

С.А.Безносюк, М.С.Безносюк, Д.А.Мезенцев

**Электронная нанотехнология материалов**

В формализме кинематических волн электронной плотности описаны основы квантовой технологии электронных лоджий и корпускул, определяющих наноструктурный уровень процессов в веществе. На основании того, что каждая N-электронная лоджия может быть или вакантной, или занятой сильно-коррелированным N-электронным кластером — корпускулой — показано, что наноструктура потенциально существует в системе вакантных лоджий и процессе наноструктурирования материала возникает в результате рождения корпускул в лоджиях. Приведены вклады в энергию занятой лоджии, несущей нанокорпускулу. Рассмотрена устойчивость электронных корпускул в наносистемах лоджий с различной пространственной размерностью на основе модели “желе” сильно-коррелированных корпускулярных электронов.

**Введение**

Природные наноструктуры обеспечивают морфогенезис и эволюцию в неупорядоченных средах. Простираясь номинально от длин нескольких ангстрем до нескольких сотен ангстрем, наноструктурный уровень обеспечивает развертывание множества новых исследовательских и прикладных программ в области физики, химии, биологии и индустрии информационных технологий. С начала 90-х годов физика и химия наносистем достигли впечатляющего прогресса в решении проблем наноэлектроники, нанофазных материалов, геной инженерии и катализа [1-4].

Нанотехнология в настоящий момент является наиболее трудной проблемой. Программы, заявленные в этой области, опираются пока лишь на простые механические устройства нанометрового диапазона типа ультра-дисперсных наночастиц углерода (см., например, [5]). Дизайн электронных устройств (машин, приборов, двигателей) нанометрового масштаба представляет собой наиболее “темный” раздел с точки зрения квантовой концепции. Поэтому изучение квантового конфайнмента и транспорта электронов в межатомных каналах в условиях пространственной локализации энергии возбуждения лежит пока за границами возможностей компьютерного эксперимента [6].

Ключевой задачей является разработка адекватных теоретических подходов для строгого и последовательного развития методов компьютерного моделирования и расчета параметров электронных явлений в наносистемах. Концепция квантово-полевой химии (КПХ) [7] представляет один из требуемых подходов. В КПХ каждый масштабный уровень механики конден-

сированного состояния (атомный, мезо- и макроскопический) имеет свою обусловленность иерархией подмножеств электронных топологических элементов, а именно: атомов, лоджий и среды. Все уровни этих структурно-образующих элементов однозначно определяются векторным полем распределения градиента электронной плотности в физическом пространстве материала [7,8].

**Механизмы наноструктурных переходов**

Основу математического аппарата КПХ составляет представление кинематических волн электронной плотности (КВЭП)  $\{\varphi_{q\chi m\tau}^1(x)\}$ :

$$\begin{aligned} \varphi_{q\chi m\tau}^1(x) = \\ = \varphi_{0m\tau}^1(x) \exp\left(i\vec{q}_{\chi} \Theta\left(x; \left[\varphi_{0m\tau}^1(x)\right]\right)\right) \end{aligned} \quad (1)$$

КВЭП задают пространства состояний корпускул, запертых на носителях m-лоджий. Конфайнмент корпускулы в лоджии задается параметром порядка наноструктуры — амплитудой КВЭП-  $\varphi_{0m\tau}^1(x)$ , связанным с плотностью электронов в корпускуле формулой

$$n(x) \big|_{\Omega_m} = n_{\tau}(x) \big|_{\Omega_m} \equiv N_m \left| \varphi_{0m\tau}^1(x) \right|^2. \quad (2)$$

Реология корпускул вместе с лоджиями описывается квантовыми уравнениями движения, общий вид которых получен в [6,7]. Используя общие условия и уравнения квантовой реологии системы оккупированных и вакантных лоджий, можно при определенных приближениях создать достаточно реалистичный компьютерный эксперимент по дизайну наноструктурных превращений. Основным условием рождения или уничтожения корпускулы в конкретной электронной лоджии является вариационное условие минимизации энергии. Согласно КПХ, внутренняя энергия лоджии при наличии в ней корпускулы имеет в расчете на электрон следующий вид [7]

$$\begin{aligned} \varepsilon^1[\varphi_{0m\tau}^1] = \int_{\Omega_m} dx \{Q_{m\tau}(x) + \\ + G_{m\tau}(x)\} \left| \varphi_{0m\tau}^1(x) \right|^2 + \\ + \left( \hbar^2 / 2m_e \right) \int_{\Omega_m} dx \left| \nabla \varphi_{0m\tau}^1(x) \right|^2 - \\ - e^2 \iint_{\Omega_m} dx dx' \odot \left| \varphi_{0m\tau}^1(x) \right|^2 \left| \varphi_{0m\tau}^1(x') \right|^2 / 2 \left| \vec{r} - \vec{r}' \odot \right|. \end{aligned} \quad (3)$$

