

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВИРТУАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ В УЧЕБНОМ КУРСЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

К.А. Ермаков, П.Ю. Гуляев

Югорский государственный университет
г. Ханты-Мансийск

Статья посвящена моделированию виртуальных наночастиц с помощью программных пакетов, основанных на применении полуэмпирических методов.

Ключевые слова: наноэлектроника, полуэмпирический метод, моделирование.

Моделирование физико-химических свойств покрытий наноразмерной толщины [1] весьма важно вследствие того, что их физические характеристики могут кардинально отличаться от величин и факторов на поверхности протяженного твердого тела. Но вместе с тем во многих случаях наблюдаются и общие черты, характерные для данного материала. Поэтому изучение учебного курса моделирования наночастиц, а в особенности их электронной структуры, должно начинаться с освоения простейших компьютерных методов квантово-химических расчетов виртуальных атомных кластеров малых размеров и вестись тесно в сопоставлении с данными, имеющимися для объемных материалов и их поверхностей.

В настоящее время решающее значение имеет создание материалов с заранее заданными «программируемыми» свойствами даже для такого материала как кремний, поскольку именно кремний до сих пор остается основным материалом микроэлектроники и нарождающейся наноэлектроники. Последние двадцать лет развиваются исследования пористого кремния и наноструктур типа «металл-диэлектрик-полупроводник» [2, 3], интерес к которым связан с тем, что формирующиеся в пористом кремнии наноразмерные области, частично отделенные друг от друга изолирующими прослойками, обладают увеличенной (по сравнению с объемным кремнием) величиной запрещенной энергетической щели, что приводит к светимости пористого кремния в видимом диапазоне и дает возможность использовать его как материал для оптоэлектроники. В связи с этим моделирование виртуальных наноструктур, является весьма актуальным и практическое освоение курса квантово-химических расчетов в материаловедении должно строиться по схеме:

«малые атомные кластеры – молекулы – супермолекулы – наноструктуры».

Цель работы – детально разобрать особенности построения модели строения вещества на начальной ступени и продемонстрировать на примере принцип действия программы WinMopac7.21.

Большинство современных полуэмпирических методов базируются на подходе, именуемом «Neglect of Diatomic Differential Overlap (NDDO)» - «пренебрежение двух-атомным дифференциальным перекрыванием», в котором слейтеровская матрица перекрывания S заменяется единичной матрицей. Это позволяет заменить секулярное уравнение Хартри-Фока $[H-ES] = 0$ более простым уравнением $[H-E] = 0$. Конкретные полуэмпирические методы отличаются друг от друга дополнительными приближениями для вычисления одно- и двух-электронных интегралов и разными подходами к параметризации.

Наиболее известны методы MNDO, AM1, PM3, разработанные на основе NNDO и доступные, например, в рамках программных пакетов MOPAC [4] и WinMopac [5]. Метод MNDO использует для параметризации одно-центровых двух-электронных интегралов спектроскопические данные для изолированных атомов, а другие двух-электронные интегралы вычисляет с помощью классической электростатики. Метод AM1 использует те же приближения для двух-электронных интегралов, что и MNDO, но с модификацией остова-остовного отталкивания, а для параметризации привлекаются данные по дипольным моментам, ионизационным потенциалам и геометрии молекул [6].

Вкратце суть данных методов [6, 8] заключается в разделении атомных электронов на валентные и остовные. Волновые функции валентных электронов ψ представляются в

виде линейной комбинации базисных атомных орбиталей АО (ψ):

$$\psi = \sum_v C_{vi} \varphi_v$$

Коэффициенты C_{vi} находятся из уравнений:

$$\sum_v (F_{\mu\nu} - E_i \delta_{\mu\nu}) C_{vi} = 0$$

где E_i – собственные значения функций ψ_i , $F_{\mu\nu}$ – матрица Фока.

Матрица Фока содержит:

- одноцентровые одноэлектронные члены, представляющие собой сумму кинетической энергии электрона на атоме А и его потенциальной энергии в поле этого же атома;
- одноцентровые двухэлектронные интегралы (кулоновские и обменные);
- двухцентровые одноэлектронные резонансные интегралы;
- двухцентровые одноэлектронные члены, описывающие взаимодействие электрона атома А с остовом атома В;
- двухцентровые интегралы двухэлектронного отталкивания.

