

МОДЕЛИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

А.В. Караваев, В.П. Бескачко

Описан программный комплекс для моделирования методом молекулярной динамики углеродных наноструктур, пригодный для использования в распределенных вычислительных средах. Выполнены расчеты колебательных и механических свойств ряда легких фуллеренов и нанотрубок.

Введение

Углерод и его соединения известны разнообразием структур и свойств и служат объектами интенсивных исследований с незапамятных времен и по сегодняшний день. С появлением инструментов, позволяющих исследовать микроскопическое строение вещества с одной стороны и созданием фундаментальных теоретических методов ее интерпретации – с другой, были установлены основные закономерности в поведении этих систем, так что к концу истекшего столетия особенных сюрпризов в этой области не ожидалось. Однако в 1985 году был вдруг открыт представитель нового класса углеродных структур – каркасная молекула C_{60} (фуллерен), а вслед за ней в 1991 году – протяженные каркасные структуры, называемые тубуленами или нанотрубками. Необычность физико-химических свойства этих объектов вызвала настоящий бум в их исследовании, поддерживаемый не только и не столько академическим интересом, сколько перспективами их разнообразных применений, начиная от создания сверхминиатюрных электронных устройств и до молекулярных роботов.

Осуществление этих перспектив и создание соответствующих технологий – нанотехнологий – требует детального знания свойств наноструктур, которое ввиду предельной малости изучаемых объектов весьма затруднительно добыть, располагая одними только экспериментальными средствами. В связи с этим интенсивно развиваются теоретические методы их исследования, значительную часть которых составляют уже зарекомендовавшие себя в изучении свойств макроскопических систем методы прямого компьютерного моделирования атомной структуры и динамики, такие как метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло. Их применение к моделированию нанообъектов имеет, однако, некоторые особенности. Во-первых, при моделировании конденсированных фаз обычно не возникает проблем с удержанием системы: применение периодических граничных условий гарантирует сохранение ее плотности независимо от характера межчастичного взаимодействия. Наоборот, нанообъекты удерживаются в данном структурном состоянии только силами взаимодействия между атомами, которые, очевидно, должны быть достаточно специфичны, чтобы такое состояние было механически устойчивым. Последнее означает, что при моделировании наноструктур межчастичное взаимодействие должно определяться более тщательно, нежели в случае объемных макроскопических тел. Во-вторых, потенциал атом-атомного взаимодействия в наноструктурах не является сферически симметричным, ненасыщаемым и парным, как это полагается при моделировании, например, простых жидкостей. В нем существенны многочастичные эффекты и направленный характер связей, что делает подсчет сил, действующих на атом, более громоздким по сравнению с тем же случаем простых жидкостей. В третьих, процессы структурных изменений, происходящих в нанообъектах в качестве отклика на возмущения разного рода, имеют тем большие временные масштабы, чем более массивен объект. Поэтому движения нанообъектов, содержащих число атомов порядка 10^3 (массивные фуллерены, нанотрубки), уже оказываются весьма медленными с точки зрения метода молекулярной динамики, где характерная величина временного шага составляет 10^{-15} с. Это означает, что изучение подобных движений потребует большого объема вычислений, трудно реализуемого за разумное время с помощью обычных вычислительных средств. Целью настоящей работы является реализация метода молекулярной динамики для систем с ковалентным характером межчастичного взаимодействия, основанная на технологии параллельных вычислений. В качестве первых приложений реализованного нами метода рассмотрим колебательные спектры ряда фуллеренов и тубуленов, влияние дефектов на устойчивость и механические свойства нанотрубок.

Методика моделирования

Метод молекулярной динамики (МД) состоит в прямом численном интегрировании системы дифференциальных уравнений движения всех атомов, составляющих интересующую нас наноструктуру. Алгоритм интегрирования должен отвечать двум противоречивым требованиям – обеспечивать высокую точность при возможно меньшем объеме вычислений. Этим требованиям лучше всего, по-видимому, удовлетворяет модифицированный алгоритм Беемана [5, 6], разработанный специально для метода МД. Он обеспечивает точность порядка $O(\delta t^4)$, требуя при этом в 2 раза меньше вычислений, чем, скажем, метод Рунге-Кутты соответствующего порядка. В качестве уравнений движения используются классические уравнения ньютоновской динамики, релятивистскими и квантовыми эффектами пренебрегается ввиду достаточно большой массы атомов и малой скорости их движения в интересующих нас системах и состояниях. Силы, действующие на атомы, вычисляются с помощью эмпирического потенциала Терзоффа [8, 9], предложенного для описания энергии связей в ковалентных системах, состоящих из атомов кремния или углерода. Силы находятся численным дифференцированием потенциальной энергии системы как функции координат интересующего нас атома:

$$\vec{F}_i = \left\{ -\frac{\partial \Phi_T}{\partial x_i}; -\frac{\partial \Phi_T}{\partial y_i}; -\frac{\partial \Phi_T}{\partial z_i} \right\}.$$

Для построения начальной конфигурации системы создана специальная программа, генерирующая координаты атомов для легких фуллеренов или произвольных однослойных нанотрубок. Если есть необходимость, эту начальную конфигурацию можно затем подвергнуть процедуре градиентной минимизации с целью получения равновесной структуры при 0 К. Далее эту (идеальную) конфигурацию можно изменить, например, внедрить в нее дефект или подвергнуть деформации.

