применение в моделировании наноматериалов.

1. Молекулярная динамика – метод компьютерного моделирования. С середины 1960-х гг. методы компьютерного моделирования постоянно подтверждали свою высокую эффективность при решении различных задач физики, в частности в материаловедении, радиационной физике, физике плазмы. Несмотря на достигнутый достаточно высокий уровень теоретического исследования полиатомных систем и существование приборов, позволяющих получить экспериментальную информацию о строении веществ с высоким разрешением, во многих случаях только компьютерное моделирование на атомном уровне дает возможность действительно детально изучить их специфические свойства. Разумеется, создаваемая модель исследуемой системы должна основываться на объективных исходных данных, которые можно получить либо из эксперимента, либо из теоретических расчетов. Созданную на такой основе компьютерную модель физической системы можно использовать как для решения теоретических задач, выходящих за рамки прежних моделей, так и для определения перспективных направлений дальнейших экспериментальных исследований. В случае же длительных и сложных экспериментальных исследований очень часто компьютерное моделирование используется для предсказания потенциально возможного исхода эксперимента. В общем, компьютерное моделирование стало неотъемлемой составляющей физической науки, которая, с одной стороны, помогает теоретикам и экспериментаторам выйти за рамки ограничений прежних методов, а с другой – сама является новой перспективной областью физики.

Методы компьютерного моделирования (здесь и далее имеется в виду моделирование поведения и свойств многоатомных систем) могут быть разделены на два основных класса – стохастический и детерминированный. Стохастический класс практически полностью покрывается методом Монте-Карло, а детерминированный класс – методом молекулярной динамики.

Метод молекулярной динамики основан на интегрировании классических уравнений движения в целях перемещения частиц в новые положения и получения скоростей частиц в данных положениях.

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = -\frac{1}{m_i}\sum_j \frac{\partial U(|r_i - r_j|)}{\partial \mathbf{r}_i}. \qquad (1)$$

В (1) $U(r_{ij})$ – энергия взаимодействия атома i с остальными атомами системы. В этом плане метод молекулярной динамики имеет преимущества по сравнению с методом Монте-Карло, так как он не только определяет конфигурацию системы, но и дает дополнительную информацию о ее динамике. Оба метода дополняют друг друга, а также позволяют получить одинаковые средние значения статистических величин при условиях, если рассматриваемая система является эргодической, и в обоих методах используется один и тот же статистический ансамбль.

При компьютерном моделировании неизбежны два этапа. Первый – конструирование модели, содержащей в себе основные физические особенности системы. Второй – расчет представляющих интерес физических характеристик с помощью аналитических и численных методов. Точность вычисления может быть достаточно высокой благодаря современным компьютерам. Более сложным является вопрос о применимости результатов, поскольку сама модель имеет ограничения. Моделирование может привести к значительному продвижению в понимании явления, но важно еще и определить, какие из результатов представляют собой отражение особенностей модели, а какие общие и присущие реальной моделируемой физической системе. Во всяком случае, они должны находиться в хоро-

шем соответствии с экспериментальными данными (например, с упругими постоянными, колебательными спектрами, функциями распределения или фазовыми диаграммами), а также должны удовлетворять определенным условиям (например, они должны подчиняться фундаментальным законам, таким, как закон сохранения энергии).

Имея в виду метод молекулярной динамики, процесс компьютерного моделирования можно рассматривать состоящим из трех основных частей:

А) Необходимы законы, описывающие взаимодействие между составляющими компонентами системы (атомами, молекулами, поверхностями и т.д.). В зависимости от конкретной задачи взаимодействия могут рассматриваться как парные, многочастичные, центральные, нецентральные и т.д. Упрощающие предположения, как правило, позволяют значительно сократить объем работы, требуемой для создания компьютерной программы, затраты времени и средств на вычисления.

