

Варто зазначити, що з допомогою рівняння (4) можна отримати вирази для залежності струму від різниці фаз у дво- та трибар'єрному контакті, які повністю збігаються з тими, що були отримані під час безпосереднього аналізу [3; 5].

Висновки та перспективи подальшого дослідження. У статті представлено загальну схему дослідження багатошарових Джозефсонівських контактів через розширення моделі Охти на випадок довільної кількості надпровідних шарів й отримано аналітичний вираз для залежності надпровідного струму від різниці фаз. Отримані теоретичні результати можуть бути використані для експериментального дослідження ефекту Джозефсона в таких системах, пояснення емпіричних даних, а також для подальшого аналізу тунельних властивостей надпровідних контактів.

Джерела та література

1. Фейнман Р. Фейнмановские лекции по физике / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс: пер. А. Ефремова, Г. Копылова, О. Хрусталева; ред. Я. Смородинского, — М.: МИР, 1965. — Т. 9: Квантовая механика. — Ч. 2 — 256 с.
2. Josephson B. D. Possible New Effects in Superconducting Tunnelling / B. D. Josephson // Phys. — Lett 1. 1962. — P. 251–253.
3. De Luca R. Double- and triple-barrier Josephson junction // Supercond. Sci. Technol. — 2014. — 27.115001.
4. De Luca R. Sawtooth current-phase of a superconducting trilayer system described using Ohta's formalism. F. Romeo, R. de Luca // Phys. Rev. — 2009. — 79.094516.
5. De Luca R. Magnetic field dependence of the maximum Josephson current in a double-barrier junction // Physica C. — 2010. — 470. — P. 487–490.
6. Ohta H. A. Self-consistent model of Josephson junction // IC-SQUID. — 1976. — 76. — P. 35–49.

Свидзинский Анатолий, Сахнюк Василий, Пастух Александр, Шутовский Арсений. **Обобщение модели Охты для исследования многослойных Джозефсоновских контактов.** В работе рассматривается эффект туннелирования в многобарьерном Джозефсоновском контакте. Сделана модификация полуклассической модели Охты для исследования равновесных токовых состояний в многослойных сверхпроводящих структурах. Получен аналитический результат для зависимости тока от разности фаз в таком контакте и приведено общую схему макроскопического анализа в случае произвольного количества сверхпроводящих слоев.

Ключевые слова: модель Охты, Джозефсоновский контакт, эффект туннелирования.

Svidzinskiy Anatoliy, Sakhnyuk Vasyl, Pastukh Oleksandr, Shutovskiy Arsen. **Generalization of Ohta's Model for Description of Multilayer Josephson Junctions.** The effect of tunneling in many layers Josephson junction was analyzed. Modification of Ohta's model for investigation equilibrium current states in many layers superconducting structures was also proposed. The expression for the dependence of current from phase difference in many barrier contacts was received.

Key words: tunneling effect, Ohta's model, Josephson junction.

Стаття надійшла до редколегії
26. 03. 2015 р.

УДК 539.2

**Олена Тарасова
Павло Мерзликін**

Сучасні методи комп'ютерного моделювання наночастинок і наносистем

У статті представлено огляд сучасних обчислювальних методів і оцінено ступінь їх застосованості для дослідження нанорозмірних матеріалів. Описано чотири основні підходи, які використовують для моделювання наносистем. Проаналізовано переваги й недоліки кожної групи розглянутих методів. Оцінено співвідношення точності розрахунків і розмірів системи для різних квантово-механічних методів.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання, наносистеми, квантово-механічні методи.

Постановка наукової проблеми та її значення. Нанорозмірні атомні системи (наносистеми) є фізичними об'єктами, розмір яких хоча б в одному напрямку вимірюється одиницями, десятками або

сотнями нанометрів. Якщо розмір наносистеми обмежений в одному напрямку, то ми маємо наноплівку, якщо у двох – нанодріт, якщо в трьох – наночастинку. Крім того, часто говорять про наноструктурні системи. У цьому разі йдеться про матеріали, пристрої, вироби та інші макроскопічні системи, які складаються зі з'єднаних між собою нанорозмірних об'єктів.