Начальные скорости атомов задаются либо случайным образом – с распределением Максвелла, отвечающего данной температуре, либо искусственно – с заданием поля скоростей для моделирования необходимых свойств. Например, для моделирования центрально-симметричных мод колебаний фуллеренов удобно использовать центрально-симметричное же распределение начальных скоростей.

Алгоритм параллельных вычислений

При разработке алгоритма и параллельной программы для моделирования углеродных наноструктур методом молекулярной динамики была использована технология MPICH. MPICH – является одной из универсальных реализаций MPI-модели (Message Passing Interface – Интерфейс передачи сообщений) и представляет собой набор специальных библиотек для языков Fortran и C. Благодаря тому, что MPICH распространяется в исходных кодах, она может быть установлена практически на любой вычислительной системе, начиная с PC под управлением Linux или Windows NT/2000 и заканчивая суперкомпьютерами Cray. Вследствие также универсальности MPICH и языков Fortran и C программа, написанная с применением MPICH, может быть перенесена на различные платформы практически без изменений.

В модели MPI параллельная программа представляет собой набор последовательных программ, обрабатываемых одновременно. Обычно каждая из них выполняется на своем процессоре и имеет доступ к своей, локальной, памяти. При запуске нескольких программ одновременно на одном или нескольких процессорах требуется механизм, обеспечивающий согласованную работу частей параллельной программы. Эту задачу и выполняет MPI. Основой для разрабатываемого параллельного алгоритма послужил алгоритм ранее написанной программы для последовательных ЭВМ. Его необходимо было разделить на максимально независимые друг от друга подзадачи, которые можно было бы выполнять параллельно в одно и то же время. Самой трудоемкой задачей в МД является процесс нахождения сил, действующих на атомы в каждый момент времени. Именно эта задача была «распараллелена» в нашем варианте МД. Для этого мы разделили множество атомов на равные или «почти равные» группы, каждая из которых обслуживается отдельным процессом из параллельной программы, обрабатывающим массив координат всех атомов в данный момент времени. После вычисления сил данные от всех процессов передаются «родительскому» процессу, который выполняет интегрирование уравнений методом Беемана. Схема работы программы приведена на рис. 1.

В начале работы параллельной программы с помощью MPICH создается глобальный коммуникатор – специальная структура, включающая в себя все процессы с их локальной памятью. В рамках глобального коммуникатора можно создавать свои специальные коммуникаторы, включающие в себя определенные процессы в зависимости от необходимости. В рамках коммуникатора каждый процесс имеет свой ранг (целое число – номер), служащий идентификатором данного процесса. Основной процесс, порождающий коммуникатор называется корневым или родительским и имеет ранг 0.

