

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ УПАКОВОК АТОМОВ НА ФЕМТОСЕКУНДНЫЕ КОРПОРАТИВНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

С.А. БЕЗНОСЮК, С.В. ВАЖЕНИН

Алтайский государственный университет, ул. Ленина, 61, Барнаул, 656049, Россия

В работе на примере металлических нанокластеров с ГЦК и ОЦК типами атомных упаковок рассматриваются проблемы моделирования движения неравновесных самоорганизующихся наносистем. Предложен подход к описанию корпоративных изменений структуры нанокластеров во времени. Дано силовое объяснение особенностей структурной организации стационарных состояний неравновесных наночастиц.

Введение

В соответствии с концепциями термополевой динамики и квантово-полевой химии [1,2] при решении задач последовательного и строгого описания механизмов и закономерностей протекания процессов самоорганизации наносистем необходимо различать два типа их неравновесности. С одной стороны, это близкие к стабильности квазиравновесные наносистемы. С другой стороны, это неравновесные наносистемы, находящиеся в стационарных состояниях корпоративного движения.

Основные методы моделирования квазиравновесных многочастичных систем сводятся к следующим четырем: квантовомеханические расчеты из первых принципов (*ab initio*), методы молекулярной динамики и молекулярной механики, метод Монте-Карло. Известно, что применение расчетных методов Монте-Карло или молекулярной динамики в целом оправдано для задач моделирования движения квазиравновесных наносистем, стремящихся к равновесному аттрактору.

Класс неравновесных наносистем, режим эволюции которых принципиально отличается от вышеуказанных квазиравновесных аналогов тем, что он направлен не к равновесию, а к самоорганизации, не описывается стандартными методами. Движение неравновесных наносистем в их стационарных состояниях описывается принципом минимальности производства энтропии. Однако в настоящее время нет универсальных методов описания выхода неравновесных наносистем на их стационарные состояния. Подход к построению таких методов был нами предложен ранее в рамках концепций термополевой динамики и квантово-полевой химии [3–5].

Варьирование параметров неравновесной самоорганизации позволяет выявить набор типичных стационарных состояний неравновесных наносистем. Как показано в данной работе, эти состояния весьма специфичны и в значительной степени отличаются по морфологии от типичных кластеров атомов, формирующихся в квазиравновесных термодинамических процессах.

Моделирование самоорганизации неравновесных наносистем

Динамика формы эволюционирующей наносистемы находит отражение в характере изменения многих параметров корпоративного движения частиц. Для практического исключения влияния незначимых для дальнейшего обсуждения факторов приведем к единым крайне низкотемпературным условиям режим корпоративной эволюции обоих типов (ГЦК и ОЦК) систем. Формирование специфической кривизны граней нанокластера никеля выражается определенной

обособленной неоднородностью на временных развертках энергии связи E (рис. 2(a)) и кванта времени Δt [3–5]. В то же время вид аналогичных разверток кластера железа не позволяет явно выделить в истории эволюции системы событие, связанное с потерей планарности граней. Это связано с тем, что в отличие от ГЦК систем процессы деформации ОЦК решетки оказываются сопряженными во времени с процессами неискажающей релаксации за счет только лишь длин связей. Существует, однако, возможность исключить из рассмотрения процессы релаксации, индифферентные к кристаллическому порядку и потому не участвующие в формировании специфических морфологий наносистем. Введем для этого параметр исключительно структурного характера, который является инвариантом относительно любых однородных расширений (сжатий), параллельных переносов системы как целого и тех изоморфных отображений, которые не нарушают внутренней упорядоченности структуры. Пусть Q_i^x, Q_i^y, Q_i^z ($i = 1, \dots, N$) – координаты ядер «эталонной» системы, в качестве которой будем для конкретности рассматривать идеально упорядоченную (ГЦК/ОЦК) решетку N -атомной частицы (никеля/железа). Пусть далее q_i^x, q_i^y, q_i^z ($i = 1, \dots, N$) – текущие координаты модельной наносистемы. Введем для количественной оценки степени упорядоченности исследуемого объекта коэффициент корреляции ρ между двумя множествами $\{q_i\}$ и $\{Q_i\}$. В частности, для x -компонент указанных множеств

$$\rho^x = \frac{\sum_i [(q_i^x - \bar{q}^x)(Q_i^x - \bar{Q}^x)]}{\sqrt{\sum_i (q_i^x - \bar{q}^x)^2 \sum_i (Q_i^x - \bar{Q}^x)^2}}, \quad (1)$$

где величины с чертой обозначают средние. Общий коэффициент корреляции есть среднее арифметическое коэффициентов ρ^x, ρ^y и ρ^z :

$$\rho = (\rho^x + \rho^y + \rho^z)/3. \quad (2)$$

Построение разверток коэффициента (2) по времени предполагает существование конкретного закона преобразования координат атомов в процессе эволюции. Вопрос подробно обсуждался ранее в [3–5]; введем здесь для ясности дальнейшего изложения основные представления, используемые в этом направлении. Матричное выражение закона преобразования координат точки конфигурационного пространства может быть записано в следующем простом виде

$$\mathbf{q}^{\ell+1}(t) = \mathbf{q}^\ell + S^\ell(t) \cdot \mathbf{e}^\ell,$$

где вектор-столбец координат \mathbf{q} , единичный вектор \mathbf{e} , характеризующий направление действия сил, и длина трансляции $S(t)$ на ℓ -й итерации определяют пространственную локализацию системы на $(\ell + 1)$ -й итерации посредством временного кванта t . Направляющий единичный вектор \mathbf{e} получается нормализацией векторной суммы антиградиента и случайной компоненты \mathfrak{R} [4], которая отвечает за отступление от детерминированного адиабатического спуска по поверхности потенциальной энергии. Временной интервал t задает период существования составной квантовой системы в запутанном состоянии, и соответственно, время энергетического обмена между квантово-полевой и плазменной составляющей нанокластера. Формулировка задачи и главные результаты при ее решении подробно излагались в [3–5], где получена зависимость временного кванта в следующей форме:

$$t = \sqrt{\frac{3NkT}{\sum_p (F_p)^2 / m_p}}. \quad (3)$$

Можно видеть, что (3) отражает влияние природы неравновесной наносистемы (через атомные массы m_p , $p = 1, \dots, N$), текущего локального градиента (или сил F_p) и

температурного режима (T) на длительность элементарных процессов обмена энергией. Таким образом, в отличие от случаев, встречающихся в методах молекулярной динамики, здесь исключается произвол при определении величины шага по времени. Подчеркнем, что первостепенным и основополагающим результатом модельного решения задачи является вывод о фемтосекундном и субфемтосекундном масштабах элементарных актов корпоративной эволюции квантово-размерных неравновесных наночастиц. Полный эволюционный период включает десятки тысяч таких актов и, таким образом, завершается в большинстве случаев за времена в десятки пикосекунд. Хотя в целом используемый подход, изложение которого дано ранее в [1–5], обосновывается для процессов, происходящих при конечных температурах, для заявленной темы особенности задачи, связанные с температурой, вторичны. В силу этого, расчет параметров эволюции (кванта времени t (3) и трансляции $S(t)$ на каждой итерации) выполнен для криогенных условий ($T = 0,1$ К).

Получить представление о движущих силах, приводящих к формированию кластеров в их конечной морфологии, характерной для стационарного режима эволюции, можно на основании анализа картин распределения компонент градиента полной энергии связи. Для получения картин распределения компонент градиента исследованы оптимизированные по параметру решетки a кубические нанокластеры с тем или иным типом упаковки. Основания для этого дает детальный разбор стадий алгоритмической эволюции этих объектов с помощью анализа разнообразных разверток по времени или по пути изображающей точки. Компьютерные эксперименты показывают, что на первых этапах эволюции ведущим процессом является именно всестороннее расширение (или сжатие) наночастицы без разрушения регулярности и с сохранением межатомных корреляций и общей морфологии.

Результаты и выводы

На рис. 1 в качестве иллюстрации показаны типичные продукты неравновесной самоорганизации металлических нанокластеров с ГЦК (a) и ОЦК (b) типами решеток на примере кластеров Ni_{172} и Fe_{189} соответственно. Изоморфные структуры иного состава при выходе на стационарный режим эволюции организуются аналогично. Под сильной зависимостью от типа атомной укладки оказываются не только статические образы результирующих конфигураций, но и динамические характеристики фемтосекундной эволюции в целом.

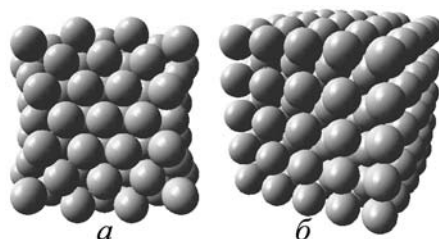


Рис. 1. Продукты самоорганизации кубических нанокластеров Ni_{172} (a) и Fe_{189} (b)

На временной развертке $t-\rho$ эволюции кластера никеля (см. рис. 2(b)) видно, что реакция коэффициента корреляции на структурные метаморфозы отмечается лишь в области времен вблизи 15 пс, когда происходит реорганизация самоорганизующейся упорядоченной структуры в деформированную конфигурацию (ср. с разверткой энергии по времени (рис. 2(a)) в окрестности $t \sim 15$ пс). На основании последнего вывода можно утверждать, что ход развертки $t-\rho$ в случае кластера железа отражает

исключительно процессы трансформаций, ответственных за формирование результирующей формы с выгнутыми гранями. Заметим, что эти процессы также вносят вклад в понижение энергии связи, т. е. неявно представлены на развертке по энергии (рис. 2(a)) наряду с процессами однородного изменения объема за счет оптимизации длин связей. Этот последний вывод получен на основании проведения процедуры релаксации оптимизированного по параметру решетки кластера Fe_{189} , в результате которой найдено заметное понижение энергии, хотя и не столь сильное, как на рис. 2(a) (примерно от $E = -288$ кДж/моль до нижнего предела $E = -296$ кДж/моль).

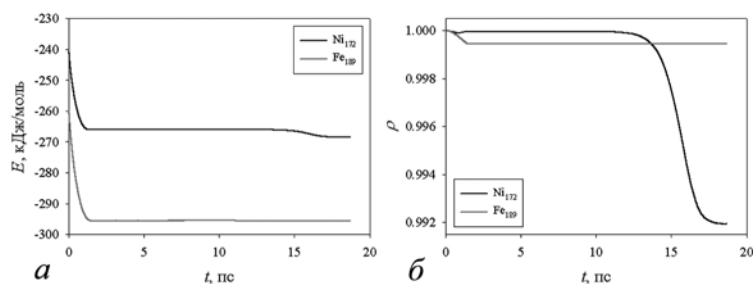


Рис. 2. Временные развертки эволюции кластеров Ni_{172} и Fe_{189} для энергии связи E на атом (a) и для функции ρ (б)

Характер распределения компонент градиента по атомам кубического кристалла рассмотрим на примере ГЦК решетки никеля и ОЦК решетки железа (см. рис. 3). Параметры решетки a в обоих случаях обеспечивают стабильность ядерной конфигурации относительно однородных деформаций. Однако вычисленные в этом состоянии парциальные векторы градиента на поверхности потенциальной энергии отличны от нуля, являясь причиной закономерных специфических неоднородных деформаций структуры нанокластера. Неудивительно, что наибольшее воздействие сил испытывают поверхностные атомы. Сравнение относительных модулей сил, действующих на атомы в центрах граней, на ребрах и в углах для случаев (a) и (б) на рис. 3 позволяет сделать следующие заключения. В случае ГЦК решетки стремление к специфическому разнонаправленному изгибанию граней обуславливается неравномерным распределением компонент градиента по поверхностным атомам решетки. Напротив, однородность распределения компонент градиента по поверхности нанокластера ОЦК железа и сравнительно малая напряженность краевых атомов ответственны за наблюдаемое равномерное выгибание наружу граней ОЦК решетки наночастицы.

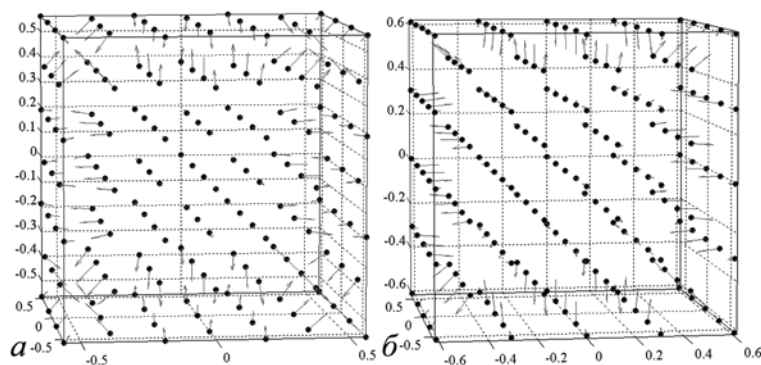


Рис. 3. Распределения компонент градиента энергии связи в оптимизированных по параметру решетки нанокластерах ГЦК Ni_{172} (a) и ОЦК Fe_{189} (б)

Стоит отметить, что эффект динамики формы является именно наноскопическим. Дело в том, что при описании связи в металлических кристаллах макроскопических размеров необходимо учитывать существование осцилляций кривой потенциального взаимодействия на больших расстояниях [6] (так называемые осцилляции Фриделя). Проведенный по изложенной выше схеме расчет для ГЦК решетки с осциллирующим потенциалом не выявляет никаких значительных деформаций структуры и изгибания граней нанокластера. Это достаточно предсказуемый результат, так как существование дополнительных минимумов кривой закономерно локализует атомы частицы в пределах соответствующих координационных сфер. Вопрос о границе перехода от наноскопического к макроописанию в целом остается открытым.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-08-00053-а, гранта президента РФ МК-2077.2007.3, тематического плана Федерального Агентства Образования РК 01.2.006. 06607.

Список литературы

1. Beznosjuk S.A., Minaev B.F., Dajanov R.D., Muldachmetov Z.M. Approximating quasiparticle density functional calculations of small active clusters: strong electron correlation effects // *Int. J. Quant. Chem.* – 1990. – v. 38(6). – pp. 779–797.

2. Beznosyuk S.A. Modern quantum theory and computer simulation in nanotechnologies: Quantum topology approaches to kinematical and dynamical structures of self-assembling processes // *Mater. Sci. Eng., C.* – 2002. – v. 19/1. – pp. 369–372.

3. Безносюк С.А., Важенин С.В., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Маслова О.А. Компьютерное моделирование алгоритмической эволюции квантово-размерных наночастиц // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2006. – №4. – с. 7–14.

4. Beznosyuk S.A., Vazhenin S.V., Maslova O.A., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. Transformation Evolution of Graphene and Nickel Nanoparticles // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security.* – 2008. – pp. 215–224.

5. Безносюк С.А., Важенин С.В., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Маслова О.А. Законы и закономерности движения частиц в наномире // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2007. – т. 4. – №4. С. 35–41.

6. Харрисон У. Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи: Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – Т.2. – 332 с.