

УДК 535.361

*С.А. Безносок, М.С. Жуковский,
Т.М. Жуковская, А.В. Колесников*

Наноструктурная самоорганизация термостатистических систем химических частиц

Самоорганизующиеся материалы в наступившем веке составят существенную конкуренцию традиционным сплавам и пластмассам. Эти материалы создаются на основе межатомных и межмолекулярных 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 [1].

Теоретические разработки в области самоорганизации химических систем 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» 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.

В последние годы стало ясно, что особые качества самоорганизующихся материалов связаны с тем, что они обладают определенным наноструктурным строением [2]. Связь между наличием наноструктурных кластерных элементов в веществе и наличием у него свойств самоорганизации является предметом данного исследования.

Мы рассматриваем основные детали математического описания термостатистических систем химических частиц. Здесь основное внимание уделяется эффектам, связанным с вырождением электронных степеней свободы внутри химических частиц и наличием соотношений неопределенностей для квантовых и тепловых процессов. Во второй части работы анализируем основные причины эффектов самоорганизации термостатистических систем химических частиц в результате проявления эффектов обменного взаимодействия между

химическими частицами. Здесь показано, что формирование обменных кластеров химических частиц обуславливает появление мезоскопического уровня наноструктур, который эволюционирует по законам квантовой статистики. Это и создает иерархию самоорганизующихся процессов в форме триады квантово-механических, квантово-статистических и термостатистических процессов в системах химических частиц.

Термостатистические системы химических частиц. Пусть N электронов и Y ядер образуют термостатистическую систему M химических частиц, находящуюся в тепловом контакте между собой и с термостатом. Кинематическая структура термостатистической системы задается экстенсивными наблюдаемыми – механической энергией E , занимаемым объемом V и химическим составом $\{M_a\}$, где a – сорт химической частицы. Химическая частица является квантово-механической системой Y_a ядер и N_a электронов, запертых в компактном блоке V_a физического пространства [3].

Реальные квантово-механические процессы имеют время жизни Δt , которое связано с энергией флуктуаций среды ΔE соотношением неопределенностей 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.

Подсистема электронов химической частицы образует абсолютно вырожденный по числу пространственных степеней свободы квантово-механический рой [4], поэтому полное число термализуемых пространственных степеней свободы химической частицы – $3Y_a + 1$.

Термостат задает канонически сопряженные с наблюдаемыми величинами системы химических частиц термодинамические интенсивные параметры – температуру T , давление P , химические потенциалы $\{\mu_a\}$. Динамическая структура термостатистической системы задается кинетическими уравнениями теплового, механического и химического равновесия.

Реальные термостатистические процессы идут в сторону термодинамически равновесного состояния. Согласно второму началу термодинамики существует функция кинемати-

ческой структуры термостатической системы, энтропия S , обладающая свойством вогнутости в термодинамическом равновесии. Она выражается формулой Больцмана $S = k \ln W$, где W – число микросостояний наивероятной кинематической структуры, а k – универсальная постоянная Больцмана [5]. В равновесном состоянии наивероятнейшее значение любой наблюдаемой системы совпадает с термостатическим средним значением. При этом тепловые флуктуации наблюдаемых систем распределены по закону случайных ошибок Гаусса относительно среднего значения. В случае достаточно высоких температур термостата T на каждую термализуемую степень свободы приходится в среднем энергия тепловых флуктуаций ΔE_T , которая описывается соотношением неопределенностей вида

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

Предельными 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 ($Y + N$ химических частиц). Электронная подсистема полностью не вырождена, и поэтому полное число пространственных термализуемых степеней свободы максимально – $3Y + 3N$. В предельном случае кинематической структуры твердого тела электронная подсистема полностью вырождена, и полное число пространственных термализуемых степеней свободы минимально – $3Y + 1$. Кинематические структуры остальных по составу термостатических систем имеют промежуточное число таких степеней свободы из-за частичной вырожденности электронов внутри роев M химических частиц. Эффективное число термализуемых пространственных степеней свободы в этих случаях – $3Y + M$.

Уменьшение числа термализуемых степеней свободы снижает теплоемкость и энтропию системы. За счет предельного вырождения электронных степеней свободы энтропия твердого тела значительно ниже энтропии плазмы. Изменение числа химических частиц пропорционально изменяет число электронных степеней свободы, задействованных в теплообмене, изменяя термодинамическое равновесие системы в целом.

