



7. Голдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ : в 2 кн. / пер. с англ. М. : Мир, 1984. Кн 1. 303 с.
8. РД 52.24.433-2005 «Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде жёлтой формы молибдодокремниевой кислоты» / Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Ростов н/Д, 2005. 26 с.
9. Биленко Д. И., Белобровая О. Я., Галушка В. В., Мысенко И. Б. Исследования влияния воды на свойства нанослоев, образующихся на поверхности Si // Инновации и актуальные проблемы техники и технологии : материалы Всерос. науч.-практ. конф. молодых ученых : в 2 т. Саратов : Сарат. гос. техн. ун-т, 2010. Т. 2. С. 14–16.
10. David J. // Nature. 2007. Vol. 446, № 8. P. 146–147.
11. Quantum Wise (Simulation software for nanoscience) : сайт. URL: <http://quantumwise.com> (дата обращения: 15.02.2013).

УДК 620.3

## МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В QUANTUMWISE



Д. И. Биленко, Д. В. Терин, О. Ю. Кондратьева,  
Е. М. Ревзина, С. Б. Вениг

Саратовский государственный университет  
E-mail: bil@sgu.ru

Рассматриваются методологические аспекты использования QuantumWise при моделировании и прогнозировании поведения наноконпозиционных материалов.

**Ключевые слова:** моделирование, наноконпозиционные материалы, QuantumWise.

### Methodological Aspects and Structure Modelling and Predicting the Behaviour of Nanocomposite Materials in QuantumWise

D. I. Bilenko, D. V. Terin, O. Y. Kondratieva,  
E. M. Revzina, S. B. Venig

Methodological aspects and structure modelling and predicting the behaviour of nanocomposite materials in QuantumWise are discussed.  
**Key words:** modeling, nanocomposite materials, QuantumWise.

На сегодняшний день наиболее важные особенности поведения и изменения свойств наноструктурированных композиционных материалов вызваны не конкретными факторами уменьшения размера частиц, элементов или структур, а принципиально новыми качественными явлениями, присущими наномасштабу, в условиях, когда на макроскопические параметры получаемых композитов оказывают влияние закономерности квантовой механики и размерных поверхностных эффектов.

Особенность последнего времени заключается в расширении круга задач, при решении которых применяется компьютерное моделиро-

вание. Если ранее компьютерное моделирование применялось как количественное описание процессов в композиционных материалах, то сейчас особое внимание уделяется созданию новых перспективных наноструктурированных материалов и прогнозированию свойств.

Решение данных задач базируется на необходимости многомасштабного сквозного описания макрообъекта «сверху–вниз», поскольку строение и поведение конечного макрообъекта определяется строением и свойствами всей совокупности структурированной иерархии композиционного материала [1].

Вычислительная нанотехнология наряду с теоретическими разработками и экспериментальными исследованиями является в настоящее время самостоятельным, эффективным методом познания закономерностей наномира [1–3].

Квантово-химические «программные конструкторы» можно охарактеризовать уникальным набором собственных эксплуатационных особенностей: массивом квантово-химических методов обобщения корреляционной энергии, возможностями базисных наборов, средствами интерпретации результатов моделирования, совокупностью математических методов, реализующих основные вычислительные алгоритмы.

Большинство известных квантово-химических «конструкторов» используют обобщенный



подход при поиске волновой функции молекулы, так как при этом реализуются две вычислительные процедуры. Первая – нахождение оптимальной волновой функции для фиксированной геометрии молекулы с помощью вариационного метода Рунге, а именно поиск коэффициентов разложения молекулярных орбиталей путем решения уравнений Хартри–Фока–Рунге. В результате получают электронную волновую функцию и соответствующую ей электронную энергию.

Вторая процедура заключается в оптимизации строения молекулы. Решение этих задач составляет основу алгоритма любого квантово-химического «конструктора». Следует отметить, что неудачный выбор коэффициентов разложения молекулярных орбиталей по выбранному базисному набору приведет к увеличению времени моделирования вследствие более долгой сходимости итерационной процедуры, а также необоснованное задание исходного строения молекулы увеличивает число циклов оптимизации.

