



Уральский
федеральный
университет

С.В. Звонарев

Основы математического моделирования

Лекция № 5-6. Расчеты «из первых принципов»

Екатеринбург
2012

- Рассмотреть понятие вычислительная нанотехнология.
- Определить классификацию методов моделирования в области нанотехнологий.
- Изучить квантовомеханические расчеты «из первых принципов»:
 - Метод Хартри-Фока.
 - Теория функционала плотности.
 - Модель ковалентной связи.
 - Метод валентных схем.
 - Метод молекулярных орбиталей.

- Вычислительная нанотехнология.
- Классификация методов моделирования в области нанотехнологий.
- Квантовомеханические расчеты «из первых принципов».
 - Моделирование строения многоэлектронных атомов.
 - Моделирование молекулярных систем.
 - Межмолекулярные взаимодействия.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНАЯ НАНОТЕХНОЛОГИЯ

Предпосылки моделирования в наномире

- При разработке наноматериалов с заданными свойствами используются в основном экспериментальные методы, что не всегда позволяет найти оптимальное решение и удорожает разработки.
- Моделирование может быть использовано для того, чтобы понять и охарактеризовать системы, полученные в результате экспериментов.
- Математическое моделирование дает возможность прогноза состава, характеристик и свойств будущих наноматериалов.



Вычислительная нанотехнология

Вычислительная нанотехнология

Вычислительная нанотехнология – самостоятельный и эффективный метод познания закономерностей наномира, включающий в себя фундаментальные знания и опытные данные.

Основой вычислительной нанотехнологии является компьютерное моделирование наносистем.

Особенности компьютерного моделирования наносистем:

- Задача чрезвычайно сложна и трудоемка, поскольку на молекулярном уровне уже перестают действовать традиционные макроскопические законы физики, механики, сопротивления материалов, гидравлики и др.
- Вступают в действие квантовые закономерности, которые приводят к совершенно неожиданным результатам с точки зрения классических представлений.

Задача вычислительных методов в нанотехнологиях состоит в том, чтобы смоделировать нанообъект до того, как он будет синтезирован в лабораторных условиях.

Особенности вычислительной нанотехнологии

- В настоящее время можно теоретически изучать неизвестные кристаллические структуры, кластеры и молекулы, исследовать пути прохождения и переходные состояния химических реакций.
- Результатам квантовохимических и молекулярно-динамических расчетов вполне можно доверять. Их экспериментальная проверка не всегда обязательна.
- Пользователь должен разбираться в физических и математических принципах, на которых базируются используемые программы, знать их возможные погрешности и случаи, когда ими можно пренебрегать.

КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТОДОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Группы математических моделей динамики наносистем

- Методы математического описания динамики взаимодействующих частиц.
- Математические модели кинетики кластеризации и роста кластеров в неравновесных условиях.
- Математические модели транспортно - диффузионного переноса.

Методы математического описания динамики взаимодействующих частиц

- **Квантовомеханические расчеты «из первых принципов».**
 - Моделирование строения многоэлектронных атомов.
 - Моделирование молекулярных систем.
 - Моделирование межмолекулярных взаимодействий.
- **Полуэмпирические методы.**
- **Молекулярные методы.**
 - Молекулярная механика.
 - Молекулярная динамика.
- **Методы Монте-Карло.**

- **Модель роста кластеров в свободном объеме.**
- **Модели нуклеации (фазовый переход) и роста кластеров в нанопорах вещества и на поверхности.**

Модели транспортно-диффузионного переноса

- Механизмы переноса и трансформации вещества и энергии в системе.
- Особенности процессов в неэкстенсивных системах.
- Процессы переноса в сложно-структурированных, описываемые дробно-дифференциальным исчислением.

КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИ Е РАСЧЕТЫ «ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ»

Поскольку решить квантовое уравнение Шредингера для системы многих частиц не представляется возможным, квантово-теоретический подход состоит в нахождении обоснованных приближений и возможностей разделения переменных, позволяющих упростить схему вычислений без привлечения экспериментальных данных.

Для частиц, включающих десятков атомов, современные квантовохимические методы могут давать достаточно надежные результаты. Для нескольких десятков атомов расчеты «из первых принципов» также технически осуществимы, однако снижается точность получаемых результатов.

**КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИ
Е РАСЧЕТЫ
«ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ»
МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ
МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ АТОМОВ**

Моделирование строения многочаэлектронных атомов

- Метод Хартри-Фока (одноэлектронное приближение).
- Теория функционала плотности .

Метод Хартри-Фока

(одноэлектронное приближение)

Суть метода: взаимодействие каждого электрона в атоме со всеми остальными заменяется его взаимодействием с усредненным полем, создаваемым ядром и остальными электронами.

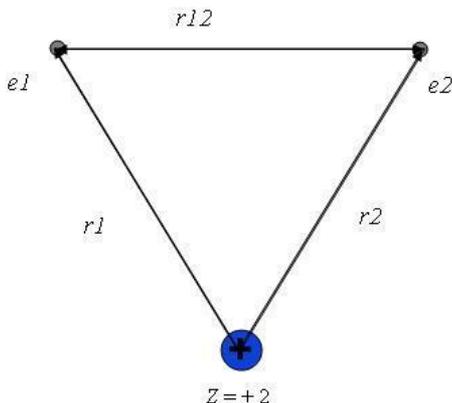
Наиболее эффективный метод решения задач квантовой химии. Предложен в 1927 году Д. Хартри.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j} \sum \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1)$$