Полная энергия молекулы равна сумме электронной энергии E_{el} и энергии отталкивания остовов атомов А и В:

$$E_{tot}^{mol} = E_{el} + \sum_{A<B} E_{AB}^{core}$$

В методе MNDO различные члены матрицы Фока и энергия отталкивания E_{AB} не вычисляются аналитически. Они определяются либо прямо из экспериментальных данных (например, из теплоты образования), либо из полуэмпирических выражений с параметрами, которые могут быть определены из эксперимента.

Метод AM1 отличается более точным подходом к вычислению отталкивания атомов на малых расстояниях. Это было сделано в [6] путем введения специальной отталкивательной функции CRF:

$$CRF(AB) = z_A z_B \gamma_{ss} [1 + F(A) + F(B)],$$

где

$$F(A) = \exp(-\alpha_A R_{AB}) + \sum_i K_{A_i} \exp[L_{A_i} (R_{AB} - M_{A_i})],$$

$$F(B) = \exp(-\alpha_B R_{AB}) + \sum_j K_{B_j} \exp[L_{B_j} (R_{AB} - M_{B_j})],$$

$z, \gamma, \alpha, K, L, M$ – параметры, требующие определения из экспериментальных данных [7].

Рассмотрим на практическом примере особенности моделирования в WinMoras7.21 строения молекулы ацетона. Программа WinMoras7.21 проста в обращении, но требует формирования внимания к процедуре ввода исходных данных и навыков ввода спра-

вочных констант [7].

Ацетон – простейший представитель кетонов. Формула: $\text{CH}_3\text{-C(O)-CH}_3$. Бесцветная легкоподвижная летучая жидкость с характерным запахом. Как видно из формулы, для построения молекулы нам потребуется 3 атома углерода, 6 атомов водорода и 1 атом кислорода. В качестве примера, рассмотрим на рисунке 1 3D модель молекулы ацетона.

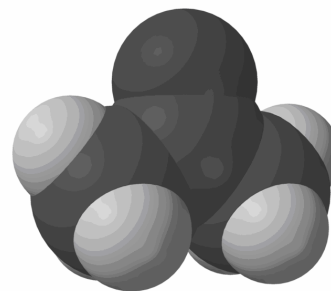


Рисунок 1 – Структурная 3D-модель молекулы ацетона с учетом ионных радиусов валентных атомов:

Очевидно, что в результате моделирования, после подстановки данных из [7] об ионизационных потенциалах, координационных углах орбиталей внешних электронов и т.п., должна получиться подобная структура.

Ввод данных нужно начинать с первого атома структуры (0D-модель) от которого отсчитывается расстояние до второго (1D-модель), затем от этого «базиса» между 2 атомами откладывается расстояние и угол до третьего атома (2D-модель), а потом уже осуществляется итерационный переход к 3D-модели структуры, путем выбора качества точки «отсчета» одного из атомов на плоскости 2D-модели и задания относительно него расстояния до следующего элемента структуры и двух координационных углов. Необходимо отметить, что хотя следует указывать «эффективную» валентность (количество связей), углы и расстояния, но эти величины не критичны, т.к. потом они будут варьироваться полуэмпирическим алгоритмом AM1 до тех пор, пока наилучшим образом «макро» параметр теплоемкости не приблизится к справочным данным или пока в результате этой оптимизации структура не распадется. Поэтому следует даже начальные «приблизительные» данные вводить не наугад, а из хорошо проверенных справочных источников.

Теперь рассмотрим поэтапно каждый шаг алгоритма построения молекулы.

Центральное место в молекуле занимают атомы углерода. Первый атом будет до-

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВИРТУАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ И СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ В УЧЕБНОМ КУРСЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

бавляться с входящими параметрами равными 0 и служит “базовым”, остальные атомы будут добавляться к системе относительно него. Таким образом, заполняем начальную таблицу структуры, приведенную на рисунке 2.

Как указано раньше, первый атом углерода имеет все параметры равные 0. Рассмотрим построения второго и третьего атома углерода. Число 1.475006 показывает расстояние между атомами в ангстремах. Второе число, также равно 0, показывает горизонтальный угол между атомами равен нулю, т.к. они лежат на одной прямой. Последние три числа таблицы рассмотрим ниже. Теперь надо достроить атом кислорода, что показано в исходной матрице на рисунке 3.

