

Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова
Факультет вычислительной математики и кибернетики

На правах рукописи

Шумкин Георгий Николаевич

**Квантовое моделирование переключений в
молекулярной структуре наносистем**

05.13.18 – Математическое моделирование, численные методы и комплексы
программ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2012

Работа выполнена на *кафедре автоматизации научных исследований*
Факультета ВМК МГУ имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: *доктор физико-математических наук,*
профессор Попов Александр Михайлович

Официальные оппоненты: *доктор физико-математических наук,*
профессор Мухин Сергей Иванович
доктор физико-математических наук,
профессор Якововский Михаил Владими-
рович

Ведущая организация: *Национальный исследовательский*
центр "Курчатовский институт"

Защита состоится 26 декабря 2012 г. в 15:30 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.43 при *Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова*, расположенном по адресу: *119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ, 2-й учебный курс, факультет вычислительной математики и кибернетики, ауд. 685*

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *факультета ВМК МГУ имени М.В. Ломоносова.*

Автореферат разослан «_____» _____ 2012 г.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.43,
доктор физико-математических наук,
профессор

Захаров Е.В.

Общая характеристика работы

Актуальность работы. В последнее время математическое моделирование молекулярных наносистем приобретает все большее значение, обусловленное необходимостью внедрения новых технологий в микроэлектронике. Современные кремниевые технологии в микроэлектронике имеют целый ряд принципиальных физических ограничений, которые не позволяют более повышать производительность логических схем и увеличивать плотность и быстродействие ячеек памяти. Одним из перспективных подходов в преодолении существующих физических барьеров является развитие молекулярной электроники. Первое направление в молекулярной электронике связано с созданием памяти с сверхвысокой плотностью на основе использования одиночной молекулы в качестве базисной ячейки памяти [1, 2]. Предлагается также использовать одиночную молекулу в качестве диодов, транзисторов и других логических элементов [1, 2]. Вторым важным направлением в молекулярной электронике является создание памяти на фазовых переходах (PCM, Phase Change Memory)[3]. В основе работы такой памяти лежит использование структурного фазового перехода, который происходит под внешним воздействием. Разработка памяти "PCM" позволит получить значительное повышение плотности хранения информации и быстродействия с сохранением свойства энергонезависимости. Два направления объединяет то, что предлагается создание материалов на основе наносистем, обладающих свойством переключения электропроводности под внешним воздействием (электрического поля, тока и т.д.).

Диссертация посвящена численному квантовомеханическому моделированию из "первых принципов" молекулярных систем с переключательным поведением. Молекулярная система представляется набором ионов и электронов, взаимодействующих по закону Кулона, совместная эволюция которых

описывается квантово-классическими уравнениями движения. Такое моделирование из "первых принципов" стало возможным только в последнее время благодаря использованию современных суперкомпьютеров. Расчеты, выполненные в диссертации, проведены на суперкомпьютере IBM Blue Gene/P, установленном на факультете ВМК МГУ имени М.В. Ломоносова.

Целями диссертационной работы являлись:

1. Разработка многомасштабной квантовомеханической модели для описания переключения электрической проводимости молекулярной структуры.
2. Расчет свободной энергии Гельмгольца молекулярной системы вдоль координационной переменной, с помощью которой можно разделить два устойчивых состояния с различной проводимостью. Вычисления энергетических барьеров реакции переключения.
3. Многомасштабное моделирование молекулярного переключателя на основе молекулы нафталоцианина и сравнение с экспериментом.
4. Моделирование структурного фазового перехода в тонкой пленке аморфного углерода на основе термического воздействия на систему. Проведение анализа электронной структуры.
5. Проведение моделирования квантовой молекулярной динамики на суперкомпьютере IBM BlueGene/P. Разработка параллельных алгоритмов и программ для многомасштабной молекулярной динамики.

Научная новизна

1. Сформулирован численный алгоритм вычисления профиля свободной энергии вдоль введенной координационной переменной стохастическим немарковским методом "Метадинамики"

2. Разработана многомасштабная модель переключения электрической проводимости в молекулярной системе. Многомасштабная модель использует вычисленный профиль поверхности свободной энергии, найденный в приближении Борна-Оппенгеймера, и быструю электронную эволюцию системы через возбужденные состояния.
3. Рассчитан профиль поверхности свободной энергии для реакции изомеризации в одиночной молекуле.
4. Найденны количественные характеристики нелокального эффекта переключения в молекуле нафтаलोцианина на основе расчетов многомасштабной модели. Вычисленные характеристики оказались в хорошем согласии с экспериментом.
5. Проведено численное исследование структурного фазового перехода в аморфном углероде и получены энергетические характеристики структур при разных температурах. Проведен анализ температурной эволюции электронной структуры.

Теоретическая и практическая значимость. Математическое моделирование молекулярных систем становится необходимым условием для развития молекулярной электроники, и потому имеет принципиально важное и актуальное значение. Ценность такого квантовомеханического моделирования молекулярной системы из "первых принципов" во многом определяется тем, что эффекты перехода ионов в новую структуру обусловлен взаимодействием с электронной системой, что невозможно моделировать методами классической молекулярной динамики с нейтральными частицами. В диссертации проводится моделирование двух серий экспериментов по созданию прототипов молекулярных ячеек памяти, проведенных в научно-исследовательской лаборатории ИВМ в Цюрихе [1, 3]. Это определяет практическую

ценность моделирования, т.к. указанные эксперименты связаны с выходом на новые технологии в молекулярной электронике.

Апробация работы. По результатам диссертации были сделаны доклады на следующих конференциях и семинарах:

1. всероссийской суперкомпьютерной конференции "Научный сервис в сети Интернет: масштабируемость, параллельность, эффективность" (г. Новороссийск, 21-26 сентября 2009 г);
2. XVII-ой международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2010", секция "Вычислительная математика и кибернетика" (г. Москва, 12-15 апреля 2010);
3. международной конференции по вычислительным наукам ICCS 2010 (International Conference on Computational Science 2010, Нидерланды, г. Амстердам, 31 мая - 2 июня 2010);
4. международной конференции по вычислительным наукам ICCS 2012 (International Conference on Computational Science 2012, США, шт. Небраска, г. Омаха, 4 - 6 июня 2012);
5. семинаре "Advancing the Frontiers of Modeling and Simulation in Chemistry and Materials Science, IBM Zurich Laboratory" (Швейцария, г. Цюрих, январь 2011).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в одиннадцати работах: из них шесть статей в журналах, рекомендованных ВАК, [A1, A2, A3, A4, A5, A6], три статьи в тематических сборниках [A7, A8, A9], два тезиса докладов [A10, A11]

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, приложений и списка литературы. Текст изложен на 119 страницах. Список литературы включает 61 наименование.

Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность диссертационной работы, кратко описываются эксперименты, мотивировавшие исследования, проведенные в диссертации. Описаны основные цели исследований. Приводится краткое описание проблем молекулярного численного моделирования и методы исследования. Часть введения посвящена научной новизне результатов диссертации, их практической и теоретической значимости. В конце введения кратко излагается структура и содержание работы по главам. Обосновывается новизна полученных результатов.

Первая глава посвящена математической постановке квантовой молекулярной динамики ("основная задача") в приближении Борна-Оппенгеймера. Приводится разработанная в диссертации многомасштабная модель. Постановке "основной задачи" и постановке многомасштабной модели посвящены параграфы § 1.1 и § 1.2, соответственно.

В задаче квантовой молекулярной динамики молекулярная система представляется набором ионов и электронов, совместная эволюция которых описывается квантово-классическими уравнениями движения. Движение ионов описывается уравнениями Ньютона:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = \mathbf{F}_{\mathbf{R}_I}, I = 1 \dots N_I, \quad (1)$$

где $\mathbf{R}_I(t)$ — координаты ионов, M_I — массы составляющих их ядер, N_I — число ионов I -го типа, $\mathbf{F}_{\mathbf{R}_I}$ — силы, действующие на ионы со стороны электронов и других ионов.

Расчет сил на ионы для основного квантового состояния осуществляется на основе вычисления электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ как функции трех пере-

менных и координат ионов \mathbf{R}_I :

$$\mathbf{F}_{\mathbf{R}_I} = - \sum_J \nabla_{\mathbf{R}_I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} + \int \rho(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}_I} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}, \quad (2)$$

где Z_I — заряды ионов.

Для нахождения электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$ необходимо найти орбитали $\psi_n(\mathbf{r})$ Кон-Шэма [4], являющиеся решением следующей стационарной задачи для уравнения Шредингера на собственные значения при заданном положении ионов

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + U_{eff}(\rho, \mathbf{r}) \right) \psi_n(\mathbf{r}) = \epsilon_n \psi_n(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где $U_{eff}(\rho, \mathbf{r})$ — эффективный потенциал, зависящий от электронной плотности ρ и положения ионов \mathbf{R}_I , ϵ_n — энергия n -ой орбитали.

Эффективный потенциал $U_{eff}(\rho, \mathbf{r})$ представляет собой сумму

$$U_{eff}(\rho, \mathbf{r}) = U_H(\rho, \mathbf{r}) + U_{xc}(\rho, \nabla\rho, \mathbf{r}) - \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}|} + \sum_{I<J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (4)$$

где U_{xc} — обменно-корреляционный потенциал, представляющий собой аналитическую зависимость от электронной плотности ρ и градиента плотности $\nabla\rho$ в приближении PBE [5].

Электростатический потенциал Хартри [6] U_H определяется из уравнения Пуассона

$$\Delta U_H = -4\pi\rho(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Потенциал U_H представляет собой коллективный потенциал электронов, тогда как обменный-корреляционный член U_{xc} содержит все многочастичные электронные эффекты.

Электронная плотность представляется в виде разложения по одноэлектронным орбиталам Кон-Шэма ψ_n :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{n=1}^{N_e} |\psi_n(\mathbf{r})|^2, \quad (6)$$

где N_e — количество электронов.

Нелинейность задачи на собственные значения связана с тем, что эффективный потенциал $U_{eff}(\rho, \mathbf{r})$ зависит от электронной плотности $\rho(\mathbf{r})$, которая в свою очередь зависит от решения задачи — электронных орбиталей ψ_n . Поэтому необходим итерационный процесс. Допустим, что на начальной итерации известно некоторое приближение для плотности. По плотности определяется пространственная зависимость эффективного потенциала $U_{eff}(\rho, \mathbf{r})$. Тогда используя решение задачи на собственные значения ϵ_n и собственные функции ψ_n , вычисляется новая пространственная зависимость электронной плотности системы по формуле (6). Сходимость процесса определяется нормой разницы между новой и старой плотностями.

В диссертации для решения нелинейной задачи на собственные значения на каждом шаге квантовой молекулярной динамики используются метод Кар-Парринелло [7] и созданный на его основе код "CPMD" (Car-Parrinello Molecular Dynamics)[8]. Уравнения квантовой молекулярной динамики Кар-Парринелло выглядят следующим образом:

$$\mu \frac{\partial^2 \psi_n(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = \frac{1}{2} \Delta \psi_n(\mathbf{r}, t) - U_{eff}(\rho, \mathbf{r}, t) \psi_n + \sum_{m=1}^{N_e} \Lambda_{nm} \psi_m(\mathbf{r}, t)$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = - \sum_J \nabla_{\mathbf{R}_I} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{R}_J(t)|} + \int \rho(\mathbf{r}, t) \nabla_{\mathbf{R}_I} \frac{Z_I}{|\mathbf{R}_I(t) - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (7)$$

причем на каждом шаге должны выполняться условия ортонормированности орбиталей:

$$\int \psi_n(\mathbf{r}, t) \psi_m(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \delta_{nm}, \quad (8)$$

где δ_{nm} — символ Кронекера. В уравнении для электронов в (7) вводится фиктивная масса электрона μ , которая определяет скорость релаксации электронной системы к основному состоянию при каждом новом положении ионов. Множители Λ_{nm} представляют собой химический потенциал, возникающий

из условия сохранения количества электронов в системе, что приводит к требованию ортонормированности (8) орбиталей Кон-Шэма $\{\psi_n\}$. Преимущество метода Кар-Парринелло заключается в том, что можно один раз решить задачу на собственные значения, а далее основное состояние находится с помощью искусственного итерационного процесса. Итерационный процесс получается из использования явной центрированной схемы при дискретизации временного уравнения для электронных орбиталей ψ_n в (7).