Завдяки високим прогностичним можливостям пояснення властивостей матеріалів методи моделювання взагалі й розрахунки електронної структури зокрема все ширше застосовуються в різних галузях фізики та хімії. Цьому процесу також сприяє ріст обчислювальних можливостей сучасних комп'ютерів. Ураховуючи знання про атоми, з яких складається заданий матеріал, розрахунковий підхід дає змогу знайти відповіді на запитання: яка атомна структура матеріалу та які його електронні властивості. Крім того, дуже важливе ще одне запитання: як слід модифікувати міжатомні зв'язки або хімічний склад матеріалу для того, щоб отримати нові матеріали зі заздалегідь заданими властивостями.

Мета й завдання статті – схарактеризувати сучасні обчислювальні методи; оцінити ступені застосованості розглянутих методів для дослідження нанорозмірних матеріалів.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Сьогодні розроблено чимало методів, які дають змогу відповісти на поставлені вище питання. Важливо зазначити, що для моделювання наносистем можна використовувати методи, які застосовують для моделювання твердих тіл і молекул. Однак слід мати на увазі, що, з погляду атомної геометрії, наносистеми відрізняються від макроскопічних (об'ємних) фізичних систем не тільки більшим впливом поверхневих і граничних ефектів. Наносистеми (особливо наночастинки) – це не просто нанорозмірні «шматочки» масивної речовини, а особливий стан речовини, зі своїми унікальними й часто несподіваними властивостями. Зокрема, не можна брати як модельну наночастинку просто фрагмент якогось кристалу, зберігаючи його симетрію й форму. Форма та симетрія наночастинки може бути зовсім не схожа на споріднений кристал. Прикладом тому слугує така речовина, як вуглець. Здавна відомо, що твердий вуглець може існувати в трьох фазах: алмаз графіт, сажа, остання складається з аморфного вуглецю (рис. 1).

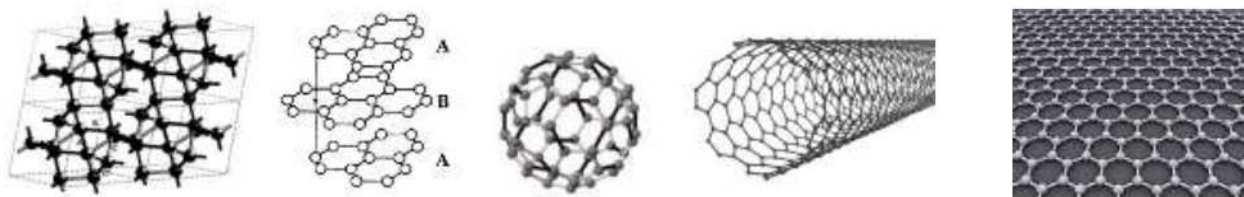


Рис. 1. Зліва направо: алмаз, графіт, фулерен, нанотрубка, графен

Алмаз улаштований так, що кожний атом вуглецю пов'язаний із чотирма сусідніми атомами дуже сильними ковалентними зв'язками. Він є найтвердішим матеріалом. Графіт складається зі слабо пов'язаних між собою моноатомних шарів, атоми яких пов'язані всередині шару навіть сильніше, ніж атоми в алмазі. У 90-х рр. минулого століття встановлено, що вуглець може утворювати сферичні й циліндричні наночастинки: фулерени та нанотрубки, сформовані з моноатомних шарів. Десятиліття тому (2004) вдалося відокремити такі моноатомні шари від графіту – цей наностан вуглецю назвали «графен».

