

УДК 669.017:539.43

О. І. Дерев'янку, к. т. н., доц.;

О. Є. Квятковський, студ.

## МОДЕЛЮВАННЯ ДИНАМІКИ ФОРМУВАННЯ НАНОПЛІВОК

*Здійснено моделювання процесу осадження наноматеріалів за CVD-технологією методами нелінійної молекулярної динаміки, отримано залежність АЧХ Фур'є перетворення від початкового значення швидкості руху атомів (температури) та показника дифузії газової фази.*

### Вступ

Інтерес до фрактальних нанорозмірних плівок пов'язаний з їх фізичними властивостями, які суттєво відрізняються для твердих тіл з кристалевою або аморфною структурою. Для їх отримання традиційно використовується метод CVD (хімічне парофазне осадження речовин) в якому вихідна речовина випарюється в окремій камері, переноситься через газове середовище та осаджується на підложку [1].

### Постановка задачі

Однією з задач дослідження динаміки утворення нанорозмірних плівок за умов нерівноважного осадження наноматеріалів за CVD-технологією з газової фази методом активування випромінювання електронних гармат є моделювання процесу дисоціації молекули та формування кластерних структур [2].

Традиційно моделювання взаємодії атомів в межах однієї молекули здійснюється методами молекулярної динаміки. Однак, вона має в своїй основі недолік, через який не може долучити дисоціацію (руйнування) хімічних зв'язків при високому збудженні.

### Розв'язання задачі

Розглянемо міжатомну взаємодію у молекулі як потенціал Морзе

$$\Pi(\Delta r) = D(1 - \exp(-a\Delta r))^2, \quad (1)$$

де  $D$  та  $a$  — константи,  $\Delta r = r - r_0$  — зсув атома відносно положення рівноваги. У цьому випадку рівняння руху у формі Лагранжа має вигляд нелінійної коливальної системи, в якій можливе виникнення хаотичних режимів

$$m\ddot{r} = 2aD(\exp(-2a\Delta r) - \exp(-a\Delta r)). \quad (2)$$

Таким чином, коливання атомів у молекулі з міжатомною взаємодією у вигляді потенціалу Морзе є системою другого порядку ангармонічності.

Енергетичний простір між двома найближчими сусідніми рівнями енергії  $E_n$  зменшується у разі підвищення значення  $n$ . Коли цей простір дорівнює нулю міжатомні зв'язки руйнуються та молекула дисоціює. Така ситуація пов'язана з виникненням у молекулі системи атомів, які здійснюють хаотичні коливання.

Нехай  $n_0$  є квантове число у випадку дисоціації. Тоді, якщо  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ , квантовими числами є

$$E_{n_0+1} - E_{n_0} = 0. \quad (3)$$

Унаслідок чого енергія дисоціації дорівнює

$$E_0 \sim D. \quad (4)$$

Суттєвий вплив на властивості нанорозмірних плівок має тонка структура формувальних їх кластерних утворень.

За об'єкт дослідження виберемо триатомну молекулу диоксиду азоту (двоокис азоту) NO<sub>2</sub> [3], для якої система рівнянь руху має вигляд

$$\begin{cases} m_O \ddot{\overline{R_{O_1N}}} = \frac{-\Pi'(R_{O_1N}) * \overline{R_{O_1N}}}{R_{O_1N}} + \frac{-\Pi'(R_{O_1O_2}) * \overline{R_{O_1O_2}}}{R_{O_1O_2}}; \\ m_N \ddot{\overline{R_N}} = \frac{-\Pi'(R_{NO_1}) * \overline{R_{NO_1}}}{R_{NO_1}} + \frac{-\Pi'(R_{NO_2}) * \overline{R_{NO_2}}}{R_{NO_2}}; \\ m_O \ddot{\overline{R_{O_2}}} = \frac{-\Pi'(R_{O_2N}) * \overline{R_{O_2N}}}{R_{O_2N}} + \frac{-\Pi'(R_{O_2O_1}) * \overline{R_{O_2O_1}}}{R_{O_2O_1}}, \end{cases} \quad (5)$$

де штрихом позначена похідна потенціалу Морзе взаємодії по відстані між атомами, наприклад  $\overline{R_{O_1N}}$ . Крім того для різних атомів використовуються різні значення параметрів  $D$  та  $a$ .