← оператор кинетической энергии электронов

↓ оператор потенциальной энергии взаимодействия n электронов с ядром

→ оператор энергии межэлектронного отталкивания



Гамильтониан атома гелия

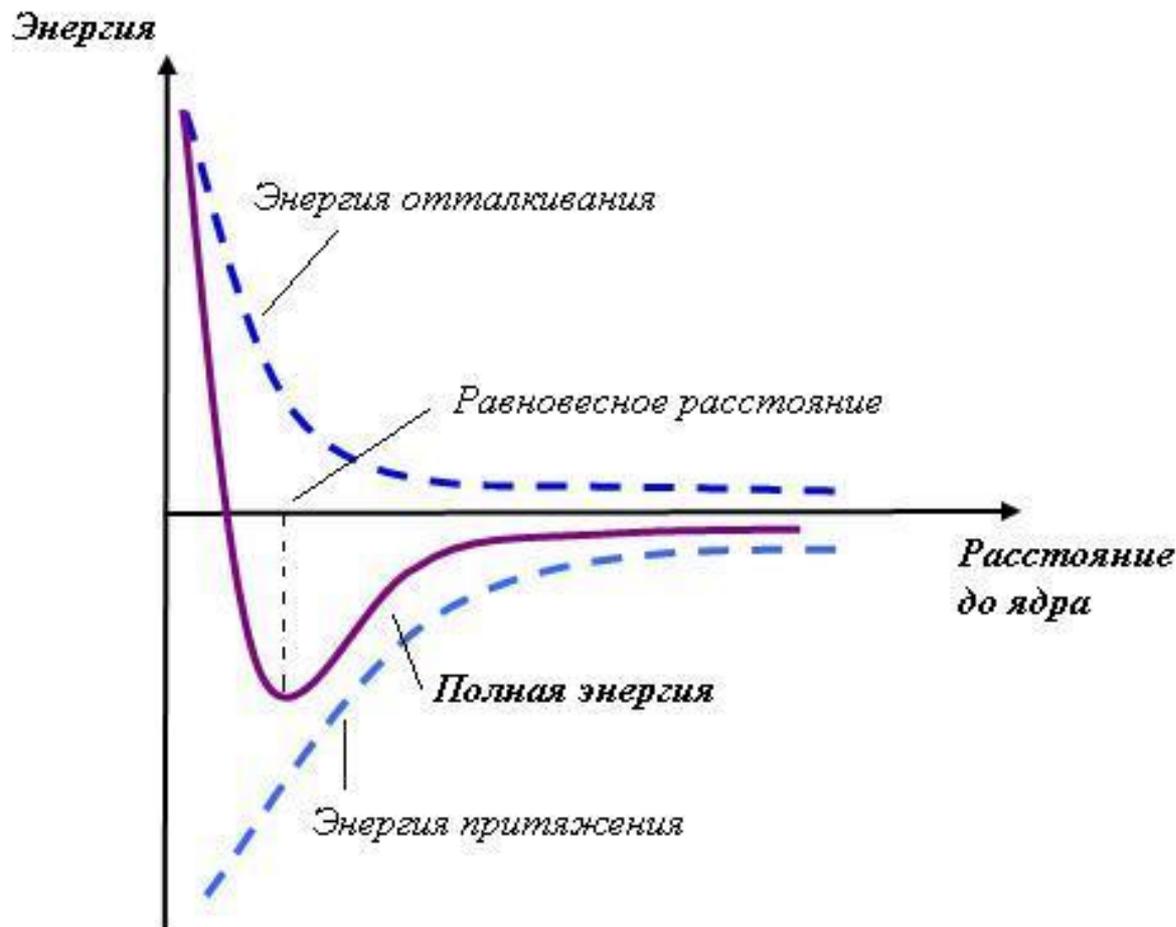
$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) - \frac{2e^2}{r_1} - \frac{2e^2}{r_2} + \frac{e^2}{r_{12}}$$

Метод Хартри-Фока

(одноэлектронное приближение)

Полная энергия электрона, находящегося в поле двух ядер:

$$E = \frac{a}{L^2} + \frac{b}{L}$$



Метод Хартри-Фока

(одноэлектронное приближение)

При замене в уравнении (1) последнего члена, зависящего от координат двух электронов, выражением, описывающим межэлектронное взаимодействие как функцию координат каждого отдельного электрона, то полная волновая функция атома при таком рассмотрении записывается в виде произведения волновых функций отдельных электронов:

$$\Psi = \psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n(n)$$

Форма этого соотношения предполагает независимость движения каждого электрона в атоме от всех остальных электронов.

С помощью применения вариационных методов можно получить из уравнения (1) одноэлектронное уравнение Хартри:

$$\left\{ \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right] + e^2 \sum_{j(\neq i)}^m \int \frac{\psi_j^2(j)}{r_{ij}} dr_j \right\} \psi_i(i) = \varepsilon_i \psi_i(i) \quad (2)$$

Метод Хартри-Фока

(одноэлектронное приближение)

В.А. Фок усовершенствовал метод Хартри, добавив в уравнение (2) дополнительный член, учитывающий наличие «обменной энергии». В результате преобразований получаем систему уравнений названную уравнениями Хартри-Фока:

$$H_i(i)\psi_i(i) + \sum_{j=1}^n \left(2\psi_i(i) \int \frac{\psi_j^2(j)}{r_{12}} dr_2 - \psi_j(i) \int \frac{\psi_j(j)\psi_i(j)}{r_{12}} dr_2 \right) = \epsilon_i \psi_i(i), (i = 1, 2, \dots, n).$$

Физический смысл: электростатическая энергия отталкивания между электронами будет меньше на величину, соответствующую обменной энергии, поскольку среднее расстояние между электронами больше в соответствие с принципом Паули.

Принцип Паули: в атоме в одном и том же состоянии, описываемом пространственной волновой функцией с квантовыми числами n , l и m , не может находиться более двух электронов, имеющих противоположные значения спинов.

Метод Хартри-Фока

(одноэлектронное приближение)

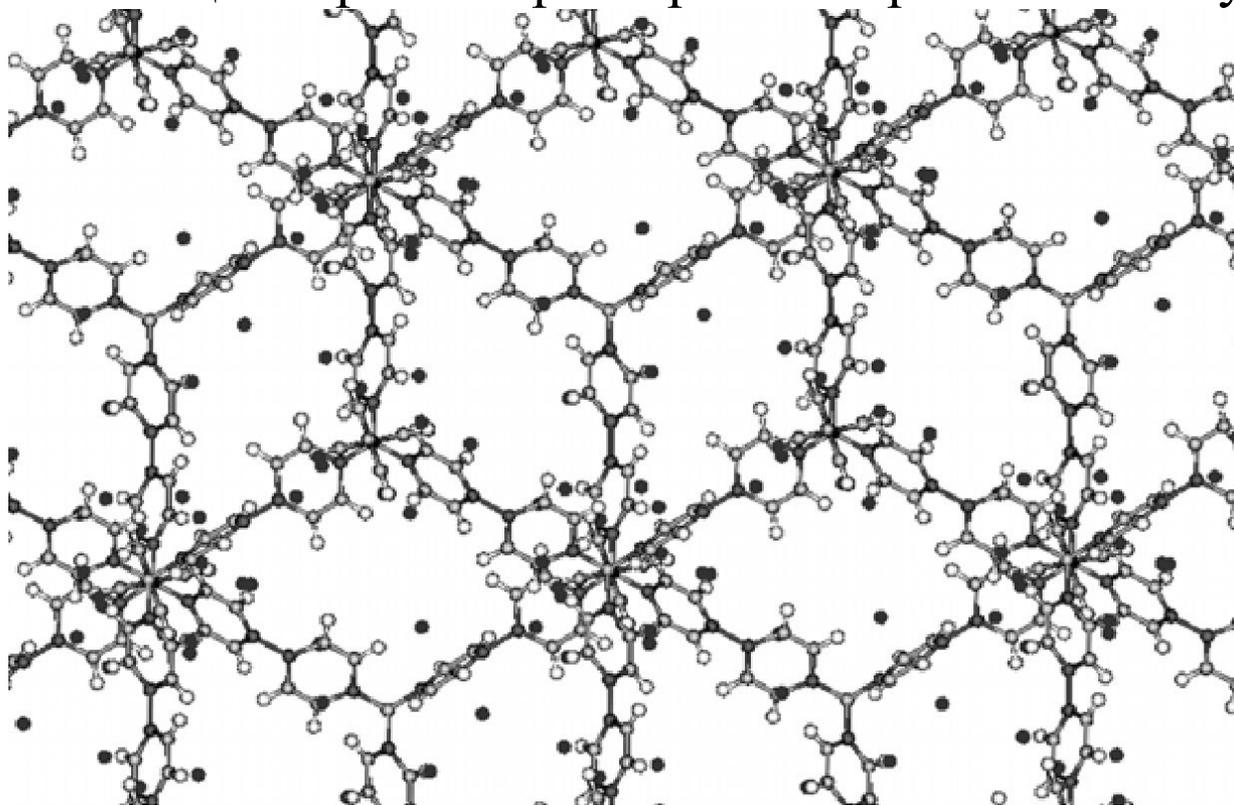
Особенности:

