

УДК 81+31.15.00+29.19.00+539.2.

А. Безносок, О.А. Маслова, С.В. Важенин,
М.С. Жуковский, Т.М. Жуковская**Эффекты реконструкции квантово-размерных
«трансформеров» в нанотехнологиях «сверху вниз»
и «снизу вверх»**

Введение. Движение материи на уровне нанометра порождает особые сложные формы организации вещества – мультичастицы, обладающие важным объектным признаком – дискретно различимой изменчивостью (трансформерностью). Природа мультичастиц не фиксирована строгими рамками. Среди материалов с выраженным информационно-динамическим поведением встречаются как металлические квантово-размерные кластерные частицы, так и объекты с комплексным (ковалентным и супрамолекулярным) характером организации межатомного взаимодействия, такие как поликонденсаты водорода на нанотубулярном углеродном аккумуляторе. Методы формирования мультиструктур [1, с. 38] также разнообразны и могут рассматриваться с точки зрения как физико-химиков «сверху вниз», так и квантовых химиков «снизу», путем поатомной сборки. Отличительным свойством трансформерных наночастиц является вырождение их основного состояния, приводящее к тому, что переходы между топологически различными формами осуществляются не динамическим (силовым), а алгоритмическим путем. Это задает бифуркационный характер эволюции материалов в нанометровом диапазоне и является одним из ключевых моментов для управления «интеллектуальным» движением трансформеров (например нанороботов) к заданной цели. Моделирование вычислительной эволюции квантово-размерных наносистем поликонденсатов водорода с привлечением первопринципных

методов квантово-полевой химии [2, с. 779; 3, с. 125] позволяет обосновать механизмы высокой водородной емкости и прогнозировать пути получения высокоорганизованных плотноупакованных структур водорода на нанотубулярном аккумуляторе.

1. Формирование «снизу вверх» и реконструкция квантово-размерных наноматериалов. Одним из наиболее наглядных примеров естественной самоорганизованной сборки наночастиц является рост дендритов из паровой фазы или раствора. В настоящее время процессы фрактального роста успешно воспроизводятся в виртуальных экспериментах методами компьютерного моделирования с применением многочисленных специализированных для конкретных условий алгоритмов.

Эффекты реконструкции довольно сильны для кинетически формируемых (и в силу этого неравновесных) фрактальных кластеров, например продуктов случайных столкновений атомов металла в процессе парофазного синтеза. Подходящей для этого случая является баллистическая модель дендритного роста [4, с. 388]. Пример дендритного кластера, выращенного в модельном эксперименте по названной методике, приведен на рисунке 1а. В качестве характеристики энергетической насыщенности приведена энергия связи ε в расчете на атом, в качестве меры сплошности – фрактальная размерность Минковского D . Отмечаются сильная неравновесность кинетически сформированной структуры и локальные участки атомного уплотнения (в центре) со значительной разреженностью периферийных областей дендрита. Процесс атомной релаксации, заключающийся в конечном смещении изображающей точки конфигурационного пространства в направлении, противоположном градиенту энергии, приводит к заметной реконструкции кластера (рис. 1б). При этом достигается относительно однородная компактность упаковки атомов и формируется стабильная близкая к сфероидной структура с более высокой фрактальной размерностью.

Отметим, что для такой неупорядоченной начальной структуры, как случайный фрактальный кластер, сфероидная конфигурация является достаточно устойчивым аттрактором разнообразных путей эволюционного движения. Это свидетельствует о небольшой информационной емкости таких систем, т.е. организация построения реальных нанотрансформеров должна основываться на ином режиме сборки. При должном развитии техники манипулирования

