

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МАССИВОВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

В. В. Баркалин, А. А. Плетежов

Белорусский национальный технический университет, barkaline@bntu.by

При разработке наносистем различного назначения важное значение имеет развитие методов характеризации наноматериалов. При этом необходимо получать как сведения о микроскопической структуре и состоянии образца, так и его интегральные характеристики. Поэтому представляется актуальным изучение спектральных характеристик наносистем в широком частотном интервале, включающем как собственные частоты индивидуальных элементов наносистем, так и частоты, характеризующие наносистему в целом. В применении к наносистемам на основе углеродных нанотрубок (УНТ) этот интервал включает область от СВЧ до ИК диапазонов электромагнитной шкалы [1].

Использование спектральных свойств для характеризации наносистем предполагает изучение влияния различных физических и структурных параметров материалов на спектральные характеристики, в котором важную роль играет компьютерное моделирование. С точки зрения затрат компьютерных ресурсов и точности наиболее приемлемым методом моделирования спектров наносистем на основе УНТ представляется метод молекулярной динамики. Этот метод подразумевает вычисление траекторий всех атомов системы численным решением классических уравнений движения с использованием эмпирически определяемых потенциалов межатомных сил [2].

В данной работе для молекулярно-динамического моделирования использовался свободно распространяемый пакет NAMD [3]. Пакет базируется на силовом поле CHARMM, разработанном в основном для аппроксимации межатомного взаимодействия в биополимерах. Его применение для моделирования углеродных нанотрубок представляется вполне оправданным.

Пакет имеет следующие характерные черты:

- Силовое поле CHARMM учитывает многочастичные связывающие взаимодействия между 2, 3 и 4 атомами и парные несвязывающие взаимодействия: электростатические и вандерваальсовские.
- Пакет включает алгоритм Эвальда для расчета полного электростатического взаимодействия в системе.
- Пакет использует алгоритм Верле для расчета последующих значений координат и скоростей атомов на основе предыдущих. Для снижения временных затрат при расчете дальнедействующих электростатических сил применяется разностная схема с несколькими шагами по времени. Локальные взаимодействия вычисляются на каждом шаге, а дальнедействующие – один раз за несколько шагов.
- В пакете реализованы следующие возможности: молекулярная динамика при постоянной энергии, молекулярная динамика при постоянной температуре за счет переопределения скоростей, ланжевеновская динамика, возможность задать периодические граничные условия для рассматриваемой системы, молекулярная динамика

при постоянном давлении, алгоритмы поиска минимума энергетической функции, возможность фиксации координат части атомов системы, использование жестких моделей для молекул воды, задание жестких водородных связей, возможность задания периодических воздействий на систему.

- Использование графического интерфейса VMD позволяет реализовать интерактивную молекулярную динамику с приложением сил к набору атомов.
- В пакете сбалансирована нагрузка на все используемые процессоры.
- Пакет обладает хорошей параллелизуемостью.

Особый интерес для исследования спектральных методов характеристики массивов нанотрубок представляет возможность вычисления электромагнитных спектров поглощения молекулярных систем, имеющаяся в графическом интерфейсе NAMD. Спектр вычисляется как преобразование Фурье от автокорреляционной функции дипольного момента системы, которая, в свою очередь, вычисляется по временным рядам метода молекулярной динамики:

$$\vec{d}(t) = \sum_{\alpha} e_{\alpha} \cdot \vec{r}_{\alpha}(t),$$

где $\vec{d}(t)$ – дипольный момент системы, e_{α} – заряд атома, $\vec{r}_{\alpha}(t)$ – радиус-вектор атомов из моделирования при $T = 298$ К. Используя дипольный момент, вычисляется автокорреляционная функция

$$R(\tau) = \frac{1}{2 \cdot T} \cdot \int_{-T}^T \vec{d}(t) \cdot \vec{d}(t + \tau) dt$$

и спектральная плотность

$$S(\omega) = \int R(\tau) \cdot e^{-i\omega\tau} d\tau.$$

В данной работе вычислены спектры поглощения индивидуальной нанотрубки диаметром 13, длиной 100 Å с хиральными параметрами {10,10}, с внедренными в ее крышку положительным и отрицательным единичными зарядами на близком расстоянии, спектры такой же нанотрубки с химически связанными молекулами амина, метила и бутила и аналогичные спектры массивов из 7 и 19 УНТ, образующих правильные треугольные решетки с расстояниями между трубками в диапазоне 4–24 Å, в которых пары зарядов задавались только на центральной трубке. На рисунке 1 представлена геометрия исследуемых систем, а на рисунке 2 – полученные спектры поглощения в частотном диапазоне 0–500 см⁻¹.

