

УДК 541.183

Научная статья

## **Применение межатомных потенциалов взаимодействия для моделирования наносистем**

***М. М. Бухурова, С. Ш. Рехвиашвили***

Институт прикладной математики и автоматизации – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный научный центр «Кабардино-Балкарский научный центр Российской академии наук», 360000, г. Нальчик, ул. Шортанова, 89А

E-mail: mareta.bukhurova@mail.ru, rsergo@mail.ru

В работе рассмотрены подходы к моделированию различных наносистем с использованием с модельных парных межатомных потенциалов. Рассмотрены случаи наночастиц, нанотрубок, молекул фуллерена и зондов атомно-силового микроскопа.

*Ключевые слова: потенциал взаимодействия, моделирования наносистем, наночастицы, нанотрубки, молекула фуллерена, потенциала Леннарда-Джонса, потенциал Морзе, фрактальные структуры, взаимодействие зонда атомно-силового микроскопа.*

DOI: 10.26117/2079-6641-2020-33-4-166-187

Поступила в редакцию: 16.11.2020

В окончательном варианте: 10.12.2020

**Для цитирования.** Бухурова М. М., Рехвиашвили С. Ш. Применение межатомных потенциалов взаимодействия для моделирования наносистем // *Вестник КРАУНЦ. Физ.-мат. науки.* 2020. Т. 33. № 4. С. 166-187. DOI: 10.26117/2079-6641-2020-33-4-166-187

*Контент публикуется на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International* (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru>)

© Бухурова М. М., Рехвиашвили С. Ш., 2020

### **Введение**

При разработке физических моделей наносистем и моделировании наноматериалов часто требуется знать потенциал взаимодействия между отдельными атомами. Например, одной из основных задач теории атомно-силовых микроскопов является расчет сил взаимодействия между зондом и образцом в зависимости от расстояния сканирования и геометрии контактной зоны. Этот расчет проводится с использованием парных потенциалов взаимодействия. В численных методах моделирования наноматериалов основная информация об их физико-химических свойствах содержится именно в парных межатомных потенциалах взаимодействия. В целом, выбор конкретной формы потенциала зависит от специфики той или иной задачи.

Настоящая работа посвящена изучению вопросов применения межатомных потенциалов для моделирования энергетических и структурных свойств твердотельных наносистем.

**Финансирование.** Работа выполнялась без финансовой поддержки

## Парные межатомные потенциалы взаимодействия

Для построения адекватных теоретических моделей необходимо применять потенциалы взаимодействия, которые корректно учитывают все имеющиеся типы взаимодействий в широком интервале межатомных расстояний. В наиболее простом случае парный межатомный потенциал может быть выбран в виде

$$U(r) = U_0(X^2 - 2X), \quad (1)$$

где  $r$  – расстояние между атомами,  $U_0$  – глубина потенциальной ямы,  $X$  – некоторая функция, определяющая взаимодействие атомов и зависящая от расстояния  $r$ . Первое слагаемое в скобках учитывает отталкивание, а второе – притяжение атомов. Целесообразность выбора данной аппроксимации обусловлена, в основном, двумя причинами. Во-первых, формула (1) вполне приемлемо описывает зависимость энергии взаимодействия двух атомов от расстояния между ними. Это показано на примере численного расчета межатомного взаимодействия в приближении электронного газа в работе [1]. Во-вторых, формула (1) позволяет получать в аналитическом виде формулы для энергии и сил взаимодействия между различными объектами. Из (1) при

$$X = \left(\frac{r_0}{r}\right)^6, \quad X = \exp[\alpha(r_0 - r)], \quad X = \frac{r_0}{r} \exp[\alpha(r_0 - r)]$$

следуют формулы для потенциалов взаимодействия:

$$U(r) = U_0 \left[ \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right], \quad (2)$$

$$U(r) = U_0 \left[ \exp[2\alpha(r_0 - r)] - 2 \exp[\alpha(r_0 - r)] \right], \quad (3)$$

$$U(r) = U_0 \left[ \left(\frac{r_0}{r}\right)^2 \exp[2\alpha(r_0 - r)] - \frac{2r_0}{r} \exp[\alpha(r_0 - r)] \right], \quad (4)$$

где  $r_0$  – равновесное расстояние между атомами,  $\alpha$  – параметр, учитывающий плавность сил отталкивания. Применение формулы (2) (потенциала Леннарда-Джонса) в большинстве случаев приводит к простым и удобным для расчетов аналитическим соотношениям, описывающим различные физические свойства веществ. К таким свойствам относятся потенциальная энергия структуры твердого тела, поверхностное натяжение и поверхностная энергия, теплота сублимации и др. На расстояниях  $r > r_0$  потенциал (2) имеет характерный для дисперсионного взаимодействия вид

$$U(r) = -\frac{C_6}{r^6}, \quad (5)$$

$$C_6 = 2U_0r_0^6,$$

где  $C_6$  – константа Ван-дер-Ваальса. К недостатку формулы (2) можно отнести степенную зависимость энергии отталкивания, которая дает слишком крутой спад при росте  $r$ . Этому недостатку лишены потенциал Морзе (3) и потенциал (4), который был предложен в работе [1]. Формулы (3) и (4) учитывают «мягкость» сил отталкивания. При  $r \rightarrow 0$  формула (4) имеет более подходящую с физической

точки зрения (степенную) асимптотику, чем формула (3). Формулы (3) и (4) предпочтительней использовать при моделировании взаимодействий в наносистемах, если требуется корректно учитывать силы отталкивания ( $r < 0.2 - 0.3 \text{ нм}$ ). Потенциал Морзе, кроме того, успешно используется в квантовомеханических расчетах, поскольку позволяет получать в явном виде решения уравнения Шредингера.

В различных приложениях физики твердого тела полезным оказывается потенциал Ми-Леннарда-Джонса [2]:

$$U(r) = \frac{U_0}{b-a} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (6)$$

где  $a$  и  $b$  – параметры, характеризующие силы жесткость и дальноедействие потенциала. В работе [2] с помощью потенциала (6) рассчитывались такие важные параметры твердого тела, как температура Дебая и параметр Грюнайзена. Получены формулы для размерных зависимостей температуры Дебая, температуры плавления и температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Параметры потенциала (6) в [2] оценены для всех элементов периодической таблицы.

В области минимума и в небольшом интервале изменений расстояния  $r$  парный потенциал взаимодействия представляется в виде параболической зависимости

$$U(r) = -U_0 + \frac{k}{2}(r - r_0)^2, \quad (7)$$

где  $k$  – коэффициент жесткости связи. Для потенциалов (2) – (4) и (6) коэффициенты жесткости соответственно равны

$$k = \frac{72U_0}{r_0^2}, \quad (8)$$

$$k = 2\alpha^2 U_0, \quad (9)$$

$$k = \frac{2U_0}{r_0^2} (\alpha^2 r_0^2 + 2\alpha r_0 + 1), \quad (10)$$

$$k = \frac{abU_0}{r_0^2}. \quad (11)$$

Формулы (8) – (11) удобно использовать для согласования параметров потенциалов (2) – (6) между собой. Используя формулы (9) и (11), из параметров потенциала Ми-Леннарда-Джонса, найденных в работе [2], можно рассчитать параметры  $\alpha$  для потенциалов (3) и (4). В свою очередь коэффициент жесткости  $k$  с помощью простых формул, известных из физики твердого тела, связывается с экспериментально измеряемыми физическими величинами, например с модулем упругости.

Формулы (2) – (6) относятся к парам из одинаковых атомов. Чтобы определить парный потенциал взаимодействия разнородных атомов, используются правила комбинирования Лоренца-Бертло [3]:

$$U_{AB} = \sqrt{U_A U_B}, \quad r_0^{AB} = \frac{1}{2}(r_0^A + r_0^B). \quad (12)$$

где индексы  $A$  и  $B$  обозначают взаимодействующие атомы. Если считать, что для отдельных энергетических вкладов (притяжения и отталкивания) справедливо

геометрическое среднее, то для показателей степеней потенциалов (3), (4) и (6) можно принять следующие формулы

$$\alpha_{AB} = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \quad a_{AB} = \frac{1}{2}(a_A + a_B) \quad b_{AB} = \frac{1}{2}(b_A + b_B). \quad (13)$$

Все рассмотренные потенциалы взаимодействия и правила их комбинирования в той или иной мере являются эмпирическими. Вычисления потенциалов *ab initio* проводятся в приближении функционала плотности или электронного газа [4]. В этих подходах аддитивно учитываются различные вклады – кулоновский, кинетический, обменный, корреляционный и др. Как отмечено в [4], в расчетах потенциалов взаимодействия для различных гетероатомных комбинаций более правильно использовать раздельное комбинирование отдельных вкладов.