Задача квантовой молекулярной динамики решается для многих ионов, и цель определения динамики частиц состоит в том, чтобы после многих шагов по времени усреднением по времени и по числу частиц определить термодинамические параметры и их соотношения между собой – уравнения состояния системы.

Важной термодинамической величиной, которую требуется найти в квантовой молекулярной динамике для определения переключательного поведения молекулярной системы, является свободная энергия Гельмгольца F . В общем случае свободная энергия является многомерной функцией, зависящей от положений всех ионов. Поэтому необходимо введение координационной переменной, описывающей главное направление процесса переключения атомной структуры. Ее введение позволяет свести вычисление многомерной поверхности свободной энергии к вычислению одномерного профиля поверхности свободной энергии. Координационная переменная s является функцией относительных расстояний между ионами:

$$s = \sum_{i,j \in A} \frac{1 - (r_{ij})^6}{1 - (r_{ij})^{12}} \quad (9)$$

где относительное расстояние r_{ij} определяется согласно

$$r_{ij} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|. \quad (10)$$

Множество A состоит из группы соседних ионов, чье поведение определяет

процесс переключения атомной структуры.

Для моделирования свойства переключения в системе в диссертации разработана многомасштабная модель, которая позволяет описывать процесс переключения с использованием переходов системы через возбужденные состояния. Для этого в рамках временной теории функционала плотности одноэлектронная волновая функция раскладывается по полному набору собственных функций — орбиталей Кон-Шэма ψ_n (3):

$$\Psi(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_I\}, t) = \sum_n c_n(t) \psi_n(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}_I\}). \quad (11)$$

Построение многомасштабной модели для моделирования свойства переключения включает следующие шаги и приближения:

1. Вводится координационная переменная s реакции переключения. Координационная переменная характеризует переход из одной структуры в другую.
2. Нахождение профиля $F(s)$ поверхности свободной энергии Гельмгольца вдоль выбранной координационной переменной s стохастическим немарковским методом "Метадинамики" в рамках решения "основной задачи".
3. Вычисление набора необходимых возбужденных орбиталей Кон-Шэма ψ_n .
4. Решение временной электронной задачи на основе вычисленного профиля свободной энергии.

Постановка задачи для многомасштабной модели с использованием ко-

ординационной переменной принимает следующий вид:

$$m_s \ddot{s} = -\frac{\partial F(s)}{\partial s} - \sum_{n>m_0} \frac{\partial \epsilon_n}{\partial s} |c_n(t)|^2 - \sum_{m>m_0} \sum_{n>m_0} c_m^* c_n (\epsilon_m - \epsilon_n) d_{mn}(s)$$

$$i \dot{c}_n = \epsilon_n(s) c_n - i \sum_{m>m_0} c_m d_{nm}(s) \dot{s} + \sum_{m>m_0} V_{nm} c_m, \quad (12)$$

где m_s для задачи, рассматриваемой в Главе 2, определяется как масса водорода, который должен поменять свое положение в результате химической реакции водородной изомеризации.

Уравнения в (12) связаны через коэффициенты $d_{nm}(s)$:

$$d_{nm}(s) = \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \frac{\partial \psi_m(\mathbf{r})}{\partial s} d\mathbf{r}. \quad (13)$$

Коэффициенты V_{nm} , определяющие действие внешнего потенциала, вводятся следующим образом:

$$V_{nm} = \int \psi_n^*(\mathbf{r}) \hat{V} \psi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (14)$$

где \hat{V} — оператор внешнего потенциала.

Задача при интегрировании уравнений (12) — определить временную динамику электронных коэффициентов c_n и ординационной переменной s .

В параграфе § 1.3 представлены численные методы для решения "основной" задачи и численная схема для интегрирования уравнений многомасштабной модели. Для численного решения нелинейной задачи на собственные функции используется базисное разложение функций ψ_n в ряд Фурье:

$$\psi_n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} c_{n,\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (15)$$

где Ω — объем элементарной ячейки, \mathbf{k} — вектор обратной решетки и $c_{n,\mathbf{k}}$ — Фурье-коэффициенты орбитали n . При представлении решения в виде ряда Фурье оператор кинетической энергии в (3), представляющий собой сумму вторых производных, приводит просто к умножению на квадрат волнового

числа. Умножение орбитали ψ_n на эффективный потенциал проводится в реальном пространстве. Для преобразования величин между двумя пространствами используется быстрое преобразование Фурье.

Для интегрирования уравнения Кар-Парринелло [7] используется численная схема Верлета, для ортогонализации орбиталей в методе Кар-Парринелло на каждом шаге интегрирования используется алгоритм SHAKE/RATTLE.

Для решения уравнения Пуассона (5) при периодических граничных условиях используется быстрое преобразование Фурье. Для граничных условий, соответствующих моделированию изолированной молекулы или изолированного кластера, используется сочетание методов функции Грина и быстрого преобразования Фурье.

Для численного интегрирования уравнений (12) многомасштабной модели предлагаются неявная схема для электронного уравнения и явная центрированная схема для уравнения координационной переменной.

Параграф § 1.4 посвящен параллельным алгоритмам, применяемых для распараллеливания быстрого преобразования Фурье в методе квантовой молекулярной динамики Кар-Парринелло. Коэффициенты Фурье $c_{n,\mathbf{k}}$ распределяются по индексам n и \mathbf{k} равномерно по всем процессорным узлам. В параграфе описаны параллельные схемы расчета матриц перекрывания и быстрого преобразования Фурье для метода Кар-Парринелло при таком распределении коэффициентов Фурье.

Параграф § 1.5 посвящен тестированию параллельного кода CPMD. В параграфе представлено исследование параллельных алгоритмов кода CPMD на примере расчетов молекулы нафталоцианина, и найдены оптимальные параметры распараллеливания кода CPMD для использования на суперкомпьютере IBM BlueGene/P. Показано, что параллельная эффективность кода может достигать 70%.

В параграфе § 1.6 представлены исследования численных параметров молекулярной динамики Кар-Парринелло. Проанализировано, сколько членов в ряде Фурье требуется для проведения расчетов электронной структуры с достаточной точностью, для чего были проведены вычисления потенциальной энергии системы и ширины запрещенной зоны. Определена граница устойчивости численной схемы Кар-Парринелло.