З урахуванням похідної потенціалу Морзе:

$$\Pi'(r) = -2D\alpha \left( e^{-\alpha(r-r_0)} - e^{-2\alpha(r-r_0)} \right) \quad (6)$$

кінцева система рівнянь руху атомів у молекулі NO<sub>2</sub>, на основі якої проведено моделювання поведінки триатомної молекули NO<sub>2</sub>, має вигляд

$$\begin{cases} m_O \ddot{\overline{R_{O_1}}} = 2D_{NO}\alpha_{NO} \left( e^{-\alpha_{NO}(r_{O_1-r_{NO}})} - e^{-2\alpha_{NO}(r_{O_1-r_{NO}})} \right) \overline{R_{O_1N}} R_{O_1N}^{-1} + \\ \quad + 2D_{OO}\alpha_{OO} \left( e^{-\alpha_{OO}(r_{O_1-r_{OO}})} - e^{-2\alpha_{OO}(r_{O_1-r_{OO}})} \right) \overline{R_{O_1O_2}} R_{O_1O_2}^{-1}; \\ m_N \ddot{\overline{R_N}} = 2D_{NO}\alpha_{NO} \left( e^{-\alpha_{NO}(r_N-r_{NO})} - e^{-2\alpha_{NO}(r_N-r_{NO})} \right) \overline{R_{NO_1}} R_{NO_1}^{-1} + \\ \quad + 2D_{NO}\alpha_{NO} \left( e^{-\alpha_{NO}(r_N-r_{NO})} - e^{-2\alpha_{NO}(r_N-r_{NO})} \right) \overline{R_{NO_2}} R_{NO_2}^{-1}; \\ m_O \ddot{\overline{R_{O_2}}} = 2D_{NO}\alpha_{NO} \left( e^{-\alpha_{NO}(r_{O_2-r_{NO}})} - e^{-2\alpha_{NO}(r_{O_2-r_{NO}})} \right) \overline{R_{O_2N}} R_{O_2N}^{-1} + \\ \quad + 2D_{OO}\alpha_{OO} \left( e^{-\alpha_{OO}(r_{O_2-r_{OO}})} - e^{-2\alpha_{OO}(r_{O_2-r_{OO}})} \right) \overline{R_{O_2O_1}} R_{O_2O_1}^{-1}. \end{cases} \quad (7)$$

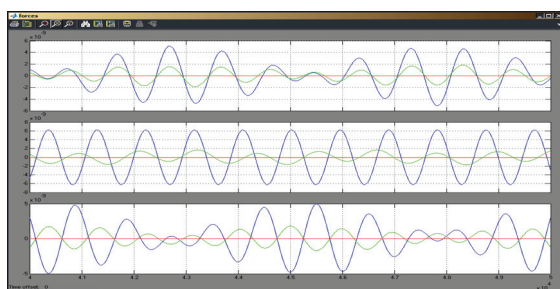


Рис. 1. Блок «Forces»

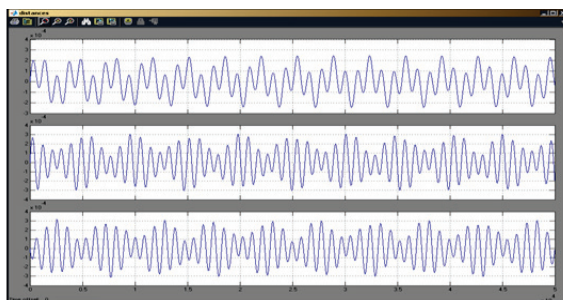


Рис. 2. Блок «Distances»

Динамічна модель молекули NO<sub>2</sub> (7) побудована в пакеті візуального програмування Simulink системи Matlab7.0. Для зручного використання схеми застосована керувальна програма, оформлена у вигляді М-файла.

Результати моделювання подані трьома блоками даних.