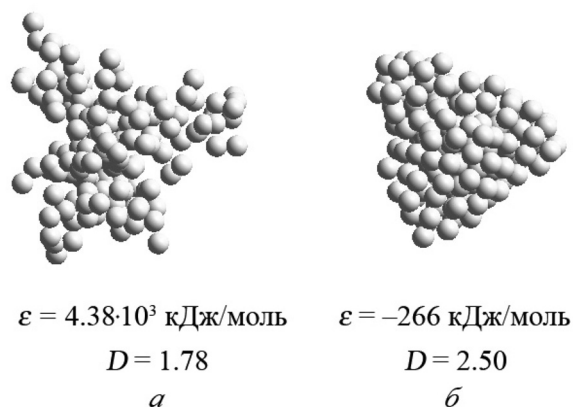


Рис. 1. Геометрия, энергии связи ε на атом и фрактальные размерности нанодендритного кластера Ni_{171} после кинетической сборки (*a*) и после реконструкции (*б*)

отдельными атомами (например сканирующей зондовой микроскопии) задача обеспечения требуемого режима сборки нанотрансформера может с успехом решаться для широкого диапазона форм и материалов в нанотехнологиях «снизу вверх».

2. Реконструкция квантово-размерных наноматериалов, формируемых «сверху вниз». Получение нанокристаллических частиц путем внешнего нагружения материалов [5, с. 38] является технологией, альтернативной методам поатомной сборки. Металлические кластеры, обладающие симметрией и морфологией кристалла и получаемые, например, механохимическим диспергированием, обнаруживают в компьютерном эксперименте выраженное «трансформерное» поведение. Рассмотрим кубический кластер никеля с нуклеарностью 256 (рис. 2а). Различие возможных путей его эволюции, задаваемое на уровне расчетного алгоритма, состоит в регулируемо варьируемой длине трансляции изображающей точки в конфигурационном пространстве системы. Расчет по схеме «эволюции малого смещения», когда длина трансляции не превышает половины радиуса первой координационной сферы ГЦК решетки никеля (~0,28 нм), приводит к формированию устойчивой квазикристаллической структуры кластера с характерными признаками додекаэдрической огранки (рис. 2б). Задание большой величины шага (~0,37 нм) приводит к «эволюции большого смещения». Структура и параметры кластера в этом случае приведены на рисунке 2в. Заметим, что в соответствии с критерием Линдемана такая эволюция допускает принципиаль-

ную возможность плавления образца на внутренней стадии релаксации. Действительно, оценка структуры ближнего порядка полученного метгласа с помощью радиальной функции распределения $g(R)$ показывает значительную потерю корреляций в положениях частиц по сравнению с идеальной стартовой и альтернативной квазикристаллической конфигурациями (см. рис. 2). Наиболее важным результатом является практическое вырождение по энергии альтернативных результатов эволюции. Это означает, что в момент бифуркации вычислительной эволюции квантово-размерной системы управление ходом процесса осуществляется не градиентами потенциалов, а величиной кванта трансформации.

3. Эффекты реконструкции водородного поликонденсата на поверхности нанотрубулена. Практическая важность трансформерной эволюции квантово-размерных материалов становится очевидной в приложении к молекулярным системам накопления водорода в промышленных объемах. Перспективный как аккумулятор водорода материал углеродных нанотрубок (УНТ) обеспечивает возможность формирования на поверхности УНТ насыщенного супрамолекулярного поликонденсата финитных атомов и молекул водорода. Реконструкцию, происходящую вследствие минимизации термодинамического потенциала такой системы, следует рассматривать как трансформерную эволюцию структурированного объекта в его конфигурационном пространстве. При этом сложность структурно-трансформационного движения поликонденсатной системы регулируется и