Полученные спектры демонстрируют резонансный характер поглощения массивами УНТ электромагнитного поля, обусловленный наличием в системе собственных частот механических колебаний. Тем самым подтверждаются результаты расчетов в континуальном приближении, в которых взаимодействие нанотрубок в массиве осуществлялось только через подложку [1].

Зависимость спектров от геометрии массива носит весьма сложный характер из-за вклада дальнедействующих вандерваальсовых взаимодействий. Для контроля геометрии массива наибольший интерес представляет пик поглощения на частоте 25 см⁻¹, что соответствует 750 ГГц. Величина этого пика явно коррелирует с расстоянием

между нанотрубками в массивах. Положение этого пика зависит от длины нанотрубки и сдвигается вниз по шкале частот с ее увеличением обратно пропорционально этой длине. Для трубок длиной 1 мкм пик попадает в диапазон 5–10 ГГц и может изучаться в СВЧ-резонаторах миллиметрового диапазона.

Наличие корреляции других пиков с геометрией массивов требует дополнительного исследования.

Полученные данные демонстрируют возможность разработки спектральных методов контроля геометрических характеристик массивов нанотрубок. Кроме того, существенные отличия спектров рассмотренных систем свидетельствуют о возможности использования массивов углеродных нанотрубок в наносенсорике.

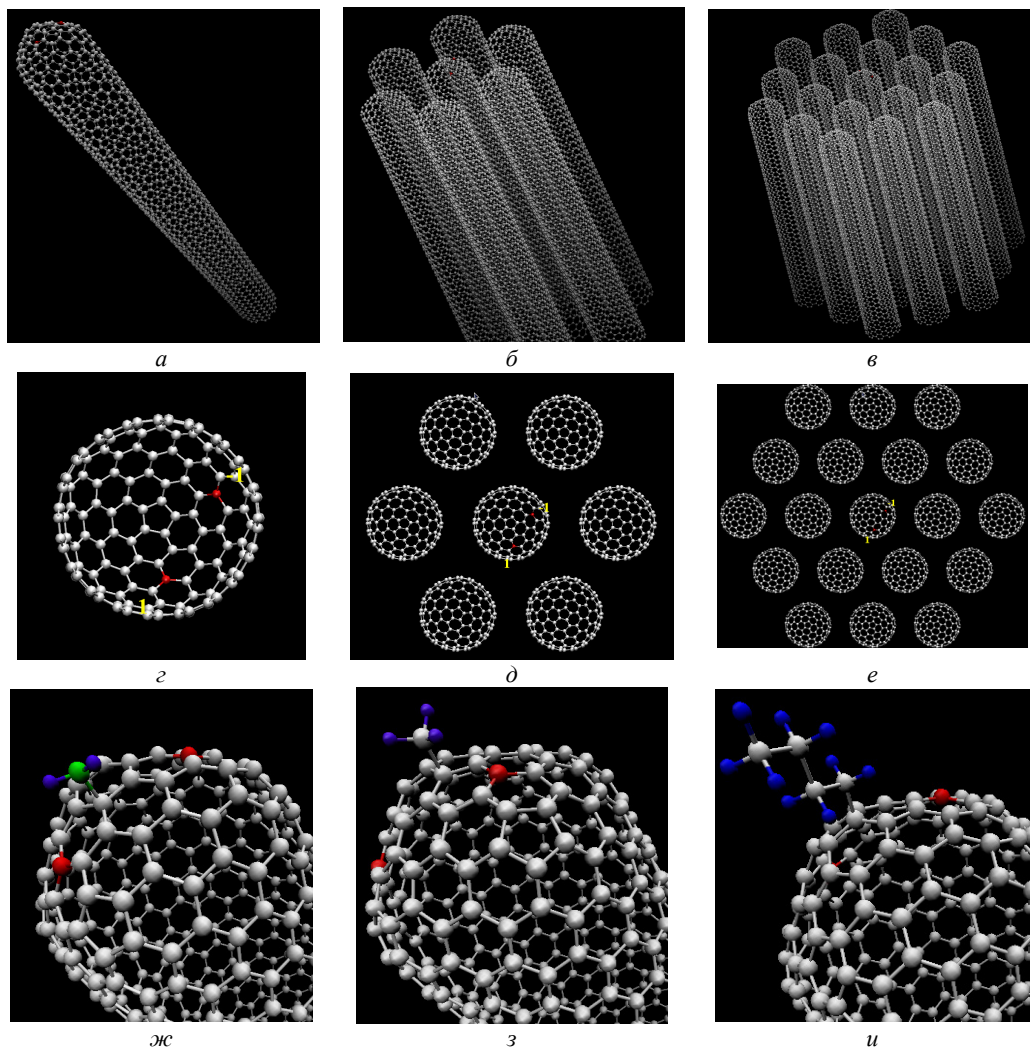


Рис. 1. Индивидуальная УНТ и массивы УНТ {10,10}. а–в – вид сбоку, г–е – вид сверху и расположение внедренной пары зарядов, ж–и – УНТ с химически связанными молекулами амина, метила и бутила