Перший блок — «Forces» — відображає графіки зміни прискорення руху по кожній з трьох осей координат для трьох атомів молекули NO<sub>2</sub> від модельного часу.

Другий блок — «Distances» — відображає графіки зміни положення трьох атомів молекули NO<sub>2</sub> відносно початкового.

Третій блок — «Angles» — відображає зміни градусної міри кутів (у градусах) трикутника, утвореного атомами O<sub>1</sub>, N, O<sub>2</sub> для кожного шагу модельного часу.

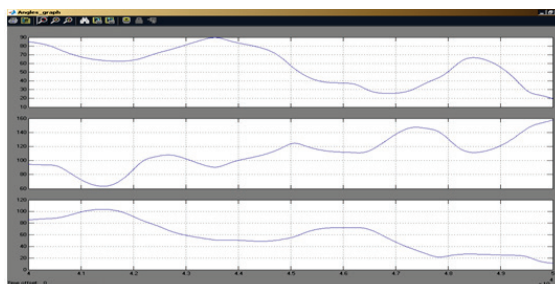


Рис. 3. Блок «Angles»

Як вже було зазначено, дисоціація міжатомних зв'язків у молекулі є наслідком хаотичних коливань цих атомів. Тому важливим є питання ідентифікації параметрів хаотичних коливань за результатами спостережень. До найбільш розповсюджених ознак хаотичних коливань відносять [4]:

1. Чутливість до змін початкових умов;
2. Аналіз показників Ляпунова;
3. Неперервний спектр Фур'є на обмеженому інтервалі частот;

4. Фрактальні властивості руху у фазовому просторі, що вказують на присутність дивного атратора.

Враховуючи специфіку комп'ютерних експериментів, в роботі використано аналіз АЧХ спектру Фур'є для реєстрації факту виникнення хаотичних коливань. Підвищення початкової швидкості у моделюванні коливань атомів у молекулі приводить до виникнення нових складових АЧХ спектру Фур'є, що щільно заповнюють кінцевий інтервал частот (рис. 4).