Б) Необходим вычислительный алгоритм, который определяет изменение положения и скорости частицы от момента времени t к последующему моменту t+Дt. Он по схеме конечной разности дискретно продляет траекторию частицы во времени. Временной шаг Дt должен быть тщательно подобран в каждом конкретном случае, чтобы гарантировать достаточную точность расчетов при меньших затратах компьютерного времени. Критерием часто служит энергетическая стабильность модельной системы.

Для перевода системы, включающей в себя большое число частиц, в последующее состояние компьютеру приходится перебирать все частицы и решать уравнения движения для каждой из них. Существует уже достаточно много различных способов решения этой проблемы. В основе получения решения обычно лежит использование методов конечных разностей. Различные схемы алгоритмов молекулярной динамики предназначены для оптимального перехода от состояния системы 1 к состоя-нию 2 в моменты времени t и t+Дt соответственно. Понятно, что из-за перехода от описания системы в терминах непрерывных величин с операторами дифференцирования к описанию в терминах дискретных величин с операторами конечных разностей возникнет погрешность. Порядок ее зависит от конкретной схемы аппроксимации. Выбор оптимального алгоритма позволяет сократить требуемое компьютерное время при получении достаточной точности расчета.

Увеличение мощности компьютеров и применение их в параллельном включении позволяют использовать молекулярную динамику для расчетов систем, содержащих большое число атомов (10^6 и более), например, в задачах радиационной физики и материаловедения.

На рис. 1 показан трехмерный нанокристалл никеля, содержащий примесные атомы серы и гелия в приповерхностной области. Эта модель позволяет исследовать особенности поведения газовых примесей в приповерхностной области металла с сегрегацией серы. Однако такая сложная по составу

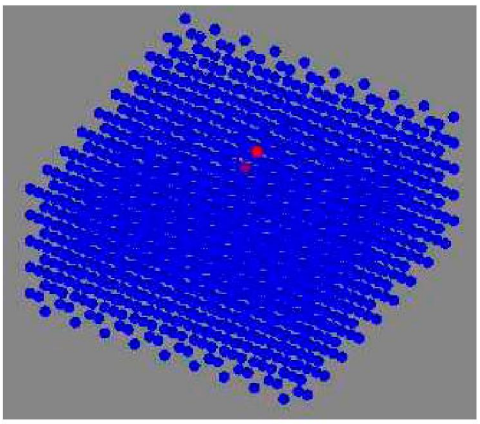

Рис. 1. Модельный нанокристалл Ni с примесными атомами S (более темный) и He, расположенными вблизи поверхности

система требует для расчета использования нескольких потенциалов, при этом необходимое компьютерное время неизбежно увеличивается.

На рис. 2 показан переходный процесс при изменении энергетического состояния в системе ГЦК-металл (Ni) – He. На графике зафиксирован момент перехода атома гелия из тетраэдрического междоузлия в октаэдрическое, и далее прослеживается его энергетическая стабилизация в новом состоянии.

Правильный выбор или даже специальная разработка потенциалов взаимодействия исходя из конкретной задачи является одним из важных этапов подготовки МД расчета. В ряде случаев можно существенно уменьшить время расчета, используя экономичные парные полиномиальные потенциалы, например, Леннарда-Джонса, Джонсона, а в более сложных задачах – потенциал Морзе [1].

Рис. 3. иллюстрирует исследование с помощью МД эффектов радиационного воздействия на струк-

