

УДК 621.77.016:62178.061

DOI:

И.В. Терешко, В.А. Логвин, В.В. Редько-Бодмер, С.А. Шептунов

МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ВОДЕ ПОСЛЕ ОБЛУЧЕНИЯ ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ

На основе метода молекулярной динамики выполнено компьютерное моделирование и исследована зависимость смещения каждого атома (молекулы) цепочки от времени, прошедшего после прекращения внешнего ионного воздействия тлеющего разряда. Установлено, что в молекулярных и атомных цепочках воды наблюдается явление

коллапса цепочек с образованием высокоэнергетического нанокластера и размеры сколлапсированной цепочки зависят от выбора потенциала межатомного взаимодействия при одинаковой энергии внешнего воздействия.

Ключевые слова: моделирование, тлеющий разряд, молекулярное взаимодействие.

I.V. Tereshko, V.A. Logvin, V.V. Redko-Bodmer, S.A. Sheptunov

SIMULATION OF MOLEDCULAR INTERACTIONS IN WATER AFTER IRRADIATION WITH GLOW DISCHARGE

On the basis of the method of molecular dynamics there is carried out a computer simulation and the dependence of each atom displacement (molecule) of a chain upon time passed after cessation of the external ionic effect of a glow discharge is investigated. It is defined that in molecular and atomic chains there is observed a phenomenon of chain collapse with the

formation of high-power nano-cluster and dimensions of a collapsed chain depend upon the choice of the potential of inter-atomic interaction at equal power of an external effect.

Key words: simulation; glow discharge, molecular interaction.

Введение

Нанометровый диапазон (1-100 нм) привлекает внимание специалистов различных областей - физики, химии, медицины, техники - и выделяется в междисциплинарную область науки - нанотехнологию [1]. Это расширяет возможности получения и исследования нанокластеров, наноструктур, наноустройств и способствует развитию микроскопического метода, основанного на использовании атомно-молекулярных свойств материалов и учете их коллективных эффектов при развитии процессов самоорганизации [2]. Целесообразно различать изолированные молекулярные или атомные нанокластеры и наноструктуры, объединяющие нанокластеры со слабым либо сильным межкластерным взаимодействием. Первый тип, как правило, относится к жидким средам (вода, коллоидные растворы, эмульсии) [3]. Второй тип формируется обычно в твердотельных материалах [4]. Известны качественные представления о кластерной структуре воды и применении различных способов ее моделирования [5-7]. Среди них все боль-

шую часть занимают представления о сложной надмолекулярной структуре воды, а также о формировании в ней гигантских (по сравнению с нанометровым диапазоном) гетерофазных структур [8]. Выделены также структуры кластеров воды, соответствующие локальным минимумам энергии [3]. При этом очень важно понять, что атомы Н-О-Н, а также молекулы внутри кластеров связаны между собой нелинейно, что становится одной из движущих причин для самоорганизации среды и, как следствие, ее глубокой модификации (даже при низкоэнергетическом внешнем воздействии), часто необъяснимой в рамках классической физики.

Способность молекул воды образовывать определенные структуры основана на наличии так называемых водородных связей. Эти связи не химической природы. Они легко разрушаются и быстро восстанавливаются, что делает структуру воды исключительно изменчивой. Именно благодаря этим связям в отдельных микрообъемах воды непрерывно возникают

своеобразные ассоциаты воды, ее структурные элементы. Связь в таких ассоциатах называется водородной. Она является очень слабой, легко разрушаемой, в отличие от ковалентных связей (например, в структуре минералов или любых химических соединений).

Свободные, не связанные в ассоциаты молекулы воды присутствуют в воде лишь в очень небольшом количестве. В основном же вода – это совокупность беспорядочных ассоциатов и «водяных кри-

сталлов», где количество связанных в водородные связи молекул может достигать сотен и даже тысяч единиц.

Целью данной работы является компьютерное моделирование процессов самоорганизации в нелинейных атомных и молекулярных цепочках и анализ процессов наноструктурирования атомных и молекулярных цепочек под действием низкоэнергетического ионного облучения тлеющего разряда.

Методика исследования

В качестве объекта исследования приняты атомные цепочки водорода (рис.

1а), молекулярные цепочки воды (рис. 1б) и атомные цепочки воды (рис. 1в, г).

