

УДК 514.84

*С.В. Важенин, М.С. Жуковский, С.А. Безносюк***Эффекты бифуркаций и мультистабильности
в квантовой химии металлических нанокластеров***S.V. Vazhenin, M.S. Zhukovsky, S.A. Beznosyuk***Bifurcation Effects and Multistability
in Quantum Chemistry of Metal Nanoclusters**

Рассматриваются закономерности самоорганизации кубических нанокластеров металлов с использованием модели фемтосекундной стохастической динамики и понятийного аппарата квантовой механики запутанных состояний. Находятся модельные характеристики, существенные для механизмов бифуркаций в эволюции наносистем и для явления наноструктурной мультистабильности.

Ключевые слова: нанокластеры металлов, компьютерное моделирование, фемтосекундная динамика, бифуркация, наноструктурная мультистабильность, квантовая запутанность.

ВВЕДЕНИЕ

Имеется ряд работ, посвященных исследованию металлических наносистем с использованием модельных компьютерных алгоритмов метода молекулярной динамики [1, с. 35; 2, с. 186]. За рамками применимости этого стандартного подхода остаются задачи описания сверхбыстрых неадиабатических фемтосекундных процессов квантовой нанодинамики, лежащих в основе явлений самосборки и самоорганизации открытых неравновесных наносистем.

Неравновесная наночастица конденсированного состояния включает сотни и тысячи атомов, квантовое движение которых имеет схожесть как с квантовой динамикой молекулы в процессах ее активированного движения в зоне химической реакции, так и с классической динамикой микрочастицы в зоне фазового превращения. Адекватность описания неравновесной нанодинамики требует использования при компьютерном моделировании новых подходов, рубежных между известными методами квантовой химии активированных молекул и методами молекулярной динамики неравновесных микрочастиц. Известно, что квантовая химия активированных молекул, далеких от равновесных стационарных состояний, требует учета эффектов неадиабатичности в решении временного квантово-динамического уравнения Шредингера. Напротив, метод молекулярной динамики неравновесных микрочастиц базируется на пренебрежении этими эффектами и классической ньютоновской динамике ядер в адиабатическом силовом поле электронной компоненты. Таким образом, фундаментальные

The specific features in self-organization of cubic metal nanoclusters are reviewed in the work via modeling the stochastic femtosecond dynamics within a conceptual framework of the quantum entanglement theory. The authors discover the model characteristics being crucial for the bifurcation mechanisms in nanosystem evolution and for the phenomenon of nanostructural multistability as well.

Key words: Metal nanoclusters, computer simulation, femtosecond dynamics, bifurcation, nanostructural multistability, quantum entanglement.

подходы нанодинамики неравновесных наносистем должны учитывать особенности предельных случаев активированных молекул и неравновесных микрочастиц. Построение нанодинамики является одной из самых актуальных проблем в физической химии неравновесных наносистем [3, с. 19; 4, с. 128].

В данной работе рассмотрены компьютерная модель и решение задачи описания неадиабатической самоорганизации активированных нанокластеров металлов (никель, серебро), важных в нанохимии.

**ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ
КВАНТОВОЙ ДИНАМИКИ
АКТИВИРОВАННЫХ НАНОСИСТЕМ**

В данной работе для построения нового метода компьютерного моделирования неравновесной нанодинамики использован гибридный подход квантовой химии молекул и молекулярной динамики микрочастиц. В нанодинамике нами введено динамическое «квантование» времени неравновесного процесса стадиями неадиабатичности и адиабатичности движения. Гибридность квантовой нанодинамики проявляется в том, что время неравновесного процесса наносистемы разбивается на чередование интервалов (квантов) времени неадиабатического t_{na} и адиабатического t_a движения. На интервалах времени t_a имеет место классическая динамика ядер в адиабатическом силовом поле электронной компоненты метода молекулярной динамики. На интервалах времени t_{na} имеет место квантовая динамика ядер в адиабатическом силовом поле электронной компоненты с добавкой квантового стохастического электрического силового

поля заряженной компоненты среды, участвующей в неадиабатических (тепловых) процессах обмена энергией с наночастицей.