Квантово-статистические процессы самоорганизации кластеров химических частиц. При заданном составе M химических частиц

фиксировано число термализуемых пространственных степеней свободы электронов: их столько, сколько вырожденных роев – 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 роев, локализованное в области их пересечений. Кинематическую структуру обменного кластера m химических частиц ($m \ll M$) 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 вида [6]:

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

Здесь A_{mbi} – оператор антисимметризации произведения волновых функций химических частиц $\{\Psi_p^{mbi}, p = 1, \dots, m\}$, заданный графом склейки кластера. Квантово-статистическое состояние кластера имеет аддитивные вклады от m статистических операторов электронных роев химических частиц и от b статоператоров межроевых обменных склеек:

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

Таким образом, при заданном составе M химических частиц в термостатической системе возможно формирование квантово-статистических наноструктур из m -частичных кластеров за счет обменно-корреляционных склеек их электронных роев.

В рамках теоретического подхода математического формализма квантово-полевой химии [3] самоорганизованный кластер химических частиц имеет внутреннее измерение по типу изотопического «спина» b . Оно расслаивает кинематическую структуру m -кластера по изотопическому «спину» – b -числу топологических склеек в кластере. В заданном слое изотопического спина b -кластера лежат различные между собой по пространственным перестановкам склеек графы A_{mbi} , образующие мультиплет изотопического спина кластера.

Внутри кластера связность электронных роев через области склеек химических частиц дает обменно-корреляционный вклад в кинематическую структуру кластера от дополнительных электронных b -квaziчастиц склейки. По аналогии с теорией строения ядра можно говорить о различных «изотопах» кластера, содержащих m -химических частиц и b -квazi-

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

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

и информацией Хартли как двоичного логарифма мультиплетности:

$$I_{mb} = \text{Log}_2 W_{mb} = \text{Log}_2 \{[m(m-1)/2]!\} - \text{Log}_2 \{[m(m-1)/2 - b]!\} - \text{Log}_2 \{b!\}. \quad (3)$$

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

Динамическая структура кластера задается уравнением Неймана для квантового статистического оператора каждой p -й химической частицы внутри кластера вида [6]:

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

Здесь оператор F_p^{Ambi} в правой части есть стохастический флуктуирующий оператор. Он появляется из-за квантово-статистических флуктуаций фазы в областях локализации склеек в кластере. В силу канонической сопряженности фазовые флуктуации $\Delta\theta_{pp'}$ связаны квантово-статистическим соотношением неопределенностей с флуктуацией числа электронов $\Delta N_{pp'}$ внутри склейки pp' по следующей формуле [6]:

$$\Delta\theta_{pp'} \Delta N_{pp'} \geq 1/2. \quad (4)$$

В соответствии со структурой уравнения Неймана взаимодействие химических частиц посредством квазичастиц склейки задает квантовый стохастический процесс диффузии границ областей склеек и связанный с этим процесс флуктуирования квантово-механических наблюдаемых химических частиц в кластере. Квантово-статистические флуктуации отличаются от тепловых флуктуаций, возникающих при тепловом контакте кластера химических частиц с термостатом при температуре T .

Принцип минимальности механической энергии (действия процесса) ведет к вырождению электронных термализуемых степеней свободы $M \rightarrow 1$. Релаксация к термодинамическому равновесию за счет повышения энтропии ведет к снятию этого вырождения: $M \rightarrow 3N$. В заданных интенсивными параметрами термостата условиях возникает временной процесс эволюции термостатической системы, оп-

ределенный компромиссом между механической и тепловой энергиями. Согласно [5] процесс начинается и заканчивается актами изоляции термостатической системы от термостата. Процесс эволюции термостатической системы включает в себя квантово-статистические субпроцессы изменения изотопического спина b -кластеров. Эволюция изотопического спина кластера изменяет его сложность и его запас информации. Каждый квантово-статистический субпроцесс эволюции начинается и заканчивается изменением химического состава кластеров.

Химический состав кластеров меняется за счет химических реакций и адсорбционно-десорбционных процессов. 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 счет обмена группами атомов между химическими частицами внутри кластера.

Важно отметить, что квантово-статистические субпроцессы 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 среды определенного порога дефазировывает волновые функции и катастрофически нарушает квантово-механическую эволюцию. В результате происходят химические реакции распада химических частиц или их синтеза. Изменение нуклеарности m кластеров нарушает баланс между механической энергией и тепловой энергией и изменяет временной процесс эволюции термостатической системы.

