

ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРА ДВИЖЕНИЯ НАНОМАШИН ПО ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТА

Н.Н. Артемов*, С.С. Конюхов*,
А.А. Московский*, А.В. Немухин** *

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет*

***Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН,*

kon@lcc.chem.msu.ru

Поступила 01.07.2010

На примере движения молекулярного устройства, т. н. «наноавтомобиля» по поверхности золота изучены методологические аспекты молекулярной динамики с жёсткими фрагментами в приближении канонического ансамбля. Особое внимание уделено выявлению роли термостата, а также роли взаимодействия между отдельными фрагментами молекулы на характер движения модельной системы. Показано, что термостат вносит незначительный вклад в это движение. Установлено, что корреляция между вращением колёс наноавтомобиля также сравнительно мала. Сравнение движения наноавтомобиля с движением системы, состоящей из четырёх несвязанных фуллеренов показало отсутствие сильного различия в их динамике, что приводит к необходимости рассмотрения новых классов соединений, претендующих на роль молекулярных транспортёров.

УДК 544.169

1. Введение

Рассматриваемая в данной работе молекулярная система является примером т. н. «*нанотранспортёра*», построенного по принципу полной аналогии с макрообъектом. Точно также как в некоторых макромеханизмах, используемых в настоящее время для транспортировки вещества, в ней можно выделить части, отвечающие за перемещение всей системы, т. н. «*колёса*», а также фрагмент, являющийся своего рода несущим «*шасси*», удерживающим всю систему как единое целое и приспособленным для транспортировки отдельных молекул. Представляется гипотетически возможным, что именно подобное сходство

в строении будет способствовать и сходству в характере движения макро- и микроустройств.

Для экспериментального изучения подобных систем с размерами, составляющими десятки доли нанометра, одним из наиболее успешно применяемых на сегодняшний день методов оказался метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), разрешающая способность которого позволяет изучать движение отдельных молекул.

Недостатком метода является требование токопроводимости подложки, по которой происходит движение изучаемых нанообъектов.

Кроме того определенную проблему представляет трактовка получаемых в эксперименте результатов, особенно относящихся к термической активации молекул. Поэтому теоретическое моделирование диффузии молекул-транспортёров по поверхности подложки позволило бы не только расширить круг рассматриваемых систем, сравнить их между собой, но и дать теоретическое обоснование изучаемому явлению и тем самым послужить основой для синтеза новых более перспективных нанотранспортёров.

Специфика рассматриваемой задачи заключается в том, что с точки зрения манипулирования нанообъектами, наибольший интерес представляет понимание характера движения отдельной молекулы, тогда как термин "*термическая активация*" апеллирует к представлениям, связанным с понятиями о статистических ансамблях, т. е. к рассмотрению результатов, усредненных по огромному числу молекул.

Как возможный вариант разрешения подобной дилеммы можно рассмотреть такую модель, в которой изучалось бы движение одной молекулы в специальном окружении, имитирующим канонический ансамбль. Наиболее естественно этот подход можно развить методами молекулярной динамики, где в качестве уравнений движения использовались бы не классические уравнения Ньютона, а специальные уравнения, приводящие к распределению координат и скоростей, т. е. микросостояний, характерному для канонического ансамбля. Такие уравнения движения принято называть "*термостатами*".

В настоящее время для этих целей используются в основном два типа термостатов: стохастические и механические термостаты, основанные на методе расширенного пространства. Основным преимуществом методов расширенного пространства перед стохастическими методами является простота их практического использования. Уравнения движения в этих методах схожи с классическими. Известны инварианты, позволяющие отследить некорректную работу алгоритмов численного интегрирования ("*интеграторов*"). Сравнительно недавно был разработан специальный общий подход для численного интегрирования подобных уравнений движения, т. н. подход Судзуки-Троттера [1], позволяющий строить, с одной стороны, сравнительно простые, а с другой стороны, устойчивые в виду их симплектичности алгоритмы интегрирования, что позволяет проводить моделирование систем на больших временных интервалах.

Данное увеличение времени моделирования важно не только с точки зрения воспроизведения канонического ансамбля, для которого необходимо, чтобы траектория моделируемой динамической системы охватила как можно большую область фазового пространства, но и для сравнения результатов, получаемых с помощью такого моделирования, с экспериментом, где временной масштаб составляет как правило от 1 мс до 1 мин.

Этого также можно добиться путём снижения вычислительных затрат на каждом шаге интегрирования траекторий, если вместо полноатомной молекулярной динамики использовать динамику с жёсткими фрагментами, в которой те из степеней свободы, которые представляют наименьший интерес, заморожены.

2. Методика расчета

Для изучения диффузии наномашин по поверхности золота мы рассмотрели движение одной молекулы-нанотранспортёра во внешнем силовом поле, создаваемым атомами поверхности металла, в приближении молекулярной динамики с жёсткими фрагментами и с

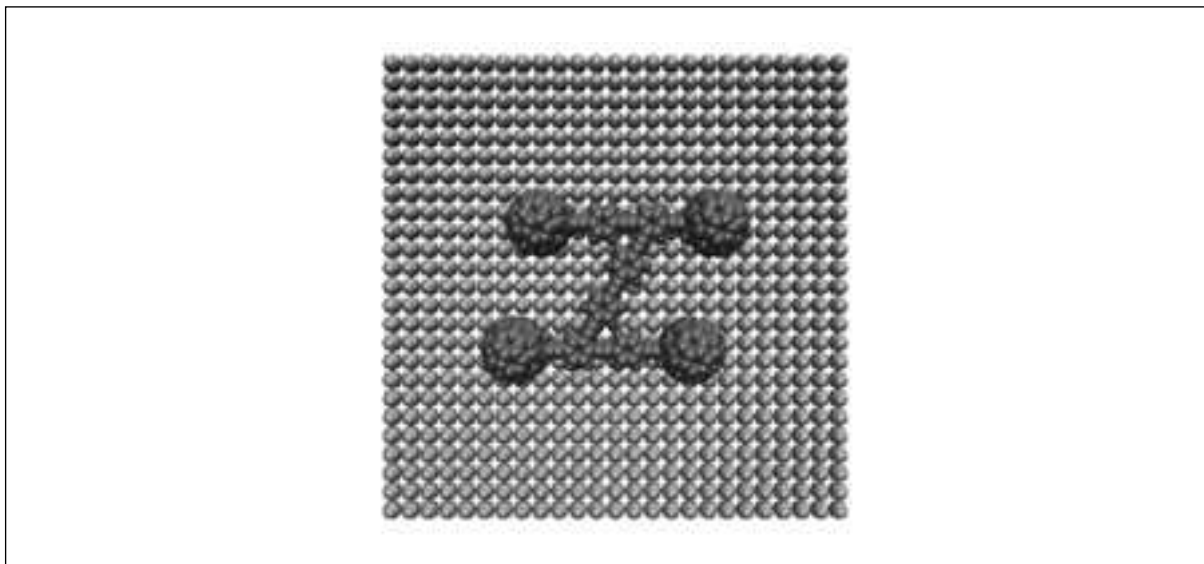


Рис. 1. Молекула *z-car* вместе с фрагментом плоскости Au(100), состоящем из 625 атомов, явно участвующих во взаимодействии

использованием в качестве уравнений движения уравнений т. н. “термостата Носэ-Пуанкаре”.

Структура рассматриваемой молекулы $C_{54}H_{22}(C_{60}H)_4$, представлена на рис. 1. От молекулы, изученной в экспериментах по СТМ [2] она отличается отсутствием “алкосильных хвостов” $RO-$, $R=C_{12}H_{25}$, которые придают определенную жёсткость молекулам наномашин. Чтобы учесть последний эффект в моделировании мы рассматривали «шасси», $C_{54}H_{22}$, т. е. центральную часть молекулы без четырёх фуллереновых фрагментов ($C_{60}H$), «колёс», как один жёсткий фрагмент. Построенную таким образом молекулу мы будем называть в дальнейшем *z-car*.

