

САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО

О.Е. ГЛУХОВА, И.Н. САЛИЙ, О.А. ТЕРЕНТЬЕВ

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО КУРСУ
«МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА
И НАНОУСТРОЙСТВА»
Часть I
(Эмпирический подход)

*Учебное пособие для студентов, обучающихся
по специальности «радиофизика и электроника»,
и направления «радиофизика»*

САРАТОВ, 2010

Предисловие авторов*

Курс «Молекулярная наноэлектроника и наноустройства» занимает одну из центральных позиций среди дисциплин специализации в учебном плане специальности «радиофизика и электроника» и направления «радиофизика». Этот курс направлен на формирование у студентов знаний о взаимосвязи физических свойств и топологии наноструктур, о путях применения наноструктур в качестве элементной базы наноустройств.

Дисциплина «Молекулярная наноэлектроника и наноустройства» читается на старших курсах и основывается на базе знаний, полученной студентами при изучении молекулярной физики, квантовой физики, теоретической механики и квантовой радиофизики. Курс «Молекулярная наноэлектроника и наноустройства» сопровождается занятиями в дисплейном классе, которые заключаются в выполнении ряда работ вычислительного практикума.

Вычислительный практикум предусматривает моделирование и исследование физических свойств наноструктур с помощью оригинальной, разработанной авторами, программы ЭВМ Ring. В качестве инструмента изучения топологии, физических свойств наноструктур и физических явлений в них применяются методы квантовой физики и эмпирические методы, поэтому учебное пособие состоит из двух частей.

Первая часть включает введение в теорию эмпирических методов и пять работ вычислительного практикума, в которых авторами предлагается студентам самостоятельно, опираясь на методические указания, построить модели различных наноструктур, рассчитать их атомную структуру и некоторые физические параметры (модуль Юнга и пр.). При этом каждая работа является автономной: она опирается на изложенные в начале пособия теоретические основы эмпирических методов, содержит ряд упражнений и список рекомендуемой литературы. При этом, увеличение количества работ не потребует каких-либо изменений в ранее созданном тексте.

Авторы искренне надеются, что после прослушивания курса «Молекулярная наноэлектроника и наноустройства» и выполнения работ вычислительного практикума у студентов пробудится интерес к самостоятельной научной работе.

*Глухова Ольга Евгеньевна, доктор физико-математических наук, доцент кафедры радиотехники и электродинамики Саратовского госуниверситета;

Салий Игорь Николаевич, заведующий кафедрой радиотехники и электродинамики Саратовского госуниверситета, доктор физико-математических наук, профессор;

Терентьев Олег Анатольевич, ассистент кафедры радиотехники и электродинамики Саратовского госуниверситета, кандидат физико-математических наук.

Введение в теорию эмпирических методов

Эмпирические подход все больше применяется в исследованиях структуры микро- и нанообъектов, массо- и теплопередачи на границе жидкость – твердое тело, в исследованиях деформаций микро- и нанообъектов и др. С развитием компьютерного моделирования стало возможным изучать физические процессы, такие как столкновение нанообъектов, распространение упругих волн, перестройка атомной структуры и другие, в режиме реального времени.

Метод молекулярной механики является расчетным эмпирическим методом определения геометрических характеристик и энергии молекулярных объектов, в общем случае кластеров (*кластер* – сложное объединение нескольких атомов или молекул). Эмпирическая модель атомной структуры кластера заимствована из классической физики и называется еще "механической моделью", или "моделью атом-атомных потенциальных функций". Теоретические основы эмпирической модели: химические связи характеризуются некоторыми длинами связей, валентными и двугранными (торсионными) углами, а кластер выстраивается из атомов таким образом, чтобы эти величины соответствовали эмпирически наблюдаемым. Атомы представляются жесткими шариками, соединенными между собой пружинами. Для описания взаимодействия ионного типа и взаимодействия атомов, несвязанных друг с другом химической связью, вводятся энергия кулоновского взаимодействия и энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия соответственно. Внешние воздействия, приводящие к напряжению в каркасе системы, описываются энергией деформации.

Эмпирическая модель определяет энергию кластера как многочлен, каждая составляющая которого имеет свой весовой коэффициент, задающийся в результате обработки экспериментальных данных. Энергия E кластера представляется суммой энергий: энергии $E_{св}$ растяжения/сжатия связей между атомами, энергии $E_{вал}$ деформации валентных углов, энергии $E_{тор}$ деформации двугранных (торсионных) углов, энергии $E_{кул}$ кулоновского взаимодействия между атомами, энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия $E_{вдв}$:

$$E = E_{св} + E_{вал} + E_{тор} + E_{кул} + E_{вдв} \quad (1)$$

Эта система потенциальных функций называется *силовым полем*. Структура и энергетика кластера рассчитываются в результате минимизации энергии E по геометрическим параметрам системы.

Члены суммы (1) могут представлять собой как парные потенциалы взаимодействия атомов кластера, так и многочастичные. Понятие парного потенциала подразумевает, что взаимодействие двух частиц зависит только от их взаимного расположения и не зависит от положения каких-либо других частиц. Использование многочастичных потенциалов взаимодействия предусматривает введение функций, зависящих сразу от нескольких геометрических параметров системы, например от межъядерных расстояний и валентных углов. Рассмотрим подробнее особенности использования парных и многочастичных потенциалов.

Парные потенциалы.

Представление членов суммы (1) в виде парных потенциалов является традиционным. Энергия E_{cv} определяется величиной отклонения межъядерного расстояния r от расстояния r_0 , соответствующего равновесному состоянию структуры (для углеродных структур $r_0 = 1.42 \text{ \AA}$). Для расчета этой энергии применяется известный из классической механики закон Гука:

$$E_{cv} = \sum_{i < j} k_{ij}^r (r_{ij} - r_{oij})^2, \quad (2)$$

где индексы i, j перебирают номера атомов, связанными химически, k_{ij}^r – весовой коэффициент, величина которого определяется типом взаимодействующих атомов.

Энергии деформации валентных и торсионных углов также задаются с помощью закона Гука:

$$E_{вал} = \sum_{i < j} k_{ij}^\alpha (\alpha_{ij} - \alpha_{oij})^2, \quad (3)$$

$$E_{тор} = \sum_{i < j} k_{ij}^\theta (\theta_{ij} - \theta_{oij})^2. \quad (4)$$

В (3) и (4) индексы i, j перебирают номера атомов; α_o и θ_o – валентный и торсионный углы, соответствующие равновесной конфигурации системы; весовые коэффициенты k_{ij}^α и k_{ij}^θ определяется типом взаимодействующих ато-

мов. На рис.1 указаны все геометрические параметры на примере молекулы этанола. Отметим для справки, что *силовое поле* называется *валентным*, если энергия системы задается суммой только трех членов (2), (3) и (4).

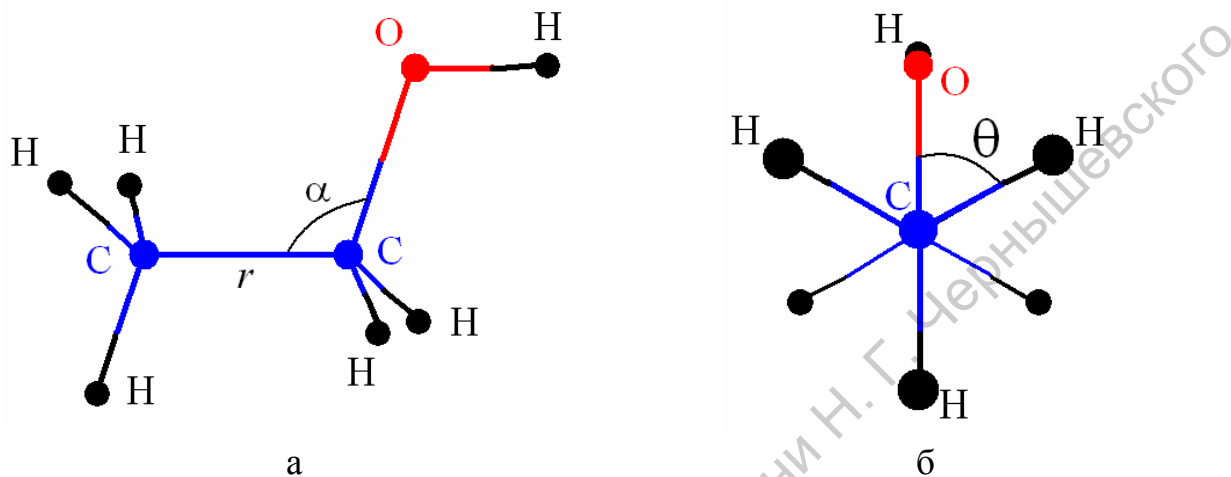


Рис. 1. Геометрические параметры молекула этанола: а) валентные связи и углы; б) торсионные углы

Ван-дер-ваальсовое взаимодействие, для которого характерно отталкивание при малых расстояниях и притяжение при больших, моделируется с помощью некоторой эмпирической функции, описывающей взаимодействие двух атомов, между которыми не существует химической связи. В частности, ван-дер-ваальсовое взаимодействие описывается с помощью парного потенциала Леннарда-Джонса, Морзе, Бэкингема и др. Зависимость энергии взаимодействия U от расстояния между атомами r , определяемая всеми этими функциями, имеет вид, изображенный на рис. 2. Взаимодействие атомов разных типов различается равновесным расстоянием, глубиной и шириной потенциальной ямы, а также скоростью убывания на бесконечности.