При фатальных начальных условиях возможны тупиковые ситуации. Среди наиболее популярных коммерческих пакетов следует отметить пакет Gaussian [2], в котором реализованы неэмпирические квантово-химические методы расчета «из первых принципов».

Расчет «из первых принципов» предполагает воспроизведение большинства молекулярных структур из нескольких атомов с замкнутыми электронными оболочками, вычисление силовых постоянных в колебательных спектрах молекул, барьеров внутреннего вращения, а также моделирование поляризационных эффектов для учета взаимодействия ионов и диполей, отражающих изменение формы электронных орбиталей во внешнем электрическом поле.

Поскольку указанный принцип является полумэмпирическим то большая часть интегралов взаимодействия не вычисляется явно, а заменяется параметрами, значения которых определяются из экспериментальных данных или симулируются приближенными выражениями. В полной мере описываемый подход нашел свое отражение в пакете Atomistix Toolkit/Virtual NanoLab [3]. Основной областью применения Atomistix Toolkit является электрохимия поверхности, нанополупроводники, углеродные нанотрубки, материалы на основе графена, композиционные наноструктурированные материалы для молекулярной электроники.

Atomistix Toolkit предназначен для моделирования различных атомных, молекулярных

структур и наносистем при использовании квантово-механических методов моделирования, включая методы неравновесной функции Грина и теории функционала плотности, которые дают возможность детального описания электронной структуры нанообъектов.

Программный пакет Virtual NanoLab разработан на базе инструментов Atomistix Toolkit. Virtual Nanolab – программный «конструктор» (среда), в котором объединены технологии моделирования с трехмерной визуализацией, что позволяет моделировать различные атомные, молекулярные структуры и наносистемы, определяя как их фундаментальные свойства – структуру электронных уровней, концентрацию носителей, так и важнейшие эксплуатационные свойства – электропроводность и оптические параметры. «Конструктор» полностью интегрирован со средой NanoLanguage, используемой для создания на языке Python рабочих сценариев.

Изучение топологических дефектов важно в аспекте поиска методов синтеза наноструктурированных композиционных материалов и электронных устройств на основе углеродных нанотрубок и фуллеренов. Значительное внимание в исследованиях уделяется дефекту Стоуна–Валеса (рис. 1) – благодаря которому возможна пластическая деформация углеродных нанотрубок. Примером оригинального методологического приема, позволяющего быстро оценить эффективность применения Atomistix Toolkit при изучении графеновых композитов и полностью погрузиться в прогнозирование их поведения, является моделирование в графеновой структуре дефекта Стоуна–Валеса и его влияние на спектр пропускания структуры (рис. 2) в целом.