Таблица 1

**Параметры парных потенциалов для некоторых веществ**

Элемент	$U_0$ , эВ	$r_0$ , нм	$\alpha$ , нм <sup>-1</sup> (4.3)	$\alpha$ , нм <sup>-1</sup> (4.4)	$a$	$b$
Au	0.649	0.28751	13.58	10.1	1.96	15.56
Ag	0.494	0.2876	13.88	10.4	3.08	10.35
Cu	0.590	0.25487	13.97	10.05	3.03	8.37
W	2.207	0.27365	15.25	11.6	4.06	8.58
Mo	1.704	0.272	10.01	6.33	1.93	7.68
Al	0.571	0.28541	12.92	9.42	2.49	10.92
C (алмаз)	3.808	0.1545	13.25	6.77	2.21	3.79
Si	2.353	0.2351	9.47	5.22	2.48	4

В табл. 1 приведены параметры потенциалов для неорганических материалов, которые находят широкое применение в нанотехнологиях. Данные взяты из [2], где глубина потенциальной ямы  $U_0$  вычислялась по теплоте сублимации, а равновесное расстояние – по периоду решетки или молярному объему. Параметры  $\alpha$  для потенциалов (3) и (4) рассчитаны с применением формул (9) – (11).

## Взаимодействие нейтрального атома с веществом фрактальной структуры

Фрактальные твердотельные структуры характеризуются дробной метрической размерностью  $D$  и обладают свойством самоподобия в нескольких пространственных масштабах. Такие структуры образуются в далеких от равновесия условиях. Примером может служить пористый кремний, который формируется путем электрохимического травления в спиртовом растворе плавиковой кислоты. Известно, что пористый кремний имеет четко выраженную объемную фрактальную структуру. Эта структура практически всегда выявляется экспериментально, а также при численном моделировании [5]. Фрактальные поверхности твердых тел образуются в результате т.н. кинетического огрубления при высоких плотностях молекулярных потоков, когда степень осаждения достаточно велика [6].

Рассмотрим дисперсионное взаимодействие Ван-дер-Ваальса нейтрального атома с веществом фрактальной структуры, согласно [7]. Предполагается, что потенциал

парного межатомного взаимодействия имеет вид (5). В области действия дисперсионных сил внешний атом достаточно далеко удален от вещества (расстояние намного превышает равновесное расстояние между атомами  $r_0$ ) и взаимодействует не с отдельными ближайшими атомами, а со всем континуумом, структура которого характеризуется средней плотностью. С целью фрактального обобщения будем искать потенциал взаимодействия атома с полубесконечным объемным телом, бесконечной плоскостью и бесконечной нитью, т.е. с объектами размерности 3, 2 и 1 соответственно. Для этого воспользуемся нижеследующими усреднениями.

1. Взаимодействие "атом – толстая пластина". Для потенциала взаимодействия атома с элементом объема пластины  $dV$  запишем

$$dU_V = n_V U(r) dV, \quad (14)$$

где  $n_V$  – объемная плотность атомов пластины. Подставляя (5) в (14) и выполняя интегрирование, находим

$$U_V(z) = 2\pi n_V \int_z^{\infty} (r^2 - zr) U(r) dr = -\frac{\pi n_V C_6}{6} \frac{1}{z^3}, \quad (15)$$

где  $z$  – ближайшее расстояние от атома до поверхности пластины.

2. Взаимодействие "атом – бесконечная плоскость". Для потенциала взаимодействия атома с элементарной площадкой  $d\omega$  на плоскости имеем

$$dU_S = n_S U(r) d\omega, \quad (16)$$

где  $n_S$  – поверхностная плотность атомов. Интегрируя (16) с учетом (5), находим

$$U_S(z) = 2\pi n_S \int_z^{\infty} r U(r) dr = -\frac{\pi n_S C_6}{2} \frac{1}{z^4}, \quad (17)$$

где  $z$  – ближайшее расстояние от атома до плоскости.

3. Взаимодействие "атом – бесконечная нить". Для потенциала взаимодействия атома с участком нити длиной  $dl$  примем

$$dU_L = n_L U(r) dl, \quad (18)$$

где  $n_L$  – линейная плотность атомов. После интегрирования (18) с учетом (5) получим

$$U_L(z) = n_L \int_{-\infty}^{\infty} U(\sqrt{l^2 + z^2}) dl = -\frac{3\pi n_L C_6}{8} \frac{1}{z^5}, \quad (19)$$

где  $z$  – ближайшее расстояние от атома до нити. Из полученных формул (15), (17) и (19) следует, что при изменении размерности  $D$  от 3 до 1 (т.е. при переходе от толстой пластины к тонкой нити) степень потенциала меняется от 3 до 5. Причем сумма " $D$ + показатель степени потенциала" всегда постоянна и равна 6. В связи с этим, для потенциала взаимодействия атома с образцом фрактальной структуры справедливо принять следующую зависимость от расстояния

$$U_D(z) = -\frac{C_D}{z^{6-D}}, \quad (20)$$

$$C_D = \frac{1}{2(6-D)} \pi^{\frac{D-1}{2}} \Gamma\left(\frac{7-D}{2}\right) n_D C_6,$$

где  $n_D$  – эффективная фрактальная плотность атомов (размерность  $[n_D] = \text{м}^{-D}$ ),  $\Gamma(x)$  – гамма-функция Эйлера. В формулы (15), (17) и (19) входит расстояние от атома до ближайшей точки тела, с которым происходит взаимодействие. Следовательно, в формуле (20) для вещества с фрактальной структурой расстояние  $z$  нужно понимать как минимальное расстояние от атома до некоторой условной границы, которая принимается за поверхность вещества. Формула (20) применима лишь при достаточно больших расстояниях между атомом и веществом, когда отдельные детали рельефа поверхности не вносят вклад в результирующий потенциал взаимодействия, т.е. когда поверхность фрактального вещества можно считать плоской. По мере приближения атома к поверхности будет уже превалировать его взаимодействие с отдельными мелкомасштабными (атомными) шероховатостями и формула (20) перестанет быть справедливой.

Важно отметить, что дробно-степенная зависимость силы взаимодействия от расстояния между телами обнаруживается в экспериментах со сверхвысоковакуумным атомно-силовым микроскопом, работающим в режиме бесконтактной спектроскопии. В этом режиме производятся статические или динамические измерения вертикальной силы, действующей между зондом и исследуемым образцом.

В данном параграфе приведем также общую формулу для потенциальной энергии отдельного атома, находящегося внутри массового фрактального агрегата. Эта формула представляет собой интеграл от парного межатомного потенциала, который берется по фрактальному объему:

$$U_D^{(in)}(z) = \frac{2\pi^{D/2} n_D}{\Gamma(D/2)} \int_z^\infty r^{D-1} U(r) dr, \quad (21)$$

где  $z$  – в данном случае определяет размер сферической области, которую занимает атом внутри фрактального агрегата. Если потенциал парного взаимодействия атомов задан в форме (6), то путем интегрирования (21) несложно получить

$$U_D^{(in)}(z) = \frac{2n_D U_0 (\sqrt{\pi} r_0)^D}{(b-a)\Gamma(D/2)} \left[ \frac{a}{b-D} \left(\frac{r_0}{z}\right)^{b-D} - \frac{b}{a-D} \left(\frac{r_0}{z}\right)^{a-D} \right], \quad a, b > D. \quad (22)$$

Равновесное значение  $z$  определяется из условия

$$\left. \frac{dU_D^{(in)}(z)}{dz} \right|_{z=z_0} = 0. \quad (23)$$

Из (22) и (23) находим

$$z_0 = r_0 \left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{1}{b-a}}. \quad (24)$$

После подстановки (24) в (22) окончательно получаем

$$U_D^{(in)}(z_0) = \frac{2n_D U_0 (\sqrt{\pi} r_0)^D}{(b-a)\Gamma(D/2)} \left[ \frac{a}{b-D} \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{b-D}{b-a}} - \frac{b}{a-D} \left(\frac{b}{a}\right)^{\frac{a-D}{b-a}} \right]. \quad (25)$$

Если не учитывать кинетическую энергию атомов, то внутренняя энергия одного моля фрактального агрегата будет равна

$$U_{tot} = \frac{1}{2} N_A U_D^{(in)}(z_0), \quad (26)$$

где числовой множитель "1/2" введен для того, что дважды не учитывались одни и те же межатомные связи. В частном случае для потенциала Леннарда-Джонса при  $D = 3$  из (25) и (26) следует формула

$$U_{tot} = -\frac{8}{9} \pi N_A n_V U_0 r_0^3. \quad (27)$$

Формулы (25), (26) могут быть полезными при построении уравнений состояния, а также при вычислении сжимаемости и модуля упругости твердых тел с фрактальной структурой.