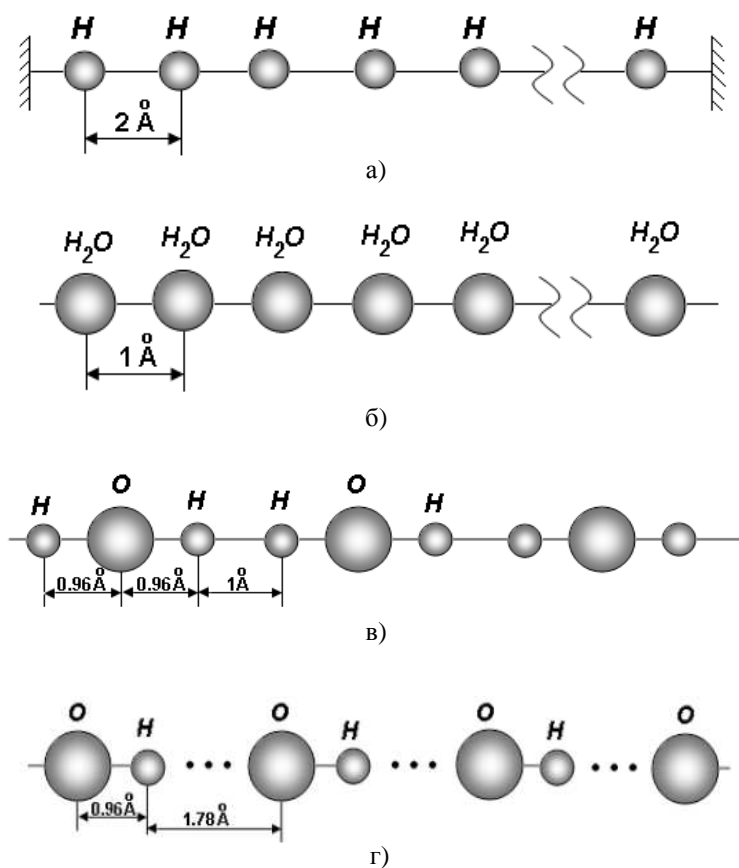


Рис. 1. Схемы цепочек, используемые при моделировании: а - цепочка, состоящая из атомов водорода; б - цепочка, состоящая из молекул воды; в - цепочка, состоящая из атомов водорода и кислорода; г - цепочка, состоящая из атомов водорода и кислорода (молекул воды)

Вычислительный эксперимент был проведен с помощью метода молекулярной динамики. Потенциалы Морзе и Борна-Майера были приняты в качестве потенциала атомного и молекулярного взаимодействия [9].

Потенциал Морзе представлен в виде

$$U(r) = J \left\{ \exp[-2\alpha(r-r_0)] - 2\exp[-\alpha(r-r_0)] \right\},$$

где J и α - параметр энергии диссоциации пары атомов и степень ангармонизма потенциальной энергии соответственно; $\Delta r = (r - r_0)$ - смещение из состояния равновесия.

Потенциал Борна-Майера представлен в виде

$$U(r) = T \cdot e^{-\frac{r}{a}},$$

$$F = -\frac{dU(r)}{dr} = -K\Delta r + A\Delta r^2 - B\Delta r^3 + C\Delta r^4 - D\Delta r^5.$$

Для потенциала Морзе

$$K = 2\alpha^2 J, \quad A = 3\alpha^3 J, \quad B = 2.3\alpha^4 J, \\ C = 1.25\alpha^5 J, \quad D = 1.1\alpha^6 J,$$

где K, A, B, C, D - коэффициенты упругости, квадратичной и кубической нелинейностей, а также нелинейностей четвертого и пятого порядков соответственно.

Для потенциала Борна-Майера

где T - энергетический параметр; a - длина экранирования; r - расстояние между ядрами атомов.

Разложив потенциалы в ряд Тейлора и воспользовавшись известными соотношениями, получили:

$$K = \frac{T}{a^2}, \quad A = \frac{T}{2 \cdot a^2}, \quad B = \frac{T}{6 \cdot a^4}, \\ C = \frac{T}{24 \cdot a^5}, \quad D = \frac{T}{120 \cdot a^6}.$$

Значения коэффициентов нелинейности, рассчитанные для потенциалов Борна-Майера и Морзе, представлены в таблице.

Таблица

Значения коэффициентов нелинейности

Потенциал, Дж	K, Н/м	A, Н/м ²	B, Н/м ³	C, Н/м ⁴	D, Н/м ⁵
Борна-Майера	9,341 · 10 ⁴	1,951 · 10 ¹⁵	2,716 · 10 ²⁵	2,836 · 10 ³⁵	2,370 · 10 ⁴⁵
Морзе	1,140 · 10 ⁴	8,244 · 10 ¹⁴	3,046 · 10 ²⁵	7,980 · 10 ³⁵	3,385 · 10 ⁴⁶

Для цепочки атомных осцилляторов, состоящей из n элементов, можно записать систему уравнений в виде

$$m \frac{d^2 x_1}{dt^2} = -K' x_1 + Ax_1^2 - Bx_1^3 + Cx_1^4 - Dx_1^5 + K(x_2 - x_1) - \\ - A(x_2 - x_1)^2 + B(x_2 - x_1)^3 - C(x_2 - x_1)^4 + D(x_2 - x_1)^5 - \beta' \frac{dx_1}{dt}; \\ m \frac{d^2 x_i}{dt^2} = -K'(x_i - x_{i-1}) + A(x_i - x_{i-1})^2 - B(x_i - x_{i-1})^3 + C(x_i - x_{i-1})^4 - D(x_i - x_{i-1})^5 \\ + K(x_{i+1} - x_i) - A(x_{i+1} - x_i)^2 + B(x_{i+1} - x_i)^3 - C(x_{i+1} - x_i)^4 + D(x_{i+1} - x_i)^5 - \beta \frac{dx_i}{dt}; \\ m \frac{d^2 x_n}{dt^2} = -K(x_n - x_{n-1}) + A(x_n - x_{n-1})^2 - B(x_n - x_{n-1})^3 + C(x_n - x_{n-1})^4 - D(x_n - x_{n-1})^5 - \\ - K' x_n + Ax_n^2 - Bx_n^3 + Cx_n^4 - Dx_n^5 - \beta' \frac{dx_n}{dt}, \tag{1}$$

где X_i, i = 1, ..., n, - смещение i-го осциллятора из положения равновесия; K', K - коэффициенты упругости в приграничной и внутренней областях цепочки соответственно; B', B - коэффициенты затухания в приграничной и внутренней областях.

