

Е. В. Долгова, В. П. Константинов, Д. С. Курушин, Р. А. Файзрахманов

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МАНИПУЛИРОВАНИЯ НАНООБЪЕКТАМИ ПРИ ПОМОЩИ АТОМНО-СИЛОВОГО МИКРОСКОПА

Представлена компьютерная имитационная модель взаимодействия кантилевера атомно-силового микроскопа с атомами и молекулами, созданная на основе модели Леннарда–Джонса. Модель позволяет исследовать процесс манипулирования системой нанобъектов, имеющий целью изменение их расположения в пространстве. Показаны возможности применения созданного имитатора в исследованиях, а также результаты моделирования траекторий перемещения частиц. *Атомно-силовой микроскоп; моделирование; нанобъект*

ВВЕДЕНИЕ

Атомно-силовой микроскоп (АСМ) – прибор для изучения поверхностей, имеющий разрешающую способность порядка $10\text{--}1000 \text{ \AA}$. Имеющиеся на рынке модели являются достаточно дорогими приборами (от 1 млн руб.) и, соответственно, не могут применяться без предварительного изучения принципов работы с ними.

Поэтому актуальной является задача создания моделей, которые позволяют имитировать приемы работы с атомно-силовым микроскопом на компьютерной имитационной среде. В процессе создания таких моделей неизбежно возникает проблема изучения поведения нанобъектов. Результатом являются аналитические и алгоритмические конструкции, пригодные для использования в имитационном моделировании сложной системы «АСМ – наноструктура». Ценность таких моделей определяется возможностью предварительного изучения поведения наноструктур без непосредственного взаимодействия с ними.

1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

В 1986 году Герд Бинниг предложил конструкцию прибора, который позволяет исследовать поверхности с высокой детальностью, причем, в отличие от туннельного микроскопа (предложенного им ранее), не обязательно электропроводящие. Новый прибор был назван атомным силовым микроскопом, так как в основу его принципа действия положены межатомные электростатические силы. Принципиальная схема атомно-силового микроскопа показана на рис. 1.

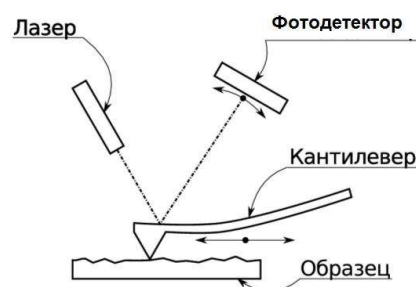


Рис. 1. Принципиальная схема атомно-силового микроскопа

Кантилевер, также называемый зондом, скользит по поверхности образца в 2 измерениях (для простоты на рисунке показано только одно). Микронеровности поверхности заставляют зонд совершать вертикальные перемещения, которые приводят к отклонению луча лазера. Эти отклонения фиксируются фотоэлементом и, после преобразования, в блоке анализа и обратной связи (не показан на рисунке). Отклонения зонда происходят под действием сил Ван-дер-Ваальса, возникающих между атомами на расстояниях около одного ангстрема. Особенностью этих сил является то, что на расстояниях меньше 1 \AA действуют силы отталкивания, а на больших – силы притяжения.

Результатом последовательного сканирования образца является 3-мерная карта поверхности, генерируемая на основании данных с цифрового выхода. Обычно для этого используются ЭВМ со специальным программным обеспечением.

Конструкция атомно-силового микроскопа позволяет не только сканировать образцы, но и производить манипуляции с отдельными атомами, их составляющими. Такая возможность обусловлена все теми же силами Ван-дер-Ваальса, действующими между зондом и атомами поверхности.

АСМ является перспективным средством изучения поведения наноструктур. Однако следует отметить, что в силу объективных сложностей совмещения теоретико-аналитического и алгоритмического подходов, задача имитации его работы на компьютере в настоящее время не является решенной.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим принципы моделирования взаимодействия кантилевера и системы нанообъектов. Положим в основу взаимодействие между электрически нейтральными молекулами или атомами. Силы взаимодействия между ними имеют электрическую природу. Это силы притяжения (ориентационные, индукционные и дисперсионные), а также силы отталкивания. Согласно предположению Ван-дер-Ваальса, на малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания, которые с увеличением расстояния сменяются силами притяжения.