Аналогічні приклади можна навести й для інших матеріалів, наприклад для кремнію. Отже, з'ясування рівноважної форми й атомної структури наночастинок і наносистем – точка відліку для будь-якого моделювання в цій галузі науки.

З погляду електрофізичних властивостей, наносистеми відрізняються від об'ємних матеріалів великою роллю квантових ефектів, що проявляється завдяки сильному обмеженню, яке накладається на хвильові функції. При цьому електронна структура наночастинок схожа на електронну структуру молекул і представляє собою набір дискретних станів. Водночас наноплівки й нанодроти володіють і дискретними, і безперервними наборами станів. Найчастіше електронна структура наночастинок суттєво відрізняється від електронної структури об'ємних тіл, особливо в області рівня Фермі. Матеріали з металевою провідністю можуть перетворитися на діелектрики й напівпровідники, а діелектрики – на метали. Не менш несподіваними можуть виявитися магнітні властивості: багато магнітоінертних речовин на нанорівні здобувають здатність намагнічуватися.

Як уже сказано вище, першим важливим кроком у моделюванні наночастинок і наносистем є з'ясування їх рівноважної атомної структури й форми. Це не самоціль, але потрібний етап. На цьому етапі з'ясовують, як змінюється форма й структура частинок за рівнем їх укрупнення, а знання цієї залежності дає змогу потім моделювати ансамблі наночастинок і наносистеми. Загальним підходом тут є обчислення повної енергії системи й пошук її мінімуму. Здебільшого атоми можна розглядати як класичні частинки, які взаємодіють між собою за законами класичної механіки, і їх взаємний рух може бути змодельований рівняннями Ньютона.

Такий підхід у вітчизняній науковій літературі часто називають молекулярною динамікою, або молекулярним моделюванням [2; 6]. Однак у цьому разі більш доречний термін «класична динаміка», або «ньютонівська динаміка». У світовій науковій літературі «молекулярну» динаміку давно розуміють як рух атомів під дією не тільки детермінованих сил, а й температури, що проявляється в наданні частинкам хаотичних, випадкових імпульсів, на зразок того, як це відбувається з молекулами в газі. Температура дає змогу системі, яка моделюється, перескакувати з одного локального енергетичного мінімуму на інший і в такий спосіб знаходити абсолютний мінімум. При цьому справжня (температурна) молекулярна динаміка може своєю чергою бути класичною або квантовою, залежно від того, як знаходяться сили F , що діють на атоми, які обчислюють через частинні похідні повної енергії E за координатами цих атомів, оскільки повна енергія може бути обчислена або квантово-механічним способом, або класичним.

Знаючи будову й форму наночастинок, можна визначити енергію зв'язку атомів у них і поверхневу енергію. Для виконання цієї роботи потрібно лише вміння обчислювати повну енергію системи. Практика показує, що найбільш надійні результати дає при цьому квантовомеханічний підхід.

Важливими властивостями наночастинок і наносистем є їх механічні властивості: модулі пружності, твердість, міцність, зносостійкість, а також здатність до агломерації та взаємної адгезії. Для з'ясування цих властивостей ми повинні вивчити реакцію наших об'єктів на різні деформації, напруги й взаємодії, що також можливо в межах класичної фізики, але квантовомеханічний підхід дає більшу вірогідність і точність.

Проте інтерес до нанооб'єктів не обмежується їх особливими механічними властивостями. Не менш привабливі їх унікальні електричні, оптичні, магнітні й хімічні якості, розуміння й використання яких неможливе без застосування в тому або іншому наближенні квантовомеханічних підходів.

Сьогодні в комп'ютерній моделюванні атомних систем і процесів використовують переважно чотири групи методів: метод класичних (емпіричних) потенціалів, напівемпіричний підхід, неемпіричний підхід (моделювання з перших принципів або методи *ab initio*), метод Монте-Карло.