Система уравнений (1) была решена с помощью метода Рунге-Кутты. Исследована зависимость смещения каждого атома (молекулы) цепочки от времени, прошед-

шего после прекращения внешнего воздействия. Источниками, посылающими импульсы к атомам цепочки, были как прямой ионный удар по первому атому цепочки (одиночное воздействие), так и хаотичные удары по случайно выбранным атомам цепочки (плазменное воздействие). Все типы воздействия низкоэнергетические, так как главная задача при этом - не разорвать атомную цепочку, а создать ус-

ловия в ней для возбуждения нелинейных колебаний в системе и проследить за процессом стабилизации атомов и молекул после прекращения внешнего облучения. Шаг по времени варьируется от 10^{-15}

Результаты исследований и их обсуждение

При моделировании процессов самоорганизации однородной атомной цепочки, состоящей из 50 атомов водорода (рис. 1а), рассматривались два случая воздействия на цепочку: одиночный удар и плазменное воздействие. При этом для цепочки выбирались жесткие граничные условия и использовался потенциал Морзе. В случае одиночного удара первый атом цепочки получал удар со скоростью 500 м/с (полученная энергия - 10^{-3} эВ) вдоль оси X. При моделировании плазменного воздействия ударам подвергались атомы № 1 ($V=538$ м/с), № 10 ($V=1682$ м/с) и № 30 ($V=1237$

до 10^{-12} с. Граничные условия заложены в программу в двух вариантах – жесткие и периодические (цепочка не закреплена на ее концах).

м/с), что соответствует низкоэнергетическому воздействию. Показано, что в цепочке активно развиваются нелинейные колебания атомов, которые приводят к самоорганизации и, как следствие, смещению атомов цепочки и стабилизации их в новых положениях (рис. 2). На рис. 3 представлены смещения всех атомов цепочки после плазменного воздействия в новые стабилизированные состояния, которые можно интерпретировать как образование новых долгоживущих метастабильных групп (нанокластеров) (атомы 1-29 и 30-50).

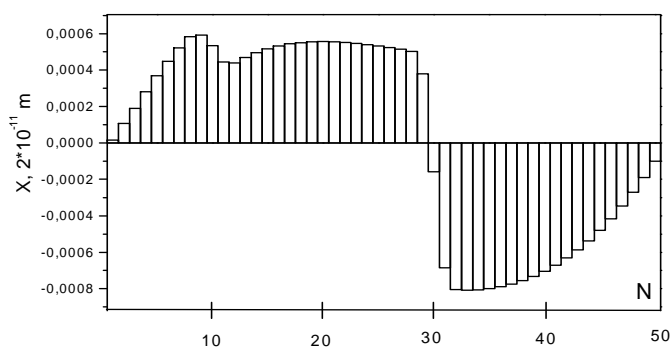


Рис. 2. Смещение 50 атомов возбужденной нелинейной цепочки вдоль оси X (по оси Y отложено смещение атомов, по оси X - номер атома в нелинейной цепочке)

При этом отмечены следующие особенности: время стабилизации на 3-4 порядка превышает время релаксации стандартных атомных колебаний; смещение атомов цепочки в случае плазменной обработки на порядок больше, чем при одиночном ударе, следовательно, плазменное воздействие способствует более активному процессу самоорганизации и перестройке цепочки; возможность нанокластеризации однородной атомной цепочки.

Следующим объектом исследований были молекулярные цепочки, состоящие из молекул воды (рис. 1б). При этом были выбраны периодические граничные условия. Воздействию со скоростью 500 м/с

(энергия, полученная молекулой, - 0,01 эВ) подвергалась первая молекула. Показано, что в такой цепочке также активно развиваются нелинейные колебания атомов, которые приводят к смещению атомов цепочки и стабилизации их в новых положениях. На рис. 3 представлена фазовая диаграмма для первой молекулы из данной молекулярной цепочки. Ее начальное положение соответствует нулевой координате (линия А-А) и нулевой скорости на фазовой плоскости. Видно, что ее аттрактор представляет собой смещенное от первоначального положения состояние (линия В-В). Это состояние достигается путем многочисленных нелинейных колебаний.

Аналогичные результаты могут быть представлены для всех молекул цепочки. Стабилизацию их в новых положениях можно

охарактеризовать как молекулярную память.