### Взаимодействие атома с углеродной нанотрубкой

Углеродные нанотрубки обладают высокой сорбционной способностью, что позволяет использовать их в качестве высокоэффективных сорбентов. Вещество может адсорбироваться как на внешнюю, так и на внутреннюю поверхность нанотрубки. Качественно выявить характер процесса адсорбции позволяет расчет потенциала взаимодействия "атом – длинная однослойная нанотрубка".

В аддитивном континуальном приближении, в котором атомная структура нанотрубки не учитывается явно, потенциал взаимодействия отдельного атома с однослойной нанотрубкой дается формулой

$$U_S(z) = n_S \iint_{\omega} U(r) d\omega, \quad (28)$$

где  $z$  – расстояние от атома до поверхности нанотрубки,  $n_S = 3.6 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-2}$  – поверхностная плотность атомов углеродной нанотрубки,  $U(r)$  – парный межатомный потенциал,  $\omega$  – площадь поверхности нанотрубки. Интеграл (28) преобразуется в цилиндрической системе координат

$$U_S(z) = 2Rn_S \int_{-1}^1 \frac{1}{\sqrt{1-y^2}} \int_{-\infty}^{\infty} U\left(\sqrt{z^2 + R^2 + x^2 - 2Rzy}\right) dx dy, \quad (29)$$

где  $R$  – радиус нанотрубки. Будем далее предполагать, что парное взаимодействие описывается потенциалом Леннарда-Джонса. Подставляя (2) в (29) и производя интегрирование, получим [8]:

$$U_S(z) = \frac{3\pi R n_S U_0 r_0^6}{2(z^2 + R^2)^{5/2}} \left[ \frac{21}{64} \left( \frac{r_0^2}{z^2 + R^2} \right)^3 Y\left(\frac{11}{2}, \frac{2Rz}{z^2 + R^2}\right) - Y\left(\frac{5}{2}, \frac{2Rz}{z^2 + R^2}\right) \right], \quad (30)$$

$$Y(m, \xi) = \pi F\left(\left[\frac{m}{2}, \frac{1+m}{2}\right]; [1]; \xi^2\right), \quad F([a_i]; [b_j]; \xi) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\prod_{i=0}^p \frac{\Gamma(a_i+k)}{\Gamma(a_i)} \xi^k}{\prod_{j=0}^q \frac{\Gamma(b_j+k)}{\Gamma(b_j)} k!},$$

где  $F([a_i]; [b_j]; \xi)$  – обобщенная гипергеометрическая функция.

Если атом находится снаружи нанотрубки, то при больших расстояниях ( $z \gg R$ ) первым слагаемым в скобках формулы (30) можно пренебречь. Кроме того, переменная  $\xi$  оказывается малой, поэтому  $F \rightarrow 1$  и  $Y \rightarrow \pi$ . Тогда из (30) следует

$$U_S(z) = -\frac{3\pi^2 R n_S U_0 r_0^6}{2z^5}. \quad (31)$$

С другой стороны, потенциал взаимодействия Ван-дер-Ваальса атома с тонкой нитью дается формулой (19). Сравнивая (19) и (31), находим

$$C_6 = 2U_0 r_0^6, \quad n_L = 2\pi R n_S,$$

что и должно быть. Заметим также, что потенциальная энергия атома в центре нанотрубки равна

$$U_S(R) = -\frac{3\pi^2 n_S U_0 r_0^6}{2R^4}.$$

На рис.1 приведены графики, построенные по формуле (30) для атома ртути и углеродных нанотрубок различных радиусов. Параметры потенциала (2) вычислялись с помощью правил комбинирования Лоренца – Бергло (12):  $U_0 = 7\text{мэВ}$ ;  $r_0 = 0.37\text{нм}$ . Как видно, с уменьшением радиуса нанотрубки энергия сцепления (минимум потенциальной кривой) атома с внутренней ее поверхностью увеличивается. Это связано с влиянием кривизны окружающих стенок. При больших радиусах можно считать, что атом взаимодействует с одной плоской графеновой стенкой. Положение атома в центре нанотрубки соответствует положению неустойчивого равновесия. Сколь угодно малое смещение атома относительно центра нанотрубки обязательно приведет к его падению в потенциальную яму, которая имеется вблизи стенки.

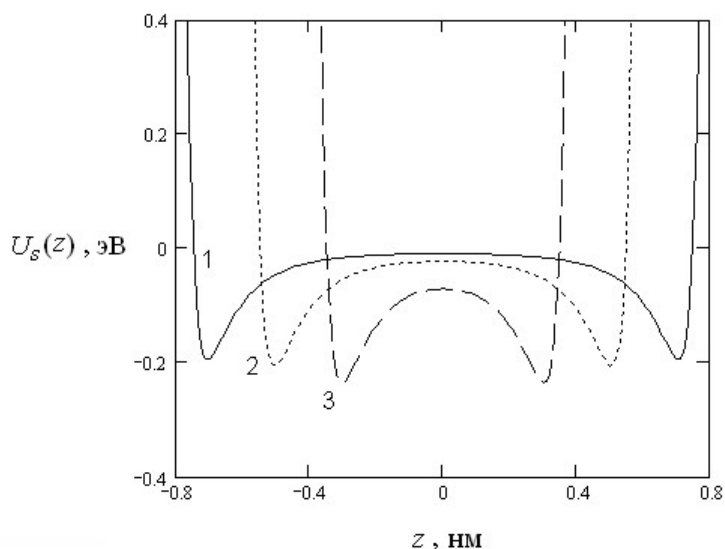


Рис. 1. Зависимости потенциала взаимодействия атома ртути от расстояния до стенок внутри углеродной нанотрубки при различных радиусах: 1)  $R = 1\text{нм}$ ; 2)  $R = 0.8\text{нм}$ ; 3)  $R = 0.6\text{нм}$ . Энергии атома ртути в центре углеродной нанотрубки для кривых 1 – 3 составляют  $-0.01\text{ эВ}$ ,  $-0.023\text{ эВ}$  и  $-0.075\text{ эВ}$ .



Проведенные расчеты позволяют сделать вывод о возможной неоднородной структуре жидкости внутри нанотрбки малого радиуса. Если глубина потенциальной ямы для атома или молекулы жидкости не превышает по модулю величину  $\Delta H_S/N_A$ , где  $\Delta H_S$  – молярная теплота испарения жидкости, то жидкость, по-видимому, не будет смачивать стенки нанотрубки. В частности, для ртути  $\Delta H_S/N_A = 0.6$  эВ. При таком высоком значении теплоты испарения, приходящейся на один атом, ртуть не должна смачивать стенки нанотрубки даже при малых радиусах ( $R < 1$  нм). Если же энергия взаимодействия атомов или молекул жидкости с нанотрубкой превышает  $\Delta H_S/N_A$ , то тонкий слой этой жидкости будет оседать на ее стенке, т.е. будет происходить смачивание.