Що ж до методу класичних потенціалів [5], то в цьому підході вважають, що взаємодія атомів може бути описана заданням якогось потенціалу (в найпростіших випадках – парного), що є функцією міжатомної відстані та кутів міжатомних зв'язків. При цьому електронну структуру системи до уваги не беруть, і про електронні властивості нічого сказати не можна, можна вивчати лише геометричні та механічні властивості, включаючи акустичні коливання. Потенціали взаємодії задаються у вигляді простих аналітичних формул із використанням чисельних параметрів, значення яких беруть або з експерименту, або із квантово-механічних обчислень.

Існує загальний недолік для всіх таких підходів – урахування взаємодії тільки з найближчими сусідами. Спроби розширити радіус взаємодії сильно ускладнюють добір параметрів і погіршують універсальність потенціалу. Сильний вплив на результати обчислень виявляють граничні умови. Класичні потенціали звичайно використовують із періодичними границями (тобто для нескінченних кристалів). Вільні поверхні проблематичні, тому що границі системи розглядають як заморожені (тобто зсуви граничних атомів не допускають). Отже, для вивчення наночастинок і наносистем такий підхід мало підходить, особливо тоді, коли потрібно розглядати взаємодію атомів різних типів.

Аналізуючи перераховані недоліки, можна зробити висновок, що класичний підхід забезпечує дослідження атомних взаємодій, але не достатньою мірою. Отже, потрібне використання квантової механіки.

Як відомо, метод Хартрі-Фока – один із кращих методів для розрахунку атомів і молекул. Однак під час використання методу Хартрі-Фока для великих систем виникають труднощі через значну кількість перехресних обмінних інтегралів. Крім того, цей метод, ураховуючи обмінну взаємодію, не враховує кореляційні ефекти, що робить його використання для обчислень електронної структури

некоректним, причому для поверхонь (отже, і для наночастинок) ці наближення підходять у ще меншому степені, ніж для об'ємних кристалів.

Спроби позбутися обчислення великої кількості перехресних інтегралів у методі Хартрі-Фока привели до створення так званих напівемпіричних методів, у яких обчислюють лише частину інтегралів, а значення інших добирають, використовуючи якісь емпіричні дані.

Напівемпіричні методи [10] традиційно використовували для розв'язання завдань квантової хімії, тому реалізовані, зазвичай, у так званому кластерному варіанті, що зручно для моделювання наночастинок, але погано підходить для дослідження протяжних наносистем.

Коли говорять про моделювання атомних систем методом Монте-Карло, то завжди мають на увазі статистичний підхід, у якому фігурують стрибки атомів, частоту яких визначають температурою й різницею енергії початкового стану та кінцевого. Зазвичай, енергію атома в конкретній позиції визначають числом і типом його найближчих сусідів. Найбільш поліпшені версії такого підходу використовують для обчислення енергії класичні потенціали й отримують більш-менш надійні результати [3; 4].

Існує також інший підхід – квантовий метод Монте-Карло [9], який полягає в тому, що методом Монте-Карло (з використанням статистичного інтегрування) розв'язують квантово-механічні рівняння, знаходять хвильові функції й електронні енергії. При цьому отримують результати, найчастіше точніші, ніж за допомогою стандартних методів. Можливо, саме він дасть змогу коли-небудь моделювати поведінку систем, які складаються з мільйонів і мільярдів атомів, тим більше, що його алгоритм добре розпаралелюється та придатний для обчислень на багато процесорних суперкомп'ютерах.

Основна відмінність квантово-механічних методів від класичних (методів з емпіричним потенціалом) полягає в тому, що в останніх припускають, що потенціальна енергія описується аналітичною функцією атомних координат, яка зазвичай будується відповідно до експериментальних даних, а як в квантово-механічних методах енергію обчислюють шляхом розв'язання рівняння Шредінгера для електронів у полі атомних остовів (у більшості таких методів), хоча точний багаточастинковий гамільтоніан зазвичай замінюють параметризованою матрицею. Параметри матриці можуть бути обрані емпірично, щоб відповідати досліджуваній системі. Тим не менш, незважаючи на зроблені припущення, методи сильних зв'язків (*tight-binding*), а також методи *ab initio* враховують квантово-механічну природу зв'язків у матеріалах.