Атомы поверхности металла участвовали в процессе молекулярно-динамического моделирования только как источники силового поля, действующего на изучаемую систему, и были жёстко закреплены в узлах идеальной двумерной бесконечной решетки, параметр которой равнялся 4.07 \AA , что соответствует параметру плоскости (100) кристалла золота. Таким образом нами учитывался только самый верхний слой кристалла.

Для сравнения, помимо системы *z-car* (рис. 2а), нами было выбрано ещё две системы: четыре фуллерена $4 \times C_{60}$ (рис. 2б) и один фуллерен C_{60} (рис. 2с). При этом каждая молекула фуллерена представляла собой отдельный жёсткий фрагмент, как это показано на рис. 2. На этом рисунке также указаны типичные расстояния для изучаемых систем. Здесь же стоит упомянуть, что при адсорбции на поверхности металлов типа Ag и Au монослой фуллерена образует плотнейшую двумерную шаровую упаковку (как это показано на рис. 2б) с расстоянием между ближайшими соседними молекулами фуллерена равным 10.01 \AA [3].

Почти все параметры использовавшегося в работе потенциала взаимодействия были взяты из силового поля CHARMM27 [4, 5]. Исключения составляют параметры ван-дер-ваальсового взаимодействия для атомов золота, которые были взяты из силового поля UFF [6] и параметры для sp^1 – типа атомов углерода (C_{allyl}), которые были подобраны по аналогии с полем UFF и составили значения:

$$kb_{12}=230.00(\text{ккал/моль})\text{\AA}^{-2}, r_{12}^{\text{eq}}=1.49 \text{ \AA},$$

$$kb_{11}=707.17(\text{ккал/моль})\text{\AA}^{-2}, r_{11}^{\text{eq}}=1.21 \text{ \AA},$$

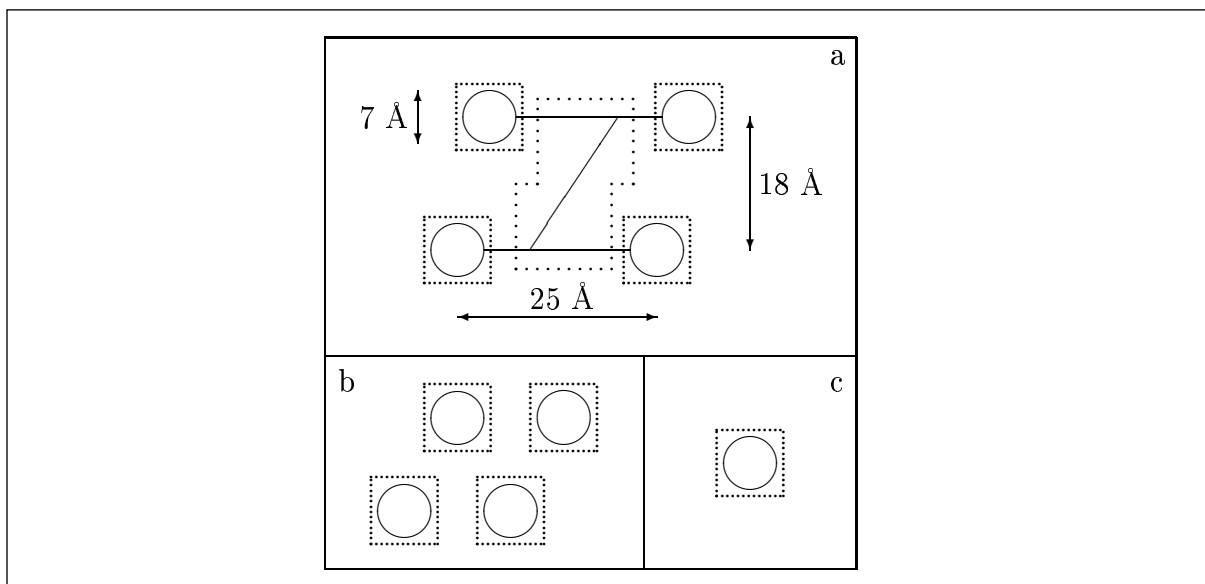


Рис. 2. Схема разбиения моделируемых систем на жёсткие фрагменты

$$k_{a_{112}} = 60.00 \text{ (ккал/моль)deg}^{-2}, \quad \varphi_{112}^{\text{eq}} = 180.00 \text{ deg},$$

$$e_1 = -0.070 \text{ ккал/моль}, \quad r_1^0 = 2.2750 \text{ \AA},$$

где 1 – означает углеродный атом алкильной связи C_{allyl} ,

а 2 – углеродный атом фуллерена $C_{\text{fullerene}}$.

Потенциал взаимодействия включал следующие составляющие:

$$E = E_{\text{bond}} + E_{\text{angle}} + E_{\text{torsion}} + E_{\text{vdw}},$$

с общепринятыми в молекулярной механике вкладками для ковалентных взаимодействий [4, 5, 6]. Для описания нековалентных взаимодействий был выбран стандартный потенциал Леннард-Джонса.

Для ван-дер-ваальсовых взаимодействий использовалась стандартная процедура сглаживания потенциала на больших расстояниях с использованием полинома 5-й степени в роли функции-переключателя, которая гладко масштабировала значение энергии, как только расстояния между взаимодействующими атомами становилось больше 0.9vdwcutoff , где $\text{vdwcutoff} = 25.0 \text{ \AA}$.

Активные центры ван-дер-ваальсовых взаимодействий поверхности металла представляли собой квадратный фрагмент плоскости Au(100) размера $69.07 \text{ \AA} \times 69.07 \text{ \AA}$ со сторонами, параллельными осям oX и oY , центр этого фрагмента совпадал в каждый момент времени с атомом золота ближайшим к проекции геометрического центра движущейся молекулы на эту плоскость (рис. 1).

Для системы, состоящей из одного фуллерена, мы учитывали только ван-дер-ваальсово взаимодействие атомов молекулы C_{60} с атомами поверхности золота. В случае системы из четырёх фуллеренов к этому взаимодействию было добавлено ван-дер-ваальсово взаимодействие между отдельными молекулами фуллерена. Для системы $z\text{-car}$ помимо перечисленных взаимодействий были добавлены ван-дер-ваальсовы взаимодействия между атомами колёс и шасси, а также ковалентные взаимодействия для тех связей, которые соединяют фуллереновые колеса с шасси. При этом вращение фуллереновых колёс вокруг связи $C_{\text{fullerene}} - C_{\text{allyl}}$ происходило безбарьерно.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием термостата Носэ-Пуанкаре при $T=300 \text{ K}$. Масса виртуальной частицы термостата выбиралась как

среднее молекулярных масс отдельных жёстких фрагментов: 711 г/моль для z-car и 720 г/моль для систем из четырех и одного фуллерена.

Длина траектории молекулярно-динамического моделирования составляла 20 нс, при этом использовался верлеподобный алгоритм интегрирования уравнений движения [7], постоянный временной шаг интегрирования которого был выбран равным 1 фс.

Данные о значениях инварианта термостата Носэ-Пуанкаре H_{N-P} , полной E_{tot} , потенциальной E_{pot} , кинетической E_{kin} энергиях и температуре T_{inst} системы собирались каждые 10^3 фс, а данные о скоростях и координатах атомов системы – каждые 10^5 фс.

Для каждой изучаемой системы было получено 48 траекторий с разными начальными значениями как для координат, описывающих положение системы, так и для координат, соответствующих импульсам. Все рассчитанные на основе этих траекторий величины, если не оговорено особо, являются результатом усреднения по всем траекториям.

3. Результаты и обсуждение

Свойства алгоритма численного интегрирования и качество воспроизведения канонического ансамбля

Одной из отличительных особенностей термостата Носэ-Пуанкаре среди других широко используемых термостатов этого типа является тот факт, что порождаемая им динамика является гамильтоновой. На практике это означает возможность хотя бы частично проконтролировать качество численного интегрирования уравнений движения, наблюдая за изменением т. н. инварианта Носэ-Пуанкаре H_{N-P} [8, 9].