## Взаимодействие атома со сферической наночастицей

Неорганические наночастицы могут быть получены такими способами, как конденсация из парогазовой фазы, термолиз, жидкофазные процессы, гетерогенная нуклеация в порах, лазерное испарение и др. [9]. При этом в процессе роста наночастиц ключевую роль играет их взаимодействие со свободными атомами или мономерами, из которых формируется новая фаза. Рассмотрим взаимодействие атома со сферической наночастицей радиусом  $R$ , следуя теоретической модели из работы [10]. Потенциал взаимодействия в аддитивном приближении

$$U_V(z) = n_1 \iiint_V U(r) dV, \quad (32)$$

где  $z$  – расстояние от атома до центра наночастицы,  $n_1$  – объемная плотность атомов в наночастице,  $U(r)$  – парный межатомный потенциал,  $V$  – объем наночастицы. Интеграл (32) преобразуется в сферической системе координат:

$$U_V(z) = 2\pi n_1 \int_0^R r^2 \int_{-1}^1 U(\sqrt{x^2 + z^2 - 2x zr}) dx dr. \quad (33)$$

Подстановка в (33) потенциала Леннарда-Джонса (2) и последующее интегрирование приводит к формуле

$$U_V(z) = \frac{8\pi R^3 n_1 U_0 r_0^6}{3(z-R)^3(z+R)^3} \left[ \frac{r_0^6(5R^6 + 45R^4 z^2 + 63R^2 z^4 + 15z^6)}{30(z-R)^6(z+R)^6} - 1 \right]. \quad (34)$$

Для наночастицы частицы при  $z \gg R$  из (34) получаем простую по виду формулу

$$U_V(z) = \frac{4}{3} \pi R^3 n_1 U(z), \quad (35)$$

где  $U(z)$  – определяется формулой (2).

Равновесное расстояние при взаимодействии атома с наночастицей определяется из условия

$$\left. \frac{dU_V(z)}{dz} \right|_{z=z_0} = 0. \quad (36)$$

Подставляя (34) в (36) и производя дифференцирование, находим

$$r_0 = (z_0^2 - R^2) \left[ \frac{5}{5(z_0^6 + R^6) + 27R^2 z_0^2 (z_0^2 + R^2)} \right]^{1/6}. \quad (37)$$

Относительно  $z_0$  уравнение (37) сводится к уравнению шестой степени, которое не может быть решено в квадратурах. Приближенное решение (37) можно получить методом Ньютона. В первом приближении из (37) имеем формулу

$$z_0 \approx R + \frac{r_0}{5^{1/6}}, \quad (38)$$

где второе слагаемое в правой части имеет место для плоской поверхности. Численные оценки показывают, что формула (38) очень хорошо выполняется при больших радиусах наночастиц ( $R \gg r_0$ ). С учетом (34) и (38) равновесная энергия связи атома с наночастицей равна  $U_V(z_0)$ .

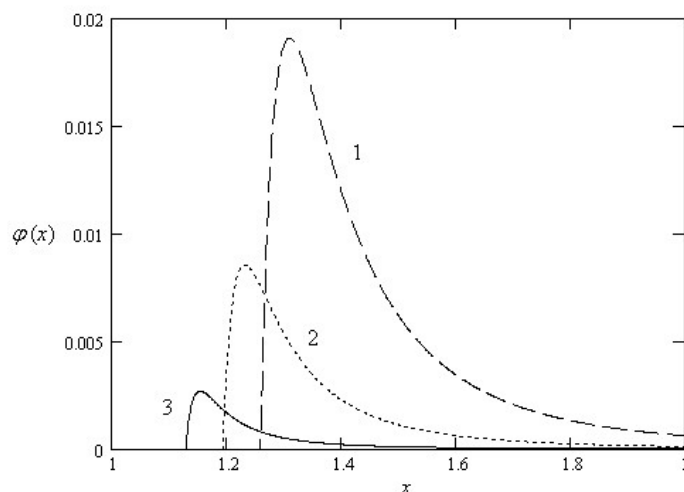


Рис. 2. Графики функции, определяющей критический радиус наночастицы. Параметр  $x_0$  для кривых 1, 2 и 3 равен 0.4, 0.3 и 0.2.

Чтобы обеспечить устойчивость наночастицам, их поверхность пассивируется путем нанесения тонких атомных или молекулярных слоев. При адсорбции слоя на поверхность наночастицы происходит изменение энергии Гиббса

$$\Delta G = 4\pi(R^2 + R_i^2)\sigma + 4\pi n_2 \int_{z_0}^{R_i} U_V(r)r^2 dr, \quad (39)$$

где  $R_i$  – радиус наночастицы после адсорбции,  $n_2$  – объемная плотность адсорбированных частиц. Если радиус  $R_i$  мал, то  $\Delta G$  будет иметь положительный знак, то есть образование очень тонкого адсорбционного слоя на поверхности наночастицы приводит к увеличению энергии Гиббса. С ростом  $R_i$  увеличение энергии Гиббса продолжается до тех пор, пока оба слагаемых в (39) не сравняются. Условие, при котором это происходит, записывается в виде

$$\frac{d(\Delta G)}{dR_i} = 0. \quad (40)$$

Из (34), (39) и (40) находим

$$\frac{2\sigma}{R_i} = \frac{4}{3}\pi R^3 n_1 n_2 U_0 \varphi(x), \quad (41)$$

$$\varphi(x) = \frac{2x_0^6 x}{(x-1)^3(x+1)^3} \left[ 1 - \frac{x_0^6(15x^6 + 63x^4 + 45x^2 + 5)}{30(x-1)^6(x+1)^6} \right],$$

$$x = \frac{R_i}{R}, \quad x_0 = \frac{r_0}{R}.$$

На рис.2 показаны графики функции  $\varphi(x)$  при различных значениях параметра  $x_0$ . Уравнение (41) может иметь два решения: из рисунка видно, что ниже максимума для одного и того же значения функции  $\varphi(x)$  имеется два значения переменной  $x$ . Физически это означает, что в двухфазной системе в метастабильном состоянии могут находиться наночастицы разного размера. В этой связи уместно отметить, что у наночастиц, полученных с помощью жидкофазных процессов формирования, иногда наблюдается бимодальное распределение по размерам [11].

## Взаимодействие атома с фуллереном

Как и углеродные нанотрубки, фуллерены и некоторые вещества с их добавлением (например, активированный уголь) обладают хорошими сорбционными свойствами. Фуллерены могут образовывать агрегаты с высокой удельной поверхностью, которые рассматриваются как перспективные сорбционные материалы.

Фуллерены представляют собой физические адсорбенты. Основным механизмом адсорбции является образование ван-дер-ваальсовских связей между молекулами фуллерена и адсорбирующимися на них незаряженными или неполярными частицами. При этом из всех типов взаимодействия наиболее вероятным является дисперсионное взаимодействие.

Для расчета потенциала взаимодействия внешнего атома с молекулой фуллерена  $C_{60}$  используется формула (41). В сферической системе координат эта формула приобретает следующий вид

$$U_S(z) = 2\pi R^2 n_S \int_{-1}^1 U(\sqrt{R^2 + z^2 - 2xzR}) dx, \quad (42)$$

$$n_S = \frac{60}{4\pi R^2},$$

где  $R = 0.357$  нм – радиус молекулы фуллерена,  $z$  – расстояние от атома до центра сферической молекулы,  $U(x)$  – парный межатомный потенциал,  $n_S$  – поверхностная плотность атомов в молекуле фуллерена. Подставляя (2) в (42) и выполняя интегрирование, находим

$$U_S(z) = \frac{8\pi R^2 n_S U_0 r_0^6 (R^2 + z^2)}{(R+z)^4 (R-z)^4} \left[ \frac{r_0^6 (z^4 + 10R^2 z^2 + 5R^4) (5z^4 + 10R^2 z^2 + R^4)}{10(R+z)^6 (R-z)^6 (R^2 + z^2)} - 1 \right]. \quad (43)$$

При  $z \gg R$  из (43) получается формула

$$U_S(z) = 4\pi R^2 n_S U(z), \quad (44)$$

где  $U(z)$  – определяется формулой (2). Чтобы получить потенциал взаимодействия двух молекул фуллерена, требуется проинтегрировать формулу (43) по поверхности сферы. В работе [12] получена следующая формула для потенциала взаимодействия двух молекул фуллерена

$$U_F(z) = -\alpha \left[ \frac{1}{s(s-1)^3} + \frac{1}{s(s+1)^3} - \frac{2}{s^4} \right] + \beta \left[ \frac{1}{s(s-1)^9} + \frac{1}{s(s+1)^9} - \frac{2}{s^{10}} \right], \quad (45)$$

$$\alpha = \frac{75U_0}{8} \left( \frac{r_0}{R} \right)^6, \quad \beta = \frac{5U_0}{512} \left( \frac{r_0}{R} \right)^{12}, \quad s = \frac{z}{2R}.$$

