

МОДИФИКАЦИЯ REBO – ПОТЕНЦИАЛА МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМАХ

The analysis of the REBO potential was carried out. The mistakes in the original publication were revealed and the corrections were suggested. The atomization energies of the number of hydrocarbon molecules were calculated using original and corrected parametrization and analytic form of the potential.

Метод молекулярной динамики является эффективным инструментом теоретического изучения явлений и процессов в системах, квантовомеханическое описание которых практически невозможно (из-за размера систем и временного масштаба исследуемых процессов), а экспериментальное исследование сопряжено с большими трудностями.

Метод молекулярной динамики базируется на численном интегрировании уравнений движения Ньютона для всех атомов, образующих исследуемую систему. Важнейшим фактором надежности и реалистичности результатов молекулярно динамического моделирования является выбор адекватного потенциала межатомного взаимодействия.

На протяжении последних 15 лет наиболее популярными потенциалами для молекулярнодинамического моделирования процессов в углеродных системах были потенциалы Терсофа [1] и Терсофа – Бреннера [2]. В 2002 г. в работе [3] была предпринята попытка конструирования более универсального потенциала, получившего название EDIP (Environment – Dependent Interaction Potential). Однако проведенный в работе [4] анализ показал, что потенциал EDIP не обеспечивает явных преимуществ в описании углерод-углеродных взаимодействий в протестированных системах по сравнению с потенциалом [2].

В настоящей работе проведен анализ потенциала REBO (Reactive Empirical Bond Order Potential), предложенного в работе [5], и являющегося результатом улучшения и развития потенциала [2].

В потенциале REBO потенциальная энергия системы U выражается как сумма энергий связи всех пар атомов, составляющих систему:

$$U = \sum_i \sum_{j>i} [V_R(r_{ij}) - B_{ij}^* V_A(r_{ij})], \quad (1)$$

где r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами; $V_R(r)$ и $V_A(r)$ – экспоненциальные функции типа потенциала Морзе, описывающие отталкивание и притяжение между атомами; B_{ij}^* – функция, выражающая зависимость энер-

гии связи между атомами i и j от числа их соседей, углов Θ_{ijk} между связью $i-j$ и всеми соседними связями $i-k, j-k$.

Параметр порядка связи имеет следующую структуру:

$$B_{ij}^* = \frac{1}{2} [b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi}] + \Pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH}, \quad (2)$$

где

$$b_{ij}^{\sigma-\pi} = \left[1 + \sum_{k(\neq i, j)} f_{ik}^c(r_{ik}) G(\Theta_{ijk}) + P_{ij}(N_i^C, N_i^H) \right]^{-\frac{1}{2}}; \quad (3)$$

$$\Pi_{ij}^{RC} = F_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^{conj}); \quad (4)$$

$$b_{ij}^{DH} = T_{ij}(N_i^t, N_j^t, N_{ij}^t) \sum_{k(\neq i, j)} \sum_{l(\neq i, j)} \Phi(\Theta_{ijkl}, r_{ik}, r_{il}), \quad (5)$$

где P_{ij} , F_{ij} , T_{ij} – соответственно бикубический и трикубические сплайны; $G(\Theta_{ijk})$ – полином шестого порядка по $\cos(\Theta_{ijk})$; N_k^C , N_k^H , N_k^t – координационные числа атома с индексом k , зависящие от числа соседствующих с ним атомов углерода и водорода; N_{ij}^{conj} – функция, зависящая от того, носит ли связь $i-j$ радикальный характер и является ли частью сопряженной системы; функция Φ определяется величиной двугранного угла для двойных углеродных связей. Явный вид всех вышеуказанных функций дан в работе [5].

Для вычисления энергий и длин связей в углеводородных молекулах была составлена компьютерная программа на основе потенциала REBO [5], а также компьютерная программа по вычислению сил межатомных взаимодействий и моделированию молекулярной динамики в углеводородных системах. Далее конструировались углеводородные объекты, по форме напоминающие рассматриваемые углеводородные молекулы.

Затем моделированием молекулярной динамики с периодическим обнулением кинетической энергии моделируемой системы достигалась конфигурация, соответствующая минимальной потенциальной энергии внутримолекулярного взаимодействия. Энергия атомизации вычислялась как сумма энергий связи всех пар атомов, составляющих рассматриваемую молекулу.