Потенциал Леннарда-Джонса взаимодействия двух атомов i, j :

$$U_{\text{ЛД}}^{ij} = 4\varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (5)$$

Входящие в формулу величины σ_{ij} и ε_{ij} для каждой пары взаимодействующих атомов, расположенных на расстоянии r_{ij} , определяются экспериментально

на основе зависимости свойств веществ от σ и ϵ (например, коэффициента диффузии, теплопроводности или вязкости). Расстояние σ – наименьшее возможное расстояние между неподвижными атомами (оно равно сумме Ван-дер-ваальсовых радиусов атомов i и j), ϵ – глубина потенциальной ямы, как показано на рис. 2. Вид кривой объясняется следующим образом: энергия притяжения убывает с уменьшением расстояния пропорционально r^{-6} , а энергия отталкивания растет как r^{-12} . Для некоторых атомов значения σ и ϵ приведены в таблице 1.

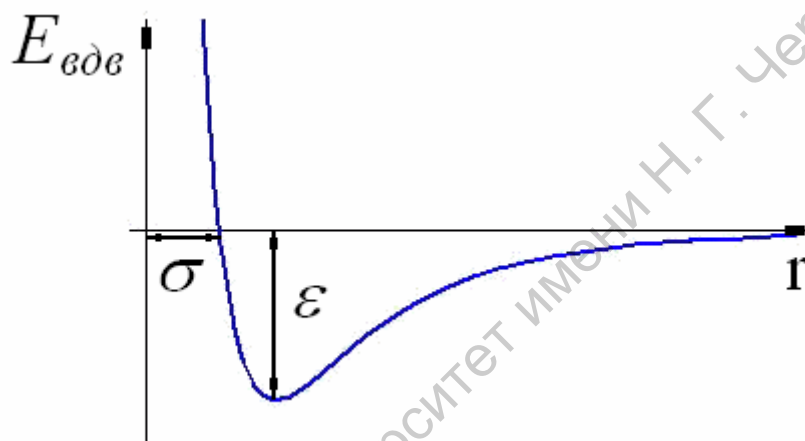


Рис. 2. Зависимость энергии ван-дер-ваальсового взаимодействия от расстояния между атомами

Таблица 1

Параметры потенциала Леннарда – Джонса

АТОМЫ	ϵ , эВ	σ , Å
C – C	$37,19 \cdot 10^{-2}$	3,35
Ar – Ar	$87,01 \cdot 10^{-2}$	3,41
N – N	$70,99 \cdot 10^{-2}$	3,25
C – N	$46,83 \cdot 10^{-2}$	3,40

Потенциал Морзе имеет более сложный вид

$$U_M^{ij} = \alpha_{ij} \left(\left(1 - \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_o)] \right)^2 - 1 \right) + \gamma_{ij} \exp[-\delta_{ij}r_{ij}], \quad (6)$$

где $\alpha, \beta, \gamma, \delta, r_0$ – параметры, индивидуальные для каждого типа взаимодействующих атомов i и j . Величина α соответствует равновесному значению энергии связи атомов, γ – парному отталкивательному потенциалу между ядрами, значение r_0 отвечает расстоянию, на котором начинает действовать сила притяжения, параметры β, δ (\AA^{-1}) вводятся для уточнения формы потенциальной ямы. Например, для атомов углерода $\alpha = 6,50 \cdot 10^{-3}$ эВ, $\gamma = 6,94 \cdot 10^{-3}$ эВ, $\beta = 1,00 \text{\AA}^{-1}$, $\delta = 4,00 \text{\AA}^{-1}$, $r_0 = 4,05 \text{\AA}$.

Потенциал, предложенный Бэкингом для описания взаимодействия двух атомов:

$$U_{B1}^{ij} = b_{ij} \exp[-a_{ij}r_{ij}] - c_{ij}r_{ij}^{-6} - d_{ij}r_{ij}^{-8}, \quad (7)$$

где a, b, c, d – весовые коэффициенты, индивидуальные для каждой пары взаимодействующих атомов. Чаще всего используется упрощенный потенциал Бэкинга, в котором пренебрегают членом, включающим r^{-8} :

$$U_{B2}^{ij} = -C_1 \left(\frac{r_{ij}}{\rho_i + \rho_j} \right)^{-6} + C_2 \exp \left[-C_3 \frac{r_{ij}}{\rho_i + \rho_j} \right], \quad (8)$$

где C_1, C_2, C_3 – постоянные, получаемые обработкой термохимических или конформационных данных, ρ_i и ρ_j – ван-дер-ваальсовы радиусы атомов. Для некоторых атомов эти параметры приведены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры потенциала Бэкинга

Атом	C_1 , эВ	C_2 , эВ	C_3	ρ_i , нм
H – H	$0,3957 \cdot 10^{-2}$	14,561	13,587	0,120
C – C	$1,0078 \cdot 10^{-2}$	37,095	13,587	0,170
N – N	$0,8952 \cdot 10^{-2}$	32,935	13,587	0,150
O – O	$1,0928 \cdot 10^{-2}$	40,215	13,587	0,140

На рис. 3 приведены графика (5), (6) и (8) зависимости энергии взаимодействия между двумя атомами углерода от расстояния между ними. Все три потенциала одинаково описывают притяжение атомов в диапазоне 5-6 Å, но заметно отличаются в области, где сила притяжения сменяется силой отталкивания: быстрее все возрастает при сближении атомов потенциал Леннарда – Джонса. Наиболее часто используется именно потенциал Леннарда – Джонса, потому что для его формула содержит только два параметра, требующих подбора путем обработки экспериментальных данных. Остальные потенциалы используются реже из-за большого числа неизвестных коэффициентов, количество которых возрастает, если система представлена набором атомов разных типов.

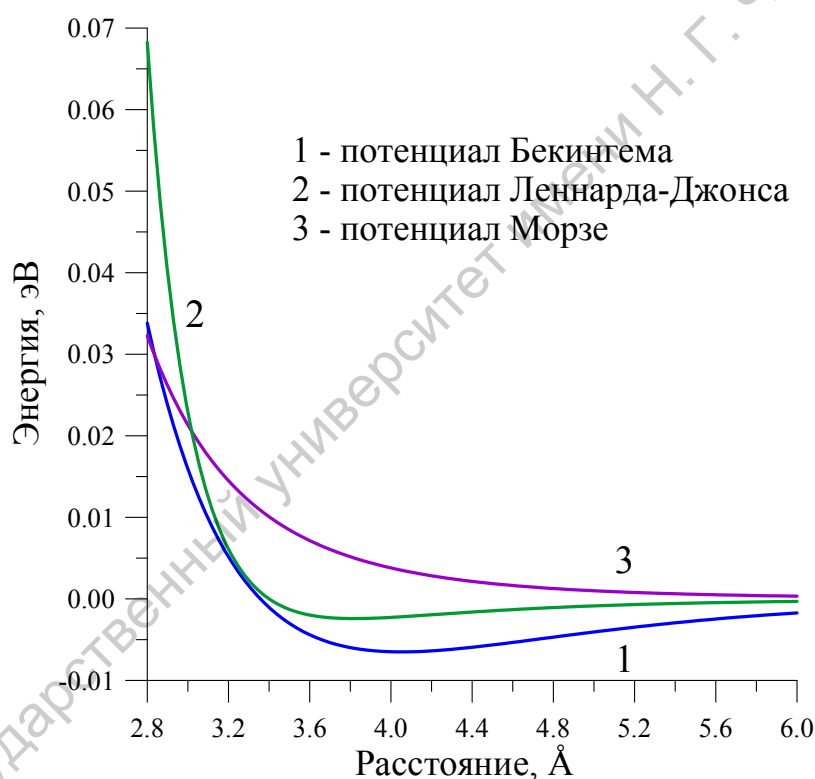


Рис. 3 Потенциалы ван-дер-ваальсового взаимодействия атомов углерода

С помощью парных потенциалов успешно моделируется взаимодействие атомов в наноструктурах типа нанотрубок, не содержащих дефекты, поскольку длины связей их атомного каркаса близки к равновесным. Например, для изучения строения и механических свойств углеродных нанотрубок применяется энергетическая функция, записываемая в виде

$$E = \sum_{i < j} K_r (r_{ij} - r_o)^2 + \sum_{i < j} K_\theta (\alpha_{ij} - \alpha_o)^2 + \sum_{i < n} \left(\frac{K_a}{r_{in}^{12}} - \frac{K_b}{r_{in}^6} \right), \quad (9)$$

где в первых двух суммах индексы i, j перебирают номера атомов, связанных химически, а в третьей i, n – номера несвязанных атомов. Здесь первое слагаемое учитывает изменение длин связей в нанотрубке по отношению к длине связи в графите ($r_o = 1,42 \text{ \AA}$), второе – изменение углов между связями по отношению к углу между связями в графите ($\alpha_o = 120^\circ$), а третье – взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал Леннарда – Джонса); K_r, K_θ, K_a, K_b – весовые коэффициенты.

Такой способ задания полной энергии является одним из наиболее оптимальных. Известно, чем сложнее вид многочлена, задающего полную энергию, тем больше неизвестных весовых коэффициентов и, как следствие, тем сложнее и неоднозначнее будет процесс параметризации модели (поиск весовых коэффициентов). Весовые коэффициенты отыскиваются в результате решения минимаксной задачи с ограничениями в следующей постановке:

$$\min_A \max S(A), \text{ где } S(A) = \sum_{i=1}^3 |r_{ij} - r_{ij}^o|. \quad (10)$$

Здесь $\{r_{ij}\}$ – множество длин С-С связей, $\{r_{ij}^o\}$ – множество известных (расчетных или экспериментальных) значений, $A = (K_r, K_\theta, K_a, K_b)$ – вектор варьируемых параметров. Для нахождения глобального минимума для каждого набора $(K_r, K_\theta, K_a, K_b)$ строится поверхность целевой функции и соответственно ее профилю смещается базисная точка. Множество $\{r_{ij}\}$ находится минимизацией полной энергии (9) нанотрубки по координатам всех атомов.

В результате решения минимаксной задачи (2) получены следующие значения весовых коэффициентов:

$$K_r = 3,25 \cdot 10^2 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}, \quad K_\theta = 4,4 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{рад}^2}, \quad (11)$$

$$K_a = 4,0 \cdot 10^{-139} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^{12}}, \quad K_b = 1,5 \cdot 10^{-80} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^6}.$$

Рассчитанные для ряда углеродных нанотрубок диаметры атомного каркаса приведены в таблице 3, а в таблице 4 представлены результаты расчета и из-

мерений модуля Юнга нанотрубок. Все результаты хорошо согласуются с экспериментом.