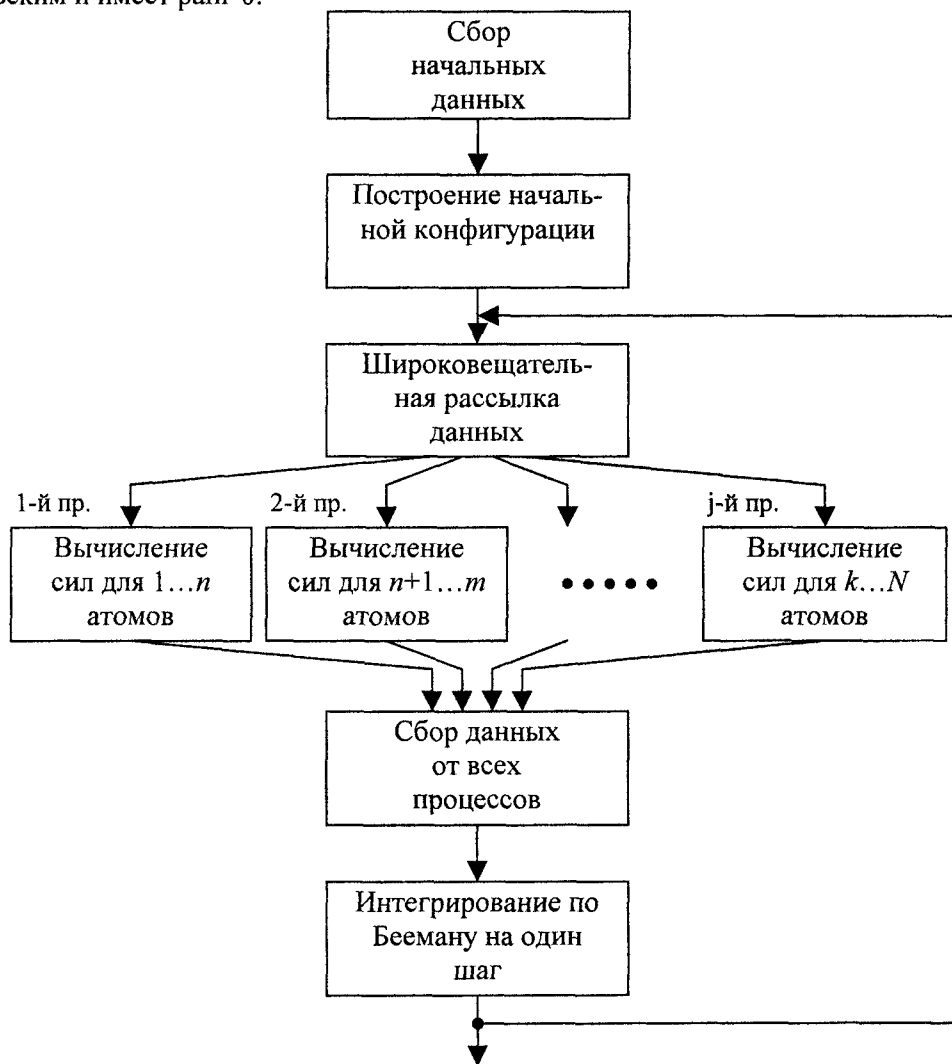


Рис. 1. Схема работы программы параллельных вычислений

Широковещательная рассылка данных производится с помощью стандартной функции `MPI_Bcast`, которая передает массив данных всем процессам коммуникатора от корневого или родительского процесса. В разработанной программе таким массивом является набор координат всех атомов в текущий момент времени. Сбор данных от всех процессов производится с помощью стандартной функции `MPI_Gather`, которая работает следующим образом: в каждом процессе коммуникатора предварительно формируется массив данных, который будет в дальнейшем частью массива получаемого корневым процессом; затем корневой процесс получает от каждого процесса в коммуникаторе (в том числе и от самого себя) свою часть массива, причем в порядке возрастания ранга. В разработанной программе так собирается массив, содержащий компоненты векторов сил, действующих на каждый атом системы.

С использованием изложенного алгоритма была написана программа параллельных вычислений для моделирования методом МД ковалентных систем размерностью до 10 000 атомов. Тестирование проводилось на вычислительном кластере кафедры Общей и теоретической физики

ЮУрГУ, состоящем из восьми процессоров и работающем под управлением операционной системы Linux. Были выполнены численные эксперименты для того, чтобы выяснить, как зависит производительность кластера от числа процессов (или процессоров), участвующих в решении данной задачи. Результаты показаны на рис. 2, где по оси абсцисс отложена производительность кластера по отношению к производительности одного процессора, а по оси ординат число процессоров в кластере. Ответ оказался сильно зависящим от того, каково число степеней свободы исследуемой системы. Для моделей с небольшим числом степеней свободы (меньше 60) максимальное ускорение вычислений достигается при двух параллельно идущих процессах, а при дальнейшем увеличении числа процессов скорость вычислений падает и мало отличается от скорости обычных, последовательных, вычислений.

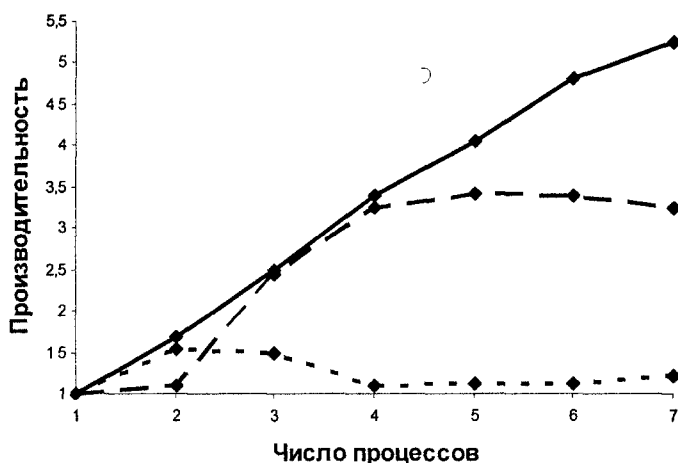


Рис. 2. Зависимость производительности вычислений от количества используемых процессоров:
 ■■■■ - 60 степеней свободы
 -.-.- - 180 степеней свободы
 ——— - 600 степеней свободы

Это связано с тем, что при сравнительно маленьком количестве атомов в исследуемой системе время, необходимое для передачи данных дочерним процессам и от дочерних родительскому, становится сравнимым или даже превышает время вычислений каждым процессом своей части множества сил, действующих на атомы. Некоторое снижение эффективности вычислений для 180 степеней свободы связано с тем, что при количестве процессов $n = 6$ каждый из них обрабатывает 10 атомов, а при $n = 7-9$ атомов, что отличается на 10%. При этом объем коммуникаций возрастает на 1/6 или 16,7%. По этой причине общая скорость работы программы снижается. Однако для большого количества атомов наблюдается устойчивая тенденция к росту производительности вычислений. Видно, что наибольшее ускорение вычислений на упомянутом кластере достигается, когда число степеней свободы становится не менее 600, то есть, начиная с 200 атомов в системе.

Результаты моделирования

Для тестирования программы проводились опыты по моделированию основной моды колебаний фуллеренов C_{20} , C_{36} и C_{60} . Основной модой колебаний сферически симметричной молекулы является такое колебание, при котором происходит равномерное радиальное расширение и сжатие молекулы в целом. Для моделирования такого колебания начальное состояние задавалось путем равномерного сжатия или растяжения конфигурации, равновесной при 0 К. Начальное распределение по скоростям задавалось либо сферически симметричным и однородным, либо же все атомы в начальный момент времени считались покоящимися.

Результаты расчета частоты основной моды колебаний фуллеренов C_{20} , C_{36} и C_{60} приведены в таблице в сравнении с известными экспериментальными данными.

Частота основной моды колебаний легких фуллеренов

Фуллерен	Средний период колебаний атомов, пс	Частота первой моды (расчет), см ⁻¹	Частота первой моды (эксперимент), см ⁻¹
C ₂₀	$4,64 \cdot 10^{-2}$	718	–
C ₃₆	$6,19 \cdot 10^{-2}$	539	510
C ₆₀	$7,64 \cdot 10^{-2}$	436	498

Видно, что совпадение с экспериментом только качественное: по экспериментальным данным частоты колебаний C₃₆ и C₆₀ отличаются примерно на 2%, тогда как предсказываемая с помощью модели разница частот на порядок больше – порядка 20%.