Следует иметь в виду, что кантилевер, хоть и имеет наноразмеры, состоит из относительно большого числа атомов. Равным образом, совокупность нанообъектов, которыми манипулируют при помощи атомно-силового микроскопа, не сводится к единственной частице.

Рассмотрим потенциальную энергию взаимодействия двух молекул $U(r)$, где r – расстояние между ними. Считается, что рассчитать ее с достаточной точностью на основе квантовой механики нельзя из-за большого разнообразия пар взаимодействующих молекул. Экспериментальное измерение этой силы в настоящее время также не является решенной задачей, кроме того, результат конкретного эксперимента все равно не может быть распространен на имитационную компьютерную модель произвольной системы нанообъектов.

Таким образом, для создания эффективной системы компьютерного моделирования взаимодействия атомно-силового микроскопа с системой нанообъектов требуется более-менее компактное и универсальное математическое описание $U(r)$.

3. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В рамках этой работы в основу построения модели был положен потенциал Леннарда-Джонса. Потенциал Леннарда-Джонса [1, 2] – относительно простая модель парного взаимодействия неполярных молекул, описывающая зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними. Известно, что эта модель, хоть и является приближительной,

однако достаточно реалистично передает свойства реального взаимодействия сферических неполярных молекул, моделированием которых мы в данном случае ограничимся.

Формула для расчета потенциала Леннарда-Джонса имеет вид:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где ϵ – так называемая «глубина потенциальной ямы», r – расстояние, на котором взаимодействие становится равным нулю. Модель Леннарда-Джонса можно использовать при описании газообразной, жидкой и твердой фаз вещества. Однако при компьютерном моделировании манипулирования нанообъектами, интерес представляет имитация изменений местоположения частиц, возникших под влиянием атомно-силового микроскопа, а не расчет энергий взаимодействия. Рассмотрим более детально модель компьютерного имитатора атомно-силового микроскопа. Будем придерживаться следующих допущений:

- 1) при прочих равных условиях скорость расчетов важнее точности;
- 2) кантилевер предполагается абсолютно прочным;
- 3) молекулы в системе – сферические неполярные;
- 4) хотя взаимодействие молекул в твердых телах при большой плотности, строго говоря, не является парным, мы рассматриваем только парное взаимодействие и предполагаем, что плотность вещества допускает это.

Базовая система уравнений, описывающих взаимодействие одной частицы кантилевера с одним нанообъектом, будет иметь вид:

$$\begin{cases} U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \\ \frac{d}{dt} \left[\frac{mv^2}{2} + U(r) \right] = P \\ \frac{dr}{dt} = v, \end{cases} \quad (2)$$

где m – масса частицы, r – расстояние между частицей кантилевера и объектом, а v – скорость перемещения объекта. P – изменение внутренней энергии, при переходе в нее части кинетической энергии частицы при образовании связи.

После выполнения всех необходимых преобразований система примет вид:

$$\begin{cases} \frac{dv}{dt} = \frac{P}{mv} + \frac{24\epsilon\sigma^6}{m} \left(\frac{2\sigma^6}{r^{12}} - \frac{1}{r^7} \right) \\ \frac{dr}{dt} = v. \end{cases} \quad (3)$$

При задании корректных начальных условий эта система уравнений пригодна для построения модели компьютерного имитатора взаимодействия одной частицы кантилевера с одним нанообъектом.

Следует также отметить, что P в начальный момент времени принимается равным 0, отличным от нуля оно становится при сближении нанообъектов (например атома и вершины кантилевера). В результате взаимодействия изменяются также значения r и σ .

Дальнейшая стабильность системы зависит от начальных условий, расстояния между взаимодействующими объектами и кинетической энергии нанообъекта (атома) до начала взаимодействия. Внутренняя энергия пребывает в новом состоянии ограниченное время, затем нанообъект излучает эту энергию в виде кванта света. В результате атомарный нанообъект приобретает заданную по модулю скорость в направлении, определяемом единичным случайным вектором. Это приводит к изменению кинетической энергии объекта, но не до начального состояния, а просто до некоторой величины, причем прирост может оказаться и отрицательным. Система кантилевер-объект не замкнута по своей природе, энергия и импульс в ней не сохраняются, за исключением вырожденных случаев.