Таблица 3

Диаметры нанотрубок, измеренные и рассчитанные

Трубка	Экспериментальные данные, нм	Расчет с применением парных потенциалов, нм
(4,0)	0,33 ¹	0,336
(10,10)	1,36 ²	1,360
(17,0)	1,35 ³	1,337
(18,0)	1,43 ³	1,422

Таблица 4

Модуль Юнга однослойных индивидуальных нанотрубок

Эксперимент			Расчет с применением парных потенциалов			
Диаметр, нм	Длина, нм	Модуль Юнга ⁴ , ТПа	Тип трубки – число атомов	Диаметр, нм	Длина, нм	Модуль Юнга, ТПа
1,12	23,4	1,02 ± 0,3	(8,8) – 3072	1,09	23,45	0,82
			(14,0) – 3108	1,10	23,46	0,92
1,52	24,3	1,20 ± 0,2	(11,11) – 4378	1,50	24,3	0,90
			(19,0) – 4308	1,50	24,34	1,0
1,50	36,8	1,33 ± 0,2	(11,11) – 6600	1,50	36,77	1,1
			(19,0) – 6612	1,50	36,91	1,2

¹ Sano N., Chhowalla M., Roy D. et al. Viability of sub-0.4-nm diameter carbon nanotubes // Phys. Rev. B. –2002. – V.66. – № 11. – P. 113403(4).

² Min-Feng Y., F. Bradley S., Sivaram A. et al. Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties // Phys. Rev. Lett. –2006. – V.84. – № 24. – P. 5552(4)

³ Hirahara K., Bandow S., Suenaga K. et al. Electron diffraction study of one-dimensional crystals of fullerenes // Phys. Rev. B. –2001. – V.64. – № 11. – P. 115420(5).

⁴ Krishnan A., Dujardin E., Ebbesen T. W. et al. Young's modulus of single-walled nanotubes // Phys. Rev. B. –1998. – V.58. – № 20. – P. 14013 (7).

Однако применение парных потенциалов ограничено плотноупакованными кристаллами и структурами с регулярными атомным каркасам, подобно гексагоновой сетки углеродных нанотрубок.

Многочастичные потенциалы.

Введение многочастичных потенциалов означает, что при расчете энергии взаимодействия между двумя атомами учитывается влияние окружающих частиц. Наиболее распространенным при расчете структур углерода (в том числе гидрированного), кремния, германия и их соединений, часто применяемых в современной электронике, является трехчастичный потенциал Терсоффа – Бреннера.

Полная энергия системы атомов представляется в следующем виде:

$$E = \sum_i \sum_{j(i < j)} f_c(r_{ij}) \{ V_R(r_{ij}) - b_{ij}^* V_A(r_{ij}) \}, \quad (12)$$

где суммирование производится по каждой химической связи. Здесь потенциалами $V_R(r_{ij})$ и $V_A(r_{ij})$ определяются отталкивание и притяжение между частицами i, j :

$$V_R(r) = f_c(r) \frac{D_e}{S-1} \exp\{-\beta' \sqrt{2S}(r - R_e)\}, \quad (13)$$

$$V_A(r) = f_c(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\{-\beta' \sqrt{2/S}(r - R_e)\}. \quad (14)$$

Функция $f_c(r)$ задается системой:

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & (r < R - D) \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left[\frac{\pi}{2}(r - R)/D\right] & (R - D < r < R + D) \\ 0 & (r > R + D) \end{cases}. \quad (15)$$

Эта функция ограничивает радиус ковалентного взаимодействия. Когда рассматриваются ближайшие соседние атомы, $f_c(r)$ равна единице, если же атомы разделены значительным расстоянием $f_c(r)$ равна нулю. Функция b_{ij}^* определяется окружением атома i и углом между атомами i, j, k (α_{ijk} – угол с вершиной в узле i):

$$b_{ij}^* = \frac{b_{ij} + b_{ji}}{2}, \quad b_{ij} = \left(1 + a^n \left\{ \sum_{k(\neq i, j)} f_c(r_{ij}) g(\alpha_{ijk}) \right\}^n \right)^{-\delta}, \quad (16)$$

$$g(\alpha) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \alpha)^2}. \quad (17)$$

Параметры потенциала Терсоффа – Бреннера приведены в таблице 5. Чтобы проиллюстрировать, как влияет введение в энергетическую функцию (12) компонента, учитывающего присутствие третьего атома, на рис. 4 представлены зависимости энергии взаимодействия двух атомов i, j кремния от расстояния для разных значений угла α_{ijk} .

Таблица 5

Параметры потенциала Терсоффа – Бреннера для кремния и углерода

	Терсофф (Si)	Терсофф (C)	Бреннер (C)
D_e , эВ	2,6660	5,1644	6,325
R_e , нм	0,2295	0,1447	0,1315
S	1,4316	1,5769	1,29
β	14,656	19,640	1,5
A	$1,1000 \cdot 10^{-6}$	$1,5724 \cdot 10^{-7}$	$1,1304 \cdot 10^{-2}$
n	$7,8734 \cdot 10^{-1}$	$7,2751 \cdot 10^{-1}$	1
δ	$1/2n$	$1/2n$	0,80469
c	$1,0039 \cdot 10^5$	$3,8049 \cdot 10^4$	19
d	$1,6217 \cdot 10^1$	4,384	2,5
h	$-5,9825 \cdot 10^{-1}$	$-5,7058 \cdot 10^{-1}$	-1
R , нм	0,285	0,195	0,185
D , нм	0,015	0,015	0,015

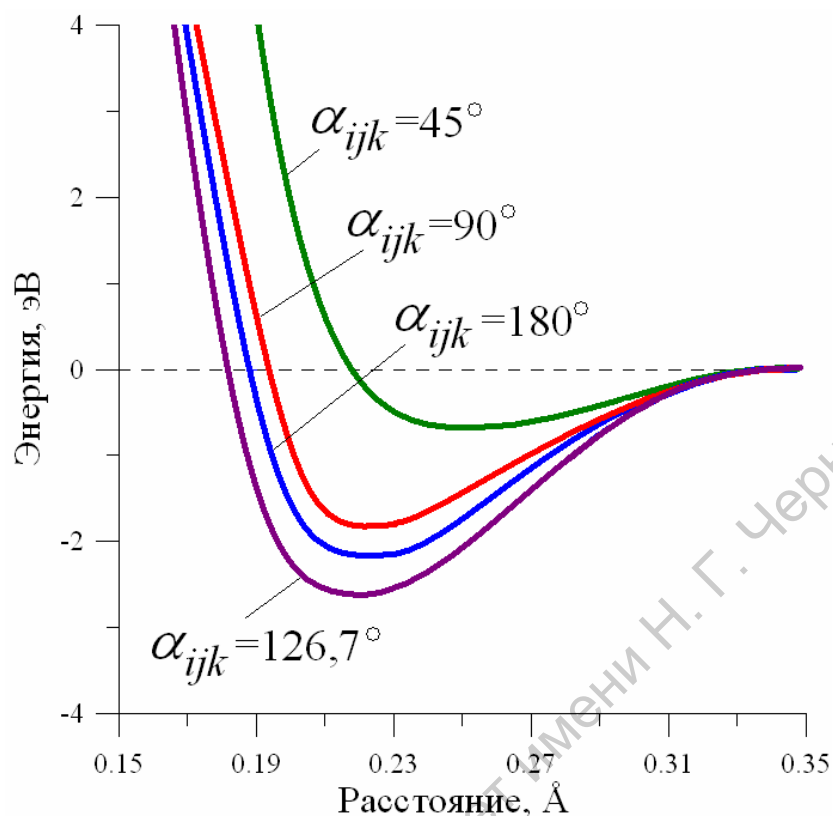


Рис. 4. Зависимость трехчастичного потенциала взаимодействия двух атомов от расстояния между ними

Таким образом, влияние соседнего атома на потенциал взаимодействия двух атомов довольно заметен и пренебрегать им нельзя. Исключением для атомов кремния является случай, когда угол $\alpha_{ijk} = 126,7^\circ$: значения трех- и двухчастичного потенциалов практически неразличимы.

Таким образом, эмпирический подход в изучении кластеров, как объектов молекулярной электроники и элементной базы наноустройств, позволяет получать информацию для полного описания геометрии различных конформеров в основном состоянии и в седловых точках на поверхности потенциальной энергии. Он позволяет также рассчитывать теплоты образования, энергии напряжения, энергии отдельных конформеров и высоты барьеров для конформационных превращений, частоты колебаний, распределения электрического заряда, дипольные моменты, химические сдвиги в спектрах ядерного магнитного резонанса, скорости химических реакций и др. В сочетании с газовой электронографией и рентгеновским структурным анализом, надежность и точность определения геометрических характеристик повышается.

Рекомендуемая литература:

1. Глухова О.Е. Жесткость Y-образных углеродных нанотрубок при деформации растяжения/сжатия // Нано- и микросистемная техника. – 2009. – № 1. – С. 19-22.
2. Глухова О.Е. Теоретический анализ строения и физических свойств углеродных нанокластеров с позиций разработки на их основе наноструктур различного назначения / Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. – Саратовский государственный университет. – 2009. – 512 с.
3. Глухова О.Е. Изучение механических свойств углеродных нанотрубок стручкового типа на молекулярно-механической модели // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2009. – Т.12. – № 1. – С. 69-75.
4. Глухова О.Е., Мещанов В.П., Салий И.Н., Терентьев О.А. Нерегулярные нанотрубные углеродные структуры как наностержни прямолинейной ориентации // Нано- и микросистемная техника. – 2008. – № 3. – С. 2-5.
5. Dong Qian, Wing Kam Liu, and Rodney S. Ruoff Mechanics of C_{60} 0 in Nanotubes // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V.105. – N 44. – P.10753-10758.

Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского

Вычислительный практикум

Работа № 1.

"Изучение топологии тубулярных и сфероидных наноструктур молекулярно-механическим методом"

Цель работы: рассчитать равновесные конфигурации тубулярных и сфероидных наноструктур эмпирическим методом

Задачи:

- ознакомиться с молекулярно-механическими методами расчета атомной структуры;
- рассчитать молекулярно-механическим методом равновесные конфигурации тубулярных структур, с открытыми/закрытыми концами, и фуллеренов.

Теоретическая часть

В настоящее время активно ведутся исследования применения углеродных наноструктур. Класс наноструктур можно условно разделить на протяженные структуры (квазиодномерные системы) и на нанокластеры. Нанокластером называют группу атомов, промежуточную по размерам между молекулой и твёрдым телом. Типичным кластерным соединением являются так называемые фуллерены (рис. 1 а) – молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных форм углерода (другие — алмаз, карбин и графит) и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из чётного числа трёхкоординированных атомов углерода. Своим названием эти соединения обязаны инженеру и дизайнеру Ричарду Бакминстеру Фуллеру, чьи геодезические конструкции построены по этому принципу.

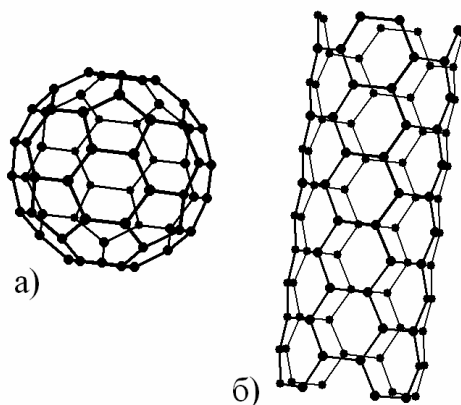


Рис. 1. Углеродные нанокластеры: а) фуллерен C_{60} , б) нанотрубка

Другим видом нанокластеров являются нанотрубки (рис. 1 б) – цилиндрические поверхности, плотноупакованные атомами углерода. По уникальности своих свойств и, соответственно, по перспективам использования, нанотрубки значительно превосходят фуллерены.

Энергетика и многие физические свойства нанокластеров определяются строением каркаса: диаметром, длиной, наличием винтовой оси. Расположение атомов в молекуле, соответствующее минимуму потенциальной энергии, называется *равновесной конфигурацией*. *Равновесная конфигурация* определяется совокупностью равновесных координат атомных ядер или длин связей и валентных углов, которые называются *структурными параметрами* молекулы (их можно определить экспериментально или с помощью квантово-химических расчетов).

Для нахождения равновесной конфигурации атомной структуры удобно пользоваться эмпирическими методами. Эмпирические методы требуют наименее требовательны к машинному времени и их часто используют для ускорения расчетов. Молекулярная механика – это математический формализм, который пытается воспроизводить геометрию молекул, энергию и другие свойства, используя такие параметры, как длина химической связи между атомами, угол между связями, угол поворота вокруг связи относительно положения равновесия и т.д. Метод основан скорее не на квантовых началах, а на законах классической механики. При этом требуются экспериментально вычисленные параметры для того, чтобы определить геометрию молекулы как функцию энергии. Причем здесь под энергией понимается уже отклонение энергии данной конфигурации от энергии идеальной молекулы.

Суть эмпирического метода, применяемого здесь, заключается в следующем. Полная энергия структуры представляется многочленом, каждая составляющая которого имеет свой весовой коэффициент, определяемый путем обработки экспериментальных данных:

$$E_{tot} = \sum K_r (r - r_o)^2 + \sum K_\theta (\theta - \theta_o)^2 + \sum \left(\frac{K_a}{r^{12}} - \frac{K_b}{r^6} \right). \quad (1)$$

В (1) слагаемые первой суммы учитывают изменение длин связей в наноструктуре по отношению к длине связи в графите ($r_0 = 1,42 \text{ \AA}$), второй – изменение углов между валентными связями по отношению к углу между связями в графите ($\theta_0 = 120^\circ$), а третьей – взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал Леннарда – Джонса). Весовые коэффициенты K_r , K_θ , K_a , K_b подбираются таким образом, чтобы определенные параметры молекулы (например, длины связей, потенциал ионизации или модуль Юнга) соответствовали

экспериментально измеренным. Для углеродных наноструктур получены следующие значения весовых коэффициентов:

$$\begin{aligned} K_r &= 3,25 \cdot 10^2 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}, & K_\theta &= 4,4 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{рад}^2}, \\ K_a &= 4,0 \cdot 10^{-139} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^{12}}, & K_b &= 1,5 \cdot 10^{-80} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^6}. \end{aligned} \quad (2)$$

Практическая часть

Упражнение № 1. *Вычисление равновесной конфигурации тубулярной структуры с открытыми концами*

1. В программе моделирования Ring с помощью трехпараметрического метода генерации координат создать модель нанотрубки выбранного типа и длины. С помощью модуля графического отображения проконтролировать правильность полученной структуры.
2. Оптимизировать структуру методом молекулярной динамики, для чего выбрать метод и набор коэффициентов, установить значение коэффициента трения, равным 0,1 и запустить оптимизацию. Критерием остановки оптимизации является стабилизация значения полной энергии структуры в пределах 0,0001 эВ.
3. Вычислить значение энергии, приходящейся на один атом структуры.
4. Составить таблицу и построить график зависимости энергии, приходящейся на один атом, от геометрических размеров структуры.

Упражнение № 2. *Вычисление равновесной конфигурации тубулярной структуры с закрытыми концами*

1. В программе моделирования Ring создать модель тубулярного нанокластера с закрытыми концами выбранного типа и длины. С помощью модуля графического отображения проконтролировать правильность полученной структуры.
2. Оптимизировать структуру методом молекулярной динамики, для чего выбрать метод и набор коэффициентов, установить значение коэффициента трения, равным 0,1 и запустить оптимизацию. Критерием остановки оптимизации является стабилизация значения полной энергии структуры в пределах 0,0001 эВ.
3. Вычислить значение энергии, приходящейся на один атом структуры.

4. Составить таблицу и построить график зависимости энергии, приходящейся на один атом, от геометрических размеров структуры.

Упражнение № 3. *Вычисление равновесной конфигурации фуллерена*

1. В программе моделирования создать модель фуллерена выбранного типа. С помощью модуля графического отображения проконтролировать правильность полученной структуры.
2. Оптимизировать структуру методом молекулярной динамики, для чего выбрать метод и набор коэффициентов, установить значение коэффициента трения, равным 0,1 и запустить оптимизацию. Критерием остановки оптимизации является стабилизация значения полной энергии структуры в пределах 0,0001 эВ.
3. Вычислить значение энергии, приходящейся на один атом структуры.
4. Составить таблицу и построить график зависимости энергии, приходящейся на один атом, от геометрических размеров структуры.

Рекомендуемая литература:

1. Глухова О.Е. Жесткость Y-образных углеродных нанотрубок при деформации растяжения/сжатия // Нано- и микросистемная техника. – 2009. – № 1. – С. 19-22.
2. Глухова О.Е. Изучение механических свойств углеродных нанотрубок стручкового типа на молекулярно-механической модели // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2009. – Т.12.– № 1. – С. 69-75.
3. Глухова О.Е., Терентьев О.А. Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок zigzag и armchair от геометрических параметров // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып.7. – С. 1329-1335.
4. Sano N., Chhowalla M., Roy D., Amaratunga G.A.J. Viability of sub-0.4-nm diameter carbon nanotubes // Phys. Rev. B. – 2002. – V. 66. – N 11. – P.113403(4).
5. Min-Feng Yu, F. Bradley, A.Sivaram et al. Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties // Phys. Rev. Lett. – 2006. – V.84. – N 24. – P.5552(4)
6. Hirahara K., Bandow S., Suenaga K. et al. Electron diffraction study of one-dimensional crystals of fullerenes // Phys. Rev. B. – 2001. – V.64. – N 11. – P.115420(5).
7. Verberck B., Michel K. H. Nanotube field of C₆₀ molecules in carbon nanotubes: Atomistic versus continuous approach // Phys. Rev. B. – 2006. – V.74. – N 4. – P.045421(14).

Работа № 2

"Изучение упругости наноструктур по их эмпирической модели"

Цель работы: рассчитать зависимости модулей упругости (модуля Юнга, модуля кручения, модуля изгиба) углеродных однослойных нанотрубок от их геометрических параметров эмпирическим методом

Задачи:

- ознакомиться с молекулярно-механическими методами расчета атомной структуры;
- рассчитать зависимости модулей упругости (модуля Юнга, модуля кручения, модуля изгиба) углеродных однослойных нанотрубок типа *кресло* и *zig-zag* от длины и диаметра эмпирическим методом.

Теоретическая часть

Уникальная механическая прочность в сочетании с ажурным строением и необыкновенной легкостью предопределяет использование углеродных нанотрубок (УНТ) в композиционных материалах и стимулирует экспериментальные и теоретические исследования их упругих свойств. По амплитуде колебаний изолированных УНТ, фиксируемой с помощью просвечивающего электронного микроскопа, было получено среднее значение модуля Юнга многослойных и однослойных (диаметром 1,0-1,5 нм) УНТ: $\bar{Y} = 1,8$ и $\bar{Y} = 1,25_{+0,45}^{-0,35}$ ТПа соответственно. В других экспериментальной работе многослойная УНТ укреплялась на подложке литографическим способом, а сила прикладывалась и измерялась на различных расстояниях от точки крепления иглой атомного силового микроскопа (АСМ). При этом для трубок диаметром 26÷76 нм значение модуля Юнга составило $1,28 \pm 0,59$ ТПа. В работе упругие свойства однослойных УНТ исследовались также АСМ, но по прогибу трубок, пропущенных через мембрану и подвешенных в порах.