Во **второй главе** представлены результаты численного моделирования молекулярного переключателя на основе одиночной молекулы нафталоцианина. Геометрия молекулы изображена на рис. 1(а). Механизм переключения в молекуле нафталоцианина основывается на реакции водородной изомеризации, в результате которой два атома водорода во внутренней полости молекулы (рис. 1(а)) меняют свое положение, что приводит к образованию второго изомера (рис. 1(б)). Реакция изомеризации в эксперименте запускается с помощью тока сканирующего туннельного микроскопа. Такая реакция равносильна повороту всей молекулярной структуры на 90° , что ведет в свою очередь к смене электрической проводимости вдоль двух перпендикулярных осей симметрии молекулы нафталоцианина. Особенность представленного молекулярного переключателя состоит в том, что оба изомера имеют одну геометрию, в отличие от ранее исследованных.

В параграфе § 2.1 представлена математическая постановка моделирования химической реакции изомеризации в молекулярном переключателе методом "Метадинамики". Метод "Метадинамики" представляет собой мощный стохастический немарковский метод восстановления поверхности свободной энергии Гельмгольца вдоль выбранной координационной переменной. Метод "Метадинамики" основан на введении в систему искусственного зависящего от времени потенциала $V(\mathbf{s}, t)$, который добавляется в систему в определен-

ные моменты времени t_i :

$$V(s, t) = - \sum_{t_i < t} H_i \cdot \exp \left[- \frac{(s(t) - s^i)^2}{2W_i^2} \right], \quad (16)$$

где $s^i = s(t_i)$. Этот потенциал V есть сумма гауссианов, каждый из которых имеет высоту H_i и полуширину W_i . Потенциал V выталкивает частицу из ямы функции $F(s)$. Профиль поверхности свободной энергии $F(s)$ в конце расчета "Метадинамики" должен быть равен взятому с обратным знаком потенциалу $V(s, t)$:

$$F(s) = -V(s, t). \quad (17)$$

Трудность расчетов с применением стохастического метода "Метадинамики" связана с тем, что шаг "Метадинамики" $\tau_{MTD} = t_{i+1} - t_i$ не может быть произвольно малым. Фактически, он на порядок и более превосходит временной шаг квантовой молекулярной динамики. Для расчетов необходимо выбрать оптимальные параметры τ_{MTD} , H_i , W_i с точки зрения точности вычислений и времени вычислений. Сложность использования метода "Метадинамики" состоит в нахождении последовательности включения потенциалов, приводящей к сходимости метода.

В параграфе § 2.2 построена координационная переменная для описания химической реакции водородной изомеризации в молекулярном переключателе, вдоль которой будет вычисляться профиль поверхности свободной энергии. При построении используются только расстояния между ионами, находящимися внутри полости молекулы нафталоцианина (рис. 1(а)): двумя ионами водорода и четырьмя ионами азота.

Параграф § 2.3 посвящен вычислениям профиля поверхности свободной энергии $F(s)$ методом "Метадинамики" и определению величины энергетического барьера реакции изомеризации. В параграфе определены численные

параметры H_i , W_i , τ_{MTD} метода "Метадинамики" для достижения сходимости. Проведен анализ временной эволюции координационной переменной s , и найдены три потенциальные ямы, в которых может находиться переменная s . Выбор шага "Метадинамики" τ_{MTD} связан с необходимостью релаксации системы после добавления каждого Гауссиана. Последовательные расчеты с уменьшающейся высотой Гауссианов H_i при сохранении остальных параметров "Метадинамики" постоянными позволили установить сходимость при вычислении профиля поверхности свободной энергии и величины энергетического барьера для химической реакции водородной изомеризации в молекуле нафталоцианина. Вычисленные профили поверхности свободной энергии вдоль выбранной координационной переменной в последовательных расчетах "Метадинамики" с уменьшающейся высотой Гауссианов представлены на рис. 2. Найдено, что энергетический барьер реакции водородной изомеризации, полученный методом "Метадинамики" равен 52 кДж/моль.

Параграф § 2.4 посвящен исследованию влияния геометрии молекулярного переключателя на высоту энергетического барьера реакции изомеризации. Найдено, что добавление дополнительных ароматических колец к рукавам молекулы нафталоцианина (рис. 1(а)) позволяет снизить барьер химической реакции изомеризации с 52 кДж/моль до 35 кДж/моль. Это связывается с тем, что увеличение длины молекулы уменьшает связи атомов водорода внутри полости молекулы с атомами азота.

В параграфе § 2.5 проведен анализ эволюции электронной плотности в течение процесса "Метадинамики". Выяснено, что эволюция электронной плотности молекулы нафталоцианина на различных радиусах от центра молекулы существенно определяет характер протекания реакции изомеризации. Этот вывод важен для построения многомасштабной модели, в которой главной (координационной) переменной должна стать угловая переменная при определенном радиусе от центра молекулы.