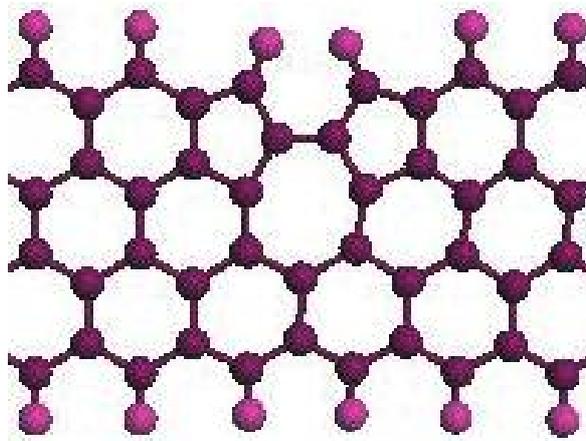


Рис. 1. Результат моделирования дефекта Стоуна–Валеса в графеновой ленте

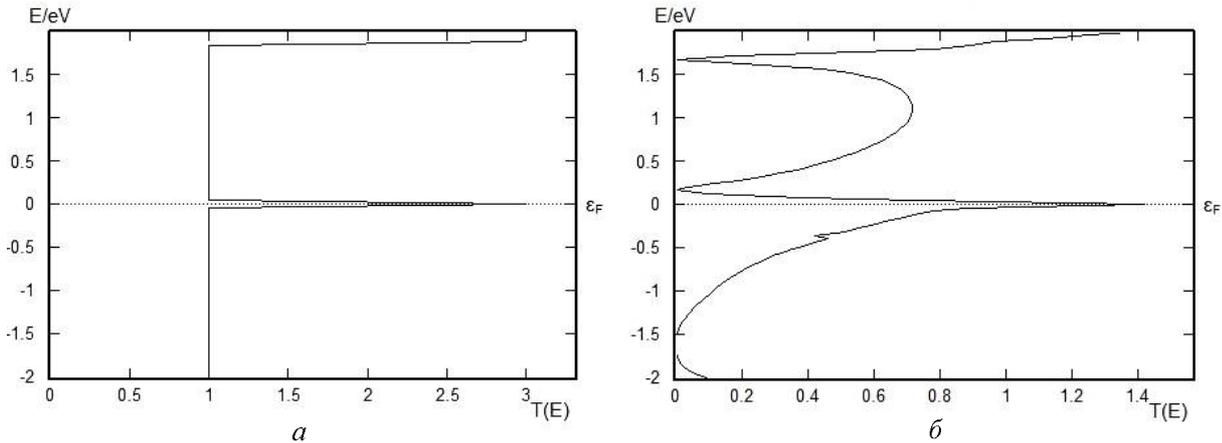


Рис. 2. Спектр пропускания графеновой ленты без (а) и с дефектом (б) Стоуна–Валеса

В развитии современной нанотехнологии прослеживаются две основные тенденции – уменьшение размеров нанобъектов и увеличение их сложности. Физически и химически модифицированные атомы внешних слоёв «исходного» зерна, присоединённые к ним ионы, атомы и молекулярные комплексы из среды, в которой синтезировались, находились и находятся частицы, создают оболочку. Совокупность свойств ядра и оболочки определяющим образом влияют на структуру, энергетический зонный спектр, химические и физические свойства образования. Фактически объектом является не однородная наночастица, а сложное образование, которое в первом приближении можно рассматривать

как систему, образованную однородным ядром и окружающей его оболочкой. Это порождает увеличение числа параметров, необходимых для описания откликов на всё растущее многообразие внешних воздействий, необходимость знания новых зависимостей связей откликов со строением объектов и внешней средой.

Результаты расчётов подобных структур, выполненных «из первых принципов» рядом авторов и авторами данной статьи с использованием пакета [3], а также рис. 3 иллюстрируют сказанное. Ряд работ [4–6] подтверждают существенное изменение свойств образований при вариации ядра и оболочек частиц на атомарном уровне.

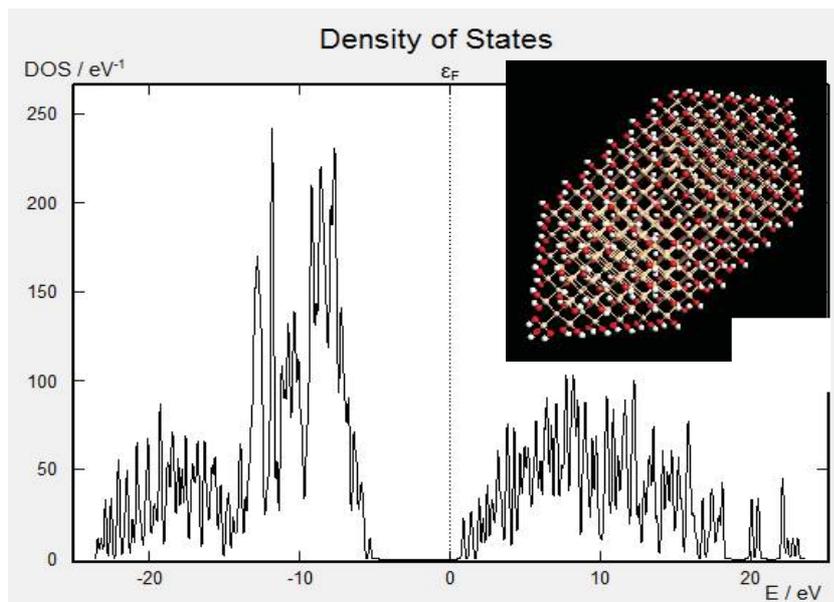


Рис. 3. Плотность состояний и модель наночастицы кремния с гидrogenизированной поверхностью