Далее было проведено исследование влияния некоторых видов дефектов на механические свойства нанотрубок. В качестве объекта исследования была выбрана конечная закрытая нанотрубка с индексами хиральности (5,5). Это зеркальная кресловидная нанотрубка, концы которой закрыты крышечками, напоминающими по структуре половинки фуллеренов C₆₀. Исследуемая нанотрубка состояла из 460 атомов. В её средней части были искусственно смоделированы дефекты типа 5775 с различной ориентацией напряженной связи относительно продольной оси трубки (рис. 3, 4). Данный дефект не является дефектом вакансии или лишнего атома, а образуется в результате «разворота» одной из C–C связей на угол близкий к 90°, в результате чего вместо четырех идеальных шестиугольников образуются пара пяти и пара семиугольников (отсюда название дефекта). Так как углы в пятиугольнике меньше 120°, а в семиугольнике – больше, то все C–C связи в пятиугольнике удлиняются, а в семиугольнике – напротив, сокращаются. По этой причине происходит изменение всей структуры нанотрубки в целом далеко за пределами первой координационной сферы атомов, образующих дефект. Так, например, при расположении напряженной связи вдоль оси трубки происходит значительное поперечное изгибание всей нанотрубки в целом в сторону противоположную дефекту. При расположении напряженной связи под углом к оси происходит закручивание относительно продольной оси. Энергия образования такого дефекта весьма велика и составляет ~ 4,5–6 эВ в зависимости от структуры объекта. По этой причине данный дефект может быть образован только в результате значительных механических деформаций или же в процессе образования наноструктур. Однако и энергетический порог разрушения данного дефекта также велик и сравним с энергией связи, поэтому данный тип дефекта стабилен. Так как нанотрубка (5,5) является зеркальной, возможны только две различных ориентации напряженной связи относительно ее продольной оси (в общем случае их три).

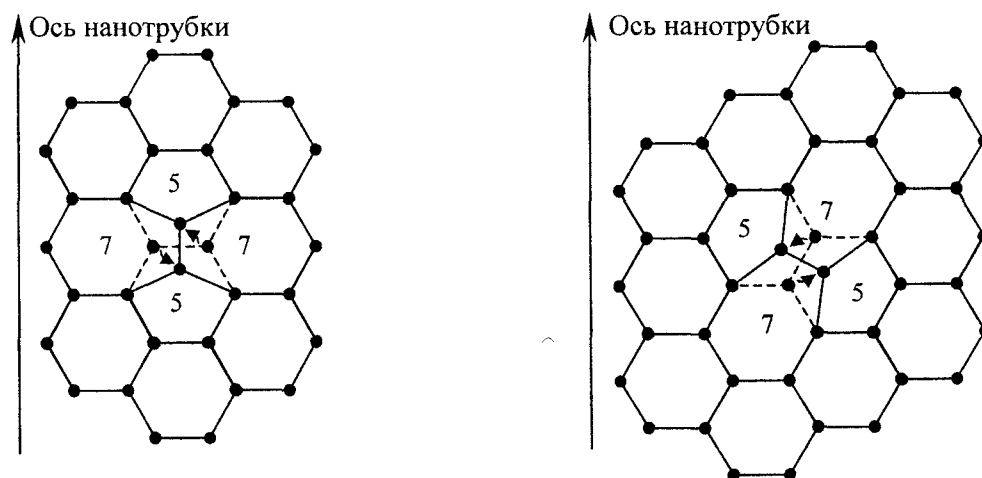


Рис. 3. Схема образования дефектов типа 5775 различной ориентации относительно продольной оси нанотрубки

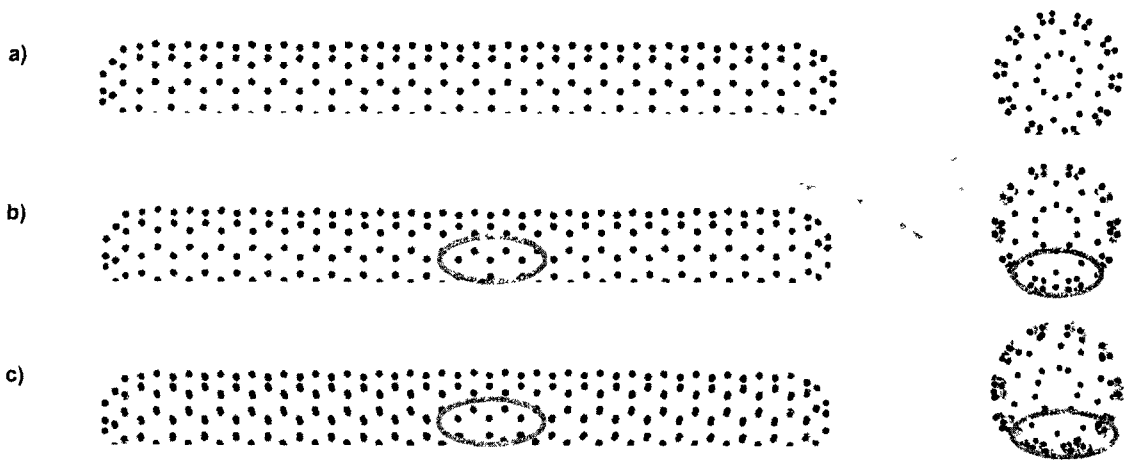


Рис. 4. Идеальная (а) и дефектные нанотрубки с расположением напряженной связи вдоль оси (b) и под углом 60° к ней (с)

В качестве первого этапа были проведены исследования силовых и энергетических характеристик идеальной и дефектных нанотрубок при 0 К. Сначала они были подвергнуты релаксации с целью получения равновесных структур. Далее из них были вырезаны средние части с содержащимися в них дефектами, которые были в дальнейшем подвергнуты осевым деформациям различной величины (рис. 5).