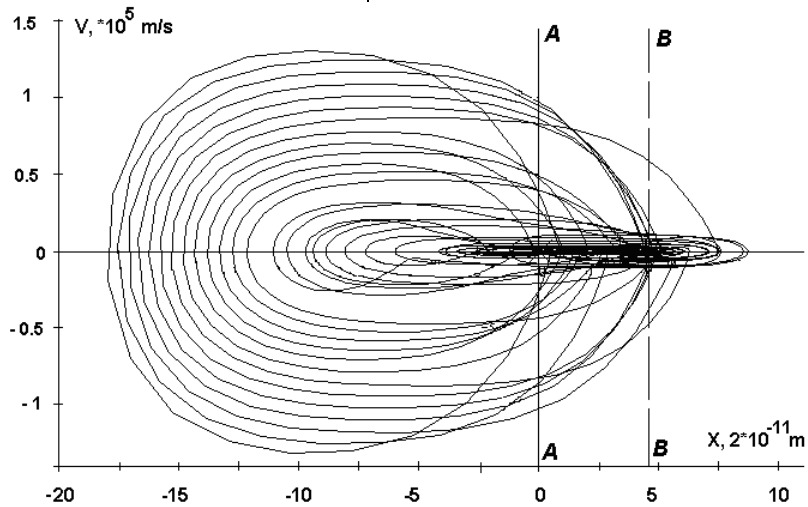


Рис. 3. Фазовая диаграмма для первой молекулы из молекулярной цепочки после прекращения внешнего воздействия:

линия А-А - начальное положение молекулы;

линия В-В - конечное положение молекулы

Далее моделировалось поведение атомной цепочки молекулы воды, представленной на рис. 1в. Количество молекул воды варьировалось от 2 до 8 (6 - 24 атома). Также менялась скорость, получаемая при одиночном ударе первым атомом, от

100 до 1600 м/с (энергия 10^{-5} - 10^{-2} эВ). На рис. 4 представлены смещения атомов цепочки при различных скоростях, получаемых первым атомом в результате одиночного удара.

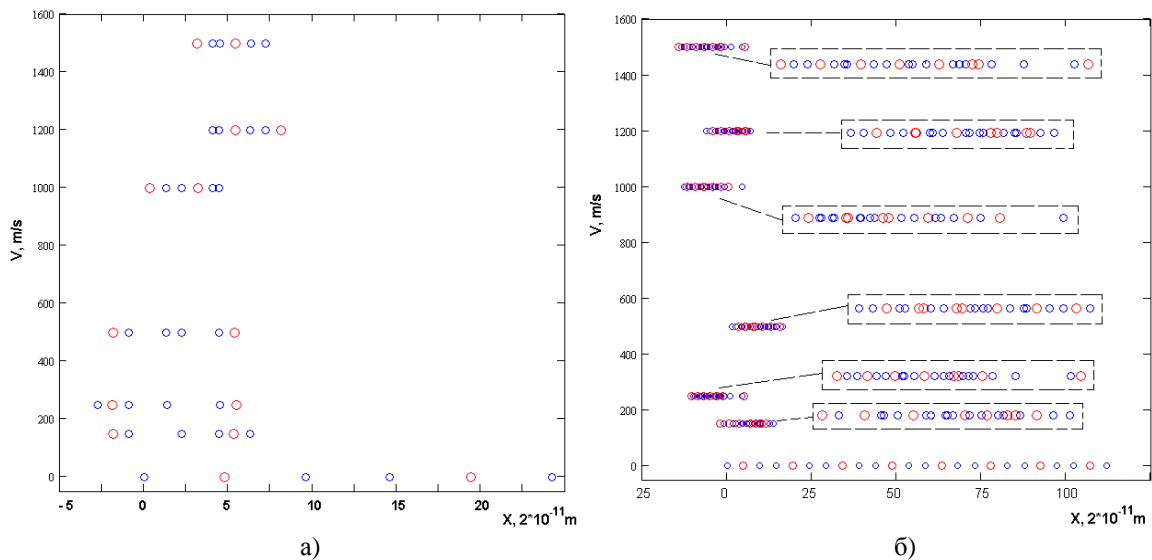


Рис. 4. Смещения атомов молекулы воды при различных скоростях, полученных первым атомом от внешнего воздействия: а - цепочка, состоящая из 2 молекул воды;

б - цепочка, состоящая из 8 молекул воды

(в штриховых областях приведены увеличенные в масштабе атомные цепочки)

Из рисунка видно, что во всех случаях смещение всех атомов цепочки настолько значительно, что ведет к сжатию цепочки, которое также можно назвать коллапсом цепочки, или формированию высокоэнергетических нанокластеров.

Видно, что длина сколлапсированной цепочки зависит от энергии внешнего воздействия и существует структура с минимальной длиной цепочки при определенной энергии воздействия. Для случая цепочки, состоящей из 2 молекул воды, ми-

нимальная длина цепочки наблюдается при скорости внешнего воздействия 1000-1500 м/с (рис. 4а). Для цепочки, состоящей из 4 молекул, минимальная длина сколлапсированной цепочки наблюдается при скорости внешнего воздействия 100 м/с, а для цепочки из 8 молекул воды - при скорости 1200 м/с (рис. 4б). Следует подчеркнуть,

что такая кластеризация также образуется в результате развития нелинейных колебаний в атомной цепочке воды. Это отражено на рис. 5, который показывает зависимость смещения первого атома кислорода (рис. 1в) от времени, прошедшего после прекращения внешнего воздействия.