## Список литературы

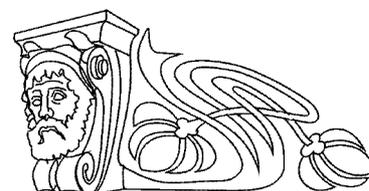
1. *Ибрагимов И. М., Ковшов А. Н., Назаров Ю. Ф.* Основы компьютерного моделирования наносистем. СПб.: Лань, 2010. 384 с.
2. The Gaussian Website (The Official Gaussian Website). Gaussian, Inc. develops, licenses, and supports the Gaussian and GaussView computational chemistry software; сайт. URL: <http://www.gaussian.com> (дата обращения: 15.02.2014).
3. Quantum Wise (Simulation software for nanoscience). URL: <http://quantumwise.com> (дата обращения: 15.02.2014).
4. *Thompson W. H., Yamani Z., AbuHassan L., Gurdal O., Nayfeh M.* The effect of ultrathin oxides on luminescent silicon nanocrystallites // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 73. P. 841.
5. *Belomoin G., Therrien J., Nayfeh M.* Oxide and hydrogen capped ultrasmall blue luminescent Si nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2000. Vol. 77. P. 779.
6. *Nayfeh M. H., Barry N., Therrien J., Akcakir O., Gratton E., Belomoin G.* Stimulated blue emission in reconstituted films of ultrasmall silicon nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol. 78. P. 1131.

УДК 620.3

## ВЛИЯНИЕ ОСВЕЩЕНИЯ НА КОНФОРМАЦИЮ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ АДСОРБЦИИ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВУЮ ПОДЛОЖКУ

И. В. Маляр, С. В. Стецюра

Саратовский государственный университет  
E-mail: [imalyar@yandex.ru](mailto:imalyar@yandex.ru)



Предложена аналитическая модель, объясняющая влияние освещения полупроводниковой подложки во время адсорбции на неё полиэлектролита, на результирующую толщину осажденного органического покрытия. Учет изменений концентрации неравновесных носителей заряда и плотности заряженных поверхностных состояний полупроводника при освещении позволил объяснить изменение толщины адсорбируемого слоя изменением конформации молекул полиэлектролита при их электростатическом взаимодействии с фоточувствительной подложкой. Использование в расчетах экспериментально полученных результатов изменения поверхностного потенциала при освещении позволило получить аналитические зависимости, имеющие хорошее качественное и количественное соответствие с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** адсорбция, высокомолекулярный полиэлектролит, полупроводниковая подложка, освещение, конформация молекул, электростатическое взаимодействие.

### The Effect of Illumination on Conformation of Polyelectrolyte Molecules During Adsorption onto Semiconductor Substrate

I. V. Malyar, S. V. Stetsyura

The analytical model describing the influence of illumination of semiconductor substrate during polyelectrolyte adsorption onto it, which results in different deposited organic layer thickness, was suggested. The both changes of non-equilibrium charge carriers concentrations and surface charge density under illumination of semiconductor were considered, which allows one to explain changing of adsorbed layer thickness due to molecule conformation changes because of their electrostatic interaction with photosensitive substrate. Based

on experimental results of surface potential changes under illumination the analytical dependences in good quantitative and qualitative agreement with empirical data were obtained.

**Key words:** adsorption, macromolecular polyelectrolyte, semiconductor substrate, illumination, molecules conformation, electrostatic interaction.

Полиионная сборка является современным методом создания нанометровых органических и неорганических покрытий [1, 2], которые используются в светообразующих и электронных приборах, а также сенсорах [3], в том числе биологических объектов, в частности, ДНК [4].

В работах [2, 5] было показано влияние рН, ионной силы раствора, концентрации и др. на адсорбцию полиэлектролитных молекул из раствора на различные подложки. При этом изменяется как максимальная толщина покрытия, так и кинетика адсорбции за счет изменения конформации полиэлектролитных молекул в растворе и на подложке. Однако эти способы управления толщиной органического слоя за счет изменения параметров раствора не позволяют получить покрытия с заданной топологией поверхности ввиду отсутствия локальности воздействия, чего можно достичь, управляя свойствами подложек. В частности, посредством освещения полупроводниковых подложек можно изменять потенциал их поверхности за счет изменения