Соотношение между временами жизни адиабатических и неадиабатических неравновесных процессов меняется в зависимости от близости характера движения неравновесной наносистемы к активированной молекуле ($t_{na} \gg t_a$) или к неравновесной микрочастице ($t_{na} \ll t_a$). В работе мы рассматривали наночастицы, содержащие от нескольких десятков до нескольких тысяч атомов. Это близко к активированным молекулам. Для простоты реализации компьютерной имитации нами был выбран предельный случай «нулевой скважности» адиабатических процессов: $t_a \rightarrow 0$. В этом пределе нанодинамики время состоит из квантов времени неадиабатических процессов. Известно, что среду конденсированного состояния образуют кванты и вакуумы различных физических полей (электромагнитного, электронного, фононного, магнитного, экситонного и т.д.). Анализ термополевой динамики наносистем показал, что особую роль в диссипации энергии малых наночастиц должен играть физический вакуум экситонов, представляющий собой конденсат виртуальных квазипозитрониев $|e^-e^+\rangle$ [3, с. 19; 4, с. 128]. Время жизни виртуальных квазипозитрониев составляет 0,1 фс, а их протяженность – длина Комптона – порядка 10 нм. Временной параметр задает нижнюю границу длительности $t_{na} > 0,1$ фс неадиабатичности процессов малых неравновесных наночастиц: $L < 10$ нм. Таким образом, в нанодинамике малых неравновесных наночастиц существует внутренний фемтосекундный ритм диссипации энергии.

В данной работе применены методики расчета энергии наносистем и времени их диссипации, предложенные в работах [3, с. 21; 5, с. 779; 6, с. 216; 7, с. 7]. Фемтосекундный шаг по времени используется и в

методах молекулярной динамики [1, с. 34; 2, с. 198; 8, с. 60]. Однако он задает квант длительности адиабатического движения в противоположном к нашему случаю пределе $t_{na} \rightarrow 0$. Длительность диссипации энергии микрочастицы в среду принята равной нулю, и ее физический механизм не конкретизируется.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Серия компьютерных экспериментов, проведенных в рамках модели стохастической фемтосекундной нанодинамики с кубическими наночастицами никеля при температуре $T = 100$ К, выявляет диапазон нуклеарностей, в пределах которого достижение кубоидного аттрактора есть неизбежное правило. Верхняя граница диапазона располагается выше 256, но ниже 500 атомов. А именно: для нанокластеров никеля нуклеарностью 500 и выше формирование кубоидного состояния сильно затруднено или вообще энергетически не выгодно, и структура по существу сохраняет нормальный порядок ГЦК решетки. Таким образом, нуклеарность – один из критических факторов при определении возможности структурных деформаций кубических ГЦК нанокластеров по типу куб \rightarrow додекаэдр. Подобный результат получен в [8, с. 129] для алюминия, где эффект объяснен снижением степени влияния поверхности (а вместе с тем и роли резонансных поверхностных колебаний) с ростом размеров наночастиц.

С другой стороны, серия экспериментов для нанокластеров серебра в тех же условиях ($T = 100$ К) указывает на отсутствие переходов типа куб \rightarrow додекаэдр для любых нуклеарностей. При прочих равных условиях в экспериментах с никелем и серебром очевидны разность в атомных массах этих металлов и различие в параметрах межатомных потенциалов. На рисунке 1 в координатах «приведенная масса – энергия диссоциации» проведены линии разделительных границ, полученные в се-