Теоретические исследования упругости УНТ ведутся, в основном, с применением к УНТ континуальной модели, поскольку рассматриваются достаточно протяженные трубки. Этот подход является справедливым для идеальных (физически и химически однородных по всей длине) трубок. В этом случае с успехом применяются полуэмпирические и эмпирические модели, метод молекулярной динамики, объектом исследования которых является сегмент трубки, состоящий из двух атомов. Зачастую при этом не учитывает-

ся кривизна цилиндрического каркаса трубки (расчеты проводятся для планарной структуры, т.е. плоского графитового листа), а влияние конечности размеров трубки (краевые эффекты), как правило, вовсе не принимаются во внимание.

Общность выводов экспериментальных и теоретических расчетов заключается в большом разбросе значений модуля Юнга: для однослойных – от ~0,9 до ~5,5 ТПа; для многослойных – от 1,01 до 1,24 ТПа.

Расчет модуля Юнга и коэффициента Пуассона

Длина нанотрубки увеличивается (или уменьшается) и фиксируется. По необходимым линейным параметрам снова оптимизируется геометрическая структура остова и вычисляется энергия вытянутой (или сжатой) нанотрубки. Рассчитывается модуль Юнга:

$$Y = \frac{F}{S} \cdot \frac{L}{\Delta L}, \quad (1)$$

где ΔL – удлинение трубки; F – сила, необходимая для растяжения (или сжатия) трубки, определяемая формулой

$$F = \frac{2 \cdot \Delta E}{\Delta L} \quad (2)$$

(ΔE – энергия упругого растяжения (сжатия)); S – площадь поперечного сечения кольца шириной 3,4 Å (расстояние между слоями в графите), содержащего периметр нанотрубки. Для нанотрубок малого радиуса (менее 1,7 Å) мы используем кольцо той же ширины, считая это приближение параметризацией, а не реальной характеристикой трубки.

На основе имеющихся данных о растяжении (сжатии) УНТ вычисляется коэффициент Пуассона

$$\mu = - \frac{\Delta R}{R} \cdot \frac{L}{\Delta L}, \quad (3)$$

где R – радиус нанотрубки в основном состоянии; ΔR – изменение радиуса при деформации.

Расчет модуля кручения

Каждый слой атомов закручивается вокруг оси трубки относительно основания («нижний» ряд атомов) на некоторый угол, пропорционально расстоянию до основания. Длина остается фиксированной, что отвечает упругой деформации. После оптимизации атомной структуры закрученной УНТ рассчитывается энергия кручения ΔE и модуль кручения:

$$f_{\Delta E} = \frac{2 \cdot \Delta E}{\varphi^2}. \quad (4)$$

Здесь φ – угол поворота концов нанотрубки относительно друг друга; обозначение для модуля кручения $f_{\Delta E}$ указывает на способ его вычисления (расчет из энергии кручения).

Модуль кручения вычисляется нами также по известной из классической механике формуле, в которой фигурируют модуль Юнга и коэффициент Пуассона:

$$f_Y = \frac{\pi \cdot Y}{4 \cdot (1 + \mu) \cdot L} \cdot \left[\left(R + \frac{t}{2} \right)^4 - \left(R - \frac{t}{2} \right)^4 \right], \quad (5)$$

где R – радиус нанотрубки; t – толщина стенки цилиндра (у нас – 3.4 Å). Обозначение f_Y указывает на расчет через уже найденное значение модуля Юнга.

Практическая часть

Упражнение № 1. *Вычисление модуля Юнга нанотрубок*

1. В программе моделирования Ring с помощью трехпараметрического метода генерации координат создать модель нанотрубки выбранного типа и длины. С помощью модуля графического отображения проконтролировать правильность полученной структуры.
2. Оптимизировать структуру методом молекулярной динамики, для чего выбрать метод и набор коэффициентов, установить значение коэффициента трения, равным 0,1 и запустить оптимизацию. Критерием остановки оптимизации является стабилизация значения полной энергии структуры в пределах 0,0001 эВ. Рассчитать длину и радиус нанотрубки в свободном состоянии.

- Увеличить длину нанотрубки на 1 %. Зафиксировать атомы на краях нанотрубки, и провести оптимизацию геометрии методом молекулярной динамики. Рассчитать длину и радиус нанотрубки в деформированном состоянии.
- По формуле (2) рассчитать силу, необходимую для растяжения нанотрубки и по формуле (1) рассчитать значение модуля Юнга, а по формуле (3) – коэффициент Пуассона.
- Строится таблица вида:

Кол-во атомов	Киральность	Длина, Å	Радиус, Å	Y, ГПа

Упражнение № 2. Вычисление модуля кручения нанотрубок

- В программе моделирования с помощью трехпараметрического метода генерации координат создать модель нанотрубки выбранного типа и длины. С помощью модуля графического отображения проконтролировать правильность полученной структуры.
- Оптимизировать структуру методом молекулярной динамики, для чего выбрать метод и набор коэффициентов, установить значение коэффициента трения, равным 0,1 и запустить оптимизацию. Критерием остановки оптимизации является стабилизация значения полной энергии структуры в пределах 0,0001 эВ. Смоделировать скручивание нанотрубки на 1°. Зафиксировать атомы на краях нанотрубки, и провести оптимизацию геометрии методом молекулярной динамики.
- По формуле (4) рассчитать значение модуля кручения.
- Строится таблица вида:

Кол-во атомов	Киральность	Длина, Å	Радиус, Å	f, Н·м

Рекомендуемая литература:

- Глухова О.Е. Жесткость Y-образных углеродных нанотрубок при деформации растяжения/сжатия // Нано- и микросистемная техника. – 2009. – № 1. – С. 19-22.

2. Глухова О.Е. Изучение механических свойств углеродных нанотрубок стручкового типа на молекулярно-механической модели // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2009. – Т.12.– № 1. – С. 69-75.
3. M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // Nature. – 1996. – V.381, – P.678-680.
4. Krishnan, E. Dujardin, T.W. Ebbesen, P.N. Yianilos, M.M.J. Treacy. Young's modulus of single-walled nanotubes // Phys. Rev. B. – 1998. – V.58. – N 20. – P.14013-14019.
5. E.W. Wong, P.E. Sheehan, C.M. Lieber. Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes // Science. – 1997. – V.277. – N 5334. – P.1971-1975.
6. J.-P. Salvetat, G.A.D. Briggs, J.-M. Bonard, R.R. Bacsa, A.J. Kulik, T. Stöckli, N.A. Burnham, L. Forrò. Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V.82. – N 5. – P.944-947.
7. Zhou Xin, Zhou Jianjun, Ou-Yang Zhong-can Strain energy and Young's modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory // Phys. Rev. B. – 2000. – V.62. – N 20. – P.13692-13696.
8. J.P. Lu. Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V.79. – N 7. – P.1297-1300.
9. K.M. Liew, X.Q. He, C.H. Wong. On the study of elastic and plastic properties of multi-walled carbon nanotubes under axial tension using molecular dynamics simulation // Acta Materialia. – 2004. – V.52. – N 9. – P.2521-2527.
10. Marc Dequesnes, S.V. Rotkin, N.R. Aluru. Calculation of pull-in voltages for carbon-nanotube-based nanoelectromechanical switches // Nanotechnology. – 2002. – V.13. – N 1. – P.120-131.
11. Lianxi Shen, Jackie Li. Transversely isotropic elastic properties of single-walled carbon nanotubes // Phys. Rev. B. 2004. – V.69. – N 4. – P.045414(10).
12. Rodney S. Ruoff, Dong Qian, Wing Kam Liu. Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements // C.R.Physique. – 2003. – V.4. – N 9. – P.993-1008.
13. C.F. Cornwell, L.T. Wille. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in compression // Solid State Comm. – 1997. – V.101. – N 8. – P.555-558.

14. B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc. Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V.76. – N 14. – P.2511-2514.
15. Глухова О.Е., Терентьев О.А. Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок zigzag и armchair от геометрических параметров // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып.7. – С. 1329-1335.
16. Л.Д.Ландау, Е.М.Лившиц. Теоретическая физика. Т.7. Теория упругости. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 264 с.

Работа № 3

"Изучение влияния дефектов атомного каркаса наноструктур на их топологию"

Цель работы: рассчитать равновесные конфигурации углеродных нанотрубок с дефектами атомного остова типа изомеризации Стоуна-Велса, двойной вакансии и допирования

Задачи:

- ознакомиться с молекулярно-механическими методами расчета атомной структуры;
- построить модели углеродных нанотрубок с дефектами атомного остова типа изомеризации Стоуна-Велса, двойной вакансии и допирования;
- рассчитать равновесные конфигурации дефектных нанотрубок.

Теоретическая часть

На сегодняшний день известно несколько широко используемых методов синтеза углеродных нанокластеров: дуговой разряд, лазерное испарение, пиролиз, плазменное или термическое химическое парофазное осаждение (CVD). Исследованием атомной структуры методами сканирующей туннельной микроскопии и сканирующей туннельной спектроскопии установлено присутствие в нанокластерах различных дефектов, возникающих в результате допирования нанотрубок атомами различных химических элементов, в том числе атомами углерода (ad-dimer дефект), в результате элиминирования одного и более атомов, а также в результате изомеризации (например, дефект Стоуна-Велса). Формирование нанокластеров с дефектами приводит к появлению непредсказуемого изменения свойств.

В связи с активной работой в направлении применения дефектных углеродных тубулярных нанокластеров в качестве элементной базы электронных приборов, необходимо детально изучать атомную и электронную структуры кластеров с дефектами, их физические свойства и явления в них.

Дефект Стоуна-Велса (SW-дефект)

Дефект Стоуна-Велса, или, как его еще называют, дефект поворота связи является дефектом, при котором не изменяется количество атомов углерода в нанокластере. Отличие от идеальной структуры заключается в координатах двух смежных атомов и перераспределении связей вокруг этих атомов. Изменение структуры каркаса в окрестности дефекта Стоуна-Велса показано на рис. 1. В структуре при этом возникают два пятиугольника и два семиугольника.