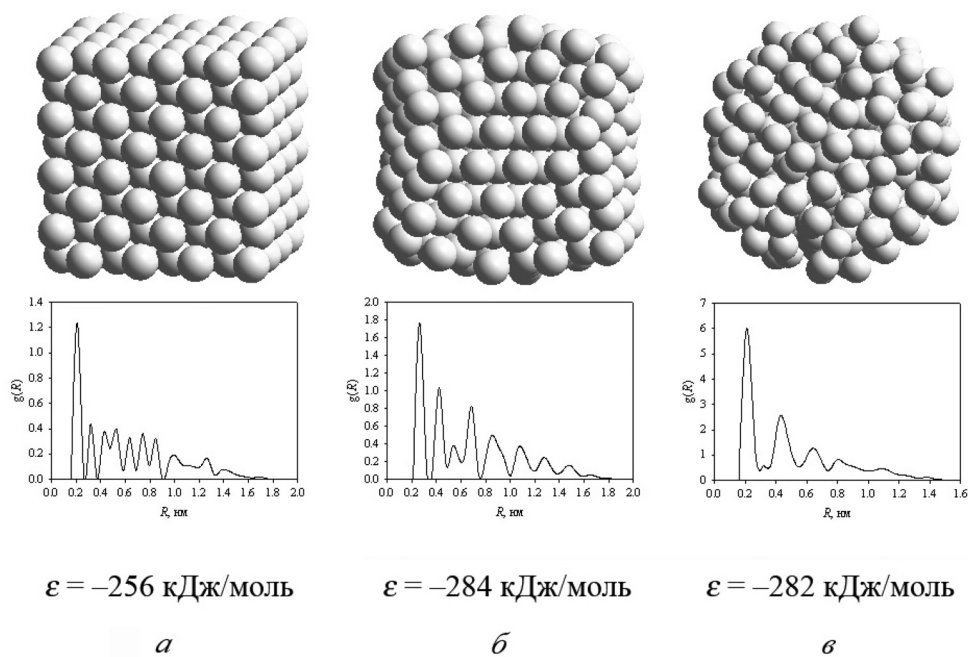


Рис. 2. Геометрия, радиальные функции распределения $g(R)$ и энергии связи ϵ на атом кластера Ni_{256} (а) и продуктов его бифуркационной эволюции (б, в)