- Решение уравнений Хартри-Фока – итерационный способ.
- Полученные функции представляют в виде таблиц.
- Существует модификация метода Хартри-Фока (HF) метод многоконфигурационного самосогласованного поля (MCSCF), позволяющий с хорошей точностью можно рассчитывать величины энергетических барьеров и положения седловых точек.

Метод Хартри-Фока часто называют методом самосогласованного поля, поскольку поле, созданное электронами, и орбитальные расстояния между электронами могут быть согласованы, когда на некотором шаге итераций вычисленные функции при их подстановке в кулоновские и обменные операторы могут привести к решению уравнений с этими же функциями.

Применение: метода Хартри-Фока

- Моделирование различных модификации известных углеродных наноструктур.
- Моделирование влияния межэлектронного взаимодействия на стационарные характеристики резонансно-туннельного диода.



Пример моделирования новых материалов для улучшения массовой и объемной поглощающей способности к водороду.

Теория функционала плотности

Цель метода: Существенное упрощение задачи: при описании электронной подсистемы *заменить многоэлектронную волновую функцию* ($3N$ переменных, по три пространственных координаты на каждый из электронов) *электронной плотностью* (3 пространственных координаты).

Особенности:

- Базируется на классической модели Томаса-Ферми, разработанной в 1927 г.
- Надежное теоретическое обоснование теории дано Хоэнбергом и Коэном.
- В значительной степени решает проблему расчета систем, включающих большое число частиц, путем сведения задачи о системе многих тел с потенциалом электрон-электронного взаимодействия к одночастичной задаче.
- Метод может быть использован и для протяженных молекулярных систем, и для систем, включающих тяжелые атомы, поскольку энергия системы зависит только от электронной плотности, что позволяет решать задачу практически независимо от числа электронов.

Теория функционала плотности

Энергия атома рассчитывается как сумма его кинетической энергии, представленной в виде функционала электронной плотности, и потенциальной энергии взаимодействия электронов с ядром и друг и другом, которая также выражается через электронную плотность

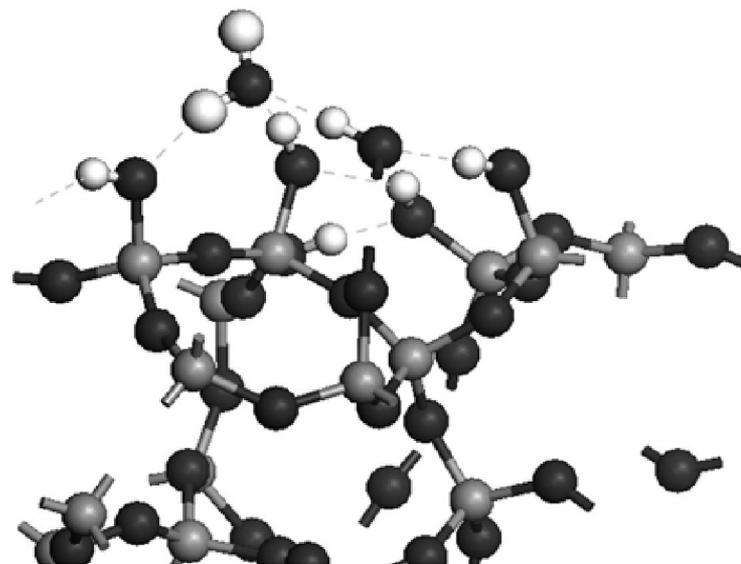
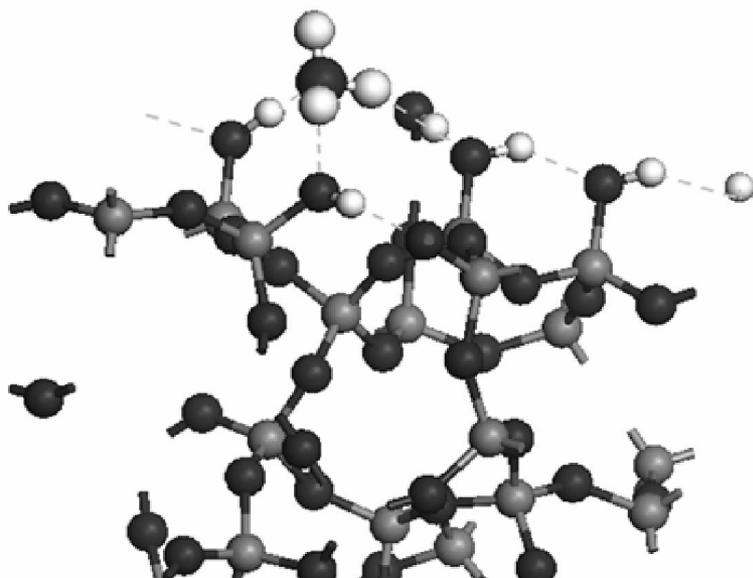
$$E = E_k[p(r)] + E_n[p(r)]$$

Плотность частиц $p(r)$, с помощью которой и строится формализм теории функционала плотности, задается выражением

$$p(r) = N \int dr_2 \int dr_3 \dots \int dr_N \Psi^*(r_1, r_2, \dots, r_N) \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

Применение метода ТФП

- Моделирование адсорбции различных молекул.
- Расчеты диэлектрической проницаемости металлических фотонных кристаллов при высоких температурах.



Адсорбированная молекула аммиака и воды на поверхности силикагеля (атомы кислорода обозначены темными шариками, кремния – серыми, а водорода – светлыми).

Моделирование показало, что в молекулах предпочтительнее образовывать несколько связей, и позволило определить длины образовавшихся связи и их энергии.

**КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИ
Е РАСЧЕТЫ
«ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ»
МОДЕЛИРОВАНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ**

- Планетарная модель .
- Модель ковалентной связи.
- Приближение Борна-Оппенгеймера.
- Метод валентных схем.
- Метод молекулярных орбиталей.
- Модель поверхности потенциальной энергии.