Расчетные энергии атомизации углеводородных молекул при различных параметризациях потенциала REBO

Соединение	Энергия атомизации, приведенная в [5], эВ	Энергия атомизации, вычисленная с использованием	
		параметризации, приведенной в [5], эВ	новой параметризации, эВ
CH ₂	8,4693	8,4466	8,4693
CH ₃	13,3750	13,3750	13,3750
Метан	18,1851	18,1842	18,1849
C ₂ H	11,5722	12,3608	11,5722
Ацетилен	17,5651	20,5625	17,5651
Этилен	24,4077	26,2801	24,4078
H ₃ C ₂ H ₂	26,5601	26,2411	26,5600
Этан	30,8457	30,8439	30,8453
Циклопропен	28,2589	28,5492	28,2590
CH ₂ =C=CH ₂	30,2392	31,0439	30,2393
Пропин	30,3076	32,5525	30,3074
Циклопропан	36,8887	36,8886	36,8888
Пропен	37,3047	38,8664	37,3046
Пропан	43,5891	43,5863	43,5885
Циклобутен	42,1801	42,9358	42,1785
1,3-Бутадиен	43,0035	37,8877	43,0038
1-Бутин	43,0510	45,2968	43,0506
2-Бутин	43,0501	44,5425	43,0497
Циклобутан	49,7304	49,8976	49,8984
1-Бутен	50,0487	51,6081	50,0483
Цис-бутен	50,2017	51,4527	50,2013
n-Бутан	56,3326	56,3287	56,3317
Изобутан	56,3309	56,3269	56,3299
1,3-Пентадиен	55,9025	56,1186	55,9025
1,4-Пентадиен	56,5078	59,6295	56,5078
Циклопентен	57,1119	58,29	57,1114
Циклопентан	63,6443	63,6406	63,6444
2-Пентен	62,9456	64,1914	62,9451
1-Бутен-2-метил	62,9658	64,2094	62,9653
2-Бутен-2-метил	63,1109	64,0539	63,1183
n-Пентан	69,0761	69,0712	69,0749
Изопентан	69,0739	69,0693	69,0731
Неопентан	69,0614	69,0566	69,0604
Бензол	59,3096	59,4490	59,3102
Циклогексан	76,4606	76,4546	76,4592
Нафталин	93,8784	94,9165	93,8795

Анализ результатов моделирования различных углеводородных объектов показал, что аналитический вид и параметризация потенциала, приведенная в работе [5], не обеспечивает совпадения рассчитываемых длин и энергий связи различных углеводородных молекул с длинами и энергиями связей этих же молекул, приведенными авторами в [5]. В связи с этим проводился поиск формы и параметризации потенциала REBO, приводящей в соответствие значения параметров потенциала и рассчитанные в работе [5] длины и энергии связей ряда углеводородных объектов.

В результате серии поисковых расчетов были внесены следующие изменения: $G(\cos(\Theta_{ijk} = \pi)) = -0,01$, если i -й атом является атомом углерода (приведенное в статье значение $-0,001$); если i -й атом является атомом водорода, то $G(\cos(\Theta_{ijk}))$ – полином седьмого порядка (в статье – пятого), причем его производные по $\cos(\Theta)$ в точках $\Theta = 0$ и $\Theta = \pi$ равны нулю; проделана перестановка значений $P_{ij}(N_i^C, N_i^H) \rightarrow P_{ij}(N_i^H, N_i^C)$; параметр порядка связи приведен к виду

$$B_{ij}^* = \frac{1}{2} [b_{ij}^{\sigma-\pi} + b_{ji}^{\sigma-\pi} + \Pi_{ij}^{RC} + b_{ij}^{DH}], \quad (6)$$

где все обозначения аналогичны обозначениям в уравнениях (2)–(5).

Энергии атомизации, полученные с использованием новой и старой параметризации, а

также энергии атомизации, представленные в [5], приведены в таблице.

Сопоставление данных в таблице показывает, что вышеуказанные поправки существенно приближают значения энергий атомизации к приведенным в работе [5] для всех смоделированных углеводородных молекул и, следовательно, носят общий характер.

Литература

1. Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // Phys. Rev. B. – 1988. – V. 37. – P. 6991–7000.
2. Brenner D. W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 42. – P. 9458–9471.
3. Marks N. A. Generalizing the environment-dependent interaction potential for carbon // Phys. Rev. B. – 2000. – V. 63. – P. 035401–035407.
4. Красовская Л. И., Кушель Д. И. Теоретическое описание взаимодействия углеродсодержащих компонентов в процессах высокотемпературного синтеза углеродных наноматериалов // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганич. в-в. – Мн., 2005. – Вып. XIII. – С. 23–26.
5. Brenner D. W. et al. A second generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons // J. Phys.: Condens. Matter. – 2002. – V. 14. – P. 783–802.