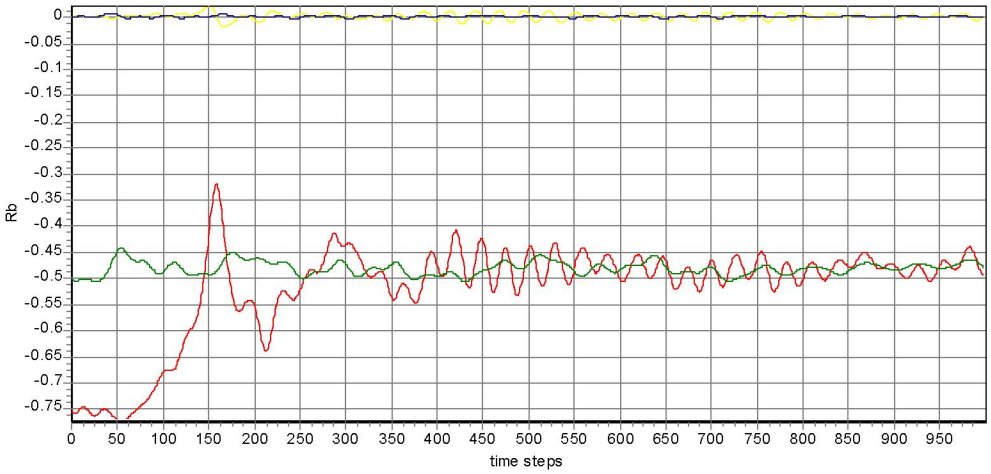

Рис. 2. График изменения во времени Z-координаты атома He (расстояние от поверхности кристалла), иллюстрирующий процесс перехода из тетраэдрического в октаэдрическое междоузлие в ГЦК решетке Ni

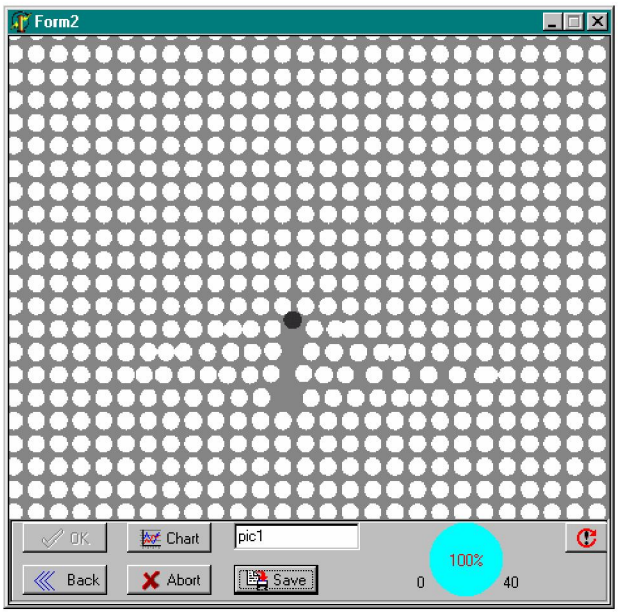

Рис. 3. МД модель радиационного повреждения нанокристалла (среда Delphi). Первично выбитый атом показан темным цветом

туру нанокристалла в условиях облучения. Дана картина начального этапа движения первично выбитого атома в решетке металла.

При расчетах углеродных наноструктур часто используется комбинирование потенциалов взаимодействия, так как приходится различать ковалентные связи между атомами углерода, принадлежащими непосредственно данной трубке или фуллерену, и дальнодействующие взаимодействия между отдельными нанокристаллами. Для расчетов углеродных материалов широко используются потенциалы, разработанные J. Tersoff [2].

Семейство указанных потенциалов основывается на концепции порядка связи. При этом сила связи между двумя атомами не постоянна, а зависит от локального окружения. Структура потенциала Tersoff имеет следующий вид:

$$U(r_{ij}) = \frac{1}{2}\sum_{ij} U_R(r_{ij}) + \frac{1}{2}\sum_{ij} B_{ij} U_A(r_{ij}) . \qquad (2)$$

Множитель B_{ij} в (2) зависит от параметра G_{ij}:

$$B_{ij} = B(G_{ij}), \text{ где } G_{ij} = \sum_k f_c(r_{ik}) g(\theta i_{jk}) f(r_{ij} - r_{ik}) . \qquad (3)$$

Другими словами, сила связи в паре i–j уменьшится, если появится еще одна или несколько связей, включающих атом i. Эта схема взаимодействия эффективно работает в различных ситуациях как для чистых углерода и кремния, так и для гидрокарбонатов.