Исходная матрица	Полные результаты	Краткие результаты	Конечная									
CHARGE=0 GNORM=0.1 STEP=36 POINT=10 BONDS GEO-OK VECTORS DENSITY Ethane.MOP												
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0	0	0
C	1.475006	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0			
C	1.475006	1	180.000000	0	0.000000	0	2	1	0			
O	1.415000	1	90.200000	1	0.000000	1	2	3	1			

Рисунок 2 – Скриншот заполнения исходной матрицы в программе WinMoras7.21.

В результате оптимизации WinMoras7.21 получаем структуру, показанную на рисунке 3.

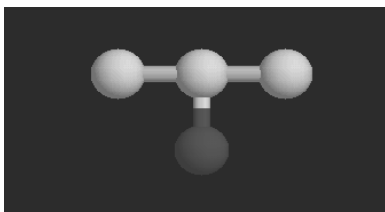


Рисунок 3 – Структура после заполнения атомом кислорода исходной матрицы в программе WinMoras7.21.

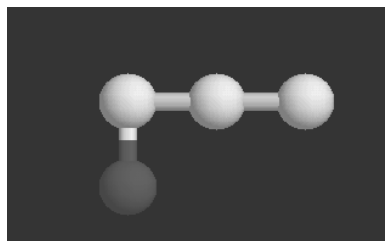


Рисунок 4 – Структура после перемещения атома кислорода в исходной матрице

Последние три числа обозначают, какие из атомов взаимодействуют друг с другом. К примеру, атом кислорода, как видно из *ПОЛЗУНОВСКИЙ АЛЬМАНАХ №2 2012*

лицы на рис 3, взаимодействует только со вторым атомом углерода, который на модели находится посередине. Если мы изменим 2, например, на 1 то получим структуру на рисунке 4.

Теперь надо достроить оставшиеся атомы водорода. Начнем с построения связи атомов водорода с атомом углерода, находящимся слева. Для этого нам надо знать углы и расстояние между ними, эти данные можно узнать в справочнике [7]. Расстояние между атомами 1.083 ангстрем и угол между ними 107.2., как показано ниже на рис. 5.

Исходная матрица	Полные результаты	Краткие результаты	Конечная									
CHARGE=0 GNORM=0.1 STEP=36 POINT=10 BONDS GEO-OK VECTORS DENSITY Ethane.MOP												
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0	0	0	0	0
C	1.475006	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0	0			
C	1.475006	1	180.000000	0	0.000000	0	2	1	0			
O	1.415000	1	90.200000	1	0.000000	1	2	3	1			
H	1.083000	1	107.200684	1	0.000000	0	1	2	3			
H	1.083000	1	107.200684	1	238.814743	-1	1	2	3			
H	1.083000	1	107.200684	1	121.185257	1	1	2	3			

Рисунок 5 – Скриншот исходной матрицы с учетом атомов водорода

Первый атом водорода находится рядом с левым углеродом, поэтому их первое число совпадает. Два оставшихся водорода находятся как с атомом углерода, так и с первым водородом, поэтому у них последние числа совпадают. Второе число в таблице указывает на горизонтальный угол, а число 3 обозначает вертикальный. Для облегчения понимания, покажем углы на модели (рисунок 6 и 7).

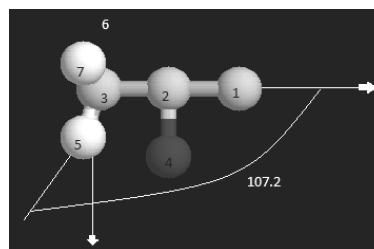


Рисунок 6 – Азимутальный угол водородной связи в молекуле ацетона

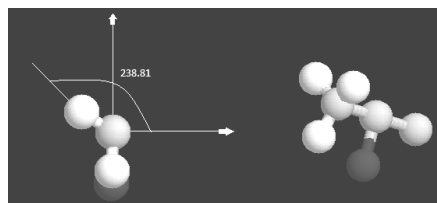


Рисунок 7 – Полярный угол водородной связи в молекуле ацетона.

На рисунке 6 изображен горизонтальный азимутальный угол, на втором вертикальный полярный угол водородной связи. Цифры от

1 до 7 обозначают последовательность построения атомов. Атомы, находящиеся справа достраиваем по аналогии. В итоге получаем конечную матрицу связей на рисунке 8 и расчетную структуру молекулы на рисунке 9.