Помимо обычных фуллеренов известно множество т.н. эндодральных фуллеренов, содержащих внутри атомы металлов и инертных газов. Впервые такие структуры были получены лазерным испарением графита, пропитанного хлоридом лантана. Эндодральные фуллерены принято считать особым классом нанообъектов с уникальными физико-химическими свойствами. При  $z = 0$  из (43) получается формула для потенциальной энергии атома в центре фуллереновой молекулы

$$U_S(0) = \frac{8\pi n_S U_0 r_0^6}{R^4} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{r_0}{R} \right)^6 - 1 \right]. \quad (46)$$

Для сравнения приведем также формулу для потенциальной энергии атома внутри сферической поры в сплошном веществе [10]:

$$U_V(0) = \frac{8\pi n_V U_0 r_0^6}{3R^3} \left[ \frac{1}{6} \left( \frac{r_0}{R} \right)^6 - 1 \right]. \quad (47)$$

Как и в нанотрубке, положение захваченного атома в центре молекулы фуллерена или сферической поры не является устойчивым, поскольку оно соответствует локальному максимуму потенциальной энергии. Незначительное смещение атома должно привести к тому, что он закрепится в точке минимума потенциальной энергии вблизи внутренней поверхности стенки.

Наконец отметим, что не все атомы одинаково хорошо удерживаются внутри молекулы фуллерена. Прежде всего, это относится к атомам гелия. Гелий не образует химических связей с атомами углерода. Диаметр атома гелия меньше характерного диаметра «отверстий» в каркасе молекулы фуллерена. Атом гелия имеет малую массу, поэтому для него существенны нулевые квантовые колебания. Эти колебания увеличивают вероятность высвобождения захваченного атома наружу.

## Поверхностное натяжение сферических наночастиц

В данном параграфе применительно к бесструктурным наночастицам сферической формы рассматривается модель, которая предложена в работе [13] для расчета поверхностного натяжения жидких инертных газов. В рамках модели поверхностное натяжение определяется как удельная (отнесенная к единице площади) работа, которую необходимо совершить для удаления одного атома с поверхности вещества. Считается, что поверхностный атом наполовину погружен в вещество и занимает лунку в виде полусферы.

Вычислим сначала поверхностное натяжение плоской поверхности. Объемный интеграл, определяющий потенциальную энергию поверхностного атома, в сферических координатах принимает вид

$$U_V(z) = 2\pi n_V \int_z^{\infty} U(r)r^2 dr, \quad (48)$$

где  $z$  – определяет радиус атомной лунки. При записи (43) предполагалось, что парный потенциал не зависит от угловых переменных. Равновесное значение радиуса лунки  $z_0$  находится из условия минимума потенциальной энергии:

$$\left. \frac{dU_V(z)}{dz} \right|_{z=z_0} = 0. \quad (49)$$

Из (48) и (49) получаем уравнение  $U(z_0) = 0$ , решение которого для потенциала Леннарда-Джонса (2) есть

$$z_0 = \frac{r_0}{2^{1/6}} \approx 0.891r_0. \quad (50)$$

Вычисление интеграла (48) с учетом (2) и (50) дает

$$U_V(z_0) = -\frac{8\sqrt{2}}{9}\pi n_V D r_0^3. \quad (51)$$

Работа, которую нужно затратить для отрыва атома от поверхности, без учета тепловых эффектов равна  $A = -U_V(z_0)$ . Таким образом, для поверхностного натяжения имеем

$$\sigma = \frac{A}{2\pi z_0^2} = \frac{4(32)^{1/6}}{9}n_V D r_0 \approx 0.792n_V D r_0. \quad (52)$$

В формуле (52) не учитывается кинетическая энергия атомов, поэтому она определяет максимальное поверхностное натяжение, которое соответствует нулевой температуре. Несмотря на это, численные оценки показывают, что формула (52) достаточно хорошо работает не только для жидких инертных газов, но и для ряда металлов. Для веществ с высокой температурой плавления формула (52) дает несколько завышенные значения.

Рассмотрим теперь наночастицу радиусом  $R$  при выполнении условия  $R \gg z_0$ , которое выполняется во многих практических случаях. Для потенциальной энергии поверхностного атома имеем

$$U_V(z) = \frac{\pi n_V}{R} \int_z^{2R} \int_z^y U(r)r^2 dr dy = \frac{\pi n_V}{R} \int_z^{2R} (2R-r)U(r)r^2 dr. \quad (53)$$

Формула для  $z_0$ , получаемая из (49) и (53), совпадает с формулой (50) для плоской поверхности. Интеграл (53) с учетом (2) вычисляется в явном виде. Если из достаточно громоздкого конечного выражения исключить слагаемые, которые при  $R \gg z_0$  не дают значимого вклада, то приходим к известной по виду формуле

$$\sigma = \sigma^{(\infty)} \left( 1 - \frac{2\delta}{R} \right), \quad (54)$$

$$\delta = \frac{27}{64} z_0 \approx 0.376 r_0,$$

где  $\sigma^{(\infty)}$  – поверхностная энергия плоской поверхности, соответствующая формуле (52),  $\delta$  – положительный параметр, близкий по смыслу к длине Толмена. Аналогичная формула получается в термодинамическом приближении при разложении (33) в ряд, а также в рамках приближения Томаса-Ферми для металлических частиц [14]. Формула (54) не учитывает изменение (уменьшение) плотности вблизи поверхности изолированной наночастицы. В связи с этим, величину  $\delta$ , которая получается в данной теоретической модели, следует считать минимально возможной.

В заключение этого параграфа с учетом размерной зависимости поверхностного натяжения (54) мы определим критический радиус бесструктурной наночастицы, которая образуется из паровой или жидкой фазы. Минимальная работа, которая требуется для образования наночастицы, равна

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta \mu}{V_m} + 4 \pi r^2 \sigma^{(\infty)} \left( 1 - \frac{2\delta}{R} \right), \quad (55)$$

где  $r$  – переменный радиус наночастицы,  $\Delta \mu < 0$  – разность химических потенциалов фаз,  $V_m$  – молярный объем. Из условия экстремума (55) находим критический радиус

$$R = l_0 \left( 1 + \sqrt{\frac{2\delta}{l_0} + 1} \right), \quad (56)$$

$$l_0 = - \frac{\sigma^{(\infty)} V_m}{\Delta \mu}.$$

Из (56) следует, что если выполняется условие  $l_0 \gg \delta$ , то размерный эффект поверхностного натяжения в процессе нуклеации можно не учитывать.

## Взаимодействие зонда атомно-силового микроскопа с поверхностью твердого тела

Система сканирования атомно-силовых микроскопов позволяет измерять силу взаимодействия зонда на уровне  $10^{-12}$  Н. Теоретические расчеты сил взаимодействия между реальным зондом и образцом сопряжены с серьезными трудностями, обусловленными неточным знанием сил, действующих между отдельными атомами, плохо контролируемой формой острия и неизвестным атомным рельефом исследуемой поверхности. Наиболее простой способ расчета основан на аддитивном суммировании парного потенциала по атомам зонда и образца [15]. Этот метод дает возможность учесть геометрическую форму зонда и во многих случаях позволяет с удовлетворительной точностью прогнозировать величину сил взаимодействия.

**Континуальное приближение** используется для расчета сил взаимодействия в атомно-силовом микроскопе в пренебрежении атомной структурой зонда и образца. С физической точки зрения континуальное приближение наиболее корректно применимо к бесконтактному режиму работы, когда зонд не чувствителен к атомной структуре образца.

Будем предполагать, что атомы зонда равномерно распределены в нем с плотностью  $n_1$ , а образец представляет собой толстую пластину с объемной

концентрацией атомов  $n_2$ , удаленную от кончика зонда на расстояние сканирования  $z$  (рис.3а).