У деяких випадках застосування класичних методів недоречне. Поведінку ядер і електронів описують квантовою теорією. Проте квантово-механічні рівняння не можуть бути точно розв'язані для великих систем через велику кількість ступенів вільності та взаємодій. Тому для розв'язання цих рівнянь використовують різні наближення. У цьому разі вибір адекватної моделі здійснюють, виходячи з конкретної задачі. Наприклад, хіміків цікавлять структура і властивості невеликих молекул (розраховані з високою точністю), а фізики часто мають справу з періодичними системами. Обчислювальні методи повинні давати добрі результати в обох випадках, крім того, мати можливість описувати системи, що містять дефекти, аморфні структури й невеликі атомні кластери. Очевидно, що через обмеженість обчислювальних потужностей високоточні обчислення, які застосовують до невеликих молекул, не можуть бути використані для систем, що складаються з великої кількості атомів. Тому завжди слід шукати компроміс між точністю обчислення й можливими розмірами системи. Діаграма на рис. 2 показує співвідношення між точністю обчислень і розмірами системи. Максимальна кількість атомів на діаграмі – це груба оцінка того, наскільки велика система може бути обчислена за розумні терміни (до кількох днів) на сучасних комп'ютерах.

Хоча межа між цими методами досить нечітка, усе ж можна умовно поділити квантово-механічні методи на такі групи:

- квантовий метод Монте-Карло (QMC) [8]. Збільшення часу обчислення зі збільшенням кількості атомів N приблизно експоненціальне (залежить не тільки від N , а й від інших параметрів);
- методи Хартрі-Фока (HF) [5]. Час обчислення пропорційний N^4 , або більший;
- методи функціоналу електронної густини (DF) [7]. Час обчислення пропорційний N^3 (або пропорційний N у деяких окремих задачах);
- метод сильного зв'язку (TB). Час обчислення пропорційний N^3 (або пропорційний N у деяких окремих задачах).

Насправді час обчислення залежить не від кількості атомів N , а від кількості базових функцій. Усі ці методи, за винятком методів сильного зв'язку, є методами з перших принципів.

Квантові методи Монте-Карло застосовують переважно для потреб квантової хімії, оскільки вони поки що здатні обчислити лише невеликі молекули. Ці методи працюють із явно корельованою хвильовою функцією (багаточастинкова хвильова функція) і використовують інтегрування Монте-Карло. Вони потребують дуже багато часу, але, мабуть, найбільш точні методи обчислення, відомі сьогодні.

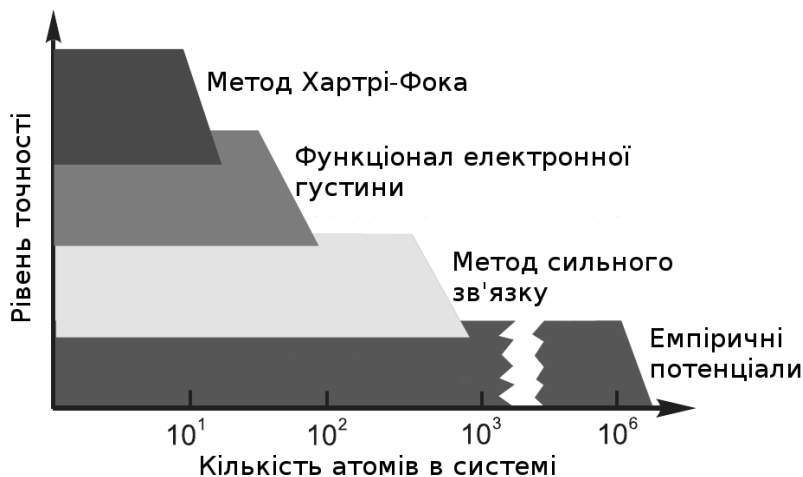


Рис. 2. Співвідношення точності обчислень і розмірів системи для різних квантово-механічних методів