Особенности химической связи

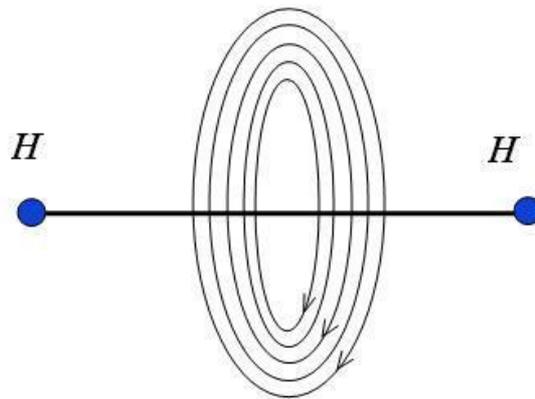
Все теоретические положения о строении молекул и структуре химических связей держатся на трех китах:

- Взаимодействие электронов и ядер, подчиняется закону Кулона.
- Волновой характер поведения электронов в пространстве молекулы, описываемом уравнением Шредингера.
- решение практических задач можно получить, пользуясь методом валентных схем, методом молекулярных орбиталей или моделью поверхности потенциальной энергии.

Планетарная модель

Одной из первых моделей двухатомной молекулы была своеобразная планетарная модель, в которой электроны, располагаясь в плоскости между двумя ядрами, вращались вокруг оси, соединяющей эти два ядра.

Недостаток как и в модели атома: вращающиеся заряженные частицы должны были бы непрерывно излучать электромагнитную энергию, что экспериментально не подтверждено.



Планетарная модель молекулы водорода

Методы квантовой механики, показывают, что действительно в области между ядрами должна быть повышенная плотность вероятности нахождения электрона.

$$\left[\hat{H}_1(1) + \hat{H}_2(2) + U_2(1) + U_1(2) + U(1,2) \right] \psi = E\psi$$

$\hat{H}_1(1)$ – гамильтониан движения первого электрона в поле первого протона, $\hat{H}_2(2)$ – гамильтониан движения второго электрона в поле второго протона, $U_2(1)$ и $U_1(2)$ – потенциальные функции кулоновского притяжения первого электрона ко второму ядру и наоборот, $U(1,2)$ – потенциальная функция электрон-электронного отталкивания.

Модель ковалентной связи

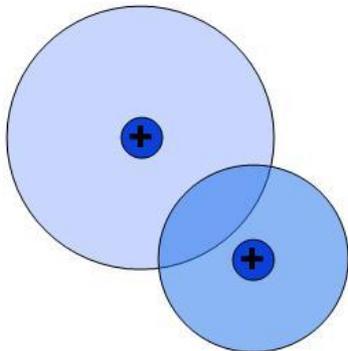
Понятие химической связи было сформулировано в работах А.М. Бутлерова. Химическая связь есть взаимодействие между атомами или молекулами, приводящее к образованию из них стабильных или метастабильных химических соединений (молекул, конденсированных сред).

С применением квантовой механики к изучению молекулярных систем привели к появлению таких терминов, как ионная, ковалентная, полярная, координационная, донорно-акцепторная, многоцентровая и другие связи, с помощью которых принято характеризовать различные типы химической связи.

Модель ковалентной связи

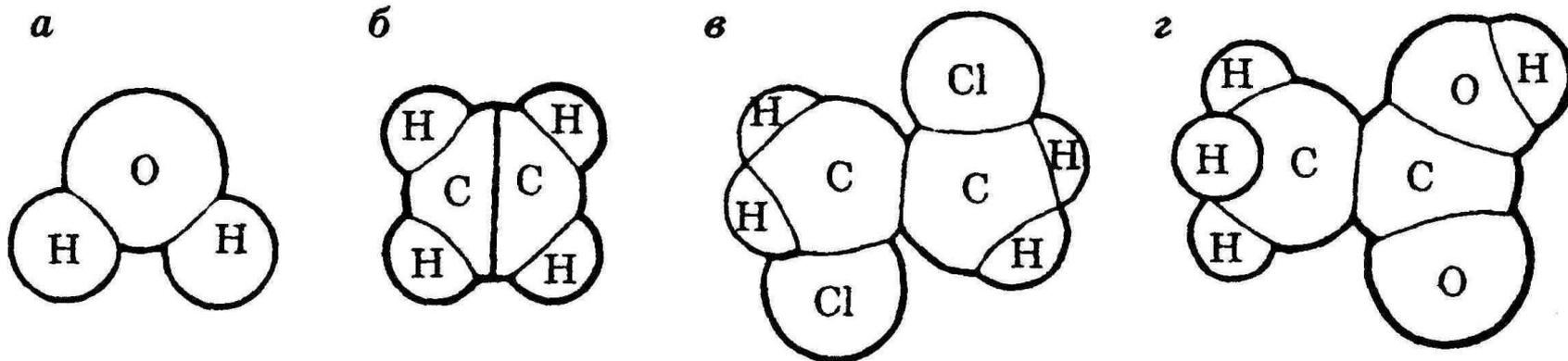
Атомы могут объединяться в молекулы, достигая октета валентных электронов путем их совместного использования. При таком процессе электронные облака каждой пары атомов перекрываются и электрический заряд в таких областях сильнее. Два атома соединяются и образуют молекулу, если у ядер обоих атомов более сильные потенциалы притяжения к соответствующим плотным электронным облакам, чем потенциалы взаимного отталкивания между самими ядрами.

Ковалентная связь образуется за счет той части общего электронного облака молекулы, которая сосредоточена между ядрами



Схематическое изображение образования ковалентной связи между двумя атомами

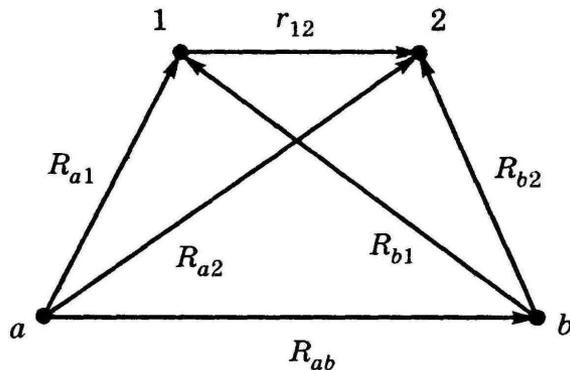
Примеры простейших моделей



Молекулярные модели молекул: а – воды,
б – этилена, в – дихлоэтана, г – уксусной кислоты

Приближение Борна-Оппенгеймера

Оператор Гамильтона молекулы с N ядрами и n электронами содержит члены кинетической энергии электронов $E_{k,э}$, потенциальной энергии притяжения электронов к ядрам $E_{п,эя}$, а также члены, обуславливающие межэлектронное отталкивание $E_{п,ээ}$. По сравнению с гамильтонианом атома (фор-ла 1) добавляется член электростатического отталкивания ядер $E_{п,яя}$ и их кинетической энергии $E_{k,я}$



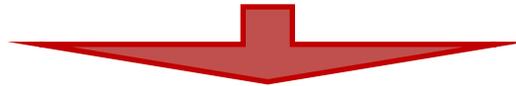
Молекула водорода

$$H = E_{k,я} + E_{k,э} + E_{п,ээ} + E_{п,эя} + E_{п,яя}$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_1^2 + \nabla_2^2) + \frac{e^2}{R_{ab}} + \frac{e^2}{r_{12}} - \frac{e^2}{R_{a1}} - \frac{e^2}{R_{b2}} - \frac{e^2}{R_{a2}} - \frac{e^2}{R_{b1}}$$

Приближение Борна-Оппенгеймера

- Масса ядра значительно превышает массу электрона.
- Скорость движения ядер значительно меньше по сравнению со скоростью движения электронов.
- Медленно движущиеся ядра образуют электростатическое поле, в котором с намного большей скоростью движутся электроны, успевающие почти мгновенно подстроиться к любому изменению координат ядер.
- М. Борн и Р. Оппенгеймер (1927) впервые показали, что электронные волновые функции должны быть настолько медленно меняющимися функциями ядерных координат R , что можно пренебречь их первой и второй производными по этим координатам.