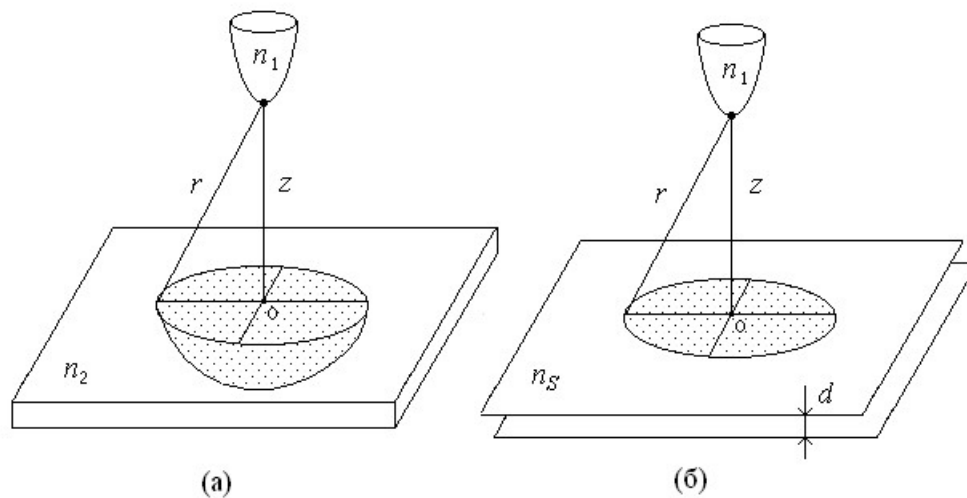


Рис. 3. Модели контактов в атомно-силовом микроскопе: (а) – континуальное приближение; (б) - приближение дискретных атомных плоскостей.

Потенциал взаимодействия отдельного атома зонда с пластиной вычисляется с помощью интеграла в (15). Подставляя (2) в (15) и выполняя интегрирование, находим потенциал взаимодействия "атом-пластина"

$$U_V(z) = \frac{\pi n_2 C_6}{6} \left( \frac{1}{15} \frac{r_0^6}{z^9} - \frac{1}{z^3} \right). \quad (57)$$

Чтобы получить результирующую силу взаимодействия, нужно (15) усреднить по объему зонда, а затем полученное выражение продифференцировать по расстоянию

$$F(z) = \frac{A}{2\pi} \int_0^\infty \left[ (z + \xi)^{-4} - \frac{r_0^6}{5} (z + \xi)^{-10} \right] \Omega(\xi) d\xi, \quad A = \pi^2 n_1 n_2 C_6, \quad (58)$$

где  $A$  – константа Гамакера,  $\Omega$  – площадь поперечного сечения зонда, являющаяся функцией вертикальной координаты.

В аддитивном приближении значение силы взаимодействия макроскопических тел может иметь погрешность 20 – 30% при общей правильной асимптотике функции  $F(z)$  на больших расстояниях. Использование, например, данных из таблицы 1 приводит к завышенным значениям констант Гамакера, поскольку глубина потенциальной ямы  $U_0$ , рассчитанная по теплоте сублимации, относится к валентному взаимодействию атомов внутри твердого тела. Для учета неаддитивности сил взаимодействия между зондом и образцом атомно-силового микроскопа в работе [15] предложено правило перенормировки константы взаимодействия Ван-дер-Ваальса. Суть его заключается в том, что взаимодействие макроскопических тел находится аддитивным способом, а константа полученного потенциала берется с учетом неаддитивности сил Ван-дер-Ваальса. Рассмотрим подробно данное правило. Интегрируя соответствующую силам притяжения Ван-дер-Ваальса часть выражения

(57) по объему толстой пластины, находим энергию взаимодействия двух толстых пластин, находящихся друг от друга на расстоянии  $z$  :

$$U_{add}(z) = \frac{A\Omega}{12\pi} \frac{1}{z^2},$$

где  $\Omega$  – площадь пластин. Точный расчет энергии взаимодействия двух пластин в рамках теории электромагнитных флуктуаций проведен в [16]

$$U_{ex}(z) = \frac{C\Omega}{2} \frac{1}{z^2}, \quad C = \frac{\hbar\bar{\omega}}{8\pi^2},$$

где  $C$  – константа Лифшица, учитывающая неаддитивность сил Ван-дер-Ваальса,  $\bar{\omega}$  – характерная частота спектра поглощения. Приравнивая  $U_{add}(z)$  и  $U_{ex}(z)$ , получим соотношение

$$A = 6\pi C = \frac{3}{4\pi} \hbar\bar{\omega},$$

которое позволяет заменить константу Гамакера на константу Лифшица во всех формулах для сил взаимодействия между зондом и образцом. Теоретическое определение численных значений постоянной  $C$  требует дополнительной информации о диэлектрических свойствах материалов.

Таблица 2

**Параметры взаимодействия Ван-дер-Ваальса толстых пластин [17]**

Система	$\hbar\bar{\omega}$ , эВ	$C$ , мэВ
C – C (алмаз)	7.45	94.35
Si – Si	5.76	74.95
SiO <sub>2</sub> – SiO <sub>2</sub>	2.23	28.24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.86	48.89
Si – C (алмаз)	6.13	77.64

Для типичных сочетаний материалов зонда и образца константа  $C$  находится в узком интервале от 0.01 до 0.1 эВ [17]. Значения константы  $C$  зависят также от диэлектрических свойств среды, которая может находиться в промежутке между зондом и образцом. Это проявляется при использовании в атомно-силовом микроскопе т.н. жидкостных ячеек. В табл. 2 приведены значения констант  $C$  для ряда материалов.

В известных конструкциях кантилеверов для атомно-силовых микроскопов используются зонды в форме конуса и четырехугольной пирамиды, которые формируются путем электрохимического травления металлов или анизотропного травления кремния. Как правило, вблизи поверхности образца основной вклад в силу взаимодействия дает кончик зонда размером в десятки нанометров, форму которого принято аппроксимировать параболоидом вращения или полусферой. После вычисления интеграла (58) для параболической поверхности и последующей замены константы  $A$  на константу  $C$  окончательно получаем выражение для силы взаимодействия

$$F(z) = \frac{\pi RC}{z^2} \left[ \frac{1}{60} \left( \frac{r_0}{z} \right)^6 - 1 \right], \quad (59)$$

где  $R$  – радиус кривизны кончика зонда. При выводе (59) предполагалось, что высота зонда намного превышает расстояние от зонда до поверхности образца.



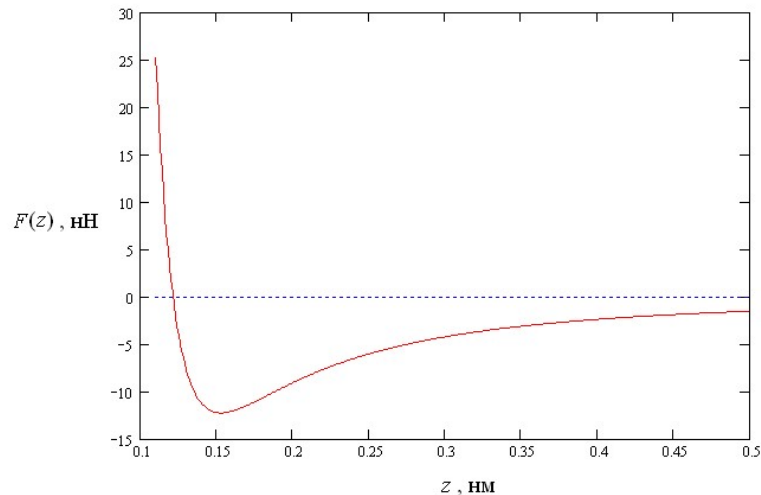


Рис. 4. Зависимость силы взаимодействия от расстояния между зондом и образцом в атомно-силовом микроскопе.

На рис.4 показан пример расчета зависимости силы взаимодействия от расстояния для кремниевого зонда и толстой кремниевой пластины. В расчетах было принято  $C = 74.95$  мэВ,  $r_0 = 0.24$  нм (данное значение равно атомному диаметру  $Si$ ) и  $R = 10$  нм. Кривая интерпретируется следующим образом. На больших расстояниях между зондом и образцом действует сила притяжения Ван-дер-Ваальса. С уменьшением расстояния  $z$  эта сила возрастает по модулю до тех пор, пока атомы не окажутся настолько близко друг от друга, что их электронные облака не начнут отталкиваться под действием обменных сил. При дальнейшем уменьшении расстояния обменное отталкивание постепенно ослабляет силу притяжения. Сила падает до нулевого значения в точке

$$z = \frac{r_0}{60^{1/6}} \approx 0.505r_0,$$

когда расстояние между атомами достигает  $0.1 - 0.2$  нм, то есть характерной длины связи. Атомы входят в полный контакт, когда сила становится положительной. Наклон силовой кривой в этой области определяет жесткость связи.