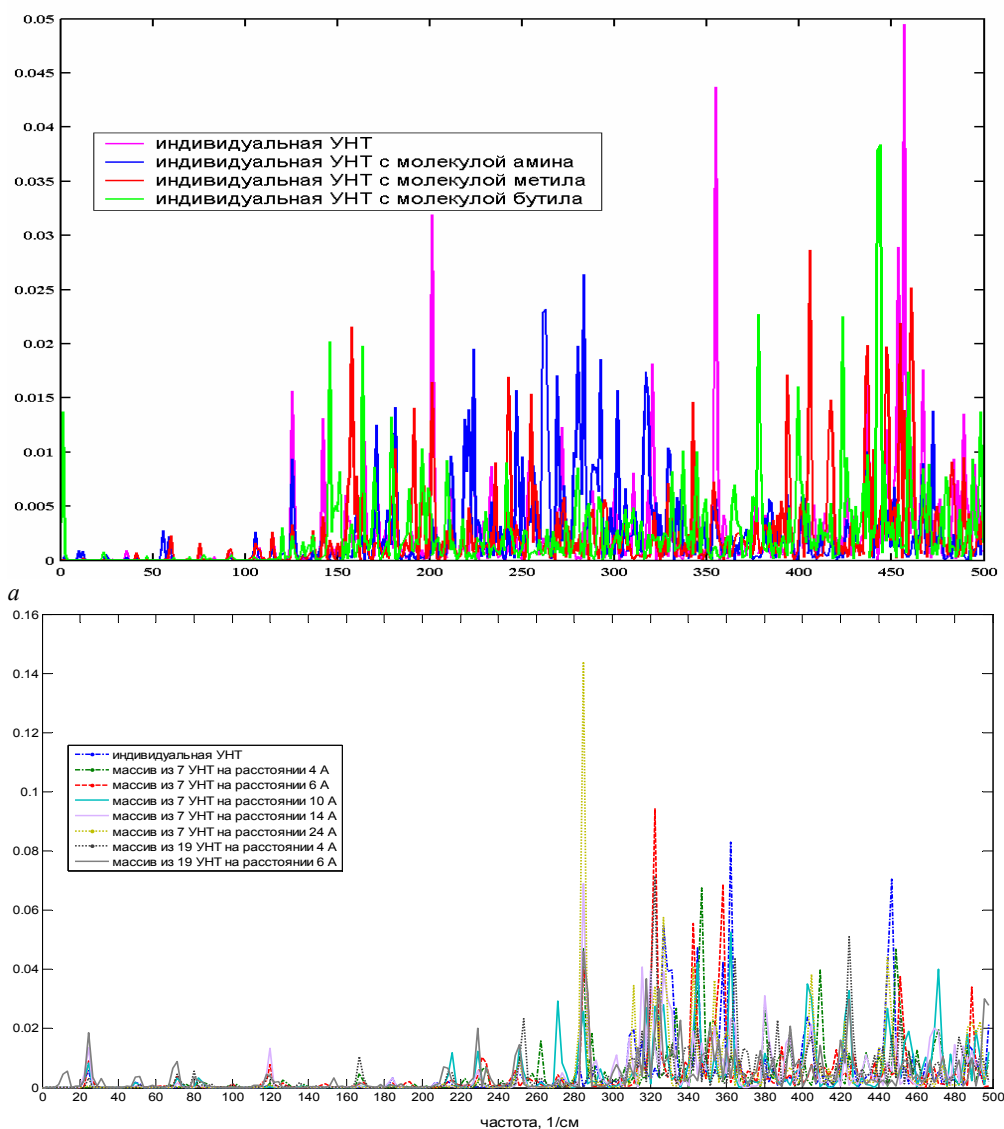


Рис. 2. Спектры поглощения. а – индивидуальной УНТ и УНТ с химически связанными молекулами, б – индивидуальной УНТ и массивов УНТ

ЛИТЕРАТУРА

1. Barkaline, V. V. Resonant properties of ordered carbon nanotube arrays / V. V. Barkaline, P. A. Zhuchak // Proc. SPIE 7377, 73770I. 2008. P. 1.
2. Frenkel, D. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications / D. Frenkel, B. Smit // Academic Press. 2002. 658 p.
3. Phillips, J. C. Scalable molecular dynamics with NAMD / J. C. Phillips [et al.] // J. Comp. Chem. 2005. P. 1781.