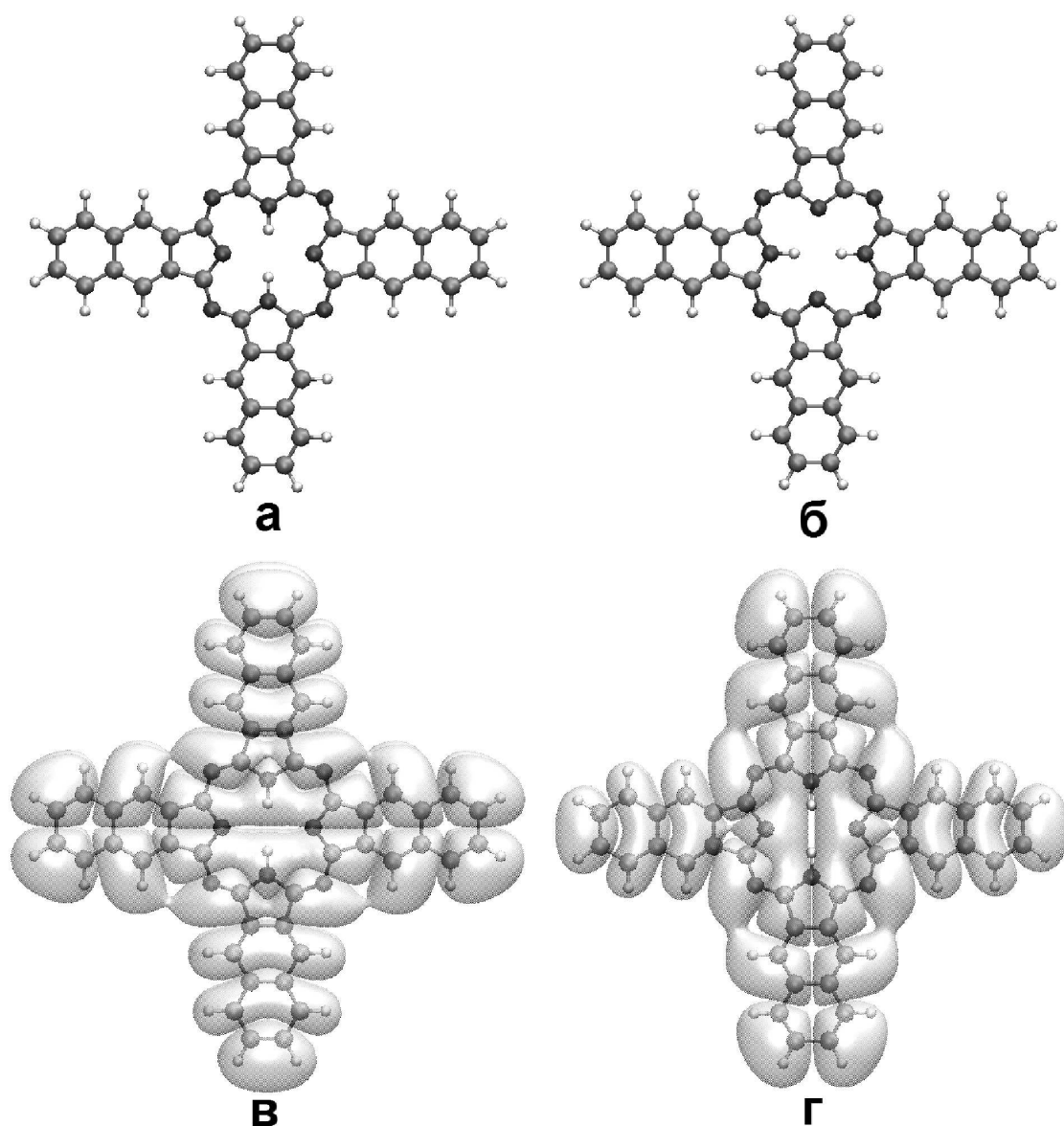


Рис. 1. Оптимизированная геометрия молекулы нафталоцианина для двух изомеров и вычисленные возбужденные орбитали для первого изомера: (а) начальная конфигурация молекулы нафталоцианина, (б) конечная конфигурация, обладающая геометрией второго изомера, (в) рассчитанная структура молекулярных орбиталей LUMO и (г) LUMO+1. Белые шары соответствуют ядрам водорода, черные — ядрам азота, серые — ядрам углерода. LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) — низшая незанятая молекулярная орбиталь.

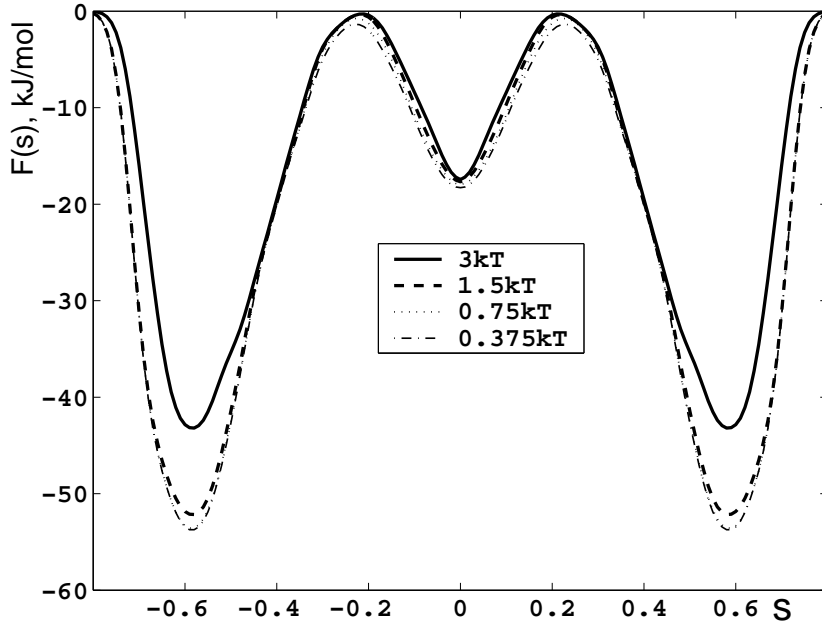


Рис. 2. Вычисленный профиль $F(s)$ поверхность свободной энергии вдоль координационной переменной s . Сходимость достигнута в результате четырех последовательных расчетов с параметрами : 1) $H = 3kT$; $W = 0.03$ 2) $H = 1.5kT$; 3) $H = 0.75kT$; 4) $H = 0.375kT$, где k — константа Больцмана, T — температура (30К)

Параграф § 2.6 посвящен расчетам квантовой многомасштабной модели для молекулярного переключателя и сравнению результатов расчетов с экспериментом. В эксперименте наблюдалось сильное различие скоростей переключения при разных положениях иглы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) над молекулой нафталоцианина. Введем следующую координатную систему: молекула нафталоцианина располагается в плоскости XY , координата плоскости соответствует координате z_0 вдоль оси z . Центр молекулы имеет координаты (x_0, y_0, z_0) . Потенциал, создаваемый иглой СТМ, моделировался с помощью следующей формы:

$$\hat{V} = V_0 \cdot (z - z_0)e^{(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1)^2/\sigma_0^2}, \quad (18)$$

где z_0 соответствует плоскости молекулы, \mathbf{r}_1 и σ_0 — положение и эффективный радиус иглы СТМ, соответственно; V_0 определяет величину напряжения. Для точек, находящихся на разном удалении от центра молекулы, найдены