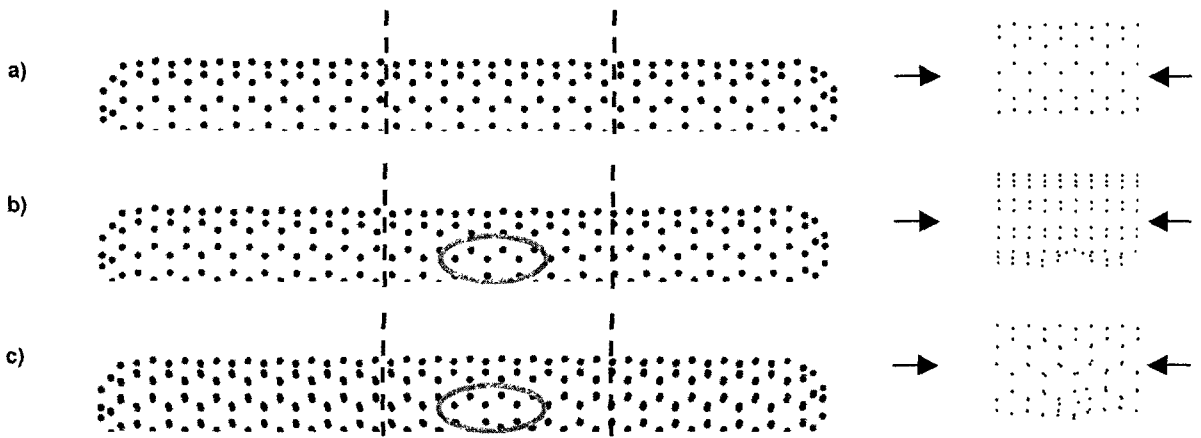


Рис. 5. Область моделирования идеальной (а) и дефектных нанотрубок с расположением напряженной связи вдоль оси (b) и под углом 60° к ней (с)

На рис. 6 показаны результаты вычисления упругих сил и энергии при продольной осевой деформации ϵ в пределах от $\epsilon = -0,16$ до $\epsilon = 0,3$. Резкое возрастание всех трех графиков на рис. 6а, наблюдаемое при $\epsilon \geq 0,25$, связано с конструкцией используемого нами эмпирического потенциала Терзоффа и физического смысла не имеет. На рис. 7 показана в увеличенном масштабе часть рис. 6а, отвечающая достаточно малым, «квазиупругим» деформациям. Значительное отклонение левых ветвей графиков на рис. 6 для дефектных нанотрубок от идеальной при деформациях меньше $\epsilon = -0,10$ связано с общей потерей устойчивости (рис. 8).

С помощью полученных диаграмм деформирования вычислены модули упругости нанотрубок при малых деформациях: $k_1 = 1,66 \cdot 10^{-6}$ Н – для идеальной нанотрубки, $k_2 = 1,549 \cdot 10^{-6}$ Н – для нанотрубки с напряженной связью, направленной вдоль продольной оси, $k_3 = 1,526 \cdot 10^{-6}$ Н – для нанотрубки с напряженной связью, направленной под углом к оси. Исходя из этих данных, можно предсказать изменение частоты продольной моды колебаний в зависимости от направления дефекта. Так как частота упругих колебаний пропорциональна корню из упругой постоянной, то изменение частоты должно составить $-3,4\%$ для дефекта вдоль оси и $-4,1\%$ – для дефекта под углом к оси.