можно считать ядра атомов фиксированными и рассматривать
только движение электронов

Приближение Борна-Оппенгеймера

В рамках квантовой механики такое приближение эквивалентно допущению, что полная волновая функция молекулы может быть выражена в виде произведения электронной и ядерной функций :

$$\psi(r, R) = \psi_{\text{э}}(r, R) \cdot \psi_{\text{я}}(R)$$

Приближение Борна-Оппенгеймера

или простое адиабатическое приближение

Полная энергия молекулы будет представлять собой сумму электронной энергии, вычисленной при фиксированной конфигурации ядер, и колебательно-вращательной энергии ядер:

$$E = E_{\text{э}} + E_{\text{я}}$$

Метод валентных схем

Эффективный подход в поиске формы волновой функции был предложен в 1927 году В. Гейтлером и Ф. Лондоном.

Физическая идея: при образовании молекулы из атомов последние в значительной степени сохраняют свою электронную конфигурацию, а силы связывания между атомами обусловлены обменом электронами между ними в результате спаривания спинов двух электронов, находящихся на атомных орбиталях, т.е. молекулярную волновую функцию необходимо строить, исходя из волновых функций отдельных атомов, причем вблизи ядер волновая функция молекулы должна быть чрезвычайно близка к атомной орбитали. Для двухатомной системы волновая функция будет выглядеть следующим образом:

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2$$

c_1 и c_2 – коэффициенты, значения которых получают используя вариационный метод Ритца и нормированность полной волновой функции.



Подход в 1930-х годах был развит Л. Полингом и получил название метод валентных схем.

Метод молекулярных орбиталей

- В 1927-1929 годах Ф. Хунд, Дж. Леннард-Джонс и Р.С. Малликен развили идею нового подхода к поиску волновой функции молекулы.
- Метод является наиболее универсальным квантовомеханическим методом описания химической связи.
- В основе метода лежит представление о том, что в молекулах, как и в атомах, электроны распределяются по орбиталям.
- Физическая идея: молекула рассматривается как единая система ядер и электронов: каждый электрон движется в поле всех ядер и всех остальных электронов, причем взаимодействием электронов в первом приближении пренебрегают.

Полная энергия системы учитывает эффекты кулоновского и обменного электрон-электронного взаимодействия $E_{\text{п,ээ}}$ и отталкивания ядер $E_{\text{п,яя}}$:

$$E_{\text{п}}(q) = \sum_i n_i \varepsilon_i(q) - E_{\text{п,ээ}} + E_{\text{п,яя}}$$

где q – ядерные координаты, ε_i – энергия i -ой МО.

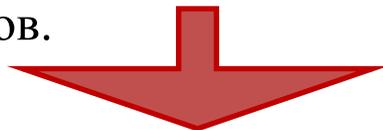
Метод молекулярных орбиталей

В наиболее простой форме метод МО включает следующие основные положения и допущения:

- рассматриваются орбитали только валентных электронов атомов, образующих данную молекулу;
- полная энергия молекулы или иона аппроксимируется суммой орбитальных энергий валентных электронов;
- формы МО и порядок их расположения по энергии качественно одинаковы для всех молекул общего структурного типа;
- при изменении геометрической формы молекулы, вызванной увеличением положительного перекрывания между двумя или более АО в составе определенной МО, энергетический уровень данной МО понижается.

Сравнение метода ВС и МО

- Применимость метода ВС только к ограниченному классу молекул.
- В методе ВС нет аналога, как в методе молекулярных орбиталей, который можно было бы представить одной единственной детерминантной волновой функцией.
- Проведение алгебраических выкладок с детерминантными функциями метода валентных схем труднее, чем с детерминантными функциями метода молекулярных орбиталей, так как одноэлектронные функции метода молекулярных орбиталей взаимно ортогональны, в то время как в методе валентных схем они неортогональны.
- в отличие от метода валентных схем, где волновая функция молекулы строится исходя из комбинаций волновых функций, образующих молекулу атомов, в методе МО полная волновая функция молекулы строится из функций, описывающих поведение отдельных электронов в поле, создаваемом остальными электронами и всеми атомными ядрами, которые образуют молекулярный остов.



Развитие нового подхода – **обобщенный метод валентных связей**, который синтезирует идеи двух методов: валентных схем и молекулярных орбиталей.

Модель поверхности

потенциальной энергии

В основе фундаментального понятия о поверхности потенциальной энергии лежит приближение Борна-Оппенгеймера, позволяющее разделить волновую функцию молекулы на ее электронную и ядерную составляющую.

Поверхность потенциальной энергии определяют как непрерывную функцию потенциальной энергии молекулярной системы от всех независимых координат в многомерном пространстве:

$$E(q) = E(q_1, q_2, q_3, \dots, q_{3N-6})$$

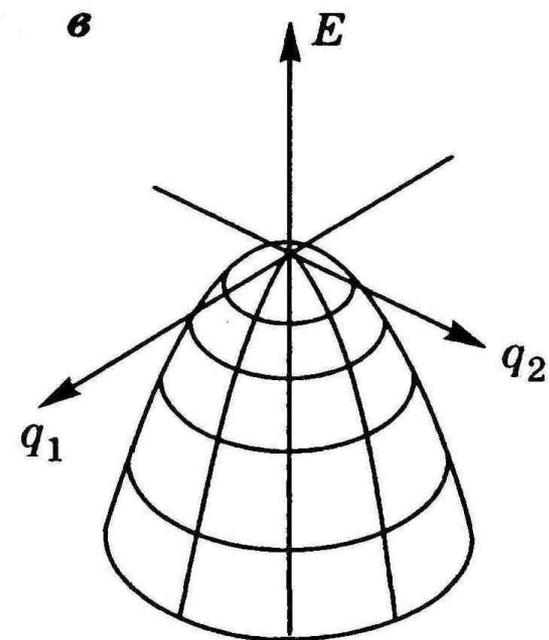
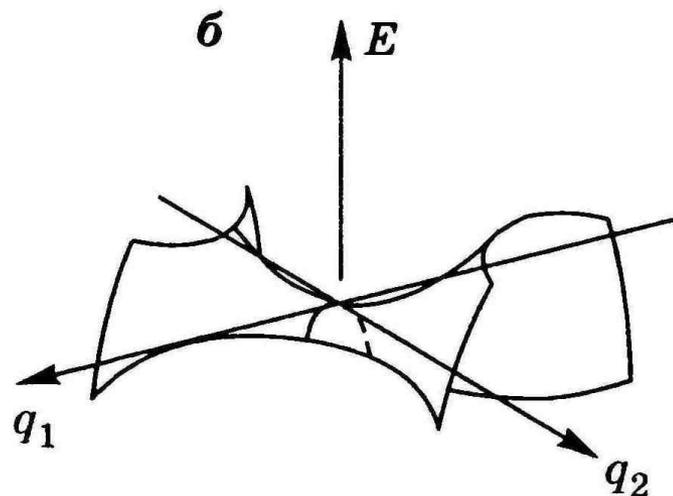
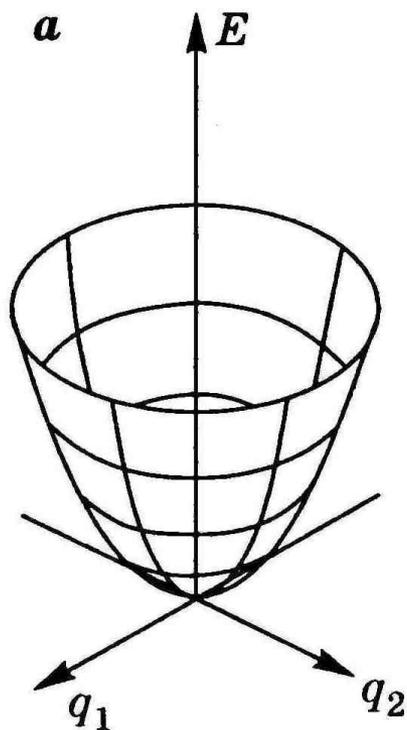
или в виде функции двух составляющих, т.е. без учета кинетической энергии ядер:

$$E(q) = E_e(q) + U(q)$$

где $E_e(q)$ – энергия электронов, $U(q)$ – кулоновская энергия отталкивания ядер.

Модель поверхности потенциальной энергии

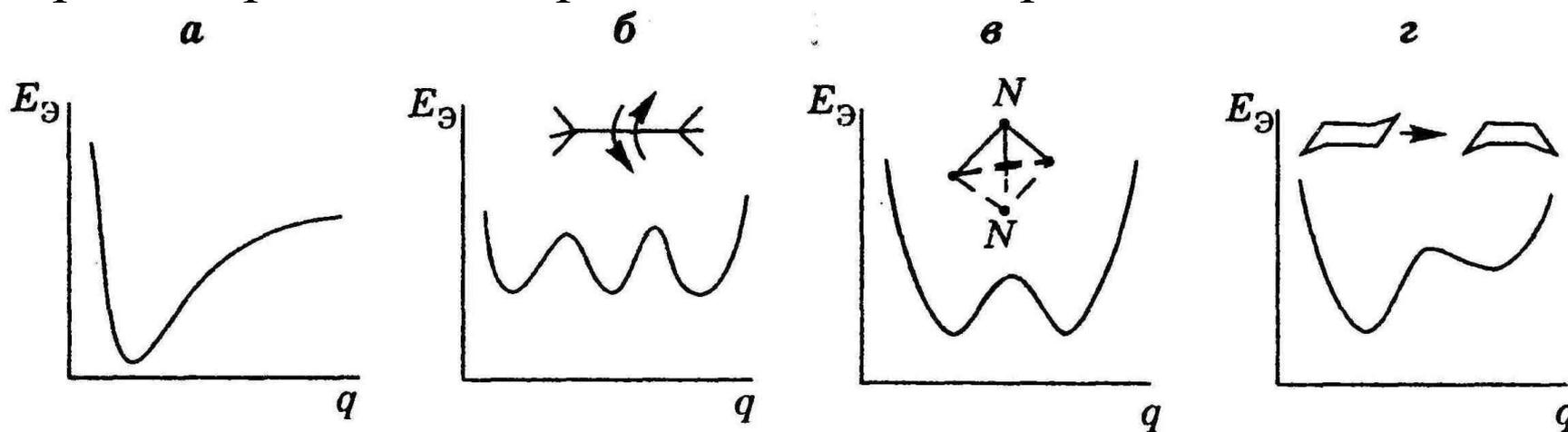
Примеры форм простейших поверхностей потенциальной энергии, описываемых только двумя координатами q_1 и q_2 .



Строение поверхностей потенциальной энергии в двумерном случае $E(q_1, q_2)$ в областях минимума (а), седловой точки (б), максимума (в)

Модель поверхности потенциальной энергии

В терминах поверхности потенциальной энергии химическая реакция означает переход молекулярной системы из одного минимума в другой. Энергия переходного состояния относительно исходного минимума поверхности потенциальной энергии определяет скорость химической реакции.



Схематическое изображение сечений потенциальной поверхности для различных молекул: а – жесткая молекула, б – молекула с внутренним вращением, в – инверсия в молекулах, г – конформационная перестройка

**КВАНТОВОМЕХАНИЧЕС
КИЕ РАСЧЕТЫ
«ИЗ ПЕРВЫХ
ПРИНЦИПОВ»
МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

Межмолекулярные взаимодействия

- Межмолекулярные взаимодействия (от десятых до десятка кДж/моль). Химическая связь в молекуле (десятков и сотен кДж/моль).
- Межмолекулярные силы не относятся к числу фундаментальных, поэтому их нельзя свести к элементарным взаимодействиям.
- Существующая в настоящее время теория межмолекулярных взаимодействий применима, строго говоря, лишь к простейшим системам, например к двум изолированным частицам.

Свойства межмолекулярных сил

- На очень большом расстоянии молекулы не взаимодействуют, т.е. гораздо быстрее убывают с расстоянием, чем, например, кулоновские силы при взаимодействии заряженных частиц.
- По мере сближения молекул, как показывает опыт, межмолекулярная сила является силой притяжения.
- После достижения силы притяжения некоторого максимального значения, частицы начинают отталкиваться друг от друга.
- Взаимодействуют и сферически симметричные атомы инертных газов, такие взаимодействия называют дисперсионными.

Диполь-дипольное приближение

Идея: каждая молекула создает вокруг себя внешнее электростатическое поле. Это поле всегда может быть представлено в виде мультипольного разложения, т.е. как суперпозиция дипольной составляющей, квадрупольной и т.д.

В рамках указанного приближения энергия взаимодействия двух точечных диполей, находящихся на расстоянии $r_{12}=R$, получается следующим образом:

$$U_{\text{эл}} = \frac{\mu_A \mu_B}{R^3} [2 \cos \theta_A \cos \theta_B - \sin \theta_A \sin \theta_B \cos(\varphi_A - \varphi_B)]$$

где μ_A и μ_B – точечные дипольные моменты молекул A и B , а углы θ и φ соответствуют углам сферической системы координат.