пороговые напряжения, при которых происходит переключение. Для наиболее удаленной точки пороговое напряжение является минимальным среди всех остальных точек. В центральной точке для максимально рассмотренного порогового напряжения переключение не наблюдается. Полученные результаты расчетов многомасштабной модели находятся в хорошем согласии с экспериментальными наблюдениями. Пример модельного расчета для наиболее удаленной от центра молекулы точки приведен на рис. 3, 4. Для расчета используется набор рассчитанных возбужденных орбиталей LUMO и LUMO+1 ((LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) — низшая незанятая молекулярная орбиталь)), геометрия которых дана на рис. 1(в) и рис. 1(г), соответственно, а также невозбужденная орбиталь НОМО ((Highest Occupied Molecular Orbital) — высшая занятая молекулярная орбиталь). Орбитали LUMO и LUMO+1 совпадают с точностью до поворота на 90° . Таким образом, электронное переключение возбужденных орбиталей LUMO и LUMO+1 должно приводить к переключению системы. Перед началом расчета коэффициент для НОМО равен 1, для других орбиталей 0. В начале расчета происходит быстрое переключение между невозбужденной орбиталью НОМО и возбужденными орбиталями LUMO и LUMO+1 (рис. 3). В конечном счете переключение электронных орбиталей НОМО, LUMO и LUMO+1 на рис. 3 приводит к переключению переменной $s(t)$ на рис. 4. Переключение $s(t)$ соответствует перемещению атомов водорода в молекуле нафталоцианина под действием внешнего потенциала, создаваемого иглой СТМ, что и есть основа процесса переключения.

В **третьей главе** представлены результаты моделирования структурного фазового перехода в тонкой пленке аморфного углерода.

Параграф § 3.1 посвящен методике проведения расчетов для моделирования структурного фазового перехода в аморфном углероде. Начальный состав элементарной ячейки строился по следующему принципу: в алмазной

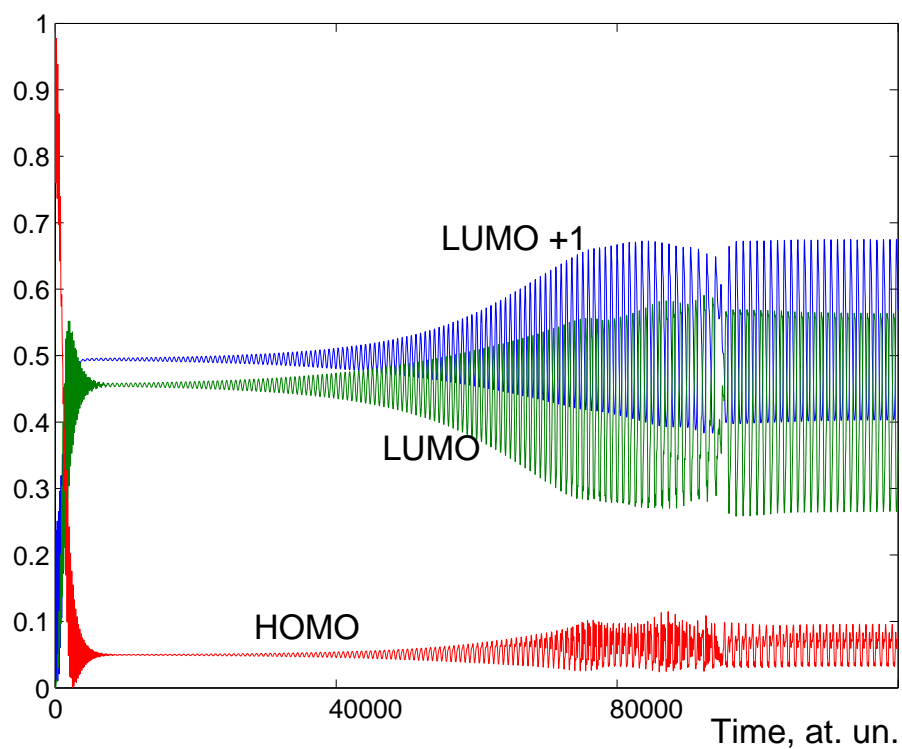


Рис. 3. Электронное переключение. НОМО (Highest Occupied Molecular Orbital) — высшая занятая молекулярная орбиталь. ЛУМО (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) — низшая незанятая молекулярная орбиталь.

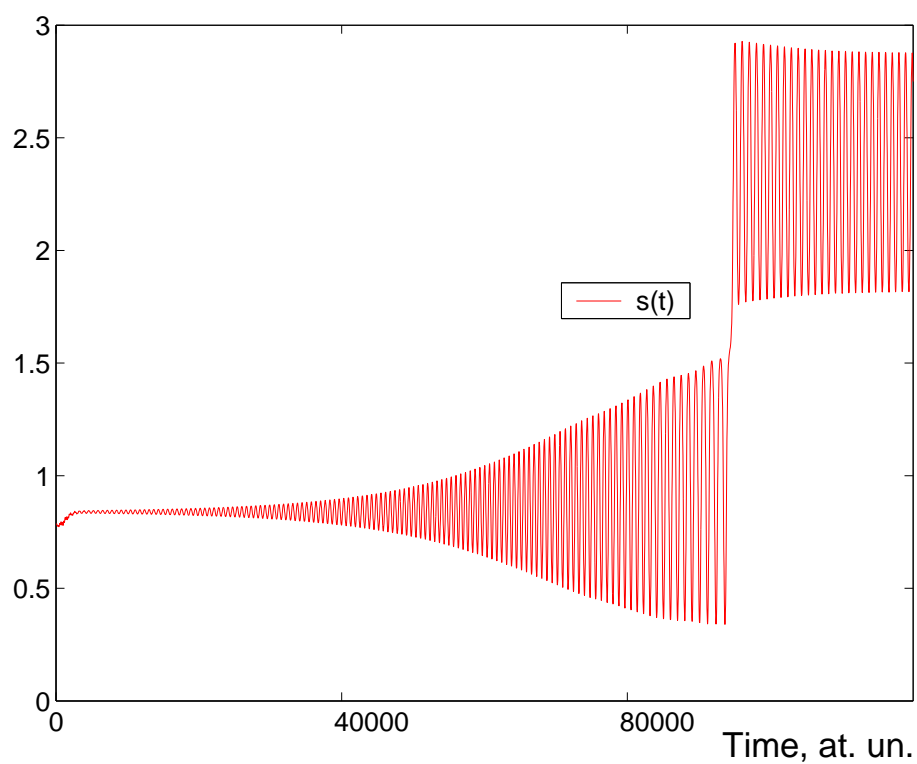


Рис. 4. Соответствующее переключение переменной s .

