

Крупномасштабное молекулярно-динамическое моделирование влияния взаимодействий постоянных диполей на образование нанокластеров коллоидных квантовых точек *

А.В. Невидимов¹, В.А. Кременец², В.Ф. Разумов^{1,2}

Институт проблем химической физики РАН¹, МГУ им.М.В. Ломоносова²

Коллоидные квантовые точки (ККТ) представляют собой сферические полупроводниковые наночастицы, для которых проявляется квантово-размерный эффект. Эффект состоит в том, что определённые свойства наночастиц, в частности люминесцентные, строго зависят от размера наночастиц. Это придаёт этим объектам неоспоримые преимущества перед традиционными неорганическими полупроводниками и открывает новые перспективы их использования в таких практических областях, как солнечные батареи, оптические сенсоры, светоизлучающие устройства, лазеры и многие другие. Во всех этих приложениях ККТ используют в виде ансамблей наночастиц — в виде коллоидных растворов, нанокластеров или плотноупакованных монослоёв. Во всех этих вариантах необходимо наиболее точно учитывать все взаимодействия между ККТ. Одними из наиболее интересных являются ККТ селенида кадмия (CdSe) — для них достигаются рекордные оптические характеристики, которые устойчивы в течение длительного времени. Одной из отличительных сторон ККТ CdSe является их кристаллическая решётка типа вюрцита, имеющая выделенное кристаллографическое направление вдоль оси Z и приводящая к наличию постоянного дипольного момента у этих ККТ, в то время как у наночастиц с другими кристаллическими решётками (сфалерит, каменная соль) его может не быть. Следовательно, взаимодействия между ККТ CdSe должны включать вклад от взаимодействий постоянных диполей, который и изучается в представляемой работе. Аналогичные работы по диполь-дипольным взаимодействиям между обратными мицеллами показали, что этот вклад весьма существенен, при том, что величина дипольного момента обратных мицелл существенно уступает квантовым точкам [1].

В данной работе был применён метод классической молекулярной динамики (МД) с программным пакетом NAMD [2] для изучения вклада от диполь-дипольных взаимодействий в общее взаимодействие между ККТ CdSe в их растворах (приближение дальнего взаимодействия) и нанокластерах (приближение ближнего взаимодействия). Все моделируемые системы были описаны на детальном полноатомном уровне, что, с одной стороны, существенно увеличило вычислительную сложность задачи, но при этом позволило учесть детализированную структуру квантовой точки и окружающих её стабилизирующих лигандов и их активных групп. Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ им. М.В. Ломоносова [3]. Для каждой задачи было использовано от 64 до 1024 ядер Intel Xeon X5570/X5670, а также графические ускорители NVIDIA Tesla X2070. Распараллеливание происходило по технологии MPI, при этом для систем, содержащих до $5 \cdot 10^4$ атомов, наиболее эффективно было использование 64 CPU без графических ускорителей, а по мере роста размера систем до 10^6 атомов увеличивали число ядер и подключали GPU. Критерием эффективности было 1.7-кратное увеличение скорости счёта при увеличении числа CPU в 2 раза. Для анализа результатов использовали собственные программы и сопряжённый с NAMD пакет VMD. Расчёт мгновенного дипольного момента производили исходя из текущих координат атомов Cd и Se и их точечных зарядов, результаты затем

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-13-01426)

усредняли по времени на коротком отрезке.

На первом этапе исследования по результатам МД расчётов одиночных ККТ без оболочки были рассчитаны дипольные моменты наночастиц CdSe разных радиусов — от 2 до 5 нм. Было обнаружено, что он на 1–2 порядка меньше, чем дипольный момент сферической частицы того же размера, вырезанной из объёмного кристалла с идеальной кристаллической структурой [4]. Это объясняется релаксацией атомов и влиянием поверхностных эффектов.

Затем была проведена серия МД расчётов для тех же ККТ, покрытых слоем стабилизирующих лигандов. В качестве таковых выступали триоктилфосфин, триоктилфосфин оксид, алкилфосфоновые кислоты и амины. Здесь была найдена сильная зависимость постоянного дипольного момента наночастицы от состава лигандной оболочки. Лиганды, взаимодействуя с поверхностными атомами ККТ, через них оказывают влияние и на остальные атомы в частице, тем самым меняя её дипольный момент. Во всех случаях это изменение было в сторону увеличения. При этом показано, что чем сильнее лиганд взаимодействует с поверхностью, чем он крепче с ней удерживается, тем сильнее изменяется дипольный момент. Для слабых и сильных лигандов различие достигает 1 порядка величины.

На следующем этапе был проведён расчёт энергии диполь-дипольных взаимодействий между ККТ CdSe, обладающих различными дипольными моментами. Использовали формулы Кеезома для дальнего и ближнего взаимодействий [5]

$$U_{12} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\epsilon\epsilon_0)^2r^6kT}, \text{ если } \frac{\mu_1\mu_2}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)r^3} \ll kT$$

и

$$U_{12} = -\frac{2\mu_1\mu_2}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)r^3}, \text{ если } \frac{\mu_1\mu_2}{(4\pi\epsilon\epsilon_0)r^3} \gg kT$$

Здесь μ есть дипольный момент частицы, r — расстояние между центрами частиц, ϵ — диэлектрическая постоянная среды, ϵ_0 — она же для вакуума, k — постоянная Больцмана, T — температура. По результатам было найдено, что в растворах вклад диполь-дипольных взаимодействий между ККТ существенно превосходит таковой для обратных мицелл ($\sim 10^{-3}kT$) [1] и способен достигать десятых долей kT ($1.5kT$ соответствует энергии свободного теплового движения в трёхмерной среде), в то время как в нанокластерах этот вклад на уровне нескольких kT , то есть он очень велик и может оказывать существенное влияние на строение нанокластера, которое может отличаться от случая ККТ без постоянного дипольного момента.

На заключительном этапе исследования изучали строение нанокластеров, в частности проверяли предположение о том, что диполи отдельных ККТ в нанокластерах ориентированы параллельно друг другу. Для этого было проведено МД моделирование для серии нанокластеров, содержащих от 2 до 13 ККТ, упакованных различными способами и покрытых оболочкой сильных лигандов.

Литература

1. Копаничук И.В., Ванин А.А., Бродская Е.Н. // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 2. С. 194–198.
2. Phillips J.C. *et all* // J. Comput. Chem. 2005. Vol. 26. N. 16. P. 1781–1802.
3. Воеводин Вл.В. *и др.* Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // Открытые системы. СУБД. — Москва: Издательский дом "Открытые системы". 2012. № 7. С. 36–39.
4. Nevidimov A.V., Razumov V.F. // Colloid Journal. 2018. Vol. 80. N. 1. P. 73–80. (Невидимов А.В., Разумов В.Ф. // Коллоидный журнал. 2018. № 1. С. 78–85.)
5. London F. // Trans. Faraday Soc. 1937. Vol. 33. P. 8–26.