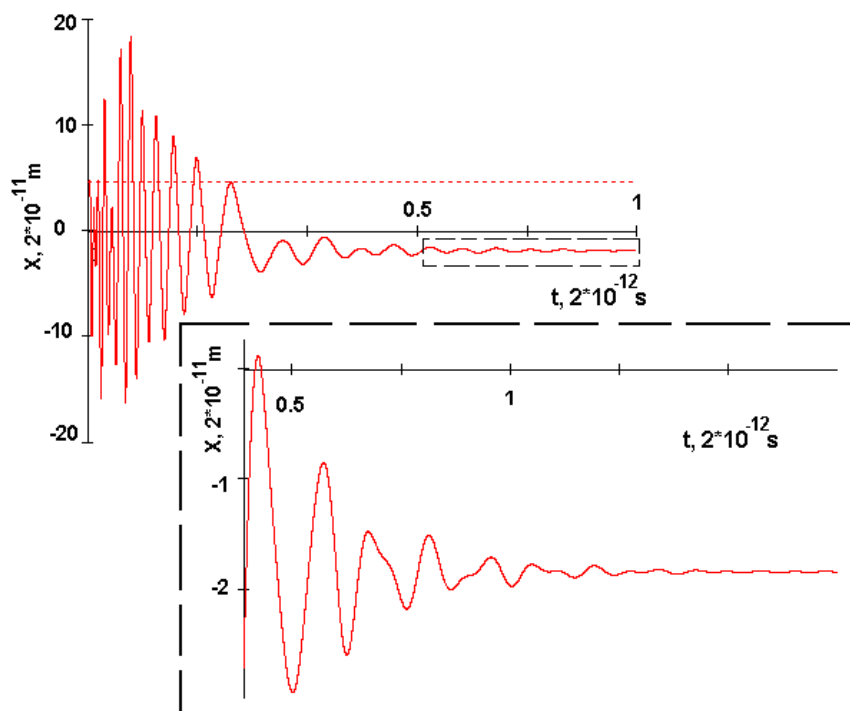


Рис. 5. Зависимость смещения атома кислорода от времени, прошедшего после прекращения внешнего воздействия (штриховой линией показано начальное положение атома кислорода)

Из рисунка видно, что процесс нелинейных колебаний протекает в течение длительного времени. В ограниченной штриховой области рисунка представлены данные в увеличенном масштабе. При этом видно, что образующиеся нанокластеры находятся в долгоживущем колеблющемся состоянии.

Установлено, что такая же сколлапсированная нанокластеризация образуется в результате развития нелинейных колебаний в атомной цепочке воды, которая наиболее приближена к реальной ситуации и учитывает наличие водородных связей (рис. 1г). Компьютерное моделирование проводилось для прямого (вдоль оси X цепочки) и косого (имеющего составляющие вдоль осей X и Y) ионного удара. Использовались потенциалы Морзе и Борна-

Майера. На рис. 6 представлены начальные и конечные стабилизированные состояния атомных цепочек (после прямого низкоэнергетического ионного воздействия на первый атом кислорода) с использованием потенциала Борна-Майера (рис. 6а) и потенциала Морзе (рис. 6б). На рисунках справа представлены увеличенные в масштабе нанокластеры. При этом отмечены следующие особенности:

- во всех случаях, независимо от выбора потенциала межатомного взаимодействия в нелинейных атомных цепочках, после низкоэнергетического внешнего воздействия наблюдается значительное сжатие цепочек (коллапс), т.е. формирование высокоэнергетических нанокластеров;
- длина сколлапсированной цепочки зависит от выбора потенциала межатомно-

го взаимодействия при одинаковой энергии внешнего воздействия; при использовании потенциала Борна-Майера происхо-

дит более жесткий коллапс, чем при использовании потенциала Морзе.

