

УДК 620.3

*М.С. Жуковский, И.А. Шмаков, Л.В. Затонская,
С.В. Важеннин, С.А. Безносюк*

Компьютерное моделирование фемтосекундного «процессинга» перфорированного листа нанографена

*M.S. Zhukovsky, I.A. Shmakov, L.V. Zatonskaya,
S.V. Vazhenin, S.A. Beznosyuk*

Computer Simulation of Femtosecond Processing of Perforated Nanographene Sheet

Развиты новые теоретические представления квантовой диссипативной нанодинамики, подходы и методы компьютерного моделирования процессов субфемтосекундной диссипации энергии в неравновесных наносистемах графена. Методом компьютерного имитационного эксперимента исследованы кинетические, структурные и морфологические особенности релаксации перфорированного нанографена в условиях фемтосекундного «процессинга».

Ключевые слова: нанографен, вакансии, диссипативные структуры, фемтосекундный «процессинг», теория, компьютерное моделирование.

New theoretical representations of quantum nanodynamics, approaches and methods of computer modeling of femtosecond dissipation energy processes in non-equilibrium graphene nanosystems are offered. Kinetic, structural and morphological features of perforated nanographene under conditions of femtosecond processing are investigated by methods of computer simulation experiments.

Key words: nanographene, vacancies, dissipative structures, femtosecond processing, theory, computer simulation.

Введение

В настоящее время ряд нанотехнологических проектов направлен на создание новых областей применения нанографена в химических технологиях (ионные и молекулярные сита; «топливные элементы»; материал для опреснения и деконтаминации). Теоретическая и практическая значимость исследований, направленных на выяснение параметров структурных деформаций графеновых монослоев, связана с влиянием геометрии локальных участков неоднородностей на транспортные и электронные свойства. Поэтому исследования устойчивости наночастиц графена в различных условиях эксплуатации актуальны и занимают одно из главных мест в области нанотехнологий.

Экспериментальное открытие автономных монослоев графена доказало принципиальную возможность существования двумерных кристаллов углерода. Но вопрос о механизмах стабильности этих двумерных систем по-прежнему актуален. В частности, описание неадиабатических релаксационных процессов в нанографене является одним из дискутируемых вопросов в теоретических исследованиях [1, с. 198; 2, с. 35]. Особенно это важно для развития методов фемтосекундного «процессинга», содержащих дефекты графеновых наносистем. Фемтосекундная эволюция неравновесных наносистем имеет временной ритм

диссипации энергии возбуждений на один-два порядка меньше периодов колебаний атомов в молекулах и элементарных актов химических реакций. Сотни фемтосекунд – типичное время диссипации энергии электронов в тепловые колебания ионов и в энергию элементарных химических реакций. Действие фемтосекундного лазера на внешние электронные оболочки атомов происходит практически при неподвижных ядрах. В результате электроны частично вылетают наружу, образуя над поверхностью образца электронную плазму, а остальные возбужденные электроны принимают участие в фемтосекундной активации наночастиц в материале. Это связано с тем, что возбужденные электроны создают субфемтосекундную поляризацию вакуума составных квантовых электронных квазичастиц – электрон-дырочных пар экситонов $|e+e\rangle$ внутри наночастиц малого размера. Виртуальные экситоны поглощают часть энергии возбуждения и экранируют возбужденные электроны. Такие виртуальные экситонные пары могут за субфемтосекундное время жизни удерживать электроны и накопить энергию поглощенных лазерных квантов на нанографене, формируя квантовые диссипативные наноструктуры активных энергонасыщенных наночастиц графена с размерами до 10 нм [3, с. 19].

В предлагаемой статье развивается один из подходов к решению этой проблемы в случае субфем-

тосекундного лазерного инициирования экситонных каналов диссипации энергии неравновесных листов нанографена, «свободных» внутри релаксационной жидкой среды коллоидных и простых растворов, типичных для наномембранных технологий. В работе изложены компьютерные имитационные методы описания квантовой диссипативной наноструктуры малых наночастиц графена с вакансиями при фемтосекундном лазерном «процессинге».

Моделирование фемтосекундной релаксации перфорированного графена

Самоорганизация нелинейных каналов диссипации энергии нанографена под воздействием инициирующих в фемтосекундном импульсном режиме лазеров возникает благодаря фундаментальным кинематическим условиям реализации квантово-полевой динамики [4, с. 23; 5; 6, с. 125]. Согласно им критичным является сближение длин волн электронных квазичастичных возбуждений конденсированного состояния с линейными размерами наночастицы графена, потому что в этом случае образуется локальная система энергетических уровней нанографена, имеющая энергетическую «щель» ε_g на уровне Ферми. Ширина щели нелинейно зависит от линейного размера нанографена. При наличии щели в нанографене возникают нелинейные флуктуации спин-зарядовой поляризации физического вакуума экситонов $|e+e-\rangle$. Они описывают внутри активированной наночастицы графена скрытые квантово-полевые степени свободы.