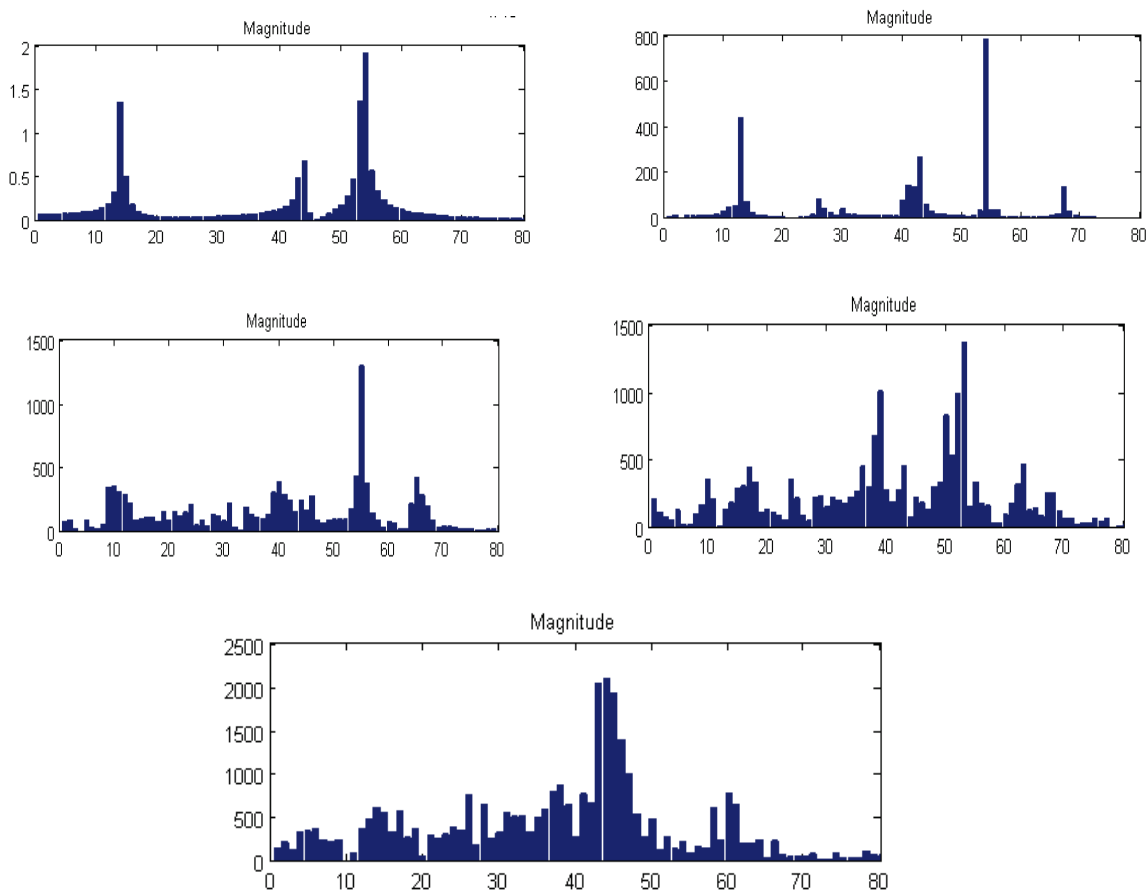


Рис. 4. АЧХ коливання атомів в залежності від початкової швидкості

Проведені числові експерименти зі зміною початкових значень швидкості атомів у молекулі  $\text{NO}_2$  (температури) засвідчили, що можливі дві принципово різні ситуації.

1. Дисоціації немає. Атоми молекули коливаються біля положення рівноваги. Даний сценарій є наслідком недостатньої початкової швидкості (температури) коливань атомів молекули.
2. Має місце дисоціація. Виникає селективний розрив міжатомних зв'язків, найбільш вірогідним з яких є дисоціація зв'язків кисень-кисень та одного з азот-кисень, що призводить до утворення оксиду азоту і атому кисню.

## Висновки

Проведене комп'ютерне моделювання процесу осадження наноматеріалів за CVD-технологією методами нелінійної молекулярної динаміки [5] виявило залежність АЧХ Фур'є перетворення від початкового значення швидкості руху атомів (температури) та показника дифузії газової фази [6], отриманих внаслідок дисоціації.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Суздаев И. П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов / И. П. Суздаев. — М. : Наука, 2006. — 592 с.
2. Wu G. Nonlinearity and chaos in molecular vibration. Amsterdam / G. Wu // Elsevier. — 2005. — P. 375.
3. Нелинейная динамика и селективная диссоциация трёхатомной молекулы / И. Б. Волковец, А. А. Ефимов, А. М. Кривцов, П. В. Ткачев. — Санкт-Петербургский государственный политехнический университет. Институт проблем машиноведения РАН: Труды СПбГПУ, 2004. — № 489. — С. 152—161.
4. Кузнецов С. П. Динамический хаос / С. П. Кузнецов — М. : Издательство Физико-математической литературы, 2001. — 296 с.
5. Computer Modeling of Grain's Growth at Sintering Nano-Materials / Derevjanko A. I., Mikhalyov A. I., Gasik M. I., Vlasova T. E., Projdak Yu. S. // 6-th International Symposium of Croatian Metallurgical Society Materials and Metallurgy. — Metallurgy. — Vol. 43. — 2004. — № 3 — P. 214.
6. Деревянко А. И. Модель формирования фрактальной структуры. Интеллектуальные системы принятия решений и проблемы вычислительного интеллекта / А. И. Деревянко, Е. Н. Ватченко, А. Е. Квятковский. — Евпатория, 2007. — С. 27—32.

Рекомендована кафедрою метрології та промислової автоматики

Надійшла до редакції 21.10.08  
Рекомендована до друку 20.11.08

*Дерев'янку Олександр Іванович* — доцент кафедри інформаційних технологій і систем.

Національна металургійна академія України, м. Дніпропетровськ;

*Квятковский Олександр Євгенович* — студент Дніпропетровського національного університету