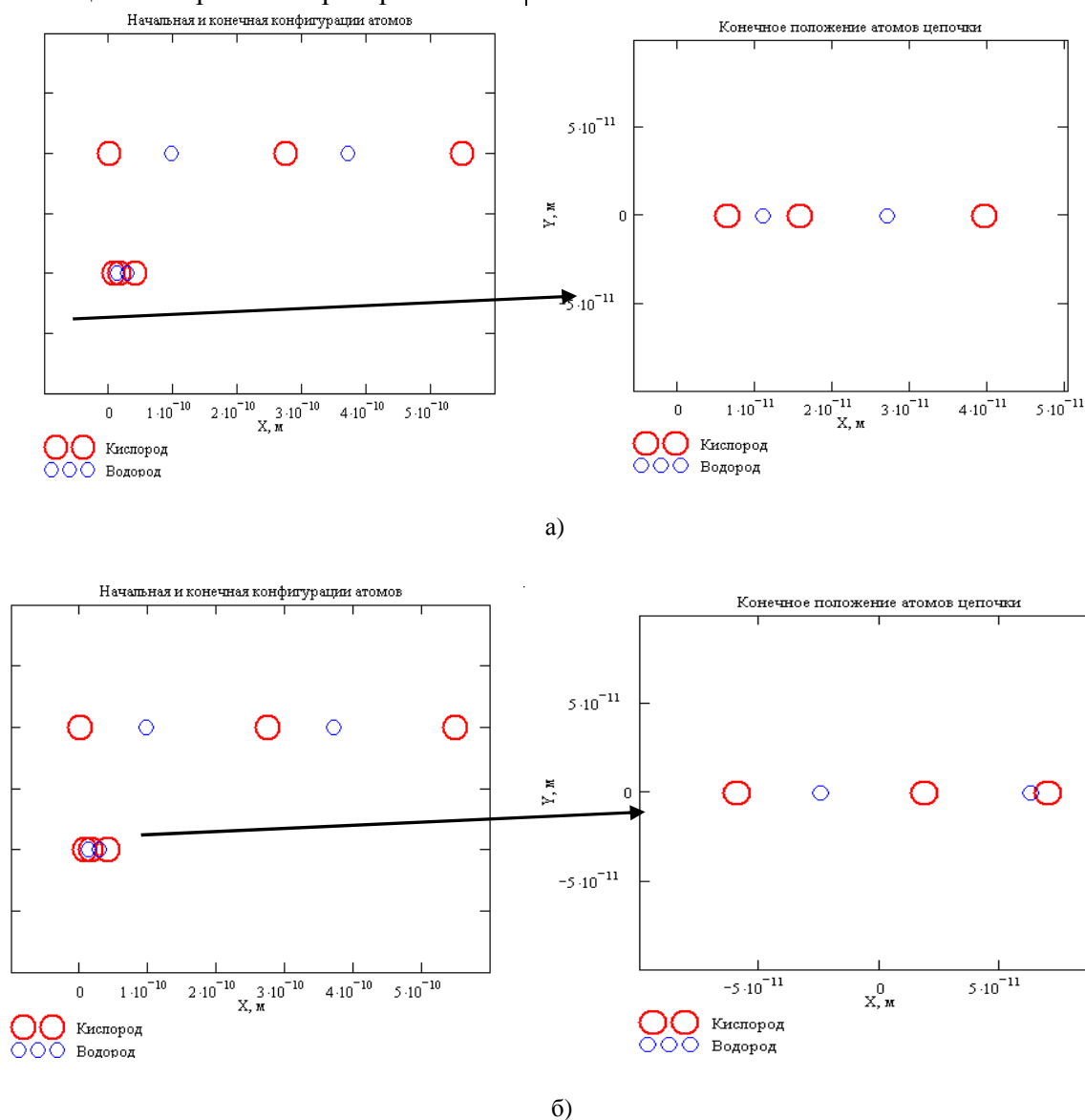


Рис. 6. Начальные и конечные (после прямого низкоэнергетического ионного воздействия на первый атом кислорода) положения атомов молекулы воды: а - потенциал Борна-Майера; б - потенциал Морзе

В случае косо́го единичного ионного удара, имеющего составляющие вдоль осей X и Y (в нашем случае угол скорости внешнего источника с осью исходной цепочки составил 45°), наблюдаем образование двухмерного нанокластера (рис. 7). На рисунках справа представлены увеличенные в масштабе нанокластеры.

Из рис. 7 видно, что линейные размеры образовавшихся кластеров также зависят от выбора потенциала межатомного взаимодействия при одинаковой энергии внешнего воздействия. При использовании потенциала Борна-Майера происходит, опять же, более жесткий коллапс, чем при использовании потенциала Морзе.