В таблице 1 приведены усредненные по всем траекториям значения отклонения инварианта Носэ-Пуанкаре $H_{N-P}(t)$ от начального значения равного 0 и значения коэффициентов линейной аппроксимации тренда этой величины A и B :

$$H_{N-P}(t) = At + B.$$

Разные знаки для среднего значения инварианта Носэ-Пуанкаре H_{N-P} , а также коэффициентов линейной аппроксимации тренда A и B в случае всех трёх изученных систем, а также тот факт, что эти величины сравнимы с абсолютной погрешностью их вычисления ΔH_{N-P} , ΔA и ΔB свидетельствует о том, что использовавшийся в работе алгоритм численного интегрирования уравнений движения не привнес в расчеты систематической ошибки.

Исходя из коэффициентов тренда A и B , можно также видеть, что с увеличением "жёсткости" системы, т. е. в данном случае с увеличением числа геометрических ограничений, накладываемых на систему, качество интегрирования уравнений движений ухудшается, т. е. дрейф инварианта Носэ-Пуанкаре становится всё более и более заметным. И уже в случае системы z-car с учетом того, что времена моделирования по порядку величины составляют ~ 10 нс, видно, что отклонения инварианта от начального значения ~ 1 ккал/моль, т. е. становятся сравнимы с энергиями взаимодействий в изучаемых сис-

Таблица 1. Значения инварианта Носэ-Пуанкаре H_{N-P} и коэффициентов линейной аппроксимации тренда инварианта Носэ-Пуанкаре с течением времени A и B . Начальное значение инварианта $H_{N-P}(0)$ было выбрано равным 0

Система	$H_{N-P} \pm \Delta H_{N-P}$, ккал/моль	$A \pm \Delta A$, (ккал/моль)фс ⁻¹	$B \pm \Delta B$, ккал/моль
C ₆₀	$(-7 \pm 2) \times 10^{-6}$	$(-6 \pm 5) \times 10^{-11}$	$(-6 \pm 7) \times 10^{-6}$
4 × C ₆₀	$(4 \pm 2) \times 10^{-2}$	$(-3 \pm 5) \times 10^{-8}$	$(4 \pm 2) \times 10^{-2}$
z-car	$(3 \pm 2) \times 10^{-3}$	$(3 \pm 2) \times 10^{-7}$	$(-1 \pm 1) \times 10^{-4}$

темах (см. ниже), что устанавливает ограничения на длину траекторий применявшегося в работе метода.

Кроме увеличения влияния ошибок, вносимых численным интегрированием, с увеличением жёсткости системы, связано также ухудшение качества воспроизведения канонического ансамбля. Этот эффект подробно обсуждался в литературе в связи с проблемой выполнения условия эргодичности для траекторий термостата Носэ-Пуанкаре [10, 11].

Поэтому помимо сохранения инварианта представляет интерес распределение кинетической энергии системы, которое можно рассматривать как характеристику воспроизведения канонического ансамбля.

В силу вероятностных свойств канонического ансамбля можно рассматривать отдельно не только каждый вид жёстких фрагментов, но и каждое из слагаемых кинетической энергии:

$$E_{kin} = \sum_{frag.} (E_{kin}^{trans} + E_{kin}^{rot}).$$

В этой формуле E_{kin}^{trans} – кинетическая энергия фрагмента, связанная с его трансляцией, а E_{kin}^{rot} – с вращением:

$$E_{kin}^{trans} = \frac{1}{2m} (p_{trans,x}^2 + p_{trans,y}^2 + p_{trans,z}^2),$$

где m – масса фрагмента, p_{trans} – линейный импульс;

$$E_{kin}^{rot} = \frac{p_{rot,x}^2}{2I_x} + \frac{p_{rot,y}^2}{2I_y} + \frac{p_{rot,z}^2}{2I_z},$$

где I – тензор инерции фрагмента, p_{rot} – вращательный импульс.

В таблицах 2 и 3 представлены вычисленные по данным всех траекторий значения параметров A_f и B_f распределения импульсов по значению для всех видов фрагментов:

$$f(p_r) = A_f p_r^2 \exp\left[-\frac{p_r^2}{B_f}\right],$$

а также их теоретически вычисленные аналоги. В этой формуле p_r означает приведенный импульс, т. е. в случае линейного импульса:

$$p_r = \frac{p_{trans}}{\sqrt{m}},$$

а в случае вращательного импульса:

$$p_r = \left(\frac{p_{rot,x}}{\sqrt{I_x}}, \frac{p_{rot,y}}{\sqrt{I_y}}, \frac{p_{rot,z}}{\sqrt{I_z}} \right).$$

Теоретически коэффициенты A_{theory} и B_{theory} были вычислены по формулам:

$$A_{theory} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{2kT} \right)^{-3/2}, B_{theory} = 2kT,$$

где k – постоянная Больцмана, T – температура, равная в нашем случае 300 К.

На рисунке 3 приведены распределения приведенных линейных и вращательный импульсов по значению для двух видов фрагментов и в случае всех трёх изученных систем, их аппроксимация по формуле для $f(p_r)$, а также теоретически рассчитанные кривые распределения.

Из приведённых данных видно, что использовавшийся нами термостат Носэ-Пуанкаре сравнительно неплохо воспроизводит распределение импульсов (как линейного, так и

Таблица 2. Значения коэффициентов аппроксимации распределения приведенного линейного импульса по значению A_f и B_f . Данные для системы z-car приводятся для двух видов фрагментов: шасси и колёс отдельно

Система	A_f , (ккал / моль) ^{-3/2}	$\Delta A_f / A_f$, %	B_f , ккал / моль	$\Delta B_f / B_f$, %
теория	20.3927×10^4		4.9886×10^{-4}	
C_{60}	20.3×10^4	1.38	4.97×10^{-4}	0.93
$4 \times C_{60}$	20.3×10^4	0.67	4.97×10^{-4}	0.46
z-car (колесо)	20.3×10^4	0.67	5.02×10^{-4}	0.45
z-car (шасси)	37.6×10^4	1.43	3.26×10^{-4}	0.97

Таблица 3. Значения коэффициентов аппроксимации распределения приведенного вращательного импульса по значению A_f и B_f . Данные для системы z-car приводятся для двух видов фрагментов: шасси и колёс отдельно

Система	A_f , (ккал / моль) ^{-3/2}	$\Delta A_f / A_f$, %	B_f , (ккал / моль)	$\Delta B_f / B_f$, %
теория	20.3927×10^4		4.9886×10^{-4}	
C_{60}	20.3×10^4	1.42	4.93×10^{-4}	0.96
$4 \times C_{60}$	20.3×10^4	0.65	4.99×10^{-4}	0.44
z-car (колесо)	20.3×10^4	0.98	5.01×10^{-4}	0.66
z-car (шасси)	45.6×10^4	1.24	2.83×10^{-4}	0.84

вращательного) по значению. Отклонения полученных нами коэффициентов A_f и B_f от теоретически рассчитанных довольно малы.

Единственное исключение составляют распределения импульсов для жёсткого фрагмента «шасси» в случае системы z-car. По-видимому это связано с уже упоминавшимся недостатком термостата Носэ-Пуанкаре, способности качественно воспроизводить распределение Максвелла только в предположении выполнения эргодической гипотезы, которая вероятно и нарушается в случае этого фрагмента, испытывающего во время движение всей системы сильное воздействие со стороны фуллереновых колёс, причем такое, что он ограничен в своих перемещениях и таким образом за время моделирования успевает «обойти» сравнительно небольшую область фазового пространства.

Косвенно эта зависимость воспроизведения канонического ансамбля от жёсткости системы подтверждается сравнением систем C_{60} и $4 \times C_{60}$, где в случае большего числа степеней свободы, т. е. с уменьшением жёсткости системы, качество воспроизведения канонического ансамбля увеличивается.

Однако необходимость учитывать увеличение погрешностей вычислений с увеличением размеров моделируемой системы приводит к усложнению трактовки полученных результатов численного эксперимента. Тем не менее нам представляется разумным, что изученные нами системы можно условно расположить по жёсткости в ряд (в порядке увеличения): $4 \times C_{60} < C_{60} < z - car$.

Таким образом получается, что наибольший интерес представляют именно жёсткие системы, поэтому в дальнейших исследованиях подобных систем по-видимому необходимо сосредоточить дополнительное внимание и на выборе такого термостата, который бы позволил преодолеть проблемы, вызванные нарушением гипотезы эргодичности. В

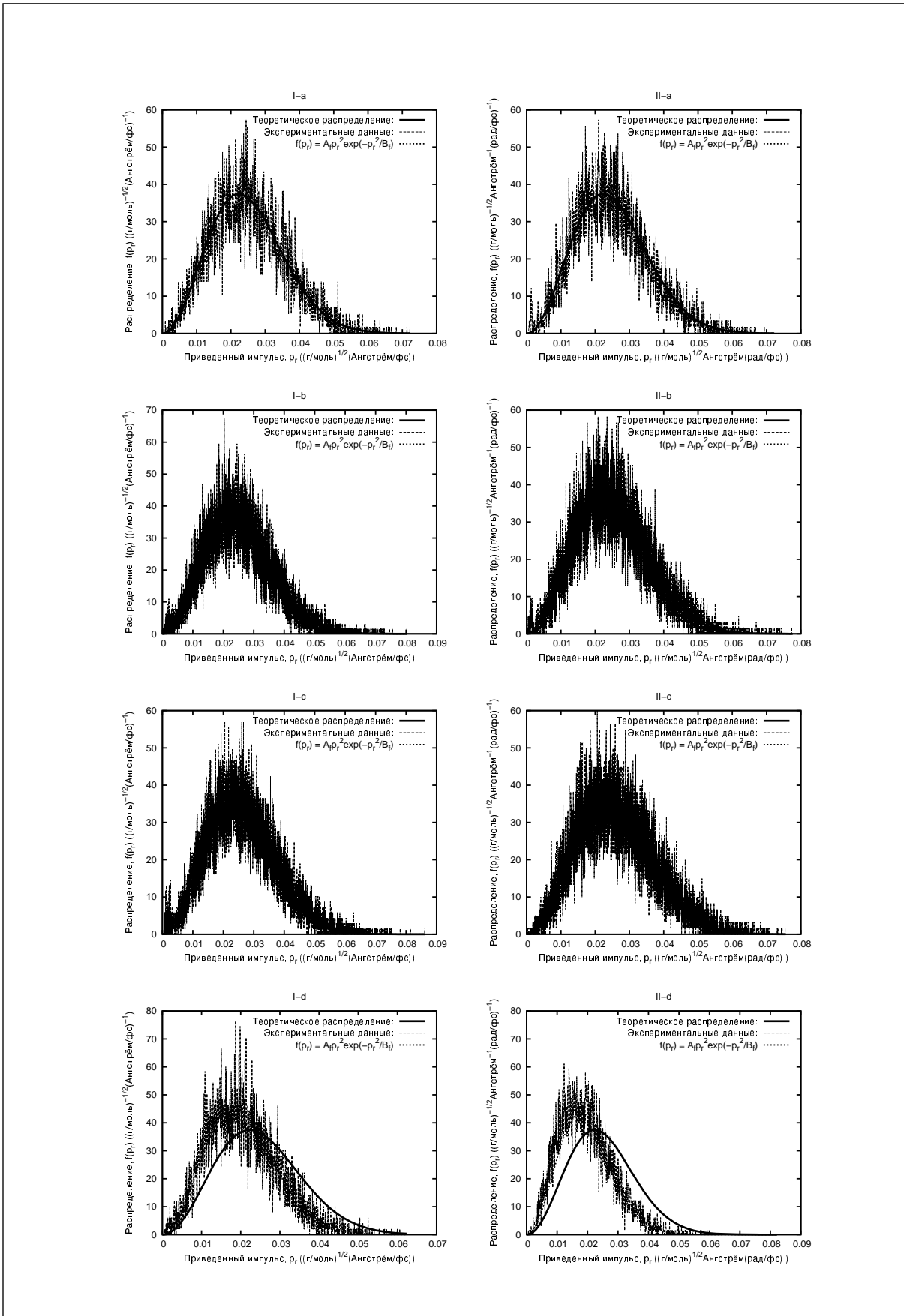


Рис. 3. Распределение линейного (I) и вращательного (II) импульсов по значению: а) C_{60} б) $4 \times C_{60}$ в) z-car (колесо), д) z-car (шасси)

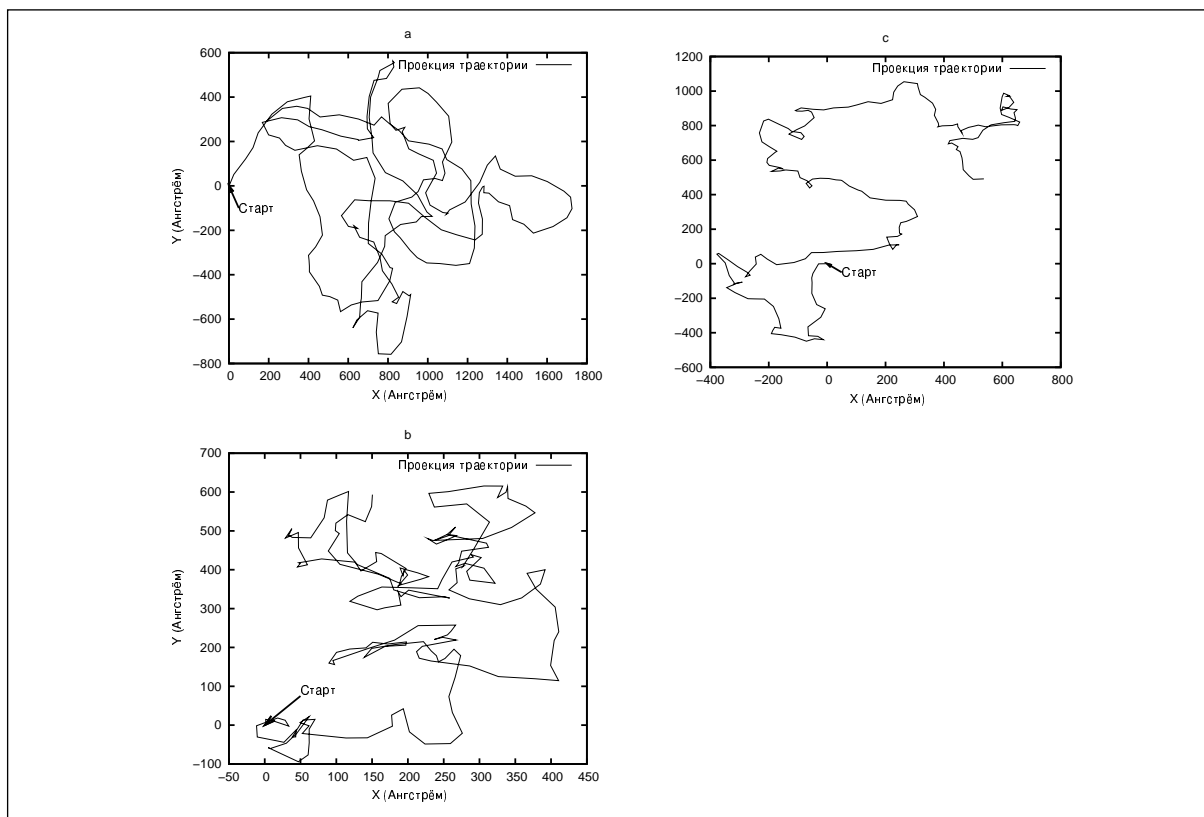


Рис. 4. Типичные проекции траектории центра движущейся системы на плоскость поверхности металла xOy для случая: а) C_{60} б) $4 \times C_{60}$ в) $z\text{-car}$

качестве примера такого термостата можно привести цепочечный термостат Носэ-Пуанкаре [12].

Описание движения наночастиц

Движение одного отдельного фуллера по поверхности металла представляет собой композицию движения его центра масс по ломанной траектории (во всех трёх пространственных направлениях) и вращения вокруг этого центра масс, причем вследствие довольно сложного характера взаимодействия между молекулой фуллера и поверхностью, а также из-за влияния, которое оказывает термостат на скорости термостатируемой частицы, траектория получается довольно сложной (см. типичный пример на рис. 4а).

В случае системы $4 \times C_{60}$ мы дополнительно наблюдаем взаимодействие между отдельными молекулами фуллера. Если в начальный момент времени расположить их также, как они расположены в системе $z\text{-car}$, то спустя некоторое время после начала моделирования (~ 30 пс) они сближаются друг к другу до расстояния $\sim 10 \text{ \AA}$ между ближайшими молекулами фуллера, образуя плоскую ромбовидную структуру, которая затем как единое целое движется по поверхности: центр системы перемещается по сложной ломанной и при этом вся система вращается вокруг центра масс системы в плоскости параллельной поверхности металла, и ромбовидная структура постоянно перестраивается и изгибается во всех трёх пространственных направлениях за счёт того, что отдельные фуллерены претерпевают ещё более сложное движение в пространстве, в результате как расстояния между ними, так и расстояния от них до поверхности постоянно меняются. Также отдельные фуллерены вращаются вокруг своего собственного центра масс, как это происходит в случае системы, состоящей из одного фуллера (рис. 4б).

Такое поведение по-видимому объясняется тем, что, с одной стороны, энергии взаимодействия между отдельными фуллеренами достаточно для образования кластера, кото-

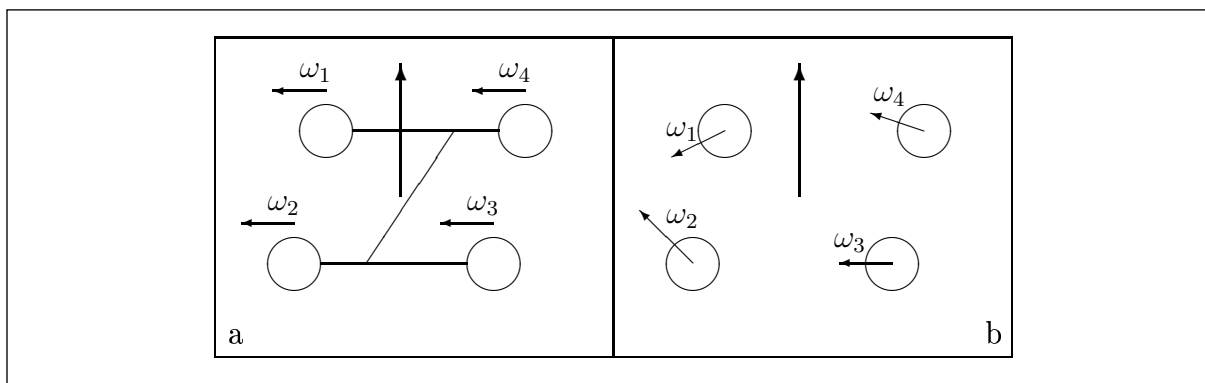


Рис. 5. Схема возможного взаимного расположения угловых скоростей вращения фуллереновых колёс для систем а) z-sag и б) $4 \times C_{60}$

рый устойчив при температуре моделирования, но, с другой стороны, хотя эта энергия и сравнима с энергией взаимодействия между молекулами фуллера и поверхностью, интенсивное тепловое движение отдельных фуллеренов препятствует образованию устойчивого тетраэдрического конгломерата и поэтому образующийся кластер имеет более-менее плоскую конфигурацию.

В случае же системы z-sag ван-дер-ваальсово взаимодействие между фуллереновыми колёсами фактически отсутствует, в виду того что колеса отделены друг друга на большие расстояния. Целостность системы поддерживается ковалентными связями между фуллереновыми фрагментами и шасси. В результате вся система движется также как система $4 \times C_{60}$ по ломанной довольно сложного характера, вращаясь вокруг центра молекулы (рис. 4с).

Изучение согласованности вращения фуллереновых колёс

Основной целью данной работы было изучение факторов, влияющих на движение модельной молекулы z-sag по поверхности металла. Ранее [13] нами уже было показано, что вращение колёс оказывает влияние на подвижность наномашин, поэтому наиболее интересовавшим нас вопросом было выяснить: является ли это вращение колёс согласованным, или нет.

Нами было проведено сравнение этой модельной системы с двумя другими, одна из которых – система из четырёх несвязанных фуллеренов (рис. 5).

Пусть ω_i означает угловую скорость вращения колеса, тогда в качестве характеристики, описывающей согласованность вращения четырёх колёс, можно рассмотреть величину:

$$C = \frac{\frac{1}{6} \sum_{1 \leq i < j \leq 4} \langle \omega_i, \omega_j \rangle}{\frac{1}{4} \sum_{1 \leq i \leq 4} \langle \omega_i, \omega_i \rangle}.$$

Здесь \langle , \rangle означает стандартное скалярное произведение. Величина C , как нетрудно видеть, является всего лишь одним из множества возможных способов усреднения.

Сложность введения численной характеристики для описания согласованности вращения колёс заключается в том, что вращение отдельного жёсткого фрагмента в рамках классической механики описывается не только величиной угловой скорости вращения этого фрагмента, но также и направлением этого вектора. По этой причине трудно дать определение одной скалярной величины, которая бы однозначно описывала одновременно векторы угловых скоростей вращения всех четырёх колёс, т. е. их взаимное расположение и величины, и тем самым давало бы информацию о наличии согласованности вращения колёс.

Таблица 4. Распределение C для систем $4 \times C_{60}$ и z-car. Данные таблицы представляют собой доли, тех значений C , при которых $x \leq C < y$ от их общего числа

Система	$-\frac{1}{3} \leq C < 0$	$0 \leq C < \frac{1}{3}$	$\frac{1}{3} \leq C < \frac{2}{3}$	$\frac{2}{3} \leq C \leq 1$
$4 \times C_{60}$	0.559	0.350	0.085	0.005
z-car	0.561	0.356	0.080	0.004

Таблица 5. Распределение C_{dir} для систем $4 \times C_{60}$ и z-car. Данные таблицы представляют собой доли, тех значений C_{dir} , при которых $x \leq C_{dir} < y$ от их общего числа

Система	$0 \leq C_{dir} < \frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} \leq C_{dir} < \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} \leq C_{dir} < \frac{3}{4}$	$\frac{3}{4} \leq C_{dir} \leq 1$
$4 \times C_{60}$	0.121	0.452	0.356	0.071
z-car	0.121	0.468	0.344	0.067

Поэтому введем дополнительно к величине C две другие величины. Одна из них C_{dir} будет характеризовать взаимное расположение векторов угловой скорости в пространстве, т. е. отвечать на вопрос: вращаются ли колёса в одну сторону, или нет.

$$C_{dir} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \langle n_i, \bar{n} \rangle, \text{ где } n_i = \frac{\omega_i}{|\omega_i|}, \bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^4 n_i}{\left| \sum_{i=1}^4 n_i \right|}.$$

А другая C_{abs} сравнивать скорость вращения отдельных колёс по абсолютной величине:

$$C_{abs} = \frac{\left(\sum_{i=1}^4 (|\omega_i| - |\bar{\omega}|)^2 \right)^{\frac{1}{2}}}{|\bar{\omega}|}, \text{ где } |\omega_i| = \langle \omega_i, \omega_i \rangle^{\frac{1}{2}}, \text{ а } |\bar{\omega}| = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 |\omega_i|.$$

В таблицах 4, 5 приводятся усредненные по всем траекториям распределения для величин C и C_{dir} , а в таблице 6 приводятся средние значения величин C_{dir} и C_{abs} .

Из приведенных значений видно, что все три величины, выбранные нами для описания согласованности вращения фуллереновых колёс, в случае модельной системы z-car и в случае системы $4 \times C_{60}$ близки. Из этого можно сделать вывод о том, что вращение фуллеренов в обоих случаях происходит схожим образом.

Из этих данных и из сильно осциллирующего характера зависимостей рассмотренных величин от времени видно, что на сравнительно больших временных интервалах (~ 10 пс), когда изучаемые системы успевают переместиться на расстояния порядка 300 \AA , т. е. на расстояния порядка десятка характерных длин¹, всякое локальное распределение угловых скоростей вращения колёс успевают сильно измениться, что свидетельствует о том, что фуллереновые фрагменты для обоих рассмотренных нами систем вращаются в нашей модели практически независимо друг от друга.

Этот эффект по-видимому можно объяснить как довольно сложным (квазислучайным) характером взаимодействия атомов фуллерена с атомами поверхности металла, так и влиянием термостата (см. далее). Оба этих вклада приводят к тому, что разница между обоими системами нивелируется.

¹ под характерной длиной мы понимаем здесь линейные размеры изучаемых систем, т. е. расстояния порядка 30 \AA

Таблица 6. Величины C_{dir} , и C_{abs} для систем $4 \times C_{60}$ и z-car

Система	C_{dir}	$\Delta C_{dir} / C_{dir}, \%$	C_{abs}	$\Delta C_{abs} / C_{abs}, \%$
$4 \times C_{60}$	0.469	0.4	0.679	0.4
z-car	0.465	0.4	0.686	0.4

Таблица 7. Средние вдоль траектории значения потенциальной энергии E_{pot} для систем C_{60} , $4 \times C_{60}$, z-car

Система	E_{pot} , ккал/моль	$\Delta E_{pot} / E_{pot}, \%$
C_{60}	-7.855	0.05
$4 \times C_{60}$	-67.16	0.04
z-car	-91.26	0.07

Сравнение энергий взаимодействий

Взаимодействие молекулы-нанотранспортёра с поверхностью является одним из основных факторов, влияющих на поверхностную диффузию, поэтому представляется разумным изучить этот аспект более подробно.

В таблице 7 приведены усреднённые по всем траекториям значения потенциальной энергии E_{pot} для всех трёх изученных нами систем.

В приближении классической механики и с учётом того, как устроено наше силовое поле, это позволяет оценить энергии взаимодействий одного фуллеренового колеса с поверхностью $E_{pot}(C_{60} \dots Au)$ и друг с другом $E(C_{60} \dots C_{60})$, а также энергию взаимодействий фуллереновых колёс с шасси $E_{pot}(ch \dots 4 \times C_{60})$ и шасси с поверхностью $E(ch \dots Au)$:

$$E_{pot}^{C_{60}} = E(C_{60} \dots Au),$$

$$E_{pot}^{4 \times C_{60}} = E(4 \times C_{60} \dots Au) + E(C_{60} \dots C_{60}),$$

$$E_{pot}^{z-car} = E(4 \times C_{60} \dots Au) + E(C_{60} \dots C_{60}) + E(ch \dots Au) + E_{pot}(ch \dots 4 \times C_{60}).$$

Соответствующие данные, являющиеся результатом усреднения по всем траекториям расчетов энергии «в точке» для геометрий, соответствующих фиксированным моментам времени отдельной траектории, приведены в таблицах 8, 9².

Как видно из таблиц 7, 8, 9, энергия взаимодействия фуллерена с поверхностью практически не меняется при переходе от одного фуллерена к системам четыре несвязанных фуллерена и z-car. Эта энергия сравнима с энергией взаимодействия фуллеренов между собой в случае системы из четырёх несвязанных фуллеренов, тогда как в системе z-car последнее взаимодействие практически равно нулю. Следует отметить, что в нашей модели шасси z-car'a также практически не взаимодействует с поверхностью, соответствующее значение энергии на порядок меньше энергии взаимодействия четырёх фуллеренов с поверхностью. Всё это и приводит к сглаживанию различий между системами $4 \times C_{60}$ и z-car.

Различие между этими двумя системами заключается лишь в характере и величине сил, удерживающих систему в целом. Если сравнить энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия фуллеренов между собой в системе $4 \times C_{60}$ и энергию ковалентных взаимо-

² поскольку наше силовое поле устроено таким образом, что ковалентные взаимодействия имеют положительный знак, то для единообразия мы приводим здесь в качестве E_{pot} величину, смещенную вниз на $2(E_{bond} + E_{angle} + E_{torsion})$

Таблица 8. Оценка энергии взаимодействия фрагментов с поверхностью и между собой E для системы $4 \times C_{60}$

Взаимодействие	E , ккал/моль	$\Delta E / E$, %
$4 \times C_{60} \dots Au$	-30.63	0.1
$C_{60} \dots C_{60}$	-36.32	0.1

Таблица 9. Оценка энергии взаимодействия фрагментов с поверхностью и между собой E для системы z-car. Энергия ковалентных взаимодействий приводится с обратным знаком

Взаимодействие	E , ккал/моль	$\Delta E / E$, %
$4 \times C_{60} \dots Au$	-29.88	0.05
$C_{60} \dots C_{60}$	-0.1640	0.2
ch...Au	-3.570	0.2
ch... $4 \times C_{60}$	-57.78	0.03

действий шасси и колёс для системы z-car, то видно, что z-car примерно в полтора раза устойчивее кластера четырёх фуллеренов.

Все эти соотношения между энергиями взаимодействий вполне естественны, учитывая характер нашего модельного силового поля. Однако, даже в случае такого простого силового поля, если сравнить энергию взаимодействия поверхности с шасси ≈ 4 ккал/моль и с колесом ≈ 8 ккал/моль, или энергию взаимодействия системы z-car с поверхностью ≈ 34 ккал/моль с энергией внутримолекулярного взаимодействия ≈ 58 ккал/моль видно, что эти соотношения могут существенно меняться, в зависимости от состава и строения наномашин, т. е. от числа и типа колес, строения шасси, поэтому определенный интерес представляет более детальное изучение зависимости подвижности от отношения энергии взаимодействия наномашин с поверхностью к энергии внутримолекулярного взаимодействия.

Изучение подвижностей систем

С практической точки зрения наибольший интерес представляет рассмотрение количественных характеристик, позволяющих сравнивать подвижности изучаемых наносистем между собой.

В виду специфики нашей модели в качестве меры подвижности мы выберем максимальное за всё время моделирования отклонение траектории от начального положения: $r_{max} = \max_{t \in [0, t_N]} |r_{c.o.m}(t) - r_{c.o.m}(0)|$, полагая её аналогом бесконечно малого смещение dr за бесконечно малый промежуток dt , рассматриваемые в феноменологической теории диффузии:

$$\langle dr^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \sim 2\sqrt{Ddt}.$$

Соответствующие данные для всех трёх систем приведены в таблице 10. Также там приводятся значения коэффициента трансляционной диффузии, вычисленного по формуле:

$$D_{trans} = \frac{r_{max}^2}{4t_{max}}, \text{ где } t_{max} = 2 \times 10^7 \text{ фс.}$$

Видно, что подвижности систем $4 \times C_{60}$ и z-car довольно близки и в тоже время примерно на порядок меньше подвижности одного фуллерена.

Напомним, что движение всех изученных нами систем по ломанной траектории сложного характера сопровождается вращением всей системы как целого вокруг центра масс

Таблица 10. Квадрат максимального отклонения траектории от её начала r_{max}^2 и оценка трансляционного коэффициента диффузии D_{trans} .

Система	$r_{max}^2, \text{Å}^2$	$\frac{\Delta(r_{max}^2)}{r_{max}^2}, \%$	$D_{trans}, \text{Å}^2 \text{фс}^{-1}$	$\frac{\Delta D_{trans}}{D_{trans}}, \%$
C_{60}	8×10^6	12.7	0.10	12.7
$4 \times C_{60}$	0.82×10^6	7.4	0.010	7.4
z-car	1.2×10^6	9.9	0.015	9.9

системы. В случае систем: $4 \times C_{60}$ и z-car, это вращение происходит преимущественно в плоскости параллельной поверхности металла.

Можно предполагать, что чем меньше подобное вращение, тем меньше изломов претерпевает траектория движения наносистемы, тем более подвижный и направленный характер имеет диффузия наномашин по поверхности, поэтому было бы интересно сравнить это вращение для случаев а) система $4 \times C_{60}$ и б) система z-car.

Аналогично трансляционной диффузии мы оценили коэффициент вращательной диффузии с помощью максимального значения для угла вращения ϕ_{max} по формуле:

$$D_{rot} = \frac{\phi_{max}^2}{4t_{max}}, \text{ где } t_{max} = 2 \times 10^7 \text{ фс.}$$

В таблице 11 приведены соответствующие данные, усреднённые по всем траекториям.

Как видно из этих двух таблиц разница между обеими системами незначительная, что вместе с данными о согласованности вращения фуллереновых фрагментов свидетельствует о том, что наблюдаемый характер движения по поверхности для систем $4 \times C_{60}$ и z-car во многом схож, и с учетом данных по энергиям взаимодействия в этих системах, можно утверждать, что преобладающим фактором в этом движении является взаимодействие массивных фуллереновых колёс с поверхностью металла и преодоление ими барьеров на поверхности потенциальной энергии, а не взаимодействие их между собой как в случае системы $4 \times C_{60}$ или геометрические ограничения, накладываемые ковалентными связями, как в случае системы z-car.

Сравнение NVE и NVT ансамблей

В силу специфики рассматриваемой задачи, в которой потенциальную энергию системы в первом приближении можно считать постоянной величиной, и с учетом того, что требование постоянства температуры равносильно требованию постоянства кинетической энергии системы, представляется возможным оценить вклад термостата в изучаемое движение наномашин путем сравнения траекторий движения для ансамблей с постоянной полной и с постоянной кинетической энергиями, т.е. путем сравнения NVE и NVT ансамблей.

Для этого нами было проведен следующий численный эксперимент. Для каждой из трёх изученных систем были подобраны такие начальные условия (т.е. начальные скорости и координаты), чтобы при моделировании в NVE-ансамбле среднее значение кинетической энергии вдоль траектории соответствовало бы температуре ~ 300 К. А затем для тех же самых начальных условий и той температуры, которая получалась для траектории в NVE-ансамбле, проводилось моделирование в NVT-ансамбле.

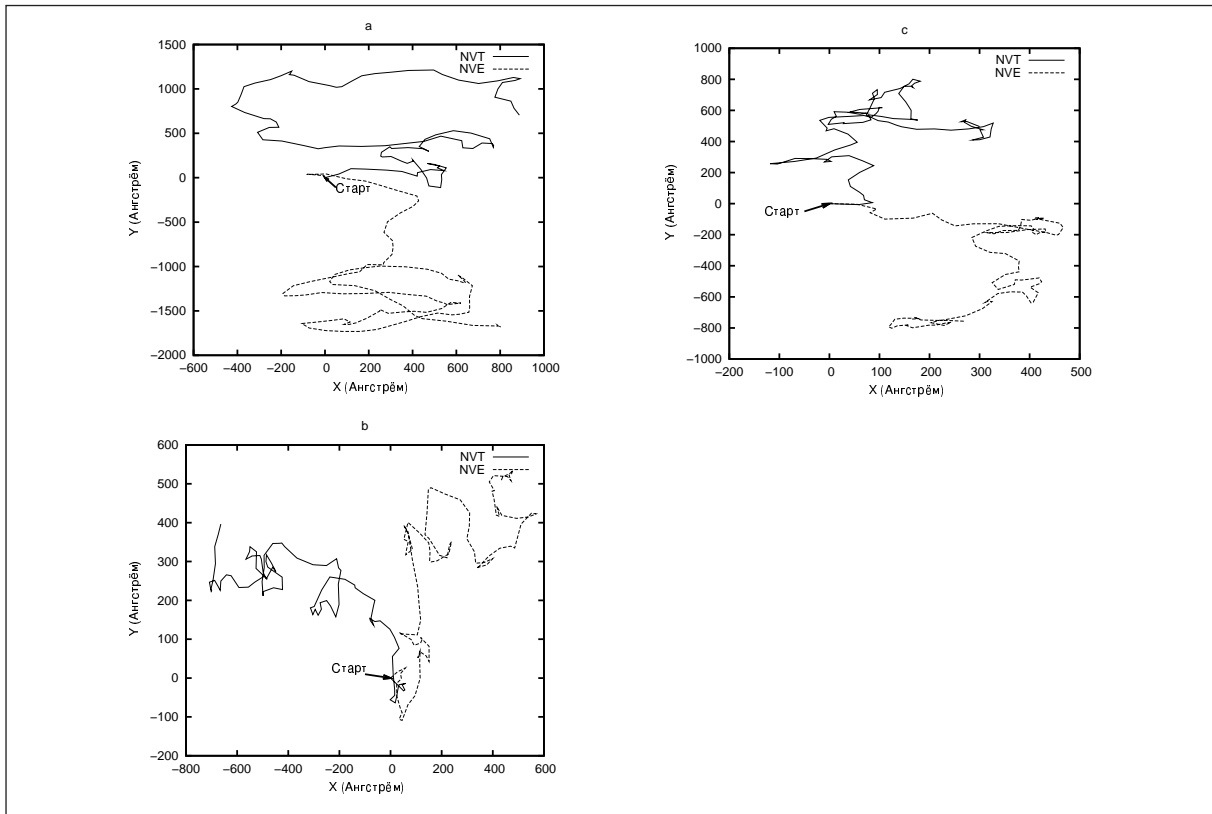
Поскольку подбор таких условий представляет из себя трудоёмкую задачу, а также потому, что нас прежде всего интересовал порядок величины подобного вклада, а не его точное значение, тем более что трудно дать точное определение термину «вклад термостата», мы ограничились одной траекторией для каждой из изученных систем. Их проекции на плоскость xOy приведены на рисунке 6.

Таблица 11. Максимальные значения квадрата угла вращения ϕ_{max}^2 и оценка коэффициента вращательной диффузии D_{rot} .

Система	ϕ_{max}^2 , рад ²	$\frac{\Delta(\phi_{max}^2)}{\phi_{max}^2}$ %	D_{rot} , рад ² фс ⁻¹	$\frac{\Delta D_{rot}}{D_{rot}}$, %
$4 \times C_{60}$	1100	12	1.3×10^{-5}	12
z-car	1700	14	2.2×10^{-5}	14

Таблица 12. Сравнение трансляционных D_{trans} и вращательных D_{rot} коэффициентов диффузии

Система	Ансамбль	D_{trans} , Å ² фс ⁻¹	D_{rot} , рад ² фс ⁻¹
C_{60}	NVT	0.051	-
	NVE	0.087	-
$4 \times C_{60}$	NVT	0.015	3.96×10^{-6}
	NVE	0.013	7.95×10^{-6}
z-car	NVT	0.017	2.17×10^{-5}
	NVE	0.017	0.35×10^{-5}

Рис. 6. Проекция траекторий движения системы: а) C_{60} б) $4 \times C_{60}$ в) z-car на плоскость xOy для NVT- и NVE-ансамблей

Интегрирование траекторий движения и выбор модели в этих экспериментах были точно такими же как это описано в разделе 2. Отличие заключалось лишь в том, что длина траектории составляла в обоих ансамблях 10 нс и что для NVE-ансамбля мы использовали стандартный алгоритм интегрирования Верле (см. например [14]).

Как уже упоминалось, можно говорить не об абстрактном вкладе термостата, а лишь о вкладе термостата в ту или иную величину, характеризующую движение наномашин, поэтому для изучения этого вклада мы сравнили для обеих ансамблей некоторые наиболее важные по нашему мнению величины.

В таблице 12 сравниваются трансляционные и вращательные коэффициенты диффузии, вычисленные по формулам из предыдущего раздела для всех трёх изученных систем.

Из приведенной таблицы видно, что единственным существенным различием между двумя ансамблями является увеличение вращательной диффузии (в несколько раз) при переходе от NVE к NVT ансамблю в случае жёсткой системы z-sag. Что по-видимому объясняется тем, что термостат масштабирует компоненты импульсов (как линейного, так и вращательного) независимым образом, поэтому характер изменения импульсов вдоль траектории усложняется по сравнению со случаем микроканонического ансамбля, и траектория движения становится при этом более изломанной, что хорошо видно для другой жёсткой системы C_{60} .

Для более мягкой системы из четырёх фуллеренов, где возможны довольно сильные смещения фуллереновых фрагментов друг относительно друга и как следствие фрагменты могут упруго соударяться, и тем самым менять импульсы, это различие не столь заметно, что видно из таблицы 12, где для NVE ансамбля коэффициент вращательной диффузии больше, чем для NVT ансамбля.

Также мало различий наблюдается при сравнении внутренних характеристик движения (скорости отдельных фрагментов, изменение геометрии движущейся системы и т. п.). Наконец характер распределения коэффициентов C , C_{dir} и C_{abs} и их средние по траектории величины также очень похожи для обеих ансамблей, поэтому мы не приводим этих данных.

Суммируя, мы можем заключить, что влияние термостата по-видимому сводится к тому, что он увеличивает стохастичность системы. Что приводит к более изломанным и хаотичным траекториям движения отдельных моделируемых частиц, в то время как другие характеристики движения сравнительно мало подвергаются его воздействию.

Для изученных нами систем величина этого эффекта была малой настолько, что в случае самой «хаотичной» системы $4 \times C_{60}$ нам не удалось его выделить.

4. Выводы

Основным результатом данной работы можно считать установление того факта, что в рамках выбранной нами упрощенной модели не наблюдается резкого различия между системой z-sag и системой из четырёх несвязанных между собой фуллеренов.

Это по-видимому объясняется тем, что из трёх основных факторов, влияющих на подвижность наномашин:

- внутримолекулярное взаимодействие,
- взаимодействие наномашин с поверхностью,
- влияние термостата –

вклад первого фактора оказывается очень малым, поскольку в основном наше силовое поле – это ван-дер-ваальсово взаимодействие между атомами, и как следствие этого взаимодействие фуллереновых фрагментов с поверхностью превалирует, в то время как третий фактор действует совершенно одинаково на движение фуллереновых фрагментов, которые, как мы выяснили, и определяют движение всей системы в целом, вне зависимости от того, связаны они химическими связями, или нет.

Поэтому для дальнейшего изучения наиболее интересным нам представляется изучение новых типов шасси, которые вносили бы больший вклад в движение наномашин, или же введение каких-то других дополнительных условий, связанных в первую очередь с контролем согласованности вращения колёс и делающих характер диффузии наномашин по поверхности более направленным.

Кроме этого необходимо дальнейшее усложнение модели, связанное как с изменением силового поля, так и модели термостата.

Работа частично поддержана грантом РФФИ – проект 09-03-00338. Все вычисления были выполнены с помощью суперкомпьютерного кластера «СКИФ-Чебышев». Авторы благодарят А. В. Акимова, И. А. Калимана, А. Б. Коломейского и И. В. Купченко за обсуждение работы.

Литература

1. Miller III T. F., Eleftheriou M., Pattnaik P., Ndirango A., Newns D., Martyna G. J. Symplectic quaternion scheme for biophysical molecular dynamics // *J. Chem. Phys.*, 2002, **116** (2), 8649-8659.
2. Shirai Y., Osgood A. J., Zhao Y., Yao Y., Saudan L., Yang H., Yu-Hung C., Sasaki T., Morin J.-F., Guerrero J. M., Kelly K. F., Tour J. M. Surface-rolling molecules // *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 4854-4864.
3. Wang L. L., Cheng H. P. Density functional study of the adsorption of a C₆₀ monolayer on Ag(111) and Au(111) surfaces // *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 165417/1-12.
4. MacKerell Jr. A. D., Bashford D., Bellott M., Dunbrack Jr. R. L., Evanseck J. D., Field M. J., Fischer S., Gao J., Guo H., Ha S., Joseph-McCarthy D., Kuchnir L., Kuczera K., Lau F. T. K., Mattos C., Michnick S., Ngo T., Nguyen D. T., Prodhom B., Reiher III W. E. Roux B., Schlenkrich M., Smith J. C., Stote R., Straub J., Watanabe M., Wiólkiewicz-Kuczera J., Yin D., Karplus M. All-Atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins // *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 3586-3616.
5. Foloppe M., MacKerell Jr. A. D. All-atom empirical force field for nucleic acids: I. parameter optimization based on small molecule and condensed phase macromolecular target data // *J. Comput. Chem.*, 2000, **21**, 86-104.
6. Rappé A. K., Casewit C. J., Colwell K. S., Goddard III W. A., Skiff W. M. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations // *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024-10035.
7. Okumura H., Itoh S. G., Okamoto Y. Explicit symplectic integrators of molecular dynamics algorithms for rigid-body molecules in the canonical, isothermal-isobaric, and related ensembles // *arXiv:cond-math/0610382*, 2006, **1**, 23.
8. Nosé S. An improved symplectic integrators for Nosé-Poincaré thermostat // *J. Phys. Soc. of Japan*, 2001, **70** (1), 75-77.
9. Bond S. D., Leimkuhler B., Laird B. B. The Nosé-Poincaré method for constant temperature molecular dynamics // *J. Comp. Phys.*, 1999, **151**, 114-134.
10. Martyna G. J., Klein M. L., Tuckerman M. Nosé-Hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics // *J. Chem. Phys.*, 1992, **97** (4), 2635-2643.
11. Kleiner D. S., Czaplewski C., Livo A., Scheraga H. A. Implementation of Nosé-Hoover and Nosé-Poincaré thermostats in mesoscopic dynamic simulations with the united-residue model of a polypeptide chain // *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 245103/1-16.
12. Leimkuhler B. L., Sweet Ch. R. The canonical ensemble via symplectic integrators using Nosé and Nosé-Poincaré chains // *J. Chem. Phys.*, 2004, **121** (1), 108-116.
13. Akimov A. V., Nemukhin A. V., Moskovsky A. A., Kolomeisky A. B., Tour J. M. Molecular dynamics of surface-moving thermally driven nanocars // *J. Chem. Theory Comput.* 2008, **4**, 652-656.
14. Dullweber A., Leimkuhler B., McLachlan R. Symplectic splitting methods for rigid body molecular dynamics // *J. Chem. Phys.*, 1997, **107** (15), 5840-5851.

STUDY OF NANOCARS MOTION FEATURES ON THE GOLD SURFACE

N.N. Artomov, S.S. Konyuhov,
A.A. Moskovsky, A.V. Nemukhin

Moscow State University, Chemical Department

`kon@lcc.chem.msu.ru`

Received 01.07.2010

Methodical aspects of the rigid-body molecular dynamics in the canonical ensemble approximation are studied by investigating motion of nanosize molecular vehicle called nanocar on gold surface. The role of thermostat, couplings, and correlations between rigid fragments of the nanocar molecule were specially analyzed. It is found that the use of the Nosé-Poincaré thermostat does not effect to dynamics of nanovehicle significantly. Correlations in the motion of different fragments of the molecule are small as well. A great difference between the nanocar dynamics and the four nonbounded fullerene molecules dynamics was not found. Therefore future investigations of new classes of nanovehicles are need.