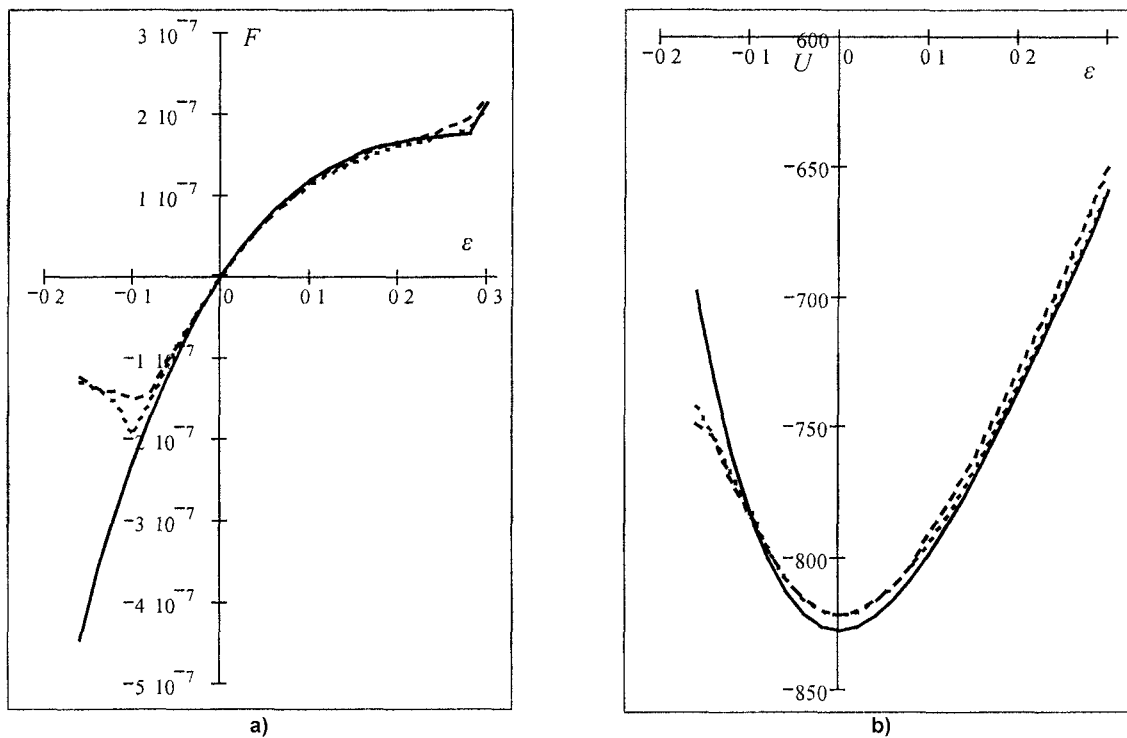


Рис. 6. а) зависимость силы упругости (F , Н) и б) потенциальной энергии системы (U , эВ) от величины относительной деформации ϵ

- — идеальная нанотрубка;
- — напряженная связь направлена вдоль оси нанотрубки;
- - - — напряженная связь направлена под углом 60° к оси нанотрубки

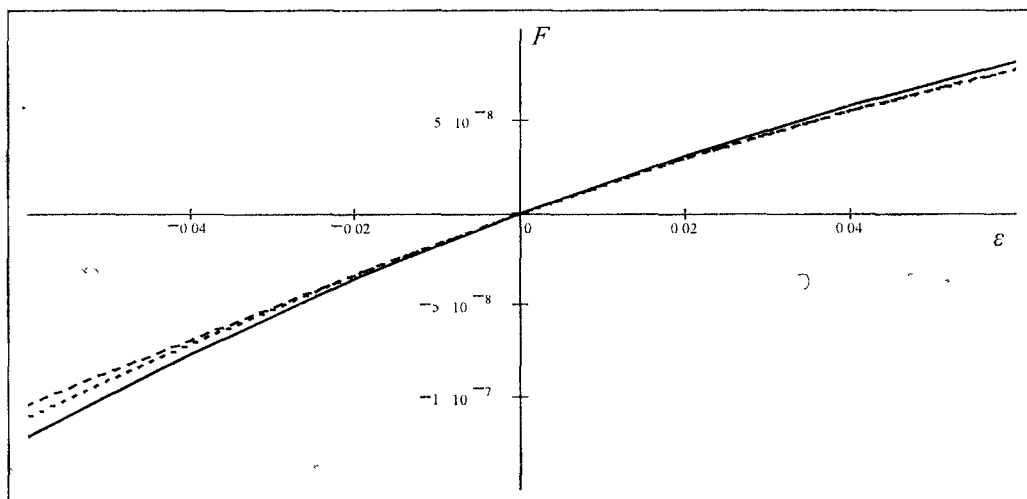


Рис. 7. Зависимость силы упругости (F , Н) от величины ϵ в области малых деформаций. Обозначения те же, что и на рис. 6