Нужно иметь в виду, что расчеты сил взаимодействия с использованием формулы (59) или других подобных формул в области малых расстояний носят лишь ориентировочный характер. Это связано с тем, что при сближении зонда и образца в результате смещения отдельных атомов происходит деструкция контактной зоны так, что минимум силовой зависимости сдвигается в область больших расстояний (порядка  $r_0$ ). В области сил отталкивания наклон силовых кривых отличается от наклона, который дает формула (59). Это отличие, скорее всего, обусловлено двумя причинами: 1) не достаточная корректность потенциала (2) при  $r < r_0$ ; 2) деформация зонда и образца. При выводе (59) деформацией зонда и образца пренебрегалось. На самом же деле для острых зондов ( $R < 20 - 50$  нм) даже при малых нагрузках (примерно  $10^{-9}$  Н) деформация контактной зоны может оказаться значительной. Если взять силу индентирования  $10$  нН, а площадь контакта  $100$  нм<sup>2</sup>, то для давления в зоне контакте получим  $0.1$  ГПа. Такое давление сопоставимо с предельной прочностью многих твердых материалов и может вызывать рождение

краевой дислокации на поверхности образца. Оценки, основанные на теории краевых дислокаций, дают такой же порядок величин. В области действия сил Ван-дер-Ваальса, когда атомные структуры зонда и образца в процессе измерений остаются неизменными, формула (59) работает вполне удовлетворительно. С использованием (59) можно рассчитать энергию адгезии зонда к поверхности образца. Энергия адгезии определяется как работа, которую необходимо затратить для разрыва контакта:

$$W_A = - \int_{z_0}^{\infty} F(z) dz, \quad z_0 = \frac{r_0}{60^{1/6}}. \quad (60)$$

Подставляя (59) в (60) и выполняя интегрирование, находим

$$W_A = \frac{6\pi 60^{1/6} CR}{7 r_0}. \quad (61)$$

Если предположить, что атомы контактирующих тел теряют связь при удалении их друг от друга на расстояние  $r_0$ , то сила отрыва будет равна  $W_A/r_0$ . С учетом этого для силы отрыва получаем

$$F_A = \frac{6\pi 60^{1/6} CR}{7 r_0^2} \approx 5.328 \frac{CR}{r_0^2}. \quad (62)$$

Воспользовавшись приведенными выше численными значениями для системы  $Si-Si$ , получаем характерную для экспериментов силу отрыва  $F_A = 11$  нН.

**Приближение дискретных атомных плоскостей** позволяет учесть слоистую структуру образца. Как и в предыдущем случае, будем предполагать, что атомы зонда равномерно распределены в нем с плотностью  $n_1$ . Образец представляет собой набор плоскостей со слоевой концентрацией атомов  $n_S$ , удаленных друг от друга на межплоскостное расстояние. Рис.3б иллюстрирует схему такого контакта.

Потенциал взаимодействия атома, находящегося на расстоянии  $z$  от отдельной атомной плоскости, вычисляется с помощью интеграла (17). Подставляя выражение (2) в (17) и производя интегрирование, находим потенциал взаимодействия «атом-плоскость»:

$$U_S(z) = \frac{\pi n_S C_6}{2} \left( \frac{1}{5} \frac{r_0^6}{z^{10}} - \frac{1}{z^4} \right). \quad (63)$$

Для расчета результирующей силы взаимодействия формулу (63) необходимо проинтегрировать по объему зонда, а затем полученное выражение просуммировать по атомным плоскостям образца и продифференцировать по расстоянию сканирования

$$F(z) = \frac{2Ad}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\infty} \left[ (z+kd+\xi)^{-5} - \frac{r_0^6}{2} (z+kd+\xi)^{-11} \right] \Omega(\xi) d\xi, \quad (64)$$

$$A = \frac{\pi^2 n_1 n_S C_6}{d} = \pi^2 n_1 n_2 C_6, \quad n_2 = \frac{n_S}{d}, \quad (65)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние,  $n_2$  – объемная плотность атомов образца. После вычисления интеграла в (64) для зонда в форме параболоида вращения

и последующего суммирования полученного выражения по атомным плоскостям получаем формулу для силы взаимодействия

$$F(z) \approx \frac{\pi RC}{d^2} \left[ \left( \frac{0.122r_0}{d} \right)^6 \Psi \left( 8, \frac{z}{d} \right) - \Psi \left( 2, \frac{z}{d} \right) \right], \quad (66)$$

$$\Psi(n, x) = \frac{d^{n+1} \ln \Gamma(x)}{dx^{n+1}}.$$

При записи (66) принималось правило перенормировки константы взаимодействия, т.е. константа Гамакера была заменена константой Лифшица. Считается также, что расстояние между зондом и поверхностью образца намного меньше высоты зонда. Учитывая свойства функции  $\Psi(n, x)$ , можно показать, что при  $d \rightarrow 0$  приближение дискретных атомных плоскостей становится эквивалентным непрерывному приближению.

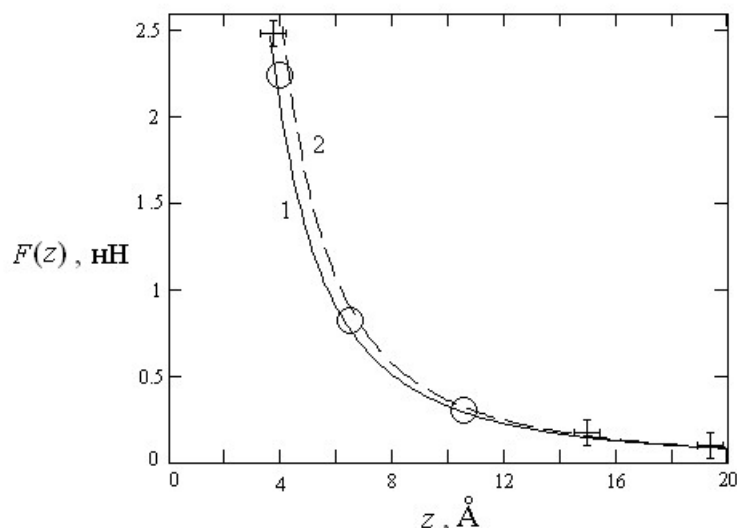


Рис. 5. Зависимость силы взаимодействия (притяжения) от расстояния между зондом и образцом в атомно-силовом микроскопе. Кривая 1 соответствует формуле (59), кривая 2 соответствует формуле (66). Крестики и кружки – экспериментальные данные из работы [15]

На рис.5 показана зависимость силы взаимодействия от расстояния сканирования в атомно-силовом микроскопе, соответствующая силам притяжения Ван-дер-Ваальса. Крестиками и кружками обозначены экспериментальные данные из работы [15]. В этой работе использовался зонд из лейкосапфира с параболической формой кончика (радиус кривизны  $R = 10$  нм, высота 1 мм). В качестве образца служила пластина монокристалла  $Al_2O_3$  толщиной 2 мм и диаметром 6 мм. Расчеты по формулам (59) и (66) без сил отталкивания представлены на рис.5 сплошной и штриховой кривыми. При построении этих кривых использовались следующие значения параметров [15]:  $\pi RC = 3.2 \cdot 10^{-28}$  Дж·м;  $d = 0.1$  нм. Из рисунка видно, что расчеты в непрерывном приближении и приближении дискретных атомных плоскостей хорошо согласуются между собой и с экспериментальными данными. При типичном значении межатомного расстояния  $d = 0.1$  нм разница между расчетами по формулам (59) и (66) находится в пределах ошибки эксперимента.

Эта разница уменьшается с увеличением расстояния сканирования, что связано с нечувствительностью зонда к дискретной структуре образца на больших расстояниях.

## Заключение

Учет слоистой (в общем случае – дискретной) атомной структуры образца приводит к увеличению силы взаимодействия и смещению минимума кривой  $F(z)$  в область расстояний порядка  $r_0$ . Это обнаруживается при компьютерном моделировании контактного взаимодействия зонда с образцом и подтверждается в экспериментах с атомно-силовым микроскопом. Следовательно, можно считать четко обоснованным тот факт, что атомная структура зонда и образца оказывают заметное влияние на силу взаимодействия, когда расстояние от зонда до образца равно (или меньше) характерной длине межатомной связи. Расчеты, проведенные в параграфе 2, свидетельствуют о том, что на силу взаимодействия должна также оказывать влияние фрактальная структура образца.