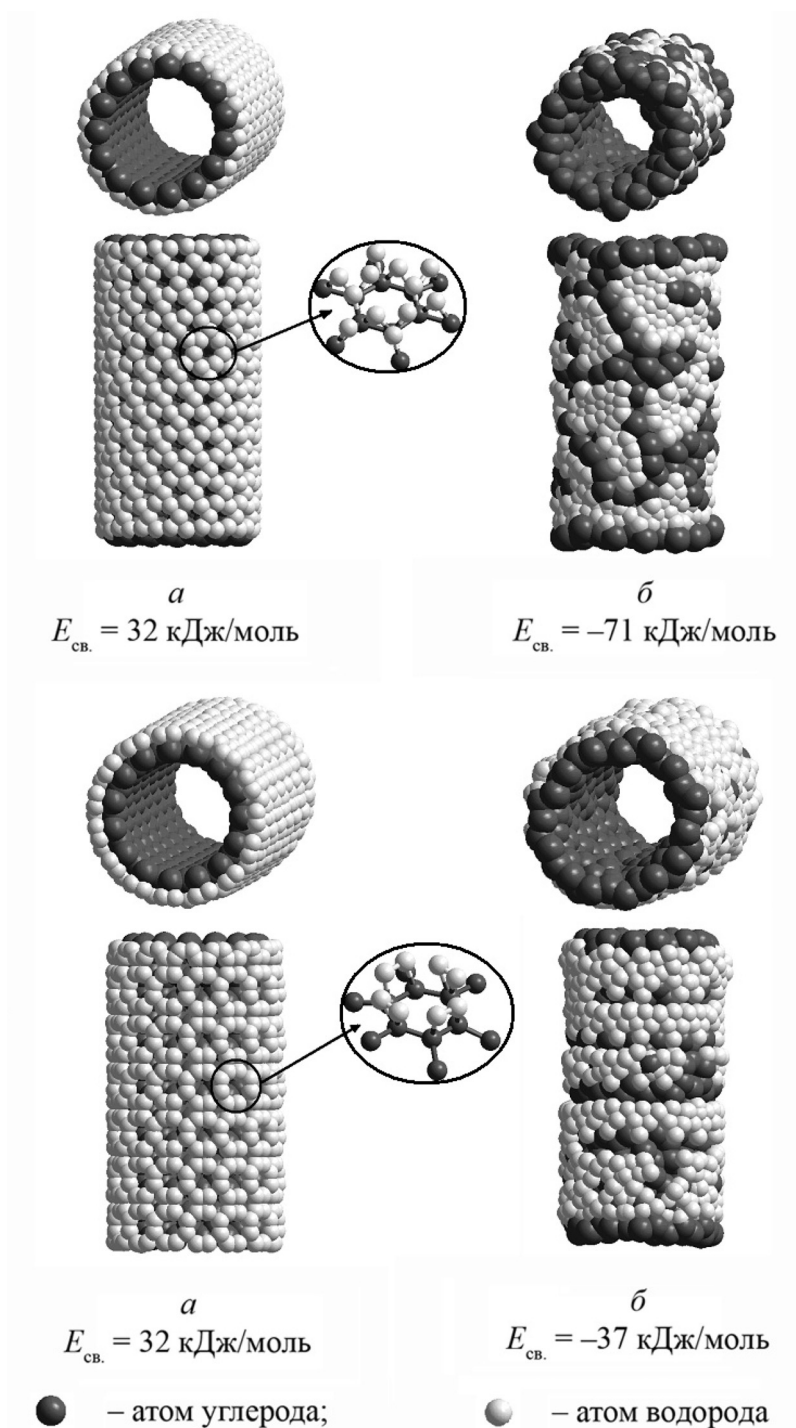


Рис. 3. Углеродные нанотубулярные аккумуляторы атомов и молекул водорода

ограничивается топологией графа адгезионных склеек атомов углеродной матрицы с Н-атомами и Н-атомов между собой, а также обычных когезионных контактов между С-атомами нанотубулена и между Н-атомами в молекулах водорода.

Механизм появления аномального взаимодействия молекул, промежуточного между физическими межмолекулярными и химическими внутримолеку-

лярными связями, впервые был обоснован в рамках концепции квантово-полевой химии, как результат квантово-размерных эффектов вследствие сильной межэлектронной корреляции в конденсированных системах [2, с. 779; 3, с. 125; 6, с. 12].

В зависимости от реализации атомарной или молекулярной модели адсорбции рассчитанные значения С-Н и Н-Н контактных обменных связей различны.

В случае атомарной адсорбции энергия С-Н-связи -72 кДж/моль, энергия Н-Н-связи -51 кДж/моль. Для молекулярного процесса энергия С-Н-связи -36 кДж/моль, а энергия Н-Н-связи -40 кДж/моль. Следует отметить близость рассчитанных параметров контактных обменных связей к предполагаемым феноменологическим параметрам аномальной связи ($20-40$ кДж/моль) в случае конденсирования молекулярного водорода на поверхности УНТ [7, с. 17]. Получение и изучение свойств УНТ инициировали многочисленные работы по получению и выявлению областей применения неуглеродных нанотрубчатых форм вещества. Как предположение мы рассмотрели возможность использования в качестве хранилищ водорода боронитридных, борокарбидных и карбоборонитридных нанотрубуленов. Рассчитанные межатомные потенциалы ВН (-32 кДж/моль) и NH (-70 кДж/моль) оказываются достаточными для теоретического обоснования возможности существования аккумуляторов водорода на основе неуглеродных нанотрубуленов.