Для тубулярных нанокластеров существуют два варианта ориентации дефекта относительно бóльшей диагонали гексагона каркаса. Это обусловило расширение группы рассматриваемых дефектов и разделение их на два класса. Для первого класса дефектов характерна ориентация вдоль бóльшей диагонали гексагона (SW_1), для второго класса – под углом к бóльшей диагонали (SW_2). На рис. 2 показан нанокластер C_{96} с различными типами дефектов SW.

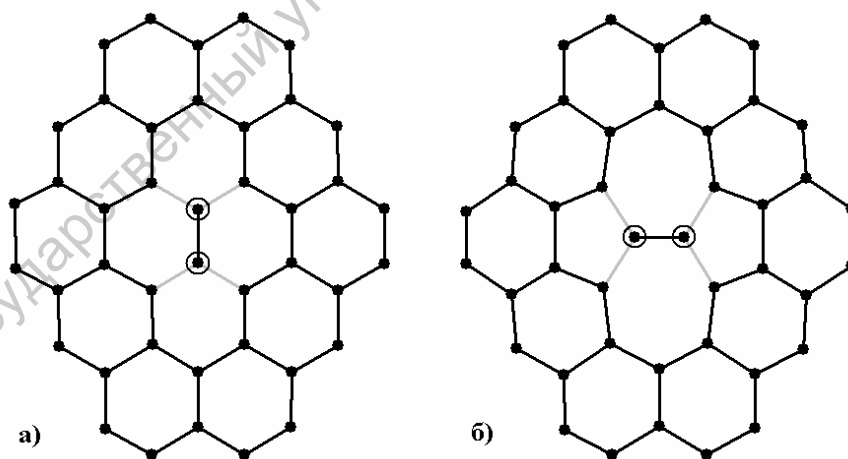


Рис. 1. Изменение структуры нанокластера в окрестности дефекта Стоуна-Велса: а) сегмент идеального нанокластера; б) сегмент нанокластера, содержащий дефект Стоуна-Велса

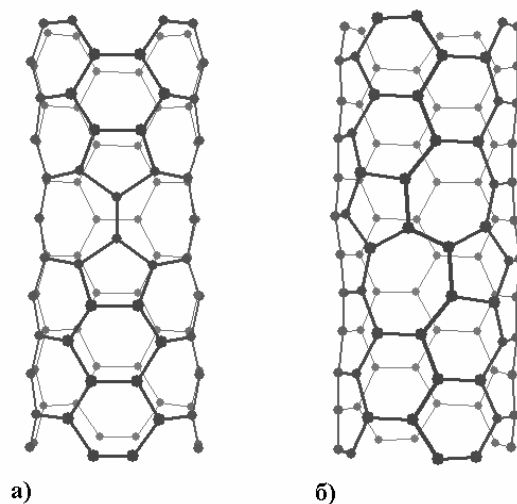


Рис. 2. Нанокластер C_{96} (4,4) с различными типами дефектов: а) SW_1 , б) SW_2

2V-дефект (двойная вакансия)

2V-дефект характеризуется отсутствием в структуре нанокластера двух смежных атомов. Данный дефект приводит к перестраиванию четырех смежных шестиугольников в два пятиугольника и один восьмиугольник. Отличие сегмента идеального нанокластера от сегмента, содержащего 2V-дефект, представлено на рис. 3.

Как было описано выше в тубулярном нанокластере существуют два варианта ориентации дефекта относительно бóльшей диагонали гексагона каркаса. Поэтому, так же как и в случае дефекта Стоуна-Велса, нужно рассматривать два класса 2V-дефектов: $2V_1$ - и $2V_2$ -дефект. На рис. 4 показан нанокластер C_{96} с различными типами дефектов 2V.

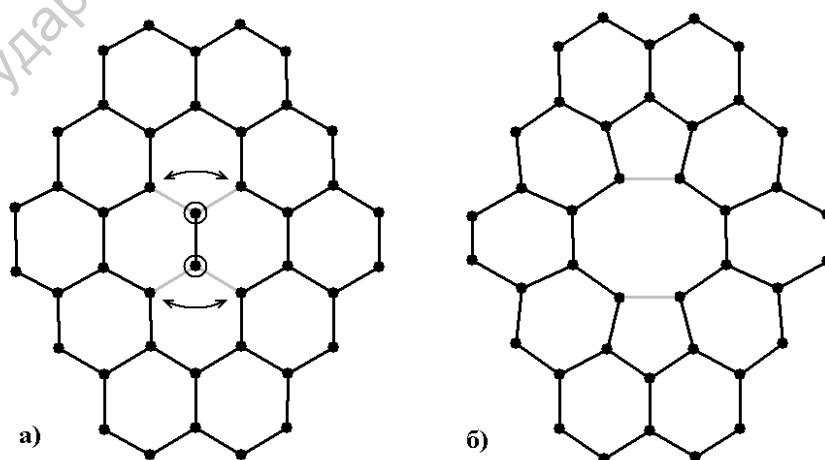


Рис. 3. Изменение структуры нанокластера в окрестности 2V-дефекта: а) сегмент идеального нанокластера, б) сегмент нанокластера, содержащий 2V-дефект

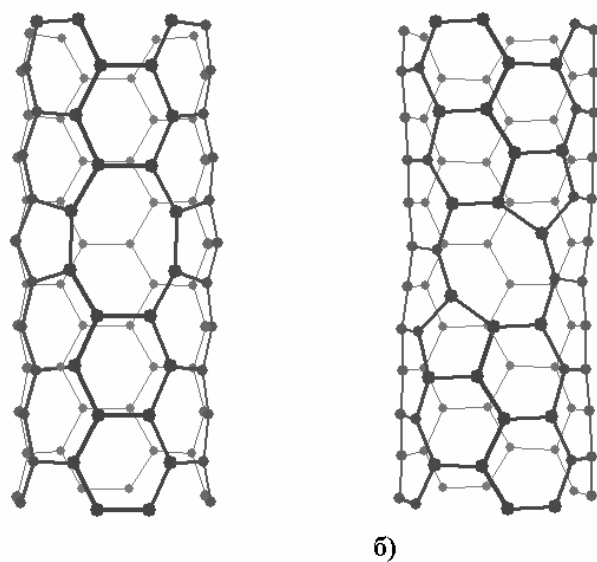


Рис. 4. Нанокластер $C_{96}(4,4)$ с различными типами дефектов: а) $2V_1$, б) $2V_2$

Ad-dimer дефект (AD-дефект)

Ad-dimer дефект возникает в результате встраивания двух атомов в структуру нанокластера. При этом возникают два пятиугольника и два семиугольника. Изменение структуры каркаса в окрестности данного дефекта показано на рис. 5.

Как и в случае дефектов Стоуна-Велса и $2V$, классификацию ad-dimer дефекта следует расширить, и разделить его на два класса: AD_1 - и AD_2 -дефект. На рис. 6 показан нанокластер C_{96} с различными типами дефектов AD.

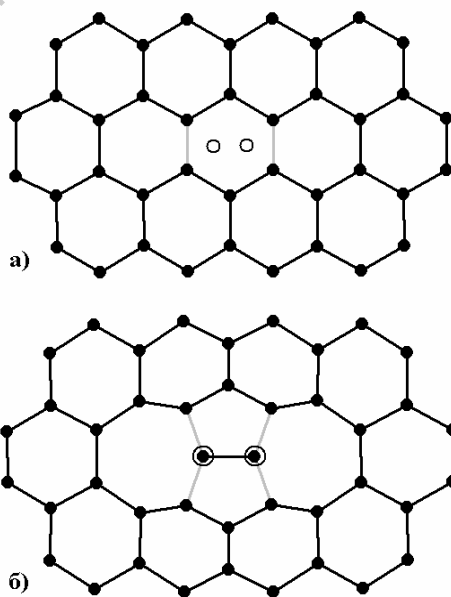


Рис. 5. Изменение структуры нанокластера в окрестности ad-dimer дефекта: а) сегмент идеального нанокластера; б) сегмент нанокластера, содержащий дефект

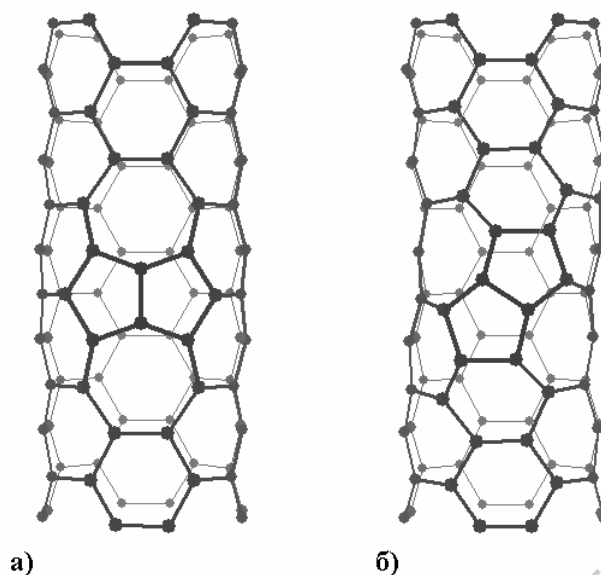


Рис. 6. Нанокластер $C_{96}(4,4)$ с различными типами дефектов: а) AD_1 , б) AD_2

Энергетика и многие физические свойства нанокластеров определяются строением каркаса: диаметром, длиной, наличием винтовой оси. Расположение атомов в молекуле, соответствующее минимуму потенциальной энергии, называется *равновесной конфигурацией*. *Равновесная конфигурация* определяется совокупностью равновесных координат атомных ядер или длин связей и валентных углов, которые называются *структурными параметрами* молекулы (их можно определить экспериментально или с помощью квантово-химических расчетов).