2. Свойства углеродных нанотрубок. Со времени открытия углеродных нанотрубок [3] они постоянно привлекают к себе внимание исследователей и стали одним из самых перспективных видов нанокристаллов, обладающих уникальными механическими и электронными свойствами.

Применение углеродных наноструктур в компьютерной технике позволяет рассчитывать на достижение высокой плотности размещения информации: примерно бит на молекулу, что близко к теоретическому пределу. Высокие показатели могут быть достигнуты и в области производства дисплеев на наноэлементах [4].

Модуль упругости для однослойной трубки составляет примерно 1,3 ТПа, прочность около 100 ГПа при очень малом значении плотности. Это открывает перспективы создания нанокомпозитных материалов с высокой прочностью и малым весом. Исследования показывают, что технология наполнения трубок атомами инертного газа может дополнительно увеличить их модуль упругости и жесткость. Не

меньше перспектив возникает в электронике и приборостроении. На основе углеродных нанотрубок предполагается создавать источники полевой эмиссии с высокой яркостью, острия для зондовых микроскопических систем, молекулярные проводники, диоды и др. [4, 5].

Очень сильная зависимость электронных свойств нанотрубок от структуры и симметрии определяет перспективы их использования в качестве управляемых электронных элементов и различного рода датчиков и сенсоров.

Еще одно широкое поле применения трубок открылось, когда было обнаружено, что в многослойных трубках механические свойства снижаются из-за легкого скольжения вдоль оси симметрии (аналогично скольжению слоев в структуре графита). Однако недостаток таких систем обернулся еще одним преимуществом. Поскольку для коаксиальных трубок характерно очень низкое значение взаимного трения при их скольжении вдоль оси симметрии, появилась возможность создания наномасштабных устройств на основе взаимного перемещения трубок.

Одним из видов таких устройств могут быть наномасштабные осциллирующие элементы. Они должны иметь в принципе два элемента – наружную и внутреннюю трубки. Если наружная фиксирована, то внутренняя может осциллировать внутри нее, если сообщить ей начальную скорость или просто задать начальное выдвижение из наружной трубки.

На рис. 4 представлена система нанотрубка – внедренный атом, который в процессе расчета обнаружил осцилляции как в направлении оси, так и в радиальном направлении вблизи положения устойчивого равновесия (рис. 5). Обнаружено, что стабильная осцилляция в направлении оси возможна, если зазор между стенками составляет примерно 0,34 нм, т.е. близок к типичному расстоянию между слоями в графите. Отмечалось, что диссипация энергии в таких наносистемах зависит от относительной скорости трубок, строения поверхностей трубок, наличия дефектов. Согласно данным, полученным методом МД, частота осциллирования может составлять около 100 ГГц. В дальнейшем было пока-

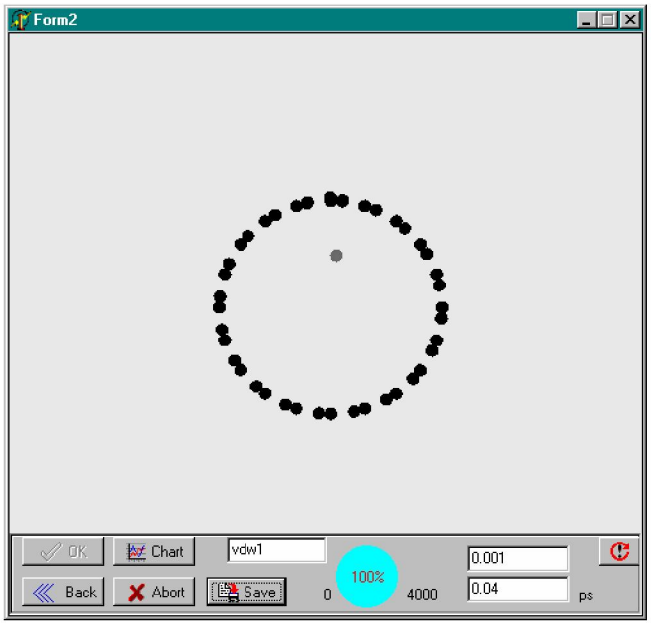

Рис. 4. МД модель углеродной нанотрубки (10, 10) с внедренным атомом углерода. На компьютерном изображении показан вид вдоль оси трубки. Отчетливо видно смещение атомов трубки, расположенных непосредственно над внедренным атомом