Файл Правка Опции Language Помощь								
Исходная матрица Полные результаты Краткие результаты Конечная								
CHARGE=0 GNORM=0.1 STEP=36 POINT=10 BONDS GEO=OK VECTORS DENSE Ethane.MOP								
C	0.000000	0	0.000000	0	0.000000	0	0	0
C	1.475006	1	0.000000	0	0.000000	0	1	0
C	1.475006	1	180.000000	0	0.000000	0	2	1
O	1.415000	1	90.200000	1	0.000000	1	2	3
H	1.083000	1	107.200684	1	0.000000	0	1	2
H	1.083000	1	107.200684	1	238.814743	-1	1	2
H	1.083000	1	107.200684	1	121.185257	1	1	2
H	1.089000	1	107.200684	1	178.902420	1	3	2
H	1.089000	1	107.200684	1	61.261444	1	3	2
H	1.089000	1	107.200684	1	300.076187	1	3	2

Рисунок 8 – Скриншот конечной матрицы молекулы ацетона

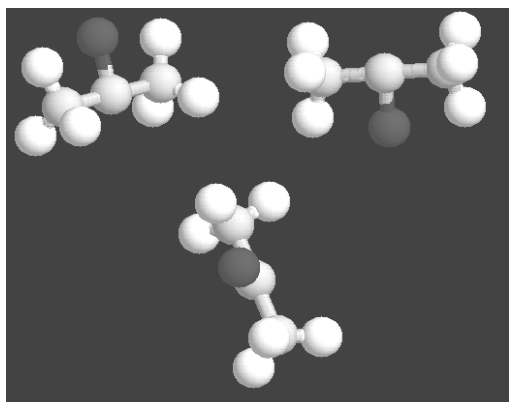


Рисунок 9 – Структура малого атомного кластера молекулы ацетона в программе WinMopac7.21

Выводы. Рассмотренные в работе полупэмпирические методы традиционно развивались для решения задач квантовой химии и поэтому реализованы, как правило, в кластерном варианте, что удобно для моделирования наночастиц, но имеют ограничения для исследования протяженных наносистем. Наиболее известными кластерными программными пакетами, предназначенными для мо-

делирования молекул и наночастиц, являются пакеты семейства Gaussian [8]. Они позволяют проводить расчеты ферромагнитного и антиферромагнитного взаимодействия, зарядов на атомах, теплоты реакций, дипольных моментов, электронного сродства, электронной плотности, электронной структуры (в том числе переходных состояний), поляризации, ионизационных потенциалов, видимых, инфракрасных и рамановских спектров, ЯМР-спектров, колебательных спектров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гуляев П.Ю., Гуляев И.П. Моделирование технологических процессов плазменного напыления покрытий наноразмерной толщины // Системы управления и информационные технологии, 2009, №1.1(35). -С. 144-148.
2. Гуляев П.Ю., Зеленский В.И., Сахаров Ю.В., Троян П.Е., Троян Л.А. Исследование плотности тока в наноструктурах металл-диэлектрик-металл // Ползуновский альманах, 2011, № 1, С. 21-24.
3. Гуляев П.Ю., Зеленский В.И., Сахаров Ю.В., Троян П.Е. Контроль формовки МДМ-структур наноэлектроники в сильных электрических полях // Ползуновский вестник, 2010, № 2, С. 68-71.
4. MOPAC 6.0 for Windows 95 [Электронный ресурс]: URL: <http://www.ccl.net/cca/software/MS-WIN95-NT/mopac6/index.shtml> (дата обращения: 10.10.2012).
5. WinMopac7.21 [Электронный ресурс]: URL: http://www.psu.ru/science/soft/winmopac/index_e.html (дата обращения: 10.10.2012).
6. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., and Stewart J.J.P. AM1: A New General Purpose Quantum Mechanical Molecular Model // Journal of American Chemical Society, 1985, v. 107, p. 3902-3909.
7. Славинский М.П. Физико-химические свойства элементов, М.: ГНТИЛЧЦМ, 1952, 765 с.
8. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods // I. Method. Journal of Computational Chemistry, 1989, v 10, Issue 2, p. 209-220.

Ермаков Кирилл Андреевич – студент, тел.: (3467) 357-595, e-mail: gulyaev1954@mail.ru; Гуляев Павел Юрьевич – д.т.н., профессор.