Диполь-дипольное приближение

В классическом понимании дипольный момент это сумма произведений всех радиус-векторов ядер на их заряд. В квантовой механике дипольный момент определяется следующим выражением:

$$\mu = \sum_n Z_k \int \psi_{\text{эя}}^2 R_k dV - \sum_i \int \psi_{\text{эя}}^2 r_i dV$$

где R_k – радиус-векторы ядер, r_i – радиус-векторы электронов.

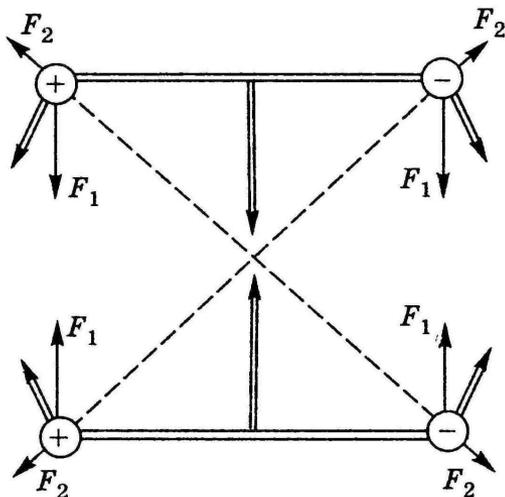


Схема действия сил в системе из двух параллельно ориентированных диполей. F_1 и F_2 – силы притяжения и отталкивания между зарядами. Двойные стрелки – результирующие силы, действующие на заряды и диполя в целом

Диполь-дипольное приближение

Особенности:

- Приближение является хорошим лишь при больших расстояниях между взаимодействующими молекулами.
- Все три вида диполь-дипольных взаимодействий (ориентационное, индукционное и дисперсионное) объединяют под названием «ван-дер-ваальсовы взаимодействия».
- На близких расстояниях наряду с силами ван-дер-ваальсова притяжения действуют силы ван-дер-ваальсова отталкивания между одноименно заряженными электронными оболочками атомов.

Потенциалы взаимодействия частиц

- Потенциалы межатомного и межмолекулярного взаимодействия предназначены для получения статистически усредненного представления таких сил в макроскопических системах, состоящих из множества частиц.
- Потенциалы взаимодействия, найденные методами «из первых принципов», более универсальны и позволяют решать все проблемы строения и химических реакций молекулярных систем.
- Степень точности параметров и констант потенциалов является ограниченной, и эти потенциалы могут быть использованы для предсказания лишь определенных макроскопических свойств.
- Для предсказания свойств наноструктур необходимо точное знание характера и величины сил межатомных и межмолекулярных взаимодействий.
- При условии, что путем расчета «из первых принципов» определены надежные значения потенциалов взаимодействия для наночастиц малого и среднего размера, можно конструировать независимые потенциалы для большого кластера.

Потенциалы взаимодействия частиц

- Существует полная база данных по потенциалам межатомного и межмолекулярного взаимодействий для весьма простых макроскопических систем жидкостей и твердых тел.
- Параметры энергий взаимодействия между атомами и простыми молекулами вычислены по вязкости газов, теплопроводности, коэффициентам диффузии и вириальным коэффициентам, а также по данным измерений такими методами, как рентгенография, светорассеяние, спектроскопия ядерного магнитного резонанса.
- Применение существующих моделей межатомных и межмолекулярных сил не дает точных количественных результатов при прогнозировании технологии нанокристаллических структур, фуллеренов, нанотрубок, алмазоидов, взаимодействий биологических макромолекул.

Потенциал Леннарда-Джонса

Данный потенциал является одним из наиболее часто используемых потенциалов.

Первоначально этот потенциал был предложен для инертных газов, однако его части применяют для описания металлов и других типов твердых тел и жидкостей.

$$U(r) = -\frac{C}{r^6} \left(1 - \frac{r_0^6}{2r^6} \right)$$

где C – константа, получаемая из квантовомеханических формул, r_0 – равновесное расстояние между центрами взаимодействующих молекул, r – расстояние между атомами и молекулами.

Приближение парного потенциала позволяет перейти от многомерных измерений поверхности потенциальной энергии к многократному суммированию значений одной парной потенциальной функции от одной переменной:

$$U(R_1, \dots, R_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^N v(|R_i - R_j|)$$

«+»: можно решать на современных компьютерах многочастичную задачу с миллионами частиц, т.е. возможно рассчитывать многочастичных систем и наноструктур.

«-»: применение ограничено узким классом веществ, таких как ионные и ван-дер-ваальсовы кристаллы.

Потенциал Букингема

Первоначальный вариант потенциала:

$$U(r) = A \exp\left(-\alpha \frac{r}{r_m}\right) - \frac{\lambda}{r^6} - \frac{\lambda'}{r^8}$$

$$A = \left[-\varepsilon + (1 + \beta) \frac{\lambda}{r_m^6} \right] e^{\alpha} \quad \lambda = \frac{\varepsilon \alpha r_m^6}{\alpha(1 + \beta) - 8\beta - 6} \quad \lambda' = \beta r_m^6 \lambda$$

ε – глубина минимума энергии; r_m – соответствующее значение расстояния r между двумя атомами, α – определяет крутизну экспоненты потенциальной кривой, β – отношение вкладов обратных 8-й и 6-й степеней при $r = r_m$.

Модифицированный потенциал Букингема

Устраняя член с обратной 8-й степенью, приходим к более простому виду потенциала Букингема:

$$U(r) = \frac{\varepsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left[\frac{6}{\alpha} \exp\left(\alpha \left(1 - \frac{r}{r_m}\right)\right) - \left(\frac{r}{r_m}\right)^{-6} \right]$$

Потенциал Морзе

Для вычисления энергетических уровней двухатомной молекулы Морзе предложил потенциал взаимодействия, который должен удовлетворять следующим четырем условиям:

- $U(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$;
- $U(r)$ имеет минимум при $r = r_m$ (r_m есть межатомное расстояние);
- $U(r) \rightarrow \infty$ при $r \rightarrow 0$;
- функции $U(r)$ должны соответствовать разрешенные энергетические уровни, описывающие спектроскопические данные для молекул.

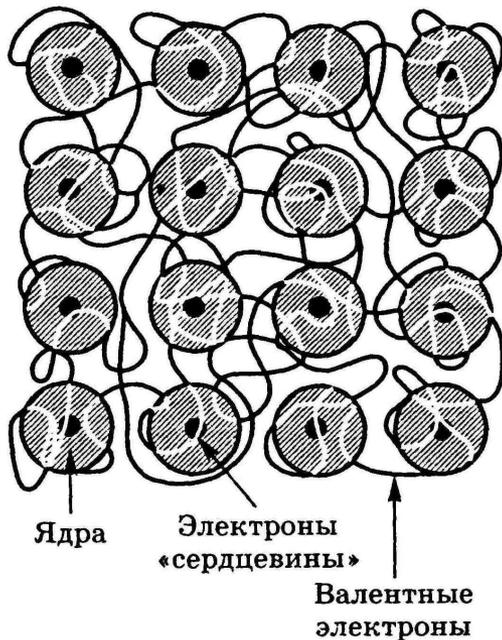
$$U(r) = \varepsilon \left[e^{-2\alpha(r-r_m)} - 2e^{-\alpha(r-r_m)} \right]$$

Применения:

- изучение динамики решетки;
- исследование структуры дефектов в металлах;
- при расчете упругих свойств металлов;
- при взаимодействии атомов газа с поверхностью металла.

