

УДК 538.958

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ И ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ В ТЕРАГЕРЦОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Баранова А.А. (Университет ИТМО),

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Смолянская О.А.
(Университет ИТМО)

В работе рассмотрено применение метода функционала плотности (DFT) и молекулярной динамики при моделировании структуры молекулярных и ионных кристаллических материалов и соответствующих спектров поглощения в ТГц диапазоне. Показаны возможности вычислительных методов квантовой химии и молекулярной динамики при интерпретации результатов терагерцового спектроскопического эксперимента.

Введение. Терагерцовое (ТГц) излучение с частотами от 0,1 до 20 ТГц позволяет исследовать такие физические явления, как низкоэнергетические возбуждения, обусловленные коллективными колебательными или вращательными модами в конденсированных средах. Понимание динамики таких процессов в веществе может быть достигнуто при использовании вычислительных инструментов моделирования и анализа микроструктуры, к которым относится квантовохимический метод функционала плотности (DFT). Область, в которой на данный момент проводятся совместные исследования с использованием DFT и терагерцовой спектроскопии, включает множество направлений - от изучения механизмов действия лекарственных препаратов в фармацевтике до прогнозирования спектральных свойств новых материалов терагерцовой фотоники. Рассмотрение кристаллических веществ этими методами позволяет установить соответствие между колебательными процессами в рассматриваемых структурах и спектральными особенностями веществ, наблюдаемыми в эксперименте.

Основная часть. В программном пакете CP2K реализованы вычисления атомной структуры ионного кристалла пигмента «кадмий желтый» в двух конфигурациях - кубической и гексагональной, - и молекулярного кристалла моногидрата лактозы. Метод DFT, которым производится вычисление электронных волновых функций многоэлектронной системы в приближении плоских волн и оптимизация положения ядер по принципу минимизации энергии потенциального поля электронов, основан на решении уравнений Кона-Шема при выбранном обменно-корреляционном функционале. Для ионных кристаллических структур соединения кадмия выполнен колебательный анализ, выполняющийся в приближении гармонического потенциала при вычислении собственных значений масс-взвешенного гамильтониана атомной системы, соответствующих колебательным частотам, и дипольного момента системы, необходимого для получения значения интенсивности каждой линии в относительных единицах. Результатом такого расчета является модель линейчатого спектра колебательных мод вещества. Для молекулярного кристалла моногидрата лактозы использовался подход квантовой молекулярной динамики, основанной на модели молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера. Данный метод осуществляет расчет спектра колебаний с помощью Фурье-преобразования от автокорреляционной функции дипольного момента атомной системы и наиболее удобен для работы с молекулярными кристаллами, поскольку позволяет отразить уширение спектральных линий и ангармонизм, возникающие вследствие внутримолекулярных движений при различных термодинамических параметрах внешней среды. В результате проведенных вычислений получены модели кристаллических структур рассматриваемых веществ и их колебательные спектры, рассчитанные согласно указанным параметрам DFT расчета и колебательного анализа. Сравнение рассчитанных спектров двух конфигураций кадмия желтого позволяет сделать вывод о большей активности колебательных мод в кубической его структуре, чем в гексагональной. При примерно одинаковом числе атомов в моделируемой решетке, частоты колебаний гексагональной

решетки желтого кадмия в ТГц диапазоне имеют значительно более низкую интенсивность в диапазоне от 1 до 8 ТГц. Тем не менее, в этом спектре на частоте 6,6 ТГц наблюдается линия, сранимая по порядку значения интенсивности с линиями спектра кубического соединения. Спектр моногидрата лактозы, полученный методом квантовой молекулярной динамики, отличается от предыдущих результатов наличием уширенных спектральных полос.

Выводы. Полученные результаты при сравнении с реальным спектроскопическим экспериментом позволяет дать информацию о вкладе колебательных движений внутри структуры в ТГц спектр поглощения и связать проявляющиеся спектральные особенности (положение пиков поглощения и их уширение) с колебательной динамикой структуры. В дальнейших исследованиях ТГц спектров кристаллов с применением метода DFT для увеличения степени точности расчета электронного потенциала предлагается в рамках теоремы Блоха использовать методы вычисления электронных состояний в наборе k-точек обратного пространства в зоне Бриллюэна.

Баранова А.А. (автор)

Смолянская О.А. (научный руководитель)