**Конкурирующие интересы.** Авторы заявляют, что конфликтов интересов в отношении авторства и публикации нет.

**Авторский вклад и ответственность.** Все авторы участвовали в написании статьи и полностью несут ответственность за предоставление окончательной версии статьи в печать. Окончательная версия рукописи была одобрена всеми авторами.

## Список литература/References

- [1] Рехвиашвили С.Ш., “Атомно-силовой микроскоп”, *Математическое моделирование*, **15**:4 (2003), 62–68. [Rekhviashvili S. SH., “Atomno-silovoy mikroskop”, *Matematicheskoye modelirovaniye*, **15**:4 (2003), 62–68 (in Russian)].
- [2] Магомедов М. Н., *Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах*, ФИЗМАТЛИТ, М., 2010, 544 с. [Magomedov M. N., *Izucheniye mezhatomnogo vzaimodeystviya, obrazovaniya vakansiy i samodiffuzii v kristallakh*, FIZMATLIT, M., 2010 (in Russian), 544 pp.]
- [3] Rit M., *Nanokonstruirovaniye v nauke i tekhnike. Vvedeniye v mir nanorascheta, Regulyarnaya i khaoticheskaya dinamika*, М.-Izhevsk, 2005 (in Russian), 160 с.
- [4] Дедков Г.В., “Межатомные потенциалы взаимодействия в радиационной физике”, *УФН*, **165**:8 (1995), 919–953. [Dedkov G. V., “Mezhatomnyye potentsialy vzaimodeystviya v radiatsionnoy fizike”, *UFN*, **165**:8 (1995), 919–953 (in Russian)].
- [5] Александров Л. Н., Новиков П. Л., “Моделирование образования структур пористого кремния”, *Письма в ЖЭТФ*, **65**:9 (1997), 685–690. [Aleksandrov L. N., Novikov P. L., “Modelirovaniye obrazovaniya struktur poristogo kremniya”, *Pis'ma v ZHETF*, **65**:9 (1997), 685–690 (in Russian)].
- [6] Ролдугин В. И., *Физикохимия поверхности*, Издательский Дом «Интеллект», Долгопрудный, 2008, 568 с. [Roldugin V. I., *Fizikokhimiya poverkhnosti*, Izdatel'skiy Dom «Intellekt», Dolgoprudnyy, 2008 (in Russian), 568 pp.]
- [7] Рехвиашвили С. Ш., Мурга З. В., “Адсорбция водорода на фрактальной поверхности”, *Конденсированные среды и межфазные границы*, **19**:4 (2017), 561–566. [Rekhviashvili S. SH., Murga Z. V., “Adsorbtsiya vodoroda na fraktal'noy poverkhnosti”, *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, **19**:4 (2017), 561–566 (in Russian)].
- [8] Рехвиашвили С. Ш., Киштикова Е. В., “О свойствах неполярной жидкости внутри углеродной нанотрубки”, *Физикохимия поверхности и защита материалов*, **46**:1 (2010), 51–55. [Rekhviashvili S. SH., Kishnikova Ye. V., “O svoystvakh nepolyarnoy zhidkosti vnutri uglerodnoy nanotrubki”, *Fizikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov*, **46**:1 (2010), 51–55 (in Russian)].

- [9] Пул Ч., Оуэнс Ф., *Нанотехнологии*, Техносфера, М., 2007, 327 с. [Pul Ch., Ouens F., *Nanotekhnologii*, Tekhnosfera, M., 2007 (in Russian), 327 pp.]
- [10] Кармокова Р.Ю., Рехвиашвили С.Ш., Кармоков А.М., “Влияние акустического воздействия на расплав алюминия”, *Физика и химия обработки материалов*, 2012, №5, 20–26. [Karmokova R. Yu., Rekhviashvili S. Sh., Karmokov A. M., “Vliyaniye akusticheskogo vozdeystviya na rasplav alyuminiya”, *Fizika i khimiya obrabotki materialov*, 2012, №5, 20–26 (in Russian)].
- [11] Taubert A., Wiesler U.-M., Mullen K., “Dendrimer-controlled one-pot synthesis of gold nanoparticles with a bimodal size distribution and their self-assembly in the solid state”, *J. Mater. Chem.*, **13**:3 (2003), 1090–1093.
- [12] Girifalco L.A., “Molecular properties of C<sub>60</sub> in the gas and solid phases”, *J. Phys. Chem.*, **96** (1992), 858–661.
- [13] Рехвиашвили С.Ш., “Поверхностное натяжение жидких инертных газов”, *Письма в ЖТФ*, **38**:22 (2012), 9–14. [Rekhviashvili S. Sh., “Poverkhnostnoye natyazheniye zhidkikh inertnykh gazov”, *Pis'ma v ZHTF*, **38**:22 (2012), 9–14 (in Russian)].
- [14] Хоконов Х. Б., Задумкин С. Н., “Зависимость межфазной энергии металлов на границе кристалл-расплав от размера частицы”, *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах*, Кабардино-Балкарское книжное издательство, Нальчик, 1965, 75–77. [Khokonov Kh. B., Zadumkin S. N., “Zavisimost' mezhfaznoy energii metallov na granitse kristall-rasplav ot razmera chastitsy”, *Poverkhnostnyye yavleniya v rasplavakh i vznikayushchikh iz nikh tverdykh fazakh*, Kabardino-Balkarskoye knizhnoye izdatel'stvo, Nal'chik, 1965, 75–77 (in Russian)].
- [15] Моисеев Ю.Н., Мостепаненко В.М., Панов В.И., Соколов И.Ю., “Экспериментальное и теоретическое исследование сил и пространственного разрешения в атомно-силовом микроскопе”, *ЖТФ*, **60**:1 (1990), 141–148. [Moiseyev Yu. N., Mostepanenko V. M., Panov V. I., Sokolov I. Yu., “Eksperimental'noye i teoreticheskoye issledovaniye sil i prostranstvennogo razresheniya v atomno-silovom mikroskope”, *ZHTF*, **60**:1 (1990), 141–148 (in Russian)].
- [16] Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П., *Статистическая физика. Теория конденсированного состояния*. Т. 2, ФИЗМАТЛИТ, М., 2004, 496 с. [Lifshits Ye. M., Pitayevskiy L. P., *Statisticheskaya fizika. Teoriya kondensirovannogo sostoyaniya*. V. 2, FIZMATLIT, M., 2004 (in Russian), 496 pp.]
- [17] Butter H., Gerlach E., “Van Der Waals-Interaction of ionic and covalent crystals”, *Chem. Phys. Lett.*, **5**:2 (1970), 91–92.

MSC 34B05

Research Article

## **Application of interatomic interaction potentials for the simulation of nanosystem**

***M. M. Bukhurova, S. Sh. Rekhviashvili***

Institute of Applied Mathematics and Automation of Kabardin-Balkar Scientific Centre of RAS, 360000, Nalchik, Shortanov st., 89A, Russia

E-mail: mareta.bukhurova@mail.ru, rsergo@mail.ru

The paper considers approaches to modeling various nanosystems using model pairwise interatomic potentials. Cases of nanoparticles, nanotubes, fullerene molecules and atomic force microscope probes are considered.

*Key words: interaction potential, modeling of nanosystems, nanoparticles, nanotubes, fullerene molecule, Lennard-Jones potential, Morse potential, fractal structures, interaction of the atomic force microscope probe.*

DOI: 10.26117/2079-6641-2020-33-4-166-187

Original article submitted: 16.11.2020

Revision submitted: 10.12.2020

**For citation.** Bukhurova M. M., Rekhviashvili S. Sh. Application of interatomic interaction potentials for the simulation of nanosystem. *Vestnik KRAUNC. Fiz.-mat. nauki.* 2020, **33**: 4, 166-187. DOI: 10.26117/2079-6641-2020-33-4-166-187

**Competing interests.** The authors declare that there are no conflicts of interest regarding authorship and publication.

**Contribution and Responsibility.** All authors contributed to this article. Authors are solely responsible for providing the final version of the article in print. The final version of the manuscript was approved by all authors.

*The content is published under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru>)*

© Bukhurova M. M., Rekhviashvili S. Sh., 2020

---

**Funding.** The work was carried out without financial support.