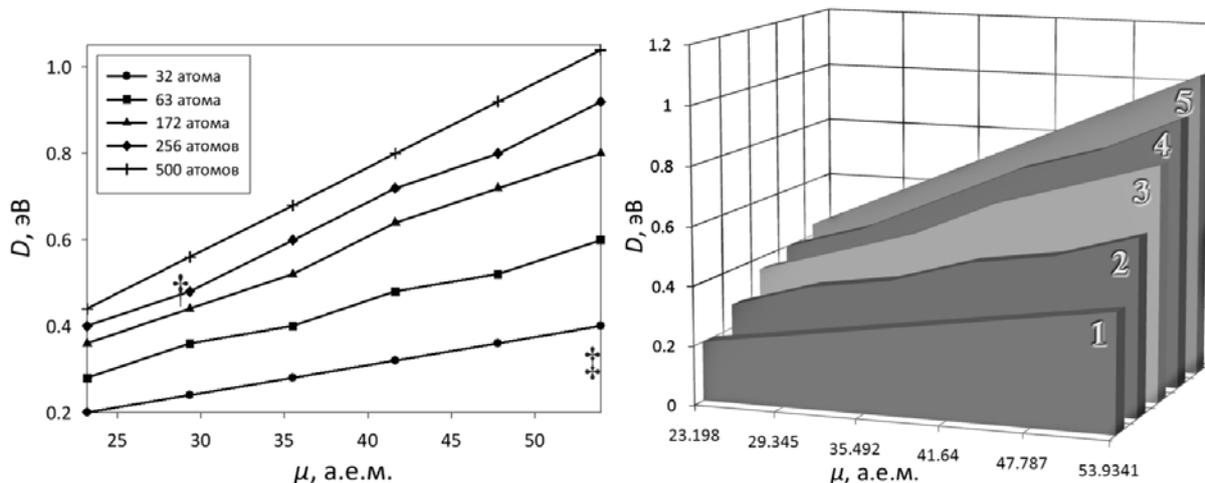
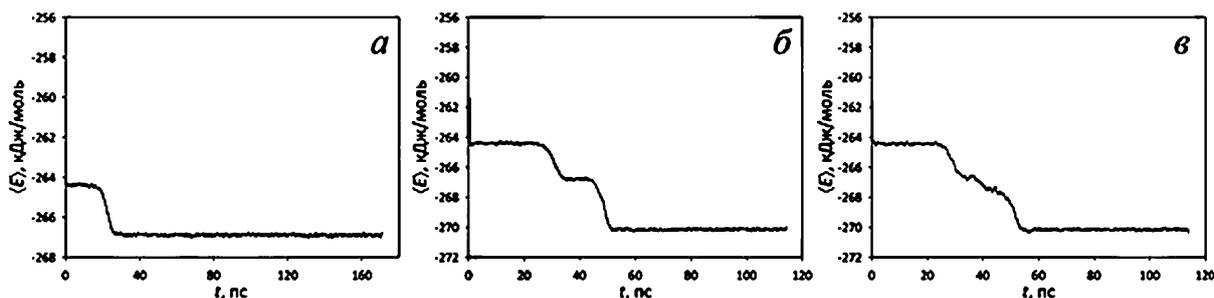


Рис. 1. Границы, отделяющие область формирования додекаэдрических аттракторов (выше линии) от области устойчивости нормальной ГЦК решетки (ниже линии), для гипотетических нанокластеров с различной нуклеарностью. Метками обозначены точки, соответствующие параметрам никеля (†) и серебра (‡)

Рис. 2. Различные варианты разверток энергии нанокластера Ni_{172} во времени

рии компьютерных экспериментов для различных нуклеарностей гипотетического кубического нанокластера с идеальной ГЦК решеткой в исходном неравновесном состоянии. Эти линии отделяют область устойчивого проявления характерных структурных деформаций, ведущих к образованию «додекаэдрических» аттракторов (область выше разделительной линии), от области устойчивости нормальной ГЦК решетки (область ниже линии). В контексте изложенного выше результата для никеля и серебра полученная закономерность означает, что наиболее склонны к эффектам специфического изгибания граней нанокластеры, обладающие по возможности меньшей атомной массой и большей энергией связи. По увеличению наклона линий с ростом числа частиц очевидно, что критическое отношение D/μ увеличивается с нуклеарностью.

Можно сделать предположение, что удержание наночастицами Ag кубической формы с нормальным строением ГЦК решетки связано с повышенным энергетическим барьером перехода из одного локального минимума в другой, более глубокий. Однако расчетный компьютерный эксперимент свидетельствует о том, что в общем случае это не так. Расчет показывает, что искусственно приведенный к форме кубоида с изогнутыми гранями (или додекаэдра) нанокластер Ag_{172} до определенного момента способен возвращать нормальное кубическое строение ГЦК решетки, причём кубический аттрактор оказывается в существенной степени более выгодным энергетически, нежели додекаэдрический.

Помимо особенностей, связанных со статическим строением потенциальной энергии, интересна кинетика самоорганизации кубических нанокластеров с ГЦК строением. В [8, с. 117] при исследовании структуры нанокластеров алюминия выявлено наличие метастабильного состояния, период существования которого в зависимости от размеров системы может варьировать от нуля до достаточно больших времен (для больших частиц), а в целом для частиц среднего размера (200–1000 атомов) составляет несколько пикосекунд. Переход из метастабильного в стабильное состояние додекаэдра происходит либо самопроизвольно по истечении периода метастабильности, либо под влиянием внешнего воздействия [8, с. 138]. Такова

картина, полученная в рамках стандартного метода молекулярной динамики.