Если нанообъект является не атомом, а молекулой, моделирование происходит сходным образом, однако внутренняя энергии молекулы определяется как функция внутренних энергий входящих в нее атомов.

На рис. 2 показана двумерная геометрическая интерпретация такого взаимодействия.

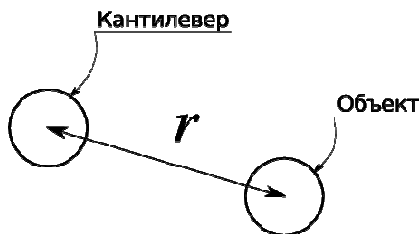


Рис. 2. Двумерная геометрическая интерпретация взаимодействия

Однако реальная ситуация такова, что взаимодействует и перемещается сразу множество частиц, как показано на рис. 3.

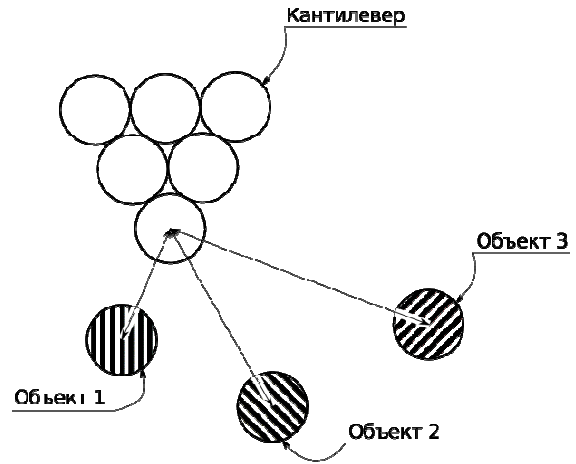


Рис. 3. Геометрическая интерпретация взаимодействия, случай нескольких частиц

В общем случае моделируемая система является трехмерной, векторная форма уравнения будет иметь вид:

$$\begin{cases} U(R) = 4\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{(RR^T)^6} - \frac{\sigma^6}{(RR^T)^3} \right] \\ \frac{dm}{dt} \left[\frac{m}{2} VV^T + U(R) \right] = P \\ \frac{dR}{dt} = V, \end{cases} \quad (4)$$

где V – вектор скорости объекта, R – вектор расстояния.

Вернемся к скалярной (для одномерного случая) форме уравнения. Известно, что характерная форма потенциала Леннарда-Джонса имеет вид, показанный на рис. 4.

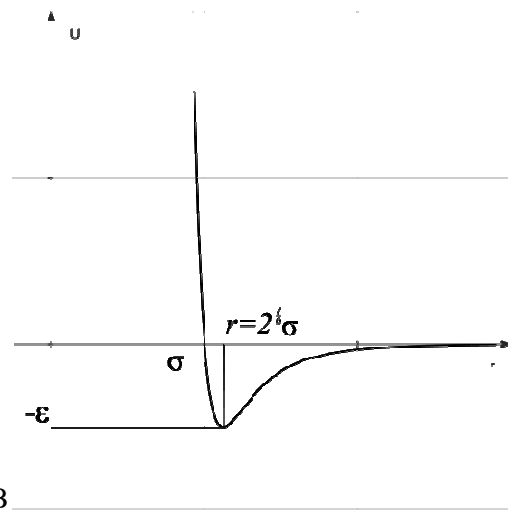


Рис. 4. Зависимость потенциала Леннарда-Джонса от расстояния

Такая форма при попытках компьютерного имитационного моделирования вызывает определенные трудности вычислительного характе-

ра, связанные с точностью представления чисел. Эти трудности в системах со многими объектами дополнительно осложнены проблемой размерности. Одним из существующих решений в этой области [3] является сплайн-аппроксимация потенциала Леннарда–Джонса вида:

$$U(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], & \text{при } r \leq r_s \\ k_1(r-r_c)^3 + \\ + k_2(r-r_c)^2, & \text{при } r_s < r \leq r_c \\ 0, & \text{при } r > r_c, \end{cases} \quad (5)$$