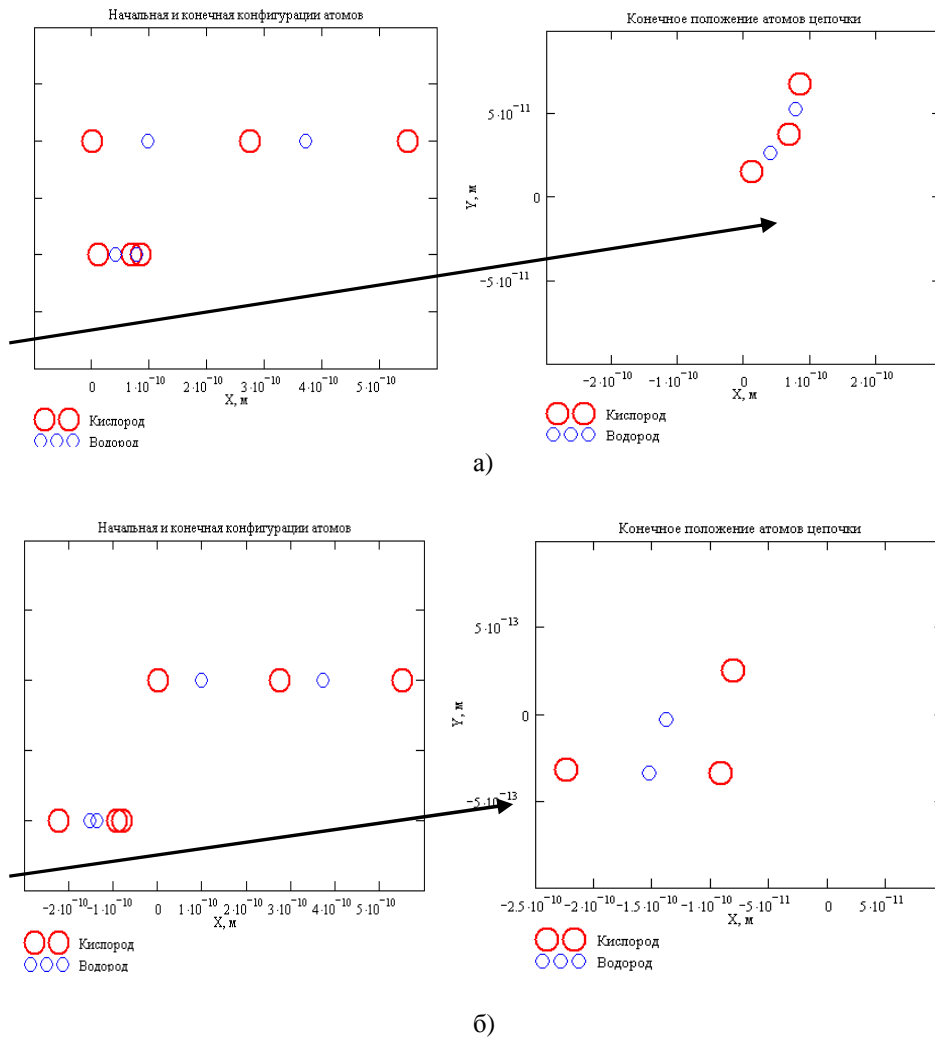


Рис. 7. Начальные и конечные (после косоугольного низкоэнергетического ионного воздействия на первый атом кислорода) положения атомов молекулы воды: а - потенциал Борна-Майера; б - потенциал Морзе

На рис. 8 показано, что атомы в образовавшихся нанокластерах находятся в долгоживущем колеблющемся состоянии.

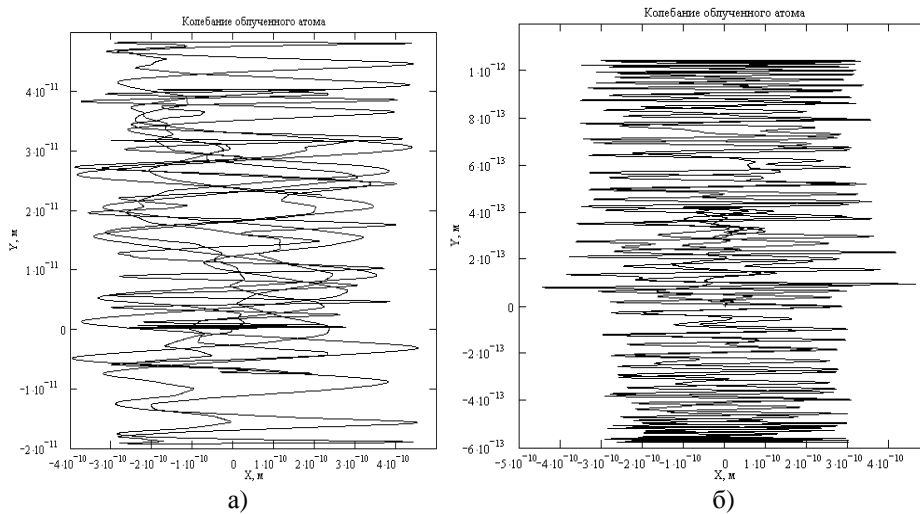


Рис. 8. Долгоживущее колеблющееся состояние первого атома кислорода После косоугольного низкоэнергетического ионного воздействия: а - потенциал Борна-Майера; б - потенциал Морзе

Выводы

1. Компьютерное моделирование (с использованием метода молекулярной динамики) нелинейных колебаний в системе осцилляторов атомных и молекулярных цепочек после их низкоэнергетического ионного облучения показало возможность образования в них нанокластеров и наноструктур.

2. Установлено, что в молекулярных и атомных цепочках воды наблюдается явление

коллапса цепочки с образованием высокоэнергетического нанокластера.