Наближення середнього поля лежить в основі методів Хартрі-Фока. Це означає, що кореляційну взаємодію не визначають точно. Як наслідок, енергії, обчислені цими методами, завжди перевищують точні значення енергії. Інше наближення, що використовують у методах Хартрі-Фока, полягає в тому, що хвильова функція має бути подана в деякій функціональній формі, точно відомій лише для кількох одноелектронних систем. Замість них використовують наближені функції, які зазвичай є лінійними комбінаціями орбіталей Слейтера або Гауса.

Альтернативним першопринципним методом є теорія функціоналу електронної густини, у якому повну енергію визначають з електронної густини. Система взаємодіючих електронів відображується на ефективну невзаємодіючу систему.

Методи сильного зв'язку, які належать скоріше, до напівемпіричних обчислень, використовують ідеологію, схожу на методи Хартрі-Фока, але деякі додатки гамільтоніану враховують наближено або взагалі відкидають.

Слід зазначити, що з усіх названих першопринципних методів, методи, засновані на теорії функціоналу електронної густини, – найбільш поширені обчислювальні методи у фізиці твердого тіла завдяки своїй високій обчислювальній ефективності (з-поміж інших методів із перших принципів) і достатньо великій точності. Цей підхід можна використовувати для широкого класу речовин: металів, сполук перехідних металів, органічних і неорганічних молекул; може бути реалізований і в базисі локалізованих функцій (наприклад гаусіани), і в базисі плоских хвиль. Ця теорія може бути узагальнена для випадку збуджених станів, залежних від часу потенціалів (залежна від часу теорія функціоналу густини); може бути узагальнена для випадку систем із відкритими оболонками й магнітних твердих тіл (спін-поляризована теорія функціоналу густини).

Висновки. Особлива роль моделювання в нанотехнології зумовлена насамперед тим, що дослідження традиційними методами дуже часто виявляються занадто вартісними й нерентабельними.

Сьогодні відсутні абсолютно універсальні методи обчислень, що відповідали б вимогам точності, швидкодії та достовірності для широкого кола досліджуваних нанорозмірних об'єктів. Вибір адекватних обчислювальних методів зумовлений головно особливостями досліджуваної системи й тими її аспектами, які становлять предмет дослідження.

Класичний підхід у моделюванні не завжди й не достатньо повно забезпечує дослідження атомних взаємодій у нанорозмірному масштабі, тому виникає потреба у використанні квантово-механічних методів.

Напівемпіричні методи найбільш зручні для моделювання наночастинок, але не придатні для створення адекватних моделей наносистем.

Методи, засновані на теорії функціоналу електронної густини – найбільш поширені обчислювальні методи у фізиці твердого тіла завдяки своїй високій обчислювальній ефективності (з-поміж інших методів із перших принципів) і достатньо великій точності.

Один із найбільш перспективних методів моделювання – квантовий метод Монте-Карло, алгоритм якого дасть змогу в майбутньому моделювати поведінку систем, що складаються з мільйонів і мільярдів атомів.