где $r_s = \left(\frac{26}{7} \right)^{\frac{1}{6}} \sigma \approx 1,24\sigma$, $r_c = \frac{67}{48} r_s \approx 1,73\sigma$,

$$k_1 = \frac{387072}{61009} \frac{\epsilon}{r_s^3}, \quad k_2 = -\frac{24192}{3211} \frac{\epsilon}{r_s^2}.$$

Векторная (трехмерная) такой сплайн-аппроксимации будет иметь вид:

$$U(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\frac{\sigma^{12}}{(RR^T)^6} - \frac{\sigma^6}{(RR^T)^3} \right], \\ \text{при } |R| \leq r_s \\ k_1(|R|-r_c)^3 + \\ + k_2(|R|-r_c)^2, & \text{при } r_s < |R| \leq r_c \\ 0, & \text{при } |R| > r_c. \end{cases} \quad (6)$$

Преобразовав модель с учетом предыдущей формулы, получим:

$$\begin{cases} U(R) = F(R) \\ \frac{d}{dt} \left[\frac{m}{2} VV^T + U(R) \right] = P, \\ \frac{dR}{dT} = V \end{cases} \quad (7)$$

Эта система является основой для имитационного моделирования взаимодействия частицы кантилевера с нанообъектом в трехмерном пространстве. Кроме того, имитационная модель должна содержать блок, который осуществляет моделирование изменения внутренней энергии P во времени, в зависимости от пространственного расположения нано-объекта и взаимодействующего с ним атома кантилевера.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На реализацию модели взаимодействия частиц накладывается ряд ограничений.

1. Точность. Математическое обеспечение системы должно обеспечивать расчет изменения расстояния между частицами с точностью до 10^{-10} метра с временным шагом Δt порядка 0,1 секунды.

2. Быстродействие. Расчет положения всех участвующих во взаимодействии частиц должен выполняться за время t_c , меньшее чем Δt для обеспечения режима «реального времени».

3. Масштабируемость. Система должна позволять менять количество взаимодействующих частиц и их взаимное расположение в широких пределах без потери режима «реального времени». Система также должна позволять работать с макроскопическими количествами объектов в пакетном режиме.

Был проведен ряд экспериментов над парой частиц массой, соответствующей массе атома водорода, размещенных на расстоянии $1,7 \text{ \AA}$. Моделирование проводилось при $\Delta t = 0,0001$. Характерный вид зависимостей расстояния r и скорости v от времени (ось x) показан на рис. 5.

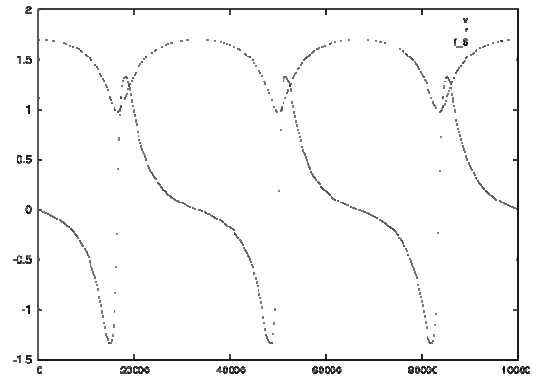


Рис. 5. Поведение системы из 2 частиц

Хорошо виден колебательный процесс, что соответствует поведению частиц идеального газа, попавших в поле притяжения друг друга.

Было также проведено моделирование процесса возникновения межмолекулярной связи с переходом части энергии во внутреннюю энергию системы 2 частиц. Начальные условия моделирования для обоих случаев одинаковы, однако число шагов уменьшено в 2 раза, так как поведение системы после некоторого порога, примерно равного $54104\Delta t$, стабилизируется. Характерный вид зависимостей расстояния r и скорости v от времени (ось x) для этого случая показан на рис. 6.