Рассмотрим, как изменяют картину самоорганизации особенности нашей модели нанодинамики. Прежде всего нужно отметить, что расчет по схеме стохастической фемтосекундной динамики, выполненный для кубических нанокластеров никеля с нуклеарностью $N=172$ при температуре $T=300$ К, выявляет возможность прохождения процесса самоорганизации через несколько промежуточных метастабильных состояний системы. Так, на развертках эволюции в координатах «энергия связи – время» временно-живущие метастабильные состояния выражаются в виде горизонтальных плато различной протяженности (см. рис. 2). Поскольку сама энергия испытывает видимые флуктуации на фоне общей закономерности ее выраженного изменения, то для более четкого отражения хода кривой энергии связи на рисунке 2 показана скользящая средняя $-\langle E \rangle$. Квантовая стохастичность нанодинамики приводит к тому, что при всяком повторении модельного эксперимента с одного и того же стартового состояния траектории изображающей точки в пространстве конфигураций будут неизбежно различаться. Поэтому система в принципе может обойти стороной одну из точек метастабильного аттрактора, но может и надолго задержаться в метастабильном стационарном состоянии, не находя путей дальнейшей стабилизации на протяжении всего времени модельного эксперимента. Отметим, что вероятность «конфайнмента» системы в локальном аттракторе существенна, согласно статистике из серии экспериментов. С целью выявления геометрии нанокластера Ni_{172} в каждом из промежуточных метастабильных состояний нами произведено снятие мгновенных «снимков». Усреднением координат каждого атома за период существования определенного метастабильного состояния получен набор вероятных конфигураций нанокластера в общей картине его эволюции. Изображения таких усредненных метастабильных конфигураций, а также полученная в этом эксперименте конечная конфигурация представлены на рисунке 3.

Процесс нанодинамики имеет недетерминированный характер. Вероятностный характер перехода из метастабильного в наиболее устойчивое состояние

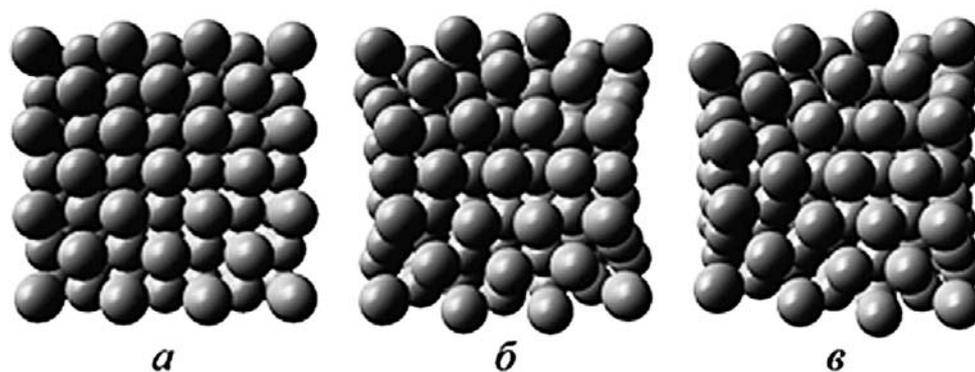


Рис. 3. Формы метастабильных (*а*, *б*) и устойчивого (*в*) состояний нанокластера Ni_{172}

означает наличие точки бифуркации на пути движения изображающей точки. Учитывая большую сложность строения поверхности потенциальной энергии,

явление бифуркации порождает ситуацию сложного множественного выбора, предсказать исход которого невозможно [8, с. 143].

Библиографический список

1. Nanomaterials: design and simulation / P.B. Balbuena, J.M. Seminario (Eds.). – Elsevier, 2007.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М., 2006.
3. Жуковский М.С., Безносюк С.А. Би-ионные и бирадикальные релятивистские субфемтосекундные квантовые флуктуации неравновесных наносистем // Ползуновский вестник. – 2009. – №3.
4. Жуковский М.С., Безносюк С.А. Метод матриц плотности в теории процессинга открытых неравновесных наносистем // Известия АлтГУ. – 2010. – №1(65).
5. Beznosyuk S.A., Minaev V.F., Dajanov R.D., Muldachmetov Z.M. Approximating quasiparticle density functional calculations of small active clusters: strong electron correlation effects // Int. J. Quant. Chem. – 1990. – N38(6).
6. Beznosyuk S.A., Vazhenin S.V., Maslova O.A. Transformation evolution of graphene and nickel nanoparticles // Carbon nanomaterials in clean energy hydrogen systems. NATO science for peace and security series C: environmental security. Springer. – 2008.
7. Вазенин С.В., Безносюк С.А., Жуковский М.С., Жуковская Т.М. Корпоративная эволюция наночастиц в условиях сильной неравновесности конденсированных состояний // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2008. – №4(4).
8. Рит М. Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета. – Москва ; Ижевск, 2005.