С учетом баланса импульса корпускуле необходимо дополнительно к внутренней энергии (3) приписать внешнюю кинетическую энергию относительно лабораторной системы координат [6], так что полная энергия в расчете на один электрон принимает вид

$$\varepsilon_{m\tau}^1 = \langle (\bar{P}_{m\tau}^1)^2 / 2m_{e\tau} \rangle + \varepsilon^1 [\phi_{0m\tau}^1]. \quad (4)$$

### Модель сильнокоррелированных электронов

Нанофазы материалов тесно связаны с существованием в них протяженных дефектных областей, имеющих низкую фрактальную размерность. Типичными примерами таких областей являются нанотрубы, нанослои и наноканалы [9]. Эти элементы предполагается использовать в нанотехнологиях в качестве строительных деталей. Электронные механизмы устойчивости, механики и превращений этих элементов могут быть раскрыты в рамках моделей КПХ.

Будем предполагать, что в области нанoeлементов реализуется устойчивое состояние корпускулярных электронов, образующих низкоразмерную жидкость. Эта сильнокоррелированная жидкость электронов формирует как бы потенциальный барьер, поддерживающий особую “искаженную” геометрию нанотрубов и т.п. В силу того, что корпускулярные электроны лежат в областях электронной среды между атомами [8], то распределение в них электронной плотности близко к однородному, и, следовательно, для их моделирования можно использовать модель типа “желе” [10]. Пространственную размерность модели “желе” обозначим  $g$ . Для простоты моделирования будем предполагать кубическую форму одноэлектронных лоджий с плотностью, определяемой отношением числа электронов к объему всех занятых лоджий:

$$n(x, t) = \bar{n} = \lim_{N, \Omega \rightarrow \infty} \left( \frac{N}{\Omega} \right). \quad (5)$$

Согласно (3), (4) и (5), в аппроксимации модели “желе” энергия корпускулярного электрона в занятой им лоджии примет вид:

$$\varepsilon_{mj}^1 = \frac{1}{m_e} \langle \Delta P_{mj}^2 \rangle - \iint_{\Omega_{mj}} d\Omega' d\Omega \frac{\bar{n}^2 e^2}{2} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (6)$$

Формула для кинетической энергии корпускулярного электрона внутри занятой им лоджии может быть определена из соотношения неопределенности Гейзенберга

$$\frac{1}{m_e} \langle \Delta P_{mj}^2 \rangle = \sum_{i=1}^g \frac{(\hbar/2)^2}{2m_e} \langle \Delta L_{mj}^2(i) \rangle^{-1}, \quad g \in \{1, 2, 3\}. \quad (7)$$

Предполагая нормальное распределение смещений границ лоджий в однородном пространстве модели “желе”, дисперсию координат корпускулы вдоль каждой степени свободы можно оценить как

$$3 \langle \Delta L_{mj}^2(i) \rangle^{1/2} = (\Omega_{mj}^1)^{1/3} \equiv (\bar{n})^{-1/3}. \quad (8)$$

Учитывая соотношения (7) и (8), выражение (6) можно переписать в форме:

$$\varepsilon_{mj}^1 = g \frac{\hbar^2}{m} \left( \frac{9}{8} \right) \bar{n}^{2/3} - e^2 \frac{(36\pi)^{1/3}}{5} \bar{n}^{1/3}. \quad (9)$$

Вводя эффективный радиус корпускулярного электрона  $r_s$  и используя атомную систему единиц, формулу можно окончательно преобразовать к виду

$$\varepsilon_{mj}^1 = 0.867 g \frac{1}{r_s^2} - 1.200 \frac{1}{r_s}, \quad (10)$$

где

$$(4\pi/3)(r_s a_0)^3 = (\bar{n})^{-1},$$

$$a_0 = \hbar^2 / m_e e^2, 1Ry = e^2 / 2a_0.$$

В трехмерном случае выражение (10) можно протестировать переходом от электронной фазы однородного газа к однородному кристаллу Вигнера. Известно [10], что в пределе высокой электронной плотности ( $r_s < 1 a_0$ ) энергия однородного электронного газа может быть аппроксимирована как

$$\varepsilon_{hgas}^1 = 2.21 \frac{1}{r_s^2} - 0.916 \frac{1}{r_s}, \quad (11)$$