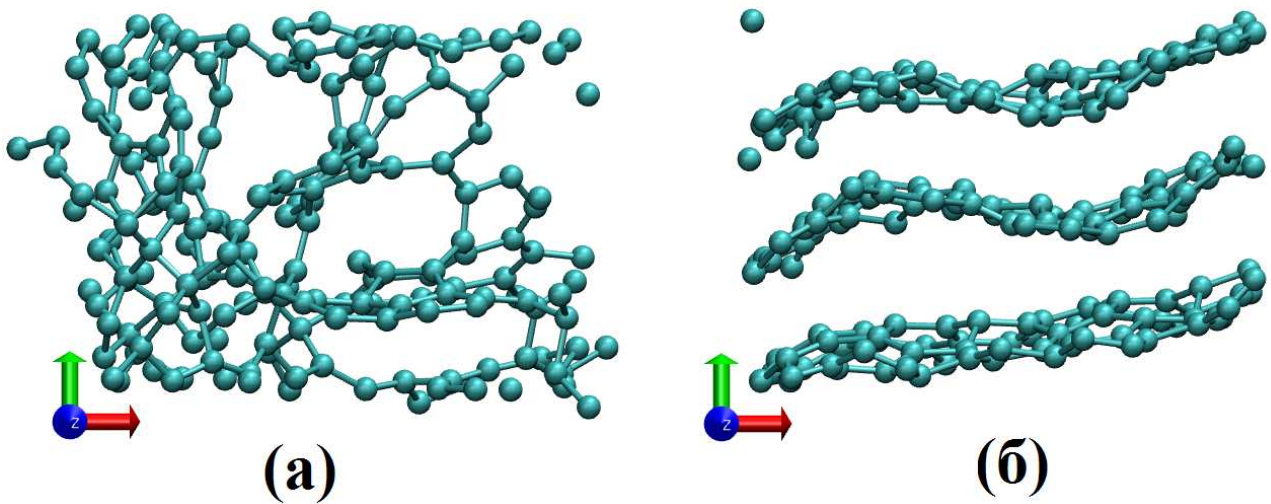


Рис. 5. Геометрия молекулярной системы после процесса молекулярной динамики, проведенной при (а) $T = 2000K$ и (б) $T = 3000K$.

матрице располагался графитовый кластер в качестве начальной затравки. Далее проводились расчеты квантовой молекулярной динамики при различных температурах до установления термодинамического равновесия. Затем к полученным атомным конфигурациям применялся отжиг. Расчеты показали, что молекулярную структуру существенно определяют сценарии поднятия температуры и отжига. Показано, что при повышении температуры и последующем отжиге получаются проводящие графитовые структуры. При температурах порядка $T = 3000K$ в окончательной структуре не остается алмазоподобных атомов, что видно на рис. 5, где сравниваются геометрии, полученные при $2000K$ и $3000K$. Кристаллическая структура при $T = 3000K$ получается независимо от начальных условий. При дальнейшем повышении температуры до $5000K$ и последующем быстром отжиге получается аморфное состояние из кристаллического. Это соответствует тому, что в эксперименте наблюдается как переход из непроводящего аморфного состояния в проводящее кристаллическое, так и обратный переход.

В параграфе § 3.2 для оценки смены проводимости приведен анализ электронной структуры атомных конфигураций аморфного углерода, полу-

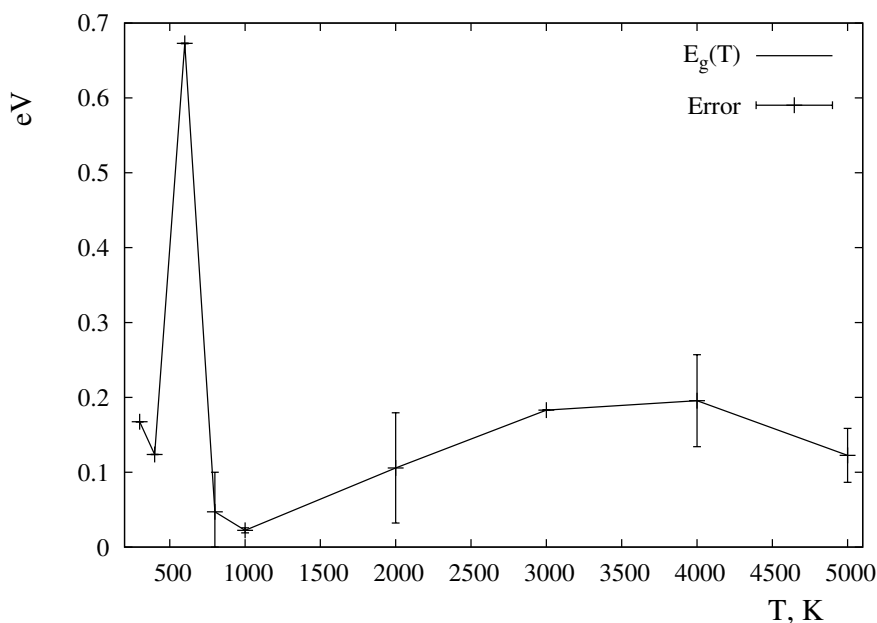


Рис. 6. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ для аморфного углерода.

ченых при разных температурах. Для оценки электропроводности найдена температурная зависимость ширины запрещенной зоны для аморфного углерода, представленная на рис. 6. Т.к. атомные конфигурации в расчетах имеют аморфную структуру, то используется статистический подход для подсчета ширины запрещенной зоны. Дисперсия ширины запрещенной зоны $E_g(T)$ показана на рис. 6 вертикальными отрезками "Error". Также для оценки электропроводности проведены расчеты при различных температурах уровня Ферми и плотности энергетических состояний на уровне Ферми.

Параграф § 3.3 посвящен результатам по построению перколяционных структур. Разработана программа на основе алгоритмов перколяции для анализа электронной плотности как функции трех переменных. Найдена геометрия проводящих графитовых кластеров на основе анализа электронной плотности атомных конфигураций, полученных в молекулярной динамике при различных температурах.