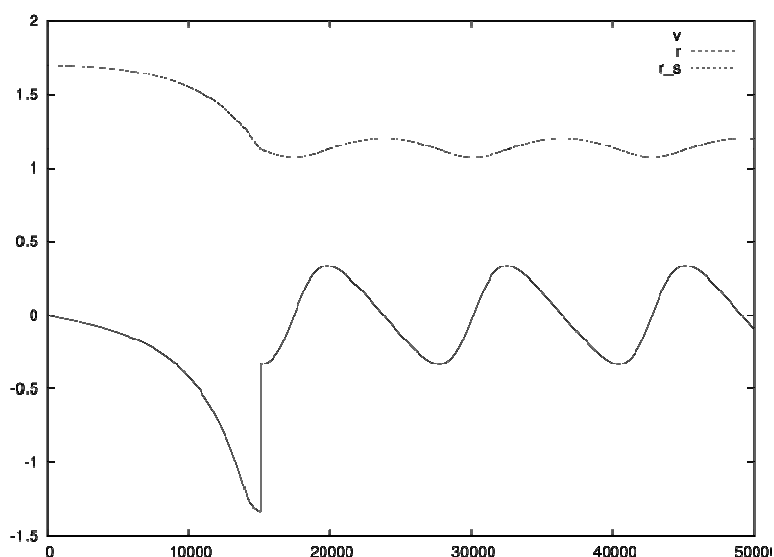


Рис. 6. Образование устойчивой связи

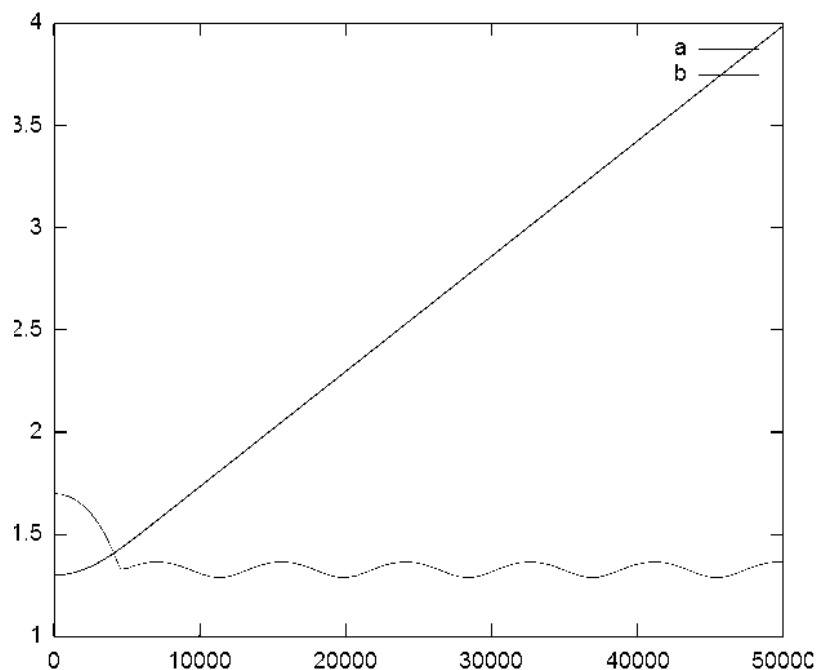


Рис. 7. Система из трех частиц

На рис. 7 представлен пример поведения системы из трех частиц, кривыми *a* и *b* представлены попарные расстояния. Кривая хорошо иллюстрирует удаление одной наночастицы от кантилевера и колебательные движения другой.

Таким образом, с учетом указанных ограничений, задача построения принципиальной схемы имитационного моделирования перемещения нанобъектов при помощи атомно-силового микроскопа находит свое решение.

5. ПРИЛОЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для проектирования системы моделирования был выбран объектно-ориентированный подход, в качестве средства реализации системы – платформа java.

Базовым классом системы является *Nona* (см. рис. 8), представляющий собой модель нанобъекта. Физическая сущность нанобъекта обуславливает структуру этого класса – наличие полей *m*, *v* и *p*, представляющих собой массу, скорость и координаты соответственно.