при низких плотностях ( $r_s > 10 a_0$ ) существует альтернативная аппроксимация сильнокоррелированного электронного кристалла Вигнера:

$$\varepsilon_{lcrys}^1 = 2.66 \frac{1}{r_s^{3/2}} - 1.792 \frac{1}{r_s}. \quad (12)$$

Эти две предельные формы разложения энергии не имеют общей области применимости. Различные интерполяционные формулы для промежуточных плотностей электронной жидкости используются в расчетах. Формула (10) даст новую интерполяцию в случае  $g=3$ , а именно,

$$\varepsilon_{mfluid}^1 = 2.60 \frac{1}{r_s^2} - 1.200 \frac{1}{r_s}. \quad (13)$$

### Приложения модели корпускулярных электронов

Согласно требованиям вариационной процедуры, состояние сильнокоррелированной жидкости корпускулярных электронов имеет промежуточную область устойчивости между состояниями вырожденного электронного газа и вигнеровского кристалла в интервале ( $1.3 a_0 < r_s < 9.0 a_0$ ). При этом минимум энергии достигается при энергии -1.9 эВ/эл. и  $r_s \sim 4.4 a_0$ . Заметим, что реальная плотность электронов в межатомных областях ( $2a_0 < r_s < 5.5a_0$ ) соответствует устойчивости электронной жидкости корпускул, а не состоянию трехмерного электронного газа. При понижении размерности равновесные значения плотности электронов увеличиваются ( $r_s \sim 2.9 a_0$  — для двумерной и  $r_s \sim 1.5 a_0$  — для одномерной систем), соответственно, возрастает и устойчивость слоев и

трубок корпускулярных электронов (-2.9 эВ/эл., -5.7 эВ/эл.). Таким образом, элементарное использование модели электронных корпускул позволяет описать, во-первых, возможность трехмерных наноструктур электронов в реальных материалах и, во-вторых, обнаруживает возрастание устойчивости наноструктур при понижении размерности барьеров электронных корпускул, т.е. предпочтительность нанотрубок перед нанослоями и последних перед объемными фрагментами. Это качественно верный результат.

Сопоставление результатов развитой простой модели с реальными наноструктурированными материалами позволяет выявить и еще количественное согласие с известными экспериментальными данными. Например, полость  $C_{60}$  фуллерена имеет равновесный радиус около  $4a_0$  [11], что согласуется с нашей оценкой для равновесного объема корпускулярного электрона и долж-

но определять захват таких электронов в полосках при образовании интеркалированных атомами простых металлов фуллереновых соединений. Для слоистых интеркалированных соединений графита наблюдается уменьшение равновесного радиуса электронных полостей до расчетного  $3a_0$ . Наконец, различные одномерные каналы транспорта электронов, например, ядра дислокаций и каналы в био-мембранах [12] имеют радиус, близкий к полученному ( $1.5 a_0$ ) в вышеприведенной модели.

В заключение отметим, что предложенная модель корпускулярных электронов позволяет реализовать с помощью компьютерного эксперимента исследование геометрических фазовых превращений типа перколяционных переходов, магнитного упорядочения по типу модели Изинга, кинетических моделей типа клеточных автоматов в отмеченных выше наносистемах.

### Литература

1. Kastner M.A. // Rev. Mod. Phys.-1992.- V. 64.- P. 849-900.
2. Siegel R.W. // Phys. Today.- 1993.-V.46.- N 10.- P. 64-68.
3. Jena P., Khanna S.N., Rao B.K. // Int. J. Mod. Phys.- 1992.- V.6.- P. 3657-3685.
4. Kastner M.A. // Phys. Today.-1993.-V. 46.-N 1.- P. 24-31.
5. Merkle R.C. // Nanotechnology.- 1991.- V.2.- P. 134-141.
6. Безносюк С.А. // Изв. вузов. Физика.-1996.- Т.39.- №5.- С. 111-124.
7. Beznosyuk S.A., Minaev B.F., Dajanov R.D., Muldakhmetov Z.M. // Int. J. Quant. Chem.- 1990.- V.38.-N6.- P. 779-797.
8. Безносюк С.А. // Изв. вузов. Физика.-1994.- Т.37.- №8.- С. 60-67.
9. Kiang C.H., Goddard III W.A., Beyers R., Salem J.R., and Bethune D.S. // J. Phys. Chem. of Solids.- 1996.-V.57.- N1.- P. 35-40.
10. Марч Н., Янг У., Сампантхар С. Проблема многих тел в квантовой механике.- М.: Мир, 1969.- 496 с.
11. Hebard A.F. // Phys. Today.-1992.- V.45.- N 11.- P. 26-32.
12. Клоцман С.М. // УФН.-1994.- Т.164.- № 4.- С. 443-446.