Для нахождения равновесной конфигурации атомной структуры удобно пользоваться эмпирическими методами. Эмпирические методы требуют наименее требовательны к машинному времени и их часто используют для ускорения расчетов. Молекулярная механика – это математический формализм, который пытается воспроизводить геометрию молекул, энергию и другие свойства, используя такие параметры, как длина химической связи между атомами, угол между связями, угол поворота вокруг связи относительно положения равновесия и т.д. Метод основан скорее не на квантовых началах, а на законах классической механики. При этом требуются экспериментально вычисленные параметры для того, чтобы определить геометрию молекулы как функцию энергии. Причем здесь под энергией понимается уже отклонение энергии данной конфигурации от энергии идеальной молекулы.

Суть эмпирического метода, представленного здесь, в следующем. Полная энергия структуры представляется многочленом, каждая составляющая которого имеет свой весовой коэффициент, определяемый путем обработки экспериментальных данных:

$$E_{tot} = \sum K_r (r - r_o)^2 + \sum K_\theta (\theta - \theta_o)^2 + \sum \left(\frac{K_a}{r^{12}} - \frac{K_b}{r^6} \right). \quad (1)$$

В (1) слагаемые первой суммы учитывают изменение длин связей в наноструктуре по отношению к длине связи в графите ($r_o = 1,42 \text{ \AA}$), второй – изменение углов между валентными связями по отношению к углу между связями в графите ($\theta_o = 120^\circ$), а третьей – взаимодействие Ван-дер-Ваальса (потенциал Леннарда – Джонса). Весовые коэффициенты K_r , K_θ , K_a , K_b подбираются таким образом, чтобы определенные параметры молекулы (например, длины связей, потенциал ионизации или модуль Юнга) соответствовали экспериментально измеренным. Для углеродных наноструктур получены следующие значения весовых коэффициентов:

$$\begin{aligned} K_r &= 3,25 \cdot 10^2 \frac{\text{Дж}}{\text{м}^2}, & K_\theta &= 4,4 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{рад}^2}, \\ K_a &= 4,0 \cdot 10^{-139} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^{12}}, & K_b &= 1,5 \cdot 10^{-80} \frac{\text{Дж}}{\text{м}^6}. \end{aligned} \quad (2)$$

Практическая часть

Упражнение № 1. *Вычисление равновесной конфигурации нанотрубки с дефектом Стоуна-Велса*

1. В программе моделирования с помощью трехпараметрического метода генерации координат создать модель нанотрубки выбранного типа и длины. С помощью модуля графического отображения проконтролировать правильность полученной структуры.
2. Изменить координаты атомов и перестроить таким образом, чтобы в данном месте нанотрубки получился дефект Стоуна-Велса выбранного типа (SW_1 или SW_2).
3. Оптимизировать структуру методом молекулярной динамики, для чего выбрать метод и набор коэффициентов, установить значение коэффициента трения, равным 0,1 и запустить оптимизацию. Критерием остановки оптимизации является стабилизация значения полной энергии структуры в пределах 0,0001 эВ.
4. Вычислить значение энергии, приходящейся на один атом структуры.
5. Повторять пункты 2 и 3 таким образом до тех пор пока не получите указанное преподавателем количество дефектов.

6. Составить таблицу и построить график зависимости энергии, приходящейся на один атом, от количества дефектов в нанотрубке.

Упражнение № 2. *Вычисление равновесной конфигурации нанотрубки с 2V-дефектом*

1. В программе моделирования Ring с помощью трехпараметрического метода генерации координат создать модель нанотрубки выбранного типа и длины. С помощью модуля графического отображения проконтролировать правильность полученной структуры.
2. Изменить координаты атомов и перестроить таким образом, чтобы в данном месте нанотрубки получился 2V-дефект выбранного типа ($2V_1$ или $2V_2$).
3. Оптимизировать структуру методом молекулярной динамики, для чего выбрать метод и набор коэффициентов, установить значение коэффициента трения, равным 0,1 и запустить оптимизацию. Критерием остановки оптимизации является стабилизация значения полной энергии структуры в пределах 0,0001 эВ.
4. Вычислить значение энергии, приходящейся на один атом структуры.
5. Повторять пункты 2 и 3 таким образом до тех пор пока не получите указанное преподавателем количество дефектов.
6. Составить таблицу и построить график зависимости энергии, приходящейся на один атом, от количества дефектов в нанотрубке.

Упражнение № 3. *Вычисление равновесной конфигурации нанотрубки с ad-dimer дефектом*

1. В программе моделирования с помощью трехпараметрического метода генерации координат создать модель нанотрубки выбранного типа и длины. С помощью модуля графического отображения проконтролировать правильность полученной структуры.
2. Изменить координаты атомов и перестроить таким образом, чтобы в данном месте нанотрубки получился ad-dimer дефект выбранного типа (AD_1 или AD_2).
3. Оптимизировать структуру методом молекулярной динамики, для чего выбрать метод и набор коэффициентов, установить значение коэффициента трения, равным 0,1 и запустить оптимизацию. Критерием остановки оптимизации является стабилизация значения полной энергии структуры в пределах 0,0001 эВ.
4. Вычислить значение энергии, приходящейся на один атом структуры.

5. Повторять пункты 2 и 3 таким образом до тех пор пока не получите указанное преподавателем количество дефектов.
6. Составить таблицу и построить график зависимости энергии, приходящейся на один атом, от количества дефектов в нанотрубке.

Рекомендуемая литература:

1. V.H. Crespi, M.L. Cohen In situ band gap engineering of carbon nano-tubes // Phys. Rev. Lett. – 1997. – V.79. – N 11. – P.2093-2096.
2. S.G. Louie Electronic properties, junctions, and defects of carbon nano-tubes // Topics in Applied Physics (Carbon Nanotubes) – 2001. – V.80. – P.113-145.
3. J.W.G. Wildöer, L.C. Venema, A.G. Rinzler, R.E. Smalley, C. Dekker Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes // Nature. – 1998. – V.391. – P.59-62.
4. Глухова О.Е., Терентьев О.А. Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок zigzag и armchair от геометрических параметров // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып.7. – С.1329-1335.

Работа № 4

"Изучение топологии сложных наносоединений"

Цель работы: рассчитать равновесные конфигурации сложных наносоединений эмпирическим методом

Задачи:

- ознакомиться с молекулярно-механическими методами расчета атомной структуры;
- рассчитать структуру сложного соединения;
- рассчитать молекулярно-механическим методом равновесные конфигурации сложных наносоединений.

Теоретическая часть

На данные момент проводится большое число экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению сложных наноструктур, основанных на углеродных нанотрубках (УНТ), а именно соединений L-, Y- и T-типов. Показано, что такие структуры могут использоваться в качестве на-

нотранзисторов и нанодиодов. Известно, что в зависимости от диаметра и киральности однослойные УНТ могут быть либо проводящими, либо полупроводящими. Таким образом, мультитерминальные соединения могут быть образованы из различных по проводимости нанотрубок. В 1992 г. была предсказана возможность образования непрерывного соединения из двух различных нанотрубок при введении пентагон-гептагонной пары. Если одна из двух нанотрубок является металлической, а другая полупроводящей, то их соединение будет представлять собой выпрямляющий диод. Подобные двухтерминальные соединения наблюдаются экспериментально.

Образование наносоединений L-, Y- и T-типов возможно только при наличии топологических дефектов между нанотрубками, образующими соединение. Как правило, эти дефекты являются пентагонами, гептагонами или октагонами.

Практическая часть

Упражнение № 1. *Вычисление равновесной конфигурации наносоединения L-типа*

1. В программе моделирования с помощью трехпараметрического метода генерации координат создать модели исходных нанотрубок наносоединения (тип исходных нанотрубок выбирается преподавателем). С помощью модуля графического отображения проконтролировать правильность полученной структуры.
2. Загрузить все сгенерированные модели в программу моделирования и с помощью инструментов манипулирования (поворот, смещение, центрирование) сопоставить исходные нанотрубки таким образом, чтобы получилось соединение L-типа.
3. Манипулируя параметрами отдельных атомов добавить дополнительные связи между элементами наносоединения и, если необходимо, удалить лишние атомы.
4. Оптимизировать структуру методом молекулярной динамики, для чего выбрать метод и набор коэффициентов, установить значение коэффициента трения, равным 0,1 и запустить оптимизацию. Критерием остановки оптимизации является стабилизация значения полной энергии структуры в пределах 0,0001 эВ.
5. Вычислить значение энергии, приходящейся на один атом структуры.

Упражнение № 2. *Вычисление равновесной конфигурации наносоединения Y-типа*

1. В программе моделирования с помощью трехпараметрического метода генерации координат создать модели исходных нанотрубок наносоединения (тип исходных нанотрубок выбирается преподавателем). С помощью модуля графического отображения проконтролировать правильность полученной структуры.
2. Загрузить все сгенерированные модели в программу моделирования и с помощью инструментов манипулирования (поворот, смещение, центрирование) сопоставить исходные нанотрубки таким образом, чтобы получилось соединение Y-типа.
3. Манипулируя параметрами отдельных атомов добавить дополнительные связи между элементами наносоединения и, если необходимо, удалить лишние атомы.
4. Оптимизировать структуру методом молекулярной динамики, для чего выбрать метод и набор коэффициентов, установить значение коэффициента трения, равным 0,1 и запустить оптимизацию. Критерием остановки оптимизации является стабилизация значения полной энергии структуры в пределах 0,0001 эВ.
5. Вычислить значение энергии, приходящейся на один атом структуры.