Заключение. В диссертации предложены модели квантовой молекуляр-

ной динамики для молекулярных систем, обладающих переключательным свойством проводимости, основанным на изменении молекулярной структуры. Разработана программа для многомасштабного моделирования переключательных свойств. Проведено моделирование двух процессов переключения в структуре молекулярной системы: процесса водородной изомеризации в одиночной молекуле нафталоцианина и структурного фазового перехода в аморфном углероде. Получены следующие основные результаты:

1. Разработана математическая модель молекулярного переключателя в одиночной молекуле нафталоцианина на основе молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера и Эренфеста. Модель позволяет рассчитывать профиль свободной энергии вдоль выбранной координационной переменной и переход системы в новую проводящую фазу через возбужденные энергетические состояния.
2. Разработаны параллельные алгоритмы и программы, реализующие расчеты многомасштабной молекулярной динамики на суперкомпьютере IBM BlueGene/P.
3. Рассчитан профиль поверхности свободной энергии молекулярного переключателя методом "Метадинамики" с использованием алгоритма случайных блужданий. Определен энергетический барьер химической реакции изомеризации, который необходимо преодолеть для переключения электропроводности. Проведены сравнения с последними экспериментами по молекулярному переключению, и найдены количественные характеристики нелокальных эффектов переключения, наблюдающихся в экспериментах.
4. Проведено исследование процесса структурного фазового перехода в аморфном углероде. Найдено, что перестройка молекулярной структу-

ры из аморфной в кристаллическую связана с термическими эффектами. Получены энергетические характеристики системы в различных структурных состояниях. Показано изменение электропроводности при фазовом переходе на основе эволюции электронной структуры и плотности квантовых состояний системы на уровне Ферми.

Благодарность Автор выражает благодарность своему научному руководителю, доктору физико-математических наук, профессору Александру Михайловичу Попову за постоянное внимание к работе.

Список публикаций

- [A1] *Г.Н. Шумкин, А.М. Попов, А. Куриони, Т. Лайно.* Моделирование из первых принципов молекулярного переключателя на основе реакции изомеризации // *Математическое моделирование.* — 2010. — Vol. 22, no. 11. — Pp. 18–28.
- [A2] *G.N. Shumkin, A.M. Popov, A. Curioni, T. Laino.* A multiscale modelling of naphthalocyanine-based molecular switch // *Procedia Computer Science.* — 2010. — Vol. 1, no. 1. — Pp. 185–192.
- [A3] *А.М. Попов, Г.Н. Шумкин.* Многомасштабная модель молекулярного переключателя // *Вестн. Моск. Ун-та, сер. 15, Вычисл. матем. и киберн.* — 2010. — no. 3. — Pp. 11–18.
- [A4] *Г.Н. Шумкин, А.М. Попов.* Моделирование из первых принципов фазового перехода в аморфном углероде // *Математическое моделирование.* — 2012. — Vol. 24, no. 10. — Pp. 65–79.
- [A5] *G.N. Shumkin, F. Zipoli, A.M. Popov, A. Curioni.* Multiscale Quantum

Simulation of Resistance Switching in Amorphous Carbon // *Procedia Computer Science*. — 2012. — Vol. 9. — Pp. 641–650.

- [A6] А.М. Попов, Г.Н. Шумкин. Моделирование переключения сопротивления в аморфном углероде // *Вестн. Моск. Ун-та, сер. 15, Вычисл. матем. и киберн.* — 2012. — по. 2. — Pp. 3–9.
- [A7] Г.Н. Шумкин. Численное моделирование молекулярных нанопереключателей // *Тезисы лучших дипломных работ факультета ВМК МГУ им. Ломоносова.* — 2009. — P. 39.
- [A8] Г.Н. Шумкин. Математическое моделирование молекулярных переключателей // *"Программные системы и инструменты": Тематический сборник факультета ВМК МГУ им. Ломоносова.* — 2009. — Vol. 10. — Pp. 140–149.
- [A9] Г.Н. Шумкин. Суперкомпьютерное моделирование памяти на основе фазового перехода // *"Программные системы и инструменты": Тематический сборник факультета ВМК МГУ им. Ломоносова.* — 2011. — Vol. 12. — Pp. 99–110.
- [A10] Н.Н. Попова, О.В. Джосан, Г.Н. Шумкин. Методы визуальной поддержки для задач молекулярного моделирования на суперкомпьютере BlueGene/P // *Научный сервис в сети Интернет: масштабируемость, параллельность, эффективность: Труды Всероссийской суперкомпьютерной конференции (21-26 сентября 2009 г., г. Новороссийск).* — 2009. — Pp. 426–428.
- [A11] Г.Н. Шумкин. Вычисления из первых принципов пути реакции изомеризации в молекулярной системе методом метадинамики // *Сборник тезисов XVII Международной научной конференции*

студентов, аспирантов и молодых ученых Ломоносов-2010, секция
Вычислительная математика и кибернетика. — 2010. — P. 152.

Цитированная литература

- [1] *P. Liljeroth, J. Repp, G. Meyer.* Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules // *Science*. — 2007. — Vol. 317. — Pp. 1203–1206.
- [2] *N.J. Tao.* Electron transport in molecular junctions // *Nanotech.* — 2006. — Vol. 1. — Pp. 173–181.
- [3] *A. Sebastian, A. Pauza, C. Rossel et al.* Resistance switching at the nanometre scale in amorphous carbon // *New J. Phys.* — 2011. — Vol. 13. — P. 013020.
- [4] *W. Kohn, L. J. Sham.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* — 1965. — Vol. 140, no. 4A. — P. A1133–A1138.
- [5] *J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof.* Generalized Gradient Approximation Made Simple // *Phys. Rev. Lett.* — 1996. — Vol. 77, no. 18. — Pp. 3865–3868.
- [6] *D. Marx, J. Hutter.* Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation // *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*. — 2000. — Vol. 1. — Pp. 329–477.
- [7] *R. Car, M. Parrinello.* Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory // *Phys. Rev. Lett.* — 1985. — Vol. 55. — Pp. 2471–2474.
- [8] The CPMD Consortium, <http://www.cpmd.org>, 2012.