3. Размеры сколлапсированной цепочки зависят от выбора потенциала межатомного взаимодействия при одинаковой энергии внешнего воздействия. При использовании потенциала Борна-Майера происходит более жесткий коллапс, чем при использовании потенциала Морзе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ratner, M. Nanotechnology: A gentle introduction to the next big idea / M. Ratner, D. Ratner. - Pearson Education Inc, 2003.
2. Gorchakov, A.M. The influence of low-energy ion irradiation in glow-discharge plasma on biological objects / A.M. Gorchakov, I.V. Tereshko, F. Gorchakova, V.V. Abidzina, I.E. Elkin // Proceedings of the 14th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams. - Kusadasi, Turkey, 2005. - P. 287.
3. Терешко, И. Низкотемпературная плазма в биомедицине / И. Терешко, П. Марков, Е. Толстая, Т. Горчаков, В. Терешко, В. Редько // Наука и инновации. - 2015. - № 10. - С. 65-71.
4. Мрочек, Ж.А. Компьютерное моделирование процессов самоорганизации и наноструктурирования в металлах и сплавах / Ж.А. Мрочек, В.П. Редько, Л.И. Сотская, В.А. Логвин, И.В. Терешко // Теоретическая и прикладная механика. - Минск: БНТУ, 2013. - № 28. - С. 75-84.
5. Дроздов, С.В. Особенности строения и энергии малых кластеров воды / С.В. Дроздов, А.А. Востриков // Письма в ЖТФ. - 2000. - Т. 26. - Вып. 9. - С. 81-86.
6. Vostrikov, A.A. Ionization of water clusters by surface collision / A.A. Vostrikov, D.Yu. Dubov, M.R. Predtechensky // Chem. Phys. Lett. - 1987. - V. 139. - P.124.
7. Stillinger, F.N. Polarization model for water and its ionic dissociation product / F.N. Stillinger, C.W. David // J. Chem. Phys. - 1978. - V. 69. - P.1473-1484.
8. Сыроешкин, А.В. Вода как гетерогенная структура / А.В. Сыроешкин, А.Н. Смирнов [и др.] // Сделано в России. - URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>.
9. Eckstein, W. Computer simulation of ion-solids interaction / W. Eckstein. - Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 1991.
1. Ratner, M. Nanotechnology: A gentle introduction to the next big idea / M. Ratner, D. Ratner. - Pearson Education Inc, 2003.
2. Gorchakov, A.M. The influence of low-energy ion irradiation in glow-discharge plasma on biological objects / A.M. Gorchakov, I.V. Tereshko, F. Gorchakova, V.V. Abidzina, I.E. Elkin // Proceedings of the 14th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams. - Kusadasi, Turkey, 2005. - P. 287.
3. Tereshko, I. Low-temperature plasma in biomedicine / I. Tereshko, P. Markov, E. Tolstaya, T. Gorchakov, V. Tereshko, V. Redko // *Science and Innovations*. - 2015. - № 10. - pp. 65-71.
4. Mrochek, Zh.A. Computer modeling of self-organization and nano-structuring in metals and alloys / Zh.A. Mrochek, V.P. Redko, L.I. Sotskaya, V.A. Logvin, I.V. Tereshko // *Theoretical and Applied Mechanics*. - Minsk: BNTU, 2013. - № 28. - pp. 75-84.
5. Drozdov, S.V. Peculiarities of structure and power of small water clusters / S.V. Drozdov, A.A. Vostrikov // *Letters to ZhTF*. - 2000. - Vol. 26. - Edition 9. - pp. 81-86.
6. Vostrikov, A.A. Ionization of water clusters by surface collision / A.A. Vostrikov, D.Yu. Dubov, M.R. Predtechensky // Chem. Phys. Lett. - 1987. - V. 139. - P.124.
7. Stillinger, F.N. Polarization model for water and its ionic dissociation product / F.N. Stillinger, C.W. David // J. Chem. Phys. - 1978. - V. 69. - P.1473-1484.
8. Syroyeshkin, A.V. Water as heterogeneous structure / A.V. Syroyeshkin, A.N. Smirnov [et al.] // *Made in Russia*. - URL: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>.
9. Eckstein, W. Computer simulation of ion-solids interaction / W. Eckstein. - Berlin; Heidelberg; New York: Springer, 1991.

Статья поступила в редакцию 23.03.17.

Рецензент: д.т.н., доцент

Кабак И.С.

Сведения об авторах:

Терешко Ирина Васильевна, к.физ.-мат.н., доцент кафедры «Физика» Белорусско-Российского университета, e-mail: iter41@mail.ru.

Логвин Владимир Александрович, к.т.н., доцент кафедры «Металлорежущие станки и инструменты» Белорусско-Российского университета, e-mail: logvinvladim@yandex.ru.

Редько-Бодмер Влада Всеволодовна, к.т.н., доцент кафедры «Технология продукции обществен-

Tereshko Irina Vasilievna, Can. Physic.-Math., Assistant Prof. of the Dep. "Physics", Byelorussian-Russian University, e-mail: iter41@mail.ru.

Logvin Vladimir Alexandrovich, Can. Eng., Assistant Prof of the Dep. "Machine Tools and Tools", Byelorussian-Russian University, e-mail: logvinvladim@yandex.ru.

ного питания и мясопродуктов» Могилевского государственного университета продовольствия, e-mail: vso@tut.by.

Шептунов Сергей Александрович, д.т.н., профессор, директор Института конструкторско-технологической информатики Российской академии наук, e-mail: ship@ikti.org.ru.

Redko-Bodmer Vlada Vsevolodovna, Can. Eng., Assistant Prof. of the Dep. "Technology of Catering Produce and Meat Products", Mogilyov State University of Foodstuffs, e-mail: vso@tut.by.

Sheptunov Sergey Alexandrovich, D. Eng., Prof., Director of Institute of Design-Technological Informatics of the Russian Academy of Sciences, e-mail: ship@ikti.org.ru.