Псевдопотенциал

Методология псевдопотенциалов опирается на приближение малого остова, согласно которому ионные остовы (ядра с электронами внутренних оболочек) в твердом теле не соприкасаются и не перекрываются, а их волновые функции не меняются при переходе от свободного атома к атому в металле.



Модельное представление
псевдопотенциала

Теория псевдопотенциалов трактует вещество как сумму ионных остовов, состоящих из ядра атома и сильно связанных с ним инертных электронов «сердцевины», и находящихся между атомами валентных электронов, определяющих свойства системы.

- Особенности:
- Ограниченность метода в силу сделанных допущений:
отсутствия перекрытия ионных остовов и постоянства объема системы.
- Указанные потенциалы применяются:
 - для описания взаимодействия вблизи равновесных значений межатомных расстояний в кристалле;
 - когда распределение электронов проводимости вблизи ионов близко к таковому в идеальном кристалле.

Многочастичные потенциалы

Используются для описания взаимодействия в материалах с ковалентными связями или явлений с высоким энергетическим уровнем.

Н. Аллинджер разработал широко используемые модели ММ2 и ММ3 для большого класса органических структур. Эти модели основаны на разделении полного взаимодействия между частицами, определяющего связи между ними, на две составляющие: сумму одночастичных потенциалов, описывающих растяжение, изгиб и кручение связей, и взаимодействие, не имеющее отношения к связям.

Модели ММ2 и ММ3 используют для определения структур с минимальной энергией, их жесткости, свойств скольжения и др. Они уже стали стандартами в химической литературе. Из-за вычислительных трудностей в молекулярно-динамических расчетах используют лишь несколько различных трехчастичных потенциалов.

Способы перехода к многочастичным потенциалам

- Добавление слагаемого в виде функционала электронной плотности данного атома в локальном приближении к слагаемому парных взаимодействий, что приводит к нескольким альтернативным потенциалам, имитирующим многочастичные взаимодействия.
 - потенциалы модели «погруженного» атома (МПА);
 - потенциалы Финниса-Синклера;
 - потенциалы Саттона-Чена;
 - потенциалы Рафии-Табара и Саттона.
- Переход от парных к кластерным потенциалам при подключении взаимодействий более высокого порядка, например трехчастичных или четырехчастичных членов взаимодействия с функциями соответствующей формы и симметрии.
 - потенциалы Меррелла-Моттрама;
 - потенциалы Терсоффа.

Потенциалы модели

«погруженного» атома

Многочастичные потенциалы МПА обеспечивают моделирование образования связей в металлических кластерах. Они созданы на основе теории функционала плотности.

$$U_I^{МПА} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} u_{ij}(r_{ij})$$

где $\rho_{h,i}$ – электронная плотность в узле атома i ; $F_i(\rho)$ – энергия «погружения» атома i в электронную плотность среды; u_{ij} – центральный потенциал парного взаимодействия между атомами i и j , находящимися на расстоянии r_{ij} друг от друга.

Потенциалы Финниса-Синклера

Многочастичные потенциалы Финниса и Синклера были разработаны для моделирования энергетического состояния переходных металлов.

$$U_I^{\Phi C} = \frac{1}{2} \sum_{i \rightarrow N} \sum_{j \neq i} u_{omm}(r_{ij}) - c \sum_i (\rho_i)^{1/2}$$

где $\rho_i = \sum_{j \neq i} u_{кэ}(r_{ij})$, $u_{omm}(r_{ij})$ характеризует парное взаимодействие, соответствующее отталкиванию между атомами i и j , находящимися на расстоянии r_{ij} ; $u_{кэ}(r_{ij})$ – парные потенциалы для выражения энергии притяжения двух частиц, c – положительная константа.

Потенциалы Саттона-Чена

Дальнодействующие многочастичные потенциалы Саттона и Чена описывают энергетические свойства десяти ГЦК элементарных металлов. По типу это потенциалы Финниса и Синклера, а по форме подобны МПА потенциалам. Они специально предназначены для компьютерных расчетов наноструктур, включающих большое число атомов.

$$U_I^{СЧ} = \varepsilon \left[\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} u_{omm}(r_{ij}) - c \sum_i (\rho_i)^{1/2} \right]$$

$$u_{omm}(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m$$

ε – параметр с размерностью энергии, a – параметр с размерностью длины, обычно равный постоянной равновесной решетки, m и n – положительные целые числа.

Потенциалы Рафии-Табара и Саттона

Указанные потенциалы применяются для моделирования энергетического состояния металлических сплавов, и в частности ГЦК таких сплавов, в том числе и двойных неупорядоченных. Преимущество их в том, что все параметры для соединений определяются из параметров для элементарных металлов без введения каких-либо новых параметров.

Потенциалы Меррелла-Моттрама

Многочастичные потенциалы Меррелла-Моттрама являются примером потенциалов кластерных систем и состоят из сумм эффективных потенциалов двух- и трехчастичных взаимодействий.

Потенциалы Терсоффа

Многочастичные потенциалы Терсоффа предназначены для описания ковалентных взаимодействий атомных пар C-C, Si-Si и C-Si.

$$U_I^{TP} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} u(r_{ij})$$

В настоящий момент существуют и другие потенциалы для моделирования наноструктур, в частности потенциал Кихары и потенциал $\exp-6$ с помощью которых можно описать взаимодействие между атомами углерода двух молекул фуллерена.

- Рассмотрено понятие вычислительная нанотехнология.
- Определена классификация методов моделирования в области нанотехнологий.
- Изучены квантовомеханические расчеты «из первых принципов»:
 - Метод Хартри-Фока.
 - Теория функционала плотности.
 - Модель ковалентной связи.
 - Метод валентных схем.
 - Метод молекулярных орбиталей.

- Тарасевич, Н.Н. Математическое и компьютерное моделирование. Вводный курс / Н.Н. Тарасевич. – М.: Эдиториал УРСС, 2001.
- Введение в математическое моделирование: уч. Пособие / под редакцией П. В. Трусова. – М.: Университетская книга, Логос, 2007. – 440 с.
- Ибрагимов, И.М. Основы компьютерного моделирования наносистем: учебное пособие / И.М. Ибрагимов, А.Н. Ковшов, Ю.Ф. Назаров. – Спб.: издательство «Лань», 2010. – 384 с.
- Пытьев, Ю.П. Методы математического моделирования / Ю.П. Пытьев. – М.: Физматлит, 2004.