Упражнение № 3. *Вычисление равновесной конфигурации наносоединения T-типа*

1. В программе моделирования с помощью трехпараметрического метода генерации координат создать модели исходных нанотрубок наносоединения (тип исходных нанотрубок выбирается преподавателем). С помощью модуля графического отображения проконтролировать правильность полученной структуры.
2. Загрузить все сгенерированные модели в программу моделирования и с помощью инструментов манипулирования (поворот, смещение, центрирование) сопоставить исходные нанотрубки таким образом, чтобы получилось соединение T-типа.
3. Манипулируя параметрами отдельных атомов добавить дополнительные связи между элементами наносоединения и, если необходимо, удалить лишние атомы.
4. Оптимизировать структуру методом молекулярной динамики, для чего выбрать метод и набор коэффициентов, установить значение коэффициента трения, равным 0,1 и запустить оптимизацию. Критерием оста-

новки оптимизации является стабилизация значения полной энергии структуры в пределах 0,0001 эВ.

5. Вычислить значение энергии, приходящейся на один атом структуры.

Рекомендуемая литература:

1. Глухова О.Е. Жесткость Y-образных углеродных нанотрубок при деформации растяжения/сжатия // Нано- и микросистемная техника. – 2009. – № 1. – С. 19-22.
2. Глухова О.Е. Изучение механических свойств углеродных нанотрубок стручкового типа на молекулярно-механической модели // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2009. – Т.12. – № 1. – С. 69-75.
3. Глухова О.Е., Терентьев О.А. Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок zigzag и armchair от геометрических параметров // Физика твердого тела. – 2006. – Т.48. – Вып.7. – С. 1329-1335.
4. Лисенков С.В., Пономарева И.В., Чернозатонский Л.А. Базисная конфигурация Y-соединений однослойных углеродных нанотрубок симметрии D_{3h}: структура и классификация // Физика твердого тела. – 2004. – Т.46. – Вып.8. – С. 1529-1534.
5. M. Terrones, F. Banhart, N. Grobert, J.C. Charlier, H. Terrones, P.M. Ajayan Molecular Junctions by Joining Single-Walled Carbon Nanotubes // Phys. Rev. Lett. – 2002. – V.89. – N 7. – P.075505-075508.
6. B. I. Dunlap Connecting carbon tubules // Phys. Rev. B. – 1992. – V.46. – N 3. – P.1933-1936.
7. A.N. Andriotis, M. Menon, D. Srivastava, L. Chernozatonskii Rectification Properties of Carbon Nanotube “Y-Junctions” // Phys. Rev. Lett. – 2001. – V.87. – N 6. – P.066802-066805.
8. C. Papadopoulos, A. Rakitin, J. Li, A.S. Vedeneev, J.M. Xu Electronic Transport in Y-Junction Carbon Nanotubes // Phys. Rev. Lett. – 2000. – V.85. – N 16. – P.3476-3479.
9. L. Chico, V.H. Crespi, L.X. Benedict, S.G. Louie, M.L. Cohen Pure Carbon Nanoscale Devices: Nanotube Heterojunctions // Phys. Rev. Lett. – 1996. – V.76. – N 6. – P.971–974.
10. J. Han, M.P. Anantram, R. Jaffe, J. Kong, H. Dai Observation and modeling of single-wall carbon nanotube bend junctions // Phys. Rev. B. – 1998. – V.57. – N 23. – P.14983–14989.

Работа № 5

"Изучение относительного движения фрагментов сложного наносоединения"

Цель работы: изучение поступательного и вращательного движений внутреннего компонента относительно внешней оболочки в сложном углеродном наносоединении

Задачи:

- ознакомиться с молекулярно-механическими методами расчета атомной структуры;
- ознакомиться с топологией сложных углеродных наносоединений;
- рассчитать равновесные конфигурации сложных наносоединений типа двухслойного фуллерена и гибридной структуры (фуллерен, инкапсулированный в нанотрубку);
- рассчитать энергию взаимодействия компонентов сложного наносоединения, соответствующего равновесной конфигурации.

Теоретическая часть

Основой данной работы являются исследование стабильности сложных соединений состоящих из двух наноструктур, одна из которых инкапсулирована в другое (рис. 1). Необходимость подобных исследований вызвана возможностью конструирования наноэлемента памяти, основанного на использовании подобных соединений. Также, подобные структуры могут быть использованы для создания наногироскопа. Уже реализована архитектура памяти компьютера на основе углеродных нанотрубок и наностручков, созданы полевые нанотранзисторы, исследуется возможность создания наногироскопа на базе многослойных фуллеренов и эндоэдральных соединений. На данный момент все же основное внимание уделяется открытым нанокластерам, начиненным фуллеренами, а закрытые трубки с одной «горошиной» исследуются меньше. При этом такие наностручки могут быть очень перспективны в плане создания на их основе наноустройств. Однако, для их конструирования необходимо выявить условия взаимного расположения нанокластера и инкапсулированного объекта для обеспечения функциональности наноустройства, изучить свойства гибридного соединения.

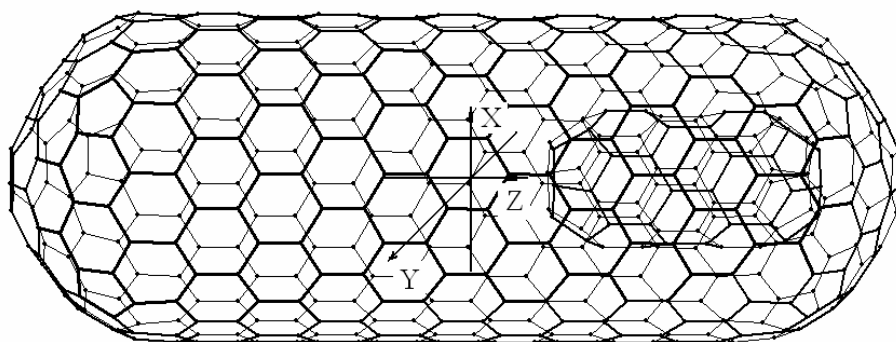


Рис. 1. Наночастица C60@C450

Энергетика и многие физические свойства нанокластеров определяются строением каркаса: диаметром, длиной, наличием винтовой оси. Расположение атомов в молекуле, соответствующее минимуму потенциальной энергии, называется *равновесной конфигурацией*. *Равновесная конфигурация* определяется совокупностью равновесных координат атомных ядер или длин связей и валентных углов, которые называются *структурными параметрами* молекулы (их можно определить экспериментально или с помощью квантово-химических расчетов).

Для нахождения равновесной конфигурации атомной структуры удобно пользоваться эмпирическими методами. Эмпирические методы требуют наименее требовательны к машинному времени и их часто используют для ускорения расчетов. Молекулярная механика – это математический формализм, который пытается воспроизводить геометрию молекул, энергию и другие свойства, используя такие параметры, как длина химической связи между атомами, угол между связями, угол поворота вокруг связи относительно положения равновесия и т.д. Метод основан скорее не на квантовых началах, а на законах классической механики. При этом требуются экспериментально вычисленные параметры для того, чтобы определить геометрию молекулы как функцию энергии. Причем здесь под энергией понимается уже отклонение энергии данной конфигурации от энергии идеальной молекулы.

Практическая часть

Упражнение № 1. *Вычисление равновесной конфигурации гибридного соединения*

1. В программе моделирования с помощью сгенерировать исходные структуры гибридного соединения (выбираются преподавателем).

2. В программе моделирования объединить сгенерированные структуры в одну гибридную макромолекулу. С помощью модуля графического отображения проконтролировать правильность полученной структуры.
3. Оптимизировать структуру методом молекулярной динамики, для чего выбрать метод и набор коэффициентов, установить значение коэффициента трения, равным 0,1 и запустить оптимизацию. Критерием остановки оптимизации является стабилизация значения полной энергии структуры в пределах 0,0001 эВ.
4. Вычислить значение энергии, приходящейся на один атом структуры.

Упражнение № 2. *Вычисление зависимости энергии взаимодействия элементов гибридного соединения в зависимости от их взаимного расположения*

1. Изменить взаимное расположение элементов гибридного соединения, полученного в упражнении 1. Вид смещения (продольное, поперечное или вращение вокруг оси) выбирается преподавателем.
2. Вычислить значение энергии взаимодействия между элементами соединения.
3. Провести пункты 1 и 2 для всего диапазона изменений. Шаг изменения выбрать таким образом, чтобы количество точек измерения было не меньше 20.
4. Составить таблицу и построить график зависимости энергии взаимодействия от взаимного расположения элементов структуры.

Рекомендуемая литература:

1. C.H. Lee, K.T. Kang, K.S. Park, M.S. Kim, H.S. Kim, H.G. Kim, J.E. Fischer, A.T. Johnson The nano-memory devices of a single wall and peapod structural carbon nanotube field effect transistor // Jpn. J. Appl. Phys. – 2003. – V.42. – N 8. – P.5392-5394.
2. Y-K. Kwon, D. Tomanek, S. Iijima “Bucky shuttle” memory device: synthetic approach and molecular dynamics simulations // Phys. Rev. Lett. – 1999. – V.82, – N 7. – P.1470-1473.
3. Глухова О.Е., Жбанов А.И., Резков А.Г. Вращение внутренней оболочки наночастицы $C_{20}@C_{80}$ // Физика твердого тела. – 2005. – Т.47. – N 2. – С.376-382.
4. M. Krause, M. Hulman, H. Kuzmany, O. Dubay, G. Kresse, K. Vietze, G. Seifert, C. Wang, H. Shinohara Fullerene quantum gyroscope // Phys. Rev. Lett. – 2004. – V.93. – N 13. – P.137403(4).

5. Глухова О.Е. Жесткость Y-образных углеродных нанотрубок при деформации растяжения/сжатия // Нано- и микросистемная техника. – 2009. – № 1. – С. 19-22.
6. Глухова О.Е. Изучение механических свойств углеродных нанотрубок стручкового типа на молекулярно-механической модели // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. – 2009. – Т.12. – № 1. – С. 69-75.
7. Глухова О.Е., Терентьев О.А. Теоретическое изучение зависимостей модулей Юнга и кручения тонких однослойных углеродных нанотрубок zigzag и armchair от геометрических параметров // Физика твердого тела. – 2006. – Т.48. – Вып.7. – С. 1329-1335.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского