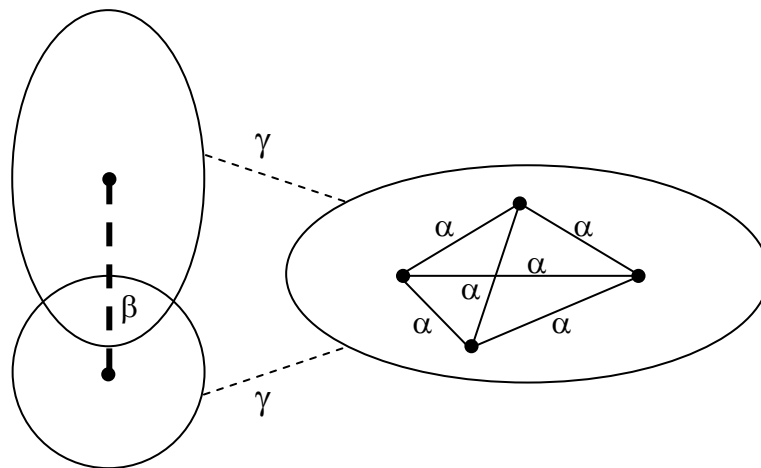


**С.А. Безносюк, М.С. Жуковский**

## ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ



УДК 544.1+54:51+54:681.3+539.2+539.6

Безносюк С.А., Жуковский М.С. Основы нанотехнологий.. Мультимедийное электронное учебное пособие. АлтГУ 2007 г.

В учебном пособии изложены фундаментальные исходные представления и компьютерные методы, лежащие в основе фемтосекундных нанотехнологий конструирования нового поколения мультифункциональных наноустройств и адаптивных наноматериалов. Разработка таких нанотехнологий базируется на многоуровневом строении материалов, исследованиях физико-химических и информационных свойств неравновесных мультиструктур ядерно-электронной плазмы в конденсированном состоянии, применении компьютерных методов дизайна и расчета наносистем в физике, химии и электронике наноматериалов.

Пособие предназначено для студентов, магистрантов, аспирантов и преподавателей химических и физических факультетов университетов.

Рецензент: Плотников В.А. – доктор физ.-мат. наук, профессор

Пособие разработано при частичной финансовой поддержке

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В последнее время сложилось устойчивое представление о том, что нанонауки и нанотехнологии представляют собой «горизонтальные» науки и технологии. Они объединяют разные научные сферы, и результатом такого междисциплинарного подхода может быть решение многих проблем в области медицины, информационных технологий, производства и хранения энергии, науки о материалах, производственных процессов в наномасштабах, безопасности, исследований продуктов питания, воды и состояния окружающей среды, производства оборудования для исследования свойств объектов на наноуровне. Эта утилитарная точка зрения стала доминировать, после того как были достигнуты первые успехи в применении элементов нанометрового (одна миллиардная метра) размера в медицинских целях, конструкционных материалах и материалах электроники.

Вместе с тем, нанонауки и нанотехнологии интегрированы в плане их законов, механизмов и закономерностей в современный «вертикальный» срез наук и технологий, базирующихся на квантовых законах микромира атомов и классических законов макромира машин, окружающих человека. В этом «многоэтажном» мире частицы и устройства наномира занимают, как бы, срединное положение. До настоящего времени не все законы, механизмы и закономерности движения предметов наномира изучены. Они очень сложны. Об этом говорит само название «нано», происходящее от греческого слова «нанос», что означает «карлик».

Отличительной особенностью наносистем является самоорганизация химических частиц (атомов, молекул) в масштабах длин порядка 10 нм. Этот процесс самосборки и самоуправления молекулярных систем возникает в условиях неравновесной высокоскоростной кинетики. Продолжительность элементарных дискретных актов движения химических частиц (атомов) на много порядков меньше времени протекания элементарных химических реакций. Эта сверхскоростная фемтосекундная ( $10^{-15}$  с) кинетика наносистем

является наряду с самоорганизацией другой отличительной особенностью законов и механизмов движения частиц в нанопространстве. Эти объекты, с размером от отдельных атомов (0.1 нм) до 10 нм, конструируют в пределе длин до 100 нм такие адаптивные биологические нанокиборги как вирусы. Известно, также, что при измельчении размеров зёрен кристаллических материалов до наноскопического порога около 10 нм, с ними происходят кардинальные изменения. Их свойства резко изменяются по сравнению с крупнозёрненными кристаллическими материалами. Эти явления могут быть использованы для разработки нанотехнологий материалов нового поколения, «интеллектуально» реагирующих, как сенсоры, на изменения химического состава, температуры, давления среды, и которые могут быть использованы для конструирования адаптивных устройств, имитирующих биологические объекты, способные бороться с теми же вирусами. Создание «карликовых» наномашин для функционализация нанопространства позволит человеку создавать структуры столь же эффективные, как и органеллы живых клеток. Такие физические нанокиборги смогут выполнять энергетическую функцию, снабжая энергией наномеханизмы, транспортирующие строительные блоки ещё более сложных молекулярных систем. Такие наносистемы в будущем определяют принципиально новый этап технического развития человечества, которое сможет на равных конкурировать с природой в деле создания принципиально новых объектов.

Основы нанотехнологий лежат в концепции многоуровневого строения вещества. Она предполагает, что материал представляет собой систему, в которой микро- нано- и макроскопические объекты сосуществуют и взаимодействуют друг с другом. Так, кванты колебаний ядерной подсистемы – фононы – описываются законами квантовой механики и принадлежат микромиру. Дислокации – это макроскопические объекты с классическим поведением. Они возникают в кристаллах и взаимодействуют с фононами и другими квантами вещества. Фундаментальный уровень наномира вещества, лежащего на стыке макромира физической химии и микромира квантовой

химии, наделен структурами наночастиц со специфическими физическими, химическими и информационными свойствами. Наносистемы формируются высокоскоростными неравновесными процессами самоорганизации.

Экспериментально обнаруженные уникальные физико-химические и информационные свойства многоуровневых наноматериалов указывают на то, что специфика их строения отличается от квантового строения молекул и классического строения фаз, включающих протяженные макроскопические структуры точечных дефектов, дислокаций, межзёренных границ и фаз. Промежуточное положение наноскопических объектов вещества позволяет предположить, что законы их динамики должны быть сложно переходными между квантовыми и классическими законами физики.

Для успешной разработки нанотехнологий нового поколения на основе концепции многоуровневого строения особое значение имеют исследования биологических нанообъектов вещества, которые способны обмениваться не только энергией, но и информацией, обладают памятью, самоорганизацией, способны к регенерации и мутации. В них протекают физико-химические и информационные процессы, раскрытие механизмов которых даёт ключ к созданию теории адаптивных физических наноматериалов и устройств.

Развитие магистральных направлений высоких технологий в основном определяется знаниями в области многоуровневой организации вещества. Возникли два основных встречных подхода нанотехнологий формирования многоуровневого строения наноматериалов. Компьютерные нанотехнологии монтажа структуры вещества путем поатомной сборки «снизу» с уровня микромира противоположны методам создания многоуровневого строения наноматериалов за счёт воздействия «сверху» на такие макроскопические объекты вещества как зерна, границы зерен, дислокации с помощью сложных электромеханических нагружений, пучками высокоэнергетических частиц, электрохимическими методами.

Фундаментальная концепция целостного иерархического строения вещества сформулирована в рамках единого квантово-полевого подхода

термополевой динамики и квантово-полевой химии. Суть этого подхода состоит в том, что все три уровня строения возникают вследствие законов квантовой теории поля. Теоретическое описание начинается с квантовой теории поля для квантово-полевых систем микроскопического уровня. Затем в электронной плазме вещества образование составных бозонов электронов ведёт к возникновению наноскопических мультичастиц – протяженных объектов, состоящих из оболочки составного бозона и запертого внутри неё фрагмента ядерно-электронной плазмы. И, наконец, макроскопические объекты (границы тел, зёрен, дислокации, вакансии) в веществе возникают вследствие бозе-конденсации простых и составных бозонов. В результате этого возникает единое многоуровневое строение вещества, охватывающее его квантово-полевые, квантово-механические и классические объекты. Эта концепция лежит в основе изложения материала в данном учебном пособии.

Учебное пособие содержит материал, который многие годы излагался на химическом и физическом факультетах в специальных курсах кафедры физической и коллоидной химии Алтайского государственного университета «Физическая химия наноструктурированных материалов», «Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества», «Электрохимия полупроводников». Освоение материала требует подготовки в объёме трех курсов классических университетов. Некоторые специальные разделы математического аппарата даны нами в приложениях.

К теоретическому пособию прилагается, как его составная часть, мультимедийный программный комплекс «Компьютерная нанотехнология», который в режиме виртуальных демонстраций и экспериментов дополняет и иллюстрирует решения ряда конкретных задач нанотехнологии, изложенных в основной части электронного учебного пособия.

Авторы благодарны аспирантам Мезенцеву Д.А., Лебеденко С.Е., Лерху Я.В., Пережогину А.А., Важенину С.В., Масловой О.А., помогавшим в решении ряда компьютерных задач, а также в подготовке данного пособия.

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что вещество может находиться в различных состояниях. Традиционно выделяются состояния плазмы, газа, жидкости, твердого тела, которые можно рассматривать как результат последовательного охлаждения плазмы. В подтверждение этой идеи в области сверхнизких температур и давлений недавно открыто новое состояние вещества - бозе-эйнштейновский конденсат атомов и молекул.

Плазма - это совокупность относительно подвижных заряженных частиц, взаимодействующих по закону Кулона. Состав плазмы вещества известен. Она состоит из положительно заряженных ядер и отрицательно заряженных электронов. Обе компоненты плазмы вещества под влиянием сильных кулоновских взаимодействий стремятся обеспечить электрическую нейтральность устойчивых состояний вещества. Компоненты плазмы имеют существенное различие подвижностей. Ядерная компонента плазмы менее подвижна, чем электронная. Это является следствием того, что масса покоя ядер в десятки тысяч раз больше массы покоя электрона.

Формирование холодных конденсированных состояний вещества есть следствие значительного различия подвижностей двух компонент плазмы. В конденсированных состояниях вещества ядра настолько малоподвижны, что формируют устойчивые в пространстве конфигурации. При этом «остовная» часть электронной плазмы закрепляется ядрами, а оставшаяся подвижная часть электронов образуют «проводящую» подсистему электронной плазмы. Наличие электронов проводимости определяет классификацию материалов на металлы (проводники) и неметаллы (полупроводники, изоляторы).

Различие в массах ядер и электронов не единственная причина отличий в свойствах конденсированных состояний. Второй причиной является то, что электронная плазма при достаточно низких температурах переходит в так называемое вырожденное квантовое состояние. В состоянии вырождения доминируют квантово-статистические свойства электронов, являющихся по

статистике фермионами. Эта статистика запрещает электронам иметь внутри плазмы одинаковые квантовые числа. Например, три компоненты импульса и проекцию спина на выделенную магнитным полем ось в пространстве. Такое состояние движения электронной плазмы называется вырожденным газом электронов. Если распределение плотности плазмы в пространстве зависит от координат, то состояние называется неоднородным электронным газом.

Электронная плазма вещества может иметь и другие вырожденные квантовые состояния, что задаёт мультиструктурное строение вырожденной плазмы электронов. В результате процесса спаривания электронов в плазме снимается запрет иметь одинаковые квантовые числа парам электронов. Это является следствием, того, что электронная пара (рой двух электронов) имеет квантовую статистику бозонов. Множество роевых пар электронов может обладать одинаковыми квантовыми числами и образовать сверхпроводящий электронный конденсат составных бозонов. Квантовая бозе-статистика 2-электронных пар будет определять свойства роевой компоненты электронной плазмы. Из-за кулоновского отталкивания между электронами вклад многоэлектронных ( $n > 2$ ) роевых компонент в структуру электронной плазмы должен быть мал по сравнению с неоднородным фермионным газом электронов и составными бозонами спаренных электронов.

Модель неоднородного электронного газа хорошо описывает физико-химические свойства идеальных кристаллов: чистых металлов, простых полупроводниковых материалов и диэлектриков. В них мала доля роевой электронной компоненты, поэтому незначительны эффекты электронной сверхпроводимости, отсутствует наноструктурный функциональный уровень.

Вместе с тем, не всегда можно ограничиться моделью неоднородного электронного газа, и пренебречь роевой компонентой плазмы. Например, это невозможно сделать при точном описании сверхпроводящих материалов. Мультиструктурность вырожденной электронной плазмы важна также для строения функциональных наноматериалов. В технологиях приборостроения, электроники и катализа давно востребованы функциональные материалы,



обладающие высоким уровнем адаптивности к экстремальным условиям эксплуатации. В современных представлениях физико-химические свойства функциональных материалов объясняются их многоуровневым строением.

С начала XX века со времён становления квантовой механики и химии стало известно, что пространственные размеры атомов задают естественный универсальный субнанометровый масштаб строения вещества. Ближний и дальний порядок во всех материалах определяется на уровне атомных структур. Прецизионные эксперименты показали наличие в структуре некристаллических аморфных веществ, стекол ещё одного «надатомного» наноскопического масштаба. В их низкоэнергетических спектрах неупругого рассеяния нейтронов, а также комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения света были впервые обнаружены характерные избыточные плотности резонансов наночастиц.

В 80-х годах прошлого века высокотемпературная сверхпроводимость сложных по химическому составу керамических материалов, обладающих выраженной наноструктурностью строения, поставила проблему разработки теории мультиструктурности функциональных материалов. В этих керамиках малая протяженность составных бозонов (электронных пар), обусловленная механизмами сильной электронной корреляции, ведет как к повышению критических параметров перехода в сверхпроводящее состояние, так и к устойчивости самой наноструктуры керамик. Особенности взаимосвязи до сих пор неясны, что препятствует созданию на основе высокотемпературных сверхпроводящих керамик надежных в эксплуатации устройств.

Многоуровневость материала означает, что квантовая эволюция его плазменных компонент (ядер и электронов) проявляется в эксперименте на различных по механизмам связей и организации функциональных уровнях. Иерархия мультиструктур включает в себя три основных физико-химических уровня. Базовым является функциональный уровень атомов, характерный масштаб длин которого ограничен диапазоном от одного до сотен пикометров. Функциональный уровень наноструктур лежит в следующем

пространственном масштабе, занимающим интервал от десятых долей до десятков нанометров. Субмикронный размер и выше лежащий диапазон характерен для макроструктур зёрен и фаз материалов. Развитая иерархия мультиструктур наноматериалов способствует его управляемой извне самоорганизации – адаптивности.

В мультиструктурности ядерно-электронной плазмы материала роль ведущей играет электронная компонента. При этом электронная система сама представлена двумя известными структурными компонентами: нормальной (фермионной) и роевой (бозонной). Как было уже отмечено выше, квантово-статистические свойства нормальной компоненты электронной плазмы совпадают со свойствами неоднородного электронного газа, состоящего из одиночных электронов – фермионов. Напротив, квантово-статистические свойства роевой компоненты задаются свойствами бозонных по статистике электронных пар. Электронная плазма конденсированного состояния всегда наделена мультичастичной стратификацией, которая должна проявляться не только в явлениях кинетического характера, таких как перенос заряда, но и в самоорганизации физико-химической мультиструктуры материалов.

Наносистемные мультичастицы вещества возникают в результате пространственной и временной консолидации движения электронной пары и фрагмента электронно-ядерной плазмы. На языке квантовой теории поля это можно представить как временный захват в пространственную нишу (оболочку), занятую электронной парой, плазменной подсистемы ядер и газа электронов. Составные мультичастицы формируют наноструктуры вещества. Каждая мультичастица имеет внутренний квантовый параметр порядка  $\phi_0$  составного бозона – пары электронов.

Электронная роевая компонента запирает часть ядерно-электронной плазмы, стабилизируя мультичастицу за счёт понижения её потенциальной энергии в результате поджатия плотности электронного газа к ядрам. При этом дополнительно уменьшается перекрывание волновых функций соседних мультичастиц, что ведет к ослаблению их связей. В результате этого, связи

изменяются, как внутри мультичастицы, так и между мультичастицами. Происходит расщепление химических связей атомов на внутрочастичные когезионные связи и межчастичные адгезионные связи.

Размер мультичастицы ограничен «сверху» максимальным радиусом спутывания в электронной паре, который задается отношением произведения скорости сигнала в вакууме на квант действия к средней энергии флуктуаций энергии в материале. В частности, размеры мультичастиц ограничиваются сверху термостатистическими тепловыми флуктуациями, в результате чего в материалах с понижением температуры увеличивается предельный размер наночастиц. При комнатных температурах ( $T \sim 300$  К) верхний предел размера мультичастиц составляет примерно микрометр. Однако основной вклад в ограничение сверху предельного размера наночастиц дают квантовые флуктуации энергии. Например, при энергиях квантовых флуктуаций до 100 кДж/моль размер мультичастиц не превышает 100 нм.

В формировании макроскопических объектов вещества принимают участие ядерная и электронная компоненты его плазмы. При этом механизм формирования этих объектов в рамках квантово-полевого подхода одинаков – это конденсация простых и составных бозонов. Конденсаты описываются макроскопическим параметром порядка  $\chi_0$ . Для составных бозонов мультичастиц этот параметр порядка является внешним, дополняющим внутренний параметр пары -  $\varphi_0$ .

Ядерная подсистема плазмы описывается на микроуровне квантовыми частицами фононами, которые являются простыми бозонами. Фононы – бесщелевые по спектру энергий возбуждения кванты. Они относятся к так называемым голдстоуновским бозонам. Это важно с точки зрения свойств формируемых ими при конденсации протяженных классических объектов. В рамках термополевой динамики показано, что конденсаты бесщелевых голдстоуновских бозонов порождают макроскопические объекты, которые имеют топологические особенности. Например, фононная конденсация порождает точечные, линейные и поверхностные топологические дефекты в

кристаллах, такие как вакансии, дислокации, границы зёрен. Конденсация составных бозонов электронной компоненты плазмы (пар электронов) порождает макроскопическую компоненту сверхпроводимости вещества, в которой возможно появление топологических макрообъектов – вихрей и джозефсоновских контактов.

Главным фактором роста интереса к мультиструктурным материалам являются успехи высоких технологий в создании новых наноматериалов. Три триплета: (B, C, N), (Al, Si, P), (Ga, Ge, As) P- элементов III-IV-V групп второго, третьего и четвертого периодов таблицы химических элементов Д.И. Менделеева являются в настоящее время основой технологий создания наноматериалов. Прежде всего, это широкий класс искусственно получаемых наночастиц на основе углерода и его аналогов – таких систем как «бор-азот», кремний, германий, нитрид, фосфид и арсенид галлия.

Нанотехнологии получения наноструктур материалов на основе первого триплета (B, C, N) и двух других триплетов (Al, Si, P), (Ga, Ge, As) кардинально отличаются друг от друга. Для генезиса наносистем углерода и BN используют технологии поатомной сборки «снизу» - «вверх». Это методы парофазного синтеза (ПФС) наноматериалов на криогенной подложке. Мультиструктурность материалов на основе P – элементов двух других триплетов получают с помощью атомно-силового или фотохимического реконструирования поверхностей кристаллов. Эти нанотехнологий относятся к типу технологий «сверху» - «вниз».

Оба технологических подхода дополняют друг друга с точки зрения экспериментальных методов наноструктурирования материалов. Проблемой в настоящее время является теоретическое объяснение их совместимости и предсказание возможностей и путей эффективного синтеза с целью создания новых функциональных материалов. Для решения этой проблемы возникло специальное теоретическое направление, использующее фундаментальные точные науки в сочетании с компьютерным экспериментом.

Очевидно, что при первоначальном знакомстве с предметом изучения все многообразие проблем затрагивать не имеет смысла. Поэтому следует отметить, что в нашем пособии основное внимание будет уделено описанию мультиструктур нанометрового диапазона и методам их формирования как «снизу» путем поатомной сборки, так и «сверху» за счет реконструирования межфазных границ материалов.

Построение учебного пособия таково. В первой главе рассмотрены современные концепции строения вещества, составляющие основу для разработки нанотехнологий. Здесь изложены идеи теории функционала электронной плотности, которые лежат в основе концепции электронного строения вещества как системы ядер связанной кулоновскими силами с вырожденной плазмой неоднородного электронного газа. Далее подробно изложены идеи теории квантовой топологии плотности, которые дают описание атомного уровня строения вещества – первого физико-химического уровня, лежащего над плазменным квантово-полевым уровнем строения. В заключение главы дано введение в квантово-полевую концепцию плазменного строения вещества. Во второй главе подробно изложен математический аппарат квантово-полевой химии электронной плазмы вещества. В третьей главе изложены основы концепции физико-химических наноструктур вещества, их функционирования и самоорганизации. В последующих главах представлены более специальные и прикладные задачи нанотехнологий получения наночастиц и наноструктур вещества. Здесь изложены примеры компьютерного моделирования процессов формирования наноструктур, формирующихся на границах твердых тел, твердых тел и жидкости, твердых тел и газов, в вакууме и внутри жидких растворов.

## ГЛАВА 1

### ОСНОВНЫЕ КОНЦЕПЦИИ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Согласно определению строение объекта - это целостная организация его функциональных структурных уровней. Каждый структурный уровень задается устойчивыми функциональными связями объекта, существенными для его целостности и тождественности с самим собой в специфических процессах взаимодействия с окружающим миром. Моноструктурный объект имеет целостную организацию на одном функциональном уровне. Строение мультиструктурного объекта задается двумя и более уровнями.

В классической теории строения вещества по определению принято, что структура вещества - это устойчивые химические связи между атомами, существенные для целостности вещества и тождественности с самим собой при определенных внешних силовых и тепловых воздействиях.

Наука о строении вещества переживает новый этап развития с начала 80-х годов прошлого века. Поворотным стало открытие функционального структурного уровня целостной организации наноматериалов в диапазоне нанометровых расстояний ( $10^{-10}$  м -  $10^{-8}$  м), лежащего над функциональным структурным уровнем атомов (пикометровый диапазон ( $10^{-12}$  м -  $10^{-10}$  м)).

Составные мультиструктурные наночастицы, которые мы будем сокращенно называть просто наночастицы вещества, имеют специфические физические, химические и информационные свойства. Функциональные ресурсы систем наночастиц сложны. Кроме способности к обмену энергией и веществом мультиструктурные наноматериалы могут участвовать в обмене информацией. Они имеют функции памяти, самоорганизации и адаптации.

Строение наночастиц и наноструктурированных материалов стало предметом фундаментальных теоретических исследований. Пограничное положение наночастиц позволяет предположить, что законы их строения должны быть более сложными переходными между квантово-химическими законами атомного строения и физико-химическими законами фазового

строения вещества. Поэтому вполне логичным было возникновение за прошедший период двух диаметрально противоположных подходов к построению теории наномира: со стороны физикохимиков «сверху» и со стороны квантовых химиков «снизу».

Вместе с тем, экспериментально обнаруженные уникальные свойства структур вещества в наномире указывают на то, что специфика их строения отличается от квантового строения молекул или классического строения фаз. Актуальны разработки фундаментальных теоретических концепций, в рамках которых возникала бы целостная иерархическая теория строения вещества, включающая наномир как особую форму организации вещества наряду с молекулярной и фазовой.

### 1.1. Концепция строения вещества в теории функционала плотности неоднородного электронного газа

В 70-х годах XX века произошел резкий скачок в теоретическом осмыслении квантовой картины строения вещества на микроскопическом уровне. Это произошло вследствие стечения ряда обстоятельств. Главными были два – появление теории функционала плотности (ФП) неоднородного электронного газа и появление высокопроизводительных ЭВМ. Мощность компьютеров стала вполне достаточной, чтобы справиться с расчетом электронной плотности и энергии молекул и идеальных кристаллов. Это привело к увеличению числа работ по прикладной квантовой химии и электронному строению твердых тел.

В теории ФП волновая функция состояния любой химической частицы является функцией электронных и ядерных координат и времени  $\psi(x, X, t)$ , где  $x$ -пространственные и спиновые координаты электронов,  $X$ -набор ядерных координат,  $t$ -время. Обозначим волновую функцию основного стационарного состояния для фиксированного положения ядер  $\psi(x, X)$ ,

тогда вероятность обнаружения каждого из  $N$  электронов в элементе объема  $d\Omega_i = dx_i dy_i dz_i$  со спиновой координатой  $\sigma_i$  ( $\alpha$  или  $\beta$ ) для данной конфигурации ядер  $X$  равна  $\psi^*(x; X)\psi(x, X)dx_1 dx_2 \dots dx_N$ , где  $dx_i = d\Omega_i \sigma_i$ . Тогда по определению электронная зарядовая плотность химической частицы  $\rho(r, X)$  имеет вид

$$\rho(r, X) = N \sum (\text{spins}) \left\{ \int d\Omega_2 \int d\Omega_3 \dots \int d\Omega_N \psi^*(x; X)\psi(x; X) \right\} \quad (1.1)$$

где выполнено суммирование по проекциям спина  $\{\sigma_i\}$  всех  $N$  электронов и проведено интегрирование по координатам  $\{r_i = (x_i, y_i, z_i); i = 2, 3, \dots, N\}$  всех электронов химической частицы кроме первого.

Суть метода функционала плотности состоит в том, что независимо от сложности волновой функции химической частицы знание распределения её электронной плотности позволяет рассчитать поверхность потенциальной энергии  $E(X)$  в основном состоянии в виде универсального функционала:

$$E(X) = \int_{\Omega} V_{\text{ext}}(r, X)\rho(r, X)d\Omega + F[\rho(r, X)], \quad (1.2)$$

где  $V_{\text{ext}}(r, X)$  обозначает потенциальную энергию одного электрона в точке  $r$ , помещенного во внешнее силовое поле данной конфигурации ядер  $X$ , а  $F[\rho(r, X)]$  обозначает универсальный функционал плотности для внутренней (кинетической и потенциальной) энергии системы  $N$  электронов частицы.

Наглядность картин распределений электронной плотности, их связь с энергетикой химических частиц позволила выйти квантовой теории строения вещества на уровень инженерных наук. За наглядностью скрываются проблемы, которые можно отнести к «кухне» теории ФП. Основой метода явилась доказанная в 1964 г. теорема Хоэнберга – Кона. Доказательство этой



теоремы было «от противного», что недостаточно для построения конструктивной теории. Детали теории ФП смотрите в Приложении I.

Квантово-механическая теория ФП использует модель неоднородного электронного газа и схему вычислений, которые основываются на решении одноэлектронного дифференциального уравнения Шредингера для квантово-механической системы  $N$  независимых электронов. Энергия и распределение плотности заряда электронов во внешнем силовом поле ядер описываются как энергия и плотность заряда в физическом пространстве эффективного ферми-газа, состоящего из  $N$  электронов.

Преимущество квантово-механического приближения (метода Кона – Шема) в простоте реализации расчета электронно-газовых систем, поэтому подавляющая часть вычислительных комплексов, созданных для расчета идеальных кристаллов и изолированных молекул, основана на этом приближении.

## 1.2. Концепция атомного строения вещества в теории квантовой топологии плотности

С начала 70-х, в рамках приближения неоднородного электронного газа, развивается новый топологический подход к строению химических частиц – квантовая топология плотности (КТП) «атомов в молекуле». В этом методе главную роль играет топографическая карта, описывающая распределения плотности заряда в пространстве. Основными элементами карты являются линии градиента электронной плотности. Эти линии определяют топологию атомного строения молекулы и вещества в целом.

Для того чтобы понять содержание этой концепции строения вещества, необходимы сведения из топологии. Они представлены в Приложении II. В основе теории КТП лежит фундаментальное утверждение квантовой теории неоднородного электронного газа о том, что квантовое действие молекулы, (вещества) стационарно, если стационарно квантовое действие каждого из её

топологических фрагментов - атомов. Следствием этого является то, что теорема вириала выполняется не только для всей системы  $N$  электронов и  $B$  ядер вещества, но и для каждого финитного атома в веществе. Поэтому топологические атомы в веществе называют ещё вириальными атомами.

Одним из следствий развития теории атомов в молекулах является то, что вириальные атомы являются открытыми системами, определенными в реальном пространстве, причем их границы определяются специфическими свойствами электронной плотности заряда. Заряд молекулы целочисленный, но при этом заряд вириального атома может быть произвольным дробным.

Анализ топологических свойств молекулы может также быть применен к плотности, полученной усреднением  $\rho(r, X)$  по тепловому движению ядер. Эта электронная плотность, определяемая в экспериментах по дифракции рентгеновских лучей и электронов, получается усреднением вида:

$$\rho(r) = \frac{\int dX \rho(r; X)}{\int dX} \quad (1.3)$$

Электронная плотность  $\rho(r, X)$  (или  $\rho(r)$ ) - это физическая величина, представляющая скалярное поле, определенное в трехмерном пространстве. Топологические свойства такого поля определяют через числа и тип его сингулярных и критических точек. Они определяют положения экстремумов плотности (максимумы, минимумы или седловые точки). Структура поля легче поддается анализу при изучении связанного с полем вектора градиента электронной плотности  $\nabla\rho(r)$ . Свойства векторного поля в каждой точке пространства характеризуются его направлением и величиной.

Изображение градиента  $\nabla\rho(r)$  для конкретной молекулы позволяет визуализировать ее атомы и некоторые наборы линий связи определенных ядер в молекуле - ее молекулярный граф. Вид распределения электронной плотности представляет собой проявление действующих в ней сил. Главная из которых – сила притяжения к ядрам. Топологически это проявляется в

наличии локальных сингулярных каспов-максимумов электронной плотности в положении ядер. Этот факт имеет экспериментальное обоснование.

Каждая несингулярная топологическая особенность  $\rho(\mathbf{r})$  (максимум, минимум или седловая точка) связана с соответствующей критической точкой  $\mathbf{r}_c$ , в которой первая производная  $\rho(\mathbf{r})$  равна нулю:  $\nabla\rho(\mathbf{r}_c) = 0$ . Характер критической точки определяется кривизной  $\rho$  в этой точке. При произвольном выборе координатных осей для определения кривизны  $\rho$  в точке пространства следует рассмотреть девять вторых производных. Они определяют матрицу гессиана электронной плотности размерностью  $3 \times 3$ . Эта симметричная матрица с действительными элементами может быть диагонализирована. След матрицы – лапласиан плотности  $\nabla^2\rho$  – является инвариантным по отношению к вращению системы координат.

Все собственные значения матрицы гессиана  $\rho$  в критической точке вещественны. Критическая точка характеризуется двумя величинами  $(\omega, \sigma)$ . Ранг критической точки  $\omega$  равен числу ненулевых собственных значений в критической точке. Сигнатура критической точки  $\sigma$  является простой алгебраической суммой знаков собственных значений. Критические точки с  $\omega < 3$ , называются вырожденными. Такая критическая точка нестабильна. Так как малое изменение электронной плотности, вызванное смещением ядер, приводит к ее исчезновению или раздвоению (бифуркации) на ряд не вырожденных или устойчивых ( $\omega = 3$ ) критических точек. Существует только четыре возможных значения признака  $\sigma$  у критических точек третьего ранга:

(3,-3) - все значения кривизны отрицательны и  $\rho$  имеет локальный максимум в  $\mathbf{r}_c$

(3,-1) - два значения кривизны отрицательны и  $\rho$  имеет максимумы в  $\mathbf{r}_c$  в плоскости, определенной соответствующими осями. Вдоль третьей оси, перпендикулярной этой плоскости,  $\rho$  имеет минимум в точке  $\mathbf{r}_c$ .

(3,+1) - два значения кривизны положительны и  $\rho$  имеет минимум в  $r_c$  в плоскости, определенной соответствующими осями. Вдоль третьей оси, перпендикулярной этой плоскости, в точке  $r_c$   $\rho$  имеет максимум.

(3,+3) - все значения кривизны положительны и  $\rho$  имеет локальный минимум в точке  $r_c$ .

Точки типа (3,-3) - это точки локальных максимумов плотности. Они не могут находиться внутри молекулы, так как максимумы зарядовой плотности электронов являются сингулярными точками каспов на ядрах.

Точки типа (3,-1) - седловые точки. В молекуле водорода критическая точка этого типа находится между парой ядер, задавая связевый путь. Точку типа (3,+1) можно обнаружить в центре молекулы бензола. Она определяет циклическое строение. Четвертый вид устойчивой критической точки можно обнаружить в центре молекулы  $C_4H_4$ . Химическая структура, связываемая с этой точкой, называется клеточной или каркасной.

Векторное поле градиента  $\nabla\rho$  может быть представлено изображением траекторий. Градиентная линия начинается в некоторой произвольной точке  $r_0$  и получается расчетом  $\nabla\rho(r_0)$  при смещении на расстояние  $\Delta r$  от этой точки в направлении, которое указывает вектор  $\nabla\rho(r_0)$ . Существуют общие свойства градиентных линий  $\nabla\rho$ :

1. траектория  $\nabla\rho$  перпендикулярны в пространстве изоповерхностям плотности или изолиниям плотности – контурным линиям  $\rho$ .

2. Вектор  $\nabla\rho(r)$  направлен по касательной к траектории в точке  $r$ .

3. Каждая траектория должна начинаться или заканчиваться в точке, где  $\nabla\rho(r)$  равно нулю, т. е. в критической точке  $\rho$

4. Траектории не могут пересекаться (за исключением сингулярных точек каспов), так как  $\nabla\rho(r)$  определяет только одно направление в точке  $r$ .

Для каждой из позиций ядер касповая сингулярная точка является точкой пересечения для всех градиентных линий, сходящихся в этой точке и

заклученных в некоторой ее окрестности. Касповая точка отражает свойство точечного аттрактора векторного поля градиента. Существует такая открытая окрестность аттрактора, что любая траектория, начинающаяся в этой окрестности, заканчивается в точке аттрактора. Бассейном аттрактора называется наибольшая окрестность, удовлетворяющая этим условиям.

Поскольку сингулярные касповые точки в электронном распределении соответствует только положениям ядер, последние действуют как аттракторы поля вектора градиента  $\rho(r, X)$ . Вследствие этого, реальное пространство молекулярного распределения электронной плотности можно разделить на непересекающиеся области – бассейны, каждый из которых содержит одну точку аттрактора на ядре. Свободный или связанный вириальный атом определяется как объединение аттрактора и связанного с ним бассейна.

Атом может быть также определен в терминах его границ. Бассейн отдельного ядерного аттрактора в изолированном атоме охватывает полное трехмерное пространство  $R^3$ . Это инфинитный атом. Для атома в молекуле атомный бассейн есть открытое подмножество  $R^3$ . Он отделен от бассейнов соседних атомов межатомными поверхностями. Существование межатомной поверхности  $S_{AB}$  означает присутствие критической точки типа (3,-1) между соседними ядрами А и В. Наличие такой критической точки между парами ядер является топологической особенностью плотности, обеспечивающей границы между бассейнами соседних атомов. Траектории, заканчивающиеся в критической точке типа (3,-1), определяют межатомную поверхность  $S_{AB}$  в трех измерениях. Атомная поверхность  $S_A$  атома А определяется как граница его бассейна, что в обозначении теории множества записывается как  $S_A \supseteq \cup_B S_{AB}$ . Например, атомная поверхность углеродного атома в алмазе, состоит из 4 межатомных поверхностей, граничащих с 4 ближайшими атомами углерода.

На поверхности атома в молекуле выполняется локальное граничное условие вида:  $\nabla\rho(r) \cdot n(r) = 0$ . Чтобы скалярное произведение векторов  $\nabla\rho$  и

нормали к поверхности  $n$  равнялось нулю, необходимо, чтобы атомная поверхность не пересекалась никакими траекториями  $\nabla\rho$ . Такая поверхность называется поверхностью локального нулевого потока. Пара градиентных линий, которые начинаются в критической точке типа (3,-1) и заканчиваются в соседних аттракторах двух ядер образуют линию атомного взаимодействия. Наличие критической точки типа (3,-1) и связанной с ней линии атомного взаимодействия указывает, что электронная плотность накапливается между ядрами, связывая их. Линия максимальной электронной плотности заряда, связывающая ядра, называется линией связи, а критическая точка типа (3,-1) – критической точкой связи.

Для данной ядерной конфигурации  $X$  молекулярный граф определяется как замкнутый набор линий связи соединяющих пары соседних ядерных аттракторов. Такой граф выделяет парные взаимодействия, определенные в ансамбле атомов, которые в основном и характеризуют свойства системы, а также условия ее равновесия или изменения. Полный граф топологической структуры химической частицы – граф Бейдера – включает в себя в качестве вершин не только касповые точки аттракторов ядер, но и все невырожденные критические точки. Ребрами графа Бейдера являются линии связи ядер и другие линии градиента плотности электронов, соединяющие пары вершин. Топологические свойства распределения электронной плотности позволяют сопоставить каждой точке  $X$  в конфигурационном пространстве ядер некоторый молекулярный граф. Молекулярная структура определяется как класс эквивалентных молекулярных графов.

Существуют другие подходы к определению атомов в веществе на основании модели электронного газа. Они распадаются на два типа. Первые, квантово-химические подходы, применяемые для инфинитных молекул, базируются на определениях атомов в молекуле, принятых в классической химии. Вторые, квантово-механические подходы, применяются для описания эффективных «погруженных» в неоднородный электронный газ дефектных атомов в бесконечных или полу бесконечных кристаллах. Эти подходы не

обладают фундаментальностью и универсальностью подхода КТП, поэтому играют только вспомогательную роль в задачах интерпретации результатов квантово-химических расчетов инфинитных свободных молекул и квантово-механических расчетов дефектных структур кристаллов.

В методе КТП были получены наглядные картины форм финитных открытых топологических атомов в инфинитных молекулах, их межатомных связей, трансформации строения молекулы в ходе структурных переходов и химических реакций. Общим у методов ФП и КТП является то, что в них используют в исходном построении модель неоднородного электронного газа и распределение плотности заряда молекулы в физическом пространстве.

Объединение методов ФП и КТП в рамках теории неоднородного газа электронов дает физико-химическую теорию атомного строения инфинитных молекул и кристаллов. В рамках этой теории адекватно описывается любое вещество, строение которого определяется свойствами электронного газа. При этом физико-химическое строение вещества сводится к простому бинарному отношению: «целое – часть». Целое - это все вещество, часть – это атом вещества. В этом случае существует только один атомный уровень строения вещества. Универсальная применимость модели неоднородного электронного газа вызывает возражения в связи с её неадекватностью при описании мультичастичного уровня строения вещества. Бинарное отношение «вещество - атом» должно быть расширенно до многоуровневого отношения типа: «вещество - мультичастица - атом». Поэтому описание мультичастиц вещества выходит за рамки модели неоднородного электронного газа. Детали теории квантовой топологии плотности смотрите в Приложении II.

### 1.3. Квантово-полевая концепция плазменного строения вещества

В квантово-полевым подходе используют наиболее общую модель многокомпонентной электронной плазмы, содержащей наряду с компонентой неоднородного электронного газа, ещё и ролевые компоненты спаренных

электронов (составных бозонов). Заряд составной «газово – роевой» мультичастицы плазмы электронов, как открытой системы, не сохраняется. Это есть следствие того, что гамильтониан электронного поля многокомпонентной плазмы не может коммутировать с оператором числа составных бозонов роя и простых фермионов газа. Заряд эффективного квазиэлектрона, описывающего составной бозон электронов мультичастицы, квантово флуктуирует около среднего значения - заряда ( $e^-$ ) одиночного электрона принимая с равной вероятностью значения ( $2e^-$ ) и ( $0$ ), что соответствует рождению и уничтожению составного бозона. При этом среднее значение электронного заряда квазиэлектрона квантовано:  $\langle |q| \rangle = e^-$ , а среднеквадратичное отклонение его заряда также составляет  $\langle |\Delta q| \rangle = e^-$ . Как следствие этого электронный заряд всей составной мультичастицы флуктуирует, принимая квантовые значения  $(N-1)e^-$ ,  $Ne^-$ ,  $(N+1)e^-$ . При этом среднее значение электронного заряда мультичастицы квантовано  $\langle |Q| \rangle = Ne^-$ , где  $N = 1, 2, \dots$ , но среднеквадратичное отклонение его заряда не равно нулю  $\langle |\Delta Q| \rangle > 0e^-$ .

Квантовые флуктуаций заряда наночастиц дают вклады в энергию. Поэтому в общем случае многокомпонентного строения электронной плазмы теорема Хоэнберга-Кона имеет лишь смысл утверждения о том, что существует огибающая энергий основного состояния электронной плазмы в конфигурационном пространстве ядер. Фрагменты огибающей описываются разными по аналитическому виду функционалами плотности электронов. В зависимости от «газово-роевого» состава многокомпонентной электронной плазмы энергия основного состояния во внешнем силовом поле ядер аппроксимируется различными функционалами плотности заряда и спина. В частности, если отсутствует роевая компонента, то теория идентична теории неоднородного электронного газа. В этом случае теорема об универсальном функционале плотности (1.2) для энергии остается в силе.

В конце 70-х годов были начаты теоретические исследования, целью которых было разработка единой концепции квантово-полевой химии (КПХ).



Она включает методы ФП и КТП, а также метод кинематических волн плотности (КВП), описывающих физико-химические структуры газовой и роевой компонент электронной плазмы материалов, соответственно. В результате был построен математический аппарат для описания открытых химических систем, их перестройки в химических реакциях. Были разработаны новые аспекты электронной теории строения вещества: квантово-полевая химия открытых финитных молекул; обобщение методов ФП и КТП для расчета открытых атомно-молекулярных структур; «газово-роевая» электронная структура и аномальная реакционная способность открытых финитных молекул. Детальное изложение формализма квантово-полевой химии дано в Приложении III.

Так как формализм квантово-полевой химии достаточно сложен, то его применение оправдано лишь для открытых квантово-химических систем, в которых эффекты наличия роевой компоненты и переменность числа электронов:  $N, N \pm 1, \dots$  в электронной плазме существенны. Например, в теории активных каталитических центров химических реакций и дефектов конденсированного состояния вещества.

Для компьютерной реализации методов квантово-полевой химии был развит метод аппроксимирующих квазичастичных функционалов плотности. Этот метод с успехом применяется в теории активных каталитических центров при описании трансформаций электронной структуры реагирующих молекул на маршрутах химических реакций в активированном комплексе. Было показано, что в активированном комплексе катализа химической реакции возникают открытые электронные контактные обменные связи между наночастицами – реагентами. Они имеют короткий радиус действия внутри активного центра реакции между молекулами. Концепция открытых обменных контактных связей позволила построить теорию элементарных стадий катализа гидrogenизации бензола в присутствии атомов переходных металлов никеля, родия и рутения, а также активированных кластеров димеров углерода, бора, азота.

Так как основные идеи квантово-полевой химии получить подробное изложение во второй главе пособия, остановимся при первом знакомстве с ней только на основных понятиях теории.

Все построение теории исходит из того, что в квантовом поле электронной плазмы конденсированного состояния вещества возможны спонтанные нарушения динамической симметрии. В результате изменения двухэлектронной кинематической симметрии (калибровочной и обменной) в плазме возникают коллективные двухэлектронные кинематические волны плотности, замкнутые топологическими границами - кинками электронной плотности и формируются финитные открытые мультичастицы плазмы. В их компактном объеме число электронов флуктуирует около целого  $N$  за счет квантовых двухэлектронных переходов из состояния электронного газа  $|N\rangle$  в состояния  $\{|N-n\rangle + |N+n\rangle\}$ , включающие роевую компоненту, где  $n = 1, 2, \dots$  число электронных роевых пар в конечном объеме финитной мультичастицы. Доля бозонной компоненты в электронной плотности заряда мультичастицы мала. Главный эффект ее наличия – это конфайнмент (запирание) основной газовой компоненты электронной плазмы в корпускулярной мультичастице – оказывается существенным для возникновения мезоструктурного уровня организации вещества.

Финитность и открытость ядерно-электронных мультичастиц является спецификой квантово-полевой химии. В квантовой химии в модели неоднородного электронного газа изолированные химические частицы (атом, молекула, кристалл) всегда инфинитны по построению. Таким образом, КПХ - это обобщение обычной квантовой химии на более широкий круг химических процессов, когда в веществе возникают открытые компактные химические наночастицы, имеющие флуктуирующий заряд за счет роевой (бозонной) компоненты электронной плазмы материала. Открытые электронные связи финитных частиц создают иерархию пространственной наноструктуры вещества.

Теория взаимодействий открытых финитных наночастиц в квантово-полевой химии в основном аналогична теории межмолекулярной связи для модели неоднородного электронного газа. Это связано с тем, что доля роевой компоненты в электронной плотности заряда финитной наночастицы очень мала и основной вклад дает газовая фермионная компонента. Наличие роевой (бозонной) компоненты приводит к запираанию ядер и газовой компоненты электронной плазмы в финитных объемах химических наночастиц. Поэтому механизм межчастичной связи остается тем же, как в случае инфинитных (атомных, молекулярных, кристаллических) – это обменное взаимодействие посредством спин-орбиталей электронного газа.

Учет финитности спин-орбитальных базисных функций приводит лишь к масштабированию функции энергии межчастичного взаимодействия за счет конфайнмента спин-орбиталей внутри финитных мультичастиц, сжатия и обрезания области обменной связи наночастиц, как показано на рис. 1.1.

Перекрытие составных бозонов (электронных пар) не приводит к обменному взаимодействию в соответствии с их бозонной статистикой. Бозонная пара электронов лишь управляет обменным взаимодействием электронного газа в области пересечения носителей соседних химических частиц. Из рис.1.1 видно, что перекрытие «запертых» спин-орбиталей электронного газа существенно меняется с расстоянием между центрами химических корпускул. При удалении частиц друг от друга существует предельное расстояние, начиная с которого перекрытие «обрезанных» спин-орбиталей исчезает полностью. На этих расстояниях обменного вклада в связь между наночастицами нет, то есть, в отличие от инфинитных молекул и атомов их финитные аналоги – наночастицы – имеют определенное разделение межчастичного взаимодействия: на «химическое» контактное обменное ( $\beta$  –связь) и «физическое» необменное ( $\gamma$ -связь) на значительных расстояниях между ними. Наличие контактного обменного взаимодействия между наночастицами в конденсированном состоянии – это важнейшее специфическое свойство наносистемного уровня организации химических

процессов. К этому роду контактных взаимодействий, промежуточных по своим параметрам между внутри- и межмолекулярными связями, относятся, например, супрамолекулярные химические связи.

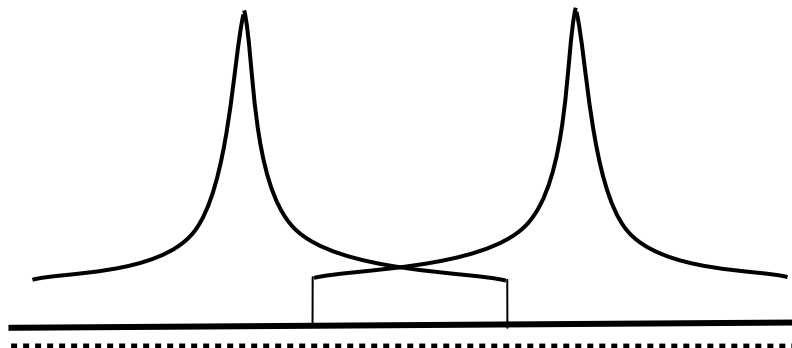


Рис 1.1. Схема перекрывания финитных наночастиц вещества

Количественную теорию всех типов взаимодействий в системах финитных наночастиц конденсированного состояния удаётся построить только приближённо. Существенное упрощение достигается вследствие традиционного адиабатического приближения, что позволяет рассматривать движение электронной плазмы при покоящихся ядрах. В уравнениях Шрёдингера пренебрегают оператором кинетической энергии ядер, а координаты ядер фиксируют как параметры. Приближённое решение уравнение Шрёдингера для движения электронов при неподвижных ядрах позволяет найти зависимость энергии системы от расстояния между ядрами. Найденная энергия является потенциальной энергией для движения ядер, её принято называть адиабатическим потенциалом. Знания этого потенциала достаточно для исследования поведения системы взаимодействующих финитных наночастиц.

В простейшем случае двух финитных одно-атомных наночастиц А и В адиабатический потенциал представляет собой потенциальную кривую  $V(R_{AB})$ , где  $R_{AB}$  - расстояние между ядрами атомами.

Адиабатический потенциал взаимодействия для двух «наномолекул» может быть представлен кривой от одной переменной  $V(R)$ , если усреднить взаимодействие по ориентациям молекул в пространстве и откладывать по оси расстояние  $R$  между центрами масс молекул. При взаимодействии двух многоатомных молекул их потенциальная энергия зависит не только от  $R$  между ними, но и от взаимной ориентации молекул, а также от внутренних координат, которые описывают положение ядер в каждой молекуле.

Условия адиабатического приближения, становятся некорректными при сближении электронных термов и полностью нарушаются для вырожденных электронных состояний системы. Последнее обстоятельство существенно для возбужденных электронных состояний. Адиабатическое приближение может нарушаться в высокоэнергетических столкновениях, когда оператором кинетической энергии ядер уже нельзя пренебречь. При больших скоростях атомов электроны не успевают приспособливаться к мгновенной ядерной конфигурации. Критерием применимости адиабатического приближения является большая величина так называемого параметра Мессе  $\xi_{mn}$

$$\xi_{mn} = \omega_{mn}a/v \quad (1.4)$$

где  $\omega_{mn}$  - частота электронного перехода между термами системы,  $v$  - скорость движения атомов,  $a$  - расстояние, на котором существенно меняется адиабатическая электронная волновая функция. Смысл критерия Мессе сводится к требованию, чтобы время столкновения ( $\sim a/v$ ), было много больше времени перехода ( $\sim \omega_{mn}^{-1}$ ) между адиабатическими термами взаимодействующей системы финитных химических частиц. При нарушении равенства (1.2) имеет место большая вероятность неадиабатических переходов, т.е. смешение адиабатических термов системы. Именно это и типично для квантовой неравновесной фемтосекундной кинетики движения наночастиц. Таким образом, описание поведения наносистем затруднено

двумя основными причинами: прерывистостью контактных взаимодействий в физическом пространстве и прерывистостью неадиабатического движения во времени. Но это и определяет необычность свойств наносистем.

Тем не менее, для качественного анализа возможно представление энергии межчастичного взаимодействия в виде суммы различных вкладов, что позволяет выделить члены, дающие наибольший вклад в данной области расстояний. При этом каждый из членов (мультипольные электростатические взаимодействия, дисперсионные) обладает вполне конкретным физическим смыслом. Последнее позволяет связать его с определёнными физическими характеристиками химических наночастиц (поляризуемостью, дипольным и квадрупольными моментами и т.п.). Это позволяет проводить качественную оценку величины межчастичного взаимодействия для различных классов наночастиц, не прибегая к сложным количественным расчётам. Традиционно при классификации межчастичных взаимодействий выделяются следующие компоненты: химические связи (электростатические обменные, обменно-поляризационные, обменные с переносом заряда) и физические связи (электрические мультиполь-мультипольные, индукционные, дисперсионные, магнитные, запаздывающие электромагнитные).

В области больших расстояний реализуются только физические  $\gamma$  – связи, так как обмена электронами нет. Справедлива стандартная теория возмущений Релея-Шрёдингера. Первый порядок теории возмущения даёт энергию прямого электростатического взаимодействия, 2-ой и последующие порядки дают поляризационную энергию. Во 2-ом порядке она делится на индукционную и дисперсионную. В высших порядках теории возмущения разделение невозможно. Магнитные взаимодействия проявляются только в системе, в которой электростатическое взаимодействие уменьшается с расстоянием быстрее, чем магнитное (например, для неполярной молекулы с отличным от нуля полным электронным спином). Эффект запаздывания начинает проявляться на расстоянии, при котором время распространения

электромагнитного излучения одного порядка со временем электронных переходов внутри финитных или инфинитных химических частиц.

При расстояниях между химическими частицами меньших тех, при которых возникает перекрывание спин-орбиталей их электронного газа, появляются эффекты обмена электронами в области пересечения носителей. Энергия межмолекулярного взаимодействия всё ещё может рассматриваться как малое возмущение внутримолекулярного движения электронного газа, но теория возмущения нуждается в существенной модификации. В первом порядке - обменная энергия может быть отделена от электростатической энергии, в высших порядках – нет (обменно-поляризационная энергия). Также проявляется взаимодействие, связанное с переносом заряда от одной частицы к другой. Реальный перенос электрона осуществляется только в тех случаях, если потенциальные кривые молекул (или ионов) в определённой области расстояний близко подходят друг к другу.

В области сильного перекрывания носителей химических частиц может произойти спонтанное изменение кинематической симметрии их роевых пар электронов. В результате конденсирования пар на объединенном носителе химические частицы теряют индивидуальность и должны рассматриваться как одна объединенная химическая частица. В этом случае межмолекулярные взаимодействия исчезают, и составные части супермолекулы связываются за счет внутримолекулярных связей.

Для описания движения наночастиц, как изменения их внутренней атомной структуры и внешней структуры химических и физических связей с другими наночастицами требуется определить их состояние движения. Так как функциональный уровень структур наночастиц отвечает за целостность вещества в физико-химических процессах обмена механической и тепловой энергией, а также обмена информацией с окружающей средой, то свойства вещества имеют три основных количественных критерия: энергию ( $U$ ), энтропию ( $S$ ) и информацию ( $I$ ). Поэтому процесс можно представить как перемещение изображающей наночастицу точки в обобщенном пространстве

критериев движения, как это показано на рис. 1.2. Для описания движения наночастицы вещества требуется использования не только динамических наблюдаемых, таких как энергия, импульс, угловой момент, но и кинематических наблюдаемых – информации и энтропии.

Например, стандартный физико-химический процесс трансформации наночастиц в результате тепловых флуктуаций энергии в термостате задает энтропия. Можно ввести свободную энергию  $F$  физического взаимодействия рассматриваемых наночастиц в термостате, зависящий от температуры  $T$ , а также от их положения  $R$ . Свободная энергию Гельмгольца состоит из энергетической  $U(R,T)$  и энтропийной частей  $S(R,T)$ :  $F(R,T) = U(R,T) - TS(R,T)$ . Вследствие усреднения по статистическому ансамблю наночастицы, функции  $U$  и  $S$  также зависят от абсолютной температуры  $T$ . Энтропийный вклад обусловлен изменением упорядоченности окружения, вызванного физическим взаимодействием наночастицы с термостатическим окружением. Минимизация  $F(R,T)$  даёт статистическое смешанное состояние наночастиц, находящихся в тепловом равновесии с термостатом.



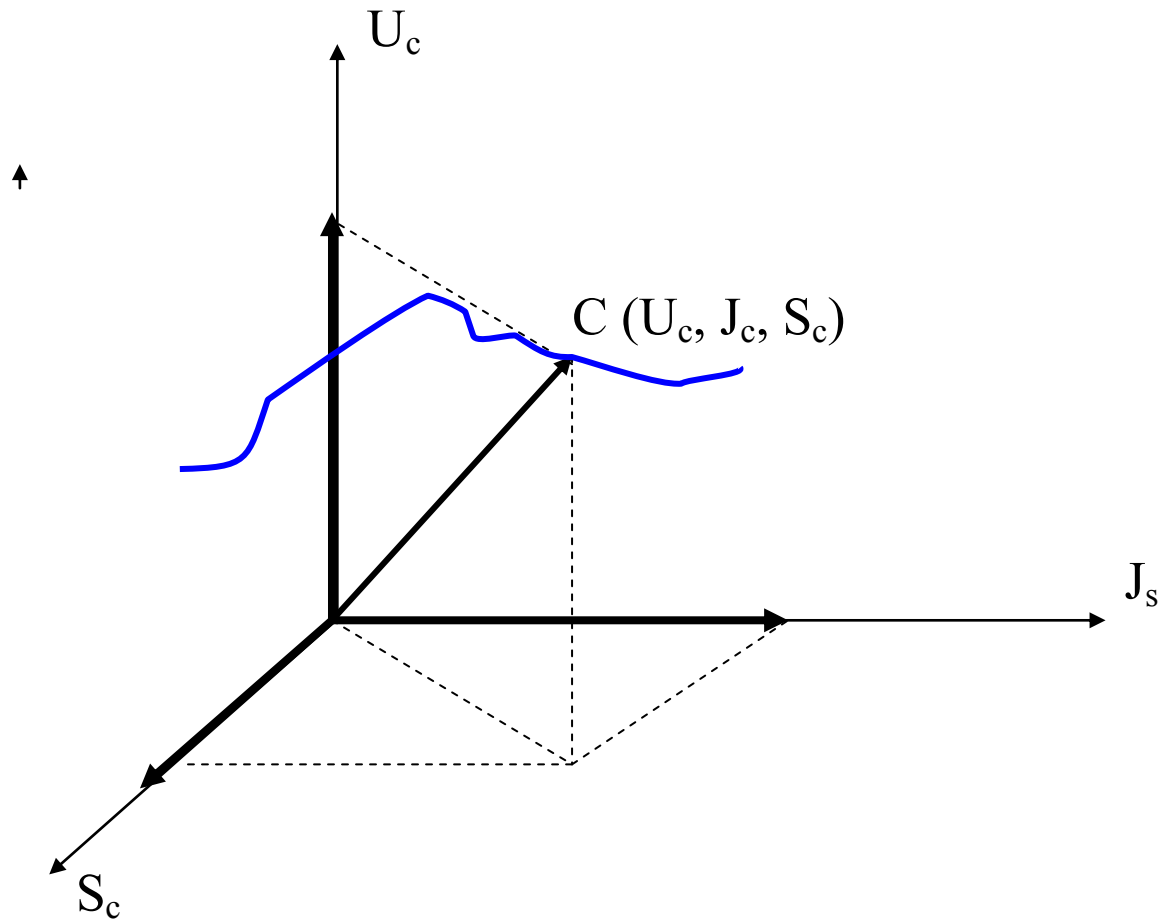


Рис. 1.2. Три основные переменные эволюции наночастиц:  $U$  – внутренняя энергия,  $S$  – энтропия,  $J$  – информация.

Дадим феноменологическую трактовку воображаемому пространству критериев ( $U$ ,  $S$ ,  $I$ ). По шкале внутренней энергии объекта измеряется масса механического движения его частей в физическом пространстве. Для неё известна универсальная формула Эйнштейна  $E = m_0 c^2$ , где  $m_0$  – масса покоя объекта, а  $c$  – скорость света в вакууме. По шкале энтропии измеряется хаос теплового движения частей объекта в физическом пространстве. Для неё известна универсальная формула Больцмана  $S = k_b \ln W_s$ , где  $k_b$  – константа Больцмана, а  $W_s$  – число квантовых микросостояний движения, неразличимо реализующих наивероятное макросостояние объекта как целого в условиях его теплового равновесия. Величина информации измеряет сложность устройства объекта по универсальной формуле Хартли:  $I = \log_2 W_i$ , где  $W_i$  –

число различных модификаций структур (форм движения) объекта при заданном уровне внутренней энергии и энтропии.

Для введения количественных мер ( $U$ ,  $S$ ,  $I$ ) критериев трансформации наночастиц (нанотрансформеров) вещества необходимо правильно построить функционалы, описывающие наблюдаемые средние значения внутренней энергии, энтропии и информации в квантовых пространствах состояний нанотрансформера. Решение этой задачи будет изложено в последующих главах пособия. Необходимые для этого сведения из области математики приведены в Приложениях I, IV.

В заключение первой главы, посвященной рассмотрению современных теоретических концепций многоуровневого строения вещества, обратимся к схеме рис. 1.3. Это карта, на которой изображены основные уровни иерархии строения вещества и области описания этих уровней в рамках различных современных научных теорий. На схеме хорошо видна масштабность и связь различных уровней строения между собой. При этом обозначения уровней  $E$ ,  $I$  и  $S$  дано в соответствие с критериями эволюции, показанными на Рис. 1.2.

Как видно из рис. 1.3 наиболее общей концепцией является теория термополевой динамики (ТПД) конденсированного состояния. Её изложение дано ниже в разделе 1.4. При первом знакомстве его можно опустить.

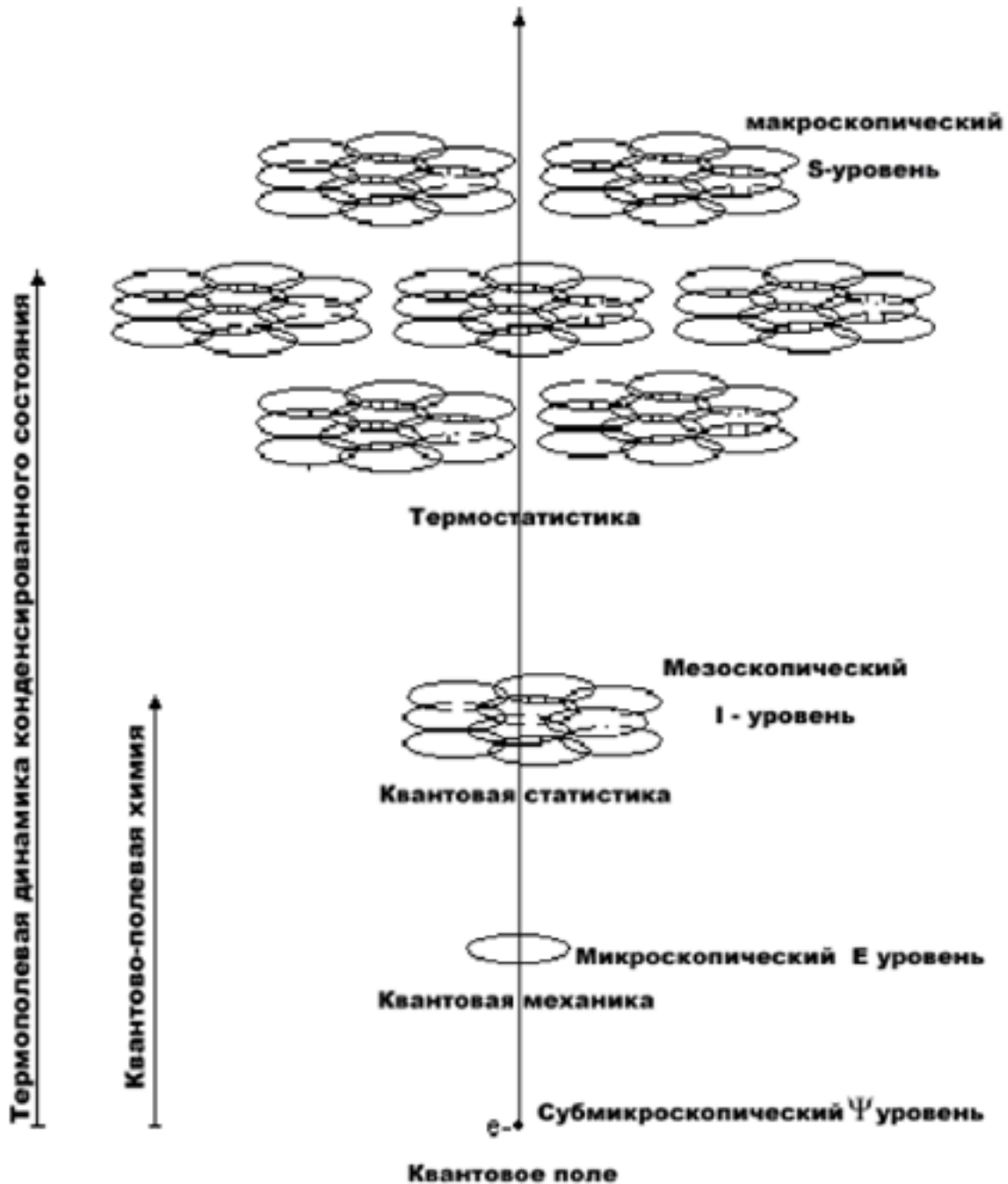


Рис. 1.3 Схематическое представление основных пространственных уровней строения вещества и теоретических подходов к их описанию:

1.  $\Psi$  – уровень квантово-полевой динамики плазмы вещества.
2. E – микроскопический уровень квантовой механики мультичастиц
3. I – мезоскопический уровень квантовой статистики мультичастиц
4. S – макроскопический уровень термополевой динамики вещества

#### 1.4. Концепция строения вещества в теории термополевой динамики

Формализм термополевой динамики был развит в рамках квантовой теории поля с целью преодоления эклектичности описания многоуровневого строения вещества, когда наряду с микроскопическими степенями свободы, которые требуют квантово-механического описания феноменологически вводятся макроскопические объекты, описываемые на языке классической физики. В этой концепции строения вещества всё построение исходит только из существования квантовых частиц (мультичастиц), а макроскопические объекты, имеющие топологические особенности (вихри в сверхпроводниках, в He-II, дислокации, границы зёрен и кристаллов и т.п.) возникают как результат спонтанного нарушения динамической симметрии и конденсации голдстоуновских бозонов. При этом формулировка квантовой теории поля при конечных температурах реализуется как динамика квантовых частиц (мультичастиц) в зависящих от температуры  $T$  термостата гильбертовых пространствах, так что статистическая механика квантовых систем многих частиц (мультичастиц) описывается формализмом термополевой динамики.

Рассмотрение начинается с квантовых частиц (мультичастиц). Поэтому необходимо ввести фундаментальные величины, определяющие квантово-полевую динамику. Эти фундаментальные величины являются операторами, действующими в физическом пространственно-временном мире. Обозначим эти операторы  $\psi(x)$ ; ( $x = r,t$ ); они называются гейзенберговскими полями. Динамика частиц определяется пространственным и временным изменением гейзенберговских полей.

Изменение полей  $\psi(x)$  определяется уравнением Гейзенберга:

$$i\hbar\partial\psi(x)/\partial t = \psi(x)H - H\psi(x) \quad . \quad (1.5)$$

где в правой части стоит коммутатор оператора поля  $\psi(x)$  с оператором гамильтонианом частиц. Теоретический анализ начинается с определения гейзенберговских полей и уравнения Гейзенберга. При этом требуется, чтобы

любой оператор, появляющийся при анализе системы выражался в виде линейной комбинации произведений гейзенберговских полей.

Гейзенберговские поля  $\psi(x)$  не являются наблюдаемыми физическими величинами. Они проявляются через действие на наблюдаемые физические поля  $\varphi(x)$  квазичастиц, или квантов, определяющих наблюдаемые явления в веществе. Примерами физических квантов являются фононы, магноны, плазмоны, составные бозоны, квазиэлектроны и другие квазичастицы. Таким образом, язык квантовой теории поля обладает двойственной структурой: основные соотношения квантовой динамики частиц выражаются через их операторные гейзенберговские поля  $\psi(x)$ , тогда как наблюдаемые в опыте величины описываются с помощью физических полей квазичастиц  $\varphi(x)$ . Связь между операторными полями частиц  $\psi(x)$  и физическими полями квазичастиц  $\varphi(x)$  называется динамическим отображением:

$$\psi(x) = \psi(x; \varphi(x)) \quad . \quad (1.6).$$

В квантовой теории поля динамическое отображение обычно задаётся требованием, чтобы операторы поля  $\psi(x)$  выражались через операторы рождения и уничтожения квазичастиц в физическом пространстве. В этом случае  $\varphi(x)$  можно рассматривать как волновую функцию квазичастицы. Соответствующая система ортогональных между собой волновых функций  $\{\varphi_i(x)\}$  образует счетный базис гильбертового пространства  $H_n$  квантовых состояний векторов  $|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_n\rangle$  (см. Приложение. I). Гильбертово пространство  $H_n$  является представлением физических квазичастиц для гейзенберговских полей квантовых частиц.

Важным обстоятельством является то, что динамических отображений (1.6) может оказаться бесконечно много. При этом физические поля  $\varphi(x)$  принадлежат унитарно-неэквивалентным гильбертовым пространствам  $\{H_{n1}, H_{n2}, \dots, H_{nk}, \dots\}$ . Поэтому в квантовой теории поля принципиально существует

многовариантность (мультиструктурность) наблюдаемых физических полей. Например, идеальные бесконечные кристаллы и реальные кристаллы, содержащие некоторые протяженные макроскопические объекты, такие как дислокации, границы зёрен, точечные дефекты описываются одинаковыми уравнениями Гейзенберга (1.5), однако их физические поля различны. Эти унитарно-неэквивалентные динамические отображения генерируются в результате конденсации бозонных квазичастиц – фононов.

В общем случае и другие макроскопические протяженные объекты образуются из квантово-полевых систем благодаря некоторым коллективным бозонным модам. Эти бозоны являются голдстоуновскими бозонами. Тот факт, что энергетический спектр голдстоуновских бозонов не имеет щели, упрощает возможность конденсации – простейшего пути к накоплению большого числа квантов, необходимых для макроскопического проявления квантовых эффектов. Когда гейзенберговского поля бозе-типа нет, при динамической перестройке, естественно, возникают составные частицы, являющиеся бозонами. Так происходит при формировании мультичастиц мезоуровня, описываемых методами квантово-полевой химии в разделе 1.3.

Если происходит конденсация, при которой плотность конденсата зависит от времени или положения в пространстве, то в результате образуются протяженные во времени или в пространстве объекты. Дадим элементарное изложение наиболее важных черт механизма образования протяженных объектов на основе конденсации бозонов.

Пусть нам дано уравнение Гейзенберга (1.5) для гейзенберговского поля бозонов, которое мы представим в наиболее универсальном виде:

$$\Lambda(\partial)\psi(x) = F[\psi(x)] \quad . \quad (1.7)$$

где  $\Lambda(\partial)$  – некоторая линейная форма от частных производных по времени и пространственным переменным, а  $F[\psi(x)]$  – функционал взаимодействий гейзенберговских полей с внешним силовым полем или между собой.

Для бозе-полей волнового типа имеет место следующая линейная форма операторов дифференцирования:

$$\Lambda(\partial) = \partial^2 / \partial t^2 + w^2 \Lambda(\nabla_r) \quad (1.8)$$

где  $w$  – частота колебаний, обычно  $\Lambda(\nabla_r) = \Delta_r$ .

Без потери общности выберем в качестве основного вакуумного состояния физического поля такое состояние, в котором квазичастиц нет и поэтому среднее значение оператора уничтожения квантов поля равно нулю:

$$\langle 0 | \psi(x) | 0 \rangle = 0 \quad . \quad (1.9)$$

Примем для простоты, что бозе-поле  $\psi(x)$  вещественно ( $\psi(x) = \psi^+(x)$ ), тогда динамическое отображение (1.6) можно определить в следующем виде уравнения Янга-Фельдмана:

$$\psi(x) = \psi(x; \varphi^0(x)) = \varphi^0(x) + \Lambda^{-1}(\partial)F[\psi(x)], \quad (1.9)$$

где  $\varphi^0(x)$  – свободное бозонное поле, удовлетворяющее уравнению

$$\Lambda(\partial)\varphi^0(x) = 0 \quad . \quad (1.10)$$

Введём теперь произвольную функцию  $f(x)$ , также удовлетворяющую уравнению (1.10):

$$\Lambda(\partial)f(x) = 0 \quad . \quad (1.11)$$

Функцию  $f(x)$  позволяет обобщить уравнение Янга-Фельдмана (1.9):

$$\psi^f(x) = \psi(x; \varphi^0(x) + f(x)) = \varphi^0(x) + f(x) + \Lambda^{-1}(\partial)F[\psi(x)]. \quad (1.12)$$

Гейзенберговское поле  $\psi^f(x)$  также является решением уравнения Гейзенберга (1.7), однако соответствующее ему физическое поле претерпело сдвиг, который называется бозонным преобразованием:

$$\psi^f(x) = \psi(x; \varphi^0 + f). \quad (1.13)$$

Это преобразование описывает конденсации бозонов поля  $\varphi^0(x)$ .

Для того, чтобы понять физический смысл бозонного преобразования разложим операторную функцию  $\psi^f(x)$  по теории возмущения. Тогда в с точностью до первого порядка можно записать:

$$\psi^f(x) = \psi(x; \varphi^0 + f) \sim \langle 0 | \psi^f(x) | 0 \rangle = c_f(x). \quad (1.14)$$

Эта числовая функция  $c_f(x)$  описывает протяженный классический объект, так как его характеристика не зависит от квантовой постоянной  $\hbar$ .

Рассмотрим теперь условия возникновения независящих от времени статических протяженных объектов при бозе конденсации. Такие объекты описываются независящей явно от времени сдвиговой функцией  $f(x) = f(r)$ . Независимость от времени функции сдвига, удовлетворяющей уравнению свободного поля (1.11), приводит к появлению некоторого особого свойства статических объектов.

Пусть свободное бозе-поле обладает мягкими модами, в которых при некоторых волновых векторах  $k_i$  циклическая частота колебаний обращается в нуль:



$$w(k_i) = 0 ; (i = 1, 2, \dots) \quad (1.15)$$

Тогда, если  $f(r)$  имеет фурье-образ  $f(k)$ , т.е. имеет место равенство:

$$f(r) = \sum_k f(k) \exp(ikr), \quad (1.16)$$

при подстановке фурье разложения (1.16) в уравнение (1.11) получаем систему уравнений для каждого волнового вектора  $k$ :

$$w(k)f(k) = 0. \quad (1.17)$$

откуда с учетом условий мягкой моды (1.15) следует, что у статической функции все фурье образы с волновыми векторами, которые отличаются от мягких мод  $\{k_i ; i = 1, 2, \dots\}$ , должны быть равны нулю. В результате мы получаем, что статический объект должен описываться в виде суммы периодических функций с волновыми векторами из набора мягких мод:

$$f(r) = \sum_{k_i} f(k_i) \exp(ik_i r), \quad (1.18)$$

Этот статический объект возникает в результате конденсации бозонов на уровнях нулевой энергии (1.15). В физике конденсированного состояния существует много примеров таких периодических протяженных объектов. Например, спиральные спиновые структуры в кристаллах редкоземельных элементов Tb, Dy, Ho, а также синусоидальная спиновая волна в хrome имеют вышеизложенное описание.

Если  $w(k) = 0$  только при  $k = 0$ , то формула (1.18) сводится к тривиальному результату, а именно  $f(r) = \text{const}$ . Этот случай соответствует однородному бозе-конденсату в физическом пространстве.

Все остальные статические объекты обладают функцией сдвига  $f(\mathbf{r})$ , не имеющей фурье-образов  $f(\mathbf{k})$ , т. е. не представимой в виде фурье ряда (1.16), что является следствием математических особенностей типа расходимости  $|f(\mathbf{r})| \rightarrow \infty$  при  $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$  вдоль некоторого направления в физическом пространстве, либо топологической сингулярности функции  $f(\mathbf{r})$ . Наличие топологической особенности означает, что функция сдвига  $f(\mathbf{r})$  не является однозначной функцией пространственных координат.

Функция сдвига  $f(\mathbf{r})$  обладает некоторой топологической особенностью, если она неоднозначна, в том смысле, что её значение в точке  $\mathbf{r}$  зависит от пути подхода к этой точке. Общее свойство топологических особенностей состоит в том, что некоторые производные не коммутируют между собой в области существования сингулярности. Введём матричную величину

$$G_{\mu\nu}(\mathbf{r}) = [\partial_\mu, \partial_\nu]f(\mathbf{r}), \quad (1.18)$$

тогда в области топологической особенности для некоторых  $\mathbf{r}$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  матричные элементы функции (1.18) будут отличны от нуля:

$$G_{\mu\nu}(\mathbf{r}) \neq 0. \quad (1.19)$$

Однако сама неоднозначная функция должна обладать несингулярными частными производными по координатам так, что во всей области значений  $\mathbf{r}$ ,  $\mu$ ,  $\nu$  и  $\rho$  имеем :

$$[\partial_\mu, \partial_\nu]\partial_\rho f(\mathbf{r}) = 0. \quad (1.20)$$

Количественной характеристикой топологической особенности удобно определить функционал топологического заряда  $N_T$ , задаваемый интегралом по контуру  $C$ , не проходящему через область топологической особенности:

$$N_T = \oint_C dC^\mu \partial_\mu f(r). \quad (1.21)$$

Пусть  $S$  обозначает поверхность, которая ограничена контуром  $C$  и проходит через область топологической особенности. Тогда контурный интеграл можно заменить интегралом по поверхности:

$$N_T = \frac{1}{2} \oint_S dS^{\mu\nu} [\partial_\mu, \partial_\nu] f(r) = \frac{1}{2} \oint_S dS^{\mu\nu} G_{\mu\nu}. \quad (1.21)$$

Видно, что топологический заряд  $N_T$  является константой, независимой от формы контура  $C$ , если он полностью лежит вне области топологической особенности протяженного объекта.

Пример объекта с линейной топологической особенностью даёт макроскопический вихрь в сверхпроводнике. В этом случае уравнение (1.11) принимает вид уравнения Лапласа:  $\nabla^2 f(r) = 0$ . Введём цилиндрическую систему координат в физическом пространстве. Пусть  $\theta$  – угол поворота вокруг  $z$ -оси цилиндра. Эта координата сама является решением уравнения Лапласа  $\nabla^2 \theta = 0$ ;  $\theta$  представляет собой многозначное решение уравнения Лапласа на плоскости координат  $(x, y)$ . Вихрь в виде прямой линии вдоль оси  $z$  просто отвечает выбору  $f(r) = \theta$ . Дислокация в кристалле даёт другой макроскопический объект с линейной топологической особенностью. Оба линейных объекта объединяет то, что их топологический заряд квантован. Это означает, что вихри в сверхпроводнике и дислокации в кристалле являются дефектами строения вещества на макроскопическом уровне, которые обладают повышенной устойчивостью, так как их невозможно непрерывными преобразованиями удалить из матрицы вещества.

Остановимся на квантовании топологических зарядов этих линейных дефектов подробнее. Оба дефекта обладают особым свойством бозонного преобразования типа (1.12). Сдвиг  $f(r) = cn$ , где  $c$  – некоторая константа, а  $n$  –

целое число, равноценен отсутствию сдвига в динамическом отображении. Так как в функционал входит не только бозе-поле со сдвигом  $\varphi_0(r) + f(r)$ , но и его высшие частные производные  $\partial\varphi_0(r) + \partial f(r)$ , то уравнение (1.12) можно представить в форме динамического отображения вида:

$$\psi^f(r) = \psi(r; \varphi^0(r) + f(r), \partial\varphi^0(r) + \partial f(r), \dots). \quad (1.22)$$

Из требования инвариантности отображения (1.22) относительно сдвига  $f(r) = cn$  и однозначности всех частных производных  $\partial f(r)$  следует, что при обходе по контуру  $C$ , содержащему топологическую особенность изменение  $f(r)$  составило бы точно  $cn$ . Но тогда из (1.21) имеем условие квантования:

$$N_T = cn, \{n = 0, 1, \dots\}. \quad (1.23)$$

В случае вихря в сверхпроводнике операторы гейзенберговских полей составных бозонных пар электронов имеют сдвиговой функцией – фазу  $\Lambda = \chi\eta$ , где  $\chi$  - калибровочное электромагнитное поле, а константа  $\eta$  выражается через мировые физические константы: постоянную тонкой структуры  $\alpha = 1/137$  и заряда  $e^-$  в форме  $\eta = \alpha/e^-$ . Операторные поля составных бозонов переходят сами в себя при сдвиге фазы на целое число  $\pi$  откуда получаем закон квантования топологического заряда вихря:

$$N_T = \pi n, \{n = 0, 1, \dots\} \quad (1.24)$$

В случае дислокации к квантованию топологического заряда приводит наличие периодических свойств в кристаллах. Можно показать, что бозонное преобразование фононного физического поля при наличие топологической линейной особенности и с учетом периодических свойств в кристаллах дает квантование топологического заряда вектором Бюргерса в виде:

$$N_T = \sum_i n_i a_i, \{a_i - \text{вектора трансляций}; n_i = 0, \pm 1, \dots\} \quad (1.25)$$

Мы можем резюмировать вышеизложенное тремя утверждениями:

1. макроскопические протяженные объекты в веществе образуются из квантово-полевых систем благодаря некоторым коллективным бозонным модам при конденсации на них большого числа бозе-квантов.
2. возникновение несингулярных статических объектов в веществе возможно тогда и только тогда, когда при некотором отличном от нуля волновом векторе  $k$  имеет место смягчение моды ( $w(k) = 0$ ).
3. если такого смягчения нет, то статические протяженные объекты всегда сингулярны и конденсация происходит на уровне нулевой энергии при нулевом волновом векторе  $k = 0$ , т.е. такие бозоны являются бесщелевыми.

## ГЛАВА 2. НАНОСТРУКТУРЫ «ХОЛОДНОЙ» ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОЙ ПЛАЗМЫ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

### 2.1. Электронное строение наноструктур «холодной» плазмы вещества

В настоящее время всесторонне изучено строение электронной плазмы кристаллических фаз твердого тела, в которых существует жесткая решетка ядер, определяющая дальний порядок в кристаллических материалах. В этих системах введено также понятие ближнего порядка в окружении ядер. В основе идеи введения пространственных решеток узлов лежит представление об адиабатическом фиксировании ядер атомов, задающих в объеме твердого тела геометрическое место точек центров атомов. Если атомный базис кристаллической структуры образует кластер атомов, то переход к атомным моделям пространственного порядка сложен, так как необходимо учитывать реальную форму атомного кластера в физическом пространстве.

Рассмотрение проблемы из “первых принципов” квантовой теории показывает, что форму кластеров и потенциалы межатомных взаимодействий в кристалле задает не только ядерный каркас, но и форма распределений электронной плотности финитных «погруженных атомов». Кристаллические потенциалы межатомного взаимодействия, рассчитываемые методом ФП в модели неоднородного электронного газа, адекватны в этой задаче.

В настоящее время актуальным направлением является разработка технологий получения наноматериалов. Одной из проблем стало отсутствие теории их электронного строения. Показанная на рис. 2.1a традиционная схема строения, базируется на представлении электронной плазмы материала моделью неоднородного электронного газа. В этой модели плазмы можно обосновать существование и рассчитать только два функциональных физико-

химических уровня: атомный и фазовый. Этого недостаточно для описания наноструктуры материалов, имеющей функциональный дополнительный уровень, который лежит в нанометровом масштабе длин между атомным и фазовым уровнями. Более точное описание электронной плазмы материала дает двухкомпонентная модель, включающая компоненту неоднородного электронного газа и компоненту электронных роев (квазиэлектронов), как показано на Рис. 2.1.б. Модель позволяет описать строение наноматериалов. Как видно из Рис. 2.1.б протяженная электронная пара роевой компоненты (квазиэлектрон) совместно с неодородным электронным газом формирует структуру наночастиц и их объединения в нанофазы.

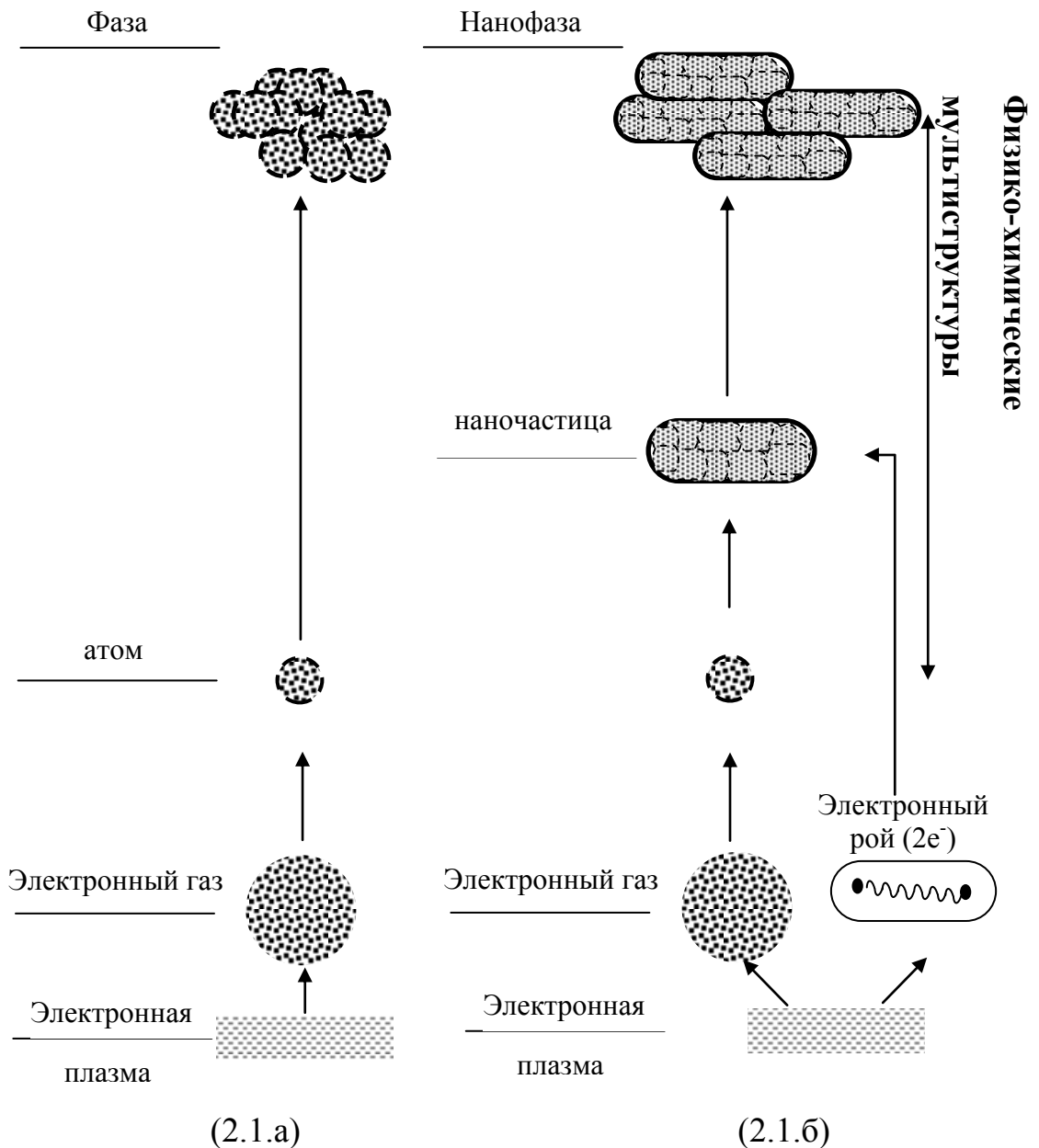


Рис.2.1. Современные концепции строения материалов (2.1а) и наноматериалов (2.1б).

Актуальной задачей электронной теории строения вещества становится исследование механизмов формирования финитных химических наночастиц в конденсированных состояниях, ведущих к наноструктурной организации наноматериалов. Известная модель неоднородного ферми-газа электронов неадекватна в описании механизмов формирования финитных химических наночастиц.

## 2.2. Квантовая топология газовой компоненты электронной плазмы.

Концепция теории квантовой топологии плотности электронного газа первоначально возникла из потребности дать универсальное и физически обоснованное определение атома вещества, которое обобщало бы понятие изолированного инфинитного атома в квантовой механике. Искомое понятие возникает в рамках топологического анализа распределения плотности электронного газа в занятого ядрами физическом пространстве и принципа стационарности действия в формализме Лагранжа.

Рассмотрение начинается с задания волновой функции электронной ( $x$  - координаты) и ядерной ( $X$  - координаты) системы в момент времени  $t$ . Далее проводится стандартное построение распределения электронной плотности в объеме физического пространства  $\Omega$ .

Распределение концентрации системы  $N$  электронов в пространстве при фиксированной конфигурации ядерной подсистемы определяется известным выражением:

$$n(r|X, t) = N \sum_s \int_{\Omega} \left\{ \prod_{j \neq 1} dr_j \right\} \Psi^*(x, X, t) \Psi(x, X, t) \quad (2.1)$$



Здесь  $\Psi$  - N-частичная волновая функция, которая является решением временного уравнения Шредингера для совокупности электронов и ядер,  $X$  - набор ядерных координат частицы,  $x$  - набор спиновых и пространственных переменных электронов,  $\Omega$  - физический объем электронного газа и  $r$  задает точку в лабораторном пространстве. В (2.1) суммирование проводится по двум проекциям спина  $s$  электрона и проводится интегрирование по переменным  $N-1$  – электронов газа, находящихся вне точки наблюдения  $r$ .

Матрица гессиана

$$A_{ij} = \left( \frac{\partial^2 n}{\partial r_i \partial r_j} \right)_{r=r_1} \quad (2.2)$$

вторых частных производных плотности электронного газа по компонентам вектора  $r$  определяет тензор кривизны распределения.

Плотность системы N-электронов задает поле вектора градиента  $\nabla n(r|X, t)$  для мгновенной в момент времени  $t$  - конфигурации ядер  $X$ . Вместе с эквиплотностными поверхностями равной концентрации электронов, на которых выполняется  $n(r|X, t) = n_0$ , градиентные линии образуют элементы топографической карты распределения электронной плотности внутри физического объема системы  $\Omega$ .

Множество критических точек плотности в пространстве задается уравнением для градиента вида:

$$\nabla n(r|X, t) = 0. \quad (2.3)$$

Множества критических точек для разных моделей распределения электронной плотности газа различны. Например, для модели “желе”  $n(r|X, t) = \text{const}$  всё физическое пространство электронного газа заполняется

критическими точками, их множество - трехмерно. При рассмотрении традиционной модели изолированного атома, видно, что критических точек в любом конечном объеме инфинитного атома нет, т.е. их множество пустое. В конденсированном состоянии и внутри молекул поверхность атома имеет критические точки. Критические точки классифицируются соответственно их рангу и сигнатуре. Ранг критической точки равен числу ненулевых собственных чисел матрицы гессиана в критической точке. Сигнатура - это превышение числа положительных собственных чисел над отрицательными. Любая критическая точка, в которой определитель матрицы гессиана отличен от нуля, может быть следующих четырех типов: (3,+3), (3,+1), (3,-1), (3,-3). Первое число каждой пары - это ранг критической точки, а второе – это ее сигнатура.

Обратимся к поведению плотности электронного газа в окрестности ядер. Из-за бесконечной положительности электрического потенциала на точечных ядрах в стационарных состояниях электронной газовой системы должно выполняться известное граничное условие Като:

$$\lim_{r \rightarrow R_i} \partial_r \{ \ln [n(r|X, t)] \} = -2Z_i, \quad (2.4)$$

где  $R_i, Z_i$  -соответственно вектор положения и заряд  $i$ -го ядра. На ядрах расположены сингулярные точки каспов распределения электронного газа. В каспе гессиан сингулярен и поле градиента терпит разрыв.

Атом определяем в терминах его границы. В общем случае граница атома в электронном газе включает в себя некоторое число фрагментов поверхностей, разграничивающих соседние атомные бассейны градиентных линий. Граница атома является замкнутой в пространстве. Она определяется следующим уравнением

$$\nabla n(\mathbf{r}|X, t) \cdot \vec{n}(\mathbf{r}) = 0, \forall \mathbf{r} \in S \quad (2.5)$$

где  $\vec{n}(\mathbf{r})$ - единичный вектор нормали к поверхности атома  $S$  в точке  $\mathbf{r}$ . Поверхность, которая определяется уравнением типа (2.5), называется поверхностью нулевого локального потока градиента плотности.

Таким образом, «погруженный» атом внутри вещества - это область физического пространства, содержащая в себе одно ядро и ограниченная поверхностью нулевого потока градиента плотности электронного газа.

Для определенности будем предполагать, что  $i$ -тый атом материала занимает объем  $\Omega_i$ , тогда форму атома в среде задает граничная поверхность атома  $S_i$  всюду ортогональная к системе эквиплотностных поверхностей распределений электронного газа в объеме. Откуда следует, что форма «погруженного» в электронную среду атома близка к сферической только в случае погружения в среду однородного электронного газа.

Таким образом, квантовая топология газовой компоненты электронной плазмы материала определяет структурный уровень «погруженных» атомов - наиболее фундаментальный физико-химический уровень строения вещества.

### 2.3. Роевая наноструктура электронной плазмы вещества

В математической модели волновая функция квантово-механической пары электронов  $\Phi_k(x_1, x_2 | t)$  эволюционирует во времени  $t$ , подчиняясь временному уравнению Шредингера. При этом гамильтониан и другие операторы изолированной системы не зависят от этого времени. Входящее в уравнение Шредингера время эволюции  $t$  является математическим временем эволюции, синхронизирующим состояние кооперативного движения роя, как пары электронов. Однако физическое время  $t_r$  – это наблюдаемая компонента пространственно-временного континуума в квантовой электродинамике. Оно является динамической переменной в классической картине Лагранжа.

Соотношение между математическим временем эволюции роя  $t$  и его физическим временем  $t_r$  регулируется соотношением неопределённостей Гейзенберга для времени и энергии вида:  $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ . В неравенстве  $\Delta t$  и  $\Delta E$  это среднеквадратичные отклонения реального значения времени и энергии частиц квантовой системы от соответствующих величин, точно заданных в теории унитарной квантово-механической эволюции Шредингера для всей системы в целом. Неравенство даёт количественный критерий нарушения идеальной картины теории Шредингера для изолированного роя в сравнении с электродинамическим физическим процессом его движения в среде.

Вопрос о том, на чём основывается адекватность идеальной картины эволюции изолированной роевой пары электронов реальным физическим процессам, отнюдь не является тривиальным в квантовой электродинамике.

Для протяжённой в физическом пространстве системы двух частиц взаимодействие не является мгновенным, из-за наличия конечности скорости  $c$  распространения калибровочного электромагнитного поля в физическом пространстве. Поэтому гамильтониан реально должен сложно зависеть от времени распространения взаимодействия между частицами внутри роя. Волновая функция системы в этих условиях может адекватно представлять зависящее от одного времени  $t$  синхронизированное состояние движения роя только при наличии какого-то механизма когерентности движения частиц роя.

Механизм регуляризации во времени протяжённых квантовых систем требует детального рассмотрения. Он состоит в спонтанном формировании моды  $\chi_w = (e^-/\alpha) \lambda_w$  конденсата голдстоуновских бозонов калибровочного поперечного электромагнитного поля. Рой поддерживается этой модой в физическом пространстве. Как отмечено выше,  $\Lambda$ -когерентность регулирует коллективное движение роя как целого. При этом в исходном квантовом поле плазмы электронов спонтанно нарушается динамическая симметрия пары.

Образуется устойчивая компактная лоджия, включающая в себя заряженный рой и когерентную  $\chi_w$  - моду калибровочного электромагнитного поля  $\chi_0$ .

Время жизни  $\chi_w$  - моды  $\Delta t$  должно быть таким, чтобы электронная пара, протяженность которой в пространстве  $\Delta L$ , успевала сфазироваться. Откуда следует оценка времени жизни  $\chi_w$  - моды:  $\Delta L = c\Delta t$ , где  $c$  – фазовая скорость распространения электромагнитного поперечного поля в пространстве.

С другой стороны, соотношение неопределённостей Гейзенберга даёт связь времени жизни  $\chi_w$  - моды  $\Delta t$  с виртуальным флуктуационным обменом энергией  $\Delta E_{\text{вфл}}$  в веществе:  $\Delta t \leq \hbar/2\Delta E_{\text{вфл}}$ . Комбинируя соотношения, для лоджии электронной пары получаем ограничение «сверху» для линейного размера лоджии  $\Delta L$ :

$$\Delta L \leq \hbar c/2\Delta E_{\text{вфл}} \quad (2.6)$$

Из этого неравенства видно, что в веществе в зависимости от уровня флуктуаций энергии  $\Delta E_{\text{вфл}}$  должна существовать структура роевых доменов с размерами доменов  $\Delta L$ , ограниченных сверху.

В квантовой электродинамике пространственные масштабы явлений задаёт постоянная тонкой структуры – безразмерная комбинация основных мировыми констант  $\alpha = e^2/(c\hbar)$ . В неё входят предельная скорость передачи взаимодействия в пространстве –  $c$ , пространственно-временной квант действия -  $\hbar$ , элементарный заряд частиц –  $e$ . Константа  $\alpha$  определяет, в частности, эффективную величину элементарного заряда частиц в основных структурных единица организации процессов в физическом пространстве-времени. Величина  $\alpha = 1/137$  является малой. Это означает, что основное электродинамическое взаимодействие в построенных из заряженных ядер и электронов системах сравнительно слабо связывает вещество. Это становится видно, если мы перепишем формулу (2.6) для предельного размера лоджии

составного бозона с использованием постоянной тонкой структуры

$$\Delta L \leq e^2 / (2\alpha \Delta E_{\text{вфл}}) = 137 e^2 / (2 \Delta E_{\text{вфл}}) \quad (2.7)$$

Наименьшей протяжённостью пространственной лоджии, занимаемой роем электронов, связанной с пространственно-временными константами и с массой покоя электрона  $m_e$ , является комптоновская длина  $\lambda = \hbar / (m_e c)$ . Эта величина в 137 раз меньше радиуса основной орбиты электрона в атоме водорода, т.е.  $\lambda = \alpha a_0$ , где  $a_0 = \hbar^2 / m_e^2 = 5.29 \cdot 10^{-2}$  нм. Боровский радиус задаёт основной атомный масштаб вещества как характерное расстояние, на которое электрон способен в основном состоянии удалиться от ядра.

Наибольшее предельное расстояние фазового контроля в роевой паре электронов определяется возможностью их информационной связи за счёт общей волновой функции  $\Phi_{\text{к}}(x_1; x_2 | t)$ . Электроны роя связаны спутанной волновой функцией – кинематической волной плотности. Предельная протяжённость которой (коллективной переменной) задаёт предел сверху для протяжённости роевой лоджии в пространстве по формуле (2.6).

Оценим величину  $\Delta L$ , взяв для примера уровень энергии флуктуаций в веществе равным ионизационному потенциалу атома водорода  $I = m_e^4 / 2\hbar^2$ . По формуле (2.20) мы получаем простой результат:  $a_0 = \alpha \Delta L$ . Это означает, что при таком уровне флуктуаций максимальная протяжённость электронной пары  $\Delta L$  не более чем в 137 раз больше радиуса атома водорода и в  $(137)^2$  раз больше минимального размера – длины Комптона  $\lambda$ . Этот очень высокий уровень энергии флуктуаций ограничивает размер лоджий наночастичным диапазоном (7 нм). Средняя энергия тепловых флуктуаций при комнатной температуре  $T = 300$  К ограничивает верхний предел размеров лоджий пар электронов 3 микронами. Это область уже макроскопических объектов.

Постоянная тонкой структуры  $\alpha$  задаёт иерархию структурных уровней

в веществе относительно базового уровня атомов. Эти структурные уровни имеют следующие масштабные диапазоны характерных протяженностей  $L$ :

1. субатомный уровень процессов ( $\lambda/\alpha > L > \lambda$ );
2. атомный уровень процессов ( $L \sim \lambda/\alpha = a_0$ );
3. супратомный уровень процессов ( $\lambda/\alpha^2 > L > \lambda/\alpha$ ),

Коррелированные электронные пары внутри материала наблюдаются в эффектах сверхизлучения (СИ) и некоторых родственных явлениях. В основе сверхизлучения фрагментов вещества лежат два эффекта: а) бозонная фазировка электромагнитного поля системы атомов внутри мультичастицы и б) коллективное интенсивное излучение системы коррелированных атомов.. Эффект сверхизлучения лоджий мультичастиц вещества связан с резонансом внешнего импульса электромагнитной накачки с энергией флуктуационных переходов в мультичастицах оптически активного материала.

Согласно квантовой электродинамике заряд поля составных бозонов  $Q_w$  канонически сопряжен со сдвигом калибровочного электромагнитного поля  $\chi_w = (e^-/\alpha)\lambda_w$ ; их связывает соотношение неопределенностей Гейзенберга канонического вида:

$$\Delta\chi_w \Delta Q_w \geq \hbar/2 \quad (2.8)$$

Здесь квантовая флуктуация электронного заряда бозонной компоненты электронной плазмы мультичастицы внутри электронной лоджии имеет вид  $\Delta Q_w = e^- \Delta N_w$ . В приложении III подробно изложены вопросы, касающиеся флуктуаций электронного заряда бозонной компоненты электронной плазмы мультичастицы. В основном материале мы не будем останавливаться на этом.

Так как типичная энергия химической связи  $E_{св}$  в материалах составляет порядка 1 эВ, то можно оценить порядок квантовых энергий

флуктуаций плазмы вещества для одной роевой электронной пары  $\Delta E_{\text{вфл}} \approx E_{\text{св}}$ . Тогда из (2.6) можно получить оценку для максимального размера роевых пар электронов в материале:  $\Delta L \leq 100$  нм. Максимальная длина роевой лоджии в среде квантовых флуктуаций энергии в электронной плазме не превышает 100 нанометров. Откуда следует, что топологическая структура роевой компоненты «холодной» электронной плазмы задает фундаментальный масштаб нанопространства вещества.

Для того, чтобы наночастица была наблюдаема, она подчиняется условию целочисленности заряда – условию нормировки на целое число элементарных зарядов  $N_w$  электронов,  $N_w=1,2,3\dots$

$$\int_w n_w(\vec{r}) dW = N_w \quad (2.9)$$

Использование условий квантовой топологии (2.9) позволяет по карте электронной плотности роёв произвести разделение материала на систему динамических роевых лоджий – финитных наночастиц (Рис. 2.2). Затем, используя формализм квантовой топологии «погруженных» атомов (2.5), можно найти квантовую топологию строения финитной наночастицы по распределению запертого внутри наночастицы неоднородного электронного газа.

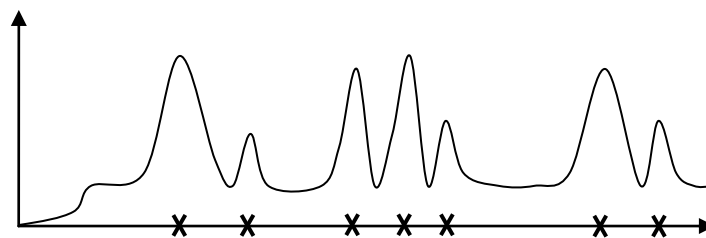


Рис.2.2. Изображение электронно-газовой плотности наночастицы. На топографическую карту заносятся x- касповые точки ядер.



Заметим, что наночастица кроме электронного роя и электронного газа может содержать ядра химических элементов. Наличие одного ядра в частице определяет финитный наноатом, а двух и более ядер – наномолекулу материала, если все атомы являются граничными. Нанокластер определяют тем, что у него, в отличие от наномолекулы, имеются дополнительно финитные атомы Бейдера внутри объёма наночастицы.

#### 2.4. Моделирование строения наноструктур. вещества.

Рассмотрим роль формы распределения плотности двухкомпонентной электронной плазмы в наноматериале (Рис.2.2.) для построения иерархии моделей, адекватно описывающих его строение и нанотехнологические методы его конструирования. Этот раздел имеет фундаментальное значение для построения компьютерных моделей наноструктур вещества.

Согласно рассмотренной выше концепции плазменных наноструктур иерархия физико-химических наноструктур представима схематически, как показано на рисунке 2.3

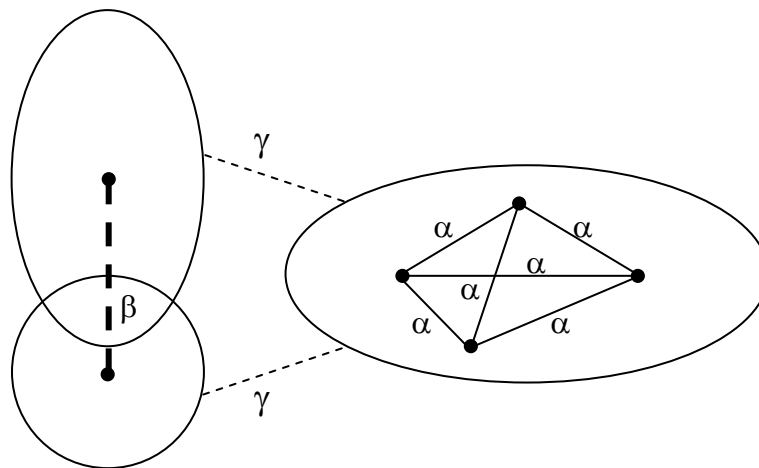


Рис.2.3. Топологические элементы физико-химических наноструктур вещества и их топологические связи: контактные обменные  $\beta$ –связи наночастиц;  $\gamma$ –связи наночастиц. межатомные  $\alpha$  – связи внутри наночастиц.

На Рис. 2.3. показано, что внутреннее строение финитной химической наночастицы описывается графом топологической структуры  $\alpha$  –связей. Эта структура описывает обобщение теории квантовой топологии плотности Бейдера на случай финитных наночастиц.

Подход квантовой топологии плотности, получил развитие в последнее десятилетие как теория атомно-молекулярного строения вещества. Молекула является частным случаем ядерно-электронной наночастицы в веществе. В рамках этого подхода мы можем априорно давать оценки размеров и формы финитных наночастиц. Точные соотношения для модели наночастиц можно получить в рамках квантовой топологии плотности с учетом сил связи и значений мировых констант.

Наноатом был определен в терминах квантовой топологии его границы внутри распределения газовой компоненты электронной плазмы (2.5). В общем случае атом содержит в себе одно ядро и ограничен поверхностью нулевого потока градиента электронной плотности. Граница атома в среде включает фрагменты поверхностей, разграничивающих соседние атомные бассейны градиентных линий. Далее мы вводим определение области электронной среды  $\Omega_0$  как бассейны градиентных линий в объеме материала, которые не пересекаются с бассейнами атомов и имеют в качестве аттракторов критические точки максимумов электронной плотности типа (3,-3). Этот тип точек отсутствует в распределениях электронного газа внутри «погруженного» атома (см. Гл.1).

Таким образом, все пространство  $\Omega$  электронно-ядерной системы в конденсированном состоянии можно определить объединением электронной среды и «погруженных» атомов:

$$\Omega = \Omega_0 \cup \left( \bigcup_i \Omega_i \right) \quad (2.10)$$

В общем случае конденсированного состояния электронная среда содержит как изолированные критические точки с их бассейнами, так и области вырожденных критических точек.

Система замкнутых эквиплотностных поверхностей, охватывающая, как и в изолированном атоме, касповую точку плотности на ядре, задает область остовных электронных оболочек. Примыкающая к финитной границе атома система пересекающих ее эквиплотностных поверхностей определяет область внешних валентных оболочек атома. Таким образом, в рамках квантовой топологии плотности возможно строгое определение понятия остова «погруженного» атома в веществе.

Фундаментальность квантовой топологии атомов и среды заключается в их универсальном динамическом свойстве: квантово-механические законы движения электронной плазмы и системы ядер могут быть сведены к физико-химическим законам движения мультиструктуры системы топологических атомов и электронной среды.

## 2.5 .Силы связи в наноструктурах вещества

Стабильность материала определяется силами связи ядер с электронной плазмой. Механизм выбора наиболее устойчивых конфигураций ядер и распределений электронной плазмы в физическом пространстве прост – это предельно возможное в заданных внешних условиях понижение внутренней энергии или связанного с ней термодинамического потенциала. Минимизация энергии систем, связанных кулоновскими электростатическими силами, по теореме вириала определяется понижением энергии притяжения между электронами и ядрами. Любой возможный механизм, обеспечивающий более плотное размещение электронной плазмы в ближайшей окрестности ядер, будет увеличивать прочность материала. Таких возможных механизма два. Это когезионные силы связи внутри химических частиц и адгезионные связи между химическими частицами.

Химические силы когезии и адгезии имеют другое название в химии: внутримолекулярные и межмолекулярные силы, а в терминологии принятой в супрамолекулярной химии эти связи называются, соответственно, химические и супрахимические связи.

### Силы когезии атомов внутри наночастиц

Механизм внутрочастичной химической связи состоит в том, что требуемое для когезии увеличение электронной плотности в окрестности ядер достигается формально в два этапа. На первом этапе за счет обменного взаимодействия при перекрывании атомных спин-орбиталей соседних атомов часть электронного газа («валентные электроны») уходит в межатомные области «заряда на связи», где расположены связевые критические точки (3,-1) Бейдера. Это ослабляет кулоновскую экранировку ядер для оставшейся в их ближней окрестности части неоднородного электронного газа («остовные электроны»). Плотность остовных электронов в окрестности ядер возрастает, что и обеспечивает в итоге когезию молекул и кристаллов.

Это - универсальный механизм возникновения химических сил когезии внутри химических частиц и кристаллов за счет квантовых обменных свойств неоднородного электронного газа. Детали механизма могут варьироваться для типичных ковалентных связей атомов с той или иной степенью ионности, металлических связей в части, которая касается первого этапа обменного взаимодействия. В конечном счете, решающим для сил когезии является усиление связи с ядрами для остовой части газовой электронной плазмы.

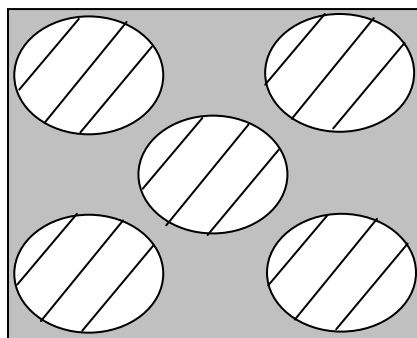


Рис. 2.4.. Схематическое изображение разделения электронного газа на островные и валентные части в механизме возникновения сил когезии внутри наночастицы.

Эффективность усиления связи на втором этапе зависит от обменного взаимодействия валентной компоненты электронного газа. Следует отметить, что имеется общность в механизме обменного взаимодействия валентной части электронного газа. Она заключается в том, что всегда происходит делокализация спин-орбиталей валентных электронов. Они превращаются из атомных (АО) в молекулярные или кристаллические спин-орбитали. Поэтому механизм химической когезии атомов в материале часто интерпретируют как результат изменения строения электронного газа, когда вместо атомных спин-орбиталей появляются молекулярные или кристаллические спин-орбитали.

#### Силы адгезии между наночастицами

В наноматериале рассмотренный выше механизм химической когезии также свойственен неоднородной газовой компоненте электронной плазмы. Этот механизм реализуется в химических  $\alpha$  – связях «погруженных» атомов внутри наночастиц. Топологический граф этих связей показан на Рис. 2.3. В тоже время, как нами показано выше, сверхструктура наночастиц в материалах задается свойствами конечной по протяженности роевой компоненты электронной плазмы. Эта компонента также дает вклад в стабильность сверхструктуры наночастиц, но по другому механизму.

Рассмотрим детали «газово-роевого» механизма  $\beta$  и  $\gamma$  - сил адгезии между наночастицами. Силы адгезии обозначены нами связями на Рис.2.3.. Механизм адгезии также можно разделить на два этапа.

На первом этапе часть газовой компоненты электронной плазмы переходит в рой электронов, например, электронную пару. Рой делокализован за счет сильного обменно-корреляционного взаимодействия внутри пары по всему финитному объему наночастицы, как показано на Рис. 2.5. В результате возникает кулоновская блокада газовой компоненты электронной плазмы, запираемой во внутренних областях наночастицы кинк-граничным распределением электронного роя.

Вследствие этого, на втором этапе в результате поджатия к ядрам плотностей спин – орбиталей неоднородного электронного газа силы связи возрастают. Таким образом, механизм адгезии наночастиц обусловлен конфайнментом всего электронного газа в ближней окрестности ядер за счёт кулоновской блокады и ослабления экранировки ядер роевой компонентой электронной плазмы.

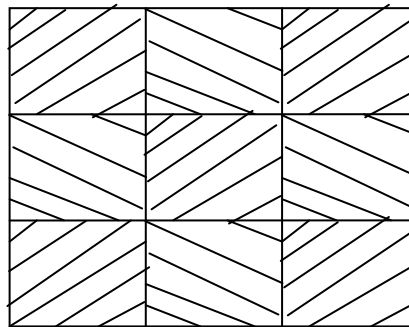


Рис.2.5. Схематическое изображение конфайнмента электронного газа на носителях наночастиц кинк - границами электронных роев в механизме возникновения сил адгезии между наночастицами

Различие между  $\beta$  и  $\gamma$  - силами адгезии наночастиц вторично, и связано с тем, даёт или не даёт дополнительный вклад к основному механизму конфайнмента обменный химический механизм сил когезии внутри самого

неоднородного электронного газа. А именно,  $\beta$  - связь между наночастицами дополнительно имеет вклад за счёт слабого обменного взаимодействия поджатых кулоновской блокадой спин-орбиталей соседних наночастиц в области пересечения их финитных носителей, как это показано на Рис. 2.3. Этот вклад в адгезию между наночастицами аналогичен по своей природе химическим связям когезии между «погруженными атомами» внутри наночастиц. Поэтому  $\beta$  - связи можно назвать химическими, в отличие от физических  $\gamma$  - связей, в которых нет вклада обменного взаимодействия между газовыми компонентами непересекающихся носителями наночастиц. Вклад химических сил когезии в связь наночастиц  $\beta$  - типа можно трактовать как обычную химическую связь за счёт перекрывания атомных спин-орбиталей электронного газа при больших расстояниях между атомами. В этом смысле роль пограничной кулоновской блокады состоит в том, чтобы на коротких расстояниях между наноатомами создать малое перекрывание орбиталей газа аналогичное тому, что наблюдается на больших расстояниях.

Заметим, что рассмотренные адгезионные силы конфайнмента  $\beta$  - типа – это, так называемые, супрамолекулярные силы. Они впервые были введены в концепции супрамолекулярной химии, как силы, существенно отличающиеся по своей природе от типичных ковалентных химических сил. К ним относят водородные связи, донорно-акцепторные и некоторые другие слабые специфические взаимодействия между молекулами внутри супрамолекул. Для обозначения рассмотренных выше механизмов сил связи используются термины, связанные с общепринятой классификацией связей внутри и между молекулами. А именно, термин внутримолекулярные межатомные связи или химические связи мы будем применять для обозначения  $\alpha$  – связей атомов в наночастицах. Для обозначения контактных  $\beta$  – связей атомов между наночастицами используется термин химические межмолекулярные межатомные связи или химические супрамолекулярные связи,  $\gamma$  – связи определяется как физические межмолекулярные межатомные связи или физические связи.

## 2.6. Расчёт сил связи методом нелокального функционала плотности

В этом разделе мы рассмотрим известную методику нелокального орбитально-оболочечных функционалов плотности (ООФП) для расчёта потенциалов сил связи (когезионных и адгезионных) наночастиц с учётом их атомного строения.

Расчет энергии основного состояния системы наночастиц ( $m = 1, 2, \dots, M$ ) проводится по формуле:

$$E = E^Q + \sum_{m=1}^M E_m, \quad (2.11)$$

где первое слагаемое в правой части формулы - это электростатическая энергия наносистемы, а под знаком суммы стоят неэлектростатические энергии  $m$ -той наночастицы, рассчитываемые в виде суммы двух вкладов

$$E_m = E_m^U + E_m^G \quad (2.12)$$

В (2.12) слагаемые в правой части - это потенциальная и кинетическая энергии. Они задаются как функционалы орбитальных плотностей  $\{n_\nu(r, s), \nu = 1, \dots, N\}$  электронных квазичастиц и  $(n, l, m, \sigma)$ -спин-орбиталей электронных оболочек  $f$ -атомов рассматриваемого блока ( $f = 1, 2, \dots, B_m$ ) в виде:

$$E_m^U = -K_x \sum_{f=1}^{B_m} \sum_{s=1/2}^{1/2} \int d\Omega \left[ n^{4/3} - \sum_{\nu=1}^N \sum_{nlm\sigma} n_{\nu, nlm\sigma}^{4/3} \right] -$$

$$- K_h \sum_{\nu=1}^N \sum_{s=1/2}^{1/2} \iint d\Omega d\Omega' \frac{n_\nu(r, s) n_\nu(r', s)}{|r - r'|}; \quad (2.13)$$



$$\begin{aligned}
E_m^G = & \sum_{f=1}^{B_m} \sum_{s=1/2}^{-1/2} \int_{\Omega_f} d\Omega \sum_{nlm\sigma} \{K_{rad} r_f^4 [\eta_{nlm\sigma}^2 n_{nlm\sigma} + \eta_{nlm\sigma} n_{nlm\sigma}^2 + \\
& + [n_{nlm\sigma}^3 - \sum_{v=1}^N n_{v,nlm\sigma}^3]/3] + K_{rot} n_{nlm\sigma} \frac{l(l+1)}{r_f^2}\} + \\
& + K_{tr}^t [n] + K_w \sum_{s=1/2}^{-1/2} \sum_{v=1}^N \int_{\Omega_m} d\Omega (\nabla n_v)^2 / n_v.
\end{aligned} \tag{2.14}$$

Здесь  $K_x = (3/4)(6/\pi)^{1/3} e^2$ ,  $K_h = e^2/2$  - это силовые константы обменно-корреляционного взаимодействия, выраженные через элементарный заряд.

$$\begin{aligned}
K_{rad} = (2\pi)^4 \left( \hbar^2/2m \right), K_{rot} = \left( \hbar^2/2m \right), K_{tr} = (3/5)(6\pi^2)^{2/3} \left( \hbar^2/2m \right), \\
K_w = (1/4) \left( \hbar^2/2m \right)
\end{aligned} \tag{2.15}$$

константы «жесткости» кинематических связей электронных квазичастиц с оболочками атомов при их радиальном ( $K_{rad}$ ), ротационном ( $K_{rot}$ ) и транспортном ( $K_{tr}$ ) движении внутри атома, в электронной среде ( $K_w$ ).

Функционал трансляционной (транспортной) кинетической энергии электронного газа имеет зависимость от типа сил связи. Для атома внутри наночастицы (Рис.2.4) с металлическим типом связи – это известный функционал кинетической энергии неоднородного электронного газа в приближении «слабой связи»:

$$t_{tr} [n] = \left\{ \sum_{nlm\sigma} \sum_{v=1}^N n_{v,nlm\sigma} \right\}^{5/3} - \sum_{nlm\sigma} \sum_{v=1}^N n_{v,nlm\sigma}^{5/3} \tag{2.16}$$

Для атома внутри наночастицы (рис.2.4) с ковалентным типом  $\alpha$ -связи, а также для атомов, лежащих на границе между соседними наночастицами (рис2.5) с адгезионным типом  $\beta$  - связи, применим функционал кинетической энергии неоднородного электронного газа в приближении «сильной связи».

$$t_{ir}[n] = \sum_{nlm\sigma} \left\{ \sum_{v=1}^N n_{v,nlm\sigma}^{5/3} \right\} - \sum_{nlm\sigma} \sum_{v=1}^N n_{v,nlm\sigma}^{5/3} \quad (2.17)$$

В формулах (2.13), (2.14)  $n(r,s)$  - полная электронная плотность, где  $r,s$  - радиус-вектор положения и проекция спина электрона в газе. В них представлены также парциальные вклады в заполнение состояний атомных оболочек с квантовыми числами  $(n,l,m,\sigma)$  электронных спин-орбиталей. Последние являются вариационными параметрами электронного термина связи:

$$n_{nlm\sigma}(r,s) = \sum_{v=1}^N n_{v,nlm\sigma}(r,s). \quad (2.18)$$

В формуле (2.14) атомные остовные оболочки электронного-газа представлены эффективными электронными распределениями Гомбаша вида

$$\eta_{nlm\sigma}(r,s) = \sum_{n'=1+1}^{n-1} k_{n'l} n_{n'lm\sigma}(r,s); \quad (2.19)$$

$$k_{n'l} = 1 + [1 + 1/(n' - 1)]/4$$

и функции Гомбаша имеют стандартный вид:

$$n_{f,nlm\sigma}^g(r,s) = \sigma(s) A_{nl} r_f^{k_{nl}-2} \exp(-\lambda_{nl} r_f), \quad (2.20)$$

где введены вариационные параметры:  $k_{nl} = 2,3,\dots$  - эффективные удвоенные орбитальные квантовые числа и эффективные удвоенные экранированные заряды ядра -  $\lambda_{nl} > 0$ , заданные для каждой  $nl$ -подоболочки  $f$ -атома.

В случае  $\alpha$ -связи атомов внутри наночастицы радиус обрезания сферы действия когезионных остовных обменных псевдопотенциалов лежит на сферической границе между остовной и валентной частями электронного газа внутри топологического атома плотности (Рис. 2.4). Вблизи равновесной

длины этой связи он обычно совпадает с радиусом максимума радиальной плотности валентных оболочек инфинитного атома.

Для адгезионной  $\beta$  - связи между наночастицами радиус обрезания сферы действия атомных обменных псевдопотенциалов всего электронного газа лежит на границе устойчивости внешних электронно-газовых оболочек атомов. Он задается положением их запирающего кинка электронного роя на границе наноатома (Рис. 2.5). Во всей области энергии связанных состояний для расчета энергии химической адгезии между наночастицами необходимо использовать так называемые расчетные методы «сильной связи». Эти методы применяются при расчете вкладов в когезию от ковалентных связей на большом расстоянии между атомами (Рис. 2.6).

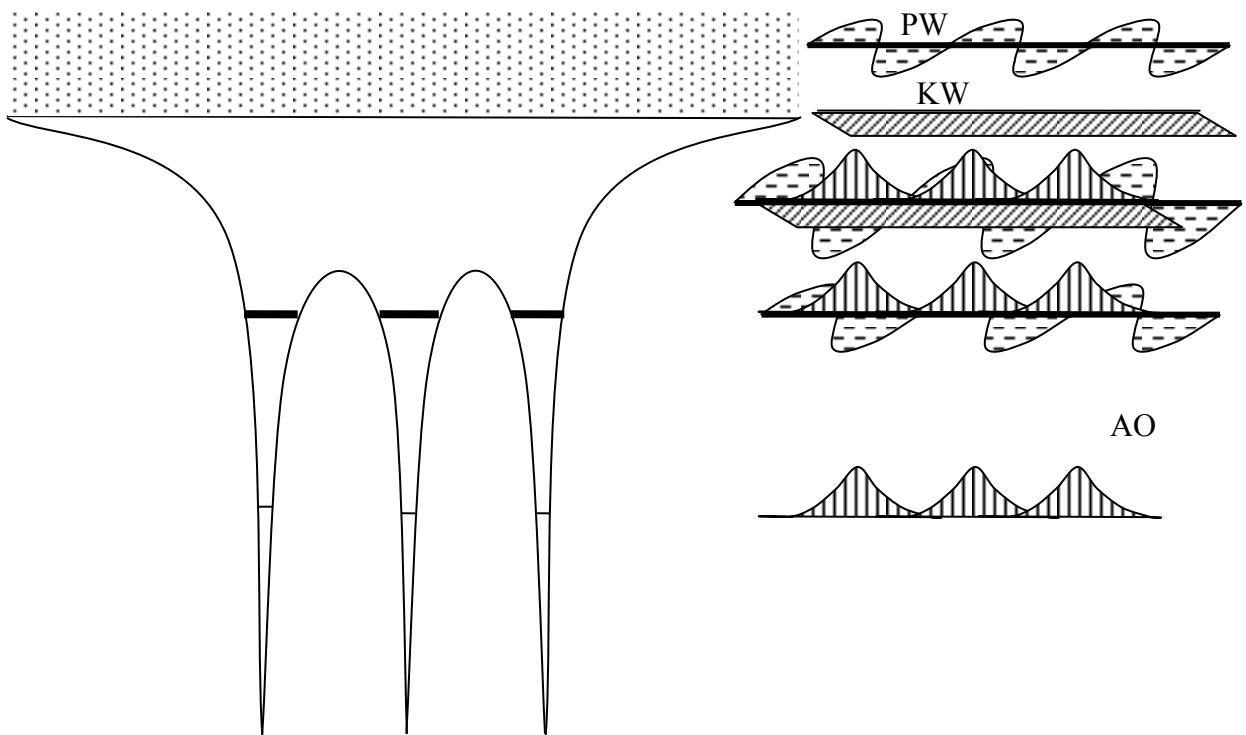


Рис. 2.6 Схематическое изображение эффективных потенциалов и базисных функций спин-орбиталей для электронного газа внутри наночастицы. Обозначения: PW – плоская волна, KW- кинематическая волна, АО – атомная орбиталь

Радиусы действия когезионных обменных псевдопотенциалов атомов, определяющие область интегрирования  $\Omega_f$  в формулах (2.13), (2.14) могут быть оценены по электронным оболочечным распределениям плотности для изолированных атомов. Эти распределения можно найти, варьируя энергию основного состояния атома на минимум в рамках метода ООФП. Для межчастичного обменного  $\beta$ -взаимодействия сфера действия обменных атомных псевдопотенциалов определяется радиусом устойчивости внешних оболочек атома. Согласно Гомбашу он задается предельной граничной электронной плотностью, которая составляет:  $n_{\text{out}} = 0.003 (1/a_0)^3$ .

Для проведения квантово-статистических расчетов внутренней энергии систем частиц необходимы межчастичные потенциалы  $V_{ij}(R)$ , зависящие от сорта ( $i, j$ ) частиц и расстояния между ними. В случае стандартной теории в формулы входят параметры межчастичных потенциалов - равновесные энергии связи частиц на первой и последующих конфигурационных сферах -  $V_{ij} = V_{ij}(R_0)$ . Межчастичные потенциалы рассчитываются как разность энергии пары частиц в системе при заданном расстоянии  $R$  и разведении их на расстояние, при котором данный терм теряет свою устойчивость:

$$V_{ij}(R) = E_{R_{ij}=R} - E_{R_{ij}=\infty} \quad (2.21)$$

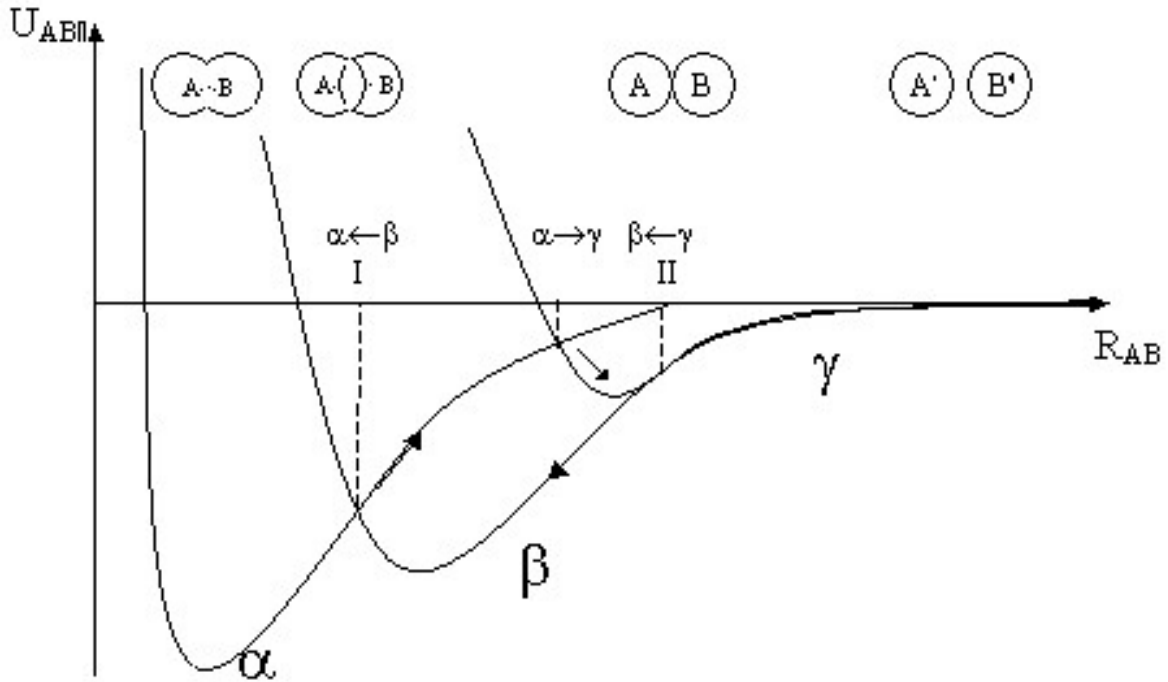


Рис. 2.7 Схема различных по механизму потенциалов сил когезии и адгезии двух атомов в конфигурационном пространстве ядер наночастицы.

На Рис.2.7 представлены схематически различные по механизму сил связи поверхности потенциальной энергии (ППЭ) связи двух атомов в конфигурационном пространстве ядер.

Адгезия между наночастицами задаётся  $\beta$ -термом адгезионной склейки (пересечения) их носителей. Естественно принять значение энергии в этом терме на бесконечности за нулевой уровень отсчета в формуле (2.21). В то же время из топологии пересечений ясно, что  $\alpha$ -терм внутричастичной межатомной связи теряет устойчивость на расстояниях, когда склейка носителей пропадает (Рис. 2.7), т.е. расстояниях превышающих сумму ван-дер-ваальсовых радиусов атомов.

## 2.7. Особенности манипулирования силами связи в нанотехнологиях

В настоящее время возникли два встречных и во многих отношениях конкурирующих подходов экспериментаторов к определению содержания и методов нанотехнологии. От манипулирования с отдельными атомами идут

«снизу» компьютерные нанотехнологии, создающие наноструктуры путём по- атомной сборки. Эксперимент по созданию наноструктур в твёрдом теле за счёт сочетания сложного напряжения и точечного воздействия лежит в основе подхода нанотехнологии «сверху». Обе группы исследователей применяют различные инструменты воздействия на вещество (туннельный и атомно-силовой микроскопы, луч лазера и т.п.) для создания наноструктур с заранее заданными свойствами.

Неизбежна конвергенция подходов «сверху» и «снизу». Так как уже ясны особенности, которые выделяют нанотехнологию из известного набора методов физического и химического воздействия на материал с целью придания ему определённых эксплуатационных свойств. К отличительным чертам нанотехнологии можно отнести: использование низкоразмерных потенциальных ям для пленения, позиционирования, транспорта наночастиц и применение информационных методов контроля и управления сложностью пространственного сопряжения элементов наноструктур материалов.

Важно отметить, что основные положения квантовой теории вещества допускают, при определённых внешних условиях, существование спонтанной наноструктурной организации у вещества. Успешность нанотехнологии во многом зависит от проработанности вопросов, касающихся этих необходимых и достаточных условий. Ответы на них лежат на пересечении теории сильно-коррелированных низкоразмерных систем, с одной стороны, и теории информации дискретных систем, с другой стороны.

Необходимые и достаточные условия реализации на практике задач нанотехнологии были рассмотрены нами выше в рамках единой концепции квантово-полевой химии. Она объединяет метод кинематических волн плотности, метод квантовой топологии плотности и метод функционала плотности. Возможность точного манипулирования квантовым элементом наноструктур накладывает кинематические условия связи на физические параметры элемента при его пленении, точном позиционировании и транспорте внутри низкоразмерных систем.

Перечислим эти условия связи. Прежде всего, у наночастицы должен быть топологически определённый по распределению электронного заряда объём. Заряд в среднем должен быть целым, при дополнительном условии ограниченности его поверхностью критических точек плотности, в которых градиент электронной плотности равен нулю. Квантово-статистический блок может иметь нецелочисленный средний заряд электронов, определяемый статистическим оператором в пространстве Фока. Наночастица включает в себя произвольное число электронов и ядер при условии когерентности фазы коллективных переменных их роёв – кинематических волн плотности. Внутри наночастицы можно топологически определить атомы и электронные связи как носители её внутренней энергии связи.

За счёт пересечения пространственных носителей наночастицы - блоки вступают в обменное взаимодействие, которое определяет склеивание блоков в кластеры внутри наноструктур. Взаимодействие блоков без пересечения их носителей происходит за счёт физических взаимодействий классического типа. Пленение, точное позиционирование и транспорт наночастицы - блока внутри наноматериала происходит за счёт сил адгезии различного типа.

Таким образом, для практики нанотехнологического манипулирования с веществом необходимо рассчитать потенциалы адгезии между наноблоками различного состава, а также потенциалы сил когезии внутри наноблоков. Эта задача решается методами квантово - полевой химии.

Следует особо отметить, что межчастичные потенциалы, входящие в динамические уравнения пленения, позиционирования и транспорта блоков отличаются от аналогичных потенциалов адгезии для изолированных газовых молекул. Это связано с тем, что наноблоки имеют иные топологические граничные условия, чем неограниченные в физическом пространстве молекулы, «естественные» граничные условия которых задаются на бесконечности. Электронная среда наноструктур модифицирует потенциалы молекул, трансформируя их в потенциалы пленённых позиционированных транспортных наноблоков вещества. Ниже мы

показываем, что межатомный потенциал адгезии наноуглерода отличается от потенциалов в случае кремния или алюминия. Это определяет разнообразие строения углеродных блоков в наноструктурах: фуллерены и нанотубы и т.п.

При манипулировании силами связи следует учитывать их гистерезис - зависимость от направления процесса перемещения. Из Рис. 4.4 видно, что функции изменения сил связи (адгезия – когезия) в процессах сближения и разъединения наночастиц неодинаковы. Существуют три характерные точки пересечения адиабатических термов сил связи. Они показаны на Рис. 4.4 с указанием направления их вероятного прохождения. Видно, что при сближении двух наночастиц в системе кривая энергии связи проходит последовательно через листы физической адгезии, затем супрамолекулярной адгезии, наконец, химической когезии. При обратном процессе разъединения процесс может пройти по маршруту из когезионной химической связи в адгезионную физическую связь, минуя супрамолекулярную адгезионную связь.

Гистерезис сил связи мультиструктурных материалов позволяет понять необычные физико-химические свойства этих функциональных материалов. В частности, причину различия механизмов технологий манипулирования «снизу - вверх» при сборке из наночастиц мультиструктурных материалов и «сверху - вниз» при получении их путем разборки на наночастицы простых материалов, например, кристаллов. Особенности расположения механизмов когезии на энергетических листах связи наночастиц (Рис. 2.7) определяют применимость или неприменимость этих двух нанотехнологий для получения наноматериалов на основе различных химических элементов периодической таблицы Д.И. Менделеева.



### **ГЛАВА 3**

## **САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУР МАТЕРИАЛОВ**

Самоорганизующиеся наноматериалы в наступившем веке составят существенную конкуренцию традиционным сплавам и пластмассам. Такие наноматериалы создаются на основе межатомных и межчастичных взаимодействий, отличающихся от известных ковалентных, ионных и металлических связей. Самоорганизация материалов базируется на явлении иерархичности пространственных и временных масштабов, протекающих в веществе процессов. Яркий пример таких систем дают биологические объекты, которые демонстрируют функции регенерации и самокопирования, отсутствующие у “неинтеллектуальных” материалов.

Теоретические разработки в области самоорганизации химических макросистем и материалов исходят из предположений о решающей роли в этих явлениях баланса энергетических сил, энтропии и эффектов тепловых, механических, электромагнитных флуктуаций. Так как силы, ответственные за эффекты самоорганизации, значительно слабее типичных химических сил

связи, то пространственно-временные структуры «интеллектуальных» функциональных материалов менее упорядочены, чем типичные химические структуры. Однако, их отличие состоит и в том, что самоорганизующиеся материалы обладают информационными ресурсами – главным неоспоримым достоинством этого класса веществ.

Особые качества самоорганизующихся материалов связаны с тем, что они обладают определённым наноструктурным строением. Связь между наличием наноструктурных кластерных элементов в веществе и наличием у него свойств самоорганизации является предметом данного раздела.

Раздел построен следующим образом. В первом пункте рассмотрены детали описания термостатистических макросистем химических наночастиц. Здесь основное внимание уделяется эффектам, связанным с вырождением электронных степеней свободы внутри химических наночастиц и наличием соотношений неопределённостей для квантовых и тепловых процессов. Во втором пункте рассмотрены основные причины эффектов самоорганизации термостатистических макросистем химических наночастиц в результате проявления эффектов обменно-корреляционного  $\beta$  - взаимодействия между химическими наночастицами. Показано, что формирование топологических наночастиц обуславливает появление наноскопического функционального уровня организации мультиструктур, который описывается уравнениями квантовой статистики. Это создаёт физико-химическую иерархию триады квантово-механических, квантово-статистических и термостатистических процессов в макросистемах наночастиц.

### 3.1. Квантовая модель термостатистических макросистем наночастиц

Пусть система  $N$  электронов и  $Y$  ядер образуют термостатистическую макросистему  $M$  химических наночастиц, находящуюся в тепловом контакте с термостатом. Кинематическая структура термостатистической системы задаётся экстенсивными наблюдаемыми – механической энергией  $E$ ,

занимаемым объёмом  $V$  и химическим составом  $\{M_a\}$ , где  $a$ - сорт химической частицы. Химическая наночастица является квантово-механической системой  $Y_a$  ядер и  $N_a$  электронов, запертых в компактном блоке  $V_a$  физического пространства составной бозонной парой электронов.

Реальные квантово - механические процессы имеют время жизни  $\Delta t$ , которое связано с энергией флуктуаций среды  $\Delta E$  соотношением неопределённостей Гейзенберга для безызлучательных квантово - механических переходов -  $\Delta t \Delta E \geq \hbar/2$  и для излучательных переходов -  $\Delta t \Delta E \geq \hbar$ , где  $\hbar$  – квантовая постоянная Планка.

Система тождественных электронов химической наночастицы является абсолютно вырожденный по числу пространственных степеней свободы. Поэтому полное число термализуемых пространственных степеней свободы химической частицы равно  $3Y_a + 1$ .

Внешний термостат задаёт канонически сопряжённые с наблюдаемыми физико-химическими величинами химической наночастицы интенсивные термодинамические параметры – температуру  $T$ , давление  $P$ , химические потенциалы  $\{\mu_a\}$ .

Динамическая структура эволюции термостатистической макросистемы наночастиц задаётся кинетическими уравнениями теплового, механического и химического равновесия.

Реальные самопроизвольные термостатистические процессы идут в сторону равновесного термодинамического состояния. Согласно второму началу термодинамики существует функция кинематической структуры термостатистической макросистемы наночастиц – функция энтропия  $S$ , обладающая свойством вогнутости в термодинамическом равновесии. Она выражается формулой Больцмана  $S = k_b \ln W$ , где  $W$  – число микросостояний наиболее вероятной кинематической структуры, а  $k_b$  – универсальная постоянная Больцмана. В равновесном состоянии наиболее вероятное значение любой наблюдаемой системы совпадает с термостатистическим средним значением. При этом тепловые флуктуации наблюдаемых системы распределены по

закону случайных ошибок Гаусса относительно среднего значения. В случае достаточно высоких температур  $T$  термостата на каждую термализуемую степень свободы приходится в среднем энергия тепловых флуктуаций  $\Delta E_T$ , которая описывается соотношением неопределённостей вида:

$$\Delta(1/T)\Delta E_T \geq k_b. \quad (3.1)$$

В главе 3 были рассмотрены топологические подходы к определению строения наноматериалов с помощью мультиструктурного графа, который объединяет два уровня связей: атомный граф топологических  $\alpha$ -связей внутри наночастицы ( $\alpha$ -граф Бейдера) и граф топологических  $\beta$ -связей между наночастицами внутри их кластеров и нанофаз ( $\beta$ -граф склеек наночастиц). Уровни  $\alpha$  и  $\beta$ -структур отвечают двум различным по механизмам химическим связям, которые называются молекулярными и супрамолекулярными (Глава 4), соответственно. Структурные уровни связей имеют фундаментальный характер и образуют основу для формирования в заданных внешних условиях функциональных адаптивных мультиструктур в виде иерархической триады структурных элементов наноматериалов: атом – наночастица – нанофаза. Это показано на Рис 3.1.



Рис. 3.1. Схема топологического строения наноматериалов. Включает в себя три уровня элементов: атом, наночастица, нанофаза и два уровня сил связей:  $\alpha$  (когезия),  $\beta$  (адгезия).

Пределными по числу термализуемых пространственных степеней свободы являются две кинематические структуры. Наибольшим числом

обладает полностью ионизированная плазма. В такой плазме химическими частицами являются отдельные ядра и отдельные электроны ( $Y + N$  частиц). Электронная подсистема полностью невырождена и поэтому полное число пространственных термализуемых степеней свободы максимально -  $3Y + 3N$ . В предельном случае кинематической структуры твёрдого тела электронная подсистема полностью вырождена и полное число пространственных термализуемых степеней свободы минимально -  $3Y + 1$ . Кинематические структуры остальных по составу термостатистических макросистем имеют промежуточное число термализуемых степеней свободы из-за частичной вырожденности электронов внутри  $M$  химических наночастиц. Эффективное число термализуемых пространственных степеней свободы в этих случаях -  $3Y + M$ .

Эффективное уменьшение числа термализуемых степеней свободы снижает теплоёмкость и энтропию системы. За счёт предельного вырождения электронных степеней свободы энтропия твёрдого тела значительно ниже энтропии ядерно-электронной плазмы. Изменение числа химических наночастиц в зависимости от появления роевых компонент электронной плазмы пропорционально изменяет число электронных степеней свободы, задействованных в теплообмене, изменяя термодинамическое равновесие макросистемы наночастиц в целом.

### 3.2 Функциональные процессы самоорганизации наночастиц.

При заданном составе  $M$  химических наночастиц фиксировано число термализуемых пространственных степеней свободы электронов: их столько, сколько роёв –  $M$ . В силу компактности роевых блоков возможны два типа их столкновений в физическом пространстве: без пересечения носителей и с частичным перекрытием носителей. В последнем случае возникает обменное взаимодействие электронных роёв, локализованное в области их пересечений. Кинематическую структуру обменного кластера  $m$  химических

наночастиц ( $m \ll M$ ) задают квантово-статистический оператор состояния  $D^{Ambi}$  и квантово-статистические операторы наблюдаемых  $\{F^{Ambi}\}$ , заданные в сепарабельном пространстве Гильберта  $G_{Ambi}$ , которому принадлежат волновые функции кластера наночастиц вида:

$$\Psi_{Ambi} = A_{mbi}(\otimes_p^m \Psi_p^{mbi}).$$

Здесь  $A_{mbi}$  – оператор антисимметризации произведения волновых функций химических частиц  $\{\Psi_p^{mbi}, p = 1, \dots, m\}$ , заданный графом склейки кластера. Смешанное термо-статистическое состояние кластера имеет только аддитивные вклады от  $m$  статистических операторов электронных компонент наночастиц и от  $b$  статистических операторов межчастичных склеек:

$$D^{Ambi} = \sum_p^m D_p^{Ambi} + \sum_{\{pp'\}}^b D_{pp'}^{Ambi}.$$

Таким образом, при заданном составе  $M$  химических наночастиц в термостатистической макросистеме возможно формирование квантово-статистических наноструктур из  $m$ -частичных кластеров за счёт обменно-корреляционной склеек их электронных роёв.

В рамках концепции квантово-полевой химии самоорганизованный кластер химических наночастиц имеет координату внутреннего измерения по типу изотопического “спина”  $b$ . Она расслаивает кинематическую структуру  $m$ -кластера по изотопическому «спину» –  $b$  – числу топологических склеек в кластере. В заданном «слое» изотопического спина  $b$  кластера лежат различимые между собой по пространственным перестановкам склеек графы  $A_{mbi}$ , образующие мультиплет изотопического спина кластера наночастиц.

Внутри кластера связность электронных систем через области склеек химических частиц даёт обменно-корреляционные вклады в кинематическую структуру кластера от дополнительных электронных  $b$  квазичастиц склейки. По аналогии с теорией строения ядра можно говорить о различных «изотопах» кластера, содержащих  $m$ -химических наночастиц и  $b$ -квазичастиц

склейки. Внутренние изотопические конфигурации задаются топологией кинематической структуры графа  $A_{mbi}$ . Сложность строения изотопа кластера количественно описывается его мультиплетностью  $W_{mb}$  :

$$W_{mb} = [m(m-1)/2]! / \{[m(m-1)/2-b]!b!\}; \quad (3.2)$$

и информацией Хартли, как двоичного логарифма мультиплетности:

$$I_{mb} = \text{Log}_2 W_{mb} = \text{Log}_2 \{[m(m-1)/2]!\} - \text{Log}_2 \{[m(m-1)/2-b]!\} - \text{Log}_2 \{b!\}. \quad (3.3)$$

Координату изменения числа  $b$  можно назвать информационной, так как сдвиг кластера по внутренней изотопической координате  $b$  изменяет информацию кластера при заданном числе  $m$ .

Динамическая структура кластера наночастиц задаётся кинетическим уравнением Неймана для квантового статистического оператора каждой  $p$ -той химической наночастицы внутри кластера вида:

$$\partial D_p^{Ambi} / \partial t = [H_p^{Ambi}, D_p^{Ambi}] + F_p^{Ambi} D_p^{Ambi}.$$

Здесь оператор  $F_p^{Ambi}$  в правой части есть квантовый стохастически флуктуирующий оператор. Он появляется из-за квантово-статистических флуктуации  $\Lambda_p$  - фазы пар электронов в областях пересечения носителей наночастиц - локализации склеек в кластере. В силу канонической сопряжённости фазовые флуктуации роёв  $\Delta\Lambda_{pp'} = \Lambda_p - \Lambda_{p'}$  связаны квантово-статистическим соотношением неопределённостей с флуктуацией числа электронов  $\Delta N_{pp'} = N_p - N_{p'}$  внутри склейки  $pp'$  по формуле:

$$\Delta\Lambda_{pp'} \Delta N_{pp'} \geq 1/2. \quad (3.4)$$

В соответствии со структурой уравнения Неймана взаимодействие химических наночастиц посредством квазичастиц склейки задаёт квантовый

стохастический процесс диффузии границ областей склеек и связанный с этим процесс квантово-статистического флуктуирования наблюдаемых у химических наночастиц в кластере. Квантово-статистические флуктуации отличаются от тепловых флуктуаций, возникающих при тепловом контакте кластера химических наночастиц с термостатом при температуре  $T$ .

Принцип минимальности механической энергии (действия процесса) ведёт к вырождению электронных термализуемых степеней свободы  $M \rightarrow 1$ . Релаксация к термодинамическому равновесию за счёт повышения энтропии ведёт к снятию этого вырождения:  $M \rightarrow 3N$ . В заданных интенсивными параметрами термостата условиях возникает процесс эволюции во времени термостатической макросистемы, определённый компромиссом между внутренней механической энергией и энтропией. Согласно процесс начинается и заканчивается актами изоляции термостатической системы от термостата. Процесс эволюции термостатической системы включает в себя квантово-статистические subprocesses изменения изотопического спина  $b$  кластеров, изменяющие его информацию  $I$ .

Химический состав кластеров меняется за счёт химических реакций и адсорбционно-десорбционных процессов когезии. Изменение нуклеарности  $m$  кластера происходит в результате химических реакций: слияния химических частиц ( $\Delta m < 0$ ) и их распада ( $\Delta m > 0$ ). Оба канала изменения нуклеарности дополняются скачками химического состава без изменения  $m$  за счёт обмена группами атомов между химическими наночастицами внутри кластеров макросистемы.

Квантово-статистические subprocesses имеют необратимый характер, задавая направление развития термостатического процесса во времени через наличие обратных связей между числом склеек и нуклеарностью кластеров. В самом деле, рост числа склеек увеличивает уровень квантово-статистических флуктуаций энергии химических частиц. Превышение уровня флуктуаций энергии определённого порога дефазировывает волновые функции и катастрофически нарушает квантово-механическую эволюцию. В результате



происходят химические реакции распада химических наночастиц или их синтеза. Изменение нуклеарности  $m$  кластеров нарушает баланс между внутренней энергией и энтропией и изменяет временной процесс эволюции термостатистической макросистемы.

## **ГЛАВА 4**

### **ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ «СНИЗУ-ВВЕРХ»**

#### 4.1. Вариационный расчет топологии нанатома углерода

В физико-химических расчетах обычно используются представления об энергии связи атомов в веществе. При этом под энергией связи понимается разность полных энергий основного состояния заданной системы связанных атомов и стандартной конфигурации изолированных атомов, находящихся в основном состоянии. В этом случае основной вклад в полную энергию связи вещества от атомов оказывается учтенным при расчете характеристик основного состояния изолированных атомов. В большинстве случаев хорошим приближением для распределения электронной плотности в веществе является суперпозиция плотностей изолированных атомов в основном состоянии. Последние получают из вариационных расчетов в приближении неоднородного газа параметров изолированных инфинитных атомов вещества в основном стационарном состоянии. В связи с этим, расчет потенциалов сил межатомного взаимодействия начинается с вариационного расчета характеристик изолированных атомов. Все расчеты в данном пособии проведены в рамках метода ООФП, изложенного в разделе 2.6 главы 2.

На Рис. 4.1 показаны распределения радиальной плотности электронов наноатома углерода в основном состоянии. Хорошо видны две оболочки электронов:  $1s^2$  и  $(2s^22p^2)$ . Показан внешний радиус обрезания радиальных распределений, на котором находится кинк - слой запирающей мультиатомной электронной компоненты. Граничная высота кинк - слоя определяется из условия устойчивости его во внешней электронной среде. В приближении модели «желе» эта плотность составляет  $n_{\text{out}} = 0.003 (1/a_0)^3$ , где боровский радиус  $a_0 = 0.0529$  нм. По своему физическому смыслу радиус кинк-слоя мультиатома в электронной среде – это его ван-дер-ваальсовый радиус.

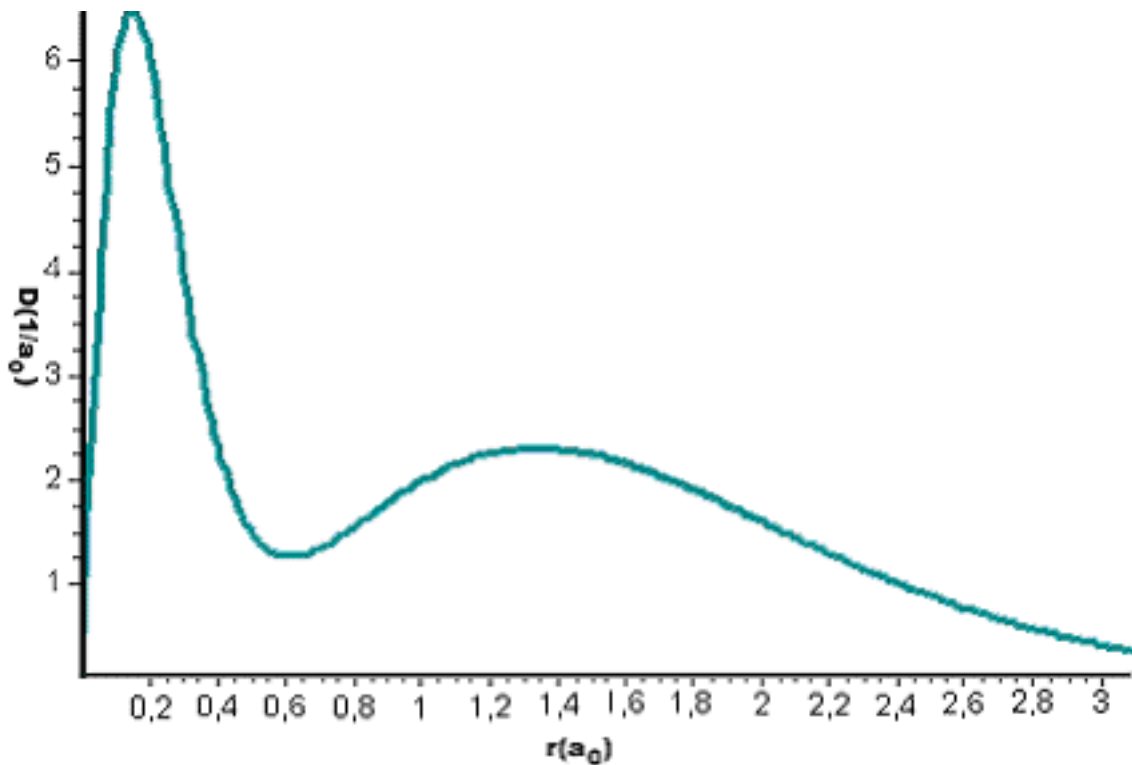


Рис. 4.1. Радиальная плотность  $D$  электронов в наноатоме углерода

Рассчитанные вариационные параметры оболочечных распределений основного состояния мультиатома углерода приведены в Табл. 4.1. Здесь представлены параметры распределений атомных орбиталей Гомбаша (раздел 2.6.) - удвоенные эффективные орбитальные квантовые числа оболочек атомов  $k_{nl}$  и удвоенные эффективные экранированные заряды ядра

$\lambda_{nl} > 0$ . Эти параметры приняты одинаковыми для всех спин-орбиталей в заданной *n*-оболочке атома. Электронные числа заполнения оболочек в основном состоянии представлены в столбце заселенности. Для нанотома углерода даны численные значения радиусов и величин экстремальных значений радиальных плотностей. Когезионный  $R_{in}$  и адгезионный  $R_{out}$  радиусы атома углерода составили 0.072 нм и 0.165 нм, соответственно. Эти радиусы близки к табличным значениям ковалентного радиуса 0.077 нм и ван-дер-ваальсового радиуса атома углерода 0.171 нм, соответственно.

Таблица 4.1

Рассчитанные параметры оболочек нанотома углерода

Заселенность оболочки	Коэффициент $k_{nl}$	Коэффициент $\lambda_{nl}$
2	2	11.960
4	4	2.940
Номер оболочки	Радиус max/min $R(a_0)$	Величина $D(1/a_0)$
1	0.170	6.461
1	0.630	1.268
2	1.360	2.297

#### 4.2. Потенциалы сил когезии и адгезии наночастиц углерода

Согласно концепции метода ООФП, который был рассмотрен в главе 2, энергия связи наноматериала может быть представлена как сумма энергии  $\alpha$ -сил когезии, действующих внутри наночастиц между атомами, и энергии  $\beta$ -сил адгезии, действующими между наночастицами. В соответствии с этим нами были рассчитаны кривые парных межатомных потенциалов  $\alpha$ -сил когезии атомов углерода внутри наночастиц. Эти потенциалы различны для различных по строению цепочечных одномерных наночастиц карбина, слоевых двумерных наночастиц графита и каркасных трехмерных наночастиц алмаза. Также были рассчитаны кривые парных межатомных

потенциалов  $\beta$ -сил адгезии атомов углерода, принадлежащих разным мультчастицам.

В традиционном методе молекулярных орбиталей различия в энергии связи пар атомов в карбине, графите и алмазе объясняются различием в характере  $sp$ -гибридизации. А именно, в линейных структурах карбина связь соседних атомов определяет аксиально направленные  $sp^1$ -гибридные атомные орбитали, расположенные на каждом из атомов углерода. Соответственно,  $sp^2$ -гибридные и  $sp^3$ -гибридные атомные орбитали отвечают за направленные связи в плоскости графита и в объеме алмаза.

В рамках подхода функционала плотности различия в энергии когезии атомов в карбине, графите и алмазе объясняются различием в плотности упаковки атомов. Например, в случае карбина первое координационное число  $Z_1$  равно двум, в случае графита - трем, в случае алмаза - четырем. Отличаются координационные числа и на последующих координационных сферах:  $Z_2 = 2, 6, 12$ ;  $Z_3 = 2, 3, 6$  соответственно для карбина, графита, алмаза. В зависимости от взаимодействия атомов на различных координационных сферах изменяется распределение электронной плотности в окрестности ядра выбранного атома углерода и распределение ее по атомным оболочкам, и, в конечном счете, энергия когезии, приходящаяся на один атом в структуре.

Таблица.4.2

Равновесные параметры наночастичных химических С-С связей.  $D$  – энергия связи;  $R$ – равновесная длина связи;  $\nu_0$ – нулевая частота колебаний связи. Обозначения: теория (т), эксперимент (э).

Тип связи	$U_t$ кДж/моль	$U_e$ кДж/моль	$R_t$ , нм	$R_e$ , нм	$\nu_{0t}$ , см <sup>-1</sup>	$\nu_{0e}$ , см <sup>-1</sup>
$\alpha_1$ наномолекула	612.0	602.3	0.124	0.124	2204	1854
$\alpha_2$ нанокарбин	380.2		0.136	0.134	1544	
$\alpha_3$ нанографит	316.5		0.142	0.142	1409	

$\alpha_4$ наноалмаз	237.4		0.150	0.154	1319	
$\beta_1$ адгезионная	164.1		0.158		1120	
$\beta_2$ адгезионная	0.7		0.302	0.317	77	

На Рис. 4.2 показаны рассчитанные вариационным методом потенциалы  $\alpha$ -сил когезии и  $\beta$ -сил адгезии наночастиц углерода. Изображены также потенциалы Морзе, найденные нами как наилучшие двух- экспонентные аппроксимации рассчитанных ООФП потенциалов  $\alpha$ -сил когезии.

$U$  (кДж/моль)

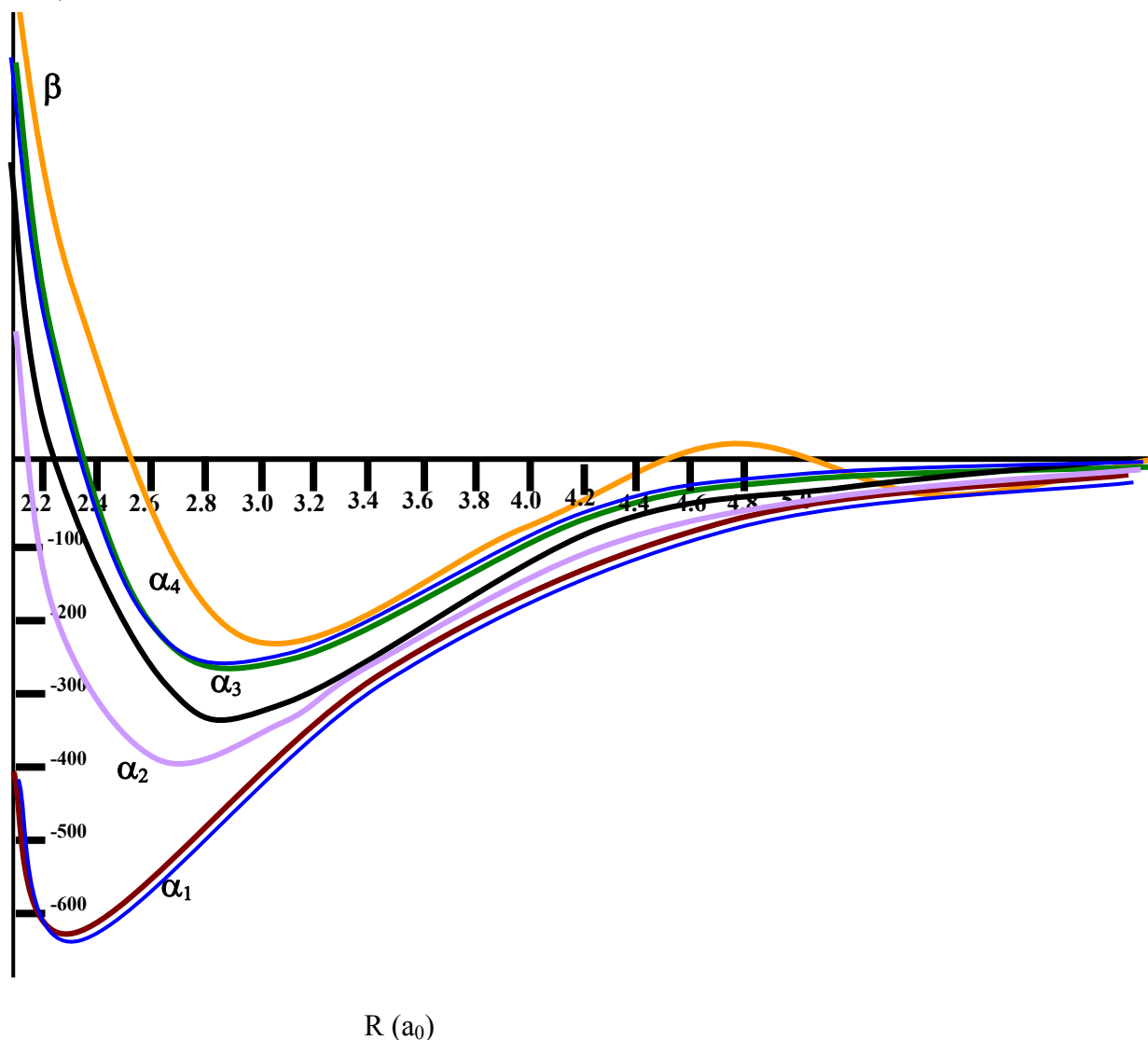


Рис.4.2 Межатомные наночастичные потенциалы сил когезии в расчете на димер  $C_2$  различных типов и порядков связи атомов углерода. Обозначения типов связи:  $\alpha_1$  – наномолекула,  $\alpha_2$ -связь в нанокарбине ( $sp$  -гибридизация),

$\alpha_3$ -связь в графите ( $sp^2$ -гибридизация),  $\alpha_4$ -связь в алмазе ( $sp^3$ -гибридизация). Адгезионная  $\beta$ -связь между наночастицами. Кривые связи расположены по мере уменьшения энергии связи, от  $\alpha_1$  до  $\alpha_4$  и  $\beta$ . Синим цветом выделены аппроксимирующие потенциалы типа Морзе.

В Табл. 4.2 приведены рассчитанные значения равновесных параметров межатомных потенциалов внутри наночастиц углерода различной структуры, соответствующие минимумам кривых энергии  $\alpha$ -связи, представленных на Рис. 4.2 и межчастичных потенциалов  $\beta$ -связей. В супрамолекулярной химии  $\beta$ -силы связи называются силами супрамолекулярного взаимодействия. Они более слабые, длинные и менее направленные, чем внутримолекулярные ковалентные связи.

Из графического и табличного представлений, рассчитанных методом ООФП парных потенциалов сил когезии между атомами углерода видно, что в расчете на одну связь между атомами углерода энергия падает в структурно – иерархическом ряду: наномолекула – нанокристалл – графит – алмаз. Это объясняется тем, что в таком ряду химических  $\alpha$ -сил когезии от молекулы до алмаза возрастают координационные числа  $Z_1$  на первых координационных сферах:  $Z_1(\text{мол.}): Z_1(\text{кристалл}): Z_1(\text{графит}): Z_1(\text{алмаз}) = 1:2:3:4$ , в результате чего возрастает эффективность экранировки ядер между электронами «зарядов на связи» в критических связевых точках (3,-1) и уменьшаются силы когезии вдоль каждого из связевых путей.

Характеристики контактных обменных (супрамолекулярных)  $\beta$  - сил адгезии определяются также эффектами экранировки ядер. Однако, как было показано в гл.2, они имеют механизм возникновения отличный от механизма  $\alpha$ - сил когезии. Из Рис.4.2 и Рис.4.3 видно, что это двухъямный потенциал, который очень слаб в области ван-дер-ваальсовых взаимодействий, и достаточно сильный в области длин связи близких к ковалентным связям внутри алмаза, графита. При этом два минимума разделены малым активационным барьером.

Равновесная длина связи дальнего минимума энергии  $\beta$  - сил адгезии хорошо согласуется с экспериментальным межатомным расстоянием ван-дер-ваальсовой связи ближайших соседей, расположенных в соседних слоях углерода графита. Это указывает на адекватность расчетной модели экспериментальным данным. Из Рис.4.3 следует, что короткодействующий контактный потенциал  $\beta$  - сил адгезии между двумя атомами углерода в соседних наночастицах имеет равновесную длину связи 0.159 нм, большую чем ковалентная связь внутри алмаза или графита. Это очень сильный короткодействующий потенциал. Энергия адгезии этой супрамолекулярной  $\beta$ -связи в расчете на одну связь С-С почти такая же как в алмазе и графите. Активационный барьер располагается в широкой области длин связи от 0,20 нм до 0,25 нм. Это диапазон расстояний вторых соседей в решётке алмаза. Высота активационного барьера со стороны дальнего минимума составляет около 15.0 кДж/моль. Глубина этого минимума потенциала  $\beta$  - сил адгезии составляет около 0.7 кДж/моль.

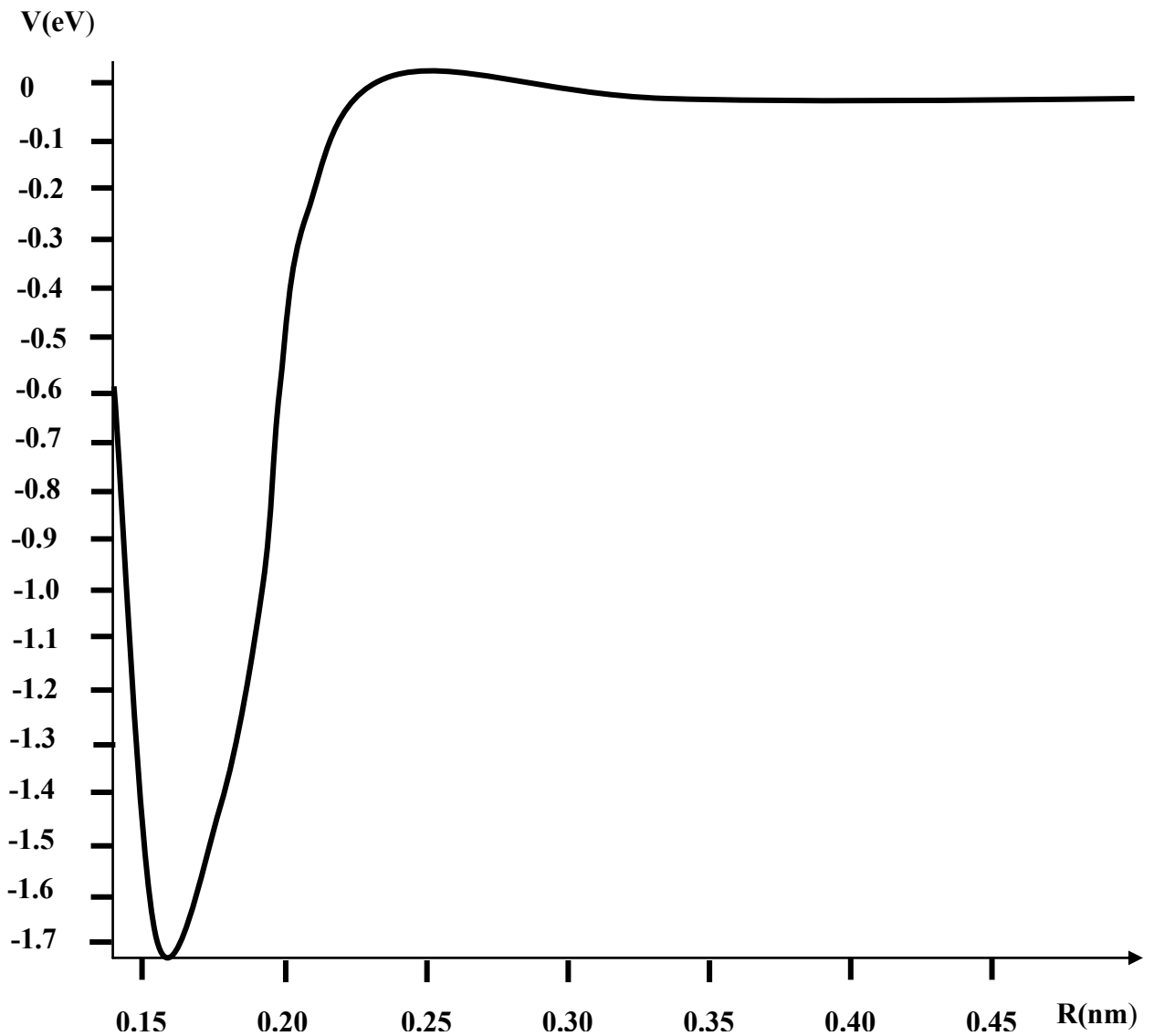


Рис 4.3. Межчастичный потенциал  $\beta$ - сил адгезии в наносистемах углерода

#### 4.3. Физико-химические механизмы поатомной сборки «снизу-вверх» наноуглерода

Заметим, что  $\alpha$ -связь С-С наночастиц устойчива лишь при длине связи не превышающей удвоенный адгезионный радиус С-атома: для  $R < 0.33$  нм. Это означает, что переход от  $\beta$ -терма адгезии к  $\alpha$ -терму когезии в системах атомов углерода при их соконденсации на криогенных подложках происходит активационным путем с преодолением активационного барьера. Высота этого барьера легко рассчитывается как величина отталкивательного



потенциала адгезионного  $\beta$  - взаимодействия при критической длине  $\alpha$ -связи:  $R = 0.33$  нм. Согласно рис. 4.3 высота барьера  $\beta$ -сил составляет 0.25 кДж/моль. В то же время высота активационного барьера, разделяющего минимумы энергии  $\beta$ -сил адгезии почти на два порядка выше (15 кДж/ моль) и его преодоление требует почти двукратного сближения атомов углерода до расстояний  $R \sim 0.23$  нм. Отсюда следует, что вероятность прохождения реакции по-атомной сборки наночастиц углерода по маршруту:  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$  мала, по сравнению с вероятностью пройти по маршруту:  $\beta_2 \rightarrow \alpha$ .

Это должно было бы означать, что атомизированные пары углерода при обычных температурах соконденсации около 77 К, но не ниже 10 К, могут классическим термоактивационным путем объединятся в наномолекулярные цепи, т.е. образовывать наномолекулы типа  $C_2$  и одномерный нанокарбин  $C_n$ . Далее замыкание цепочек  $C_n$  в кольца, а затем формирование на их основе слоев наногرافита, фуллеренов, нанотубов, слияние их с наномолекулами  $C_2$  в трехмерные структуры по типу наноалмаза должно было бы формировать наноматериалы углерода по механизмам поатомной сборки «снизу-вверх». Итоговое распределение наночастиц по их формам (по  $\alpha$  – графам топологии Бейдера) будет определяться скоростью их роста. В равновесном состоянии, которое достигается отжигом при более высоких температурах, должно было бы установиться, равновесное распределение нанофаз углерода в соответствии с их термодинамическими потенциалами. Основной вклад в которые при низких температурах даёт внутренняя энергия связи при нуле Кельвина.

В соответствии с рассчитанными энергиями когезии (Рис. 4.2) в парном приближении можно рассчитать внутренние энергии связи в расчете на «погруженный» атом в зависимости от форм  $\alpha$  – графов топологии Бейдера наночастиц. Они приведены для наноалмаза и наногرافита и сопоставлены с энергиями для кристаллов алмаза и графита в Таблице 4.3.

Таблица.4.3

Энергии связи  $E_1$  в расчете на атом в наногرافите и наноалмазе в зависимости от числа учтенных координационных сфер.

Структура	$E_1(Z_1)$ , кДж/моль	$E_1(Z_1 - Z_2)$ , кДж/моль	$E_1(Z_1 - Z_3)$ , кДж/моль	$E_1(Z_1 - Z_\infty)$ , кДж/моль
Нанографит (расчёт)	474.9	607.0	639.2	
Графит (эксперимент)	-	-	-	697.6
Наноалмаз (расчёт)	474.8	636.8	638.8	
Алмаз (эксперимент)				693.8

Из сравнения нанографита и наноалмаза видно, что суммарные энергии их связи близки между собой. При этом основной одинаковый вклад (74%) в энергию  $\alpha$ -сил когезии дают первые координационные сферы. Для нанотехнологий по - атомной сборки «снизу-вверх» важной особенностью является то, что роль вторых и третьих координационных сфер в наноалмазе и нанографите очень разная. В наноалмазе фактически 25 % энергии  $\alpha$  – когезии дает вторая координационная сфера , при этом роль последующей третьей координационной связи уже ничтожно мала. В случае нанографита две последующие координационные сферы дают, соответственно, 20 и 5 процентов от полной энергии  $\alpha$ -сил когезии. Вследствие этого различия можно предполагать, что дестабилизация второй координационной сферы более существенно затруднит формировании наноалмазов, чем нанографита.

#### 4.4 Каталитическое действие атомов группы железа на рост наноуглерода

Углеродные нанотрубы и наполненные атомами металла наночастицы обладают уникальными свойствами, которые могут привести к новым технологическим приложениям. В технологическом аспекте использования

нанотубы углерода имеют большие перспективы, чем нановолокна, так как наличие в них полостей позволяет применять их в качестве хранилища водорода и других химически активных атомов, а не только как силовые элементы для армирования композиционных материалов.

Экспериментальные исследования нанотубов представляют большую сложность, так как отсутствуют объёмные наноматериалы, содержащие значительное число нанотубов углерода. Было обнаружено, что значительное количество пакетированного трубчатого наноуглерода можно получить при использовании в ПФС атомов переходных металлов как катализаторов, а в качестве промоторов их каталитического синтеза атомы тяжёлых металлов. При этом характеристики получаемых материалов существенно зависят от используемых сортов атомов.

Типичным катализатором синтеза нанотубов углерода в процессах ПФС является кобальт. В качестве промоторов используются атомы таких тяжёлых металлов, как Bi, Pb, W. Висмут и свинец выбирались в качестве добавки, из-за того, что они должны были бы обладать свойствами сильного окислителя атомов углерода на краях нанотубов. Анод испарялся с помощью углеродной дуги в атмосфере гелия. Электроды изготовлялись из стержней графита. В аноде сверлились шурфы, в которые помещались смеси C, Co, и тяжёлых металлов (Bi, Pb, W). Концентрация атомов металлов по отношению к атомам углерода была порядка 4 %.

Плотность системы нанотубов оказывается очень большой. При этом значительное число однослойных нанотубов имеет диаметр, превосходящий 2 нм. Обнаруживается характерная сетевая система пакетов нанотубов, в узлах которой располагается аморфный углерод, капсулирующий наночастицы кобальта сфероидальной формы с типичным диаметром около 10 нм и большие наночастицы тяжёлых атомов с диаметром от 30 до 60 нм. Самым существенным является то, что в отсутствие кобальта тяжёлые металлы сами не могут производить сеть нанотубов углерода.

Основным остаётся вопрос о том, как атомы кобальта синтезируют

протяжённые полости нанотубов, стенки которых образованы  $\alpha$ -химически

Квантовые числа	$k$	$\lambda (1/a_0)$	$n$
1	2	54.60	2
2	4	20.25	8
3	5	6.39	14
4	6	1.893	2

связанными атомами углерода по типу графитовых сеток. Важным является также ответ на вопрос: почему именно кобальт является катализатором этого процесса? Ниже нами рассмотрены основные предложения, вытекающие из рассмотрения этого явления.

Совместная конденсация атомов переходных металлов и углерода на криогенных графитовых подложках, охлаждаемых жидким азотом (77 К) или гелием (4 К), происходит в результате сцепления атомов  $\beta$ -силами адгезии. Эти силы имеют обменную природу и поэтому сильно зависят от ориентации спинов атомов в момент их “стыковки”.

Далее мы ограничимся для простоты склейкой немагнитных атомов металлов и углерода. В качестве фрагмента наночастиц углерода, входящего структурообразующим элементом в стенки нанотубов, возьмём кольцевой фрагмент  $S_6$  нанографита.

Результаты вариационного расчёта атомов Fe, Co, Ni методом ООФП приведены в Таблицах. 4.4 – 4.6., аналогичных Табл. 4.1 для атома углерода.

Таблица 4.4  
Рассчитанные параметры оболочек атома железа

Таблица 4.5

Рассчитанные параметры оболочек атома кобальта

Квантовые числа	к	$\lambda$ (1/a <sub>0</sub> )	n
1	2	56.83	2
2	4	21.16	8
3	5	6.715	15
4	6	1.954	2

Табл.4.6

Рассчитанные параметры оболочек атома никеля

Квантовые числа	к	$\lambda$ (1/a <sub>0</sub> )	n
1	2	59.093	2
2	4	22.080	8
3	5	7.039	16
4	6	2.013	2

Рассчитанные адгезионные радиусы атомов триады железа составили 0.200, 0.199 и 0.199 нанометров, соответственно, для Fe, Co и Ni.

По аналогии с системой нанюглерода нами были рассчитаны методом ООФП равновесные параметры  $\beta$ -сил адгезии атомов переходных металлов между собой и с углеродом. Ниже в Табл. 4.7-4.8 представлены рассчитанные энергии  $\beta$ -сил адгезии и длины связей в случае стыковки атомов в спин-компенсированном состоянии.

Таблица 4.7

Рассчитанные параметры для М-С кластеров (М = Fe,Co,Ni).

М	U <sub>0</sub> (кДж/моль)	R <sub>0</sub> (нм)
Fe	3,08	0.346

Co	2,41	0.352
Ni	1,83	0.355

Таблица 4.8  
Рассчитанные параметры для М-М кластеров (М = Fe,Co,Ni).

М	U <sub>0</sub> (кДж/моль)	R <sub>0</sub> (нм)
Fe	28,15	0.299
Co	15,62	0.312
Ni	6,94	0.336

С учётом параметров связей С-М можно рассчитать также и энергию связи немагнитных атомов переходных металлов группы железа с шестиатомным кольцом молекулы наногرافита - C<sub>6</sub> (см. Табл. 4.9). Здесь R<sub>0z</sub> - это равновесное расстояние от плоскости нанографитового кольца до стыкующегося с ним атома металла.

Таблица 4.9  
Рассчитанные параметры для М-C<sub>6</sub> кластеров (М = Fe,Co,Ni).

М	U <sub>0</sub> (кДж/моль)	R <sub>0z</sub> (нм)
Fe	18,61	0.316
Co	14,56	0.322
Ni	11,18	0.325

Важным отличием  $\beta$  - сил адгезии атомов переходных металлов между собой и с углеродом от аналогичных сил между атомами углерода состоит в том, что нет второго минимума, соответствующего ван-дер-ваальсовой связи. Из расчётных данных видно, что энергия  $\beta$  - склейки атомов металлов группы железа, как между собой, так и с углеродными атомами и кольцевыми молекулами наногرافита монотонно убывают с ростом порядкового номера элемента - от железа к никелю. При этом равновесная длина связи монотонно увеличивается. Следует отметить, что изменение длин связи происходит не столь существенно по сравнению с изменением энергии склейки. Так длина склейки изменяется только на десятые доли

процента, когда энергия склейки при переходе от железа к кобальту а, затем, к никелю уменьшается на десятки и даже сотни процентов.

Из Таблиц 4.8 и 4.9 видно, что энергия  $\beta$ -сил адгезии атомов железа между собой намного превосходит их энергию  $\beta$ -сил адгезии с молекулой наногрфита, в то время как они примерно одинаковы для атома кобальта и, наоборот, энергия  $\beta$ -сил адгезии атомов никеля существенно ниже энергии  $\beta$ -сил адгезии атома никеля к молекуле наногрфита. Учитывая близость между собой параметров длин связи  $\beta$  -силами адгезии атомов (М-М) и атомов с наночастицами углерода (М-Сб), можно предположить, что в атомарно-диспергированных растворах атомов металлов группы железа в среде кольцевых фрагментов наногрфита идут различные процессы.

Для атомов железа это будут в основном процессы кластеризации атомов металла и образование наночастиц железа, отслоенных от фрагментов материала, содержащего кольцевые молекулы наногрфита. В результате чего возникнут компактные островковые кластеры атомов железа, капсулированные наногрфитными углеродными оболочками. Образование каких-либо ещё наноструктур, по-видимому, должно быть подавлено. В том числе и структур нанотубов углерода.

Для атомов кобальта это будут процессы произвольной кластеризации и декластеризации атомов кобальта, как между самими атомами металла, так и с наногрфитом. В результате должны идти процессы блуждания атомов кобальта и их двух-,трех- атомных кластеров в матрицах кольцевых частиц наногрфита. Последствия этих блужданий, с точки зрения образования трубчатых наноструктур углерода, требуют дополнительного исследования. Но то, что образование их возможно - очевидно.

Для никеля это будут процессы захвата одиночных атомов кольцевыми частицами наногрфита и их полное капсулирование. В результате должны возникнуть кластеры бисендвичевого типа, диспергированные в матрице наногрфита. Образование каких-либо ещё наноструктур, в том числе и нанотубов углерода должно быть подавлено.

Таким образом, проведённый расчёт и его анализ показывает, что только в среде с атомами кобальта на криогенных подложках из графита может произойти синтез наноструктур трубчатого углерода. Атомы железа должны давать агрегаты капсулированных нанографитом частиц металла. А атомы никеля - супердисперсию бисандвичей атомов металла с нанографитом. Морфология наноматериалов углерода, полученных ПФС подтверждает наши выводы.

#### 4.5 Квантово-статистическая модель слоевых наноструктур криогенного раствора составов $B_xN_{1-x}$ и $C_xC_{(1-x)}$

Получаемые на подложках методами криохимии монослоевые двумерные наноструктуры азота и бора являются двухкомпонентными аналогами моноуглеродных слоевых наноструктур, особенности которых определяются спецификой их потенциалов  $\beta$ -сил адгезии. Знание этих потенциалов позволяет последовательно выполнить расчет статистических термодинамических свойств этих наноматериалов. Цель таких расчетов определить термодинамические равновесные распределения наноатомов элементов в заданной пространственной решётке наноструктур. К этим распределениям при размораживании первичного соконденсата будет релаксировать система твёрдого наноатомного раствора.

Согласно концепции статистической термодинамики вычисленные при усреднении по всем элементам статистического ансамбля физические величины описывают средние по времени. Будем предполагать, что статистический ансамбль наноатомов в решетке является каноническим, а остальная матрица материала играет роль термостата. Тогда при заданной температуре  $T$ , объёме  $V$  и числе частиц  $N$  в решетке равновесие термостатистической наносистемы определяется минимумом свободной энергии Гельмгольца -  $F = F(T, V, N)$ .



Согласно статистической механике этот потенциал выражается через статистическую сумму системы  $Z(T, V, N)$  в виде  $F = -kT \ln Z$ . Расчет статистической суммы проводится по формуле

$$Z = \sum_i \exp(-E_i(V, N)/kT), \quad (4.1)$$

Здесь  $E_i(V, N)$  - механическая энергия кластера в  $i$ -том стационарном состоянии. При криогенных температурах основной переменной вклад в свободную энергию кластера -  $F^0$  - составит:

$$F^0 = -kT \ln(W_0 \exp(-E_0/kT)) = E_0 - T(k \ln(W_0)) = E_0 - TS_0, \quad (4.2)$$

где введена конфигурационная энтропия основного состояния кластера

$$S_0 = k \ln W_0, \quad (4.3)$$

задаваемая по формуле Больцмана числом вырожденных по энергии конфигураций  $W_0$  основного энергетического уровня кластера.

Энергию основного уровня  $E_0$  можно рассчитать через взаимодействия атомов кластера. Рассмотрим кластер, образованный атомами двух сортов - А и В ( $C^I$ , и  $C_I$  или атом бора и атом азота). Конфигурации кластера различаются лишь перестановками атомов в жесткой решетке. Строгий статистический расчет в этом случае возможен, если ограничиться парным взаимодействием и жестким каркасом кристаллографических узлов решетки внутри кластера. Внутри кластера состава  $A_x B_y$  связи на первой координационной сфере являются обменными  $\beta$ -силами адгезии.

При расчете термодинамических свойств нанокластеров мы прибегли к упрощениям для вида функционала свободной энергии, приведенного в формулах (4.1) - (4.3). Эти упрощения составляют содержание модели

идеального раствора и модели регулярного раствора. Перейдем к их рассмотрению. Под моделью идеального раствора понимают такой раствор, в котором теплота смешения равна нулю, а формула энтропии смешения соответствует полному беспорядку в распределении частиц по узлам решетки. Естественно, считается, что спектр колебаний частиц и геометрия решетки нечувствительны к перемешиванию атомов различного сорта. Более реальным приближением является регулярный раствор. В этой модели энтропия определяется, так же как и в идеальном растворе, но энергия смешения может отличаться от нуля.

Для бинарного  $A_x B_{1-x}$  твердого регулярного раствора с короткодействующим потенциалом межчастичного взаимодействия за счёт  $\beta$ -сил адгезии на первой координационной сфере функционал свободной энергии (4.1) - (4.3) принимает наиболее простой вид в приближении Горского-Брэгга-Вильямса (ГБВ):

$$F = U - TS ; \quad (4.4)$$

где внутренняя энергия равна

$$U = Nzwx(1-x); \quad (4.5)$$

а энтропия равна

$$S = -Nk[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] . \quad (4.6)$$

Видно, что свободная энергия аддитивна по числу узлов решетки  $N$ . Поэтому удобно ввести удельную свободную энергию  $f$  :

$$F = Nf : \\ f = zwx(1-x) + kT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]. \quad (4.7)$$

При любых знаках энергии смешения  $w$  на первой координационной сфере, вычисляемой в соответствии с общей формулой

$$w = V_{AB}(R_0) - (V_{AA}(R_0) + V_{BB}(R_0))/2, \quad (4.8)$$

функция удельной свободной энергии (4.7) выражается симметричной кривой по отношению к концентрации  $x = 0.5$ .

Для идеального раствора  $w = 0$ . Регулярные растворы делятся на две группы знаком  $w$ . Для  $w < 0$  в растворе превалирует взаимодействие частиц разных сортов, что приводит к их упорядочению при низких температурах. В обратном случае  $w > 0$  превалирует взаимодействие одноименных атомов и при низких температурах вероятен распад раствора на гетерогенную смесь чистых компонент, т.е. возникают сегрегации атомов А с ограниченной в них растворимостью атомов В и наоборот.

В случае распадающегося раствора ( $w > 0$ ) при высоких температурах (выше некоторой критической :  $T > T_{кр}$ ) на кривой удельной свободной энергии имеется только один минимум при  $x = 0.5$  и кривая симметрично “провисает”. Это непрерывный ряд бинарных растворов. В них процессы распада подавлены энтропией. При понижении температуры ниже критической на кривой  $f = f(x|T < T_{кр})$  единственный минимум расщепляется на два симметрично расположенных минимума при некоторых значениях  $x'(T)$  и  $1-x'(T)$ . В точке  $x = 0.5$  теперь расположен максимум функции  $f$ . По правилу конод на фазовой диаграмме возникает ниже критической температуры купол двухфазного равновесия. Уравнение, определяющее равновесные концентрации фаз  $x'(T)$  и  $1-x'(T)$ , имеет известный вид

$$\{1/(2x-1)\} \ln[x/(1-x)] = zw/kT. \quad (4.9)$$

Для разбавленных растворов предел растворения из этой формулы равен  $x' = \exp(-zw/kT)$ . Критическая температура распада равна

$$T_{кр} = zw/2k. \quad (4.10)$$

В случае упорядочивающегося раствора ( $w < 0$ ) с понижением температуры ниже критической ( $T < T_{кр}$ ) возникает стремление понизить свободную энергию за счет упорядочения. Для того, чтобы описать это необходимо выйти за рамки функционала удельной свободной энергии  $f$  вида (4.7) и учесть параметр дальнего порядка  $\eta$  в записи вероятности заселения  $p$  частицей сорта А “законных” для них узлов подрешеток.

В рамках ГБВ модели рассмотрим упорядочивающийся слой состава АВ. Тогда, имеем связь между распределениями по подрешетке “законной” для частиц А -  $p(R_A)$  и параметром порядка

$$p(R_A) = \langle p(R_A) \rangle = p = 0.5(1 + \eta), \quad (4.11)$$

а также по подрешетке “законной” для частиц В -  $p(R_B)$  :

$$p(R_B) = 1 - \langle p(R_A) \rangle = 1 - p = 0.5(1 - \eta) ; \quad (4.12)$$

и для функционала удельной свободной энергии упорядочивающегося бинарного раствора имеем:

$$f = zw[ p^2 + (1 - p)^2 ] + kT[p \ln p + (1-p) \ln(1-p)]. \quad (4.13)$$

Формула (4.13) сводится к формуле (4.7) для полностью регулярного неупорядоченного раствора, когда  $p = x = 0.5$  и параметр дальнего порядка, как и положено, равен нулю.

По условию обращения параметра дальнего порядка в нуль можно найти критическую температуру упорядочения бинарного раствора состава АВ

$$T_{\text{кр}} = -zw/2k. \quad (4.14)$$

В рассмотренной статистической теории упорядочения бинарного раствора состава АВ выше критической температуры дальнего порядка нет, а при непрерывном понижении температуры ниже критической температуры параметр дальнего порядка непрерывно увеличивается до единицы при  $T \Rightarrow 0\text{К}$ . Таким образом, это фазовый переход второго рода.

Проведённый нами расчёт методом ООФП показал, что состояние  $\beta$ -сил адгезии в случае одинаково направленных спинов атомов углерода  $C^{\uparrow}-C^{\uparrow}$  энергетически менее выгодно, чем в случае спиновой компенсации  $C^{\uparrow}-C_{\downarrow}$ . Это видно для ван-дер-ваальсового минимума энергии  $\beta$ -связи из таблицы 4.10

Таблица 4.10

Рассчитанные параметры спин-зависящих потенциалов  $\beta$ -сил адгезии  $C_2$

Спиновое сост.	$U_0$ (кДж/моль)	$R_0$ нм	$\omega_0$ $\text{см}^{-1}$
$C^{\uparrow}-C^{\uparrow}$	0.02	0.3756	13.6
$C^{\uparrow}-C_{\downarrow}$	0.66	0.3015	77.1

Атомы углерода  $C^{\uparrow}$  и  $C_{\downarrow}$  могут рассматриваться как два сорта атомов углерода. В этом случае нанотехнологические процессы будут включать в себя процессы упорядочения и расслоения атомарно-диспергированных растворов (АДР) атомов углерода с различной ориентацией спина на выделенную ось. Они описываются известными моделями Изинга. Ниже мы рассмотрим квантово-статистическую модель процессов упорядочения и расслоения в атомарно-диспергированных криогенных монослоях углерода с учетом спин-зависящих  $\beta$ -сил адгезии атомов на основе обобщения модели изоэлектронной углероду двухкомпонентной системы атомов бора и азота.

Расчет нами проведен с использованием параметров потенциалов  $\beta$ -сил адгезии, приведенных в Таблицах 4.11 и 4.12 для антиферромагнитной конфигурации спинов на соседних узлах решётки В-N и спинзависящих потенциалов  $\beta$ -сил адгезии  $C_2$  (Таблицы 4.14 и 4.15) и. В Табл. 4.13, 4.16 приведены величины критических температур превращений и результаты расчетов энергии смещения  $w$  по формуле (4.8), соответственно, а также указаны типы превращений. Они определены знаками энергии смещения. Первое координационное число  $Z = 4$  соответствует ближнему порядку в квадратной плоской решётке,  $Z = 3$  - в графитовой плоской решётке и  $Z = 6$  - в гексагональной плоской решётке. При этом расчёт выполнен в состояниях антиферромагнитного спинового порядка распределения по узлам решёток. Анализ типа переходов показывает, что наиболее выгодным является антиферромагнитный порядок спинов атомов, при котором происходит упорядочение нанослоя азота и бора или диуглерода. При этом температуры упорядочения попадают в область выше, чем температуры жидкого азота (77 К). Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в случае растворения атомов бора и азота на криогенных подложках при температурах жидкого азота они имеют тенденцию к образованию упорядоченных атомных кластеров в плотноупакованной гексагональной плоской решётке. Эксперимент подтверждает этот вывод. В самом деле, технология производства нанотубов азота и бора как раз заключается в реализации двух стадий их синтеза. На первой стадии изготавливается криогенный кластерный раствор этих неметаллов, а затем производится программированное размораживание его до комнатных температур. В результате получают домены нанотубов состава BN, связанные уже  $\alpha$  силами когезии.

Таблица 4.11

Рассчитанные параметры энергии  $V_{AB}$  (кДж/моль) для кластеров В-N

Сорт атома	B	N
B	0,19	0,97
N	0,97	0,67

Табл.4.12

Рассчитанные параметры длины связи  $R_0$  (нм) для кластеров B - N.

A/K	B	N
B	0.381	0.302
N	0.302	0.264

Табл.4.13

Энергии смешения и критические температуры переходов в двумерных нанослоях системы B-N (антиферромагнитный порядок спинов атомов)

$Z_1$ , тип наночастиц	$w$ (кДж/моль)	$T_{кр}$ (К)	Тип превращения
3, графит	-0.54	97	упорядочение
4, квадратная	-0.54	129	упорядочение
6, гексагональная	-0.54	194	Упорядочение невозможно по порядку спинов

Таблица 4.14

Рассчитанные параметры энергии  $V_{AB}$  (кДж/моль) для кластеров  $C^I$  -  $C_I$ .

A/K		$C_I$
$C^I$	0.02	0.66
$C_I$	0.66	0.02

Табл.4.15

Рассчитанные параметры длины связи  $R_0$  (нм) для кластеров  $C^I - C_I$ .

A/K		$C_I$
$C^I$	0.3756	0.3015
$C_I$	0.3015	0.3756

Табл.4.16

Энергии смешения и критические температуры переходов в двумерных нанослоях системы  $C^I C_I$  (антиферромагнитный порядок спинов атомов)

	$w$ (кДж/моль)	$T_{кр}$ (К)	Тип превращения
3	-0.64	114	Спиновое антиферромагнитное упорядочение возможно
4	-0.64	171	Спиновое антиферромагнитное упорядочение возможно
6	-0.64	228	Спиновое антиферромагнитное упорядочение невозможно

Полученные результаты означают, что на начальном криогенном этапе самоорганизации нанослоя углеродных атомов или систем бор-азот формирование плотноупакованного гексагонального ( $Z=6$ ) атомного слоя энергетически невыгодно, так как для него нет антиферромагнитного порядка спинов атомов. В этих условиях «запрета по спине» наиболее стабильными являются квадратные решетки – зародыши плоскости растущего наноалмаза ( $Z=4$ ) и гексагональные решетки - зародыши плоскости растущего нанографита, нанотрубки ( $Z=3$ ). Что и благоприятствует получению в дальнейшем соответствующих наночастиц.



#### 4.6 Слоистые соединения графита с переходными металлами

Создание армированных атомами металла наноструктур углерода является магистральным направлением развития нанотехнологий в области конструирования новых материалов с заранее заданными свойствами. С этой точки зрения в качестве носителя наноструктур переходных металлов сэндвичевого типа значительный интерес привлекает к себе графит и графитоподобные слоистые системы атомов углерода.

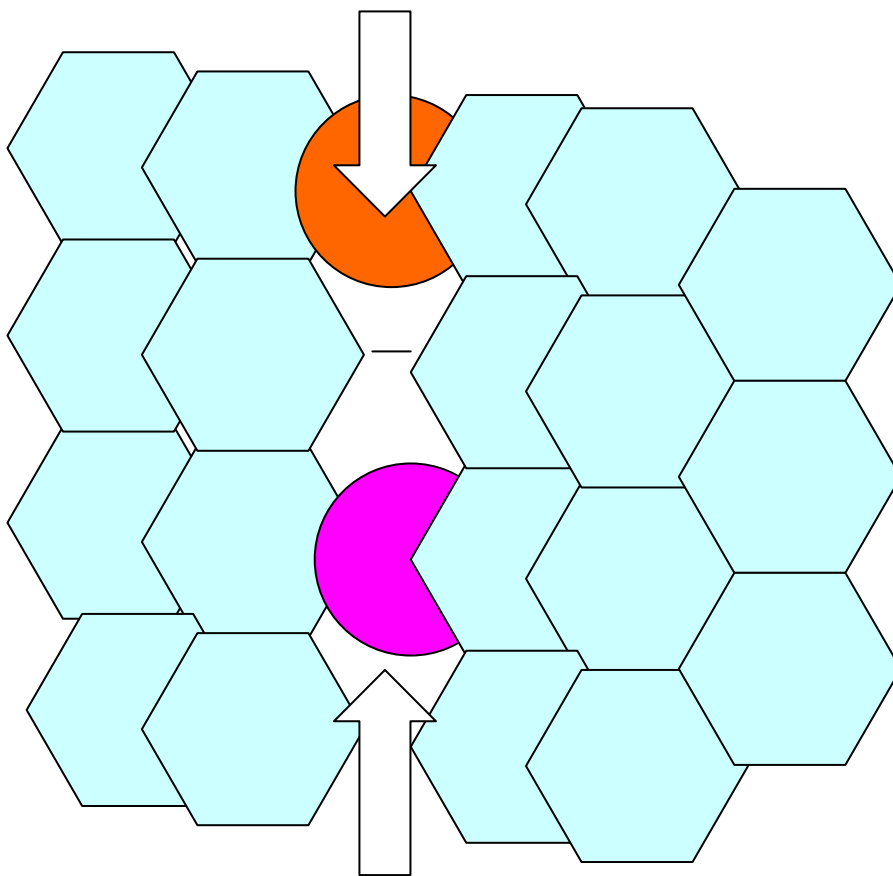


Рис.4.4. Вид наноструктуры сэндвичевого типа металлографитов.

Известно, что графит представляет собой совокупность плоских полимерных молекул, где атомы углерода образуют кольцевые сетки с шестиугольными ячейками типа бензольных колец с длиной С-С связи 0.14 нм. Свободные  $\pi$ -электроны атомов углерода образуют двумерный электронный рой, распределенный вдоль полимерных сеток и "запертый"

между слоями углеродных атомов. Газовый рой электронов определяет металлическую электропроводность, другие кинетические и механические свойства графита.

Углеродные сетки в структуре графита связаны слабыми ван-дер-Ваальсовыми связями с межплоскостным расстоянием 0.35 нм. Эти связи легко разрушаются при введении (интеркалировании) в межплоскостные полости графита атомов переходных металлов. В результате образуются слоистые соединения графита с простыми и переходными металлами, которые представляют собой разновидность наноструктур сандвичевого типа, как показано на Рис. 4.4.

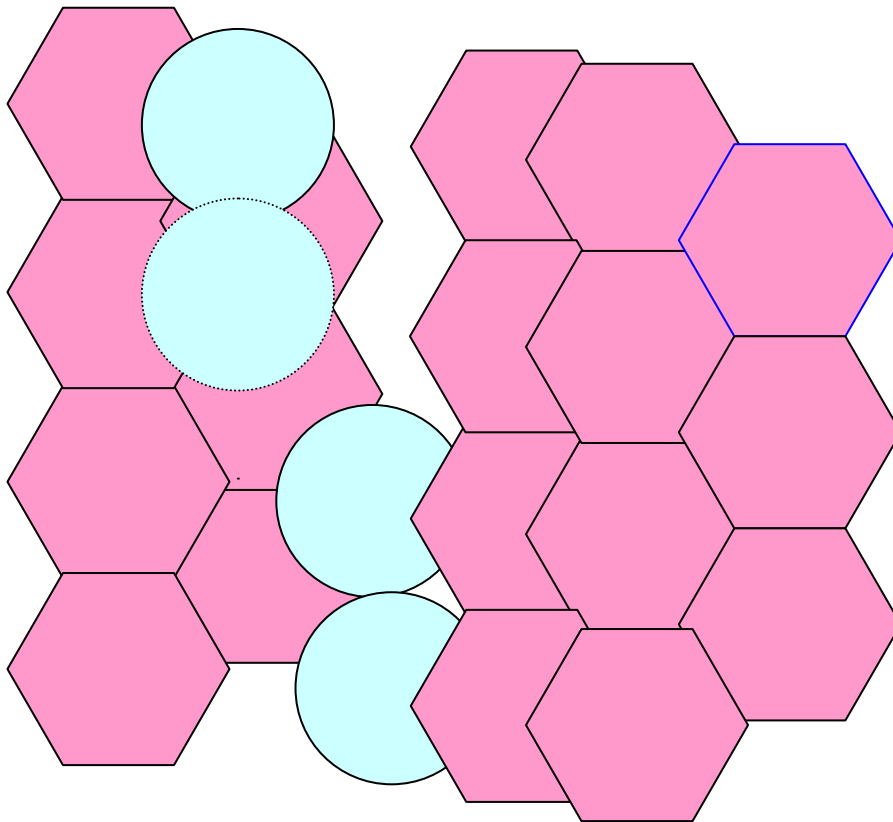


Рис.4.5. Строение слоистого соединения графита с атомами железа.

Синтез слоистых соединений графита выполнен практически со всеми переходными металлами первого и второго переходного ряда. Строение этих наноструктур определяется физико-химическими методами, включающими

методы порошковой рентгенографии, гамма-резонансную спектроскопию. Наиболее точно удалось установить и проклассифицировать особенности строения сандвичевых наноструктур графита для атомов переходных металлов середины рядов - VI группы – Cr, Mo и конца рядов - VIII группы – Fe, Co, Ni и Ru, Rh, Pd. При этом было показано, что их строение зависит от природы интеркалированных атомов переходных металлов.

Прослеживается общая особенность наноструктур металлов группы железа. Она связана с тем, что диаметры этих атомов - наименьшие среди всех переходных металлов - меньше межплоскостного расстояния в графите. В результате этого кластерные димеры атомов железа, кобальта и никеля реализуют двухслойное расположение между плоскостями графита как показано на рис. 4.5.

Каждый атом в димере расположен против центра шестиугольной ячейки атомов углерода и как бы создает сандвичевую пару – M-C<sub>6</sub>. Согласно магнитным измерениям атомы триады железа находятся в высокоспиновом состоянии и согласно расчетам имеют заряд близкий к нулевому. Следует отметить, что двухслойность интеркалированных атомов приводит к некоторому увеличению расстояния между плоскостями графита и делает эти сандвичевые наноструктуры термически мало устойчивыми.

Напротив, атомы хрома и молибдена, а также рутения и родия образуют симметричные относительно соседних плоскостей графита сандвичевые наноструктуры. Атомы этих переходных металлов создают локальные сандвичевые соединения типа C<sub>6</sub> - M - C<sub>6</sub> (см. рис. 4.6.). При этом мультиатомы металла образуют произвольные по конфигурациям двумерные распределения на решетке соседних плоскостей графита.

Следует отметить, что электронные связи в сандвичевых комплексах {C<sub>6</sub> - M - C<sub>6</sub>} хрома и молибдена близки по своим характеристикам к, так называемым, бисареновым комплексам этих металлов: 1.3 дибензолхрому и дибензолмолибдену - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> - M - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (M = Cr; Mo).

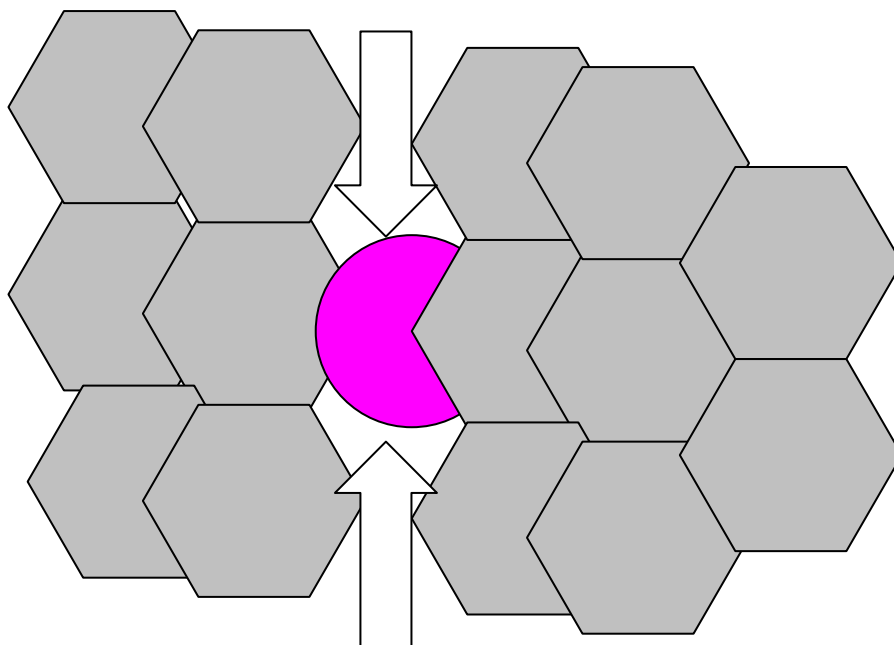


Рис. 4.6. Строение слоистого соединения графита с атомами хрома.

В данном пособии мы рассмотрим подробно механизмы получения мультиструктурных аналогов слоистых соединений графита с атомами переходных металлов на примере формирования сэндвичевых соединений мультиатомов середины групп 3d и 4d переходных металлов.

#### 4.7. Криогенные соконденсаты атомов переходных металлов и молекул бензола

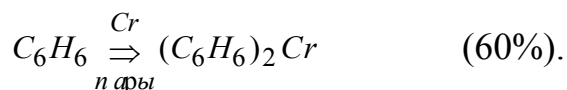
Особую разновидность атомарно-диспергированных растворов атомов переходных металлов в ароматических системах представляют криогенные соконденсаты полученные методами криохимии.

В криохимических методах соосоздаются при низких температурах атомы переходных металлов и ароматические молекулы, например молекулы бензола. При этом в отличие от электродуговых методов криофизики атомы металла и ароматические молекулы испаряются при различной температуре и различными методами в пространственно разделенных областях реакторов.

В криохимических методах, который были разработаны в начале 70-х годов, используются высокотемпературные активные молекулы в качестве синтетических реагентов. Синтеза состоит в испарении переходного металла и конденсации его паров при температуре 77 К совместно с парами одного или более молекулярных субстратов. В процессе соконденсации в реакторе поддерживают как можно более низкое давление, чтобы свести к минимуму реакции в газовой фазе и получить уверенность, что процессы консолидации происходят только на криогенной поверхности.

Для испарения таких высоких по температуре кипения металлов как молибден, родий, рутений, хром в криохимии необходимо применять или магнитную фокусировку электронного пучка и достигать результата за счет электронной бомбардировки крупинок этих металлов или нагревать изготовленные из них проволоки, помещая в вольфрамовую спираль. Испарение ароматических молекул субстрата происходит в “теплой” части реактора нагревом жидкости до температур в сотни градусов Кельвина.

К исключительно важной синтетической криохимической реакции относится прямое получение сандвичевых димолекулярных комплексов переходных металлов путем совместной конденсации паров металла и соответствующего ароматического углеводорода. Впервые, так был получен комплекс атома хрома и молекул бензола в 1969 году. Формально кинетическая реакция синтеза дибензолхрома имеет вид:



Этим методом легко получить дибензолхром высокой чистоты. С тех пор был получен также ряд аналогичных сандвичевых комплексов молибдена и вольфрама, при этом металл испаряли с поверхности накаливаемой нити. Испарение некоторых легких переходных металлов путем их нагрева электронным пучком позволило осуществить прямой синтез дибензолтитана, а также дибензолванадия. Комплекс титатана диамагнитен, что и следовало ожидать. Из атомарного железа и бензола можно получить

при низкой температуре очень неустойчивое дибензолжелезо. К настоящему времени синтезированы также и дибензолрутений и дибензолродий.

Разработка синтеза этих сандвичевых комплексов методами криохимии стимулировала их изучение различными спектральными методами с целью дальнейшего исследования электронной природы связи атома металла с ароматическим кольцом. Из этих исследований стало очевидно, что атом хрома образует сильную многоцентровую  $\pi$ -связь с обоими ароматическими кольцами. При этом короткая длина связи, составляющая около 0.16 нм, сильная энергия сцепления, составляющая около 1.731 Эв, для пары Cr-Bz, а также значительный перенос электронной плотности на атом хрома с углеродных колец, однозначно указывают на химический тип связывания в комплексе. На рис. 7.4 показан  $\pi$ -комплекс молекулы дибензолхрома.

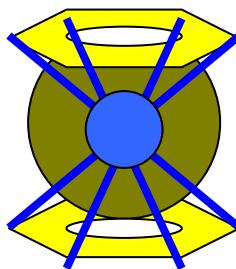


Рис. 4.7. Сандвичевый  $\pi$ -комплекс дибензолхрома.

Рентгеновская и УФ фотоэлектронная спектроскопии показали, что  $\pi$ -комплексобразование заметно изменяет энергии связывания основных 1s-электронов атомов углерода. Это согласуется с представлением о сильном переносе электронной плотности на атом металла в “сэндвиче” за счет когезионных химических связей внутри мультичастицы дибензолхрома.

Как показали квантово-химические расчеты, электронные облака  $\pi$ -электронов за счет образования делокализованных молекулярных орбиталей смещаются к атому хрома, заполняя его свободную 3d-подоболочку (она изображена синим цветом на рис. 4.7). Подоболочка внешнего s-электрона, наоборот, смещается к ароматическому кольцу. Результирующий перенос плотности заряда электронов происходит преимущественно в сторону атома

хрома, так что ароматические кольца атомов углерода несут эффективный положительный заряд.

Однако кроме целостной мультичастицы  $\text{CrBz}_2$ , все связи в которой когезионные, можно ожидать образование и кластеров мультиатомов хрома и системы мультичастиц бензола, имеющих между собой только адгезионные химические связи:  $\text{Bz-Cr}$ ,  $\text{Bz-Bz}$ ,  $\text{Cr-Cr}$ , показанные в главе 2 на рис 2.3. Такие системы называются атомарно-диспергированными растворами (АДР).

Парофазный синтез криогенных АДР переходных металлов в среде ароматических молекул углерода происходит методом ПФС в ходе по-атомного соосаждения. Спектральные методы показывают, что не менее 99% пара переходных металлов, создаваемого испарением в вакууме состоит из одноатомных (М) корпускул. Кроме того, агрегация атомных кластеров в паре исключена, так как длина свободного пробега превышает размеры реакторов. Процессы, происходящие при размораживании, контролируются диффузией атомов металла и ароматических молекул внутри матрицы АДР. Равновесные состояния АДР обладают разнообразием структур, имеющим надмолекулярные масштабы в ароматической системе. Получаемые таким путем твердые материалы обладают уникальными свойствами.

Известны мультиатомные перегруппировки АДР переходных металлов в типичной ароматической системе мультимолекул бензола. Они обладают выраженными квазиодномерными сэндвичевыми наноструктурами. Это обусловлено особыми “ароматическими” свойствами углеродного кольца  $\text{C}_6$  (в дальнейшем “ринг” - R), имеющего подвижную вдоль углеродного кольца  $\pi$  - подсистему электронов. Последняя образует замкнутую электронную оболочку, которая позволяет плоской мультимолекуле бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$  (Bz) вступать в обменное взаимодействие  $\beta$ -адгезии с мультиатомами переходных металлов, формируя ближний порядок по типу “сэндвича”. Мультиатомы переходных металлов за счет контактного обменного потенциала могут создавать ближний субнанометровый порядок сэндвичей и наноструктурный порядок укладки сэндвичей в одномерные столбцы - файлы.

В связи с развитием нанотехнологий резко повысился интерес к функциональным материалам, созданным методами парофазной криогенной “по-атомной сборки”, на основе использования высокой подвижности и реакционной способности мультиатомов переходных металлов в процессах контролируемого размораживания АДР. При этом особую прикладную роль играют их элементы нанометрового порядка. Например, стопки сэндвичей  $M_nA_p$  представляют собой файлы хранения химически активных атомов переходных металлов и могут быть использованы также как файлы для записи информации в квантовых компьютерах.

Эксперименты в этой области весьма дорогостоящи и связаны с использованием сложнейших методов исследования, таких как лазерная спектроскопия мягкого рентгеновского излучения. Как свидетельствуют спектроскопические исследования атомные процессы, происходящие при размораживании твердой фазы АДР, весьма сложны. Квазиравновесные матрично изолированные продукты размораживания имеют сложный состав и различные файловые наноструктуры в зависимости от сорта атомов переходных металлов и растворителя.

Известны противоположным поведением, например, криогенные АДР железа и хрома в бензоле. Продукт взаимодействия паров железа с бензолом, как криогенный соконденсат при  $T = 77$  К, термодинамически неустойчив при размораживании. В нем распадается файловый и ближний порядок сэндвичей атомов железа и ароматических молекул. Напротив, АДР хрома с бензолом формирует стопочное упорядочение сэндвичей атомов хрома и молекул бензола по типу наноразмерных файлов. Получена кристаллическая фаза дибензолхрома с дальним порядком и высокой температурой плавления ( $T_{пл} = 548$  К). Известно также, что эта кристаллическая фаза возникает внутри АДР при размораживании. Было показано, что причина устойчивости кристаллической фазы дибензолхрома кроется в особенности межчастичного потенциала пары Cr-Bz. А именно, в том, что он является двух-ямным потенциалом. Короткодействующая часть соответствует когезии с переносом



плотности электронов между партнерами по связи, а дальнедействующая часть соответствует адгезии.

Так как математическое моделирование и компьютерный эксперимент позволяют резко сократить существующую огромную неопределенность в описании атомных перегруппировок АДР и из первых принципов понять не только природу их электронных связей, но и мезоскопические свойства наноструктур этих экзотических материалов, то теоретические исследования таких процессов в настоящее время представляются необходимыми и весьма актуальными. Пробелы теории в нанометровом интервале можно исследовать путем компьютерного моделирования сравнительно простых по своим свойствам систем АДР. Постановка и решение некоторых из вышеуказанных теоретических задач представлены ниже.

Метод ООФП используется в пособии при решении задач определения межмолекулярных (А-А;  $A = Bz, R$ ), атом-атомных (М-М) и атомно-молекулярных (М-А) потенциалов взаимодействия в криогенном АДР. Затем, в рамках статистической термодинамики твердых растворов полученные межчастичные потенциалы взаимодействия используются для расчета зависящих от температуры термодинамических потенциалов, в частности, свободной энергии Гельмгольца. Межчастичные потенциалы входят также в квазихимические модели упорядочения и температурные факторы Аррениуса при описании кинетики диффузионных процессов перегруппировок частиц в нанометровых файлах криогенного АДР.

#### 4.8. Межатомные потенциалы в атомарно-диспергированных растворах

В соответствии с предположением о том, что на первичной стадии соконденсации атомов переходных металлов и атомов углерода взаимодействия носят только межмолекулярный характер, для описания статистических и кинетических свойств АДР требуется прежде всего

произвести расчет потенциалов парного межатомного взаимодействия. Этот потенциал адгезии получается при расчете поверхности потенциальной энергии (ППЭ) кластеров двух мультиатомов. При этом имеется три типа пар мультиатомов: М-М, М-С и С-С. В каждом случае для межатомной связи в расчете используются вариационные параметры оболочечных распределений электронной плотности мультиатомов. Парные потенциалы адгезии будут в дальнейшем использованы для аппроксимации межчастичных потенциалов адгезии в сэндвичах. В последнем случае взаимодействие атома переходного металла с углеродным кольцом аппроксимируется суммарной энергией связи шести пар атомов типа М-С. Соответственно, энергетическая кривая связи симметрично расположенных углеродных колец будет аппроксимирована суммой парных энергий связи типа С-С.

Важнейшей характеристикой для криогенных соконденсатов являются парные потенциалы взаимодействия атомов углерода и атомов переходных металлов в газовой фазе и в криогенной матрице на подложке. В табл. 4.17 приведены равновесные параметры этих связей для хрома, молибдена, рутения и родия.

Таблица 4.17

Равновесная длина связи  $R_0$  и энергия связи  $D_0$   
пар атомов углерода и переходных металлов

Металл (М)	$R_0$ (нм) С- М	$D_0$ (эВ) С- М
Cr	0.249	0.1068
Mo	0.252	0.1504
Ru	0.242	0.1678
Rh	0.238	0.1764

Из табличного материала следует, что равновесные длины связи атомов углерода с атомами переходных металлов с одним внешним s-электроном близки между собой и занимают промежуточное положение между длинами связи атомов углерода внутри ароматического кольца -  $R_0 = 0.138$  нм и между

кольцами атомов углерода -  $R_0 = 0.355$  нм. Это означает, что при наличии только адгезии между соконденсирующимися мультиатомами углерода и этих переходных металлов, мультиатомы металла могут располагаться только между растущими одномерными цепями и кольцами атомов углерода. Этот вывод подтверждают и промежуточность энергий связи С-М по сравнению с энергией внутримолекулярной когезионной С-С связи -  $D_0 = 3.0366$  эВ и адгезионной С-С связи -  $D_0 = 0.0002$  эВ. Последнее означает, что атомы переходного металла могут проникать в межцепочечную область атомов углерода и, более того, захватывать растущую цепочку углерода своим достаточно сильным потенциалом притяжения, и замыкать в кольцо.

В связи с выше изложенным представляется важным для модели АДР следующий факт. Диаметр ароматического кольца шести атомов углерода, связанных внутримолекулярным межатомным потенциалом, составляет, примерно  $2R_0 = 0.3$  нм, а это близко к диаметру атомов металла и углерода. С другой стороны, согласно табл 4.17 равновесные длины межмолекулярных связей С-М также близки к 0.3 нм. Все это в совокупности означает, что существует благоприятный стерический фактор к созданию плотной укладки атомов переходных металлов с кольцами углерода состава  $C_6$ .

Возникающая в криогенном АДР геометрическая модель плотной шаровой укладки атомов переходных металлов в ароматические ринги показана ниже на Рис. 4.8, 4.9.

Расчет энергии межчастичной связи атомов металла с молекулой  $C_6$  проводился в приближении суммы двухатомных взаимодействий. При этом поверхности потенциальной энергии строился в осях - «энергия связи – межатомное расстояние». Конечно, для осесимметричного сближения атома переходного металла и углеродного кольца в «сэндвиче» удобнее описывать расстояние между частицами как расстояние от центра атома до центра углеродного кольца.

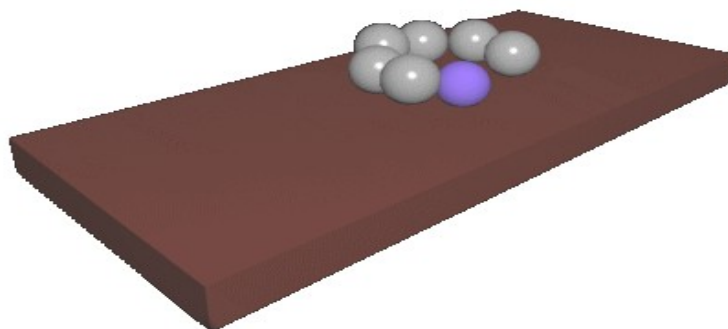


Рис.4.8 Стадия “сборки” углеродного кольца атомом переходного металла.

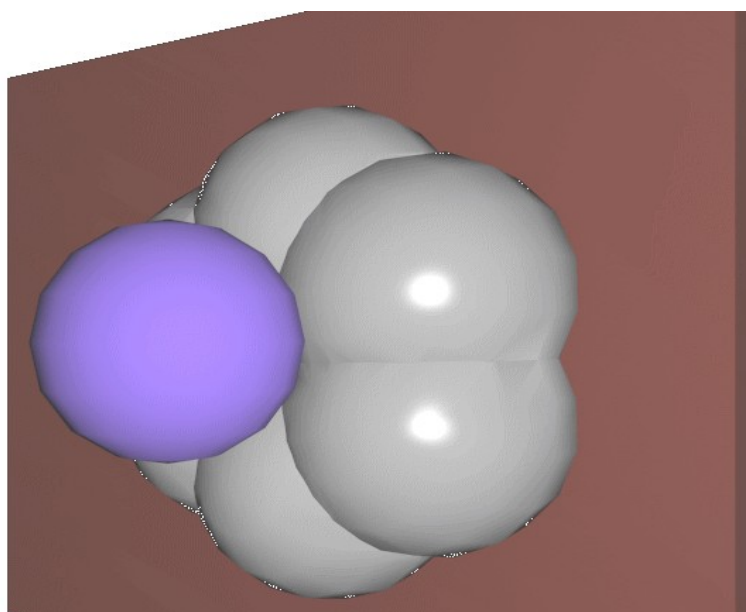


Рис. 4.9 Модель плотной шаровой укладки атомов переходного металла и углеродного ароматического

Из расчета для адгезии мультиатомов переходных металлов, имеющих лишь один s-электрон на внешней оболочке, следует, что они описываются достаточно сильными потенциалами. Эти потенциалы адгезии сравнимы с потенциалами М - C<sub>6</sub>. В табл. 4.18 представлены для сравнения рассчитанные

равновесные параметры связи пары мультиатомов металла и металла с углеродным ароматическим кольцом из шести атомов углерода. При этом в последнем случае приведены параметры связи вдоль оси, соединяющей центр атома металла и центр углеродного кольца.

Видно, что энергия адгезии М-М для всех исследованных металлов примерно в два раза больше чем энергия адгезии в «сэндвиче» - М-С<sub>6</sub>. Длина связи в кластере двух атомов металла примерно такая же, как и расстояние от атома металла до плоскости углеродного кольца в точке равновесия «сэндвича»; длина связи С<sub>6</sub> - С<sub>6</sub> в полтора раза больше.

В табл. 4.19 представлены для сравнения рассчитанные равновесные параметры связи пары атомов металла и атома металла с углеродным ароматическим кольцом молекулы бензола. При этом в последнем случае приведены параметры связи вдоль оси, соединяющей центр атома металла и центр углеродного кольца молекулы бензола.

Таблица 4.18

Равновесные параметры связи адгезии пар атомов металла, атома металла с ароматическим кольцом углерода и пар ароматических колец углерода С<sub>6</sub>

Металл (М)	R <sub>0</sub> (нм) М-М	D <sub>0</sub> (эВ) М-М	R <sub>0</sub> (нм) М-С <sub>6</sub>	D <sub>0</sub> (эВ) М-С <sub>6</sub>
Cr	0.254	1.0086	0.249	0.6405
Mo	0.264	1.7909	0.252	0.9026
Ru	0.256	2.0159	0.242	1.0066
Rh	0.254	2.1343	0.238	1.0582
С <sub>6</sub>	0.355	0.0021	0.355	0.0021

Таблица 4.19

Равновесные параметры связи пар атомов металла, атома металла с ароматическим кольцом бензола и пар ароматических колец бензола

Металл (М)	$R_0$ (нм) М-М	$D_0$ (эВ) М-М	$R_0$ (нм) М- $C_6H_6$	$D_0$ (эВ) М- $C_6H_6$
Cr	0.254	0.8432	0.254	0.7344
Ru	0.251	2.9784	0.249	1.4008
Rh	0.251	2.7472	0.249	1.3464
$C_6$	0.328	0.0021	0.328	0.0272

Отличия в энергиях адгезии мультиатомов металла с углеродным кольцом обусловлены наличием в молекуле бензола концевых атомов водорода. То же верно и для причин изменений численных значений энергии связи в сравнении адгезии между двух «голых» ароматических колец и двух молекул бензола.

Энергия взаимодействия мультиатомов с бензолом увеличивается на 0.1 эВ - 0.4 эВ по сравнению с графитовым кольцом. Это дополнительный вклад от притяжения к шести атомам водорода. Энергия адгезионного взаимодействия мультимолекул бензола на 0.025 эВ больше чем аналогичное взаимодействие ароматических рингов графита. В температурной шкале энергий эта разница составляет около 300 К. При этом длина связи Vz-Vz на 0.27 нм короче связи димера R-R. Таким образом, ароматические среды на основе бензола  $C_6H_6$  и на основе углеродных колец  $C_6$  имеют достаточно существенное различие. В целом же смещения парных потенциалов по шкале энергии в криогенных АДР на основе молекул бензола  $C_6H_6$  в сравнении с молекулами «графита» -  $C_6$  не меняют общей картины сил, формирующих

характерный сэндвичевый наноструктурный порядок в твердой матрице. Практически не изменяются равновесные длины связи в парах М-М и М- $R$ , М- $Vz$ . Именно эти связи отвечают за формирование сэндвичей и их файлов в криогенных АДР.

#### 4.9 Статистический расчет термодинамических характеристик бинарного атомарно-диспергированного раствора

Полученные в предыдущей главе модели наноструктурного порядка в криогенных соконденсатах атомов переходных металлов и углерода базируются на особенностях их межчастичных потенциалов. Эти же потенциалы позволяют последовательно выполнить расчет статистических термодинамических свойств этих материалов. Цель таких расчетов определить термодинамически равновесные распределения атомов переходных металлов в заданной пространственной наноструктуре сэндвичевых файлов. К этим распределениям при размораживании первичного соконденсата будет релаксировать “арматура” твердого молекулярного АДР. При этом элементами статистического ансамбля будут диспергированные в ароматической системе молекулярного углерода файлы сэндвичевых комплексов, включающие атомы переходных металлов с ароматическими циклами  $C_6$ . В определенном смысле файл имитирует протяженный наноструктурный элемент - "ген -упорядочения" среды АДР

Будем предполагать, что статистический ансамбль сэндвичевых файлов наноструктуры АДР является каноническим, а остальная матрица молекулярного кристалла углерода выполняет роль термостата. Тогда при заданной температуре  $T$ , объеме  $V$  и числе частиц  $N$  в файле равновесие термодинамической системы определяется минимумом свободной энергии Гельмгольца -  $F = F(T, V, N)$  и применима теория изложенная выше в 4.5.

В рассматриваемой статистической теории упорядочения бинарного раствора состава АВ выше критической температуры дальнего порядка нет, а

при непрерывном понижении температуры ниже критической температуры параметр дальнего порядка непрерывно увеличивается до единицы при  $T \rightarrow 0\text{K}$ . Таким образом, это фазовый переход второго рода. Именно так происходит упорядочение в сплавах типа  $\beta$ -латуни. В тоже время, можно показать, что в сплавах состава  $A_3B$ , например,  $Cu_3Au$  упорядочение идет как фазовый переход первого рода. При этом в точке превращения параметр дальнего порядка, а вместе с ним и внутренняя энергия и энтропия, изменяются скачком.

Теория дальнего порядка, хотя и отражает ряд основных закономерностей упорядочения, не в состоянии описать свойства растворов выше температуры превращения. Недостатки теории дальнего порядка имеют принципиальный характер. Стремление к образованию разнородных связей при условии  $w < 0$  имеет место при любой температуре. Число таких связей уменьшается с ростом температуры. Однако нанометровые области упорядочения существуют при любых температурах. Поэтому основным в явлении упорядочения в файлах АДР следует считать ближний порядок. Наиболее последовательной теорией упорядочения в файлах является теория основанная на представлении ближнего порядка. В такой теории упорядочения нанометровый порядок должен возникнуть на основе ближнего порядка сэндвичей, как состояние отвечающее наивысшей степени ближнего порядка.

Эффекты ближнего порядка не имеют в настоящее время строгой последовательной статистической теории, такой же последовательной как теория дальнего порядка, рассмотренная нами выше. Поэтому мы не будем здесь останавливаться на ее рассмотрении, а обсудим ее квазихимические модели в пятой главе, где будет обсуждаться роль ближнего порядка сэндвичей переходных металлов в кинетике диффузионных механизмов “фазовых” превращений в ароматических системах АДР.

Существенные проявления нанометрового порядка (промежуточного между ближним и дальним порядками) только начинают дискутироваться в



публикациях. Эффекты такого порядка являются предметом исследований в данной диссертационной работе. Они обсуждаются ниже на конкретных примерах файловых наноструктур сэндвичей атомов переходных металлов, образующихся в условиях криогенного соконденсирования атомарно-диспергированных растворов в ароматических системах.

В Таблицах 4.20, 4.21 даеы результаты расчетов энергии смешения  $w$ . Расчет проведен с использованием параметров потенциалов обменного межмолекулярного взаимодействия, приведенных в Табл. 4.18 и 4.19. Расчет выполнен для ароматической системы графитовых рингов  $C_6$  и для ароматической системы молекул бензола  $C_6H_6$ . В третьей колонке Таблиц 4.20, 4.21 даны рассчитанные критические температуры превращений, соответственно, для распада и для упорядочения. Первое координационное число  $Z = 2$  соответствует ближнему порядку ароматических сэндвичей. В четвертой колонке отмечены типы рассчитанных “фазовых” переходов внутри протяженных файлов сэндвичей, “начиненных” атомами переходных металлов. Они определены знаками энергии смешения.

Таблица 4.20

Энергии смешения и критические температуры переходов в файлах сэндвичей атомов переходных металлов в ароматических системах графитовых кольцевых молекул  $C_6$

Металл (M)	$w(\text{эВ})$ M-M	$T_{\text{кр}} \text{ (K)}$ ( $Z=2$ )	Тип превращения
Cr	-0.1351	1568	упорядочение
Mo	-0.0061	71	упорядочение
Ru	+0.0024	28	распад
Rh	+0.0100	116	распад

Таблица 4.21

Энергии смешения и критические температуры переходов в файлах сэндвичей атомов переходных металлов в ароматических системах кольцевых молекул бензола  $C_6H_6$

Металл (М)	w(эВ) М-М	$T_{кр}$ (К) ( $Z=2$ )	Тип превращения
Cr	-0.2992	3472	Упорядочение
Ru	+0.2040	2367	Распад
Rh	+0.0408	473	Распад

Анализ полученных результатов удобно провести в сопоставлении двух ароматических систем, играющих роль растворителя, и семейств переходных металлов. Последние можно сгруппировать по двум признакам - группам и периодам таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. Тогда в одну группу попадают хром, молибден, как металлы VI группы, а в другую – рутений и родий, как элементы VIII группы. С другой стороны, атомы хрома представляют легкие переходные металлы 3d-ряда, а молибден, рутений и родий – тяжелые переходные металлы 4d-ряда. Все эти металлы имеют общее свойство. Это то, что на внешней “диффузной” орбитали s-симметрии находится один электрон.

Обратимся к роли ароматического растворителя – углеродных колец. Прежде всего видно, что тип превращения в файлах всех рассмотренных металлов не зависит от типа молекулы растворителя. При этом, в случае молекулы ароматического углеводорода процессы превращений более резко выражены, так как их критические температуры существенно выше. Это обусловлено увеличением потенциалов обменного взаимодействия для

молекул бензола из-за наличия дополнительной системы шести атомов водорода. Это согласуется с имеющимися экспериментальными данными по формированию сэндвичевых соединений в случае дибензолхрома и металлографитов хрома, молибдена.

Анализ зависимостей типов переходов от группы, также четко показывает отличие металлов середины ряда от металлов его конца. В середине ряда происходит упорядочение файловых систем. В конце ряда, напротив, происходит распад файловой структуры на гетерогенную смесь кластеров атомов металла и ароматических кольцевых молекул. Причиной такого различия является сравнительная слабость обменного межатомного потенциала, связывающего атомы хрома и атомы молибдена в пары  $\text{Cr}_2$ ,  $\text{Mo}_2$ , соответственно. Это обуславливает энергетическую выгодность разнородных сэндвичевых связей в файлах хрома и молибдена. Здесь интересно проследить отличие хрома от молибдена в интенсивности процесса упорядочения. Атом хрома намного сильнее склонен образовывать сэндвичевый ближний порядок и создавать “шахматный” порядок укладки в нанометровом диапазоне. Это и объясняет тот факт, что только с хромом в криогенных АДР получают фрагменты кристалла типа дибензолхрома.

Обратимся к распадающимся файловым наноструктурам. Они образуются с металлами конца 4d-переходного ряда – рутением и родием. Как видно из таблиц 4.20, 4.21 тенденция к распаду резко ослабляется при переходе от ароматической среды молекул бензола к молекулам “графита”. Особенно сильно распадаются файловые системы атомов рутения в бензоле. Критическая температура распада в случае родия также высока – она достигает температур кипения бензола.

Что из этого следует? Из этого следует, что в случае растворения атомов рутения и родия в бензоле они имеют тенденцию к выделению в виде сольватированных атомных кластеров. Это должно происходить в твердой матрице криогенного АДР в бензоле при размораживании от температур сжижения азота. Эксперимент подтверждает этот вывод. В самом деле,

технология производства нанометровых кластеров рутения и родия как раз заключается в реализации двух стадий их синтеза. На первой стадии изготавливается криогенный АДР этих металлов, затем производится программированное размораживание его до комнатных температур. В результате получаются кластеры от одного до нескольких атомов по нуклеарности.

В случае использования вместо бензола ароматических рингов графита получается очень интересный эффект, который несомненно должен привлечь внимание специалистов в области нанотехнологий. А именно, из таблицы 4.20 видно, что критические температуры превращений для атомов 4d-переходных металлов очень низки. Они находятся в области глубокого криогена. Таким образом, именно с металлами середины и конца этого ряда методами криофизики можно получить хорошо выраженную наноструктуру файлов, в которой выполняются условия близкие к модели идеального раствора. Это означает, что такие файлы легко перестраивают свой внутренний порядок под действием внешних факторов, атомы в них хорошо изолированы сэндвичевыми прокладками колец углерода. Особенно интересны в этом плане системы криогенных АДР на основе соседних в таблице химических элементов металлов – молибдена и рутения. Для них полученный в области температур сжижения азота файловый порядок укладки одноатомных сэндвичей практически уже не может быть нарушен при размораживании. Эти результаты требуют экспериментальной проверки в будущих нанотехнологиях.

#### 4.10. Моделирование механизмов миграции атомов в бинарных файловых наноструктурах

При парофазном синтезе криогенных атомарно-диспергированных растворов на стадии соосаждения ароматических молекул и атомов металла закладывается случайность в их положениях. Эти случайные распределения

не являются равновесными. Поэтому в материале начинается с течением времени процесс диффузии и релаксации к равновесным распределениям, рассмотренным в предыдущем разделе. Процессы релаксации включают в себя изменение ориентации плоскостей молекул бензола или углеродного кольца  $R = C_6$ . Они делают повороты вокруг осей симметрии шестого порядка сэндвича и термоактивируемое скачкообразное изменение положений атомов и молекул в пространстве, напоминающее "кувырок" сэндвичей пары М-  $C_6$  вокруг их общего центра масс. Следует отметить, что молекулярные массы атомов хрома (56), молибдена (95), рутения (101) и родия (103) близки к массе ароматического кольца (72) и молекулы бензола (78). Это означает, что "кувырок" сэндвича - "флиппинг" внутри файла приводит к эффективной диффузии атомов переходного металла в АДР

Случайное зарождение нанометровых подсистем файлов сэндвичей молекул бензола или углеродного кольца  $R = C_6$  с атомами переходного металла формирует особую твердотельную фазу ароматической системы, армированной нанофайлами атомов переходных металлов.

При этом дальний кристаллический порядок фазы поддерживается не обменными, а дисперсионными межмолекулярными силами, медленно убывающими с расстоянием по степенному закону. Контактные обменные силы взаимодействия, действующие только на первой координационной сфере, формируют внутренний квазикристаллический порядок файла в матрице первичного АДР. Файлы, как протяженные элементы кристаллического нанометрового порядка, могут быть описаны собственными квазиодномерными решетками пространственных узлов. Они сопрягаются с молекулярной решеткой остальной матрицы криогенного раствора на границах файла

Рассматривая процессы релаксации в файлах, можно не учитывать процессы изменения ориентации и вращения ароматических молекул в окружающем молекулярном кристалле, не влияющие на направленное перераспределения атомов металла вдоль нанофайлов. Таким образом, мы

приходим к модели кинетики релаксационного перераспределения атомов металла в бинарных регулярных растворах с конечным числом узлов решетки внутри систем квазиодномерных файлов нанометрового размера.

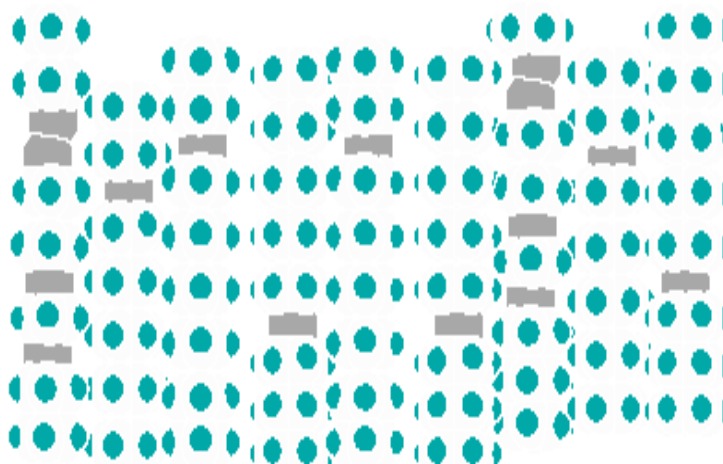


Рис.4.10 Изображение файловой наноструктуры сэндвичей молекул бензола и атомов переходных металлов в АДР.

Рассматривая процессы релаксации в стопках, следует учитывать процессы изменения ориентации и вращения молекул бензола вместе с атомами металла, образующими с молекулами бензола сэндвичевые комплексы. Именно эти специфические степени свободы внутри стопок определяют механизмы направленного перераспределения атомов металла по

каналам нанофайлов при размораживании. Таким образом, естественно возникает кинетическая модель релаксационного перераспределения атомов металла в бинарной системе квазиодномерных регулярных растворов с конечным числом узлов решетки за счет специфического механизма флиппинга (переворота) сэндвичей.

На рис.4.10 представлено компьютерное изображение фрагмента фазы армированной нанофайлами атомарно-диспергированного раствора атомов переходного металла в бензоле. Топологические границы атомов и молекул изображены как ван-дер-ваальсовские поверхности электронных оболочек молекул бензола и атомов переходного металла.

Описание равновесных распределений в нанофайлах АДР возможно в рамках математического формализма статистической термодинамики, рассмотренного в разделе 4.5. Описание релаксации случайно возникших распределений атомов к равновесным требует привлечение специальных стохастических моделей кинетики “тасования” частиц в одномерных сэндвичевых файлах. В данном параграфе мы рассмотрим такие модели.

Релаксация случайно распределенных атомов металла А и молекул В, образующих АДР, возможна к трем типам равновесных распределений:

1.регулярному распадающемуся раствору с ближним порядком, когда энергия смешения положительна  $w > 0$ ;

1.идеальному неупорядоченному раствору, когда энергия смешения равна нулю  $w = 0$ ;

1.упорядочивающемуся раствору с дальним порядком, когда энергия смешения отрицательна  $w < 0$ .

В случае квазиодномерных стопочных файлов распад регулярного АДР соответствует расслоению стопок на фрагменты сегрегации кластеров атомов А металла и молекул В бензола, например, для “эквиатомного” состава АВ релаксация первичного файла АДР идет в направлении :



В случае идеального АДР не происходит возникновение порядка в расположении атомов и ароматических молекул в файле, т.е. релаксации в термодинамическом смысле нет, хотя происходит стохастическое тасование атомов и ароматических молекул :



В случае упорядочивающихся файлов сэндвичей в АДР происходит образование нанопорядка в расположении атомов и молекул, например, для “эквивалентного” состава АВ релаксация идет в направлении чередований сэндвичей типа:



В определенном отношении модель кинетики релаксации файловых “генов” нанокристаллической фазы в криогенных АДР имеет аналогию с процедурой тасования колоды карт. Однако, в более реалистичной физической модели следует учитывать локальный механизм атомно-молекулярных перестановок. При этом, направление релаксации задают термодинамические стимулы в виде локального потенциала смещения  $w$  и температура  $T$ . Они же определяют и скорость релаксации, входя в выражения для кинетических скоростей перестановок - диффузии. Поэтому, при моделировании диффузионной релаксации мы будем предполагать, что процесс контролируется ростом домена в файле, внутри которого процессы релаксирования уже прошли в термодинамически правильном направлении. Такой файловый домен мы будем в дальнейшем называть упорядоченным.

Таким образом, механизм релаксации файловых наноструктур в АДР сводится к зарождению и росту упорядоченных доменов в столбцах сэндвичей произвольного бинарного состава и длиной в десятки. нанометров. Такие нанофайлы содержат сотни узлов одномерной решетки. Упорядоченный домен файла растет за счет межузлового перемещения его фронта вдоль цепочки сэндвичей атомов и ароматических молекул.

В такой постановке изучаемый процесс может быть описан теорией цепей Маркова. В качестве единичного события выступает присоединение



очередного узла к растущему упорядоченному домену. Вероятность присоединения узла зависит от температуры, случайной локальной концентрации частиц на узле и энергии перестановок замещения частиц на узле и на фронте упорядоченного домена.

Следует отметить, что в изучаемых АДР обменные межчастичные потенциалы действуют только на первой координационной сфере и это резко упрощает описание марковского процесса.

Файловый домен растет за счет межузлового перемещения границы в результате “кувырков” - флиппинга сэндвичей  $AB \leftrightarrow BA$ .

С другой стороны, можно использовать для описания движения границы упорядоченного домена известные модели скоростей реакций. В этом подходе движение границы упорядоченного домена определяется конкуренцией скоростей двух процессов: прямой реакции  $AABB \rightarrow ABAB$  и обратной реакции  $ABAB \rightarrow AABB$ .

Эти реакции происходят на двух приграничных узлах решетки за счет термоактивируемого вращения пары частиц  $AB$ , образующих “сэндвич”. Координатой реакции является угол поворота “сэндвича” -  $\Phi$  от 0 до 180 градусов. Высота активационного барьера вращения определяется для прямой и обратной реакций как разности вида:

$$\Delta E_{->} = E^* - E_{AABB} ; \quad (4.18)$$

$$\Delta E_{<-} = E^* - E_{ABAB} ; \quad (4.19)$$

Здесь введено обозначение для энергии активированного комплекса  $E^*$ , соответствующего приблизительно четверти оборота  $\Phi = \pi/2$ . Энергии устойчивых конфигураций ( $\Phi=0$  ;  $\pi$ ) определяются парными потенциалами обменного межчастичного взаимодействия по формулам:

$$E_{AABB} = V_{AA} + V_{BB} + V_{AB} ; E_{ABAB} = 3V_{AB} . \quad (4.20)$$

Искомые парные потенциалы были нами рассчитаны методом функционала плотности и приведены выше. На рис.4.10 – 4.14 приведена "покадровая" развертка компьютерной имитации механизма перестановки частиц на соседних узлах квазиодномерной решетки АДР, моделирующей локальное микроструктурное превращение последовательности частиц ААВВ в АВАВ в упорядочивающемся файле молекул бензола и атомов переходного металла. Суть механизма сводится к коррелированному вращению одной "сэндвичевой" пары АВ на 180 градусов вокруг центра вращения, лежащего в центре масс этой пары. На компьютерном изображении выдержана реальная геометрия комплекса, полученная из профилей межчастичных потенциалов и для наглядности изображения использованы форма и размеры топологических "атомов в молекулах".

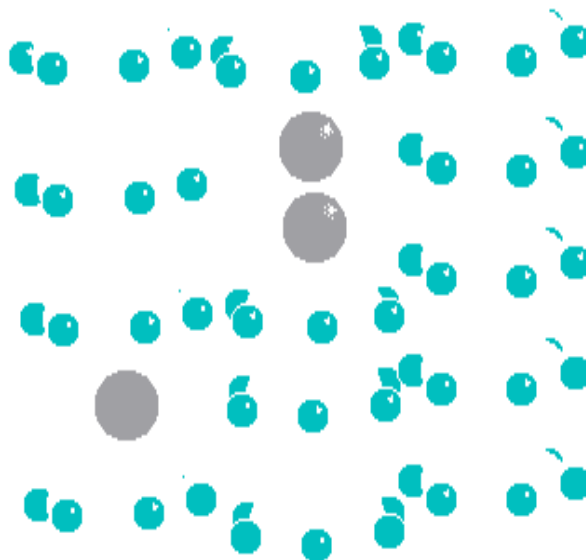


Рис.4.10- Стадия флиппинга сэндвича хром-бензол в файловой наноструктуре АДР. Геометрия наноструктуры соответствует равновесным значениям парных межчастичных потенциалов.

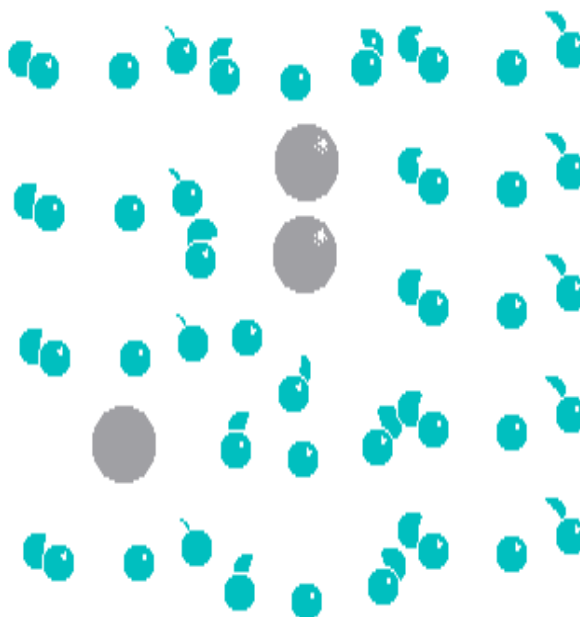


Рис.4.11 Стадия флиппинга сэндвича хром-бензол в файловой наноструктуре АДР. Геометрия наноструктуры соответствует равновесным значениям парных межчастичных потенциалов.

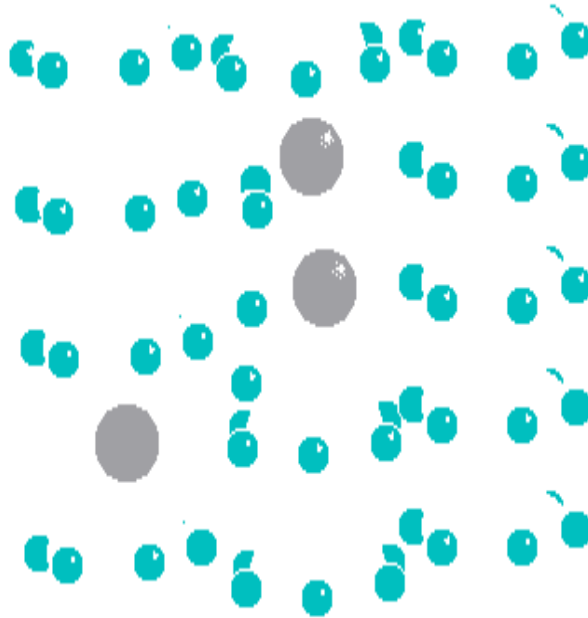


Рис.4.12 Стадия флиппинга сэндвича хром-бензол в файловой наноструктуре АДР. Геометрия наноструктуры соответствует равновесным значениям парных межчастичных потенциалов.

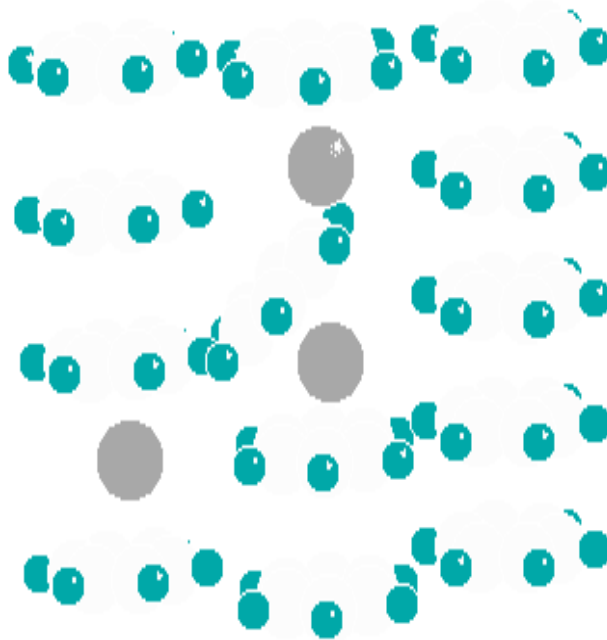


Рис.4.13 Стадия флиппинга сэндвича хром-бензол в файловой наноструктуре АДР. Геометрия наноструктуры соответствует равновесным значениям парных межчастичных потенциалов.

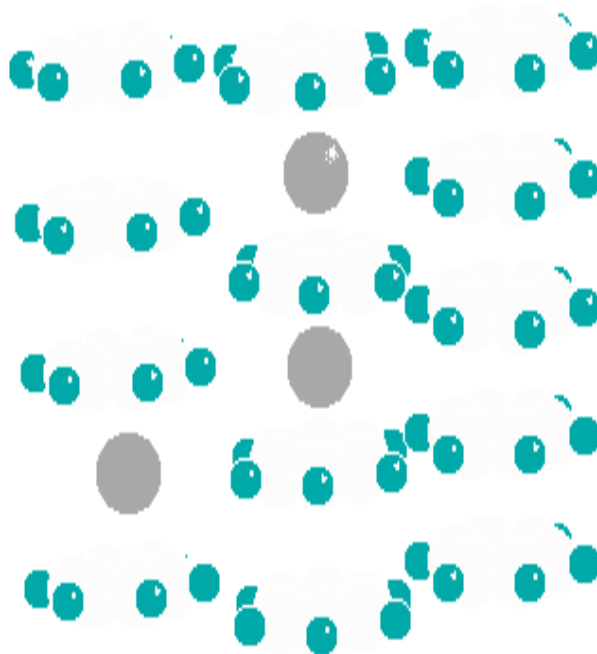


Рис.4.14. Стадия флиппинга сандвича хром-бензол в файловой наноструктуре АДР. Геометрия наноструктуры соответствует равновесным значениям парных межчастичных потенциалов.

На рис.4.15 представлены рассчитанный для АДР хром-бензол методом орбитально- оболочечного функционала плотности профиль активационного барьера вращения пары Cr-Bz. Цифрами обозначены положения энергии, соответствующей стадиям вращения на покадровой развертке рис. 4.10 – 4.14. Расчет проведен с оптимизацией каждого состояния по энергии с использованием рассчитанных межчастичных потенциалов. Видно, что высота активационного барьера реакции типа AABV  $\rightarrow$  AVAV составляет

$\Delta E_{AABB} \sim 0.14$  эВ , а для обратной реакции  $AABB \leftarrow ABAB$  достигает существенно большей величины  $\Delta E_{ABAB} \sim 0.77$  эВ. Это означает , что константы скорости для прямых реакции на два порядка выше скоростей обратных реакций. Таким образом, кинетика релаксации границ упорядоченного домена в случае атомарно-диспергированного раствора хром-бензол, в соответствие с экспериментом, преимущественно направлена в сторону наноструктурного упорядочения типа  $ABABABABABAB$ .....

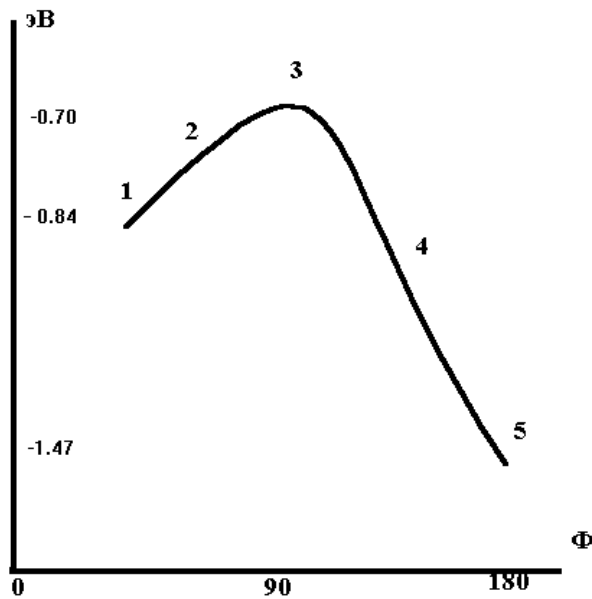


Рис. 4.15. Зависимость энергии вращения  $\Delta E$  (эВ) пары Cr-Bz от угла поворота  $\Phi$  (град.). Цифрами отмечены стадии вращения на рис.4.10 –4. 14

В заключение главы отметим следующее. В связи с возникновением нанотехнологий в последние несколько лет резко повысился интерес к материалам созданным методами парофазной криогенной поатомной сборки, использующей высокую реакционную способность атомов переходных металлов в АДР. Как свидетельствуют, в частности, спектроскопические исследования атомные процессы, происходящие при размораживании твердой фазы АДР, очень сложны. Квазиравновесные матрично изолированные продукты размораживания имеют сложный состав и различные упорядоченные наноструктуры в зависимости от сорта атомов

переходных металлов и растворителя. Как показано в данной работе, математическое моделирование и машинный эксперимент позволяют резко сократить существующую огромную неопределенность в описании атомных перегруппировок АДР и из первых принципов понять не только микроскопическую природу их электронных связей, но и мезоскопические свойства наноструктур этих экзотических материалов. Кроме того, сравнительно недорогой и быстрый расчет с последующей имитацией результатов на компьютерном дисплее позволяет серьезно говорить о постановке компьютерного эксперимента с наноструктурами АДР. Таким образом, компьютерные исследования таких наноструктурных процессов в настоящее время представляются не только весьма актуальными, но и вполне конкурентными по сравнению с реальным экспериментом.



## ГЛАВА 5

### ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ «СВЕРХУ-ВНИЗ»

На практике обнаружено, что особыми свойствами для образования мультиструктур по нанотехнологии по-атомной сборки «снизу-вверх» обладают только атомы углерода и их изоэлектронные аналоги соединения бора и азота. Образование полых низкоразмерных наноструктур является типичным только для этих атомов. В тоже время, их групповые аналоги в таблице химических элементов: (кремний, алюминий, фосфор), (галлий, германий, мышьяк) могут быть наноструктурированы с использованием нанотехнологий «сверху-вниз». Поэтому они имеют широкое применение в нанoeлектронике и при создании функциональных наноматериалов в качестве матриц. Особенности межатомных потенциалов  $\alpha$ -сил когезии атомов внутри наночастиц и  $\beta$ -сил адгезии между наночастицами р-элементов III-IV-V групп второго и третьего периодов таблицы химических элементов Д.И. Менделеева металлов (алюминия и галлия), полупроводников (кремния, германия), неметаллов (фосфора и мышьяка) будут рассмотрены в данной главе.

При моделировании кристаллических наночастиц всех исследованных р-элементов мы использовали следующие кристаллохимические модели.

Металлические  $\alpha$ -связи когезии наночастиц рассмотрим в элементарной ячейке, которая характерна для металлических кристаллов. Все металлы, за редким исключением (Mn, Ga, In, Hg), имеют одну из трех кристаллических структур: гранецентрированную кубическую (ГЦК), объемцентрированную кубическую (ОЦК), гексагональную плотноупакованную (ГПУ). Элементарные ячейки этих структур представлены на рис. 5.1. Что касается галлия, то он кристаллизуется в орторомбическую решетку, которую получаем небольшим изменением ГЦК решетки вдоль основных трансляций. Поэтому расчеты нами выполнялись для металлической  $\alpha$ -связи когезии

наночастиц в ГЦК решетке с одноатомным базисом, характерной для алюминия и близкой к кристаллической структуре галлия.

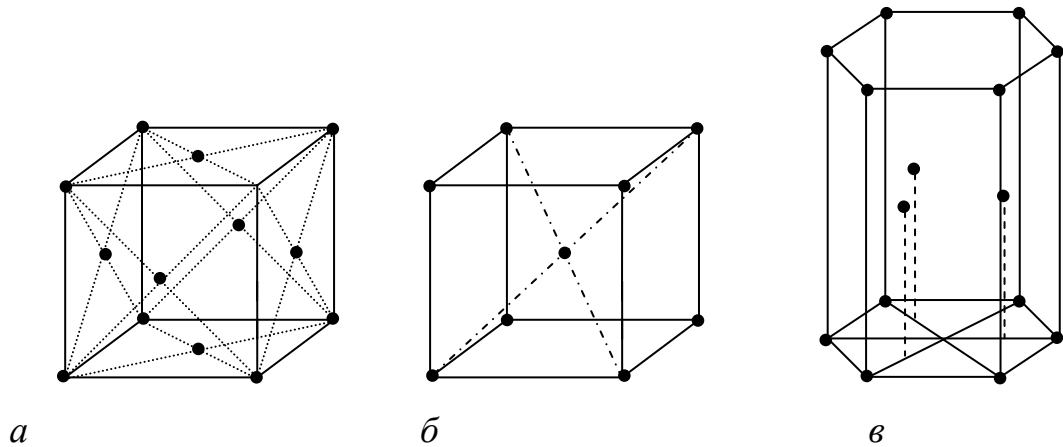


Рис. 5.1. Элементарные ячейки металлических кристаллических структур

*a*- г.ц.к. ; *б*- о.ц.к.; *в*- г.п.у.

Ковалентные  $\alpha$ -связи когезии наночастиц рассмотрим в элементарной ячейке, которая характерна для кристаллов кремния и германия, показанной на рис. 5.2. Это - структура алмаза, имеющая ГЦК решетку с двухатомным базисом.

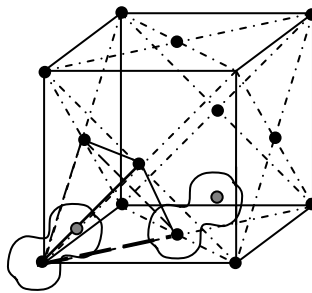


Рис. 5.2. Элементарная ячейка полупроводниковых кристаллических частиц - ГЦК решетка с двухатомным базисом

Адгезионные  $\beta$ -связи между мультичастицами рассчитывались, как и в случае углерода, бора, азота в модели адгезионных сил, действующих между двумя мультиатомами.

### 5.1. Потенциалы сил связи в наносистемах Al, Ga, P, As

Вариационные параметры атомов представлены в Табл. 5.1.

Таблица 5.1

Значения вариационных параметров для наночастиц Al, Ga, P, As

Элемент	Эле	Гл. кв. число n	$\chi_{nl}$	$\lambda_{nl}$	Элемент	Гл. кв. число n	$\chi_{nl}$	$\lambda_{nl}$
Al		1	2	26.515	P	1	2	30.922
		2	4	7.692		2	4	9.335
		3	4	1.537		3	4	1.914
Ga		1	2	66.715	As	1	2	71.281
		2	4	22.790		2	4	24.573
		3	6	8.952		3	6	9.903
		4	3	1.064		4	3	1.274

По полученным распределениям электронной плотности наночастиц были рассчитаны их когезионный  $R_{in}$  и адгезионный  $R_{out}$  радиусы. Эти два основных топологических кристаллохимических параметра наночастиц описывают когезионные взаимодействия внутри наночастиц и адгезионные взаимодействия между наночастицами. Радиусы приведены в табл. 8.2.

Таблица 5.2

Топологические кристаллохимические характеристики атомов Al, Ga, P, As

Связь атомов	$R_{in}$ , нм	$R_{out}$ , нм	Связь атомов	$R_{in}$ , нм	$R_{out}$ , нм
Al	0.137	0.209	P	0.110	0.214
	0.118 <sub>КОВ</sub>			0.110 <sub>КОВ</sub>	
Ga	0.148	0.210	As	0.123	0.230
	0.126 <sub>КОВ</sub>			0.121 <sub>КОВ</sub>	

Потенциалы сил когезии и адгезии наночастиц Al, P, Ga, As в матрицах соответствующих вышеуказанным кристаллохимическим моделям (Рис. 5.1 и

5.2) наноматериалов рассчитываются методом ООФП. В таблицах 5.3- 5.5 представлены равновесные параметры:  $U_0$ ,  $R_0$ ,  $\omega_0$  – энергия связи, длина связи и частота нулевых колебаний связи в расчёте на пару атомов.

Таблица 5.3

Равновесные параметры ковалентных  $\alpha$  – связей когезии  
в наночастицах Al, Ga P, As

СВЯЗЬ АТОМОВ	$U_0$ , кДж/моль	$R_0$ , нм	$\omega_0$ , см <sup>-1</sup>	СВЯЗЬ АТОМОВ	$U_0$ , кДж/моль	$R_0$ , нм	$\omega_0$ , см <sup>-1</sup>
Al <sub>2</sub>	124.4	0.259	322	P <sub>2</sub>	446.3	0.206	702
Ga <sub>2</sub>	107.0	0.291	169	As <sub>2</sub>	351.9	0.249	320

Полученные данные можно лишь косвенно сравнить с экспериментом, так как эксперименты по силам связи в наноматериалах отсутствуют. Сравнение рассчитанных числовых значений с известными экспериментальными данными для ковалентных молекул в газовой фазе показывает хорошее согласие (табл. 5.6). Для P<sub>2</sub>, As<sub>2</sub> равновесные длины связей имеют отклонения в пределах 10-15 % от экспериментальных значений и 5% для Al<sub>2</sub>, для энергий связи – в пределах 8% (исключение составляют Al<sub>2</sub> и Ga<sub>2</sub>, имеющие отклонение в пределах 30 %), для частот нулевых колебаний – 10%, за исключением As<sub>2</sub>, для которого отклонение от экспериментального значения составляет 25%.

Таблица 5.4

Равновесные параметры металлических  $\alpha$  – связей когезии  
в наночастицах Al, Ga P, As

СВЯЗЬ АТОМОВ	$U_0$ , кДж/моль	$R_0$ , нм	$\omega_0$ , см <sup>-1</sup>	СВЯЗЬ АТОМОВ	$U_0$ , кДж/моль	$R_0$ , нм	$\omega_0$ , см <sup>-1</sup>
Al <sub>2</sub>	43.4	0.307	239	P <sub>2</sub>	161.0	0.243	471
Ga <sub>2</sub>	15.4	0.370	233	As <sub>2</sub>	83.9	0.317	172

Таблица 5.5

Равновесные параметры адгезионных  $\beta$  – связей

## в наночастицах Al, Ga P, As

СВЯЗЬ атомов	$U_0$ , кДж/моль	$R_0$ , нм	$\omega_0$ , см <sup>-1</sup>	СВЯЗЬ атомов	$U_0$ , кДж/моль	$R_0$ , нм	$\omega_0$ , см <sup>-1</sup>
Al <sub>2</sub>	2.9	0.432	44	P <sub>2</sub>	1.9	0.420	41
Ga <sub>2</sub>	12.5	0.408	54	As <sub>2</sub>	16.4	0.370	80

Таблица 5.6

Сравнение рассчитанных параметров ковалентной  $\alpha$ -связи в наночастицах с экспериментальными данными для молекул Al<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>, Ga<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>

Связь атомов	Энергия связи $U_0$ , кДж/моль		Длина связи $R_0$ , нм		Частота нулевых колебаний $\omega_0$ , (см <sup>-1</sup> )	
	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.	Теор.	Эксп.
Al <sub>2</sub>	124.4	171.6	0.24	0.25	322	350
Ga <sub>2</sub>	107.0	135.0	0.29	-	169	-
P <sub>2</sub>	446.3	484.9	0.21	0.20	702	780
As <sub>2</sub>	351.9	381.7	0.25	0.22	320	429

## 5.2. Потенциалы сил связи в наносистемах Si, Ge

Вариационные параметры атомов представлены в Табл. 5.7.

Таблица 5.7

Рассчитанные параметры оболочек атома кремния в основном состоянии

Главное квантовое число $n$	Коэффициент $K_{n,l}=2\bar{l}+2$	Коэффициент $\lambda_{n,l}>0$	Числа заполнения	Радиус $R_{max}, a_0$	Рад плотность $D, (1/a_0)$
1	2	28.715	2	0.070	15.544
2	4	8.512	8	0.470	13.355
3	4	1.718	4	2.32	1.345

Таблица 5.8

Рассчитанные параметры оболочек атома германия в основном состоянии

Главное квантовое число $n$	Коэффициент $K_{n,l}=2\bar{l}+2$	Коэффициент $\lambda_{n,l}>0$	Числа заполнения	Радиус $R_{max}, a_0$	Рад плотность $D, (1/a_0)$
1	2	68.969	2	0.030	35.731
2	4	23.674	8	0.170	37.786
3	6	9.437	32	0.630	27.521
4	3	1.611	4	2.550	1.047

Когезионный  $R_{in}$  и адгезионный  $R_{out}$  радиусы атомов приведены в табл. 5.9 Когезионный  $R_{in}$  радиус коррелирует с близкими к нему табличными значениям ковалентного радиуса атомов.

Таблица 5.9

Топологические кристаллохимические характеристики атомов Si, Ge

Элемент	$R_{in}, \text{нм}$	$R_{out}, \text{нм}$	Элемент	$R_{in}, \text{нм}$	$R_{out}, \text{нм}$
Si	0.123	0.215	Ge	0.135	0.223
	0.118 <sub>КОВ</sub>			0.122 <sub>КОВ</sub>	

В таблицах 5.10 – 5.12 приведены рассчитанные значения равновесных параметров межатомных потенциалов  $\alpha$ -когезионных и  $\beta$ -адгезионных сил действующих в кристаллических матрицах кремния, германия и арсенида галлия, соответственно, внутри и между наночастицами.

Таблица 5.10

Равновесные параметры различных типов связи для наночастиц кремния

Тип связи	$U_0, \text{кДж/моль}$	$R_0, \text{нм}$	$\omega_0, \text{см}^{-1}$
Ковалентная	253.5	0.230	539
Металлическая	91.6	0.282	310

Кластерная	2.9	0.421	43
------------	-----	-------	----

Таблица 5.11

Равновесные параметры различных типов связи  
для наночастиц германия

Тип связи	$U_0$ , кДж/моль	$R_0$ , нм	$\omega_0$ , $\text{см}^{-1}$
Ковалентная	207.3	0.269	234
Металлическая	43.4	0.354	120
Кластерная	13.5	0.402	55

Таблица 5.12

Равновесные параметры различных типов связи  
для наночастиц Ga-As

Тип связи	$U_0$ , кДж/моль	$R_0$ , нм	$\omega_0$ , $\text{см}^{-1}$
Ковалентная	196.7	0.260	239
Металлическая	34.7	0.360	109
Кластерная	30.8	0.363	117

Таблица 5.13

Сравнение рассчитанных параметров ковалентной  $\alpha$ -связи в наночастицах с экспериментальными данными для молекул Si, Ge и GaAs [161, 162]

Связь атомов	Межъядерное расстояние, нм		Энергия двухатомных связей, кДж/моль		Частота колебаний, $\text{см}^{-1}$	
	Экспер. данные	Теорет. данные	Экспер. данные	Теорет. данные	Экспер. данные	Теорет. данные
Si <sub>2</sub>	0.225	0.230	309	253.5	511	539
Ge <sub>2</sub>	0.244	0.269	272	207.3	370	234
GaAs	0.208	0.260	209	196.7	252	239

Таблица 5.14

Сравнение рассчитанных параметров металлической  $\alpha$ -связи  
в наночастицах Si, Ge и GaAs

Связь атомов	Межъядерное расстояние, нм	Энергия двухатомных связей, кДж/моль	Частота колебаний, см <sup>-1</sup>
Si <sub>2</sub>	0.282	91.6	310
Ge <sub>2</sub>	0.354	43.4	120
GaAs	0.360	34.7	109

Таблица 5.15

Сравнение рассчитанных параметров адгезионной  $\beta$ -связи  
между наночастицами Si, Ge и GaAs

Связь атомов	Межъядерное расстояние, нм	Энергия двухатомных связей, кДж/моль	Частота колебаний, см <sup>-1</sup>
Si <sub>2</sub>	0.421	2.9	43
Ge <sub>2</sub>	0.402	13.5	55
GaAs	0.363	30.8	117

### 5.3. Физико-химические закономерности сил связи наночастиц

#### Al, Ga, Si, Ge, P, As

Приведенные выше табличные расчетные данные позволяют выявить и структурировать определенные закономерности и особенности в изменении физико-химических параметров и свойств межатомных потенциалов  $\alpha$ -сил когезии атомов внутри наночастиц и  $\beta$ -сил адгезии между наночастицами р-элементов III-IV-V групп третьего и четвертого периодов таблицы химических элементов Д.И. Менделеева. Их анализ важен для понимания физико-химических механизмов построения возможных нанотехнологий



«сверху-вниз» для получения мультиструктур этих наноматериалов. Анализ строится на выявлении закономерностей в тенденциях изменения параметров и свойств вдоль периодов «слева-направо» и в группах «сверху-вниз» Р-элементов.

Из сделанного сравнительного анализа таблиц 5.2 и 5.9 следует наличие хорошо коррелированных закономерностей в изменениях топологических кристаллохимических характеристик атомов - ( $R_{in}$  и  $R_{out}$ ). Они описывают атомы в когезионных взаимодействиях внутри наночастиц и в адгезионных взаимодействиях между наночастицами. Табл. 5.16 показывает как закономерно изменяются когезионный  $R_{in}$  и адгезионный  $R_{out}$  радиусы атомов в зависимости от периода и группы р-элементов.

Таблица 5.16

Зависимость топологических характеристик атомов от номера группы и периода

Период	Группа	III	IV	V
3	$R_{in}$ , нм	0.137	0.123	0.110
4	$R_{in}$ , нм	0.148	0.135	0.123
3	$R_{out}$ , нм	0.209	0.215	0.214
4	$R_{out}$ , нм	0.210	0.223	0.230

Видно, что обе характеристики монотонно изменяются «слева-направо» вдоль периодов. Однако,  $\alpha$ -когезионный радиус, коррелирующий с табличным ковалентным радиусом атома, монотонно уменьшается, в то время, как  $\beta$ -адгезионный радиус, коррелирующий с ван-дер-ваалсовским радиусом атома, монотонно возрастает во обоих периодах. При этом с ростом номера периода в каждой группе оба характеристических радиуса монотонно увеличиваются.

Несмотря на то, что при переходе от третьего к четвертому периоду оба радиуса атома каждого периода увеличиваются, обнаруживаются диаметрально противоположные тенденции для силовых характеристик  $\alpha$ -

когезионных и  $\beta$ -адгезионных связей. Это видно из табл. 5.17 и 5.18. Для сил  $\alpha$ - связи внутри наночастиц когезия слабеет, так как энергия связи уменьшается, а длина связи, соответственно, увеличивается. Для сил  $\beta$ - связи между наночастицами адгезия усиливается: энергия связи растёт, длина связи, соответственно, уменьшается. Зато, при движении по периодам с ростом номера группы, несмотря на то, что радиусы атомов ( $R_{in}$ ,  $R_{out}$ ), ведут себя противоположным образом (табл. 5.16) обе силы связи в наноструктурах монотонно усиливаются.

Таблица 5.17

Зависимость энергии  $\alpha$ - связи (с- ковалентной, m- металлической) и адгезионной  $\beta$  связи атомов от номера группы и периода

Период	Группа	III	IV	V
3	$U_{0\alpha c}$ , кДж/моль	124.4	253.5	446.3
4	$U_{0\alpha c}$ , кДж/моль	107.0	207.3	351.9
3	$U_{0\alpha m}$ , кДж/моль	43.4	91.6	161.0
4	$U_{0\alpha m}$ , кДж/моль	15.4	43.4	83.9
3	$U_{0\beta}$ , кДж/моль	2.9	2.9	1.9
4	$U_{0\beta}$ , кДж/моль	12.5	13.5	16.4

Проведенные расчёты и их анализ указывает на то, что различные механизмы образования химических связей когезии и химических связей адгезии наночастиц определяют очень сложные результирующие физико-химические закономерности изменения свойств p-элементов, используемых в нанотехнологиях типа «сверху-вниз». Поэтому можно сделать общий вывод, что применение одних и тех же способов мультиструктурирования для всех наноматериалов на основе этих элементов невозможно. Однако полученные нами данные могут служить основой для выбора объективно лучших в заданных условиях методов нанотехнологии.

Таблица 5.18

Зависимость длины  $\alpha$ - связи (с- ковалентной, m- металлической) и адгезионной  $\beta$  связи атомов от номера группы и периода

Период	Группа	III	IV	V
3	$R_{0\alpha c}$ , нм	0.259	0.230	0.206
4	$R_{0\alpha c}$ , нм	0.291	0.269	0.249
3	$R_{0\alpha m}$ , нм	0.307	0.282	0.243
4	$R_{0\alpha m}$ , нм	0.370	0.354	0.317
3	$R_{0\beta}$ , нм	0.438	0.421	0.420
4	$R_{0\beta}$ , нм	0.408	0.402	0.370

По результатам главы можно сделать для технологий «сверху-вниз» следующие общие выводы:

- 1) Методом орбитально-оболочечного функционала плотности возможно рассчитать все наноструктурные потенциалы когезионных сил связи ковалентного и металлического типа, а также адгезионных сил связи для наноматериалов на основе p-элементов III, IV и V групп третьего и четвертого периодов таблицы Д. И. Менделеева.
- 2) Различные механизмы образования химических связей когезии и химических связей адгезии наночастиц определяют очень сложные но строго определенные физико-химические закономерности изменения свойств наночастиц в кристаллах на основе p-элементов, используемых в нанотехнологиях типа «сверху-вниз».
- 3) Применение одних и тех же способов мультиструктурирования для всех наноматериалов на основе этих элементов невозможно. Однако полученные данные могут служить основой для выбора объективно лучших в заданных условиях методов нанотехнологии.

## ГЛАВА 6

### ОСНОВЫ СМЕШАННЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

В данной главе мы обсудим основы смешанных нанотехнологий создания слоевых наноструктур на границе полупроводник – халькогенид – металл при формировании выпрямляющих контактов металл VIII группы – полупроводник типа  $A^{III}B^V$  в условиях халькогенной пассивации поверхности полупроводника (нанотехнология «сверху-вниз») и электрохимического нанесения металла (нанотехнология «снизу-вверх»).

Во второй половине XX века произошел прорыв в области создания полупроводниковых гетероструктур для высокоскоростной микроэлектроники. Эти работы заложили основу современных информационных технологий. Полупроводниковые гетероструктуры, являющиеся основой интегральной СВЧ-электроники, состоят из полупроводниковых материалов, таких как GaAs, InP, AlGaAs, InGaAsP, с различной шириной запрещенной зоны и различной толщиной слоя: от атомных размеров до нескольких микрометров.

Работы по миниатюризации электронных и оптоэлектронных приборов и устройств привели к изучению гетероструктур с размерами 1-10 нм. Такие нанобъекты обладают необычными свойствами, которые нельзя понять и объяснить по аналогии со структурами микронных размеров. В них важную роль играют квантовые процессы, поскольку их размеры сопоставимы с длиной волны Де-Бройля электрона. Выход электроники на наноразмерные барьерные гетероструктуры предъявляет новые повышенные требования к свойствам материалов нанослоев.

Незаменимым элементом гетероструктур являются контакты металл–полупроводник. В современной наноэлектронике в качестве высокостабильных СВЧ диодов особый интерес стали представлять контакты металлов платиновой группы с полупроводниками типа  $A^{III}B^V$ . Эти материалы перспективны в разработке барьерных устройств, работающих в

области высоких температур и гига-герцевых частот. При этом нанослои металлов играют роль не только проводников электронов, но и проводников огромных потоков омического тепла. Платиновые металлы, обладая высокой химической стойкостью, электрической проводимостью и хорошими механическими свойствами находят широкое применение в современном приборостроении.

Среди металлов платиновой группы для создания контактов с арсенидом галлия особый интерес представляет иридий, обладающий наиболее близким к арсениду галлия термическим коэффициентом линейного расширения. Получение контактов Ir-GaAs *n*-типа традиционными методами напыления и литографии металла невозможно из-за высокой термической стабильности и тугоплавкости иридия по сравнению с полупроводниками  $A^{III}B^V$ . Реализация на практике электрохимического осаждения иридия сталкивается с проблемой малого выхода иридия по току, а также с варьированием его величины в процессе эксплуатации электролита. Данные факты связаны с устойчивостью комплексных соединений иридия, с изменением их состава и строения в процессе эксплуатации и хранения электролитов иридирования.

Для электрохимического нанесения иридия на металлические подложки наиболее разработанными являются электролиты, содержащие сульфаминовую кислоту. Экспериментально показано и теоретически обосновано увеличение выхода иридия по току с долей процента при электроосаждении его на арсенид галлия из свежеприготовленных сульфаматных электролитов иридирования до 10 % из электролитов, подвергнутых активации.

Проводимые в последнее десятилетие исследования показали важную роль в создании барьерных гетероструктур наноскопического слоевого строения границы раздела контактирующих металла и полупроводника. Важное значение имеет когерентность сопряжения решеток металла и полупроводника. Она задается последовательностью технологических

стадий. Применяя подготовку поверхности полупроводника перед электроосаждением металла, не удастся избежать присутствия в переходном слое между металлом и полупроводником атомов кислорода в виде оксидных пленок различной толщины и состава. Их присутствие отрицательно сказывается на электрофизических параметрах выпрямляющих контактов металл–полупроводник, особенно при повышенных температурах и длительном хранении в атмосфере воздуха. В настоящее время успешно разрабатывается халькогенная предварительная подготовка поверхности полупроводников при создании гетероструктур металл–полупроводник, позволяющая заместить атомы кислорода на атомы серы или селена. Предложенная в работах методика предварительной обработки поверхности арсенида галлия в растворах сульфида и селенита натрия при формировании выпрямляющих структур Ni-, Rh-, Ir-, Ni/Ir-, Rh/Ir-GaAs *n*-типа позволила получить контакты, устойчивые к прогревам в атмосфере воздуха в интервале температур 25-300 °С.

#### 6.1. Физико-химические параметры контактов $A^{III}B^V - A^{III}B^{VI}$

Применительно к этим контактам рассмотрим модель наноскопического сопряжения по направлению [111] на границе иридий—халькогенид галлия—арсенид галлия, а также физико-химическая интерпретация электрофизических параметров (высота барьера, коэффициент идеальности) выпрямляющих контактов металл–полупроводник. Согласно общей модели, при обработке поверхности арсенида галлия в водных растворах сульфида натрия происходит превращение оксидов мышьяка и галлия в соответствующие сульфиды, а также замена атомов мышьяка в анионной подрешетке арсенида галлия на атомы халькогена в приповерхностном слое. Толщина этого слоя составляет 0.7 – 1.5 нм. В случае селенитной обработки, согласно термодинамическому расчету, образование на поверхности полупроводника селенидов мышьяка и галлия

вполне вероятно. При замене слоя оксидов на поверхности арсенида галлия на слой халькогенидов достигается большее геометрическое и электрохимическое соответствие в структуре переходного слоя между металлом и полупроводником. Согласованность кристаллических структур в переходном слое контакта, наличие супрахимических связей между атомами металла и халькогена, близость коэффициентов линейного расширения иридия и арсенида галлия способствуют высокой стабильности диодных структур на их основе, и допускают возможность работы приборов в области высоких температур на частотах в десятки ГГц.

Из всего многообразия технологических применений твердых тел часто используются в первую очередь их поверхностные свойства – механические свойства металлических конструкций, электрические свойства в электронике, химические в процессах катализа, оптические в приборостроении. Объем образца в этих областях приложений часто играет лишь роль подложки, которую легко заменить на иную. Когда же выбор материала диктуется его объемными свойствами, часто оказывается, что свойства естественной поверхности не пригодны для намеченного использования, и возникает необходимость модифицировать их соответствующим образом или снабдить образец из выбранного материала искусственно созданными поверхностными гетероструктурами, обладающими требуемыми свойствами.

За последние сорок лет произошел технологический прорыв в области создания гетероструктур для высокоскоростной микроэлектроники (Нобелевская премия по физике за 2000 г.). Эти работы создали материальную основу современных информационных технологий. К базовым элементам электронных устройств относятся омические и выпрямляющие контакты, создаваемые на границах раздела фаз металл–полупроводник. Контакты представляют собой гетероструктуры из микрослоев полупроводниковых материалов с различной шириной запрещенной зоны, металла и разделяющих их нанослоев поверхностных соединений. Параметры полупроводниковых электронных устройств, их стабильность при

работе в неблагоприятных условиях во многом определяются свойствами гетероструктур металл–полупроводник. Изучение свойств контактов металл–полупроводник указывает на определяющую роль межфазной границы в формировании поверхностно-барьерных структур.

Строение границы раздела контактирующих материалов задается последовательностью технологических стадий, формирующих приграничную область. Обычно при изготовлении барьерных структур важными являются две стадии. Это, прежде всего, заключительная стадия обработки поверхности полупроводника, которая является определяющей в формировании первичной пленки поверхностных соединений. А также стадия нанесения атомов металла на обработанную поверхность полупроводника, когда качество получаемых металлических покрытий определяется особенностями механизмов нанесения атомов металла на поверхность полупроводника и включения их в промежуточный слой создаваемых гетероструктур.

Различные виды обработок, в особенности финишное травление и отмывка, а также длительное контактирование поверхности полупроводника с воздухом способствуют образованию оксидного (гидроксидного) слоя толщиной от 0.5 до нескольких десятков нм. Это ведет к химической неоднородности поверхности и определяет дальнейшие процессы взаимодействия поверхности с окружающей средой. Состав остаточного оксида на поверхности полупроводника неоднороден по глубине. Он зависит от природы и соотношения составляющих травитель компонентов. Окисление поверхности полупроводника – следствие действия воздуха после травления. Граница раздела кристалл – оксидный слой имеет значительную дефектность. На границе арсенида галлия с оксидами всегда присутствуют дефекты стехиометрического состава, участвующие в формировании поверхностных электронных состояний. Кроме состояний, расположенных на поверхности самого полупроводника, появляются поверхностные состояния внутри и на внешней поверхности оксида.



В последние годы широко и успешно разрабатывается халькогенная предварительная подготовка поверхности полупроводников. Она широко применяется при создании гетероструктур на основе р-металлов и полупроводников типа  $A^{III}B^V$ . Халькогенидная обработка, модификация атомами серы или селена, позволяет осуществлять химическую и электронную пассивацию поверхности и поэтому является многообещающим методом в технологии полупроводников  $A^{III}B^V$ . Использование халькогенидной пассивации, с одной стороны, позволяет улучшить характеристики различных приборов за счет существенного уменьшения плотности поверхностных состояний, концентрации ловушек и снижения скорости поверхностной рекомбинации, а с другой стороны, позволяет существенно замедлить процессы окисления полупроводниковой поверхности в атмосфере.

Таблица 6.1

## Изменение энергии Гиббса реакций в системе GaAs (InP)-раствор

№	Уравнение реакции	$\Delta G^{\circ}_{298}$ , кДж/(моль оксида, сульфида)
1	$2GaAs + 6H_2O \rightarrow Ga_2O_3 + As_2O_3 + 6H_2\uparrow$	1
2	$2GaAs + 6HS^- + 6H_2O \rightarrow Ga_2S_3 + As_2S_3 + 6OH^- + 6H_2\uparrow$	-101
3	$2GaAs + 6HSe^- + 6H_2O \rightarrow Ga_2Se_3 + As_2Se_3 + 6OH^- + 6H_2\uparrow$	-610
4	$Ga_2O_3 + As_2O_3 + 6HS^- \rightarrow Ga_2S_3 + As_2S_3 + 6OH^-$	-102
5	$Ga_2O_3 + As_2O_3 + 6HSe^- \rightarrow Ga_2Se_3 + As_2Se_3 + 6OH^-$	-610
6	$2InP + 3HS^- + 8H_2O \rightarrow In_2S_3 + H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} + 8H_2\uparrow$	
7	$2InP + 3HSe^- + 8H_2O \rightarrow In_2Se_3 + H_2PO_4^- + HPO_4^{2-} + 8H_2\uparrow$	
8	$In_2O_3 + 3HS^- \rightarrow In_2S_3 + 3OH^-$	
9	$In_2O_3 + 3HSe^- \rightarrow In_2Se_3 + 3OH^-$	

Положительный эффект халькогенирования связывают с формированием пассивирующего покрытия на полупроводнике, условно реализующегося в два этапа. На первом этапе происходит удаление с поверхности оксидного слоя, на втором – взаимодействие с элементами полупроводника. Как правило, после сульфидирования на поверхности присутствует смесь различных сульфидов (а также и оксосульфидов). Приближение к единице коэффициентов идеальности контактов металл–полупроводник при сульфидной обработке объясняется возникновением связей S-S; S-Ga; S-As-, наличие которых подтверждают данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и дифракции медленных электронов. Кроме того, на поверхности остается большое количество элементарного мышьяка.

Физико-химический анализ и расчет подтверждает энергетическую результативность процесса сульфидирования реальной поверхности арсенида галлия (табл. 6.1).

В связи с большей химической ядовитостью селенидов щелочных металлов, чем сульфидов, предпочтение отдается использованию для химической обработки поверхности арсенида галлия раствора не селенида натрия, а селенита. Этот реагент в зависимости от партнера может проявлять как восстановительные, так и окислительные свойства. Из анализа табл. 6.2 следует, что селенит натрия должен быть эффективен в реакциях окисления элементарного мышьяка, присутствующего на поверхности арсенида галлия после стандартной подготовки образцов (с использованием серноперекисного травителя) и неудаляемого после обработки в растворах сульфида натрия.

## Нормальные окислительные потенциалы (НВЭ) []

	Реакция	Потенциал $E^{\circ}$ , В
	$\text{Se} + 2e = \text{Se}^{2-}$	-0.92
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e = \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.740
	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{Se} + 6\text{OH}^-$	-0.366
	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0.05
	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3e = \text{AsH}_3$	-0.60
	$\text{As} + 3\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{AsH}_3 + 3\text{OH}^-$	-1.37
	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.247
	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.68

Таблица 6.3

Изменение энергии Гиббса реакций в системе GaAs (InP)-раствор селенита натрия

№	Уравнение реакции	$\Delta G^{\circ}_{298}$ кДж/моль
1	$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{SeO}_3^{2-} \rightarrow 2\text{As} + 3\text{SeO}_4^{2-}$	362
1a	$\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{HSeO}_3^- \rightarrow 2\text{As} + 3\text{HSeO}_4^-$	454
2	$4\text{As} + 3\text{SeO}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2\text{AsO}_3^- + 3\text{Se} + 2\text{OH}^-$	-365
2a	$4\text{As} + 3\text{HSeO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{Se} + 3\text{OH}^-$	-376
3	$2\text{As} + \text{HSeO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{HSe}^-$	-112
4	$\text{Se} + \text{SeO}_3^{2-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{HSe}^- + \text{SeO}_4^{2-}$	132
4a	$\text{Se} + \text{HSeO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{HSe}^- + \text{HSeO}_4^-$	162
5	$\text{Ga}_2\text{O}_3 + 3\text{HSe}^- \rightarrow \text{Ga}_2\text{Se}_3 + 3\text{OH}^-$	-17
6	$2\text{GaAs} + 6\text{HSe}^- + 6\text{H}_2\text{O}^- \rightarrow \text{Ga}_2\text{Se}_3 + \text{As}_2\text{Se}_3 + 6\text{OH}^- + 6\text{H}_2\uparrow$	-610
7	$6\text{InP} + 7\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{Se}^{2-} + 6\text{PO}_4^{3-} + 6\text{InSe} + 3\text{H}_2\text{O}$	
8	$4\text{InP} + 5\text{HSeO}_3^- + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{In}_2\text{Se}_3 + 2\text{InSe} + 4\text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	

В то же время элементный мышьяк может восстановить ионы  $\text{SeO}_3^{2-}$  до селенид-ионов (см. реакции в табл. 6.2). Последние могут взаимодействовать с оксидами галлия и мышьяка (см. реакцию 5 в табл. 6.1) и со свободной от оксидов поверхностью арсенида галлия (см. реакцию 3 в табл. 6.1). Термодинамический расчет (табл. 6.3) коррелирует с выводами по табл. 6.2.

Таким образом, действие селенит-ионов (в отсутствие кинетических затруднений) должно сказаться по всем трем направлениям в процессе преобразования реальной поверхности арсенида галлия: удаление элементного мышьяка, удаление оксидов, гетеровалентное замещение атомов мышьяка в анионной подрешетке арсенида галлия. Однако следует ожидать, что многостадийность реакций, протекающих между реальной поверхностью полупроводника и раствором селенита натрия, будет способствовать недостаточной селективности процесса по второму и третьему направлениям. В связи с этим, применение комбинированной (сульфидно-селенитной) обработки поверхности арсенида галлия должно способствовать большей эффективности процесса преобразования его поверхности. То есть, если применить сочетание сульфидной и селенитной обработок поверхности полупроводника, то можно ожидать более совершенной границы арсенид галлия – халькогенид галлия (мышьяка) и, следовательно, повышения стабильности параметров созданных на этой границе выпрямляющих контактов металл – полупроводник (барьеров Шоттки) к воздействию высоких температур и кислорода воздуха.

## 6.2. Кристаллохимические модели контактов $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ - $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$

Геометрические кристаллохимические факторы при формировании многослойных структур имеют значительное влияние на дефектность, напряженность, и, в конечном счете, стабильность границ разделов

получаемых структур. Предложим объяснение улучшения характеристик барьеров Шоттки, полученных на пассивированных в сульфидных (селенитных) растворах поверхностях полупроводников, на основе моделирования структуры наноскопического гетероперехода металл – халькогенид – полупроводник  $A^{III}B^V$  с необходимыми полуколичественными расчетами для этих моделей. Рассмотрим это на примере арсенида галлия.

Использование халькогенирования поверхности арсенида галлия из водных растворов приводит к формированию слоя халькогенидов толщиной в несколько атомных слоев. При этом возможно гетеровалентное замещение атомов мышьяка на атомы халькогена в решетке арсенида галлия или (и) образование на поверхности полупроводника зародышей новой фазы полупроводников типа  $A^{III}B^{VI}$ , имеющих слоевую структуру.

При гетеровалентном замещении атомов мышьяка в анионной подрешетке GaAs атомами халькогена дефектность поверхностного нанослоя будет наименьшая в случае атомов селена (табл. 6.4).

Таблица 6.4

Кристаллохимические и электрохимические параметры атомов граничного нанослоя контактов металл–полупроводник

Элемент	Ni	Rh	Ir	P	In	Ga	As	Se	S	O
Ковалентный радиус, Å	1.15	1.25	1.27	1.06	1.44	1.26	1.21	1.16	1.04	0.73
Атомный радиус, Å	1.24	1.34	1.36	1.28	1.66	1.41	1.39	1.40	1.27	-
Электроотрицательность по Полингу	1.8	2.2	2.2	2.1	1.7	1.6	2.0	2.4	2.5	3.5

Дальнейшее электроосаждение на эту поверхность металла приведет к формированию выпрямляющего контакта, свойства которого будут зависеть в частности от геометрического соответствия структур полупроводника и

металла. Используемые нами в эксперименте полупроводники и металлы имеют ГЦК решетки, параметры которых приведены в табл. 6.5.

Таблица 6.5

Кристаллические параметры граничного нанослоя контактов  
металл–полупроводник

Соединение	Система	Параметры, Å	Углы
GaAs	Кубич.	$a = 5.69$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
InP	Кубич.	$a = 5.86$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
GaS	Гексагон.	$a = b = 3.585, c = 15.5$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
GaSe	Гексагон.	$a = b = 3.755, c = 15.94$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
InS	Орторомб.	$a = 3.94, b = 4.44, c = 10.64$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
InSe	Гексагон.	$a = 4.00, c = 16.70 (\epsilon), c = 24.95 (\gamma)$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

На рис. 6.1 показана модель наиболее когерентного сопряжения полупроводника и металла по направлению [111]. Видна структура 3:2 точных периодических наложений атомов металла на атомы полупроводника. Как видно из табл. 6.4 наименьшие напряжения следует ожидать для контактов используемых полупроводников с платиновыми металлами, а не с никелем.

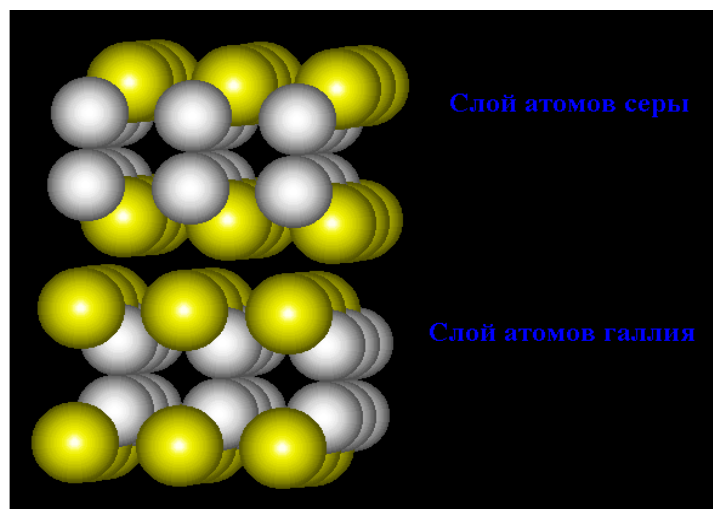
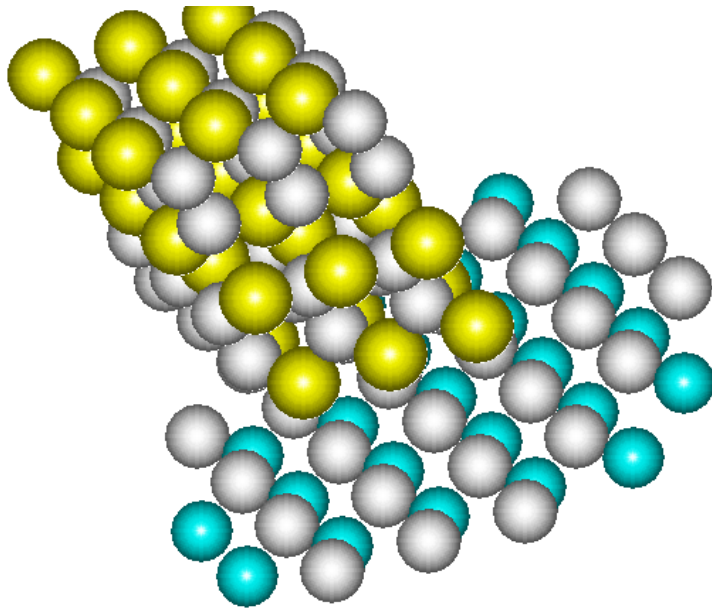


Рис.6.1. Кристаллическая структура сульфида галлия (в основании лежат 9 ячеек)

Для построения геометрической модели гетероперехода  $A^{III}B^V - A^{III}B^{VI}$  (на примере GaAs – GaS) использовали параметры ячейки GaS и кристаллографические координаты атомов в этой ячейке. Координаты атомов в ячейке получены при помощи базы данных «Cambridge Structural Database». Структура сульфида галлия представлена на рис.6.1. При помощи графического интерфейса пакета HyperChem 7.0 построена модель гетероперехода GaAs – GaS (рис. 6.2).

а)



б)

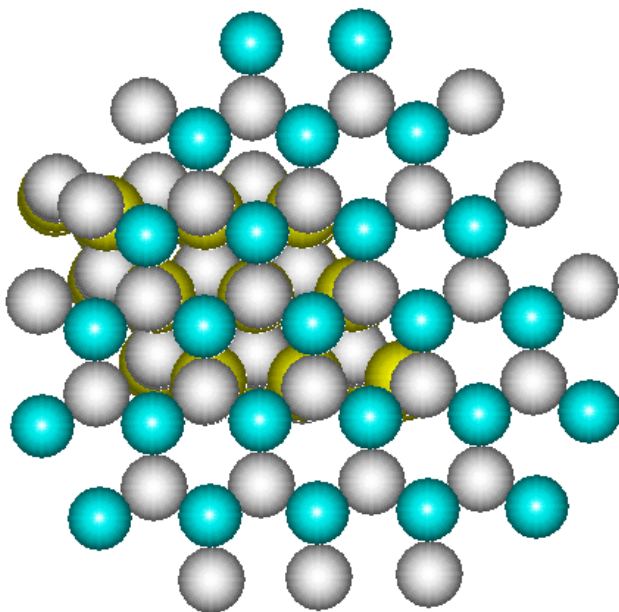


Рис.6.2. Модель «посадки» сульфида галлия поверхность арсенида галлия типа (111)А; а) вид со стороны сульфида галлия, б) вид «изнутри» арсенида галлия.

Из рис.6.2б видно, что каждый атом серы в нижем слое GaS практически точно «садится» на один атом галлия в верхнем слое GaAs, за счет чего на переходе GaAs – GaS образуются ковалентные двуцентровые связи Ga – S, причем каждый атом серы в нижнем слое GaS связан с одним атомом галлия на поверхности GaAs, благодаря чему сульфид галлия прочно «прикрепляется» к поверхности арсенида. Очевидно, что ближайшие слои серы в сульфиде связаны силами Ван-дер-Ваальса (см. рис. 6.1) подобно слоям углерода в графите. Этим объясняется ограниченная толщина образующегося слоя сульфида галлия, приводимая в литературе.

Согласно представленным моделям, при осаждении металла, на пассивированную поверхность арсенида галлия на переходе металл – сульфид галлия образуются супрамолекулярные связи типа Ir – S, а решетки арсенида галлия, сульфида галлия и металла оказываются сопряженными. Эти обстоятельства облегчают переход электронов через потенциальный барьер на границе металл – полупроводник, что ведет к улучшению свойств барьера Шоттки. Исходя из оценки кристаллических решеток селенида и фосфида индия, можно ожидать подобие в строении границы раздела InP – InSe – Me.

### 6.3. Модели строения границы раздела арсенид галлия–металл с промежуточными слоями оксидов и халькогенидов

Анализ литературы по составу поверхностных слоев арсенида галлия контактирующего с окружающей средой по-зволяет предположить несколько моделей строения границ раздела Me–GaAs *n*-типа в зависимости от предварительного воздействия на поверхность полупроводника перед



нанесением металла. Схемы строения границ раздела металл–полупроводник приведены на рис. 6.3 – 6.5.

1. Реальная поверхность арсенида галлия после травления в серно-перекисном травителе, промывки водой и непродолжительной сушки на воздухе содержит элементарный мышьяк, а также пленку оксидов мышьяка и галлия. Поэтому при формировании контактов металл–полупроводник эта пленка продуктов взаимодействия арсенида галлия с окружающей средой будет составлять промежуточный слой между металлом и полупроводником. Толщина оксидной пленки может быть уменьшена обработкой поверхности GaAs в растворе кислоты непосредственно перед электро-осаждением металла и увеличена при обработке поверхности полупроводника в растворе перекиси водорода и сушке на воздухе. По литературным данным, толщина оксидной пленки на границе раздела между металлом и полупроводником в зависимости от условий подготовки поверхности полупроводника может составлять 0.5 - 40 нм.

В настоящее время принципы кристаллохимического и электрохимического описания вещества получили фундаментальное обоснование в рамках теории квантовой топологии электронной плотности. Геометрические кристаллохимические факторы при формировании многослойных структур имеют значительное влияние на дефектность, напряженность, стабильность границ разделов получаемых структур. Когерентность сопряжения границ разделов Me–GaAs с промежуточными слоями продуктов взаимодействия полупроводника с окружающей средой может быть достигнута в случае халько-генидов, нежели – оксидов. Данный вывод следует из анализа кристаллохимических и электрохимических характеристик атомов (табл. 6.4), составляющих границы разделов Me–GaAs.

Арсенид галлия имеет кристаллическую структуру сфалерита (цинковой обманки) с атомным базисом (GaAs). Расстояние между ближайшими соседями составляет 0.244 нм. Иридий также образует при кристаллизации ГЦК решетку. Атомный радиус иридия близок к радиусам

атомов полупроводника. Так как у иридия одноатомный базис, а у арсенида галлия двухатомный, то их постоянные решеток отличаются примерно в корень из двух раз: для арсенида галлия она составляет 0.565 нм, а для иридия – 0.384 нм.

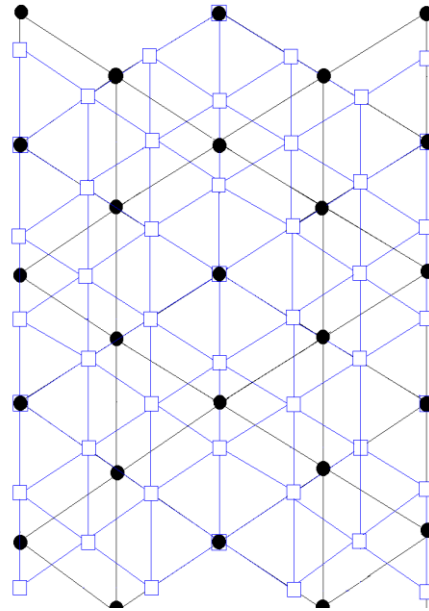


Рис. 6.3. Когерентное сопряжение контактирующих поверхностей (111) Ir и GaX, где  $\square$  – атом Ir,  $\bullet$  – атом X (X = As, S, Se).

На рис. 6.3 показана модель наиболее когерентного сопряжения кристаллических структур арсенида галлия и иридия по наноскопической границе раздела (111). Видна структура 3:2 точных периодических наложений атомов металла на атомы мышьяка поверхности типа В. Близость коэффициентов линейного расширения иридия и арсенида галлия, увеличивающаяся с ростом температуры, должна обеспечить стабильность такой границы раздела при термических нагрузках.

Рассмотрим поверхности арсенида галлия (111) типа А и В и способы размещения на этих поверхностях атомов серы и селена в позициях гетерова- лентного замещения мышьяка. На границе арсенида галлия (111)А поверхностными являются атомы галлия, следовательно, при халькогенной пассивации данной поверхности атомы халькогена адсорбируются на ней с

образованием химических связей с атомами галлия, поверхность как бы поднимается на уровень адсорбированных атомов (рис. 6.4а).

В случае пассивации поверхности (111) типа В атомы халькогена замещают поверхностные атомы мышьяка. И в том и в другом случае при образовании пассивирующего нанослоя, имеющего кристаллическую структуру арсенида галлия, толщина его составляет 0.7–1.5 нм. Это соответствует одной или двум элементарным ячейкам (рис. 6.4б).

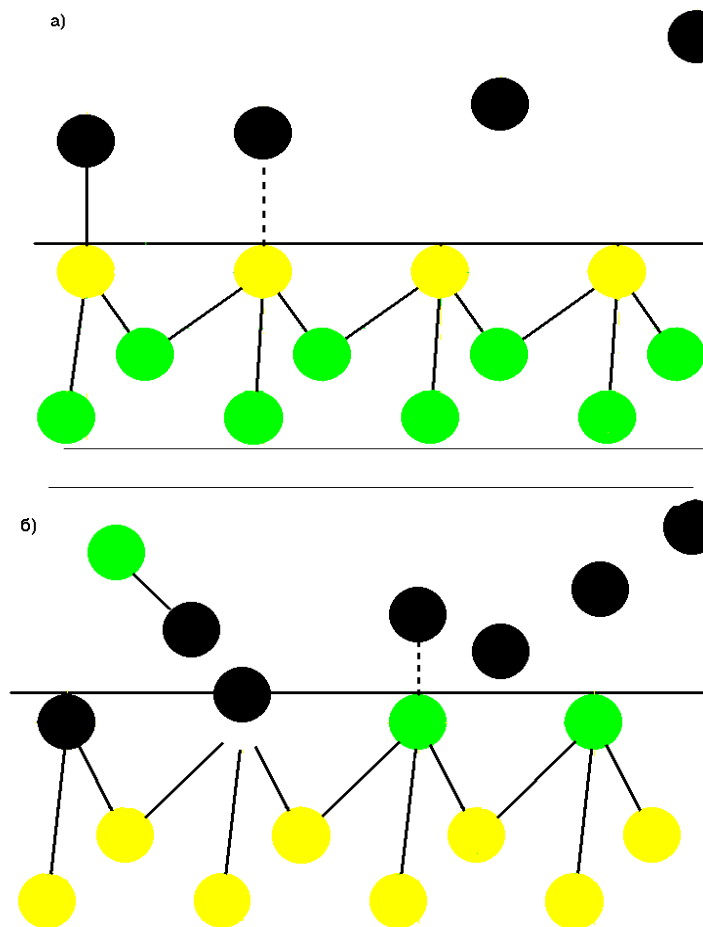


Рис. 6.4. Модель пассивирования поверхности GaAs (111): а) типа А; б) типа

В. ● атом Se, ● атом As, ● атом Ga

Идеальной модели сопряжения халькогенидного слоя соответствует селенид галлия. Согласно табл. 6.4 атомы селена и мышьяка имеют наиболее близкие атомные радиусы и электроотрицательности, кроме того, арсенид и

селенид галлия имеют кристаллические решетки цинковой обманки с близкими параметрами элементарных ячеек. Поэтому наиболее выгодно гетеровалентное замещение атомов мышьяка атомами селена в поверхностном нанослое (111) GaAs. Именно это замещение обеспечивает когерентность сопряжения слоев в наноструктурном выпрямляющем контакте GaAs(GaSe)–Ir, как это показано на рис. 6.3. При сопряжении кристаллических структур в системе GaAs(GaSe)–Ir сохраняется ось третьего порядка, перпендикулярная плоскости (111), причем на переходе GaAs(GaSe) структуры сочетаются как 1:1, а на переходе GaSe–Ir – как 3:2. Так как иридий по аналогии с никелем образует очень устойчивые соединения с халькогенами, то при осаждении иридия на нанослой серы или селена следует ожидать формирование сильных супрахимических взаимодействий типа Ir-X (X = S, Se). Достаточно высокая симметрия границы в данной системе и адгезионные связи Ir–X (рис. 6.5) облегчают переход электронов через потенциальный барьер за счет высоких коэффициентов трансмиссии. Это должно вести к улучшению свойств идеальности барьера Шоттки.

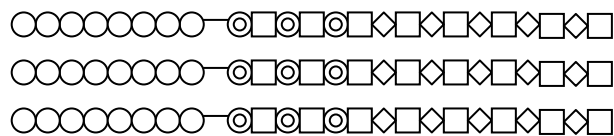


Рис. 6.5. Строение границы раздела иридия и нанослоя селенидов галлия на арсениде галлия:

○ – Ir, ⊙ – Se, □ – Ga, ◇ – As, «—» – супрамолекулярная связь.

#### 6.4. Физико-химическая модель электрофизических параметров барьера Шоттки для нанослоевых мультиструктурных границ раздела Ir-GaAs

Известно, что в выпрямляющем контакте металл–арсенид галлия *n*-типа при умеренном легировании и стандартных условиях механизм переноса электронов через границу раздела описывается теорией

термоэлектронной эмиссии, т. е. надбарьерным переносом электронов. По данным ВАХ в теории определяют электрофизические параметры контакта:  $\Phi$  – высоту барьера Шоттки,  $\beta$  – коэффициент идеальности контакта. Высота барьера Шоттки  $\Phi$  задает обратный ток насыщения  $I_0$ . Параметр идеальности  $\beta$  показывает отклонения кривых при различных энергиях  $U > 0$  во внешнем электрическом поле от идеальной модельной зависимости вида:

$$I \sim I_0(\exp[U/kT] - 1) \quad (6.1)$$

В нашем случае для сверхтонких (до 1.5 нм) наноскопических границ раздела металл-полупроводник электрофизические параметры  $\Phi$  и  $\beta$  можно интерпретировать в рамках теории квантовой топологии электронной плотности. Для этого используем физико-химическую модель переходного комплекса (см. рис. 6.8). А именно, рассмотрим процесс переноса электрона через атомы сверхтонкой, наноскопической межфазной границы раздела металл-полупроводник, как квазихимическую реакцию. Переход электрона из полупроводника в металл – прямая реакция, а из металла в полупроводник – обратная реакция. В качестве переходного состояния будем рассматривать положение электрона внутри сверхтонкой межфазной границы GaSe (рис. 6.5). При термодинамическом равновесии металла с полупроводником высота энергетического барьера Шоттки  $\Phi$  совпадает с энергией активации процесса прохождения электрона через граничный слой (рис. 6.6а).

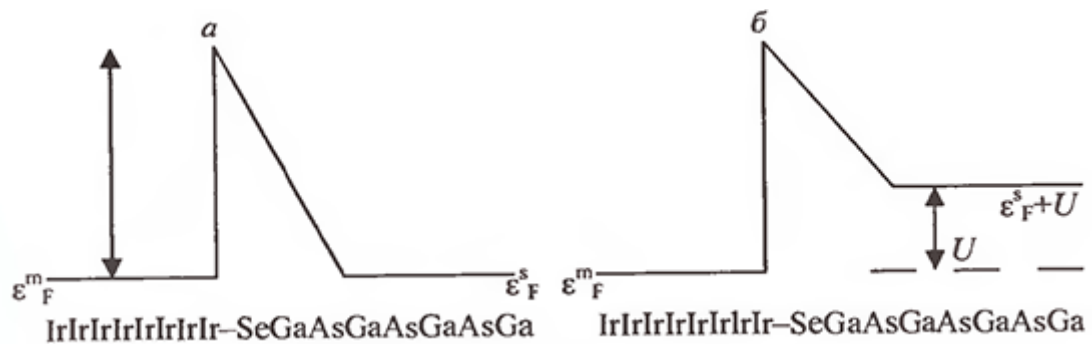


Рис. 6.6. Энергетическая диаграмма барьера Шоттки, где  $\varepsilon_F^m$  и  $\varepsilon_F^s$  – уровни Ферми в металле и полупроводнике.

Коэффициент идеальности  $\beta$  можно связать с трансмиссией электрона через переходный комплекс (6.5). Коэффициент идеальности  $\beta$ , равный 1, соответствует случаю равенства вероятности прохождения электроном вершины активационного барьера (граничного слоя) в прямом и обратном направлениях. Отклонения от идеальности означают неравноправность трансмиссии электронов из граничного слоя в металл и в полупроводник (прямое и обратное направления.).

В общем случае, баланс токов электронов через активационный переход-ный барьер в прямом и обратном направлениях задается уравнением вида:

$$I = I_{sm} - I_{ms} \quad (6.2)$$

В теории переходного комплекса электронные токи через барьер будут пропорциональны произведению вероятностей трансмиссии ( $T$ ) и локальной тепловой флуктуации энергии ( $P$ ):

$$I_{ms} = I_1 T_{ms} P_{ms} = I_1 \exp[\gamma_{ms}] \exp[-U_{ms}/kT]; \quad (6.3)$$

$$I_{sm} = I_1 T_{sm} P_{sm} = I_1 \exp[\gamma_{sm}] \exp[-U_{sm}/kT]. \quad (6.4)$$

Здесь  $I_1$  – калибровочная величина тока в случае отсутствия потенциального энергетического барьера  $\Phi = 0$  и единичного коэффициента трансмиссии  $T = T_{sm} = T_{ms} = 1$ . Что соответствует идеальному баллистическому режиму пролета электрона через границу раздела фаз. В квантовой кинетике активационные барьеры задаются в соответствии с энергетической схемой уровней энергии электрона внутри металла на уровне Ферми ( $\varepsilon_{fo}^m$ ), на

барьере Шоттки ( $\Phi$ ) и внутри полупроводника ( $\epsilon_{fo}^s + U$ ), как показано на рис. 6.6. Величины активационных барьеров получаем в виде:

$$U_{ms} = \Phi; \quad (6.5)$$

$$U_{sm} = \Phi - U. \quad (6.6)$$

Соответственно, коэффициенты трансмиссии электрона внутри барьера в сторону металла ( $T_{sm}$ ) и в сторону полупроводника ( $T_{ms}$ ) свяжем между собой через коэффициент асимметрии вероятности перехода  $\Delta\gamma$  в форме:

$$T_{sm} = T_{ms} \exp(\Delta\gamma). \quad (6.7)$$

Подставляя выражения (6.3) – (6.7) в формулу (6.2), получаем для тока через выпрямляющий контакт итоговую формулу вида:

$$\begin{aligned} I &= I_{sm} - I_{ms} = I_1 T_{ms} \exp(\Delta\gamma) \exp[-(\Phi - U)/kT] - I_1 T_{ms} \exp[-\Phi/kT] = \\ &= I_0 (\exp[\Delta\gamma + U/kT] - 1), \end{aligned} \quad (6.8)$$

где введено обозначение для максимального обратного тока насыщения:

$$I_0 = I_1 T_{ms} \exp[-\Phi/kT] = I_1 T_{ms} \exp[-U_{ms}/kT] \quad (6.9)$$

В электрофизике перехода Шоттки аналогичная формула для прямых смещений ( $U > 0$ ) имеет вид:

$$I = I_0 (\exp[U/\beta kT] - 1), \quad (6.11)$$

где  $\beta$  – коэффициент идеальности барьера Шоттки. Из сравнения (6.11) и (6.8) получаем формулу связи для прямых смещений ( $U > 0$ ) коэффициента

идеальности барьера Шоттки с коэффициентами трансмиссии электрона через нанослой:

$$\ln (T_{sm}/T_{ms}) = (1/\beta - 1) U/kT. \quad (6.12)$$

Из формулы (6.12) следуют частные случаи:  $T_{sm}/T_{ms} < 1$ , когда  $\beta > 1$  и, наоборот:  $T_{sm}/T_{ms} > 1$ , когда  $\beta < 1$ . Как правило, в эксперименте  $\beta > 1$ . Это означает, что трансмиссия электрона из наноскопического слоя на границе контакта в сторону полупроводника выше, чем в сторону металла:  $T_{ms} > T_{sm}$ . Исходя из наноскопической модели строения диодного контакта (рис. 6.6), это можно объяснить тем, что вероятность перехода электрона в сторону металла (трансмиссия  $T_{sm}$ ) меньше за счет поперечных токов утечки по ПЭС на границе халькогенированного нанослоя арсенида галлия с металлом.

Таким образом, в рамках теории активированного наноскопического комплекса процессы переноса электрона через барьер Шоттки лимитируются как высотой барьера Шоттки, так и разностью коэффициентов трансмиссии электронов через барьер. С точки зрения физической химии высота энергетического барьера определяется разностью электроотрицательностей атомов металла и полупроводника, наличием поверхностных электронных состояний и локальными центрами захвата электронов в полупроводнике. Коэффициенты трансмиссии  $T_{ms}$ ,  $T_{sm}$ , и связанный с ними по формуле (6.12) параметр идеальности  $\beta$  определяются в основном эффектами дифракции электронных волн на границах раздела промежуточного нанослоя с кристаллическими структурами металла и полупроводника. В случае идеального их соответствия коэффициенты прямой и обратной трансмиссии должны быть равны  $T_{ms}=T_{sm}$ , а коэффициент идеальности равен единице ( $\beta = 1$ ).

В качестве приложения к задачам электрохимического осаждения металлов (иридия) была исследована когерентность покрытия металлом граней монокристаллического арсенида галлия, возникающего в результате



осаждения металла из раствора электролита в длинноволновом ВЧ-поле. Когерентность сопряжения двумерных лоджий границ разделов Me–GaAs достигается в случае пассивирующего слоя халькогенидов. При этом идеальной модели сопряжения соответствует селенид галлия с образованием на переходе GaAs(GaSe) структуры 1:1, а на переходе GaSe–Ir – 3:2. Когерентность границы в данной системе — проявление эффекта когерентности процессов осаждения металла и накачки ячейки длинноволновым ВЧ-полем. Детали математического описания приведены в Приложении III.

## ГЛАВА 7

### ОСНОВЫ ИНФОРМАЦИОННЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

В заключительной главе на основании рассмотренных выше свойств систем наночастиц мы рассмотрим основы информационных моделей процессов нанотехнологий. Эти процессы, как было отмечено в главе 1, могут быть описаны с помощью особой кинематической величины – информации. Как и другая известная кинематическая величина - энтропия, информация также выходит за рамки динамики. Её смысл выходит за рамки унитарной динамической эволюции наночастиц. В отличие от энтропии, возникающей в качестве меры перехода динамического порядка в тепловой хаос при описании диссипативной эволюции, информация вводится как мера сложности и динамического порядка, и теплового хаоса. Она является универсальной величиной, измеряющей любой процесс эволюции в терминах перемещения его по координате «простое – сложное».

В главе 2 были рассмотрены топологические подходы к определению строения наноматериалов с помощью мультиструктурного графа, который объединяет два уровня связей: граф топологических  $\alpha$ -связей атомов внутри наночастицы ( $\alpha$ -граф Бейдера) и граф топологических  $\beta$ -связей между наночастицами внутри их кластеров нанофазы ( $\beta$ -граф склеек наночастиц).

Уровни  $\alpha$  и  $\beta$ -структур отвечают двум различным по механизмам химическим связям, которые называются молекулярными и супрамолекулярными, соответственно. Структурные уровни связей имеют фундаментальный характер и образуют основу для формирования в заданных внешних условиях триады структурных элементов: атом – наночастица – нанофаза (рис.3.1).

Так как топологическая мультиструктура наноматериала инвариантна относительно типа эволюции наночастиц (динамический, стохастический), то очевидно, что сложность эволюции, а следовательно её информация задается сложностью мультиграфа, объединяющего  $\alpha$ -граф Бейдера и  $\beta$ -граф склеек наночастиц. Таким образом, реальные эволюционные процессы наноматериалов имеют информацию и могут быть описаны в рамках моделей информационных процессов. Это позволяет рассматривать компьютерные нанотехнологии создания, модифицирования функциональных материалов как информационные технологии. При этом процессы самоорганизации и адаптации таких материалов следует рассматривать как интеллектуальную деятельность, в ходе которой вещество накапливает или утрачивает, передает или копирует информацию. Изучение закономерностей информационных процессов в мультиструктурных наноматериалах требует их моделирования и симуляции в компьютерных экспериментах. При этом необходимо учесть имеющиеся в настоящее время экспериментальные наблюдения физико-химических процессов самоорганизации наноструктур. Это позволит верно выбрать необходимую для компьютерного моделирования модель.

В начале нами будут проанализированы экспериментальные факты (разделы 7.1 - 7.2). Затем мы рассмотрим модели клеточных автоматов (подробнее смотрите в Приложении IV), которые целесообразно использовать для имитации эволюции систем наночастиц (раздел 7.3). В заключение главы рассмотрены две модели физико-химического описания эволюции наноматериалов, соответствующие предельным случаям эволюции. В разделе 7.4 описывается эволюция  $\beta$ -графа склеек наночастиц

при фиксированности  $\alpha$ -графов Бейдера внутри наночастиц, В разделе 7.5 мы исследуем модель эволюционных перестроек  $\alpha$ -графов внутренних структур наночастиц при заданных внешних условиях, которые фиксируются указанием конкретной структуры  $\beta$  –связей в кластере наночастиц.

### 7.1. Нанотехнологические процессы самоорганизации материалов.

Термин «нанотехнология» впервые использован экспериментатором – инженером-технологом Танигучи на конференции Японского общества точного машиностроения в 1974 г. Особенность нанотехнологии заключается в том, что рассматриваемые процессы и совершаемые действия происходят в нанометровом диапазоне пространственных размеров. "Сырьем" являются отдельные атомы, молекулы, молекулярные системы, а не привычные в традиционной технологии микронные или макроскопические объемы материала, содержащие, по крайней мере, миллиарды атомов и молекул. В отличие от традиционной технологии для нанотехнологии характерен "индивидуальный" подход, при котором внешнее управление достигает отдельных атомов и молекул, что позволяет создавать из них как "бездефектные" материалы с принципиально новыми физико-химическими и биологическими свойствами, так и новые классы устройств с характерными нанометровыми размерами.

Нанотехнологией называется междисциплинарная область науки, в которой изучаются закономерности физико-химических процессов в пространственных областях нанометровых размеров с целью управления отдельными атомами, молекулами, молекулярными системами при создании новых молекул, наноструктур, наноустройств и материалов со специальными физическими, химическими и биологическими свойствами.

Задолго до разработки нанотехнологии использовались малоразмерные объекты: микроорганизмы, тонкие составляющие горных пород, аэрозоли, катализаторы, сажа, цеолиты, кластеры, гетероструктуры и тонкие плёнки

ультрадисперсные порошки. Однако, основная специфика нанотехнологий – управляемая извне с макроскопического уровня самосборка наносистем – это новое в науке и технике.

Так, например, химической самосборкой наноструктурных материалов, наноуглеродных трубок, цеолитов, называют процесс образования крупных молекулярных или кристаллических структур с заданной и воспроизводимой формой из большого числа атомов или молекул. Обычно химическая самосборка таких наноструктур происходит вследствие специфического взаимодействия атомов или молекул между собой на поверхности темплата (матрицы) или даже без её участия.

В настоящее время склонность некоторых материалов к образованию наноструктур «самосборкой» является одним из главных направлений исследований. Их цель — изучение механизмов управления самосборкой для того, чтобы получать из атомов на поверхности материалов более сложные структуры. Например, электрические цепи.

Развитие методов самосборки может рассматриваться как прототип бионаправленного синтеза. Он значительно расширяет ассортимент методов построения наноструктур. При создании сложных материалов электрических устройств до сих пор за основу берётся возможность литографического воспроизведения спроектированных наноструктур. Однако, для связывания, сборки и объединения макромолекул или нанообъектов разработаны новые методы, основанные на взаимодействиях, которые значительно сложнее и по отдельности слабее химических связей. К таким взаимодействиям относятся стерические, электростатические, гидрофобные, а также водородные связи. Эти связи мы описали и классифицировали как адгезионные связи. Для стабилизации сложных наноструктур во многих случаях требуются многократные  $\beta$ -связи адгезии между мультчастицами, которые являются основой кодировки информации внутри наноструктур.

В настоящее время можно выделить следующие основные проблемы в теории самоорганизации наноматериалов:

1. Формулировка фундаментальных принципов самосборки наноконструкций.
2. Создание компьютерных алгоритмов самосборки.
3. Разработка вычислительных алгоритмов для качественного анализа моделей самосборки.
4. Моделирование явлений пространственно-временной самоорганизации при создании наноматериалов.

При этом самоорганизацию наноматериалов можно рассматривать в трёх информационных аспектах:

- 1) самоорганизация наноматериалов— вычислительный процесс в рамках информационных моделей (например, модели клеточных автоматов);
- 2) самоорганизация порождает наноматериалы, которые способны перерабатывать и хранить информацию;
- 3) информация – мера процессов самоорганизации наноматериалов.

## 7.2. Примеры самоорганизующихся наносистем

Следует выделять такие понятия как самоорганизацию нанообъектов, самоорганизацию с возникновением нанообъектов и самоорганизацию на нанообъектах.

В качестве примера нетривиального динамического поведения открытых неидеальных систем дают модельные реакции гетерогенного катализа на определенных гранях монокристаллов благородных металлов (Pt(111), Pt(100), Pt(110), Pt(210), Pd(111), Pd(110)) при низких парциальных давлениях в газовой фазе. Это реакции окисления монооксида углерода (CO) кислородом (O<sub>2</sub>), а также редукция монооксида азота (NO) водородом (H<sub>2</sub>), аммиаком (NH<sub>3</sub>) и монооксидом углерода. Исследования, выполненные в последние годы, открыли восхитительную нано- и мезодинамику этих систем. Обнаружены фазовые переходы типа порядок-беспорядок, сопровождающиеся образованием сверхструктур в монослое адсорбата,

фазовые переходы типа расслоения на фазы, спонтанная и индуцированная адсорбацией реконструкция поверхности граней монокристаллов, коррозия катализатора. Процессы пространственно-временной самоорганизации, протекающие в нанометровой шкале размеров, тесно связаны с аналогичными явлениями, наблюдающимися с помощью эмиссионной фотоэлектронной микроскопии в микрометровом диапазоне. К таким явлениям относятся микрометровые спиральные, стоячие и триггерные волны, двойная метастабильность, химическая турбулентность.

Результаты экспериментального исследования пространственно-временной самоорганизации в реакции окисления монооксида углерода на грани монокристалла Pt(210) методом эмиссионной фотоэлектронной микроскопии показывают пространственное распределение адсорбированных молекул CO (светлые области) и атомов кислорода (темные области) на поверхности катализатора для различных значений парциальных давлений CO и кислорода в газовой фазе при постоянной температуре поверхности. Отчетливо видны спиральные волны и автоволны фазового перехода типа расслоения на фазы, явления двойной метастабильности.

Другим примером является получение квантовых точек самосборкой атомов германиевой пирамиды. Как только на кристаллической поверхности кремния осаждается достаточное количество атомов германия, они начинают взаимодействовать друг с другом, в результате чего спонтанно формируются структуры типа пирамиды. Пирамида из атомов германия длиной 10 нм и высотой 1,5 нм образуется самопроизвольно за несколько секунд в результате процесса «самосборки».

В лабораторных условиях уже получены наноразмерные полимеры (в виде округлённых брусков, конусов, «грибов» и пластин). Путём самосборки они могут образовывать трубчатые, сферические, слоистые и ламеллярные структуры. Одним из примеров является надмолекулярная супраструктура, образованная упорядоченной самосборкой триблок-сополимеров. Полярные жидкокристаллические части молекул самоорганизуются в упорядоченную

решётку, а их объёмные части из ароматических углеводородов образуют аморфную «шляпку». Затем, такие грибообразные наноразмерные частицы объединяются самопроизвольно в полярную двухслойную систему, верхняя поверхность которой (шляпки частиц) являются гидрофобной, а нижняя поверхность (ножки частиц)— гидрофильной.

В методе литографически-индуцированной самосборки наноструктур маска используется для запуска и регулирования процесса самосборки периодической надмолекулярной матрицы столбиков, формирующихся из полимерного расплава, который первоначально образует тонкий плоский слой на подложке. Маска располагается над слоем полимера с небольшим зазором, а столбики полимера в процессе роста поднимаются в зазор, преодолевая действие сил тяжести и поверхностного натяжения. Границы области роста точно соответствуют контуру рельефа поверхности маски. Физический принцип действия метода до сих пор не выяснен, но он принципиально отличается от процессов самосборки путём разделения фаз или химической модификации поверхности. Предполагается, что процесс ЛИС вызывается электрическими силами и электрогидродинамической неустойчивостью.

Выращивание на поверхности одного металла пленки другого металла представляет собой новое направление развития наноструктур мезуровня.

В случае выращивания пленки серебра на платине можно наблюдать острова фрактальной и дендритной структур, острова в виде трехлучевой звезды фирмы "Мерседес" и другие явления пространственно-временной самоорганизации, сопровождающие неравномерный трехмерный рост тонкой пленки металла. В случае роста пленки кобальта на однородной грани (001) монокристалла рения образуются поверхностные сплавы с различной стехиометрией и соответственно пространственной структурой:  $\text{CoRe}$ ,  $\text{Co}_2\text{Re}$ ,  $\text{Co}_3\text{Re}$  и нетривиальной поверхностной структурой. На иллюстрациях видно, что крупные круги (атомы рения) окружены различным числом маленьких кругов (атомы кобальта). Эти сплавы имеют интересные магнитные свойства.

Эксперимент по выращивание плёнки платины на поверхности платины, выполненный с помощью сканирующего туннельного микроскопа с гомосистемой Pt/Pt(111), показывает, что адсорбированные атомы платины мигрируют по поверхности грани (111) монокристалла платины, не подчиняясь закону Фика. Они образуют острова нового слоя с различной пространственной структурой в зависимости от значений температуры поверхности и скорости подачи атомов. Это могут быть рыхлые острова фрактальной структуры с фрактальной размерностью 1.78, либо компактные острова с платоновыми формами в виде правильных треугольников и шестиугольников, причем одинаково ориентированных относительно кристаллографических осей. Так, при температуре 400К вершины треугольников смотрят "вниз". При температуре 455К растущие острова принимают форму правильных шестиугольников. При более высокой температуре снова образуется правильная треугольная форма островов, но на этот раз их вершины смотрят "вверх". Форма и ориентация треугольных островов являются устойчивыми. Дальнейшая подача атомов приводит к режиму трехмерного роста, в результате которого растущий слой всегда не однороден и имеет пирамидальную трехмерную структуру.

### 7.3. Модель клеточных автоматов для описания явления самоорганизации наносистем

Как мы уже неоднократно подчеркивали мультичастица представляет собой «клетку» мезоскопического уровня строения вещества. Её каркас – квазиэлектронная лоджия составных бозонов пар электронов, а начинка – подсистема неоднородного электронного ферми-газа и ядерная подсистема, запертых в электронной лоджии. Конфайнмент химических частиц внутри электронных лоджий порождает мультичастицу как целое. Эволюция систем перекрывающихся в пространстве мультичастиц на примере наноструктур похожа на эволюцию автоматического устройства с клеточной структурой.



Идея автомата с клеточной структурой почти также стара, как и идея электронно-вычислительной машины. Идея клеточных автоматов была сформулирована независимо Дж. фон Нейманом и К. Цусе в конце 40-х годов. Оба рассматривали их как универсальную вычислительную среду для построения алгоритмов, эквивалентную по своим выразительным способностям машине Тьюринга. Эта идея породила волну многочисленных теоретических и прикладных исследований. Прежде всего, это касается работ по созданию формальных моделей и алгоритмов на основе локальных взаимодействий, клеточных процессоров и нейрокомпьютеров.

Но первые исследования были проведены в начале 50-х годов Дж. фон Нейманом (следует учесть важный вклад в эти разработки С. Улама). Первоначально цель фон Неймана состояла в создании простой системы, способной воспроизводить саму себя подобно живому организму. Наиболее известный клеточный автомат— игра «Жизнь», придуманная в 1970 г. Дж. Конвеем, также имеет биологический аспект: клетки рождаются, живут и умирают в зависимости от локальной плотности популяции.

Возможно, наиболее интригующим является тот факт, что клеточный автомат может рассматриваться как «числовая вселенная», которая сама по себе достойна исследования, даже если отвлечься от её полезности как модели реального мира. Современный интерес к клеточным автоматам усиливается перспективами обработки информации на молекулярном уровне.

Клеточными автоматами называют сети из элементов, меняющих свое состояние в дискретные моменты времени по определенному закону, в зависимости от того, каким было состояние самого элемента и его ближайших соседей по сети в предыдущий дискретный момент времени.

Для характеристики клеточного автомата полезно выделить четыре его аспекта.

Во-первых, расположение клеток образует некоторую геометрическую фигуру в одномерной, двумерной или трёхмерной решётке элементов. Иногда используется двумерная шестиугольная схема, но в большинстве

других случаев выбирается прямоугольная решётка, состоящая из квадратов. Легко можно построить трёхмерную или даже с большим числом измерений схему (соединив клетки синапсами).

Во-вторых, при заданной схеме необходимо определить ту окрестность, которую данная клетка изучает при вычислении своего следующего состояния. В случае двумерных прямоугольных схем особое внимание уделяется окрестностям двух видов. Окрестность фон Неймана—четыре ближайших соседа каждой клетки: на севере, на юге, на востоке и на западе. Окрестность Мура—окрестность фон Неймана и четыре клетки, прилегающие к исходной по диагонали. В некоторых случаях считают, что центральная клетка также входит в свою окрестность.

В-третьих, необходимо учитывать число состояний, которое может принимать клетка. Это может быть всего два значения, но может быть гораздо больше. При изучении физических процессов часто ограничиваются двумя состояниями.

В-четвёртых, первоисточник изменений в мире клеточных автоматов—это огромное число возможных правил для определения будущего состояния клетки исходя из конфигурации соседей на данный момент. Если  $k$ — число состояний, которые может принимать каждая клетка, а  $n$ — число клеток, входящих в окрестность, то существует  $k^{k^n}$  возможных правил. Однако лишь малая часть их когда-либо изучалась.

Примерами правил могут служить: счётные (суммирующие) правила, которые подразделяются на правила чёт-нечёт и правила голосования, вероятностные и многие другие. Чтобы обобщить все правила перехода Вольфрам подразделил их на четыре класса.

Класс 1 состоит из тех правил, при которых эволюция приводит к устойчивому и однородному состоянию. Например, все клетки принимают значения либо 1, либо 0. Автоматы класса 1 аналогичны непрерывной системе с простейшим аттрактором—предельной точкой, которая неизменно

приводит систему к одному и тому же заключительному состоянию. После конечного количества смены поколений исходная конфигурация-образ вырождается в единое однородное состояние по всему пространству.

Класс 2 приводит к простым структурам, которые устойчивы или периодичны. Эволюция автомата из класса 2 более похожа на эволюцию системы с предельным циклом, которая представляет собой последовательность бесконечно повторяющихся конфигураций. Из исходной конфигурации возникают постоянные или периодические подобразы.

Правила класса 3 создают хаотические во времени структуры. Автоматы из этого класса можно сопоставить со странными аттракторами. В системе, управляемой странным аттрактором, эволюция стремится к некоторому подмножеству всех возможных конфигураций, и это подмножество может иметь крайне сложную структуру. Когда это множество представляется как массив точек в пространстве, то структура во многих случаях является фрактальной, геометрической фигурой с дробным числом измерений.

В классе 4 собрано несколько правил перехода, которые порождают структуры существенной пространственной и временной сложности. Из исходной конфигурации-образа возникают сложные локальные подобразы, среди которых встречаются долгоживущие. Правила класса 4 являются самыми сложными и для предсказания будущего состояния автомата не может быть более эффективной процедуры, чем разрешить автомату самому вычислить это состояние. Автоматы этого класса можно квалифицировать как универсальные вычислительные машины.

Клеточные автоматы, которые способны служить универсальными вычислителями, могут имитировать поведение любой возможной вычислительной машины, а поскольку физический процесс можно представить как вычислительный процесс, они могут имитировать действия любой физической системы, в том числе самоорганизующейся.

Ниже мы рассмотрим два предельных случая использования моделей клеточных автоматов для описания эволюции наносистем мультичастиц.

#### 7.4. Информационные процессы эволюции кластеров наноматериалов.

В главе 3 были введены функциональные процессы самоорганизации систем наночастиц за счет изменения числа склеек  $b$  – ребер  $\beta$ -графа склеек наночастиц внутри образованного ими кластера нанофазы. Если в эволюционном процессе неизменными остаются внутренние  $\alpha$ -графы атомных связей Бейдера у каждой наночастицы, то эволюция сводится к изменению числа склеек  $b$  между наночастицами заданного кластера в нанофазе материала.

Рассмотрим вопрос о содержании и форме информационного закона, управляющего информационными процессами эволюции кластеров нанофаз. Рост числа склеек  $b$  понижает энергию когезии кластера нанофазы, поэтому известный вариационный принцип минимума энергии будет способствовать увеличению изотопического спина  $b \rightarrow b_{\max}$ . Максимальное число склеек  $b_{\max}$  определяется числом нуклеарности кластера наночастиц  $m$  и его геометрией  $g_m$ . Геометрия зависит от формы и размера химических наночастиц в составе кластера, а также от доступной кластеру пространственной полости внутри нанофазы термостатической системы. Таким образом, для кластера с нуклеарностью  $m$  допускаются сдвиги изотопического числа лишь в ограниченной области переменной  $b$ :

$$b_{\min} \leq b \leq b_{\max}; b_{\min} = m-1; b_{\max} = b_{\max}(m, g_m) \leq m(m-1)/2; \quad (7.1)$$

при наличии в эволюции физико-химической тенденции к росту адгезии за счет роста числа электронных склеек между наночастицами в кластере:

$$b \rightarrow b_{\max}(m, g_m). \quad (7.2)$$

В силу (7.2) изменение информации кластера наночастиц в ходе квантово-статистического процесса эволюции подчиняется закону:

$$I_{mb} \rightarrow I(b_{\max}(m, g_m)) = \text{Log}_2 \{ [m(m-1)/2]! \} - \text{Log}_2 \{ [m(m-1)/2 - b_{\max}(m, g_m)]! \} - \text{Log}_2 \{ b_{\max}(m, g_m)! \}. \quad (7.3)$$

Полученный нами информационный закон (7.3) эволюции кластеров нельзя описать формулой минимальности или максимальности информации в конечном изотопическом состоянии кластера наночастиц. Итоговое состояние «изотопа» кластера наночастиц соответствует принципу минимальности энергии кластера химических наночастиц, конечно, при соблюдении условий кинематических связей, которые накладываются извне термостатическим процессом. Согласно формуле (7.2) процесс эволюции кластеров наночастиц размножает информационные внутренние электронные степени свободы  $b$  при постоянстве внешних энтропийных -  $m$ .

График информации кластера наночастиц представлен на рис. 7.1.

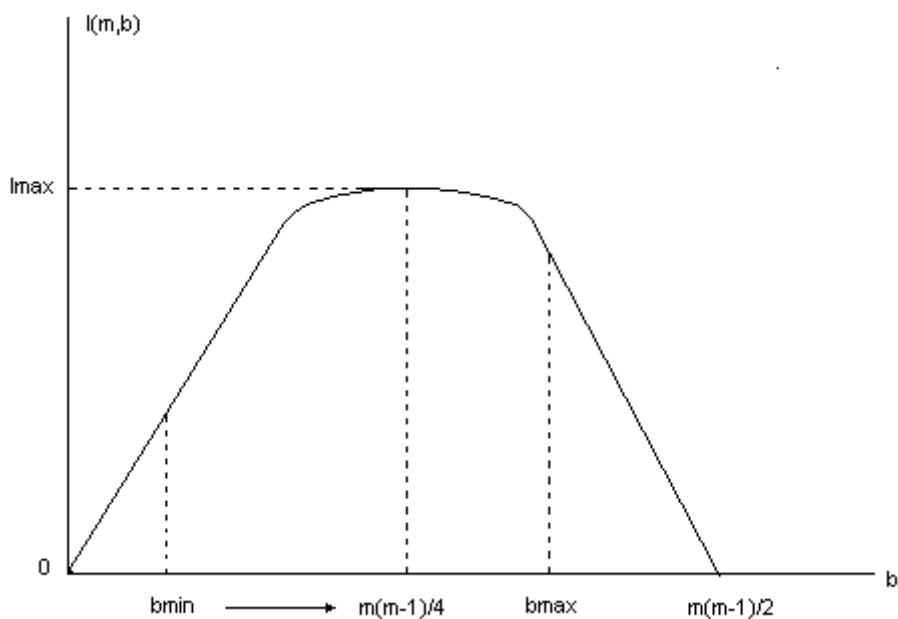


Рис. 7.1. Зависимость информации кластера наночастиц  
от их числа  $m$  и числа  $b$   $\beta$ -склеек между ними в кластере

Условие (7.2) можно переформулировать как условие «мини-макса» для информации в зависимости от размещения максимально возможного изотопического числа  $b_{\max}(m, g_m)$  по отношению к абсолютному максимуму информации кластера. Максимум приходится на середину интервала чисел склейки  $b$   $[0, m(m-1)/2]$ . Поэтому, имеется только два случая:

$$I_{mb} \rightarrow I_{\max}(b_{\max}(m, g_m) ; b_{\max}(m, g_m) \leq m(m-1)/4 ; \quad (7.4)$$

$$I_{mb} \rightarrow I_{\min}(b_{\max}(m, g_m) ; b_{\max}(m, g_m) > m(m-1)/4 . \quad (7.5)$$

Для случая процесса (7.4), как видно из Рис. 7.1, информационно-энергетический закон ведёт квантово-статистический процесс необратимо в сторону увеличения информации до максимально возможного значения  $I_{\max}$ . Для случая процесса (7.5), наоборот, процесс идёт необратимо в сторону уменьшения информации до минимально возможного значения  $I_{\min}$ . В обоих случаях формула (7.2) даёт “мини-максное” значение запаса информации в кластере наночастиц.

Из вышеизложенного видно, что природные процессы, управляемые в термостатистических макросистемах компромиссом принципов квантовой механики с принципами статистической термодинамики, на уровне кластеров наночастиц управляются принципом «мини-макса» информации эволюции. Поэтому процессы кластерной самоорганизации термостатистических систем могут идти в различных режимах по такому параметру как информация.

Регулирование информационного режима процессов самоорганизации кластеров в термостатистических макросистемах химических наночастиц с целью повышения, понижения или стабильности информационной ёмкости нанокластеров представляют несомненный интерес для информационных технологий и современных биотехнологий. Возможность целенаправленного

регулирования процессов самоорганизации кластеров в термостатистических системах химических частиц лежит в основе современной нанотехнологии.

Существенно то, что подбором интенсивных параметров термостата (температура, давление, химический потенциал, напряжённости различных внешних силовых полей), состава элементарных частиц ядер и электронов можно точно подобрать и создать режим термостатистического процесса нанокластерной самоорганизации, при котором информационная ёмкость всей системы будет выходить на максимум и поддерживаться устойчивой. По-видимому, этот режим реализуется в биологических системах на стадиях их роста и зрелости. Естественный процесс потери информации реализуется на стадиях старения биологических организмов.

#### 7.5. Информационные процессы эволюции наночастиц.

Рассмотрим теперь другой класс физико-химических информационных моделей, описывающих процессы эволюции  $\alpha$ -графов внутренних структур наночастиц. Наиболее простой является модель в которой фиксируется  $\beta$ -граф склеек наночастиц внутри образованного ими кластера нанофазы. В этом случае можно изучать эволюционные перестройки  $\alpha$ -графов внутренних структур наночастиц при заданных внешних условиях, которые фиксируются указанием конкретной структуры  $\beta$ -связей в кластере. Перестройки  $\alpha$ -графов для каждой наночастицы, входящей в состав данного кластера идут за счет диссипативных процессов обмена энергией между соседними наночастицами через электронные «мостики» их взаимопересечений -  $\beta$ -связей.

Особенностью сложных систем является сложность их поведения в результате отклика на внешние воздействия электрических, электромагнитных полей и управляемого извне инструментария точечного действия. В математической формулировке причины сложного поведения химических частиц могут быть разделены на три группы:

1. В ходе эволюционного отклика сложной наночастицы происходит смена её топологического  $\alpha$ -графа Бейдера. При этом скачком меняется и информация мультиструктуры в целом.

2. Фиксированная наноструктура  $\beta$ -склейки наночастиц в кластере осуществляет передачу энергии между наночастицами встречными потоками диссипирующей энергии. В результате открытого обмена энергией возникает нелинейная эволюция с многочисленными бифуркациями эволюционного движения  $\alpha$ -графов.

В информационных сетях  $\beta$ -склеек наночастиц возможны эффекты памяти эволюционного движения  $\alpha$ -графов – как устойчивых мод эволюции. Сетевые образы памяти позволяют прошедшим этапам эволюции управлять их будущим как в моделях клеточных автоматов нейροкомпьютера.

Каждая наночастица, характеризуется набором её  $\alpha$ -графов. Например, для наночастиц углерода, рассмотренных в главе 6, в порядке устойчивости их три: наноалмаз, нанографит, нанокарбин. Эти три «состояния»  $\alpha$ -графа можно обозначить различными цветами наночастицы. Мы обозначили их в том же порядке «зелёным», «синим» и «красным» цветом наночастицы углерода на дисплее. В модульном блоке “NANOLIFE” для наноструктур были поставлены компьютерные эксперименты по изучению развития во времени процессов эволюции  $\alpha$ -графов наночастиц. Для примера начальное состояние эволюции задано в окне виртуальной лаборатории NanoLife, как показано на рис.7.2

### Главное окно программы NanoLife



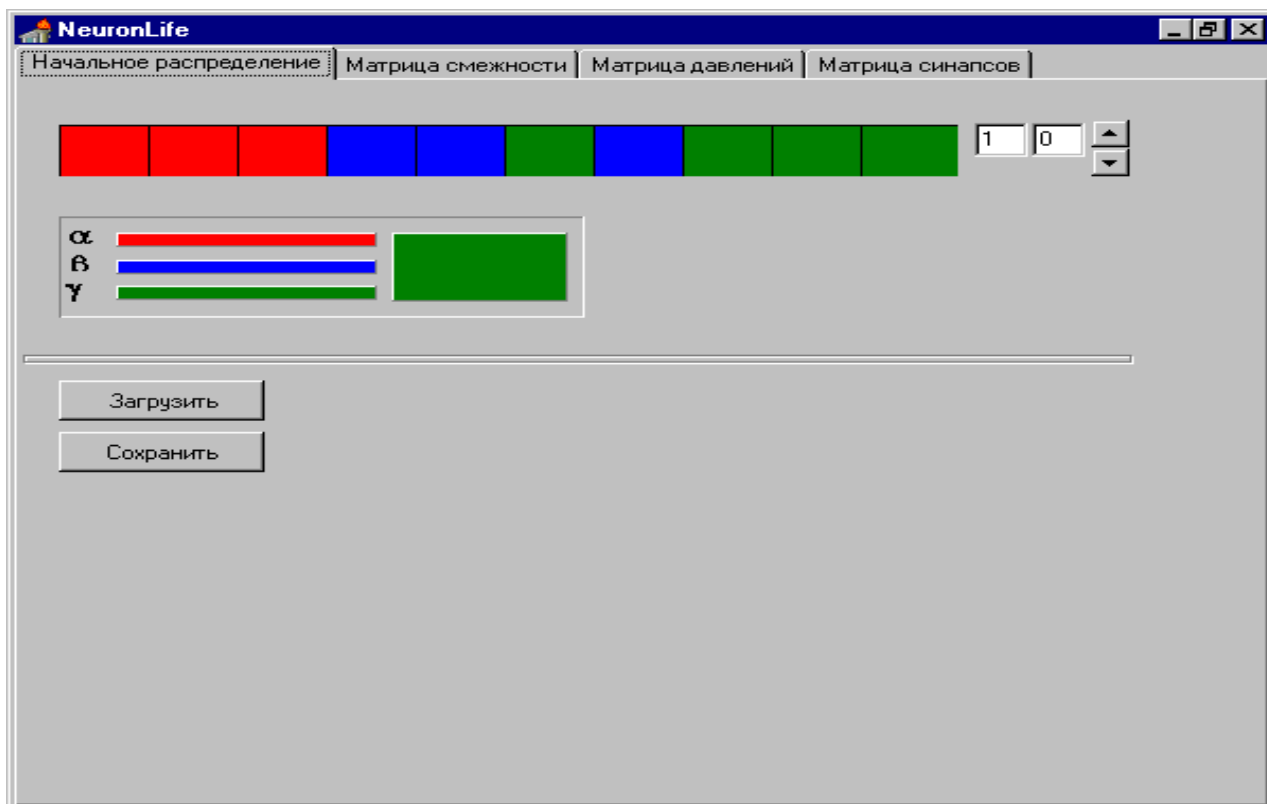


Рис.7.2 Главное окно интерфейса модуля NanoLife

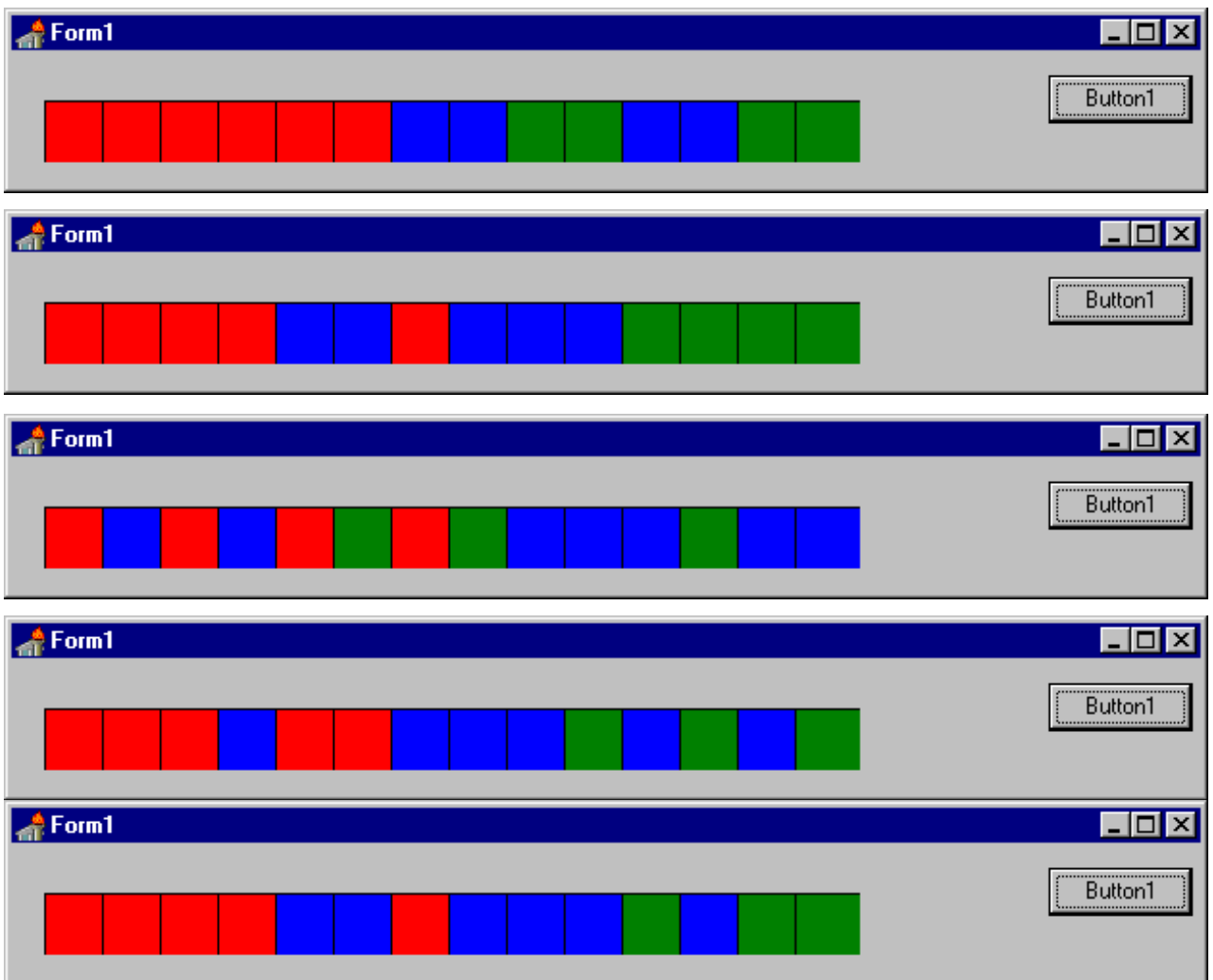
Видно, что в начальный момент времени первые три наночастицы углерода находятся каждая в «красном» состоянии  $\alpha$ -графа, наночастицы с номерами 4, 5, 7 заданы в «синем» состоянии, а наночастицы с номерами 6, 8-10 заданы в «зелёном» состоянии  $\alpha$ -графа, соответственно. Дальнейшее пошаговое прохождение эволюции цветов (состояний  $\alpha$ -графа) происходит в зависимости от физико-химических параметров наносистемы.

К параметрам эволюции состояний  $\alpha$ -графов наночастиц относятся три типа переменных, обозначенных на панели Главного окна программного модуля NANOLIFE (Рис.7.2. ). Это «матрица смежности», задающая граф  $\beta$ -склеек наночастиц. Далее «матрица давлений», задающая энергетические барьеры для смены «цвета» топологического  $\alpha$ -графа Бейдера. наночастицы. «Матрица синапсов», задающая уровень и знак потока диссипации энергии между любой парой наночастиц через  $\beta$ -склеюку в зависимости от «цветов» их топологического  $\alpha$ -графа Бейдера.

Выполнение виртуального эксперимента проводится в определенной строгой последовательности операций. На первом этапе задается число  $m$

нуклеарности кластера наночастиц. Затем задается число склеек  $b$  в  $\beta$  - графе кластера. После этого задается сам  $\beta$  граф кластера путем выбора матрицы смежности  $\beta$  - графа. В этой квадратной матрице порядка  $m$  на каждом пересечении  $i$ -строки и  $j$ -столбца указывается наличие (белый цвет) или отсутствие (черный цвет)  $\beta$ -склейки с номерами  $i$  и  $j$ , соответственно. Далее задаются матрицы синапсов и давлений в соответствии с их физическим смыслом, указанным выше. После этого задается начальное распределение состояний  $\alpha$ -графов и компьютер начинает пошаговую эволюцию кластера.

Ниже дана иллюстрация эволюции кластера 14 наночастиц углерода. В последующие моменты времени эволюции наносистемы картины распределения состояний  $\alpha$ -графов показаны пошагово на Рис. 7.3.



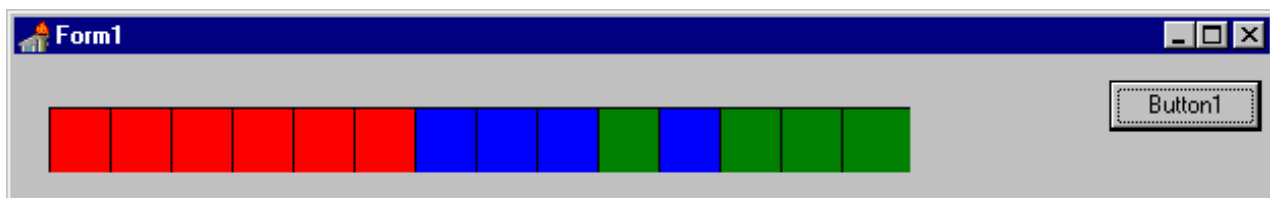


Рис. 7.3. Эволюции картины распределения состояний  $\alpha$ -графов кластера из 14 наночастиц углерода

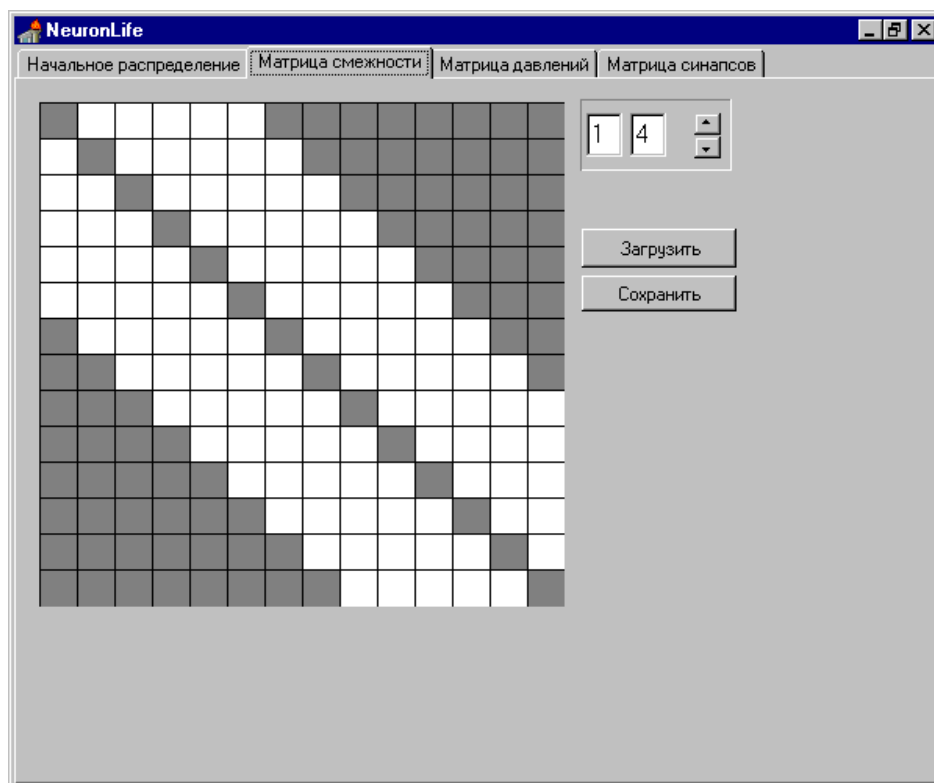


Рис. 7.4. Матрица смежности  $\beta$  - графа склейки 14 наночастиц

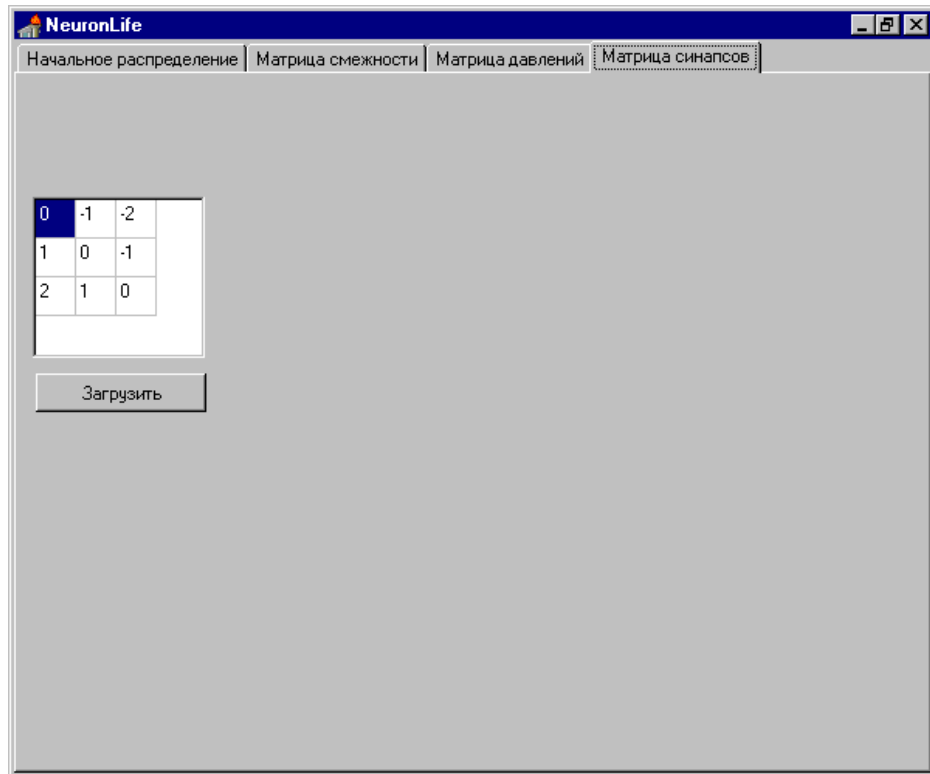


Рис. 7.5. Матрица синапсов  $\beta$  - графа склейки 14 наночастиц

Выше на рис. 7.4 и 7.5 приведены установки для конкретного эксперимента с 14-наночастичным кластером, имеющим  $\beta$  - связи аналогичные топологии связей, что имеются у клеток двумерной шахматной доски 14x14.

Из рис.7.3 видно, что эволюция первоначального распределения состояний  $\alpha$ -графов («цветности») наночастиц кластера на протяжении семи тактовых шагов оказывается очень сложной. В общем случае эволюции наносистема осуществляет сложный процесс “интеллектуальных” операций изменения своего внутреннего информационного состояния.

На основании виртуальных экспериментов с различными моделями эволюции топологических  $\alpha$ -графов внутренней структуры наночастиц в кластерах, отличающихся параметрами нуклеарности  $2 < m < 25$ , числом  $\beta$  – склеек, видом их матриц смежности, матриц давлений, матриц синапсов, нами были установлены следующие информационные свойства эволюции.

В малых кластерах наночастиц возможны все известные типы эволюции нелинейных информационных сетей:

1. переход к режиму устойчивого аттрактора;
2. переход к би-стабильному режиму (колебания между двумя конфигурациями)
3. переход в автоволновой режим (циклические во времени изменения конфигурации)
4. переход в хаотический режим

Таким образом, исследование методом компьютерного эксперимента уже простейшей модели стохастической эволюции малых по нуклеарности кластеров наночастиц с тремя состояниями  $\alpha$  –графа внутренней структуры показал наличие информационного процесса, сложность которого имеет сходство с информационными процессами в нейрокомпьютерах. Поэтому закономерности этой эволюции требуют для своего анализа привлечения более мощной и более адекватной вычислительной техники.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В течение последнего двадцатилетия интеграция точных наук дала на одном из магистральных направлений развития современного естествознания комплекс быстро прогрессирующих нанотехнологий. Одной из актуальных проблем физики и химии является достижение существенного прогресса на пути создания нанотехнологических процессов модифицирования вещества.

Пособие дает введение в одну из главных и актуальных проблем развития фундаментальных основ инженерных нанонаук и нанотехнологий – создание принципиально новой основы для разработки наноустройств следующего поколения. Решения этой проблемы заключаются в поиске законов, механизмов и закономерностей сверхбыстрых квантовых процессов обмена энергией, энтропией и информацией в открытых наноструктурах.

В рамках квантово-полевой теории конденсированных состояний для точного описания сверхбыстрого прерывистого коллективного движения открытых наносистем необходимо учесть существование в «холодной» ядерно-электронной плазме вещества коротко-живущих составных квантово-полевых частиц – мультитабильных нанотрансформеров (МНТ). Особым свойством МНТ является дискретно различимая изменчивость их формы движения в результате актов дискретного обмена энергией, энтропией и информацией с физическими полями плазмы (звуковыми, световыми и др.) вещества. Поэтому кинетика квантово-полевых процессов в наносистеме имеет сложный дискретно-алгоритмический характер, распадаясь на цепочку дискретных актов сверхбыстрых энергетических эмиссий, диссипаций, реакций МНТ и обычных элементарных химических реакций атомов. Акты эволюции системы МНТ дополняют дискретность квантовой кинетики химических реакций разрывов и образований химических связей атомов в наноструктурированном веществе, определяя его необычные по сравнению с кристаллом или молекулой мульти-кинетические свойства.

Следует отметить сложность решения общей фундаментальной задачи создания принципиально новых нанотехнологий как в области современного эксперимента, так и в теории.

Во-первых, спектр сверхскоростных МНТ «пульсаций» прерывистого движения наноструктур (0.001-10 фс) лежит вне пределов измерительных возможностей всех современных сканирующих микроскопов, временная разрешающая способность которых не может превышать периодов колебания атомов измеряющего устройства (10 - 1000 фс). Этот спектр лежит вне пределов временного разрешения фемто-секундной лазерной спектроскопии. Поэтому инструментальная измерительная база нанотехнологий пока не дотягивает до надёжной регистрации дискретных актов движения МТ в наносистемах материалов и, тем более, до алгоритмического управления этими сверхбыстрыми процессами в наносистемах.

Во-вторых, все известные методы компьютерного моделирования, описывающие непрерывную эволюцию квантовомеханических систем, такие как методы квантовой химии, молекулярной динамики и т.п. в принципе не могут быть использованы при решении задачи описания дискретно-алгоритмической эволюции МНТ наночастиц. Они «не видят» дискретные особенности этой задачи, сводя дискретную плазменно-полевою динамику МНТ в наносистемах к непрерывной квантовой механике молекул или микрокристаллов того же атомного состава. В результате атомный состав молекулы или микрокристалла и МНТ наночастицы материала один и тот же, а строение, характер эволюции, физико-химические и информационные свойства разные. Они такие же разные, как свойства ДНК внутри живого наноструктурированного организма и свойства молекулы того же атомного состава в колбе биохимика или в камере рентгеноскопии кристаллографа.

С точки зрения научной парадигмы конца прошлого века пока всё, что в настоящее время получено в нанотехнологиях, это плановые этапные достижения. Они являются прямым продолжением успехов физики и химии 70-х – 80-х годов в катализе, в создании сверх-дисперсных и порошковых материалов и т.п. При этом вектор развития нанотехнологий первого поколения был задан просто – нано-минитюризации исследуемых объектов (молекулы – "укрупняем", зёрна – "измельчаем", нанопорошки - "применяем" и т.д.). Это всё достигалось в результате доработок известного с прошлого века зондового и лазерно-спектроскопического инструментария, а также ростом компьютерных мощностей при использовании вычислительных программ стандартных методов квантовой теории молекул и твёрдых тел.

В последние два-три года в ведущих научно-исследовательских центрах США, Японии, Кореи, Франции, Германии, Англии, наконец, пройден рубеж «освоения» технологий минитюаризации – этой начальной нанотехнологической проблемы. Достигнут известный технический предел совершенствования известных механизмов работы электромеханического, электрохимического и лазерно-спектроскопического оборудования,

предназначенного для проведения прецизионных измерений и монтажных работ путём манипулирования с отдельными атомами и молекулами. Производство такого оборудования поставлено на поток. Сейчас почти в каждой нанолaborатории США, Японии, Кореи, стран ЕС, Китая, Австралии внедрены в научно-исследования различные нанофабы, которые позволяют провести в реальном режиме времени *in situ* контролируемое манипулирование с отдельными молекулами и атомами, закреплёнными на подложках. С использованием суперкомпьютеров уже выполнены квантово-химические расчёты «из первых принципов» устойчивых форм наночастиц углерода, его изоэлектронных аналогов – соединений бора с азотом и других наноразмерных химических соединений. Можно сделать вывод: за рубежом успешно заканчивается 30-летнее развитие нанотехнологий «первого поколения». При этом ими были на 100 % использованы экспериментальные и теоретические ресурсы подходов и методов исследования, развитые в механике и физике твёрдого тела, микроэлектронике, катализе, квантовой химии, и в других ведущих научных направлениях, определивших в целом технологический прогресс в конце прошлого века.

Теперь следует ожидать выхода ведущих лабораторий мира на задачи следующего уровня сложности, такие как управляемая *in situ* сборка функциональных наносистем и контроль их самоорганизованного функционирования в среде в реальном режиме времени.

На этом новом этапе развития нанотехнологий второго поколения должны, наконец, востребоваться специфические механизмы и закономерности, собственно, наноуровня вещества. Их невозможно будет уже свести к сумме классических и квантовых законов по типу «два в одном», как это было на предыдущем начальном этапе, в ходе приближения к наноструктурному уровню инструментарием «сверху» от классического макромира и «снизу» от квантового микромира. В самом деле, как сказал бы сейчас Р. Фейнман, «под полом макро и микро инструментария предыдущего этапа развития нанотехнологий опять обнаруживается много места!». В этом



месте, по-видимому, обнаружатся механизмы, ведущие к реализации жизни на иной элементной базе и в других по параметрам нишам существования. Это будет началом пути к сверттехнологиям вооружений, обеспечения выживания людей в неблагоприятных, агрессивных условиях и освоения ими недоступных сред обитания Земли и других планет. Для этого в ближайшие годы придется совершить революционный шаг к нанотехнологиям второго поколения, в корне изменяющим научную парадигму предыдущего поколения, когда процессы измерения, контроля и управления надо будет передать на сам наноуровень, как это уже реализовано в живых системах.

В настоящее время в ведущих исследовательских группах мира пока нет сложившегося мнения о фундаментальности и прорывном характере предстоящего этапа развития нанонаук и технологий во втором поколении. Сильна ещё инерция точки зрения, бывшая успешной на первом этапе развития. При этом, часто, обосновывается результативность способов решения задач первого этапа тем, что наноуровень лишь пограничная область, процессы в которой можно описать эклектично – как совокупность механизмов и закономерностей микроуровня (квантовые законы атомов, молекул, комплексов и т.п.) и макроуровня (классические законы фаз, зёрен, фазовых границ, точечных и линейных дефектов и т.п.). Теперь такой подход тормозит переход к новому этапу развития нанонаук, нанотехнологий, новому поколению наноинструментов, оборудования. Идя только вширь, он снижает эффективность и результативность поиска принципов - как сделать шаг к самоорганизации контроля и управления наносистемами с самого наноуровня. В рамках господствующей упрощённой двухуровневой «макро-микро» научной парадигмы нет концептуальных резервов для описания механизмов процессов адаптации и интеллекта, наподобие наносистем в живом организме. Более того, нет, в принципе, и идей о том, как превзойти или дополнить по этим показателям органическую жизнь.

Всё это можно достигнуть, если встать на новую точку зрения, заключающуюся в нижеследующем. Закономерности случайных процессов

микромира и макромира являются лишь двумя упрощенными асимптотиками сложных алгоритмических мульти-кинетических процессов, происходящих на фундаментальном для них уровне наномира. Слитность протекания многоуровневых процессов обеспечивается существованием базовых процессов в наномире. Эта концепция, на наш взгляд, является главной для понимания важности и сложности организации «обратного» управления со стороны упрощенных и случайных объектов уровней микро- и макро-миров их собственной эволюционной доминантой – объектами наноуровня. Этот подход основан на новой научной концепции доминирования наноуровня, как фундаментального базового уровня строения и функциональных свойств любых материалов.

## ПРИЛОЖЕНИЕ I

### МЕТОД МАТРИЦ ПЛОТНОСТИ В ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ВЕЩЕСТВА

#### I.1 Математический аппарат матриц плотности

Пусть  $|\Psi\rangle$  - вектор чистого квантового состояния объекта вещества. Пусть имеется полная система ортонормированных векторов  $|\varphi_1\rangle, \dots, |\varphi_n\rangle$ , задающая конечномерное гильбертово пространство  $H_n$  состояний объекта вещества, с кардинальным числом  $n < \infty$ , которому принадлежит вектор  $|\Psi\rangle$ :

$$|\Psi\rangle \in H_n : |\Psi\rangle = \sum_p C_p |\varphi_p\rangle, \sum_p |C_p|^2 = 1. \quad (I.0)$$

Здесь коэффициенты  $C_p = |C_p| \exp(i\theta_p)$  в линейной суперпозиции (I.0) задают квантовые амплитуды чистого состояния объекта в представлении базиса. Если все  $C_p$  принимают только вещественные значения, т.е. фаза  $\theta_p = 0$ , то пространство Гильберта  $H_n$  вещественное. В общем случае оно комплексное.

Рассмотрим проектор  $P_\Psi = |\Psi\rangle\langle\Psi|$  в пространстве  $H_n$  вида

$$P_\Psi = |\Psi\rangle\langle\Psi| = \sum_{ij} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| |\Psi\rangle\langle\Psi| |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j|, \langle\varphi_i|\Psi\rangle = c_i \quad (I.1)$$

Матрица порождаемая оператором  $P_\Psi$  в системе базисных векторов  $|\varphi_k\rangle$ , имеет элементы с индексами  $mn$

$$(P_\Psi)_{mn} = \langle\varphi_m| \left( \sum_{ij} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| |\Psi\rangle\langle\Psi| |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j| \right) |\varphi_n\rangle = c_m c_n^* \quad (I.2)$$

Таким образом, матрица  $(P_\Psi)$ , соответствующая рассматриваемому чистому состоянию, выражается через коэффициенты разложения вектора  $|\Psi\rangle$  по выбранным базисным векторам. Мы пришли к матрице плотности для чистого состояния объекта, обладающей следующими свойствами:

$$1. \text{Sp } P_\Psi = \sum_n (P_\Psi)_{nn} = \sum_n \langle\varphi_n| \left( \sum_{ij} |\varphi_i\rangle\langle\varphi_i| |\Psi\rangle\langle\Psi| |\varphi_j\rangle\langle\varphi_j| \right) |\varphi_n\rangle = \sum_n |c_n|^2 = 1. \quad (I.3)$$

$$2. P_\Psi^n = P_\Psi, \quad (P_\Psi^2)_{mn} = \sum_p c_m c_p^* c_p c_n^* = c_m c_n^* = (P_\Psi)_{mn}, \quad (I.4)$$

откуда в силу рекуррентности  $P_\psi^n = P_\psi$ .

Пусть физическая величина  $A$  объекта измеряется в данной системе  $\{|\varphi_k\rangle\}$  – ортонормированных базисных векторов, которые необязательно должны быть собственными векторами оператора  $\hat{A}$ . Тогда среднее значение величины  $A$  вычисляется по формуле:

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \sum_{ij} \langle \psi | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle \langle \varphi_j | \psi \rangle = \sum_{ij} \langle \varphi_j | \psi \rangle \langle \psi | \varphi_i \rangle \langle \varphi_i | \hat{A} | \varphi_j \rangle = \\ &= \sum_j \langle \varphi_j | \psi \rangle \langle \psi | \hat{A} | \varphi_j \rangle = \sum_j \langle \varphi_j | P_\psi \hat{A} | \varphi_j \rangle = Sp \left( P_\psi \hat{A} \right) = Sp \left( \hat{A} P_\psi \right). \end{aligned} \quad (I.5)$$

Рассмотрим смешанное состояние объекта. Смешанное состояние можно определить, рассматривая систему  $N$  копий объекта, из которых  $Np_1$  находятся в состоянии  $|\psi_1\rangle$ ,  $Np_2$  в состоянии  $|\psi_2\rangle$  и т.д., причём  $\sum_k p_k = 1$ .

Но мы можем ввести также понятие смешанного состояния для одной – единственной системы. Т.е. с вероятностью  $p_1$  она находится в состоянии  $|\psi_1\rangle$ , с вероятностью  $p_2$  в состоянии  $|\psi_2\rangle$  и т.д. Причём  $\sum_k p_k = 1$ .

Каждое из чистых состояний в смеси имеет свою матрицу плотности  $P_\psi^{(k)}$ . Смешанному состоянию объекта мы сопоставим эрмитову матрицу

$$P = \sum_k p_k P_{\psi^{(k)}}, \text{ откуда } P_{lm} = \sum_k p_k c_l^k c_m^{k*}, \sum_k p_k = 1. \quad (I.6)$$

Легко проверить следующие свойства:

$$1. Sp P = 1. \quad (I.7)$$

$$2. P^2 \neq P \text{ (неидемпотентность)}. \quad (I.8)$$

$$\bar{A} = \sum_k p_k \bar{A}_{\psi^{(k)}}, \bar{A}_{\psi^{(k)}} = Sp(P_{\psi^{(k)}} \hat{A}). \quad (I.9)$$

$$\bar{A} = \sum_k p_k \sum_i \left( P_{\psi^{(k)}} \hat{A} \right)_{ii} = \sum_i \left( \sum_k p_k P_{\psi^{(k)}} \hat{A} \right)_{ii} = Sp(P \hat{A}) = Sp(\hat{A} P). \quad (I.10)$$

## I.2. Вычисление средних значений физико-химических величин

В этой главе будет рассмотрена связь физической химии с квантовой механикой вещества. Мы ставим следующий вопрос: Каким образом можно перейти от микроскопических физических величин, рассматриваемых в квантовой механике, к макроскопическим величинам физической химии – внутренней энергии  $U$ , энтропии  $S$ , свободной энергии Гиббса  $G$ ? Ответ состоит в том, что связь осуществляется через посредство средних значений.

Плазма вещества состоит из ядер и электронов. Наиболее сложным в рассмотрении является наиболее подвижная электронная часть плазмы. Она отвечает за большинство свойств вещества на микро- и макроуровнях. Поэтому ограничимся рассмотрением электронной части в адиабатическом приближении. Финитный объект как на микроуровне (в пределах атомов и молекул) так и на макроуровне можно рассматривать как систему из  $N e^-$  электронов, находящихся в электростатическом поле ядер (см. рис. I.1).



Рис. I.1. Финитный объект плазмы вещества (наночастица).

Мы можем построить волновую функцию и гамильтониан для этой плазменной системы, взаимодействующей по закону Кулона:

$$\psi = \psi(r_1, \sigma_1, \dots, r_n, \sigma_n; t) = \psi(\xi_1, \dots, \xi_n; t), \xi_i = r_i, \sigma_i \quad (I.11)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(\xi_i) + \sum_{i<j=1}^{N-1} \sum_{j=1}^N V(\xi_i, \xi_j). \quad (\text{I.12})$$

Гамильтониан для  $N$  частиц относится к операторам представимых в виде суммы одночастичных и двухчастичных операторов. Физика плазмы имеет дело только с парными взаимодействиями Кулона.

Далее по правилам квантовой механики чтобы найти, например  $\bar{E}$  нашей системы нужно вычислить функционал:  $\bar{E} = \langle \psi^N | \hat{H} | \psi^N \rangle$ .

Волновая функция макроскопического объекта зависит от порядка  $\sim 10^{25}$  переменных, а в гамильтониан входит порядка  $\sim 10^{46}$  членов. Не лучший вариант, для вычислений! Оказывается, что для вычисления физических величин многоэлектронной системы такой подробной информации обычно не требуется. Покажем это на примере вычисления средней квантово-механической энергии вещества  $\bar{E}$ , которая является внутренней энергией вещества:  $U = \bar{E}$ .

Как было показано выше в разделе (1.1), справедливо равенство  $\bar{E} = Sp\left(\rho^N \hat{H}\right)$ , где  $\rho^N$  - матрица плотности  $N$  электронной системы.

Учитывая вид гамильтониана (I.12), преобразуем  $\bar{E}$  к виду:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= Sp\left(\rho^N \hat{H}\right) = Sp\left(\rho^N \left(\sum_{i=1}^N \hat{h}(\xi_i) + \sum_{i<j=1}^{N-1} \sum_{j=1}^N V(\xi_i, \xi_j)\right)\right) = \\ &= \sum_{i=1}^N Sp\left(\rho^N \hat{h}(\xi_i)\right) + \sum_{i<j=1}^{N-1} \sum_{j=1}^N Sp\left(\rho^N V(\xi_i, \xi_j)\right). \end{aligned} \quad (\text{I.13})$$

Среднее значение наблюдаемой  $\hat{h}(\xi_i)$  в состоянии  $\rho_i^{(1)}$  подсистемы  $i$ -го электрона конечно, должно совпадать со средним значением этой величины в состоянии  $\rho^N$  всей системы.

$$Sp\left(\hat{h}(\xi_i)\rho^N\right) = Sp\left(\hat{h}(\xi_i)\rho_i^{(1)}\right), \quad (I.14)$$

где  $\rho_i^{(1)}$  - редуцированная матрица плотности первого порядка  $i$ -го электрона, получающаяся взятием следа матрицы  $\rho^N$  по степеням свободы всех остальных электронов (по сути, просто усреднение). Эта матрица описывает смешанное состояние  $i$ -го электрона внутри плазмы вещества, состоящей из  $N$  - электронов.

Аналогично имеем среднее для парного взаимодействия  $V(\xi_i, \xi_j)$  уже с использованием редуцированной матрицы плотности  $\rho_{ij}^{(2)}$  второго порядка:

$$Sp\left(V(\xi_i, \xi_j)\rho^N\right) = Sp\left(V(\xi_i, \xi_j)\rho_{ij}^{(2)}\right), \quad (I.15)$$

где  $\rho_{ij}^{(2)}$  - редуцированная матрица плотности второго порядка, получающаяся взятием следа матрицы  $\rho^N$  по степеням свободы всех остальных электронов не входящих в данную пару электронов с номерами  $(i,j)$ . Эта матрица описывает смешанное состояние пары электронов с номерами  $(i,j)$  внутри плазмы вещества, состоящей из  $N(N-1)/2$  пар электронов.

В итоге получаем следующее выражение для  $\bar{E}$ :

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^N Sp\left(\hat{h}(\xi_i)\rho_i^{(1)}\right) + \sum_{i<j}^{N-1} \sum_{j=1}^N Sp\left(V(\xi_i, \xi_j)\rho_{ij}^{(2)}\right). \quad (I.16)$$

Если все электроны внутри плазмы представляют собой электронный газ, то в силу тождественности электронов их нумерация теперь не имеет смысла, и тогда получим:

$$\bar{E} = N \text{Sp} \left( \hat{h}(\xi) \rho^{(1)} \right) + \frac{N(N-1)}{2} \text{Sp} \left( V(\xi, \xi') \rho^{(2)} \right). \quad (\text{I.17})$$

Для расчета среднего значения энергии неоднородного электронного газа  $N e^{-}$  достаточно знать редуцированные матрицы плотности первого и второго порядка.

В случае многокомпонентной плазмы электронов, включающей в себя системы электронного газа и сильно-коррелированных пар и т.д. электронов, находящихся в запутанных состояниях, необходимо использовать более общее выражение (I.16).

### I.3. Основы теории функционала плотности в методе матриц плотности.

Рассмотрим неоднородный электронный газ. Тогда на диагонали редуцированной матрицы плотности первого порядка  $\rho^{(1)}(r, r')$  стоит наблюдаемая физическая величина – плотность числа электронов  $n(r)$ . Это число электронов в единице объёма в точке  $r$  физического пространства:

$$n(r) = N \rho^{(1)}(r, r) \quad (\text{I.18})$$

Тогда теорема Хоэнберга-Кона утверждает, что для невырожденного основного состояния электронного газа, двигающегося в электростатическом внешнем силовом поле  $V(r)$  ядер, средняя энергии может быть выражена в форме универсального функционала только электронной плотности. Таким образом, в теории функционала плотности утверждается, что для такого основного состояния вместо выражения (I.17) можно написать

$$\bar{E}_0 = \bar{E}_0[n] = \int V(r) n_0(r) d\Omega + F[n_0].. \quad (\text{I.19})$$



где функционал внутренней энергии электронного газа  $F[n_0]$  включает в себя среднюю кинетическую энергию газа электронов  $T[n_0]$  и среднюю энергию кулоновского отталкивания электронов газа  $U[n_0]$ :

$$F[n_0] = T[n_0] + U[n_0]. \quad (I.20)$$

Аналитический вид функционалов кинетической и потенциальной энергии  $T[n_0] + U[n_0]$  не известен. Поэтому используются различные приближения. В частности, приближение Томаса-Ферми-Дирака:

$$U[n] = -(3/4)(6/\pi)^{1/3} e^2 \int n^{4/3}(r) d\Omega + e^2 \iint \frac{n(r)n(r')}{2|r-r'|} d\Omega d\Omega'; \quad (I.21)$$

$$T[n] = \int (3/5)(6\pi^2)^{2/3} \left( \hbar^2/2m \right) n^{5/3}(r) d\Omega \quad (I.22)$$

Для более точного описания средней кинетической энергии электронного газа, чем дает функционал Томаса-Ферми (I.22), используют приближение Кона-Шема, в котором средняя кинетическая энергия электронного газа записывается в виде функционала редуцированной матрицы плотности первого порядка:

$$T[n] = T[\rho^{(1)}] = N \text{Sp} \left( - \left( \hbar^2/2m \right) \Delta \rho^{(1)} \right). \quad (I.23)$$

Из вариационного принципа минимальности энергии (I.19) основного состояния и варьирование функционалов (I.21), (I.23), соответственно для потенциальной и кинетической энергии электронного газа возникает уравнение Кона-Шема, имеющее вид стационарного уравнения Шредингера

$$-\left(\hbar^2/2m\right)\Delta\varphi(r) + V(r)\varphi(r) + U(r)\varphi(r) = \varepsilon\varphi(r). \quad (I.24)$$

где потенциальная энергия  $U(r)$  квазиэлектрона Кона-Шема с волновой функцией  $\varphi(r)$  в точке  $r$  физического пространства задаётся локальной вариационной производной функционала средней потенциальной энергии  $U[n_0]$ :  $U(r) = \delta U[n]/\delta n(r)$ .

Решения уравнения Кона-Шема (I.24)  $\{\varphi_i(r)\}$  с низшими энергиями  $\varepsilon_i < \varepsilon_f$  позволяют представить распределение электронной плотности газа в виде суммы  $N$  квазиэлектронов Кона-Шема:

$$n(r) = \sum_i |\varphi_i(r)|^2, \quad i = 1, \dots, N, \quad \varepsilon_i < \varepsilon_f \quad (I.25)$$

и матрицу первого порядка основного состояния неоднородного газа электронов:

$$\rho^{(1)}(r, r') = \sum_i \varphi_i^*(r) \varphi_i(r'), \quad i = 1, \dots, N, \quad \varepsilon_i < \varepsilon_f \quad (I.26)$$

Подстановка  $n(r)$  и  $\rho^{(1)}(r, r')$  в выражения (I.23), (I.21), а затем в (I.20) и (I.19) позволяет вычислить среднюю энергию неоднородного электронного газа в основном состоянии в теории функционала плотности.

#### I.4. Матрицы плотности в теории измерений физических величин

Из общего курса квантовой механики известно, что измерение квантовой системы подчиняется постулату редукции фон Неймана, который в простейшем случае представляется схемой:

$$c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle \rightarrow \begin{cases} |\psi_1\rangle, p_1 = |c_1|^2 \\ |\psi_2\rangle, p_2 = |c_2|^2 \end{cases} \quad (I.27)$$

В соответствии с постулатом редукции тот или иной результат измерения – случайные события с вероятностями, соответственно равными  $p_1$  и  $p_2$ , а система принимает соответствующие состояния. Этот мгновенный переход, который не может быть описан уравнением Шрёдингера, известен как редукция или коллапс состояния системы.

Простейшая схема, описывающая измерение, вызывает ряд вопросов, первый из которых – как и почему происходит коллапс? Сейчас этот механизм исследован очень хорошо, и результаты этого исследования будут представлены ниже.

Пусть система (объект измерения) подвергается мягкому нечёткому измерению. Такой процесс измерения можно наблюдать во времени как эволюцию объекта измерения из начального чистого состояния в смешанное конечное состояние. Изменение квантового состояния, описываемое схемой (I.27), может быть выражено в терминах матриц плотности как переход матрицы плотности  $\rho_0 = |\psi\rangle\langle\psi|$  чистого состояния в матрицу плотности смешанного состояния вида:

$$\rho_0 = \begin{pmatrix} c_1 c_1^* & c_1 c_2^* \\ c_2 c_1^* & c_2 c_2^* \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} c_1 c_1^* & 0 \\ 0 & c_2 c_2^* \end{pmatrix} = \rho \quad (I.28)$$

Такой переход называется декогеренцией. Формально переход вызван стохастизацией  $\theta_p$  - фаз коэффициентов  $C_p = |C_p| \exp(i\theta_p)$  в линейной суперпозиции (I.0). Случайность сдвига фаз  $\delta\theta_{pp^*} = \theta_p - \theta_{p^*}$  приводит к исчезновению недиагональных элементов в матрице плотности смешанного состояния

$$\langle\psi_1|\rho|\psi_2\rangle = \langle\psi_2|\rho|\psi_1\rangle = 0. \quad (I.29)$$

Переход от чистого состояния к смешанному состоянию заключается в превращении суперпозиции состояний  $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle$  в смесь тех же состояний. Рассмотрим суть физического механизма, приводящего к декогеренции. Он заключается в особом взаимодействии измеряемой финитной системы с её измеряющим окружением. Взаимодействие между системой и окружением приводит к их запутыванию. При этом смешанное состояние одной из них содержит информацию о смешанном состоянии другой за счет утраты части информации, находившейся вне диагональных элементов матрицы плотности в отличных от нуля недиагональных элементах.

Пусть до взаимодействия с нашей системой окружение находится в состоянии  $|\chi_0\rangle$ . Рассмотрим такое взаимодействие между окружением и системой, которое можно назвать измерением системы. Это значит, что взаимодействие устанавливает специфическую корреляцию между окружением и системой таким образом, что информация о состоянии системы записывается в состоянии окружения. Процесс запутывания можно представить в виде:

$$|\psi_1\rangle|\chi_0\rangle \xrightarrow{\hat{U}} |\psi_1\rangle|\chi_1\rangle; |\psi_2\rangle|\chi_0\rangle \xrightarrow{\hat{U}} |\psi_2\rangle|\chi_2\rangle, \quad (I.30)$$

$$|\omega_0\rangle = (c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle)|\chi_0\rangle \xrightarrow{\hat{U}} c_1|\psi_1\rangle|\chi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle|\chi_2\rangle = |\omega\rangle \neq |\varphi\rangle|\mathcal{G}\rangle. \quad (I.31)$$

Комплекс измерений «объект + измеряющее окружение» описывается «запутанным» квантовым состоянием  $|\omega_0\rangle$ , которое нельзя факторизовать, т.е. представить в виде произведения двух чистых квантовых состояний объекта  $|\varphi\rangle$  и измеряющего окружения  $|\nu\rangle$ . Надо отметить, что состояния, в которые переходит прибор измерения после взаимодействия с измеряемым квантовым объектом, между собой могут быть неортогональны! Их

нумерация в формулах (I.30) и (I.31) задается квантовыми числами состояний объекта, которые ортогональны между собой.

Заметим, что в отличие от редукции состояния переход, описанный выше, происходит, как результат обычной квантовомеханической эволюции объединенной системы – измерительного комплекса «прибор + объект измерения» и может быть описан уравнением Шрёдингера.

Рассмотрим проектор (статистический оператор), который описывает движение измерительного комплекса «прибор + объект измерения» как целое

$$|\omega\rangle\langle\omega| = \sum_{ij,kl} (|\psi_i\rangle\langle\chi_j|) (|\chi_j\rangle\langle\psi_i|) |\omega\rangle\langle\omega| (|\psi_k\rangle\langle\chi_l|) (|\chi_l\rangle\langle\psi_k|), \quad (I.32)$$

$$(|\chi_j\rangle\langle\psi_i|) |\omega\rangle = c_{ij}$$

Пусть квантовый процесс измерения объекта описывается оператором эволюции  $\hat{U}$ , тогда процесс измерения опишется уравнением эволюции вида

$$c_1|\psi_1\rangle\langle\chi_1| + c_2|\psi_2\rangle\langle\chi_2| = \hat{U}(c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle) |\chi_0\rangle, \quad (I.33)$$

В условиях обратимости процесса измерения, обратная эволюция к процессу измерения может описываться обратным оператором. Тогда имеем обратимость процесса при измерении:

$$(c_1|\psi_1\rangle + c_2|\psi_2\rangle) |\chi_0\rangle = \hat{U}^{-1}(c_1|\psi_1\rangle\langle\chi_1| + c_2|\psi_2\rangle\langle\chi_2|). \quad (I.34)$$

В процессах (I.33) и (I.34) редукции нет – измерение обратимо. Так происходит, например, в результате процессов «взаимоизмерений», которые реализуются в мультисистемах вещества. Эти обратимые процесс измерений можно описать как восстановление сдвигов фаз  $\delta\theta_{pp^*} = \theta_p - \theta_{p^*}$  у

мультичастицы после её выхода из адгезионного контакта с мультичастицей «прибором» измерений. Благодаря взаимоизмерению и взаимоконтролю мультичастиц, имеющих обратимый характер, на мезоуровне возникает адаптационное движение мультисистем вещества, лежащее в основе явлений жизни. Роль сил контактных взаимодействий при обратимых измерениях мультичастиц выполняют их  $\beta$ -связи адгезии, имеющих также название «супрамолекулярные связи».

Декогеренция возникает на шаге редукции, а именно при переходе к описанию состояния одного лишь интересующего нас объекта. Этот шаг не может быть осуществлён с помощью рассмотрения только векторов чистых состояний объекта измерения. В процессе измерения нужно учитывать их запутанность с измеряющими квантовыми состояниями прибора измерения. Определим математически процесс декогеренции при переходе к описанию состояния движения объекта измерения как возникновение его смешанного состояния. Возьмём для этого след статистического оператора по степеням свободы прибора, т.е. усредним по всем измеряющим состояниям среды. Учтём, что состояния прибора измерений ортогональны друг к другу. Тогда из условия, что при любых  $i$  и  $j$   $\langle \chi_i | \chi_j \rangle = 0$ , имеем матрицу плотности измеряемого объекта вида:

$$\rho = Sp_{\chi} |\omega\rangle\langle\omega| = \sum_k \langle \chi_k | \left( \sum_{ij,kl} (|\chi_j\rangle\langle\psi_i|) c_{ij} c_{kl}^* (|\psi_k\rangle\langle\chi_l|) \right) | \chi_k \rangle = \sum_k |c_k|^2 |\psi_k\rangle\langle\psi_k|. \quad (I.35)$$

Полученная матрица плотности (I.35) объекта измерения в соответствии с формулой (I.28) описывает смешанное состояние со статистическими весами  $\{p_k = |c_k|^2\}$ .

Отметим, что для возникновения декогеренции квантовых состояний объекта при измерении кроме усреднения необходима ортогональность двух любых состояний прибора измерения  $|\chi_1\rangle$  и  $|\chi_2\rangle$ , в которые переводит его объект входе измерения. Заметим, что необходимое условие ортогональности

$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = 0$  двух любых состояний обеспечивается у классического прибора измерения его макроскопичностью. Так как при вычислении их проекций друг на друга необходимо перемножить порядка  $10^{25}$  чисел (для каждой степени свободы макроскопического прибора измерения), каждое из которых не может превышать по модулю единицу, что и дает в результате число в макроскопическом пределе равное нулю!

В отличие от наноскопического прибора измерения, на котором можно провести обратимое измерение без декогеренции чистого состояния объекта макроскопический прибор из-за огромного числа неконтролируемых в нем квантовых степеней свободы всегда инициирует необратимость процесса декогеренции при измерении. Необратимая потеря сдвигов фаз  $\delta\theta_{pp^*} = \theta_p - \theta_{p^*}$  чистых квантовых состояний у объекта после его вывода из контакта с макроприбором измерений лежит в основе механизма потери обратимости эволюционных процессов на макроуровне строения вещества. Это лежит в основе справедливости законов статистической термодинамики вещества.

### I.5. Матрицы плотности в статистической термодинамике вещества.

Тепловые процессы взаимодействия объекта вещества с термостатом могут быть описаны как необратимые макроскопические измерения объекта за счёт физических  $\gamma$ -сил связи. Возникающие при этом редуцированные смешанные состояния квантового объекта могут быть полностью описаны, если имеет место только обмен энергией с макроскопическим термостатом, лишь диагональными матрицами плотности в энергетическом представлении. В общем случае, когда переменна и число заданных объектов (открытые системы) необходимо вводить матрицы плотности смешанных состояний в представлении «энергия», «число частиц». Для простоты ограничимся закрытыми системами, находящимися в тепловом контакте с термостатом.

По законам статистической термодинамики смешанные состояния объектов, которые находятся в тепловом равновесии с термостатом при температуре  $T$ , описываются в зависимости от их квантовой статистики матрицами плотности строго определенного вида. Квантовые статистики фермионов и бозонов переходят в классическую статистику при достаточно высоких температурах  $T$ . Равновесные матрицы плотности классических по статистике объектов в энергетическом представлении подчиняются закону распределения Больцмана вида:

$$p_k = \exp(-(E_k - E_0)/k_b T) [\sum_k \exp(-(E_k - E_0)/k_b T)]^{-1}. \quad (I.36)$$

Здесь использован спектр энергии стационарных состояний объекта  $\{E_k\}$ .

Используя формулу теории матриц плотности (I.10) получаем для внутренней энергии объекта в тепловом равновесии:

$$U = Sp(P \hat{H}) = \sum_k E_k [\exp(E_0 - E_k) / k_b T] [\sum_k \exp(E_0 - E_k) / k_b T]^{-1}. \quad (I.37)$$

Для энтропии объекта имеем согласно статистической термодинамике:

$$S = -k_b Sp(P \ln P). \quad (I.38)$$

Отметим, что при теплообмене с термостатом матрица плотности равновесного состояния (I.37) – это одна из возможных матриц плотности смешанного состояния объекта. Все прочие матрицы плотности смешанных состояний объекта соответствуют неравновесным термостатистическим состояниям. Они должны релаксировать к равновесному состоянию. Обычно на это требуется достаточно большое время релаксации. Тем не менее, метод матриц плотности позволяет рассчитывать средние энергии и энтропию и в неравновесных состояниях. Свободная энергия Гельмгольца  $F = U - TS$  это



термодинамический потенциал, минимум которого определяет равновесие объекта с тепловым термостатом при температуре  $T$  и заданном объеме  $\Omega$ .

## **ПРИЛОЖЕНИЕ II**

### **МЕТОД КВАНТОВОЙ ТОПОЛОГИИ В ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ВЕЩЕСТВА**

#### **II.1. Математический аппарат топологических пространств**

Введем основные понятия и термины, связанные с топологическими пространствами. Пусть дано произвольное множество элементов  $X$ . Тогда говорят, что на множестве  $X$  определена топология, если в нем выделено семейство подмножеств  $G = \{U_i ; U_i \subset X, 1 \in E\}$ , удовлетворяющее трем условиям:

$$\bullet X \in G, \emptyset \in G \quad (\text{II.1})$$

$$\bullet \text{ если } \{U_m\} \text{ произвольное подсемейство в } G, \text{ то } \cup_m U_m \in G, \quad (\text{II.2})$$

$$\bullet \text{ если } U_m \in G \text{ и } U_{m^*} \in G, \text{ то } U_m \cap U_{m^*} \in G. \quad (\text{II.3})$$

Условие (II.1) означает, что все множество  $X$  и пустое множество  $\emptyset$  принадлежат топологическому семейству  $G$ . Кроме того, в семействе  $G$  наряду с любыми его элементами содержатся их объединения по условию (II.2) и пересечения согласно условию (II.3). В этом случае говорят также, что  $\{X, G\}$ , или просто  $X$  является топологическим пространством. Семейство  $G$  называется системой открытых множеств, элементы из  $G$  называются открытыми множествами пространства  $X$ .

Элементы топологического пространства  $X$  называются его точками. Открытое множество, содержащее точку  $x$  топологического пространства  $X$ , называется её окрестностью. Подмножество  $F$  в  $X$  называется замкнутым, если в  $G$  существует элемент  $U$ , такой, что  $F = X - U$ . Для каждого подмножества  $A$  из  $X$  наименьшее замкнутое множество, содержащее  $A$  называется его замыканием и обозначается через  $\bar{A}$ . В этой же ситуации наибольшее открытое подмножество множества  $A$  называется его открытой частью и обозначается через  $\text{Int}A$ . Множество  $A - \text{Int}A$  называется границей множества  $A$ , а точки из  $A - \text{Int}A$  называются граничными для  $A$ .

Если для любых двух различных точек  $p$  и  $q$  пространства  $X$  существуют такие  $U, U' \in G$ , что  $p \in U$  и  $q \in U'$ , но  $U \cap U' = \emptyset$ , то это пространство называется хаусдорфовым. В таком пространстве каждая точка является замкнутым множеством.

Пусть для любых двух элементов  $x$  и  $y$  множества  $A$  определено число (вещественное)  $\rho(x, y)$  так, что выполнены аксиомы метрики:

$$\bullet \rho(x, y) \geq 0 \text{ и } x = y \text{ тогда и только тогда, когда } \rho(x, y) = 0, \quad (\text{II.4})$$

$$\bullet \rho(x, y) = \rho(y, x), \quad (\text{II.5})$$

- для любых  $x, y, z \in A$   $\rho(x,y) \leq \rho(x,z) + \rho(z,y)$ . (II.6)

Тогда  $A$  называется метрическим пространством, а функция  $\rho$  - его метрикой.

В частности, евклидово  $n$  – мерное пространство  $R^n = \{(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n); x_i \in R, I = 1, \dots, n\}$ , где  $R$  обозначает множество всех вещественных чисел, определяется как метрическое с метрикой:

$$\rho(x,y) = +[\sum_i (x_i - y_i)^2]^{1/2} \quad (II.7)$$

Физическое пространство вещества описывается моделью трехмерного евклидова пространства  $R^3$ . Наделение физического пространства занятого электронным вырожденным газом, движущимся в силовом кулоновском поле фиксированной системы ядер вещества, топологией открытых множеств подпространств атомов и среды составляет суть метода квантовой топологии плотности. Этот подход изложен в следующем разделе 2.2. Наделение физического пространства занятого многокомпонентной плазмой вещества квантовой топологией открытых подпространств лоджий электронных кластеров (роёв) изложено в разделе 2.3.

## II.2. Квантовая топология атомов вещества

В адиабатическом приближении интеграл действия для электронного газа вещества между начальным  $t_1$  и конечным  $t_2$  временем эволюции определяется в квантовой механике следующим выражением:

$$W_{12}[\Psi] = \int_{t_1}^{t_2} dt \int L(\Psi, \nabla\Psi, \Psi, t) d\tau \quad (II.8)$$

с плотностью лагранжиана для системы  $N$  электронов:

$$L(\Psi, \nabla\Psi, \Psi_t) = \frac{i\hbar}{2}(\Psi^+\Psi_t - \Psi_t^+\Psi) - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i \Psi^+ \nabla_i \Psi - \hat{V} \Psi^+ \Psi \quad (\text{II.9})$$

Здесь  $\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_N | t)$  - N-частичная волновая функция системы.  $\hat{V}$  - оператор потенциальной энергии системы электронов вместе с ядрами. Полагая, что гамильтониан системы имеет вид:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \hat{V} \quad (\text{II.10})$$

и полагая, что  $\Psi$  является решением пары временных уравнений Шрёдингера:

$$i\hbar\dot{\Psi} = \hat{H}\Psi \quad ; \quad -i\hbar\dot{\Psi}^+ = \hat{H}\Psi^+ \quad (\text{II.11})$$

нетрудно получить, что плотность лагранжиана принимает вид:

$$L = -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \nabla_i^2 \Psi^+ \Psi \quad (\text{II.12})$$

В любой текущий момент времени рассмотрим с учетом (II.12) следующий пространственный интеграл

$$l = \int L dr_1 dr_2 \dots dr_N = -\frac{\hbar^2}{4m} \int \sum_i \nabla_i^2 \Psi^+ \Psi dr_1 dr_2 \dots dr_N = \\ -\frac{\hbar^2}{4m} \sum_i \int dr_i \nabla_i^2 \left( \Psi^+ \Psi \prod_{j \neq i} dr_j \right) \quad (\text{II.13})$$

здесь

$$\int \Psi^+ \Psi \prod_{j \neq i} dr_j = \frac{\gamma(r_i | r_i)}{N} = \frac{n(r_i)}{N} = \rho_i^{(1)} \quad (\text{II.14})$$

где  $\gamma(r_i | r_i)$  - элемент матрицы плотности первого порядка  $i$  - го электрона.

Таким образом, учитывая (II.13) и (II.14), имеем:

$$l = -\frac{\hbar^2}{4mN} \sum_i \int dr_i \frac{\partial^2 n(r_i)}{\partial r_i^2} = -\frac{\hbar^2}{4m} \int dr \nabla^2 n(r) \quad (\text{II.15})$$

Используя теорему Гаусса-Остроградского и граничные условия нулевого локального потока градиента электронной плотности через ограничивающую объем  $\Omega$  электронной плазмы поверхность  $S$  вида:

$$\nabla_r n(r) \vec{d} S |_{\Omega} = 0, \quad (\text{II.16})$$

можно убедиться, что пространственный интеграл исчезает. То есть имеем:

$$l = 0. \quad (\text{II.17})$$

Отсюда следует, что действие  $W_{12}$  (II.8) и его вариация  $\delta W_{12}$  обращаются на реальной «траектории» движения в гильбертовом пространстве состояний электронной плазмы в нуль.

$$W_{12} = 0; \quad \delta W_{12} = 0 \quad (\text{II.18})$$

В квантовой динамике условия (II.18) - это математическое выражение устойчивости движения электронной плазмы в веществе, занимающей объем  $\Omega$ , ограниченной особой поверхностью  $S$  нулевого локального потока градиента электронной плотности.

Граничное условие (II.16) задаёт квантовую топологию плотности газа  $N$  электронов физического пространства вещества  $\Omega$ , если внутри этого множества точек  $r$  содержится семейство подмножеств подпространств  $\{\Omega_i\}$ , для каждого из которых выполняется такое же граничное условие:

$$\nabla_r n(r) \vec{d} S_i |_{\Omega_i} = 0, \quad (\text{II.16}') \quad (1)$$

и таких, что их объединение исчерпывает объём вещества  $\Omega$ :

$$\Omega = \Omega_0 \cup \left( \bigcup_{i=1} \Omega_i \right) \quad (\text{II.19}) \quad (2)$$

Граничные условия (II.16') определяют граничные поверхности атомов в веществе, которые ввёл Бейдер как бассейны градиентных линий плотности, втекающих в сингулярные точки каспов электронной плотности на ядрах. В (II.19) объёмы атомов Бейдера мы обозначили порядковыми номерами ядер  $i$ , начиная с единицы и выше. Нулевым индексом мы обозначили область межатомной среды  $\Omega_0$ , точки которой не принадлежат ни одному атому.

Введенное выше топологическое определение атомов и среды являлось бы искусственным, если бы отсутствовала их значимость для описания динамики плазмы вещества. Фундаментальность квантовой топологии атомов и среды заключается в ее универсальном динамическом свойстве. Это свойство можно сформулировать следующим образом.

Для плазмы вещества условия однозначного отображения ее лагранжевой динамики в лагранжевую динамику его топологических атомов и электронной среды в физическом пространстве обеспечивается выполнением граничных условий (II.16'). Рассмотрим схематически доказательство этого утверждения.

Плазма характеризуется массами ядер и электронов ( $m_i$ ), их зарядами, входящими в кулоновский оператор потенциальной энергии  $\hat{V}$ , спинами ядер и

электронов, фермионной тождественностью электронов между собой. Согласно принципу Швингера, при заданных граничных состояниях между начальным  $t_1$  и конечным  $t_2$  моментами времени на внутренней динамике системы действие должно быть экстремальным и удовлетворять уравнению типа (II.18) вида:

$$\delta W_{12}[\Psi] = 0 \quad (\text{II.20})$$

Рассмотрим формализм оператора вириала сил, действующих на ядерные и электронные компоненты плазмы. А именно, для ограниченных в физическом пространстве  $\Omega$  кулоновских систем ядер и электронов выполняется в операторной форме теорема вириала

$$\mathcal{K} = \sum_i \mathcal{K}_i \mathcal{K} \quad , \quad (\text{II.21})$$

где для каждой  $i$ -й частицы (ядра или электрона) введен вириальный оператор  $\mathcal{K}_i = -r_i \nabla_{r_i}$ .

При переходе к физическому пространству стационарность (II.20) с учетом вириала сил (II.21) сводится к уравнению для наблюдаемой плотности системы тождественных электронов:

$$\overline{W}_{12}[n, \Omega] = \left( -\hbar^2 / 4mN \right) \int_{t_1}^{t_2} dt \int_{\Omega} d\Omega \nabla_r^2 n(r|X, t) = 0 \quad , \quad (\text{II.22})$$

где  $\Omega$  - объем системы в физическом пространстве, а распределение плотности электронов в текущий момент времени  $t$  однозначно задается внутренней динамикой системы.

Из определения действия атома с носителем  $\Omega_j$  по формуле

$$W_{12}[\Psi|\Omega_j] = \int_{t_1}^{t_2} dt \int_{\otimes=\Omega_j} d\tau L(\Psi, \nabla\Psi, \Psi, t) \quad (\text{II.23})$$

и определения его границ (II.16') следует, что уравнение стационарности вида (II.20) автоматически выполняется для каждого носителя  $\Omega_j$  атома и среды  $\Omega_0$ . Таким образом, вириальная динамика каждого атома стационарна внутри всей стационарно движущейся системы.

Так как имеет место аддитивность действия всей системы:

$$W_{12}[\Psi|\Omega] = \sum_j W_{12}[\Psi|\Omega_j] + W_{12}[\Psi|\Omega_0] \quad (\text{II.24})$$

то наряду со стационарностью действия каждого  $i$ -го топологического атома стационарно действие электронной среды  $\Omega_0$  и всего вещества в целом.

### II.3. Квантовая топология электронных лоджий вещества

Рассмотрим электронную плазму с заданной средней плотностью  $\bar{n}$  в термодинамическом пределе:

$$\bar{n} = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Omega \rightarrow \infty}} \left( \frac{N}{\Omega} \right) \quad (\text{II.25})$$

здесь  $N$  и  $\Omega$  - соответственно, число электронов, и объем плазмы.

Пусть каждый электрон плазмы может занимать  $Z_\Omega$  различных положений в области носителя плазмы  $\Omega$ . Тогда  $Z_\Omega$  определяет число степеней свободы квантового поля плазмы, приходящихся на один электрон. Таким образом, мы выделяем  $Z_\Omega$  пространственных координат квантово-полевой функции плазмы электронов. В аксиоматике квантовой механики многоэлектронная волновая функция строится мультипликативно. В случае системы, состоящей из  $N$



электронов, каждый из которых наблюдается только в  $Z_\Omega$  точках физического пространства,  $N$  частичная волновая функция имеет  $(Z_\Omega)^N$  степеней свободы в конфигурационном евклидовом  $N$  – мерном подпространстве  $\Omega^N \subset \mathbb{R}^N$ .

В квантовой теории поля вместо конфигурационного пространства плазма из  $N$  электронов рассматривается непосредственно в физическом пространстве. При этом  $(Z_\Omega)^N$  степеней свободы плазмы задаются на  $N$  расслоениях физического пространства занятых электронами системы. В квантовом поле нумеруются не электроны, а слои. Операторы поля описывают рождение или уничтожение электрона в слое. Число электронных слоев в общем случае больше числа электронов в поле. Слоев может быть бесконечно много.

Пусть во внутренней замкнутой подобласти квантового поля электронов  $\Omega_m \subset \Omega$  существует финитная система электронных слоев и содержится  $N_m$  электронов, где  $N_m = 0, 1, \dots, N$ . Тогда, согласно редукции числа степеней свободы по формуле бинома Ньютона имеем:

$$(Z_\Omega)^N = \bigoplus_{N_m=0}^N Z_{\Omega, \Omega_m}^{N, N_m} \equiv \bigoplus_{N_m=0}^N (Z_\Omega - Z_{\Omega_m})^{N-N_m} \cdot (Z_{\Omega_m})^{N_m} \cdot \frac{N!}{N_m!(N-N_m)!} \quad (\text{II.26})$$

Система электронов локализованная на носителе  $\Omega$ , как бы “сбрасывает” часть степеней свободы поля на подобласть  $\Omega_m \subset \Omega$ . Число “сброшенных” степеней свободы зависит от числа электронов на носителе  $\Omega_m$ , от общего числа электронов и от числа всевозможных положений электронов  $Z_{\Omega_m}$  на носителе  $\Omega_m$ . Каждое слагаемое можно трактовать как результат возникновения  $N_m$ -электронной лоджий, в которой запирается  $N_m$ -электронов плазмы.

Конфайнмент  $N_m$ - электронов в подобласти квантового поля  $\Omega_m \subset \Omega$  формирует у всей системы электронов плазмы топологию лоджий:  $G = \{\Omega_m, (\Omega - \Omega_m), \Omega, \emptyset\}$ . При этом, лоджия  $\Omega_m$  является замыкающей границей для лоджии  $(\Omega - \Omega_m)$  и, наоборот. Топология лоджий определяется разбиением

объёма физического пространства плазмы на открытые подпространства лоджий, содержащие целочисленный заряд:  $\{N_m, N - N_m, N, 0\}$ .

Из (II.26) видно, что слагаемое с  $N_m = 0$

$$Z_{\Omega, \Omega_\mu}^{N, 0} \equiv (Z_\Omega - Z_{\Omega_\mu})^N \quad (\text{II.27})$$

описывает вакуумную лоджию в материале.

Рассмотрим случай с  $N_m = 1$  (одноэлектронная лоджия). В этом случае одноэлектронного конфайнмента имеем:

$$Z_{\Omega, \Omega_m}^{N, 1_m} = N \cdot Z_{\Omega_m} \cdot (Z_\Omega - Z_{\Omega_m})^{N-1} \quad (\text{II.28})$$

В выражении (II.28) множитель  $(Z_\Omega - Z_{\Omega_m})^{N-1}$  определяет собой число степеней свободы, которые имеет система, запертая на носителе  $(\Omega - \Omega_m)$ . Множитель  $N \cdot Z_{\Omega_m}$  отнесём к числу степеней свободы, которые имеет плазма, запертая на носителе  $\Omega_m$ . Как нетрудно заметить выражение этого множителя определяет число степеней свободы  $N$  коллективных кинематических волн плотности электронного заряда плазмы в лоджии  $\Omega_m$ .

В термодинамическом пределе ( $N \rightarrow \infty, Z_{\Omega_m} \rightarrow \infty$ ) система одинаковых  $N$  кинематических волн плотности электронного заряда плазмы в объёме лоджии  $\Omega_m$  с эффективным зарядом  $e^- / N$  отдельной кинематической волны плотности можно трактовать как эффективный конденсат бозонов. Конденсат имеет в области 1-лоджии квантовый параметр порядка – кинематическую волну электрона -  $\varphi_{0_m}^1(x)$  вида:

$$\varphi_{0_m}^1(x) = \lim_{q \rightarrow 0} \left\{ \varphi_{q_m}^1(x | n_m^1) \right\} \quad (\text{II.29})$$

Здесь введена упорядоченная вектором  $q$  ортонормированная на носителе одноэлектронной лоджии базисная последовательность функций

$$\varphi_{q_m}^1(x|n_m^1) = (n_m^1(x))^{1/2} \exp\{i[\lambda_m + q\Theta_m(x|n_m^1)]\} \quad (\text{II.30})$$

задающая универсальное представление гильбертового пространства электрона.

В формуле (II.30) введены физические величины:  $n_m^1(x), \lambda_m, \nabla\Theta(x|n_m^1)$ . Они обозначают соответственно одноэлектронную плотность, сдвиг фазы и тензорную диаду градиента фазы конденсата бозонов в  $m$ -лоджии. Диада является известным функционалом плотности  $n_m^1(x)$ . Каждая кинематическая волна плотности задаёт амплитуду плотности вероятности одному из  $N$  тождественных электронов плазмы быть пленённым в лоджии  $\Omega_m$ .

Точно также можно ввести двух, трёх и т.д. электронных лоджий. Трактовка лоджий пар электронов, а также других роёв электронов дана ниже. Появление топологи электронных лоджий в плазме при образовании в ней электронных роёв в пределе бесконечно малой средней плотности  $\bar{n} \rightarrow 0$  можно трактовать как спонтанное нарушение динамической симметрии квантового поля. Переходы, вызванные зарождением или уничтожением электронных роёв, можно описать неунитарными преобразованиями термополевой динамики.

Рассмотрим частный случай, для которого выполняется неравенство:

$$[N/(Z_\Omega - Z_{\Omega_m})]/[1/Z_{\Omega_m}] \ll 1 \quad (\text{II.31})$$

Тогда из общей формулы (II.26) и неравенства (II.31) следует, что подавляющий вклад в редуцированные конфигурации электронных лоджий  $Z_{\Omega, \Omega_m}^{N, N_m}$  будут давать вакуумные 0- лоджии с числом конфигурации (II.27) и электронные 1- лоджии конденсатов с числом конфигураций (II.28). Лоджии электронов с более

чем одним электроном имеют быстро убывающий вклад. Переходы между вакуумом в 0-лоджиях и макроскопическим по числу частиц бозе-конденсатом в 1-лоджиях описываются квантовыми параметрами порядка (II.29):

$$\begin{aligned} \varphi_{0_m}^0(x) &= 0, x \in \Omega_m, \\ \varphi_{0_m}^1(x) &\neq 0, x \in \Omega_m. \end{aligned} \quad (\text{II.32})$$

что соответствуют коллективным фазовым переходам в лоджиях со спонтанным нарушением динамической симметрии электронной плазмы.

Следуя термополевой динамике, определим конденсированное состояние плазменной системы ядер и электронов как результат спонтанного нарушения динамической симметрии исходной квантово-полевой системы электронов при зарождении устойчивых протяженных границ плазмы в форме вакуумных 0- и конденсатных 1-лоджий. Конденсированное состояние в отличие от состояния инфинитных частиц в физическом пространстве обладает топологией границ  $S_W$  его носителя  $\bar{W} : (W \cup S_W) = \bar{W} \subset R^3$ .

Топологические границы конденсированного состояния формируются физическим вакуумом в 0-электронных лоджиях и конденсатом бозонов в 1-электронных лоджиях. Границы зерен, дислокации, точечные дефекты, а также джозефсоновские контакты несут поверхностные топологические особенности распределений плотности. Границы конденсированной среды ведут себя как классические полевые системы в силу того, что задаются макроскопическим квантовым параметром порядка в физическом пространстве.

Из условия квантово-механической наблюдаемости электронных лоджий вытекают граничные условия для распределений их квантовых параметров порядка -  $\varphi_m(x|n_m^1)$ . Эти условия имеют вид граничных условий типа Неймана для плотности электронов и тензорной диады градиента фазового функционала:

$$\begin{aligned}\bar{\nabla} n_m^1(x) \Big|_{S_m} &= 0; \\ \bar{\nabla} \bar{\Theta}_m(x|n_m^1) \Big|_{S_m} &= 0.\end{aligned}\tag{II.33}$$

Иными словами, на границах  $S_m$  электронных лоджий должны находиться только критические точки плотности и градиента фазы. Кроме того, на носителе  $\bar{\Omega}_m = \Omega_m \cup S_m$  замкнутой лоджии должно находиться нулевое или целое число электронов:

$$\begin{aligned}\int_{\Omega_m} n_m^0(x) dx &= 0, \\ \int_{\Omega_m} n_m^1(x) dx &= 1.\end{aligned}\tag{II.34}$$

Существует еще одно граничное условие типа Дирихле, обеспечивающее также наблюдаемость лоджии на границе с вакуумом:

$$n_m^1(x) \Big|_{S_m} = 0.\tag{II.35}$$

### ПРИЛОЖЕНИЕ III

#### МЕТОД КВАНТОВО-ПОЛЕВОЙ ХИМИИ В ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ВЕЩЕСТВА

##### III.1. Математический аппарат квантово-полевой химии

Изложение особенностей теории квантово-полевой химии удобно вести в сравнении с математическим аппаратом традиционной квантовой химии. По самой постановке задачи в квантовой химии рассматривается система фиксированного количества ядер и электронов ( $N_e = \text{fix}$ ) в неограниченном физическом пространстве  $R^3$ . По построению квантово-химические системы изолированы ( $\bar{N}_e = N_e, \Delta \bar{N}_e = 0$ ).

Гильбертово пространство электронов квантово- химической системы представимо как антисимметризованное прямое произведение гильбертовых пространств состояний отдельных электронов системы – пространство Фока.

$$H_{\kappa x}^N = \text{Asym}(H_1^1 \otimes H_2^1 \otimes \dots \otimes H_N^1). \quad (\text{III.1})$$

Волновая функция записывается в виде суперпозиции детерминантов по всевозможным электронным конфигурациям системы:

$$\Psi_{\kappa x}^N = \sum_p C_p \det_p^N \{\psi_1^1; \dots; \psi_N^1\}, \quad \sum_p |C_p|^2 = 1 \quad (\text{III.2})$$

Энергия системы может быть вычислена вариационным методом, где в качестве вариационных параметров выступают, коэффициенты в разложении по различным электронным конфигурациям.

В квантово-полевой теории ядра помещаются в квантовую субстанцию - электронное поле, способное породить и уничтожить электроны в данном одноэлектронном состоянии – 1-электронном слое. Так как мы имеем дело с фермионами, то в соответствие с принципом Паули поле может породить в или уничтожить в данном состоянии один электрон, т. е состояние вектора гильбертова пространства кодируется набором нулей и единиц. По самому построению система электронов является открытой ( $N_{\bar{e}} = 0, 1, 2, \dots, \infty$ ). При этом для среднего числа электронов и среднего отклонения числа электронов выполняются условия:  $\bar{N}_{\bar{e}} = N_{\bar{e}}, \Delta \bar{N}_{\bar{e}} \neq 0$ . Гильбертово пространство такой полевой системы электронов строится прямым суммированием гильбертовых пространств с переменным числом частиц ( $N_{\bar{e}} = 0, 1, 2, \dots, \infty$ ). В квантовой механике это пространство называется пространством Фока.

$$H_{\kappa x}^{\bar{e}} = H^{0\bar{e}} \oplus H^{1\bar{e}} \oplus \dots \oplus H^{\infty\bar{e}}, \quad (\text{III.3})$$

Волновая функция соответственно записывается в виде суперпозиции по волновым функциям с переменным числом частиц:

$$\Psi_{kix}^{\bar{e}} = c_0^{0\bar{e}} + c_1^{1\bar{e}} \varphi_1^{1\bar{e}} + \dots + c_N^{N\bar{e}} \varphi_N^{N\bar{e}} + \dots, \quad \sum_i |c_i^{i\bar{e}}|^2 = 1 \quad (\text{III.4})$$

В концепции квантово-полевой химии электронное поле плазмы вещества наделяется самыми общими свойствами рождать и уничтожать не только по одному электрону, но и пары электронов и, в общем случае, рой из  $n$  –электронов. С учетом квантовой топологии конфайнмента электронных лоджий (Прил. II) рождение и уничтожение роёв  $n$  –электронов может быть ограничено внутренней замкнутой подобластью квантового поля электронов  $\Omega_m \subset \Omega$ , в которой существует финитная система электронных слоев.

Рассмотрим для примера расширение пространства Фока, введением в рассмотрение электронных пар с коррелированными импульсами и спинами (такие электроны находятся в спутанном состоянии). Эти пары были введены Купером, для объяснения эффектов сверхпроводимости в металлах. Такие пары ведут себя как единое образование, которое может генерироваться и уничтожаться полем только целиком. В соответствие со сказанным имеем еще один вариант квантования числа электронов в плазме – двойками, а именно:  $N_{\bar{e}} = 0, 2, 4, \dots, \infty$ . По аналогии с пространством Фока гильбертово пространство такой системы двухэлектронных роев записывается прямым суммированием гильбертовых пространств по различному количеству пар:

$$\mathbb{H}_{kix}^{2\bar{e}} = \mathbb{H}^{0(2\bar{e})} \oplus \mathbb{H}^{1(2\bar{e})} \oplus \dots \oplus \mathbb{H}^{\infty(2\bar{e})}, \quad (\text{III.5})$$

Волновая функция соответственно записывается в виде суперпозиции по волновым функциям с переменным числом пар электронов:

$$\Psi_{\text{кпх}}^{2\bar{e}} = c_0^{0(2\bar{e})} + c_1^{1(2\bar{e})} \varphi_1^{1(2\bar{e})} + \dots + c_N^{N(2\bar{e})} \varphi_N^{N(2\bar{e})} + \dots, \sum_i |c_i^{i(2\bar{e})}|^2 = 1 \quad (\text{III.6})$$

Пространство состояний плазмы вещества в квантово-полевой химии строится прямым суммированием введённых «одночастичных» пространств Фока электронного газа и гильбертовых пространств роевой компоненты с  $n \geq 2$ . Волновая функция соответственно строится суперпозицией введённых волновых функций.

### III.2. Свойства бозонной роевой компоненты электронной плазмы

В начальном приближении волновая функция основного состояния  $N$  электронов, сгруппированных в  $N/2$  пар составных бозонов, рассматривается при условии, что каждая пара электронов описывается волновой функцией составного бозона  $\phi(rs, r's')$ , где  $r$  – координата электрона, а  $s$  – квантовое число проекции его спина на произвольную пространственную ось.  $N$ -электронная волновая функция, являющаяся произведением  $N/2$  *идентичных* двухэлектронных волновых функций указанного типа

$$\Psi(r_1 s_1, \dots, r_N s_N) = \phi(r_1 s_1, r_2 s_2) \circ \circ \circ \phi(r_{N-1} s_{N-1}, r_N s_N) \quad (\text{III.7})$$

описывает состояние, в котором все электроны связаны в пары, т. е. образуют совокупность тождественных двухэлектронных состояний. Однако она не обладает симметрией требуемой принципом запрета Паули для фермионов. Чтобы построить правильное состояние пар электронов, которое меняет знак при перестановке пространственных и спиновых координат любых двух электронов, необходимо антисимметризовать выше указанное состояние:



$$\Psi_{BCS} = A\Psi \quad (III.8)$$

Может показаться удивительным, что состояние (III.8) удовлетворяет принципу Паули, хотя все входящие в него парные волновые функции идентичны. Действительно, если бы мы построили состояние, аналогичное (III.8), как произведение  $N$  идентичных одноэлектронных функций, то оно обратилось бы в нуль в соответствии с запретом Паули. Фундаментальное требование антисимметрии означает, что ни один из одноэлектронных уровней не может быть двукратно занят, если состояние построено из антисимметризованных произведений одноэлектронных уровней. Однако требование антисимметрии не приводит к соответствующему ограничению на заполнение двухэлектронных уровней в состояниях, которые являются антисимметризованными произведениями двухэлектронных уровней.

Таким образом, можно сделать первый вывод о том, что парно-роевая компонента электронной плазмы является бозонной по своей природе. Спин двухэлектронного бозона может быть:  $S = 0$  (синглет) или  $S = 1$  (триплет).

В математической модели роя, подчиняясь временному уравнению Шредингера, волновая функция квантово-механической пары электронов  $\Phi_k(x_1; x_2 | t)$  эволюционирует во времени  $t$ . При этом гамильтониан и другие операторы изолированной системы не зависят от этого времени. Входящее в уравнение Шредингера время эволюции  $t$  является математическим временем эволюции, синхронизирующим состояние кооперативного движения роя, как пары электронов. Реальное лабораторное время  $t_r$  - наблюдаемая компонента пространственно-временного континуума в квантовой электродинамике.

Соотношение между математическим временем эволюции роя  $t$  и его физическим временем  $t_r$  регулируется соотношением неопределённостей Гейзенберга для времени и энергии вида:  $\Delta E \Delta t \geq \hbar/2$ . В неравенстве  $\Delta t$  и  $\Delta E$  это среднеквадратичные отклонения реального значения времени и энергии частиц квантовой системы от соответствующих величин, точно заданных в теории унитарной квантово-механической эволюции Шредингера для всей

системы в целом. Неравенство даёт количественный критерий нарушения идеальной картины теории Шредингера для изолированного роя в сравнении с реальным физическим процессом его движения в среде.

Для протяжённой в физическом пространстве системы двух электронов взаимодействие не является мгновенным, из-за наличия конечности скорости  $c$  распространения калибровочного электромагнитного поля в физическом пространстве. Поэтому гамильтониан реально должен сложно зависеть от времени распространения взаимодействия между частицами внутри роя. Волновая функция системы в этих условиях может адекватно представлять зависящее от одного времени  $t$  синхронизированное состояние движения роя только при наличии механизма сфазированности движения всех частиц роя.

Смысл этого механизма в теории квантово-полевой химии состоит в том, что внутри роя устанавливается упорядоченность движения в результате спонтанного конденсирования голдстоуновских бозонов калибровочного электромагнитного поля по формуле:  $\chi_0(x) \rightarrow \chi_0(x) + \chi$ . Когерентность процессов обменного взаимодействия электронов внутри составного бозона регулирует коллективное движение роя как целого. В результате образуется обладающая кинковой граничной топологической особенностью устойчивая электронная лоджия, включающая в себя заряженный электронный рой и когерентную  $\chi$  - моду калибровочного электромагнитного поля.

Время жизни  $\chi$  - моды  $\Delta t$  должно быть таким, чтобы электронная пара, протяженность которой в пространстве  $\Delta L$ , успевала описываться волновой функцией пары (квантовым параметром порядка квазиэлектрона). Откуда следует оценка времени жизни  $\chi$  - моды:  $\Delta L = c\Delta t$ , где  $c$  – фазовая скорость распространения калибровочного электромагнитного поля в пространстве.

С другой стороны, соотношение неопределённостей Гейзенберга даёт связь времени жизни  $\chi$  - моды  $\Delta t$  с виртуальным флуктуационным обменом энергией  $\Delta E_{\text{вфл}}$  :  $\Delta t \leq \hbar/2\Delta E_{\text{вфл}}$ . Комбинируя соотношения, для роевой лоджии

электронной пары получаем ограничение «сверху» для её линейного размера  $\Delta L$ :

$$\Delta L \leq \hbar c / 2\Delta E_{\text{вфл}} \quad (\text{III.9})$$

Таким образом, можно сделать второй вывод о том, что линейные размеры электронных лоджий, как носителя роевой компоненты волновой функции, ограничены по протяженности соотношением (III.9). На газовую компоненту электронной плазмы это ограничение не распространяется. Однако можно показать, что движение плазмы электронов включающей газовую и роевую компоненты приводит к совмещению систем их электронных лоджий. Что приводит к конфайнменту не только роевой компоненты, но и фермионного электронного газа плазмы вещества.

Покажем это. Как сказано выше, волновая функция в расширенном пространстве Фока строится как суперпозиция одночастичных и роевых компонент. Область физической наблюдаемости одночастичной компоненты волновой функции является всё 3-х мерное физическое пространство  $R^3$ . Область физической наблюдаемости роевой компоненты волновой функции является финитная область 3-х мерного физического пространства – лоджия, размеры которой регулируются соотношением (III.9). Согласно принципам квантовой теории физическая наблюдаемость суперпозиции состояний будет в области, полученной пересечением областей наблюдаемости отдельных компонент. Следовательно, носитель составной мультичастицы определяется финитной электронной лоджией роевой компоненты. Финитная электронная лоджия бозонной компоненты плазмы, включающая в себя ферми-газ электронов и некоторую группировку ядер, является приемлемой моделью мультичастиц вещества. Ниже рассматривается теория таких мультичастиц.

### III.3. Квантово-полевая химия мультичастиц вещества

Модель квантово-полевой плазмы электронов задается гамильтонианом  $\hat{H}$  общего вида:

$$H = \int \Psi^+(x) \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \right) \Delta \Psi(x) dx + e^2 \int V_{ext}(x) \mathbb{K}(x) dx + e^2 \iint \frac{dx dx'}{2|r-r'|} \left\{ \mathbb{K}(x) \mathbb{K}(x') - \Psi^+(x) \left[ \Psi^+(x'), \Psi(x) \right]_{\pm} \Psi(x') \right\} \quad (\text{III.10})$$

где первое слагаемое в правой части определяет кинетическую энергию, а второе и третье слагаемые задают потенциальную внешнюю и внутреннюю энергии электронной плазмы. Операторы поля  $\Psi^+(x, t), \Psi(x, t) \Big|$  заданы в обобщенном гильбертовом пространстве состояний  $H$  при наличии общей канонической двухэлектронной и калибровочной динамических симметрий:

$$\left[ \Psi^+(x), \Psi(x') \right]_{\pm} = \delta(x - x') \quad (\text{III.11})$$

$$\mathbb{K}(x) \Psi(x) = \exp(i\lambda(x)) \Psi(x) \quad (\text{III.12})$$

В (III.12)  $\lambda(x)$ -локальный параметр зарядовой калибровки поперечного электромагнитного поля. В (III.11) содержится принцип запрета Паули в наиболее общей формулировке: в электронных состояниях в каждой точке континуума  $(x, t)$  находится не более одного электрона.

Подпространство  $H_{\emptyset} \subset H$  связанных состояний ферми-газа электронов определяется физическим полем  $\phi(x, t)$ , имеющим динамическое отображение в гейзенберговские поля вида:

$$\Psi(x, t) \Big|_{H_{\emptyset}} \rightarrow \Psi_{\emptyset}(x, t) = \sum_i \phi_{iv}(x, t) \mathbb{E}_{iv} \quad (\text{III.13})$$

где базис одноэлектронных спин-орбиталей  $\{\phi_{iv}(x,t)\}$  задается решением стационарного уравнения Шредингера в связывающем внешнем поле  $v(x)$ . Поэтому физические поля этого типа называются  $v(x)$ -представимыми. Так как реальные внешние поля не имеют особенностей, которые могли бы строго локализовать электрон на финитном пространственном носителе, то функции базиса  $\{\phi_{iv}(x,t)\}$  инфинитны и интегрируемы по модулю в квадрате на всем физическом пространстве. Сужение общего пространства состояний  $H$  до подпространства связанных состояний  $H_{\emptyset}$  достигается регуляризацией полевых операторов физическими полями одноэлектронных распределений. С физической точки зрения, это выражается в требовании ограничиться лишь такими состояниями вырожденного ферми-газа, в которых существует запрет на нахождение более чем одного электрона в каждом связанном  $v(x)$ -представимом спин-орбитальном состоянии  $\phi_{iv}(x,t)$ .

Подпространство динамически упорядоченных состояний бозонных  $N_m$ -электронных роёв электронов  $H_{\emptyset}^C \subset H$  представляет собой другое унитарно-неэквивалентное ферми-газовому сужение пространства  $H: H_{\emptyset}^C, H_{\emptyset} \subset H$ , но  $H_{\emptyset}^C \cap H_{\emptyset} = \emptyset$ . При сужении до  $H_{\emptyset}^C$  происходит полная регуляризация двухэлектронных распределений в лоджиях параметром порядка  $\phi_{0_m}(x,t)$ . Физическое поле  $\phi_{0_m}(x,t)$  не является  $v(x)$ -представимым спин-орбитальным полем реального электрона, оно описывает эффективный коллективный квазиэлектрон внутри составной бозонной  $N_m$ -электронной лоджии в виде статической кинематической волны плотности финитной в электронной лоджии  $\Omega_m$ , имеющей стандартный математический вид:

$$\phi_{0_m} = (n_m^1(x))^{1/2} \exp(i\lambda_m[n_m^1]). \quad (\text{III.14})$$

Кинематические волны плотности квазиэлектронов называются  $n_m^1$  - представимыми физическими полями. Фаза  $\lambda_m[n_m^1]$  такой волны является некоторым функционалом плотности квазиэлектрона  $n_m^1$ , определяемого  $N_m$  ( $N_m = 2, 4, 6, \dots$ ) - электронной плотностью составного бозона  $n_m^{N_m}(x)$  по формуле:  $n_m^1(x) = \frac{1}{N_m} n_m^{N_m}(x)$ . Заряд квазиэлектрона равен заряду  $e^-$  электрона. Для неотрицательного распределения плотности  $n_m^1$  выполняется стандартное одночастичное условие нормировки на объём его носителя:

$$\int_{\Omega_m} n_m^1(x) d\Omega_m = 1. \quad (\text{III.15})$$

В соответствии с термополевой динамикой квантовый параметр порядка  $\phi_{0_m}(x, t)$  задает коллективные переменные квазиэлектронов в бозонных роях -  $\{\phi_{q_m}(x, t | [\phi_{0_m}])\}$ , так что в пространствах Фока электронных лоджий динамическое отображение операторов поля квазиэлектронов имеет стандартный вид:

$$\Psi(x, t) |_{F_m} \rightarrow \Psi_m(x, t | [\phi_{0_m}]) = \Psi_m(x, t) = \sum_q \phi_{q_m}(x, t | [\phi_{0_m}]) \epsilon_{q_m} \quad (\text{III.16})$$

Для операторов гейзенберговского поля квазиэлектронов имеет место спонтанное нарушение динамической симметрии поля реальных электронов (уравнения (III.11) (III.12)). Они удовлетворяют нелокальным каноническим перестановочным соотношениям (III.11') и нелокальным калибровочным соотношениям (III.12') вида:

$$[\Psi_m^+(x), \Psi_m(x')]_+ = \delta_m(x - x'); \quad (\text{III.11}')$$

$$\Psi_m(x) = \exp(i\lambda_m) \Psi_m(x) \quad . \quad (\text{III.12}')$$

Квантовая топология электронных лоджий задает начально-граничные условия для коллективных переменных  $\{\phi_{q_m}(x, t | [\phi_{0_m}])\}$   $N_m$  - электронного роя, ограничивая их формой кинематических волн плотности квазиэлектрона:

$$\phi_{q_m}(x, 0 | [\phi_{0_m}]) = \phi_{q_m}^1(x | n_m^1) = (n_m^1(x))^{1/2} \exp\{i[\lambda_m + q\Theta(x | n_m^1)]\}. \quad (\text{III.17})$$

При этом  $\lambda_m$  является сдвигом фазы параметра порядка квазиэлектрона (кинематической волны плотности), имеющего заряд  $e^-$ . Со сдвигом фазы параметра порядка в квантовой электродинамике связана сдвиговая функция динамического отображения электромагнитного калибровочного поля  $\chi_m = (e^-/\alpha)\lambda_m$  гейзенберговских полей составных бозонов –  $N_m$  - электронного роёв. В термополевой динамике вещества показано, что только имеющие топологические особенности бозонные отображения  $\chi_m$  могут давать вклад в наблюдаемые эффекты электродинамики вещества. Если нет топологической особенности, то наличие  $\chi_m$  не приводит к наблюдаемым эффектам благодаря калибровочной инвариантности электродинамики. Поэтому сдвиг поля  $\chi_m$  должен описывать статический объект, который имеет топологическую особенность. В квантово-полевой химии показано, что эта особенность – кинковая. Кинки полей  $\chi_m$ ,  $\lambda_m$  и квадрата амплитуды параметра порядка  $n_m^1$  задают топологическую особенность границы лоджии квазиэлектронов.

Так как кинематическая волна плотности  $n_m^1$  - представимое физическое поле, то сдвиговая функция динамического отображения электромагнитного калибровочного поля  $\chi_m = (e^-/\alpha)\lambda_m$  является также функционалом плотности заряда электронов в составном бозоне:  $\chi_m = \chi_m [e^- N_m n_m^1]$ . Функционалом

плотности заряда электронов является и полный заряд составных бозонов в области финитной квазиэлектронной лоджии

$$Q_m = e^- \int_{\Omega_m} d\Omega_m N_m n_m^1(x). \quad (\text{III.18})$$

В квантово-полевой электродинамике величины  $\chi_m$  и  $Q_m$ ; образуют канонически сопряженную пару; которая связана квантовым соотношением неопределенностей Гейзенберга:

$$\Delta\chi_m \Delta Q_m \geq \hbar/2 \quad (\text{III.19})$$

Учитывая связи между флуктуациями заряда  $Q_m$  и флуктуациями числа  $N_m$ , а также связи бозонного калибровочного поля  $\chi_m$  со сдвигом фазы  $\lambda_m$ , получаем следующее соотношение неопределенностей Гейзенберга:

$$\Delta\lambda_m \Delta N_m \geq 1/2 \quad (\text{III.20})$$

Изменение числа электронов в области электронной лоджии означает открытость лоджий мультичастиц вещества. Это является следствием того, что гамильтониан электронной плазмы в подпространстве Фока динамически упорядоченных состояний  $N_m$ - электронных составных бозонов  $H_{\emptyset}^C$  не коммутирует с оператором числа ( $N_m = 0, 2, 4, 6, \dots$ ) электронов. Вследствие этого появляется вклад в среднюю энергию поля составных бозонов. от недиагональных по числу электронов матричных элементов гамильтониана  $\langle N_m | H | N'_m \rangle$ . Этот вклад в энергию лоджии можно оценить, используя соотношения неопределенностей Гейзенберга (III.20).

Фазу  $\Delta\lambda_m$  квантового физического поля квазиэлектрона (III.14) можно связать с изменением разности импульсов  $\Delta p_m$  и канонически сопряженной с



ними разностью радиусов-векторов  $\Delta r_m$  когерентной пары электронов внутри составного бозона в системе отсчёта их центра масс:

$$\Delta \lambda_m = (\Delta p_m \Delta r_m) / \hbar \quad (\text{III.21})$$

Подставляя (III.21) в (III.20), для среднеквадратичных флуктуаций квадрата импульса квазиэлектрона при заданном уровне среднеквадратичных флуктуаций числа квазиэлектронов в бозонном поле получаем оценку вдоль заданного в пространстве направления:

$$(\Delta p_m)^2 \geq \frac{\hbar^2}{4} \frac{1}{(\Delta r_m)^2} \frac{1}{(\Delta N_m)^2}. \quad (\text{III.22})$$

Учитывая трехмерность физического пространства вклад флуктуаций числа квазиэлектронов  $\Delta N_m$  в  $\Omega_m$  лоджии в среднюю энергии составного бозе поля составит:

$$E_{m0} = \sum_{i=1}^3 \frac{(\Delta p_{mi})^2}{2m_e} \geq \frac{\hbar^2}{8m_e} \frac{1}{(\Delta N_m)^2} \sum_{i=1}^3 \frac{1}{(\Delta r_{mi})^2}. \quad (\text{III.23})$$

где  $i = 1, 2, 3$  – индексы декартовой системы координат, связанной с центром масс квазиэлектрона,  $(\Delta r_{mi}) = [ \langle |r_{mi}|^2 \rangle - (\langle |r_{mi}| \rangle)^2 ]^{1/2}$  – среднеквадратичное расстояние между электронами внутри лоджии составного бозона вдоль  $i$ -той оси,  $m_e$  – масса квазиэлектрона.

Рассмотрим состояние поля составных бозонов внутри  $m$ -лоджии вида:

$$|\Psi_{bm}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |00\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |11\rangle. \quad (\text{III.24})$$

Вектор, имеющий вид (III.24), описывает суперпозицию состояний вакуума составных бозонов в  $m$ -лоджии и состояния присутствия одной

бозонной пары электронов в  $m$ -лоджии. Это состояние соответствует «резонансному» переходу физического поля составных бозонов между двумя состояниями: рождения и уничтожения одной бозонной пары электронов внутри лоджии. Вычисляя средние значения, получаем величины  $\langle |N_m| \rangle$  и  $\Delta N_m$ :

$$\bar{N}_m = \langle \Psi_{bm} | \mathcal{N} | \Psi_{bm} \rangle = \frac{1}{2} \langle 00 | \mathcal{N} | 00 \rangle + \frac{1}{2} \langle 11 | \mathcal{N} | 11 \rangle = 0 + 1 = 1;$$

$$(\Delta N_m)^2 = \langle \Psi_{bm} | \mathcal{N}_m^2 - \bar{N}_m^2 | \Psi_{bm} \rangle = \langle \Psi_{bm} | \mathcal{N}_m^2 | \Psi_{bm} \rangle - (\bar{N}_m)^2 = 1$$

В состоянии (III.24) бозонного поля  $\langle |N_m| \rangle$  – среднее число электронов в  $\Omega_m$  лоджии – равно единице, и уровень флуктуаций  $\Delta N_m = \langle |N_m| \rangle = 1$ . Это состояние, в котором объём лоджии содержит только один квазиэлектрон. Мы определили формулой (III.24) состояние, соответствующее появлению лоджии с одним квазиэлектроном. Как видно, это состояние соответствует состоянию квантовых флуктуаций электронного заряда от нулевого до  $2e^-$ , при этом в наблюдаемое среднее значение заряда лоджии составляет заряд электрона  $e^-$ . Из-за флуктуаций заряда квазиэлектрон имеет дополнительную энергию флуктуаций по сравнению с реальным электроном. Оценим её по формуле (III.23).

Пусть лоджия квазиэлектрона имеет форму куба. Среднеквадратичное расстояние между электронами внутри лоджии  $\Delta r_m$  по порядку величины не превосходит длину ребра куба лоджии  $L_m$ . Откуда можно получить оценку снизу энергии флуктуаций заряда квазиэлектрона  $E_{m0}$ :

$$E_{m0} \geq 3\hbar^2 / (8m_e L_m^2) \quad (\text{III.25})$$

Выше в разделе было получено выражение (III.9) для ограничения сверху размеров лоджии:  $\Delta L \leq \hbar c / 2\Delta E_{\text{вфл}}$ . Комбинируя неравенства (III.9) и (III.25) можно получить соотношение, ограничивающее размер лоджии снизу. Пусть размер лоджии становится все меньше, тогда энергия

флуктуаций заряда квазиэлектрона (III.25) возрастает и становится основной в области его лоджии. Полагая  $\Delta L \sim L_m$  и  $\Delta E_{\text{вфл}} \sim E_{m0} = 3\hbar^2 / (8m_e L_m^2)$ , имеем неравенство:

$$L_m \geq 3\lambda / 4; \quad (\text{III.26})$$

где  $\lambda = \hbar / (m_e c)$  – комптоновская длина волны электрона. Итак собственная энергии флуктуаций заряда квазиэлектрона не позволяет его лоджии быть меньше протяженности комптоновской длины электрона. Но лоджия может быть больше комптоновской длины электрона. При этом появление лоджии квазиэлектрона плазмы требует поглощения энергии  $E_{m0} = 3\hbar^2 / (8m_e L_m^2)$ . Её можно считать энергией нулевых колебаний заряда бозонного поля в лоджии квазиэлектрона. Соответственно, такая же энергия будет выделена в среду при разрушении квазиэлектрона в состоянии (III.24).

Для того, чтобы оценить величину энергии образования или распада свободного квазиэлектрона в состоянии (III.24) формулу (III.25) перепишем так, чтобы все величины выражались в атомных единицах ( $\hbar = e = m_e = 1$ ), тогда энергия будет измеряться в Хартри, который равен удвоенному потенциалу ионизации атома водорода ( $2I_H = 27.2$  эВ), а длина в радиусах Бора ( $a_0 = 0.0529$  нм). Имеем

$$E_{m0} = 0.75I_H / (L_m(a_0))^2 \quad (\text{III.25}')$$

Выполним оценки энергии, которые поглощают при образовании и выделяют при распаде квазиэлектроны, размер лоджий которых принадлежат нанометровому диапазону. Учтём, что  $0.75I_H \sim 10$  эВ.

Если  $L_m = 0.1$  нм =  $1.9 a_0$ , то  $E_{m0} \sim 2.8$  эВ. Такой энергией обладает фотон видимого спектра с частотой около  $30000 \text{ см}^{-1}$ . Пусть  $L_m = 1$  нм =  $19 a_0$ , тогда  $E_{m0} \sim 2.8 \cdot 10^{-2}$  эВ. Такую энергией имеет фотон инфракрасного спектра с

длиной волны около  $300 \text{ см}^{-1}$ . Это энергия тепловых колебаний атомов при комнатной температуре около  $300 \text{ К}$ .

Квадратичная зависимость от обратной длины лоджии делает энергию его образования в плазме вещества очень маленькой при размерах лоджий порядка десятков нанометров. При  $L_m = 10 \text{ нм} = 189 a_0$ ,  $E_{m0} \sim 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ эВ}$ . Такой энергией обладает микроволновый фотон с длиной волны около  $3 \text{ см}^{-1}$ . Это энергия тепловых колебаний атомов при температуре жидкого гелия. Легко посчитать размер лоджий квазиэлектронов, обменивающихся со средой на частотах ВЧ диапазона. Например,  $100 \text{ Мгц}$  излучение имеет колебания с длиной волны  $3 \text{ м}$ , их энергии в  $900$  раз меньше чем у микроволнового фотона с длиной волны  $3 \text{ см}^{-1}$ . Оно будет поглощаться процессами появления квазиэлектронов с размером лоджии около  $300 \text{ нм}$ . Из вышеприведённых оценок ясно, что нанометровый диапазон длин лоджий квазиэлектронов от размера атома водорода ( $0.1 \text{ нм}$ ) до сотен нанометров перекрывает весь диапазон длин волн электромагнитных полей от метрового радио-диапазона до видимой части спектра, включительно.

Основная идея описания мультиструктур вещества состоит в введении электродинамических  $\tau$ -упорядоченных состояний электронной плазмы, различающихся компактными квазиэлектронными  $m$ -лоджиями. Эти лоджии могут захватывать подсистемы нормальных ферми-газовых электронов, а также ядра, формируя компактные мультичастицы.

Квантовая топология пространственных носителей квазиэлектронных лоджий является «накрытием» квантовой топологии атомов и электронной среды. Квазиэлектронные лоджии роют в мультичастицах с параметром динамической регулярности  $\phi_{0_m}(x,t)$  определяют унитарно-неэквивалентные пространства Фока составных бозонов  $\{F_m | F_m \cap F_m = \emptyset; \bigcup F_m \subseteq H_{\emptyset}^C\}$ . Захват квазиэлектронными лоджиями ферми-газа плазмы и ядер наделяет материал различными мезоструктурами мультичастиц. Как показано выше линейные

размеры генерируемых мультичастиц, попадают в диапазон от десятых долей до сотен нанометров. Это типичные наноструктуры материалов.

Спонтанное нарушение динамической симметрии двухэлектронных распределений (III.11') плазмы при бозонной «конденсации» коллективных переменных вида принимает вид:

$$[\Psi_{\tau}^{+}(x), \Psi_{\tau}(x')]_{\pm} = \mathcal{E}_{\tau}(x-x') = \sum_{\{m\}_{\tau}} \sum_q \phi_{q_{m\tau}}^{*}(x) \phi_{q_{m\tau}}(x') \mathcal{D}_{m\tau} \quad (\text{III.27}).$$

где  $\mathcal{D}_{\mu\tau}$ -проекторные операторы на финитные расширенные пространства Фока  $F_{m\tau}$  ( $F_{\tau} = \oplus F_{m\tau}$ ). Спонтанное нарушение динамической симметрии изменяет наблюдаемую эволюцию мультиструктур материалов.

В квантовой топологии мультичастиц используются наиболее общие топологии носителей электронных лоджий роев с компактно регулярными коллективными переменными вида (III.16). При этом состояния электронных «капель» квазиэлектронов задают наблюдаемую топологию мультиструктур в пространстве материала:

$$R_{\tau}^3 = \bigcup_{\{m\}_{\tau}} \bar{\Omega}_{m\tau} \cup \bar{\Omega}_0 \quad (\text{III.28})$$

Вариационная процедура отыскания равновесного  $\tau$ -состояния сводится к минимизации полной энергии системы относительно параметров порядка:

$$E_{\tau_0}^{N_0} = \min_{\phi_{\tau}} \left\{ \min_{\delta_{\tau}} \{N_{\tau} \varepsilon_{\tau} [\phi_{\tau}; \mathcal{E}_{\tau}]\} \right\} \quad (\text{III.29})$$

При этом  $\phi_{\tau}(x)$  определяет линейные размеры электронных лоджий, а  $\mathcal{E}_{\tau}(x'-x)$  задает корреляционную «дырку» квазиэлектрона в лоджиях. Средняя энергия квазиэлектрона  $\varepsilon_{\tau}$  принимает вид функционала:

$$\varepsilon_{\tau}[\phi_{\tau}; \mathcal{E}_{\tau}] = \int_{\Omega_{\tau}} dx \left\{ \left[ V_Q(x) + V_{XC}^u(x) + V_{XC}^t(x) \right] |\phi_{\tau}(x)|^2 + \frac{1}{2} |\nabla \phi_{\tau}(x)|^2 \right\} - \quad (III.30)$$

$$\delta_{S1} \iint_{\Omega_{\tau}} dx dx' \frac{|\phi_{\tau}(x)|^2 |\phi_{\tau}(x')|^2}{2|r-r'|} + \int_{\Omega_{\tau}} dx \sum_{i=1}^3 \left\{ \frac{|\phi_{\tau}(x)|^2}{8(\Delta x_i)^2} \right\}.$$

В (III.30) первый член, пропорциональный  $|\phi_{\tau}(x)|^2$ , включает в себя полный электростатический потенциал  $V_Q(x)$  ядер и электронов плазмы, а также псевдопотенциал  $V_{XC}^t(x)$  кинетической энергии электронов в паре и обменно-корреляционный потенциал  $V_{XC}^u(x)$ , динамически экранирующий квазиэлектрон от остальных электронов системы. Последнее слагаемое – это рассмотренная выше энергия флуктуаций заряда бозонной пары –  $E_{m0}$ , а зависящий от спина бозонной пары вклад (двойной интеграл) описывает потенциальную энергию самодействия квазиэлектрона, которая является энергией обменного взаимодействия пары электронов внутри составного бозона для случая триплетной по спину пары ( $S=1$ ). В случае синглетной пары по спину ( $S=0$ ) это слагаемое отсутствует.

#### III.4. Механизмы когерентности электрохимических и электродинамических процессов в веществе

Понятие «когерентность» процессов означает их неразрывную связь в результате слитного протекания нескольких волновых процессов во времени и пространстве. Когерентность выражается в закономерном постоянстве связи между фазами, частотами, поляризациями, амплитудами этих волн, а

также в формировании устойчивых протяженных объектов, имеющих строго упорядоченное пространственное строение.

В теории физико-химических механизмов когерентности процессов, протекающих на микро-, мезо- и макроскопическом уровнях вещества новые результаты получены в исследованиях наноструктур, располагающихся на мезоуровне, который является посредующим между процессами, идущими на микро и макромасштабных уровнях.

В Главах. 8, 9 данного пособия нами рассмотрена общая постановка и конкретное решение ряда задач нахождения физико-химических механизмов, которые обеспечивают когерентность многоуровневых процессов в веществе с макроскопическими электромагнитными полями в их длинноволновом пределе. В частности, в пособии были рассмотрены математические подходы квантовой топологии к формулировке физико-химических моделей явлений многоуровневой когерентности, которые наблюдаются в электрохимических процессах осаждения материалов. Были взяты электрохимические процессы осаждения идущие в низкочастотных электромагнитных полях. Критерием наличия когерентности электрохимических процессов с накачкой растворов длинноволновым электромагнитным полем были использованы явления их «резонанса» на определённых частотах и получение высоко когерентных покрытий осаждаемых металлов на твёрдых подложках.

В математической теории квантово-полевой электродинамики между полем заряженной плазмы вещества и электромагнитным полем существует калибровочная связь. В термополевой динамике показано, что когерентность между волновыми модами квантово-полевой плазмы и её калибровочного электромагнитного поля возникает в результате конденсации фотонов в протяженный однородный статический объект, обладающий топологической особенностью в физическом пространстве. Из спектра бегущих волн свободного электромагнитного поля ближе всего к условиям однородности в пространстве и статичности во времени являются волны в длинноволновом низкочастотном пределе. Однако механизмы образования топологической

особенности объекта в пространстве для свободного электромагнитного поля лежат вне его законов движения. Такие механизмы содержатся в законах квантового движения компонент плазмы вещества. Поэтому эти механизмы являются физико-химическими, по сути. Они являются предметом изучения в данном приложении.

В разделах III.2 и III.3. нами показано, что образование в свободном электромагнитном поле топологической особенности в виде кинка его амплитуды на замкнутой границе финитной лоджии в физическом пространстве происходит в результате когерентного образования на этом же носителе электронного роя плазмы. Рой плазмы образует составной бозон двух электронов, имеющий спин 1 или спин 0. Таким образом, когерентность возникает внутри электронной лоджии как результат конфайнмента протяженной однородной статической моды электромагнитного поля внутри электронной лоджии.

Топологическая особенность лоджии (кинк амплитуды статической моды электромагнитного поля и плотности электронной пары) является классическим объектом при достаточно большом числе низкочастотных квантов электромагнитного поля, захваченных в бозе-конденсат лоджии. Волны, которые заперты на носителе электронной лоджии, относятся к типу кинематических волн плотности. Они согласуют движение микрочастиц плазмы (электронов, ионов, атомов, молекул) с длинноволновыми модами электромагнитного поля на мезо и макромасштабном уровнях.

В рассмотренной теоретической концепции многоуровневого строения вещества атомы и электроны в конденсированной среде могут принимать участие не только в квантово-механическом волновом движении, но и в движении макроскопическом (гидродинамическом) по сути, и в то же время не теряющем своих квантовых свойств на мезо-уровне мультисистем. Отличительная черта коллективного движения - строгая согласованность (когерентность) движения отдельных микрочастиц. Как уже отмечено выше, эти волны согласованного движения микрочастиц на мезо и макро-уровнях



образуют особый класс кинематических волн плотности. В математике эти волны применяются для описания таких типов макроскопических движений как приливные волны, волны транспорта на дорогах. Нами был применен соответствующий математический аппарат в разделе III.3. для описания когерентного движения плазмы вещества в поле классических конденсатов длинноволновых фотонов, запертых в лоджиях различной протяженности.

Предельных форм протяженности электронных лоджий в квантово-полевой химии четыре: точечные, линейные, поверхностные и объёмные. Они являются аналогами топологических особенностей фононных мод в кристаллах, соответственно, вакансий, дислокаций, границ раздела фаз и объёмов кристаллитов, которые введены в рамках термополевой динамики. Пространственные формы электронных лоджий порождаются конденсацией не фононов, а фотонов в длинноволновом пределе электромагнитного поля. Важно, что длинноволновые моды электромагнитного поля взаимодействуют только с роевой компонентой электронной плазмы, определяя эффекты мезо- и макро-скопической когерентности процессов в веществе.

Нульмерные точечные электронные лоджии нами были исследованы на примере микроскопических кубической и сферической лоджий. Построение физико-химической модели лоджий выполнено в квантово-механическом расчёте энергетических параметров электронной лоджии, захватившей атом водорода, а также, когда она свободна от ядер и ферми-газа и располагается в области квантово-размерных межчастичных полостей вещества (Гл.3).

Когерентное взаимодействие с длинноволновым ВЧ полем одномерной линейной лоджии исследовано в приложении к задачам электрохимического осаждения переходных металлов (иридия) на арсенид галлия. Показано, что инерционные и размерные характеристики линейной электронной лоджии, захватившей сульфатный биядерный комплекс иридия, позволяют описать положение частотных резонансов в выходе по току металлического иридия, наблюдаемых в эксперименте при облучении электролита ВЧ-полем (Гл.9).

Результаты когерентного взаимодействия с длинноволновым ВЧ полем плоской двумерной лоджии были описаны в пособии методами квантовой топологии. В качестве приложения к задачам электрохимического осаждения металлов была исследована когерентность покрытия металлическим иридием граней монокристаллического арсенида галлия, возникающего в результате осаждения в длинноволновом ВЧ поле из раствора электролита, содержащего сульфаматные комплексы иридия. Когерентность сопряжения двумерных лоджии границ разделов Me–GaAs достигается в случае пассивирующего слоя халькогенидов. Когерентность границы в данной системе — проявление эффекта когерентности электрохимического процесса осаждения металла и процесса накачки реакционной зоны длинноволновым ВЧ полем (Гл.10).

При наличии в плазме объёмных макроскопических мод переноса заряда возникает макроскопический ток. В низкочастотном пределе между двумя макроскопическими объектами: электромагнитным полем и полем макроскопического тока плазмы возникает когерентность, описываемая уравнениями Максвелла. Поэтому эффекты макроскопической когерентности электрохимического процесса осаждения заряженных компонент раствора электролита и подачи на него низкочастотного синусоидального или асимметричного электромагнитного поля с частотами развёртки, лежащими в звуковом диапазоне, должны возникать из решений уравнений Максвелла в феноменологических физико-химических моделях макроскопического тока заряда внутри ячейки. В них заложен механизм резонанса выхода по току на определённых частотах электромагнитного поля, так как электрохимическая система имеет макроскопические свойства ёмкости, индуктивности и т.п.

Рассмотрим подробнее энергетические соотношения при когерентном согласовании электрохимических и электродинамических процессов внутри квазиэлектронной лоджии составного бозона электронной плазмы вещества. В соответствии с формулой (III.25) для конденсации в кубической лоджии с длиной ребра  $L_m$  фононов электромагнитного поля необходимо, чтобы была

поглощена электронной парой энергия не меньшая, чем энергия флуктуаций заряда квазиэлектрона  $E_{m0}$ :

$$E_{m0} = 3\hbar^2 / (8m_e L_m^2) \quad (\text{III.31})$$

По закону сохранения энергии эта энергия накоплена за счёт конденсации в лоджии  $N_\lambda$  длинноволновых ( $\lambda \gg L_m$ ) фотонов с энергией кванта  $\hbar c / \lambda$ . Поэтому имеем уравнение, описывающее условия когерентной конденсации:

$$N_\lambda \hbar c / \lambda = 3\hbar^2 / (8m_e L_m^2). \quad (\text{III.32})$$

Из уравнения (III.32) не трудно получить соотношение для линейного размера лоджии

$$L_m = (3/8) (\hbar / m_e c)^{1/2} (\lambda / N_\lambda)^{1/2}. \quad (\text{III.33})$$

Из полученного соотношения видно, что существует прямая корневая зависимость от длины волны электромагнитного поля и обратная корневая зависимость от  $N_\lambda$  числа захваченных в конденсат лоджии фотонов.

Заметим, что формула (III.33) описывает когерентную конденсацию электромагнитного поля в квазиэлектронной лоджии только в условиях длинноволнового предела ( $\lambda \gg L_m$ ). Вводя длину комптона электрона  $\lambda_c = \hbar / (m_e c)$  формулу (III.33) и условия длинноволнового предела когерентной конденсации можно переписать в виде:

$$L_m = (3/8) (\lambda_c \lambda / N_\lambda)^{1/2}; \quad (\text{III.34})$$

$$\lambda \gg (3/8) (\lambda_c / N_\lambda). \quad (\text{III.35})$$

Видно, что даже при захвате первого фотона с длиной волны  $\lambda \gg \lambda$  условие длинноволновости уже выполняется. С ростом числа захваченных фотонов это условие выполняется ещё лучше.

Если предположить, что процесс конденсации фотонов в лоджии имеет линейный закон во времени:  $N_\lambda \sim t$ , то мы получаем обратную корневую зависимость от времени процесса конденсации фотонов в лоджии её размера:

$$L_m(t) \sim L_m(0) t^{-1/2}; \quad (\text{III.36})$$

Процесс конденсации приводит к уменьшению размера лоджии во времени. Этот процесс уменьшения лоджии не может идти до нулевых размеров. Он имеет ограничение снизу в связи с тем, что накопленная энергия фотонов создаёт высокую плотность энергии флуктуаций заряда электронной пары в объёме лоджии, которая дестабилизирует её при дальнейшем накоплении фотонов. Поэтому для каждого вещества и каждой длины волны должен существовать некоторый устойчивый размер лоджий, на который выходят лоджии за время релаксационного захвата фотонов.

Для классичности движения лоджии требуется, чтобы квантовые флуктуации числа фотонов были много меньше их среднего числа внутри лоджии. Откуда имеем оценку для классического «порога» конденсации:  $N_\lambda \sim 10^4$ . (в этом случае  $\delta N_\lambda \sim 10^2$ ). Дадим количественные оценки размеров классических лоджий. С этой целью перепишем формулу (III.34) в удобном для вычислений виде:

$$L_m = 380 (\lambda/N_\lambda)^{1/2} (\text{нм}), \quad (\text{III.34})$$

где длина волны электромагнитного поля  $\lambda$  измеряется в метрах.

В частности, в случае захвата первого фотона с длиной волны  $\lambda \sim 3$  м (100 МГц ВЧ-радиодиапазон) согласно (III.34) образуется лоджия размером около 660 нм. В дальнейшем при захвате  $N_\lambda \sim 10^4$  фотонов размер лоджии

уменьшится в сто раз и составит около 1 нм. Именно такие лоджии захватили в клетки би-ядерный сульфаматные комплексы иридия в задаче резонансов выхода по току, рассмотренной в Главе 8 данного пособия.

По формуле (III.32) можно оценить количество энергии, поглощенной в такой лоджии. Она составит около 0.1 кДж/моль. Это типичная энергия для адгезионных физических  $\gamma$ -связей. Если сравнить её с энергией теплового возбуждения, то это составит около 10 градусов Кельвина. Такой локальный «разогрев» раствора несущественен, например, при комнатных температурах в 300 К. Однако захват в эту лоджию, например, ещё ста фотонов ВЧ –поля, вместе с уменьшением клетки в 10 раз (до размера атома водорода) привёл бы к эффективному «разогреву» вещества в лоджии до температур в 1000 К, (энергия возбуждения составит 10 кДж/моль). Это, естественно, разрушило бы локальную структуру лоджии в растворе при комнатной температуре.

Эффекты макроскопической когерентности для синусоидального или асимметричного электромагнитного поля с частотами, лежащими в звуковом диапазоне, с электрохимическими процессами возникают также при захвате  $N_\lambda \sim 10^4$  фотонов. При этом, согласно формуле (III.34), при частотах порядка 100 Гц (длина волны  $3 \cdot 10^6$  м) длина лоджии конденсата фотонов выйдет на мезоскопический уровень и составит 3.8 микрон. В случае захвата  $10^8$  фотонов размер лоджии уменьшится до наноскопического – 38 нм. Таким образом, даже бытовой диапазон частот при длительном накоплении порядка сотен миллионов фотонов в когерентных лоджиях позволяет сформировать мультичастицы вещества с линейным размером около 10 нм. Однако, это очень маловероятный процесс.

## ПРИЛОЖЕНИЕ IV

### ИНФОРМАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ВЕЩЕСТВА

#### IV.1. Информационные аспекты физико-химических процессов

Информация – это математическая величина, описывающая сложность строения объекта в зависимости от физико-химической природы вещества. Численная величина информации измеряет сложность устройства объекта по универсальной формуле Хартли:  $I = \log_2 W_i$ , где  $W_i$  – число различных состояний объекта при заданном уровне его внутренней энергии и энтропии. Для введения количественной характеристики  $W_i$  объекта или системы объектов вещества необходимо определить понятие различимости состояний.

По законам термополевой динамики каждый объект вещества является квантовым. Выделение классического по форме законов движения объекта задаётся некоторыми физическими полями  $\varphi(x)$  голдстоуновских бозонов. Конденсация квантов этих полей формирует протяженные в физическом пространстве объекты, имеющие те или иные топологические особенности. Движение топологических особенностей подчиняется классическим законам. Такими объектами являются вакансии, дислокации, границы кристаллов, зёрен и фаз вещества, квазиэлектронные лоджии мультичастиц материалов. Физические поля бозонов представлены электромагнитным полем фотонов, фононным газом колебаний решётки кристалла, полем магнонов и т.п. Конденсация фононов определяет дефекты кристаллической решетки, такие как границы кристаллов, зёрен, дислокации, вакансии. Конденсация фотонов определяет электронные «дефекты» материалов – квазиэлектронные лоджии мультичастиц. Конденсация магнонов задаёт магнитные домены вещества. Список бозонных физических полей, определяющих классические объекты вещества можно продолжить, включив в него поляроны, плазмоны и т.д.

Для рассмотренных классических объектов различимыми состояниями являются те состояния, у которых различимы структуры их топологических особенностей. Например, различимы количества, форма и пространственные сопряжения дислокаций, границ зёрен и т.п. в кристаллах, мозаичная форма электронных лоджий мультичастиц. Кроме того, если протяженные объекты захватывают квантовые частицы, то классическая различимость состояний

составных объектов будет включать в себя топологические характеристики физических полей захваченных частиц. При конфайнменте электронов ферми-газа и ядер внутри электронных лоджий в классические параметры различимости состояний мультичастиц попадает граф топологии зарядовой плотности Бейдера. Этот граф задаёт химическое строение мультичастицы.

Таким образом, для различения квантовых состояний движения вещества на макроскопическом и мезоскопическом уровнях необходимо различать структуру топологических особенности бозонных конденсатов физических полей и захваченных ими квантовых частиц микроуровня. Число  $W_i^{кл}$  различимых классических структур позволяет количественно оценить сложность устройства вещества на мезо- и макроскопическом уровне по формуле Хартли в битах – единицах классической информации:

$$I_i^{кл} = \log_2 W_i^{кл}. \quad (IV.1)$$

Обратимся теперь к чисто квантовой составляющей информации. Она описывает сложность строения квантовых частиц. Проанализируем понятие различимости чисто квантовых состояний объектов вещества. Рассмотрим для удобства квантово-механическую подсистему ферми-газа электронов и ядер химической частицы запертой внутри электронной лоджии. В термодинамике и квантово-полевой химии показывается, что эта финитная химическая система имеет квантовые состояния движения, которые лежат в унитарно-неэквивалентных между собой гильбертовых пространствах  $\{H_k, k = 1, 2, \dots, W_i^{кл}\}$  квантовых состояний объекта. Эти гильбертовые пространства задаются квазиэлектронными лоджиями, которые различимы по критериям их классических топологических особенностей.

Вклад различимых модификаций гильбертовых пространств  $\{H_k, k = 1, 2, \dots, W_i^{кл}\}$  мультичастицы в классическую информацию вещества мы уже рассмотрели выше, его можно рассчитать по классической формуле (IV.1). Теперь выберем определённое гильбертовое пространство  $H_k$ . Оно является

по определению линейным векторным пространством. Размерность его называется в математике кардинальным числом  $N_k$ . По самому понятию квантовой механики два чистых квантовых состояния являются полностью различными состояниями, если они ортогональны между собой. Для них имеет место условие ортогональности:  $\langle \Psi_1 | \Psi_1 \rangle = 0$ . Но тогда в гильбертовом пространстве  $H_k$  должно иметься только  $N_k$  различных чистых квантовых состояний. Квантовая информация имеющего гильбертовое пространство  $H_k$  объекта будет задаваться его кардинальным квантовым числом по формуле Хартли в q-битах – единицах квантовой информации:

$$I_k^{KB} = \log_2 N_k. \quad (IV.2)$$

Подчеркнём, что за видимой идентичностью формул информации в классическом и квантовом случае, по содержанию они совершенно разные. Поэтому разный смысл имеют их единицы: бит классической информации и q-бит квантовой информации.

Сложностью в один бит информации обладает классический объект топологические особенности которого имеют два различных варианта. Например, объект, из двух мультчастиц имеет только две топологически различные классические конфигурации: одна соответствует отсутствию пересечения их кинковых топологических граничных особенностей (случай адгезионной  $\gamma$ -связи), другая конфигурация соответствует их пересечению (случай адгезионной  $\beta$ -связи). Эти случаи проиллюстрированы на Рис. IV.1



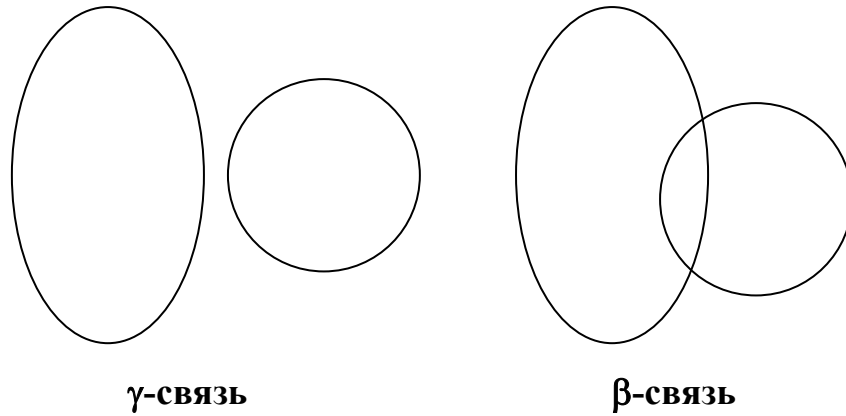


Рис. IV.1 Две различные топологические конфигурации классического объекта, состоящего из двух мультичастиц,

На Рис. IV.1 контуром показана кинковая топологическая особенность границ квазиэлектронных лоджий. Классическая информация объекта равна по формуле Хартли (IV.1) 1 бит.

Сложностью в один  $q$ -бит информации обладает квантовый объект, гильбертово пространство которого имеет размерность (кардинальное число) равную двум. Например, таким объектом является квантовый электрон, со спинорным гильбертовым пространством размерности 2. У электрона в этом пространстве существуют только два чистых квантовых состояния, которые различимы проекцией спина на выделенную ось в физическом пространстве. Любое чистое квантовое состояние электрона в таком пространстве имеет вид линейной комбинации этих двух различимых квантовых состояний:

$$|\psi\rangle = C_{\uparrow}|\psi_{\uparrow}\rangle + C_{\downarrow}|\psi_{\downarrow}\rangle, \quad (\text{IV.3})$$

при выполнении условия нормировки вида:

$$|C_{\uparrow}|^2 + |C_{\downarrow}|^2 = 1 \quad (\text{IV.4})$$

Если коэффициенты разложения  $C_{\uparrow}$ ,  $C_{\downarrow}$  принимают любые комплексные значения, то гильбертово пространство называется комплекснозначным. Так

как множество комплексных чисел задаётся двумерной плоскостью, то его кардинальное классическое число бесконечно велико и в два раза больше чем кардинальное классическое число у всего множества вещественных чисел (вещественная ось). Поэтому вещественнозначные гильбертовы пространства имеют в два раза меньшую мощность, чем их комплекснозначные аналоги. Вещественные гильбертовы пространства описывают смешанные квантовые состояния (смотрите Приложение I). В любом случае в силу бесконечной классической мощности гильбертовых пространств, сложность их устройства не возможно оценивать с помощью в классической меры информации (IV.1).

В связи с выше сказанным, отметим некоторые отличительные черты общего информационного описания мультичастиц, которые выделяют их в особое семейство квантовых частиц вещества. Они следующие:

- микроскопическое описание мультичастиц требует рассмотрения комплексных и вещественных конечномерных гильбертовых пространств финитных состояний, так как в процессах их взаимодействия или внешнего контроля их движения устройствами измерения комплексные пространства их микросостояний могут становиться вещественными.
- в связи со скачкообразным изменением строения топологических особенностей для мультичастиц определены неунитарные и неэквивалентные трансформации их гильбертовых пространств, которые невозможны для инфинитных квантовых систем без топологических особенностей.
- скачки топологии внутренней атомной структуры мультичастицы изменяют качественно спектр динамических физических величин (энергии, импульса, углового момента) и кардинальные квантовые числа (квантовую размерность гильбертовых пространств состояний), квантовую информацию, являющуюся количественной мерой сложности внутреннего устройства квантовой мультичастицы (в  $q$ -битах).
- скачки топологии структуры внешних химических связей между мультичастицами в веществе изменяют ширину спектральных распределений динамических физических величин (энергии, импульса, углового момента),

кластеров мультичастиц и классическую информацию, являющейся мерой сложности устройства кластеров мультичастиц (в битах).

#### IV.2. Модель клеточных автоматов информационных процессов

Модель клеточных автоматов имеет статус отличный от других физических моделей. Наиболее распространённым средством построения математической модели вещества служит дифференциальное уравнение, которое описывает изменение некоторой величины как функцию координат и времени. Все величины в таких уравнениях являются непрерывными, однако, клеточный автомат — полностью дискретная система. Физическим пространством является не континуум, а клеточная схема; время разбивается на последовательность дискретных шагов, а клетки автомата могут иметь лишь конечное число состояний, в то время как величина поля принимает значения из непрерывной области значений.

Реальное пространство, время и многие физические переменные величины рассматриваются как непрерывные, а не дискретные. Но из этого не следует, что дифференциальные уравнения по своей природе позволяют построить более совершенную модель реального мира. Когда уравнения должны быть решены численно, как при моделировании с помощью ЭВМ, непрерывные переменные могут быть вычислены приблизительно с некоторой конечной точностью, и на самом деле они представляются дискретными величинами. При использовании клеточных автоматов дискретность выступает в явном виде, и их временная эволюция может быть вычислена точно, здесь не нужны приближения. Кроме того, в этом случае можно в большей степени использовать возможности цифровых вычислительных машин.

Обычно эффективность имитации возрастает при увеличении уровня описания, до тех пор, пока операции, необходимые для описания высокого уровня, соответствуют операциям, выполняемым непосредственно

вычислительной машиной, производящей имитацию. Наиболее эффективно вычислительная машина проводит имитацию в том случае, когда она похожа на моделируемую систему.

Основное различие между большинством существующих вычислительных машин и физическими системами или их моделями состоит в том, что вычислительные машины обрабатывают информацию последовательно, в то время как физические системы обрабатывают информацию параллельно. В физических системах, моделируемых клеточными автоматами, значения всех клеток обновляются все сразу на каждом временном шаге. Но в стандартной машинной программе имитация клеточного автомата выполняется циклом, в котором значения всех клеток обновляются по очереди. В подобном случае простой подход состоит в написании машинной программы, которая имитирует параллельные по своей сути процессы при помощи последовательного алгоритма. Существует общепринятая структура описания алгоритмов последовательной обработки информации. Однако некоторые физические системы требуют такого описания, которое было бы параллельным по своей природе. Но общей структуры описания параллельных процессов ещё не существует. Возможно, можно этого добиться, если связать процессор с каждыми  $N$  клетками. Тогда можно увеличивать размеры моделей неограниченно, не увеличивая времени, необходимого для обновления пространства.

Внутренне присущие параллелизм и локальность — следствие того, что клеточные автоматы в действительности являются стилизованными моделями физики, обладающие такими особенностями, как реалистическое время и пространство. Поэтому их можно более непосредственно, чем другие архитектуры, отобразить на физические реализации. Ниже на рис. IV.2, для примера, показаны двумерные версии клеточного автомата с шестигранными и прямоугольными лоджиями. На рис. IV.3 даны цифровая и цветовая форма представления состояний систем внутри лоджий ( $\alpha$  графов Бейдера и т.п.).

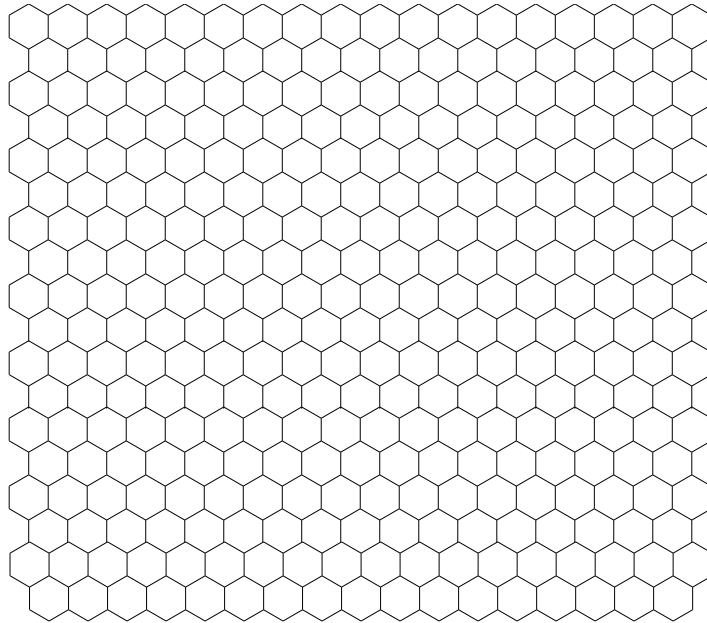
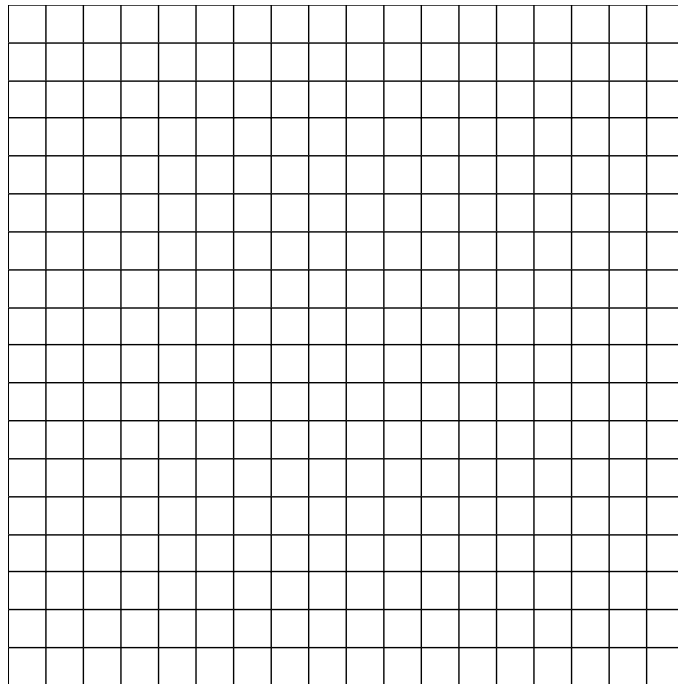




























**Шестигранные лоджии****Прямоугольные лоджии**

Рис. IV.2 Двумерные версии клеточного автомата

0	
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	

0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
											

### Рис. IV.3. Цифровые и цветовые отображения возможных состояний лоджий

Теория динамических систем изучает возникновение коллективных явлений — упорядочение, турбулентность, хаос, нарушение симметрии, фрактальность в системах, состоящих из большого числа частиц, взаимодействующих друг с другом нелинейно. Клеточные автоматы обеспечивают богатую и непрерывно растущую коллекцию моделей, в которых эти явления могут быть изучены относительно легко. Даже одномерный клеточный автомат может быть простейшей правильно определённой системой, способной на сложное самоорганизующееся поведение. В природе многие непрерывные системы имеют такую способность: начиная со случайного начального состояния они эволюционируют в высокоорганизованную структуру. Эта эволюция может быть описана в терминах аттракторов, которые притягивают систему к некоторому подмножеству всех возможных конфигураций.

Благодаря вычислениям создан новый подход ко многим проблемам. Они позволили изучать намного более сложные явления, чем можно было заранее предположить, и изменили направление и цели многих областей науки. Научные законы теперь рассматриваются как алгоритмы. Многие из них изучены при помощи вычислительных экспериментов.

Возможно, любой физический процесс можно описать при помощи алгоритма. Таким образом, любой физический процесс можно представить как вычислительный процесс. При этом надо установить, насколько он сложен. В клеточных автоматах соответствие между физическим и вычислительным процессами особенно велико. Клеточный автомат можно рассматривать как модель физической системы, а также как вычислительную систему, аналогичную обычной цифровой вычислительной машине. Последовательность начальных значений клеток в клеточном автомате можно считать абстрактными данными, или информацией, подобно последовательности двоичных разрядов в памяти цифровой вычислительной

машины. В ходе эволюции клеточного автомата информация обрабатывается: значения клеток изменяются в соответствии с определёнными правилами. Точно также разряды, хранящиеся в памяти цифровой вычислительной машины, изменяются по правилам, «встроенным» в центральный процессор вычислительной машины.

Эволюция клеточного автомата от некоторой начальной конфигурации может, таким образом, рассматриваться как вычисление, обрабатывающее информацию, которую содержит эта конфигурация.

Решеточные модели и алгоритмы вероятностных асинхронных клеточных автоматов нашли применение при исследовании фазовых переходов типа порядок-беспорядок и фазовых переходов типа расслоения на фазы. С помощью простейших клеточных автоматов исследуется молекулярно-лучевая эпитаксия и гетерогенные каталитические реакции.

Синтез моделей молекулярной динамики с алгоритмами решеточного неидеального газа и нелинейного анализа является перспективным направлением. Нелинейный анализ моделей молекулярной динамики и численные расчеты по этим моделям могут снабдить алгоритмы, основанные на клеточных автоматах, информацией о множестве “элементарных” событий и величинами предэкспонент и энергий активации для каждого “элементарного” события. В этом случае правила перехода в методе клеточных автоматов устанавливаются не *априори*, как в широко распространенных алгоритмах, а *апостериори*, после решения ряда задач для моделей молекулярной динамики. Такой подход позволяет согласовать модели различных уровней и исследовать нетривиальную динамику

Модели клеточных автоматов типа «реакция — диффузия» основаны на системах квазилинейных уравнений параболического типа с нелинейными источниками. Они широко используются в течение последних 30 лет для описания эволюции неидеальных открытых систем, начиная с микронного пространственного масштаба. Значительную роль эти модели сыграли при исследовании явлений пространственно-временной самоорганизации в



различных физических, химических и биологических системах, начиная с пионерской работы А. Тьюринга. В случаях, когда модели снабжены “правильными” нелинейными зависимостями, то есть согласованы с моделями более высоких уровней подробности описания, они обладают значительной предсказательной силой и могут быть использованы (с определенной осторожностью) для моделирования систем в нанометровой шкале пространственных размеров.

Привлекательность моделей этого уровня подробности описания заключается в наличии мощных средств их качественного анализа. К таким средствам относятся методы группового анализа и методы теории ветвления решений нелинейных уравнений. Эти средства позволяют получать информацию о качественно различных установившихся неравновесных состояниях и условиях их существования в терминах управляющих параметров до выполнения дорогостоящих расчетов эволюции систем.

Создание на базе экспериментальных данных математических двойников реакционных систем, способных не только воспроизводить и объяснять наблюдаемые в лабораторном эксперименте явления, но и предсказывать новые, ещё не обнаруженные эффекты, и целенаправленное планирование новых экспериментов на базе результатов математического моделирования явилось бы неоспоримым свидетельством высокого уровня научных знаний об объекте исследования.

Моделирование реальных физико-химических процессов требует использования реальных компьютерных машин клеточных автоматов. Чтобы синтезировать структуры значительной сложности, необходимо использовать большое количество клеток, а для того, чтобы эти структуры взаимодействовали друг с другом и существенно эволюционировали, необходимо позволить автомату работать на протяжении большого количества шагов. Для элементарных научных проблем удовлетворительная экспериментальная работа может потребовать вычисления миллиардов событий (событием является обновление одной клетки); для более сложных

приложений может быть желательным значение в тысячи или миллионы раз больше, то есть  $10^{12}$ — $10^{15}$  событий. В связи с этим обычные компьютеры здесь мало пригодны. Моделирование события в клеточном автомате может потребовать около тридцати машинных операций, содержащих каждая несколько машинных циклов, например, 10 мс на быстродействующем компьютере. Для вычисления  $10^{13}$  событий потребовалось бы несколько лет.

С другой стороны, структура клеточного автомата идеально пригодна для реализации на ЭВМ, обладающей высокой степенью параллелизма, локальности и единообразными взаимосвязями: подходящая архитектура позволяет при моделировании клеточным автоматом достигнуть эффективности по меньшей мере на несколько порядков выше, чем для обычного компьютера. Машины клеточных автоматов, имеющие размеры, скорость и гибкость, подходящие для общего экспериментирования стали доступны, начиная с 90-х годов прошлого столетия. Их топологическая пространственная структура показана на рис. IV.4.

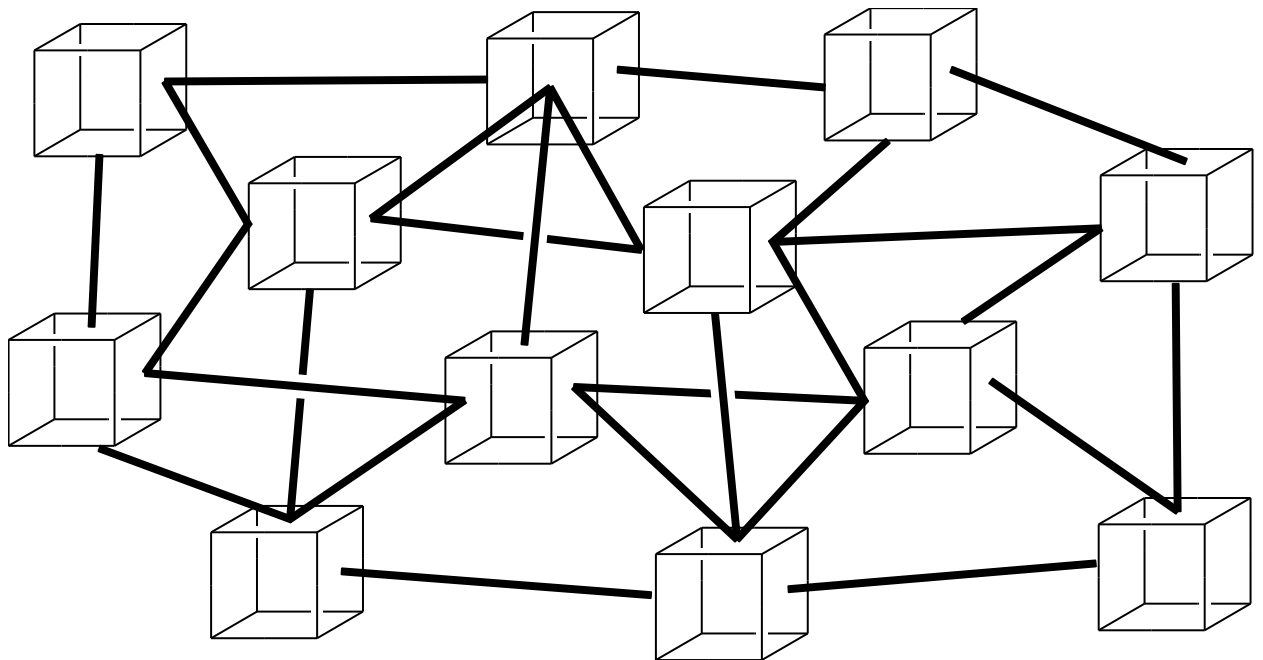


Рис. IV.4. Многомерный клеточный автомат

Машина была первоначально разработана в Лаборатории информатики Массачусетского технологического института (МТИ). Клеточный автомат, имеет схему из  $256 \times 256$  клеток. Состояние каждой клетки перевычисляется 60 раз в секунду. За счёт высокой скорости изменения состояния такой системы вместо последовательности неподвижных фотографий эволюция системы наблюдается на мониторе в виде «фильма». Доступно до четырёх плоскостей битов для кодирования состояния клетки, и, следовательно, клетка может иметь до 16-ти состояний (в одной плоскости битов клетка может иметь до 4-х состояний). Цвет задаётся в таблице, которая называется цветовой картой (см. рис. IV.3.).

Текущий кадр, представленный содержимым всех плоскостей битов, во время цикла обновления заменяется новым согласно определённому правилу. Результатом является один шаг эволюции конкретного клеточного автомата.

#### IV.3. Информационные процессы самоорганизации наноматериалов

Самоорганизующаяся система объектов без внешнего специфического воздействия (которое навязывает системе структуру или функционирование) обретает какую-либо пространственную, временную или функциональную структуру. Теория самоорганизации называется синергетикой. Используемые в синергетике понятия: бифуркация, критическое состояние, диссипативные структуры, эксергия, обратные связи, автокатализ, гистерезис, аттракторы, скейлинг, топохимическая память, стохастический хаос, детерминистический хаос, негэнтропия, информация.

Выделяют консервативную, диссипативную самоорганизацию, а также самосборку. Классификацию самоорганизации объектов мультичастичного уровня можно представить следующей схемой (рис. IV.5):

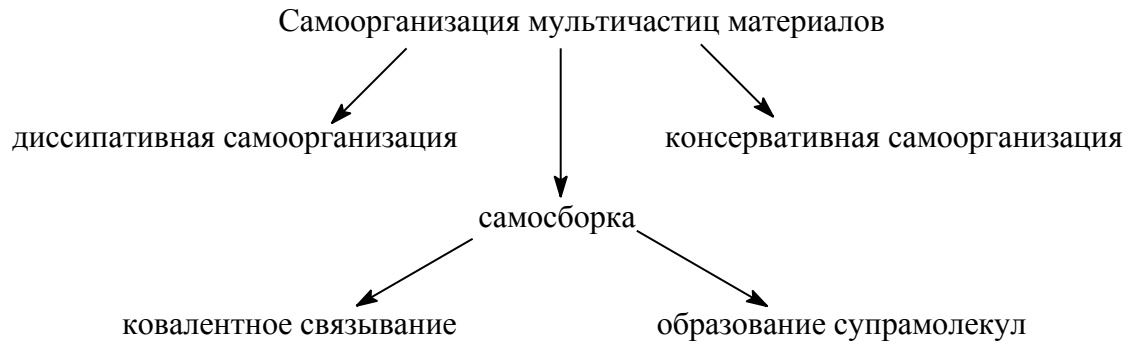


Рис. IV.5. Классификация самоорганизации наночастиц

Консервативная самоорганизация—это самопроизвольные процессы упорядочения при понижении температуры в закрытой системе, находящейся в равновесии или в условиях, близких к равновесным.

Диссипативная самоорганизация — процесс спонтанного образования и развития сложных упорядоченных структур в открытых сильно неравновесных системах.

Самоорганизация, применительно к кластерам мультиматериалов,

1. включает  $\beta$ -адгезионное взаимодействие мультиматериалов, способных к спонтанному возникновению их порядка в пространстве и/или во времени
2. включает в себя пространственный (структурный) и временной (динамический) порядок, как в тепловых равновесных, так и в неравновесных диссипативных структурах.
3. затрагивает только адгезионный, «супрамолекулярный» уровень
4. приводит к образованию мультиматериальных ансамблей кластеров за счёт специфических актов «распознавания» молекулярными компонентами друг друга.

В закрытых системах процессы статической самосборки (static self-assembly), или точной самосборки (strict self-assembly), протекают в направлении минимизации энергии Гиббса. Для характеристики эволюции в открытых системах используют понятие производства ( $dS_i/dt$ ) и потока ( $dS_e/dt$ ) энтропии. Если отрицательный поток (отдача) энтропии в окружающую среду превышает её производство внутри системы, то полное изменение энтропии в открытой системе отрицательно:

$$dS/dt = dS_i/dt + dS_e/dt < 0. \quad (IV.5)$$

Отрицательная энтропия (негэнтропия) увеличивается. Негэнтропия является основной характеристикой диссипативной самоорганизации, при превышении которой некоторого критического значения, в системе возможно образование новых диссипативных структур. Они возникают вследствие кооперативных адгезионных взаимодействий мультичастиц внутри термодинамически сильно неравновесной макросистемы, способность которой к структурированию характеризуют эксергией — максимальной работой, которую может произвести система на пути к равновесию.

Выделим, по крайней мере, три необходимых условия самоорганизации в открытых системах с образованием диссипативных структур мультичастиц:

1. отклонение от равновесия должно превышать критическое значение, то есть система должна находиться в области существования бифуркаций
2. объём системы должен быть достаточно велик, и превосходить некоторый критический объём, в котором происходит необходимое число незатухающих флуктуаций, так как взаимодействие этих флуктуаций создаёт упорядочение в системе

3. наличие положительной обратной связи

Различают следующие диссипативные структуры:

1. пространственно неоднородные;
2. периодические во времени (автоколебания);
3. пространственно-временные периодические (волны);
4. сосуществование нескольких стационарных состояний;
5. структуры со скейлинговыми свойствами (пространственное самоподобие — фракталы)
6. динамические структуры с хаотическим поведением

Примерами консервативной самоорганизации являются различные процессы кристаллизации из растворов или расплавов, рекристаллизации при спекании в поликристаллических системах, мартенситные превращения, спиноидальный распад, образование магнитных или сегнетоэлектрических доменов при охлаждении соответствующих материалов.

Примеры самосборки включают в себя процессы гидратации ионов, комплексообразование, кластерообразование, образование молекулярных кристаллов вследствие проявления ван-дер-ваальсовых сил  $\gamma$  - адгезии. Самосборка двойной спирали ДНК.

Примеры диссипативной самоорганизации: образование ячеек Бенара, тороидальные вихри Тейлора, реакция Белоусова-Жаботинского, кольца Лизиганга, спонтанное колебание электрохимического потенциала железа в азотной кислоте, кислотное растворение хрома с колебательным характером выделения водорода, периодическое разложение пероксида водорода на поверхности ртути.

#### IV.4. Модель клеточных автоматов самоорганизации наночастиц

Граф Бейдера структуры мультичастицы определяется распределением электронной плотности в пространстве, а его изменение, вызываемое смещением ядер, выражается преобразованием молекулярного  $\alpha$ -графа Бейдера. Таковы физическая действительность и математический формализм, лежащие в основе понятий образования и разрыва химических связей — процессов, которые обязательно протекают скачкообразно в системе мультичастиц. Рассмотрим задачу отыскания наиболее устойчивого состава кластера при топологических переходах  $\alpha$ -графа когезионных связей внутри мультичастиц при различных начальных условиях в их кластере, заданном графом  $\beta$  – адгезионных связей в модели клеточного автомата «NeuronLife».

Химическая реакция перестройки  $\alpha$ -графа когезионных связей внутри мультичастиц протекает через образование переходного комплекса и

включает в себя энергию активации, которую необходимо затратить для осуществления химической реакции. Три состояния (исходное, переходное и конечное) показаны для предельных вариантов формы листа энергетической поверхности на Рис. IV.6. и Рис. IV.7.

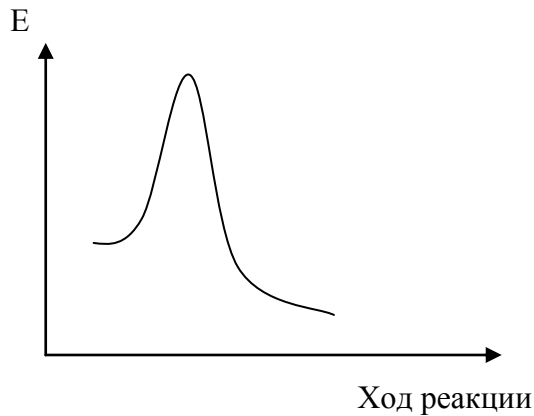


Рис. IV.6. Схема энергетической поверхности лабильного переходного состояния химической реакции

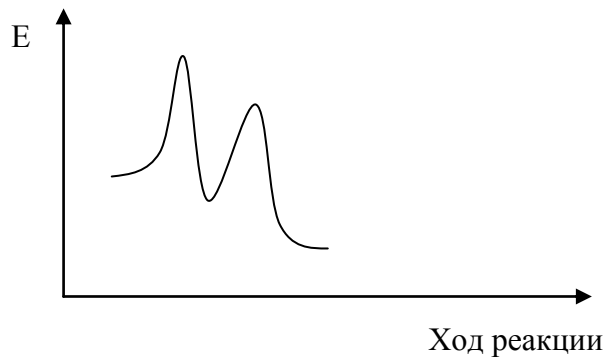


Рис. IV.7. Схема энергетической поверхности метастабильного переходного состояния химической реакции

Отдельный элемент сети — мультичастица, которая может находиться:

1. в двух устойчивых состояниях, которые переходят друг в друга, преодолевая энергетический барьер — энергию активации лабильного переходного состояния (рис. IV.6.);

2. в двух устойчивых состояниях, которые переходят друг в друга, преодолевая энергетический барьер — энергию активации метастабильного переходного состояния (рис. IV.7.).

В соответствие со схемой, представленной на Рис. IV.8. , преодоление барьеров в модели клеточных автоматов также представляется дискретным процессом, то есть осуществляется лишь при накоплении квантов энергии выше энергетического «порога».

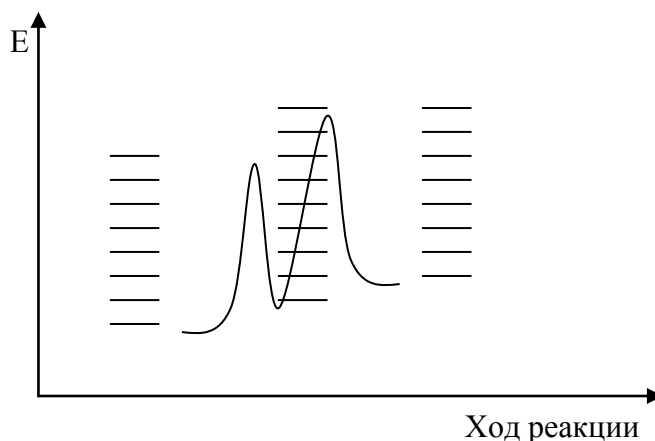


Рис. IV.8. Дискретная энергетическая структура барьеров метастабильного переходного состояния

Клеточные автоматы — это методика представления задачи, которая ставит своей целью разбиение большой задачи на множество дискретных, мелких задач таким образом, что формулировка задачи для одного элемента одновременно является формулировкой всей задачи для всех элементов.

В клеточном автомате “NeuronLife” мультичастицы представляются отдельными ячейками в сети элементов. Каждая форма воды, исходная и претерпевшая изменения в ходе реакций, обозначаются своим цветом, хотя в принципе можно было обозначить и цифрами.

1) В окне «Начальное распределение» задаётся количество мультичастиц и их состояние в начальный момент времени. Причём каждой из них присваивается номер в порядке очереди.



2) В окне «Матрица смежности» устанавливаются связи между пронумерованными мультичастицами.

3) В окне «Матрица синапсов» определяется возможность обмена энергией между соседними мультичастицами через их  $\beta$  адгезионную связь. На Рис. IV.9. показана матрица в случае триплета состояний (1; 2; 3), между которыми возможны переходы у каждой мультичастицы при контакте.

0	-1	-2	Третье
1	0	-1	Второе
2	1	0	Первое

Третье Второе Первое

Рис. IV.10. «Матрицы синапсов» обмена квантами энергии между двумя мультичастицами через  $\beta$  адгезионную связь в случае триплета состояний.

4) В окне «Матрица давлений» задаются величины энергетических барьеров, при достижении и превышении которых происходит та или иная химическая реакция.



Рис. IV.11. Схема «матрицы давлений» энергетических барьеров реакций

Система стремится к минимуму разности энергии  $\Delta E$  между соседними молекулами. Каждый соседний элемент вносит свой вклад энергии на рассматриваемый элемент. Установлено, что в большинстве случаев формирование ядра кластера происходит в соответствии с концепцией

плотной упаковки атомов. Число атомов в ядре, построенном в виде правильного 12-вершинного многогранника, составляет:  $N = [10n^3 + 15n^2 + 11n + 3]/3$ , где  $n$  - число слоёв вокруг центрального атома. Таким образом, минимальное по размеру плотноупакованное ядро содержит 13 атомов, из которых один является центральным, а остальные принадлежат первому внешнему слою. То есть рассматриваемый элемент имеет до 12 соседей. Но в случае, например, воды из-за водородных связей плотная упаковка молекул не осуществляется. Каждая молекула воды может иметь только лишь четырёх соседей. Причём каждый осуществляет водородную связь с центральной молекулой. Значит, величина энергетического барьера должна быть не более 4-х энергетических единиц.

В заключение этого раздела сделаем несколько итоговых замечаний, касающихся моделей клеточных автоматов. Они следующие:

1. самоорганизация многоуровневых мультиструктур вещества, описывается с помощью клеточных автоматов;
2. для моделирования довольно сложных физико-химических процессов в модели клеточных автоматов необходимо использовать не привычные ЭВМ, а так называемые машины клеточных автоматов;
3. компьютерное моделирование необходимо как для лучшего понимания механизмов самих процессов, происходящих в системе, так и для предсказания поведения этой системы;
4. правила перехода состояний в методе клеточных автоматов для моделирования реальных физических процессов необходимо устанавливать не «априори», как в широко распространенных алгоритмах, а «апостериори».

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Безносюк С.А., Потекаев А.И., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Фомина Л.В. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества / Томск: Изд-во НТЛ, 2005. — 264 с.
2. Drexler К.Е. Nanosystems: molecular mashinary, manufacturing, and Computation. / New York: John Wiley @ Sons. Inc., 1992. — 556 с.
3. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы/ Новосибирск: Наука. Сиб. Предприятие РАН, 1998. — 334 с.
4. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства /Екатеринбург: УрО РАН, 1998. — 199 с.
5. Умэдзава Х., Мацумото Х., Татики М. Термополевая динамика и конденсированные состояния. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1985. — 504с.
6. Мулдахметов З.М., Минаев Б.Ф., Безносюк С.А. Теория электронного строения молекул (Новые аспекты). / Алма-Ата: Наука., 1988. — 216 с.
7. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. Т.2. / Пер. с англ.— М.: Мир, 1979. — 422 с.
8. Теория неоднородного электронного газа./ Пер. с англ.; под ред. С. Лундквиста, Н. Марча.— М.: Мир, 1987. — 400 с.
9. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода //УФН. — 1995. — Т. 165, №9. — С. 977–1010.
10. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки. //УФН. — 1997. — Т. 167, №9. — С. 945–972
11. Вуль А.Я. Фуллерены как материал электронной техники. //Материалы электронной техники. — 1999. — №7. — С. 4–7.
12. Зоркий П.М., Лубнина И.Е. Супрамолекулярная химия: возникновение, развитие, перспективы. //Вестн. МГУ. Сер 2, Химия. — 1999. — Т.40. — N 5. — С. 300-307.
13. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии. //Успехи химии. — 2000. — Т.69. — N 11. — С. 995-1007.

14. Сергеев Г.Б. Нанохимия металлов. //Успехи химии. — 2001. — Т.70. — N 10. — С. 915-933.
15. Бучаченко А.Л. Нанохимия - прямой путь к высоким технологиям нового века. // Успехи химии. — 2003. — Т.72. — N 5. — С. 419-437.
16. Криохимия./ Пер. с англ.; под ред. М. Московица., Г. Озина.— М.: Мир, 1979. — 594 с.
17. Сергеев В.А., Васильков А.Ю., Лисичкин Г.В. Парофазный метод синтеза кластерных металлических катализаторов. // ЖВХО. — 1987. — Т.32. — N 1. — С. 96-100.
18. Безносюк С.А. Квантовая реология и конфайнмент электронов в наноструктурах конденсированного состояния. //Иzv.вузов.Физика. — 1994. — Т.37. — N 8. — С. 60-68.
19. Безносюк С.А. Концепция квантовой топологии наноструктур конденсированного состояния //Иzv.вузов.Физика. — 1996. — Т.39. — N 5. — С. 111-124.
20. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория. / Пер. с англ. — М.: Мир, 2001. — 532с.
21. Татевский В.М., Степанов Н.Ф. Атомы в молекулах. Квантово-химические модели // Ж. физ. химии. — 1995. — Т.69. — N 2. — С. 298-303.
22. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярного взаимодействия М.: Наука, 1982. — 312с.
23. Beznosyuk S.A., Mezentsev D.A., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. Quantum topology and computer simulation of confined hydrogen atom inside spherical form gap //NATO Science Series: II Mathematics, Physics and Chemistry.— Vol. 172. – 2004. P. 531-538.
24. Beznosyuk S.A., Zhukovsky M.S. Quantum topology of charge density and interatomic potentials in nanostructured carbone, aluminium and silicon // in Proceedings of Int. Conf. on Engineering and Technological Sciences. — Beijing: New World Press, 2000. — P. 494-497.

25. Beznosyuk S.A., Beznosyuk M.S., Mezentzev D.A. Electron swarming in nanostructures // *Computational Material Science*. — 1999. — V.14. — N 1-4. — P. 209-214.
26. Beznosyuk S.A., Kolesnikov A.V., Mezentzev D.A., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. Dissipative processes of information dynamics in nanosystems // *Materials Science & Engineering C*. — 2002. — V.19. — N 1. — P. 91-94.
27. Beznosyuk S.A. Modern quantum theory and computer simulation in nanotechnologies: Quantum topology approaches to kinematical and dynamical structures of self-assembling processes // *Materials Science & Engineering C*. — 2002. — V.19. — N 1. — P. 369-372.Ъ
28. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Жуковская Т.М. Влияние квантовой топологии кинематических связей на механизм наноструктурирования материалов // *Изв. вузов. Физика*. — 2000. — Т.43. — N12. — С. 14-19.
29. Рюденберг К. Природа химической связи, энергетический аспект. / В кн. Локализация и делокализация в квантовой химии./ Пер. с англ.; под ред. О. Шальве, Р. Додель, С. Дине, Ж.-П. Мальрьё.— М.: Мир, 1978. — С. 259-287.
30. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Колесников А.В., Мезенцев Д.А. Топологические и энергетические особенности потенциалов позиционирования и транспорта в наносистемах. // *Изв. вузов. Физика*. — 2001. — Т.44. — N2. — С. 5-11.
31. Марч Н., Янг У., Сампантхар С. Проблема многих тел в квантовой механике. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1969. — 496 с.
32. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Колесников А.В. Наноструктурная самоорганизация термостатистических систем химических частиц // *Известия АГУ*. — 2001. — N 3. — С. 7-11.
33. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия / М.: Мир, 2001. — 519 с.
34. Меньшиков Л.И. Сверхизлучение и некоторые родственные явления // *УФН*. — 1999. — Т.169. — N 2. — С. 113-154.

35. Чуев Г.Н. Статистическая физика сольватированного электрона// УФН. – — 1999. — Т.169. — N 2. — С. 155-170.
36. Лавенда Б. Статистическая физика /М.:Мир.-1999.- 432 с.
37. Смирнова Н.А. Молекулярная теория растворов./ Л.: Химия, 1987, -336 с.
38. Китайгородский А.И. Смешанные кристаллы. /М.:Наука,1983.-280 с.
39. Аналитическая химия платиновых элементов; под ред. А.П. Виноградова. – М.: Наука, 1972. – 614 с.
40. Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. – Л.: Машиностроение, 1971. – 128 с.
41. Грушина Н.В., Сапрыкина Т.Н. Электроосаждение иридия // Жур. прикл. химии. – 1992. – Т. 65. – № 11. – С. 2445-2449.
42. Безносюк С.А., Фомина Л.В. Моделирование строения наноскопических аквакомплексов иридия и механизмов электрохимической обработки сульфат-матного иридиевого электролита // Бюллетень Вестника ТГУ. –2003. –№ 11. –С.23-42.
43. Бессолов В.Н., Лебедев М.В. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников  $A^3B^5$ . // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т. 32. – № 11. – С. 1280-1298.
44. Мокроусов Г.М. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. – Томск: Изд-во ТГУ, 1990. – 230 с.
45. Божков В.Г., Куркан К.И. О механизме токопереноса в диодах с барьером Шоттки – В книге: Полупроводниковые приборы с барьером Шоттки: Сб. науч. тр. – Киев: Наук. думка, 1979. – С. 44–47.
46. Безносюк С.А., Фомина Л.В. Моделирование строения и электрофизических характеристик наноскопических границ разделов выпрямляющих контактов Ni/Ir-GaAs n-типа // Бюллетень Вестника ТГУ. – 2003. –№ 11. –С.5-22.
47. К. Эберт, Х. Эдерер Компьютеры. Применение в химии: Пер. с нем.— М.: Мир, 1988.—416с.

48. Безносюк С.А., Безносюк М.С., Жуковская Т.М. Информация склеек и компьютерная нанотехнология вещества // Известия АГУ. — 1998. — N 4. — С. 43-45.
49. Г. Хакен Синергетика. -М.: Мир,1980
50. Г. Хакен Синергетика: Иерархии неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах. –М.: Мир, 1985
51. Г. Хакен Информация и самоорганизация. –М.: Мир, 1991
52. Жданов Ю.А. Энтропия информации в органической химии, 1979 г.
53. Тоффли, Марголус, Норман Машины клеточных автоматов.—М.: Мир, 1991.-278с.
54. Нейман Дж. фон Теория самовоспроизводящихся автоматов, 1971г.
55. Г.Г. Еленин Математическое моделирование гетерогенных каталитических реакций на гранях монокристаллов благородных металлов. ЧАСТЬ I. Сверхструктуры и фазовые переходы // Российский химический журнал, том XL, №2, 1996
56. Г.Г. Еленин Математическое моделирование гетерогенных каталитических реакций на гранях монокристаллов благородных металлов. ЧАСТЬ II. Пространственно-временная самоорганизация: реконструкция поверхности катализатора, автоволновые явления// Российский химический журнал, том XLIII, №2, 1999.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ КОНЦЕПЦИИ СТРОЕНИЯ ВЕЩЕСТВА.....	14
1.1. Концепция строения вещества в теории функционала плотности неоднородного электронного газа.....	15
1.2. Концепция атомного строения вещества в теории квантовой топологии плотности.....	17
1.3. Квантово-полевая концепция плазменного строения вещества.....	23
1.4. Концепция строения вещества в теории термополевой динамики.....	35
ГЛАВА 2. НАНОСТРУКТУРЫ «ХОЛОДНОЙ» ЭЛЕКТРОННО- ЯДЕРНОЙ ПЛАЗМЫ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ .....	45
2.1. Электронное строение наноструктур «холодной» плазмы вещества... ..	45
2.2. Квантовая топология газовой компоненты электронной плазмы... ..	47
2.3. Роевая наноструктура электронной плазмы вещества .....	50
2.4. Моделирование строения наноструктур.вещества.... ..	56
2.5. Силы связи в наноструктурах вещества .....	58
2.6. Расчёт сил связи методом нелокального функционала плотности .....	63
2.7. Особенности манипулирования силами связи в нанотехнологиях.....	68
ГЛАВА 3. САМООРГАНИЗАЦИЯ НАНОСТРУКТУР МАТЕРИАЛОВ .....	72
3.1. Квантовая модель термостатистических макросистем наночастиц .....	73
3.2 Функциональные процессы самоорганизации наночастиц. ....	76
ГЛАВА 4. ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ «СНИЗУ-ВВЕРХ» .....	80
4.1. Вариационный расчет топологии наноатома углерода .....	81



4.2. Потенциалы сил когезии и адгезии наночастиц углерода	82
4.3. Физико-химические механизмы поатомной сборки «снизу-вверх» наноуглерода	87
4.4. Каталитическое действие атомов группы железа на рост наноуглерода	89
4.5. Квантово-статистическая модель слоевых наноструктур криогенного раствора составов $B_xN_{1-x}$ и $C_xC_{(1-x)}$	94
4.6. Слоистые соединения графита с переходными металлами	103
4.7. Криогенные соконденсаты атомов переходных металлов и молекул бензола	106
4.8. Межатомные потенциалы в атомарно-диспергированных растворах	111
4.9. Статистический расчет термодинамических характеристик бинарного атомарно-диспергированного раствора	117
4.10. Моделирование механизмов миграции атомов в бинарных файловых наноструктурах	122
<b>ГЛАВА 5. ОСНОВЫ НАНОТЕХНОЛОГИЙ «СВЕРХУ-ВНИЗ»</b>	135
5.1. Потенциалы сил связи в наносистемах Al, Ga, P, As.....	137
5.2. Потенциалы сил связи в наносистемах Si, Ge	139
5.3. Физико-химические закономерности сил связи наночастиц — Al, Ga, Si, Ge, P, As	142
<b>ГЛАВА 6. ОСНОВЫ СМЕШАННЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ</b>	146
6.1. Физико-химические параметры контактов $A^{III}B^V - A^{III}B^{VI}$	148
6.2. Кристаллохимические модели контактов $A^{III}B^V - A^{III}B^{VI}$	154
6.3. Модели строения границы раздела арсенид галлия–металл с промежуточными слоями оксидов и халькогенидов	158
<b>ГЛАВА 7. ОСНОВЫ ИНФОРМАЦИОННЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ</b>	167
7.1 Нанотехнологические процессы самоорганизации материалов	168

7.2. Примеры самоорганизующихся наносистем	171
7.3. Модель клеточных автоматов для описания явления самоорганизации наносистем	174
7.4 Информационные процессы эволюции наночастиц.	181
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	187
ПРИЛОЖЕНИЕ I. МЕТОД МАТРИЦ ПЛОТНОСТИ В ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ВЕЩЕСТВА...	192
I.1. Математический аппарат матриц плотности.....	192
I.2. Вычисление средних значений физико-химических величин.....	194
I.3. Основы теории функционала плотности в методе матриц плотности...	197
I.4. Матрицы плотности в теории измерений физических величин.....	200
I.5. Матрицы плотности в статистической термодинамике вещества.....	205
ПРИЛОЖЕНИЕ II. МЕТОД КВАНТОВОЙ ТОПОЛОГИИ В ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ВЕЩЕСТВА...	207
II.1. Математический аппарат топологических пространств.....	207
II.2. Квантовая топология атомов вещества.....	209
II.3. Квантовая топология электронных лоджий вещества.....	214
ПРИЛОЖЕНИЕ III. МЕТОД КВАНТОВО-ПОЛЕВОЙ ХИМИИ В ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ВЕЩЕСТВА...	219
III.1. Математический аппарат квантово-полевой химии.....	219
III.2. Свойства бозонной роевой компоненты электронной плазмы.....	221
III.3. Квантово-полевая химия мультичастиц вещества.....	225
III.4. Механизмы когерентности электрохимических и электродинамических процессов в веществе.....	236

ПРИЛОЖЕНИЕ IV. ИНФОРМАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ В ТЕОРИИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ ВЕЩЕСТВА.....	243
IV.1. Информационные аспекты физико-химических процессов.....	243
IV.2. Модель клеточных автоматов информационных процессов.....	248
IV.3. Информационные процессы самоорганизации материалов.....	256
IV.4. Модель клеточных автоматов самоорганизации мультичастиц.....	259
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	264
ОГЛАВЛЕНИЕ.....	269