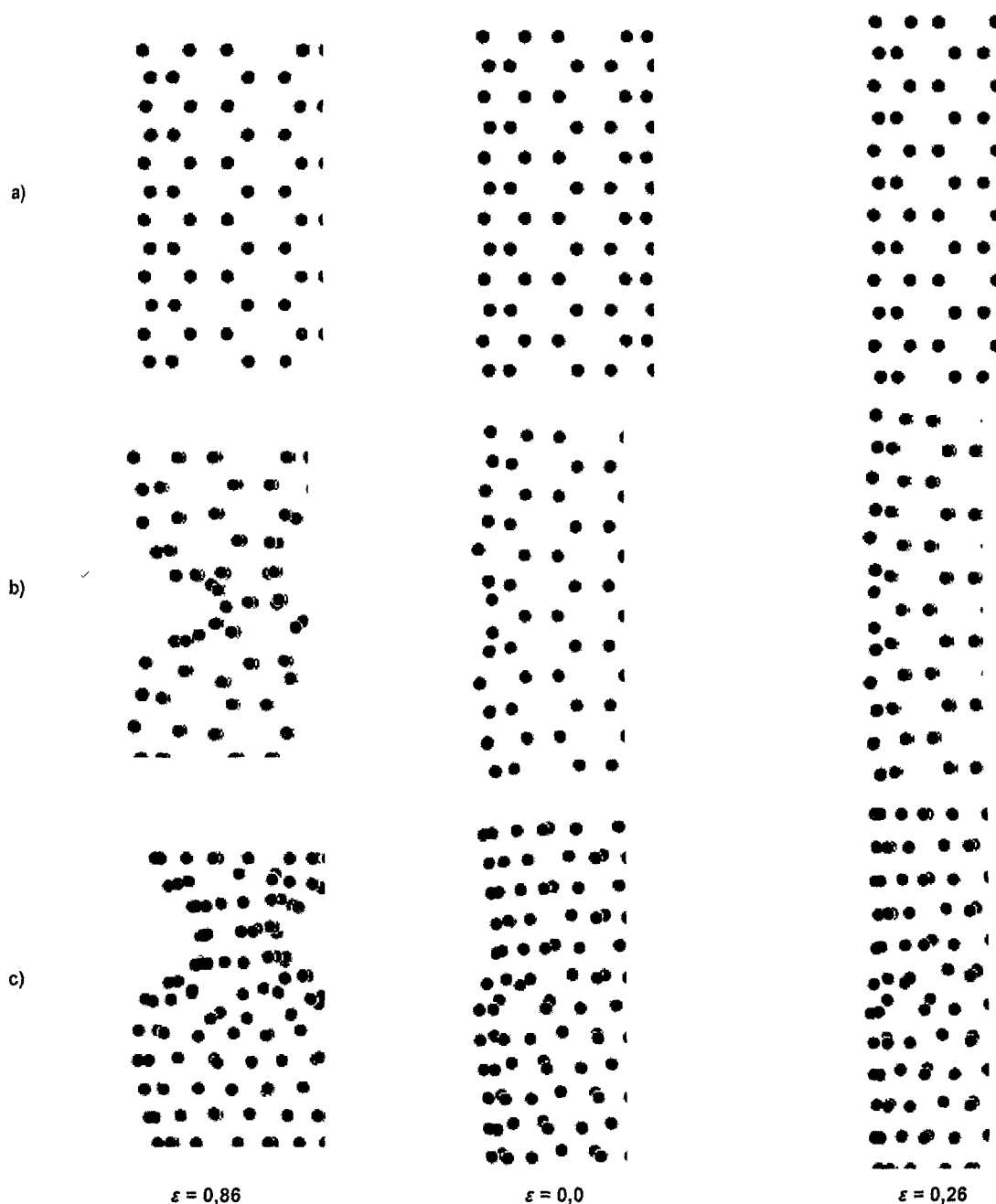


Рис. 8. Внешний вид идеальной (а) и дефектных нанотрубок (b, c) при различных деформациях

Было проведено также МД-моделирование идеальной и дефектных нанотрубок с целью получения спектра их колебаний (рис. 9–11). Для частоты продольной колебательной моды получены следующие результаты:

$$\omega_1 = 1,580 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} \text{ – для идеальной нанотрубки;}$$

$$\omega_2 = 1,544 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} \text{ – для нанотрубки с продольным дефектом;}$$

$$\omega_3 = 1,542 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1} \text{ – для нанотрубки с дефектом под углом к продольной оси.}$$

Как видно, полученная выше оценка для сдвига частоты продольной моды колебаний идеальной и дефектных нанотрубок оказывается качественно верной и вполне наблюдаемым экспериментально.

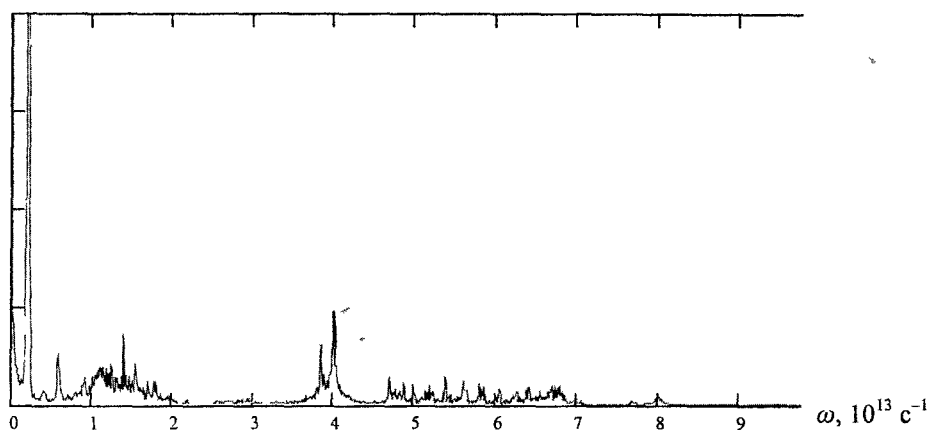


Рис. 9. Спектр колебаний идеальной нанотрубки

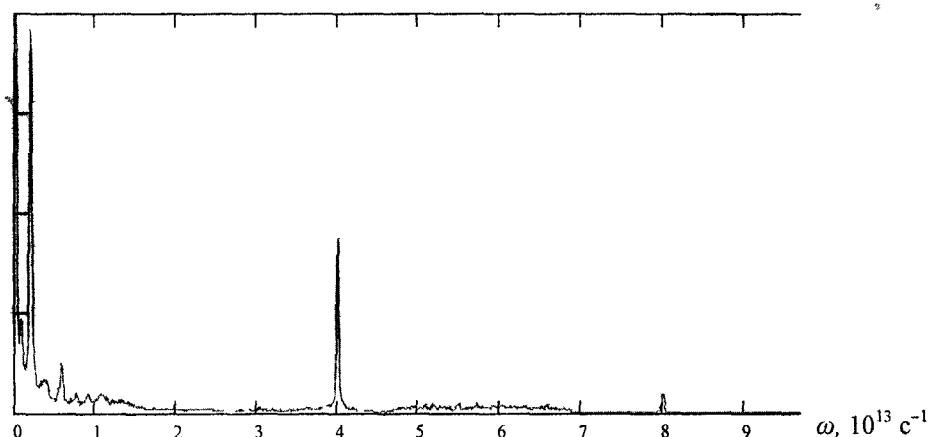


Рис. 10. Спектр колебаний нанотрубки с напряженной связью, расположенной параллельно продольной оси