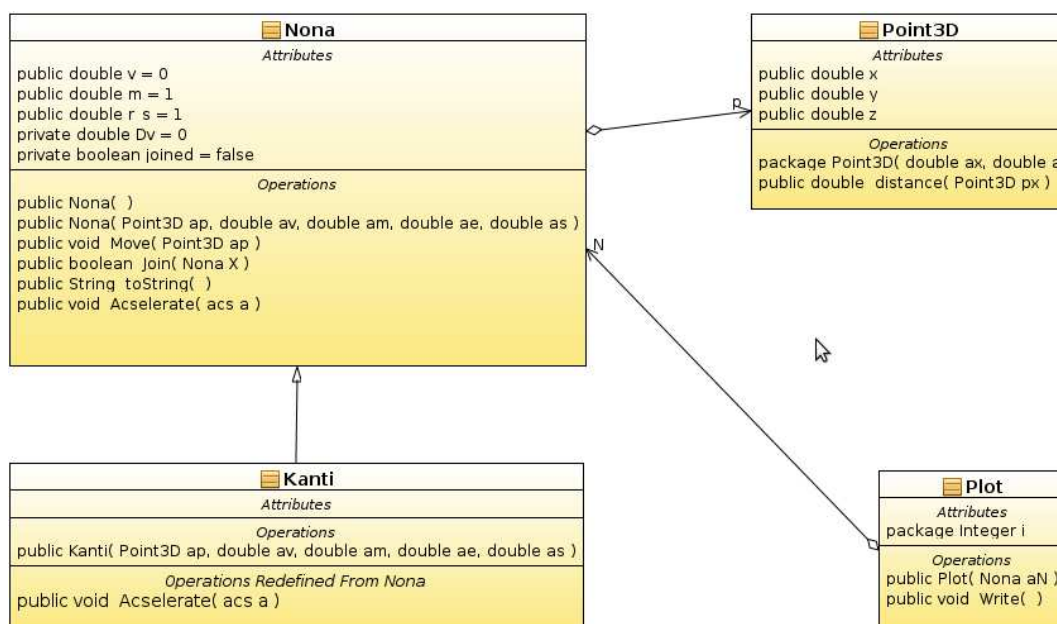


Рис. 8. Диаграмма классов

Класс Nona предоставляет методы Move(p), Join() и Acseelerate(a). Метод Move(p) отвечает за безусловное внепространственное перемещение объекта по указанным координатам.

Метод используется для первоначального размещения объектов.

Метод Join() отвечает за переход части энергии частицы во внутреннюю, который происходит при сближении частиц на расстояние, близкое к σ . Метод вызывается из основного цикла перебора частиц для каждой частицы. Внутри метода производится проверка состояния частицы (присоединена к какой-либо или нет), проверка расстояния до соседней частицы (передается параметром метода) и, если условия присоединения выполняются, уменьшение кинетической энергии частицы на величину P . При этом данная величина рассчитывается как случайное число, в диапазоне $[0..\epsilon]$. Таким образом, прилипание частиц представляет собой стохастический процесс. Регулируя функцию распределения P , можно моделировать различные вещества.

В реальности внутренняя энергия частицы излучается квантом света, который может взаимодействовать с какой-либо другой частицей вещества. Данный процесс моделируется в методе Join() путем генерации случайного числа, которое может совпасть с номером частицы, которая получит P Дж энергии. В этом случае есть вероятность, что какая-либо частица в системе разорвет связь и станет свободной. Скорость распространения носителей энергии – квантов света – считается бесконечной. В ре-

альности, разумеется, она ограничена скоростью света, но так как размеры моделируемой системы составляют порядка нескольких десятков ангстрем, этим ограничением можно пренебречь и считать, что квант достигает любой частицы в системе за время $< \Delta t$.

Метод Acseelerate(a) предназначен для придания объекту ускорения. Этот метод имитирует реальное поведение наночастицы. Ускорение задается в форме его ортогональных составляющих ax , ay и az .

Функциональность класса Nona расширена в классе Kanti, представляющем собой математическую модель зонда кантилевера. В отличие от объектов класса Nona объекты Kanti имеют жестко заданные пространственные координаты и скорость. Таким образом моделируется представление об абсолютной жесткости кантилевера. В действительности это, разумеется, не так, однако в рамках настоящей модели такое упрощение допустимо.