Информационный «принцип мини-макса» для квантово-статистической эволюции самоорганизующихся кластеров химических частиц. Рассмотрим вопрос о содержании и форме информационного принципа, управляющего квантово-статистическими процессами эволюции кластеров. Рост числа склеек b понижает механическую энергию кластера, поэтому вариационный принцип квантовой механики будет способствовать увеличению изотопического спина $b \rightarrow b_{max}$. Максимальное число склеек b_{max} определяется числом нуклеарности m и его геометрией g_m . Последняя зависит от формы и размера химических частиц в составе

кластера, а также от доступной кластеру пространственной полости внутри пространства термостатической системы. Таким образом, для кластера с нуклеарностью m кинематической структурой допускаются сдвиги изотопического числа лишь в ограниченной области переменной b :

$$b_{\min} \leq b \leq b_{\max}; \quad b_{\min} = m-1; \quad b_{\max} = b_{\max}(m, g_m) \leq m(m-1)/2; \quad (5)$$

при наличии в квантово-статистической эволюции тенденции:

$$b \rightarrow b_{\max}(m, g_m). \quad (6)$$

Соответственно, для изменения информации в ходе квантово-статистического процесса эволюции мы получаем информационно-энергетический закон:

$$I_{mb} \rightarrow I(b_{\max}(m, g_m)) = \text{Log}_2\{[m(m-1)/2]!\} - \text{Log}_2\{[m(m-1)/2 - b_{\max}(m, g_m)]!\} - \text{Log}_2\{b_{\max}(m, g_m)!\}. \quad (7)$$

Этот закон квантово-статистической эволюции кластеров не описывается универсальной формулой минимальности или максимальности информации в конечном изотопическом состоянии кластера. Итоговое состояние изотопа соответствует принципу минимальности внутренней механической энергии кластера химических частиц при соблюдении условий кинематических связей, которые накладываются извне термостатическим процессом. В квантово-статистическом процессе всегда происходит «размножение» информационных внутренних электронных степеней свободы b при постоянстве внешних энтропийных – m .

Условие (7) можно переформулировать как «мини-макса» условие 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 имеются только два случая:

$$I_{mb} \rightarrow I_{\max}(b_{\max}(m, g_m); \quad b_{\max}(m, g_m) \leq m(m-1)/4; \quad (8)$$

$$I_{mb} \rightarrow I_{\min}(b_{\max}(m, g_m); \quad b_{\max}(m, g_m) > m(m-1)/4. \quad (9)$$

Для случая (8) информационно-энергетический закон гласит, что квантово-статистический процесс идет необратимо в сторону увеличения информации до максимально возможного значения I_{\max} [7]. Для второго случая (9), наоборот, квантово-статистический процесс идет необратимо в сторону уменьшения информации до минимально возможного значения I_{\min} . В обоих случаях формула (7) дает «мини-максное» значения запаса информации в кластере.

Из вышеизложенного видно, что природные процессы, управляемые в термостатических системах балансом принципов квантовой механики и классической термодинамики, на уровне квантово-статистических наносистем кластеров управляются дополнительно «принципом мини-макса» информации, поэтому процессы кластерной самоорганизации термостатических систем могут идти в различных режимах по такому параметру, как информация.

Регулирование информационного режима процессов самоорганизации кластеров в термостатических системах химических частиц с целью повышения, понижения или стабильности информационной емкости представляет несомненный интерес для информационных технологий и биотехнологий. Возможность целенаправленного регулирования режимов процессов самоорганизации кластеров в термостатических системах химических частиц лежит в основе современной нанотехнологии.

Важным является то, что подбором интенсивных параметров термостата (температура, давление, химический потенциал, напряженности различных внешних силовых полей), состава элементарных частиц ядер и электронов можно подобрать и создать режим термостатического процесса кластерной самоорганизации, при котором информационная емкость всей системы будет выходить на максимум и поддерживаться в устойчивом состоянии. По-видимому, этот режим реализуется в биологических системах на стадиях их роста и зрелости. Естественный процесс потери информации реализуется на стадиях старения биологических организмов.

Литература

1. Tolles W.M. Self-Assembled Materials // MRS Bulletin. 2000. V. 25. №10.
2. Безносюк С.А. Концепция квантовой топологии наноструктур конденсированного состояния // Изв. вузов. Физика. 1996. Т. 39. №5.

3. Beznosyuk S.A., Minaev B.F., Dajanov R.D., Muldachmetov Z.M. Approximating Quasiparticle Density Functional Calculations of Small Active Clusters: Strong Electron Correlation Effects // Intern. Journal of Quantum Chem. 1990. V. 38. №6.

4. Beznosyuk S.A., Beznosyuk M.S., Mezentsev D.A. Electron Swarming in Nanostructures // Computational Material Science. 1999. V. 14.
5. Лавенда Б. Статистическая физика. М., 1999.
6. Мулдахметов З.М., Минаев Б.Ф., Безносюк С.А. Теория электронного строения молекул: (новые аспекты). Алма-Ата, 1988.
7. Beznosyuk S.A., Minaev B.F., Muldachmetov Z.M. Informative Energetic Structure and Electronic Multistability of Condensed State. // J. Mol. Structure (Theochem). 1991.V. 224.