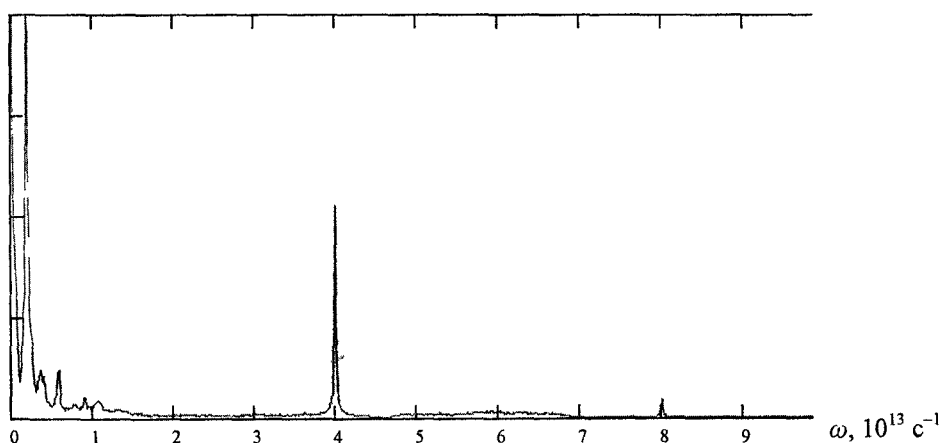


Рис. 11. Спектр колебаний нанотрубки с напряженной связью, расположенной под углом 60° к продольной оси

Заключение

Таким образом, в настоящей работе реализован программный пакет для моделирования углеродных наноструктур методом молекулярной динамики, пригодный для эксплуатации на распределенных вычислительных устройствах. Созданы методики генерации идеальных и дефектных каркасных углеродных структур (фуллеренов и тубуленов) с произвольным молекулярным весом и симметрией. Вычислены частоты основной моды колебаний легких фуллеренов и моды продольных колебаний идеальных и дефектных нанотрубок. Оценены сдвиги частот продольной моды, обусловленные присутствием дефектов.

Литература

1. Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. // Nature (London). – 1991. – V.354. – P.56–58.
2. Rubio A. // Condensed Matter News. 1997. – Vol. 6, № 1. – P. 6–18.
3. Saito R., Fujita M., Dresselhaus G. et al. Electronic Structure of Graphene Tubules Based on C₆₀. // Phys. Rev. B. – 1992. – V.46. – P.1804–1811.
4. Sten S. Sarman, Denis J. Evans, Peter T. Cummings. Recent Developments in Non-Newtonian Molecular Dynamics. // Phys. Rep. 305 (1998). – P. 1–92.
5. Keith Refson. Moldy User's Manual. Oxford. – 1999.
6. D. Beeman. Some Multistep Methods for Use in Molecular Dynamics Calculations. // J. Comp. Phys. 20 (1976). – P. 130–139.
7. D.W. Brenner // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 141 (1989). – P. 59.
8. J. Tersoff. New Empirical Approach for the Structure and Energy of Covalent Systems. // Phys. Rev. B 37 (1988). – P. 6991–7000.
9. J. Tersoff. Empirical Interatomic Potential for Silicon with Improved Elastic Properties. // Phys. Rev. B 38 (1988). – P. 9902–9905.
10. J. Tersoff. Empirical Interatomic Potential Function for Carbon, with Application to Amorphous Carbon. // Phys. Rev. Lett. 61 (1988). – 2879.
11. Şakir Erkoç. Empirical Many-Body Potential Energy Functions Used in Computer Simulation of Condensed Matter Properties. // Phys. Rep. 278 (1997). – P. 79–105.
12. R.A. Jishi, M.S. Dresselhaus. Vibrational frequencies in C₃₆. // Chem. Phys. Lett. 302 (1999) p. 533–537.
13. Toshiaki Hara, Jun Onoe, Kazuo Takeuchi. Normal vibrational analysis of the triplet state of C₆₀. // Phys. Rev. 63. 115412.
14. Jishi R. A., Dresselhaus M. S. Vibrational frequencies in C₃₆ // Chem. Phys. Lett. 302 (1999). – P. 533–537.
15. Воеводин В.В., Воеводин Вл.В. Параллельные вычисления. – СПб.: БХВ-Петербург, 2002.
16. Немнюгин С.А., Стесик О.Л. Параллельное программирование для многопроцессорных вычислительных систем. – СПб.: БХВ-Петербург, 2002.
17. William Gropp, Ewing Lusk. Installation Und user's Guide to MPICH, a portable implementation of MPI. – University of Chicago, Mathematic and Computer Science Division.
18. Шулепов С.В. Физика углеродных материалов. – Челябинск: Metallургия, Челябинское отделение, 1990.
19. Кунин С. Вычислительная физика. – М.: Мир, 1992.
20. Ашкрофт Дж., Элдридж Р., Полсон Р. Программирование на Фортране 77. –М.: Радио и связь, 1990.

Поступила в редакцию 15 сентября 2003 г.