Нами были рассмотрены пять моделей аккумуляции водорода одностенным УНТ (15,0) диаметром 1,2 нм, состоящим из 390 атомов углерода. Две модели выполнены с атомарным водородом, а три – с молекулярным. Каждая из изучаемых систем характеризуется особым положением водорода на поверхности УНТ. Так, на рисунке 3 (*случай 1*) каждый атом водорода расположен над ребром углеродного гексагона. В *случае 2* часть молекул водорода локализуется строго над углеродным атомом, а часть – параллельно ребру углеродного шестиугольника. В качестве предположения было принято, что молекулы и атомы водорода образуют регулярную решетку. В процессе релаксации решетка может искажаться благодаря контактным обменным взаимодействиям. В результате проведения компьютерного эксперимента в процессе оптимизации происходит отклонение атомов от своих начальных положений, релаксация произошла за счет смещения атомов в положения равновесных длин связей. В итоге УНТ слегка деформируется и сжимается. Учет релаксации привел к существенному изменению характера распределения водорода по поверхности

УНТ. Атомы и молекулы водорода конденсируются на внешней поверхности УНТ, происходит освобождение части атомов углерода нанотуба, которые становятся доступными для других атомов и молекул водорода.

На рисунке 3 представлены результаты для атомарной (*случай 1*: массовая доля водорода $\omega = 10,9\%$) и молекулярной (*случай 2*: массовая доля водорода $\omega = 11,4\%$) сорбции водорода; *a* и *b* – начальные и конечные наноструктуры поликонденсата соответственно, энергии связи $E_{св}$, которых приведены в расчете на моль молекул водорода.

Из всех рассмотренных моделей экзотермичными по тепловому эффекту являются *случай 1* (рис. 3) при атомарной сорбции водорода и *случай 2* (рис. 3) и случай с массовой долей водорода $\omega = 14,3\%$ при молекулярной адсорбции. В этих случаях плотность посадки водородных атомов и молекул превышает отношение водорода к углероду 1:1, достигая более 11% и 14% соответственно. Известно, что энергия связи молекулы водорода в газовой фазе равна -456 кДж/моль. В рассмотренных моделях после оптимизации на молекулу приходится -527 , -493 и -547 кДж/моль соответственно. Процесс для каждого случая сопровождается выделением энергии в количестве 71, 37 и 91 кДж/моль на моль молекул H_2 .

Остальные два случая с массовой долей водорода $\omega = 7,7\%$ соответствуют эндотермической реакции адсорбции атомарного и молекулярного водорода с концентрацией менее 8%.

Заключение. Привлечение понятия мультичастиц с сопутствующим аппаратом квантово-полевой химии [1, с. 20] для описания многоуровневых процессов позволяет с фундаментальных позиций обосновать закономерности явлений наномира. Рассмотренная в работе информационно-динамическая эволюция с реконструкцией мультичастиц представляет единый подход к описанию разнообразных наноскопических эффектов: от бифуркационных скачков топологии квантово-размерных трансформеров до явлений аномального взаимодействия в поликонденсатах водорода на поверхности нанотрубы.

Библиографический список

1. Безносюк, С.А. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества / С.А. Безносюк, А.И. Потехаев, М.С. Жуковский и др. – Томск, 2005.
2. Beznosjuk, S.A. Approximating quasiparticle density functional calculations of small active clusters: strong electron correlation effects / S.A. Beznosjuk, B.F. Minaev, R.D. Dajanov, Z.M. Muldachmetov // Int. J. Quant. Chem., 1990. – V. 38. – №6.
3. Beznosjuk, S.A. Informative energetic structure and electronic multistability of condensed state / S.F. Beznosjuk, B.F. Minaev, Z.M. Muldachmetov // J. Mol. Struct. (Theochem), 1991. – V. 224.
4. Фракталы в физике : труды VI международного симпозиума по фракталам в физике / под ред. Л. Пьетронеро, Э. Тозатти ; пер. с англ. – М., 1988.
5. Гусев, А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екате-

ринбург, 1998.

6. Мулдахметов, З.М. Теория электронного строения молекул (Новые аспекты) / З.М. Мулдахметов, Б.Ф. Минаев, С.А. Безносюк. – Алма-Ата, 1988.

7. Нечаев, Ю.С. «Открытые» вопросы о природе и характеристиках сорбции водорода углеродными наноматериалами и пути их решения / Ю.С. Нечаев, О.К. Алексеева, А.Л. Гусев, Г.А. Филиппов // Альтернативная энергетика и экология. – 2006. – 4(36).