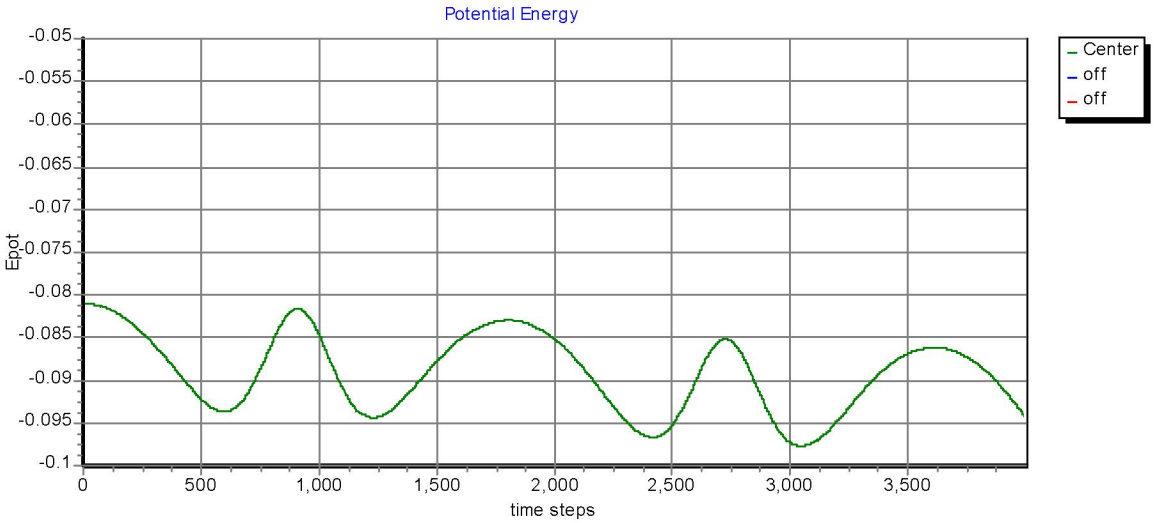

Рис. 5. График потенциальной энергии внедренного атома, иллюстрирующий осцилляцию его внутри нанотрубки

зано, что продольная прочность трубок может быть существенно увеличена путем создания радиационных дефектов в их структуре при электронном или ионном облучении. Установлены также разнообразные возможные направления радиационного и химического воздействия на нанотрубки в целях модифицирования их физических свойств [6–8].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Хеерман Д.В.* Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990. 175 с.

2. *Tersoff J.* Empirical interatomic potential for carbon with application to amorphous carbon // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2879-2883.

3.*Imijima S*.Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. 1991. V. 354. P. 56-58.

4. *Dai H. et al.* Nanotubes as nanoprobes in scanning probe microscopy // Nature. 1996. V. 384. P. 147-151.

5. *Dekker C.* Carbon nanotubes as molecular quantum wires // Phys. Today. 1999. V. 52. P. 22-28.

6. *Bauschlicher C.W.et al.* Chemical storage of data // Nanotechnology. 1997. V. 8. N 1. P. 1-5.

7. *Riang C.-H.et al.* Structural modification of single-layer carbon nanotubes with an electron beam // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 3749-3752.

8. *Krasheninnikov et al.* Formation of ion – irradiation-induced atomic-scale defects on walls of carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 255405.

Резюме

Наноматериалдарды модельдеу үшін молекулалық динамиканы қолданудың кейбір көріністерін талқылау ұсынылды.

Summary

The paper presents a consideration of some aspects of molecular dynamics application for nanomaterials simulation.

КазНУ им. аль-Фараби,
г. Алматы

Поступила 13.03.06г.