Класс Kanti наследует метод Acseelerate(), который, однако, не выполняет своей основной функции – изменения скорости частицы. Вместо этого значения полученных ускорений передаются на выход модели, что позволяет имитировать сканирование поверхности зондом. Управление объектом класса Kanti осуществляется исключительно через вызовы метода move().

Обычно в системе существует только один объект класса Kanti, что опять-таки не совсем верно, кантилевер представляет собой макрообъект и состоит из миллионов частиц. Однако с точки зрения манипулирования наночастица-

ми интерес представляет единичный атом, располагающийся на острие кантилевера. Его и моделирует этот экземпляр. При необходимости система позволяет создать неограниченно много экземпляров класса `Kant1` и даже придать их коллекции нужную пространственную форму, однако это лишь замедлит вычисления, не повлияв существенным образом на поведение системы.

Класс `Point3D` предоставляет функциональность, необходимую для моделирования трехмерного пространства, в частности метод `distance()`, позволяющий получить расстояние между объектами. Класс `Plot` выполняет служебные функции, генерирует вывод данных, совместимый с программой `Gnuplot`, используемой для визуализации данных.

Модель работает как фильтр, получающий на входе координаты частиц и выдающий их преобразованные координаты после выполнения n шагов моделирования, что соответствует $n\Delta t$ секунд времени.

ВЫВОДЫ

В результате настоящего исследования удалось построить математическую модель атомно-силового микроскопа, пригодную для моделирования простейших экспериментов со сферическими наночастицами. Система имитирует классический газ Ван-дер-Ваальса, представляющий собой модель инертного газа. Описанная математическая модель также позволяет имитировать поведение неинертных веществ, способных образовывать межатомные и/или межмолекулярные связи. Хотя химические свойства частиц остаются пока за рамками модели, поставленная цель – моделирование манипулирования нанообъектами оказывается достигнута, так как в реальном АСМ также не удается исследовать внутриаомную и внутримолекулярную структуру вещества, настоящий АСМ также работает со сферическими неполярными телами.

Рассмотренная модель может быть усовершенствована в направлении более точного имитирования

внутренней структуры молекул, для этого значения σ и ϵ должны стать функциями сферических полярных координат с центром в центре масс частицы. Кроме того, при обмене квантами в реальном мире происходит перенос не только энергии, но и импульса (т. е. векторной величины). Имитация этой особенности поведения наносистем также возможна и требует изменения в методе `Join()` класса `Nona`.

Созданная модель показала неплохие характеристики по быстродействию и адаптирована для вычисления на многопроцессорных параллельных системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Каплан И. Г.** Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука. Гл. ред. физ.-матем. лит.-ры, 1982.
2. **Коган М. Н.** Динамика разреженного газа. М., 1967.
3. **Allen M. P., Tildesley D. J.** *Computer Simulation of Liquids.* Oxford University Press, 1990.

ОБ АВТОРАХ

Долгова Елена Владимировна, проф. каф. инф. техн. и автоматизир. систем Пермск. гос. техн. ун-та. Дипл. инж. по автоматизир. системам упр-я (ППИ, 1986) Канд. техн. наук по матем. методам в науч. иссл. (ПГТУ, 1991). Д-р экон. наук по матем. и инстр. методам в экономике (ПГУ, 2007) Иссл. в обл. моделирования сложн. систем

Константинов Виктор Павлович, ст. преп. каф. прикл. физики Пермск. гос. техн. ун-та. Иссл. в обл. гидродинамики.

Курушин Даниил Сергеевич, ст. преп. каф. инф. техн. и автоматизир. систем Пермск. гос. техн. ун-та. Дипл. инж. по автоматизир. системам упр-я (ПГТУ, 1996). Иссл. в обл. создания инф. техн.

Файзрахманов Рустам Абубакирович, зав. каф. инф. техн. и автоматизир. систем Пермск. гос. техн. ун-та. Дипл. инж. по автоматизир. системам упр-я (ППИ, 1980) Канд. техн. наук по автоматизир. системам упр-я (ЛЭТИ, 1986). Д-р экон. наук по матем. и инстр. методам в экономике (ПГУ, 2002) Иссл. в обл. моделирования сложн. систем.