Джерела та література

1. Ашкрофт Н. Физика твердого тела : в 2-х т. Т. 1 / Н. Ашкрофт, Н. Мермин. – М. : Мир, 1979. – 458 с.
2. Методы молекулярной динамики для моделирования физических и биологических процессов / Х. Т. Холмуродов, М. В. Алтайский, И. В. Пузынин [и др.] // Физика элементарных частиц и атомного ядра. – 2003. – Т. 34, № 2. – С. 474–515.
3. Монте-Карло моделирование процессов роста наноструктур с алгоритмом планирования событий на шкале времени / [Зверев А. В., Зинченко К. Ю., Шварц Н. Л., Яновицкая З. Ш.] // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 3–4. – С. 119–127.
4. Салій Я. П. Моделювання процесів росту наноструктур методом Монте-Карло / Я. П. Салій, М. В. Котик // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – Т. 15, № 1. – С. 98–106.
5. Хартри Д. Расчёты атомных структур / Дуглас Хартри ; [пер. с англ.] — М. : Изд-во иностр. лит., 1960. – 272 с.
6. Шайтан К. В. Молекулярное моделирование в фундаментальных и прикладных исследованиях (биотехнологии и нанобиотехнологии) / К. В. Шайтан, О. В. Левцова, М. П. Кирпичников // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. – 2009. – Т. 1, № 2. – С. 113–143.
7. Kohn W. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects / W. Kohn, L. J. Sham // Physical Review – 1965. – Vol. 140. – P. A1133–A1138.
8. Car R. Unified Approach for molecular Dynamics and Density-Functional Theory / R. Car, M. Parrinello // Physical Review Letters. – 1985. – Vol. 55. – № 22. – P. 2471–2474.
9. Quantum Monte Carlo simulations of solids / [W. M. C. Foulkes, L. Mitas, R. J. Needs and G. Rajagopal] // Reviews of Modern Physics. – 2001. – Vol. 73, № 1. – P. 33–83.
10. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method / James J. P. Stewart // Journal of Computational Chemistry. – 1989. – Vol. 10, Issue 2. – P. 209–220.

Тарасова Елена, Мерзлякин Павел. Современные методы компьютерного моделирования наночастиц и наносистем. Особая роль моделирования в нанотехнологии обусловлена тем, что исследование традиционными методами очень часто оказываются весьма затратными и нерентабельными. В статье представлен обзор современных вычислительных методов и оценена эффективность их применения для наноразмерных материалов. Описаны четыре основных подхода, которые используются для моделирования наносистем: метод классических (эмпирических) потенциалов, полуэмпирический подход, неэмпирический подход (моделирование из первых принципов или методы *ab initio*) и метод Монте-Карло. Классический подход в моделировании не в достаточной мере обеспечивает исследование атомных взаимодействий в наноразмерном масштабе. Полуэмпирические методы наиболее удобны для моделирования наночастиц, но не пригодны для создания адекватных моделей наносистем. Методы, основанные на теории функционала электронной плотности, являются наиболее распространенными расчетными методами в физике твердого тела благодаря своей высокой расчетной эффективности (среди других методов из первых принципов) и достаточно большой точности. Квантовый метод Монте-Карло – один из наиболее перспективных методов моделирования, который позволяет моделировать поведение систем, состоящих из миллионов и миллиардов атомов.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, наносистемы, квантово-механические методы.

Tarasova Olena, Merzlykin Modern Methods of Computer Simulation of Nanoparticles and Nanosystems.

The special role of simulation in nanotechnology is caused by the fact that the traditional research methods are usually very costly and unprofitable. The paper overviews modern computing methods and their suitability for nanoscale materials. The four basic approaches used for nanosystems simulation are described: method of classical (empirical) potential, semi-empirical potential approach, non-empirical approach (modelling from the first principles or *ab initio* methods) and Monte Carlo method. The classic approach is not enough to provide the study of nuclear interactions in nanometer scale. The semi-empirical methods are best suited for nanoparticles simulation, but not suitable for the creation of adequate nanosystems models. Methods based on density functional theory are the most common calculation methods in solid state physics due to their high computational efficiency (among other first principles methods) and large enough accuracy. Quantum Monte Carlo method is one of the most promising methods for modelling, which allows to simulate the behaviour of systems consisting of millions or billions of atoms.

Key words: computer simulation, nanosystems, quantum-mechanical methods.

Стаття надійшла до редколегії
15. 04. 2015 р.