Согласно теории квантовой декогеренции составных квазичастиц соотношение между временем квантовой декогеренции θ и временем тепловой релаксации τ неравновесной квазичастицы задается уравнением В. Зурека [7, с. 715]:

$$\theta \approx \tau \left(\frac{\hbar}{\Delta x \sqrt{2nk_B T}} \right)^2, \quad (1)$$

где Δx – предельная длина корреляций внутри составной квазичастицы. Учитывая, что эффективная масса покоя электрон-дырочной пары $|e+e-\rangle$ внутри нанографена связана с шириной щели ε_g на уровне Ферми по релятивистской формуле Дирака $m = \varepsilon_g/c^2$, а длина корреляций Δx и время корреляций (время релаксации) τ связаны кинематическим релятивистским уравнением $\Delta x = c\tau$, из уравнения (1) получаем верхнюю границу для времени когерентности пары при температуре T :

$$\theta_{\max} \approx \hbar/k_B T. \quad (2)$$

Из формулы (2) видно, что время когерентности электрон-дырочных пар $|e+e-\rangle$ растет до бесконечности в пределе стремления температуры к абсолютному нулю температур. Однако уже при комнатных температурах $T = 300$ К имеем $\theta_{\max} \approx 20$ фс, а при температуре, близкой к температуре плавления $T = 3500$ К, время

квантовой когерентности составной квазичастичной пары $|e+e-\rangle$ внутри графена падает до $\theta_{\max} \approx 2$ фс. Таким образом, когерентные экситонные пары $|e+e-\rangle$ не могут принимать участие в пикосекундных процессах релаксации и диссипации энергии возбуждения наночастиц графена при таких температурах. В них участвуют колебательные и вращательные элементарные степени свободы движения ядер наночастиц, как это отмечалось выше, во введении. Но когерентные экситонные пары $|e+e-\rangle$ могут активно участвовать в фемтосекундных процессах релаксации и диссипации энергии возбуждения наночастиц графена, генерируемых сверхкороткими фемто- и аттосекундными импульсами лазерного УФ-излучения и мягкого рентгена соответственно.

Субфемтосекундный «процессинг» активирует нелинейные каналы диссипации энергии внутри нанолитов графена с подходящей для этого шириной квантово-размерной щели ε_g на уровне Ферми. Нелинейные квантовые диссипативные наноструктуры накапливают энергию возбуждения на внутренних степенях свободы составных двухчастичных электронных квазичастиц, предотвращая как тепловой «разогрев» движения ядер, так и выброс электронов из материала. При моделировании структур графена нельзя пренебрегать жесткостью на изгиб связей. Учет угловой анизотропии потенциала межузловых связей вводится феноменологической угловой добавкой к изотропной части. Полная энергия связи нанографена имеет вид

$$E = \sum_i \sum_{j>i} S_{ij} \varepsilon_{ij}(R_{ij}) + \sum_{\text{angles}} K_{\theta}^{\text{Ar}} (\theta - \theta_0)^2, \quad (3)$$

где суммирование проводится по номерам $\{i, j\}$ атомов наночастицы, $\varepsilon_{ij}(R)$ – изотропная часть двухатомного потенциала в зависимости от расстояния R , K_{θ}^{Ar} – константа жесткости при угловой деформации, $\theta_0 = 2\pi/3$ – равновесное значение угла для ароматических систем. Для графена взято значение константы $K_{\theta}^{\text{Ar}} = 259$ кДж/(моль·рад²) [8, с. 31]. Для ковалентных структур типа графена матрица смежности $S_{ij} = 1$ для связанных атомов i и j , но $S_{ij} = 0$ для несвязанных атомов. Расчет изотропной части потенциальной энергии связи атомов и имитация фемтосекундной эволюции нанографена мы проводили с использованием комплекса «Компьютерный наноинжиниринг» [9].

Анализ результатов фемтосекундного «процессинга» листов нанографена

В качестве модели был взят лист нанографена прямоугольной формы размером 14×8 нм², содержащий 5000 атомов и 1, 2, 3 вакансии в центре нанолита соответственно.

Вариационный расчет идеального графена при $T = 0$ К дает вывод о сохранении планарности монослоя с точной нижней границей $E_{\min} = -6.40$ эВ/ат для множества возможных энергий связи в графене. Для

графенового монослоя C_{5000} фемтосекундная релаксация из активированного состояния при $T = 0$ К приводит к аттрактору, вырожденному с точной нижней границей энергии, но с малоамплитудными атомными смещениями от базовой плоскости $z = 0$.

Кинетика изменения полной энергии связи на атом за счет изменения длин связей и энергии изгибных деформаций в фемтосекундном диссипативном процессе релаксации неравновесного нанографена при двух температурах ($T = 300$ К и $T = 3500$ К) и одной вакансии показана на рисунке 1. Видно, что выход изначально активированного монослоя нанографена на «плато» аттрактора сильно зависит от температуры. При этом квантовая стохастическая

эволюция неравновесного нанографена достигает релаксации за разное время ($t_{300\text{К}} \approx 15$ пс и $t_{3500\text{К}} \approx 8$ пс). Длительность фемтосекундных актов диссипации по механизму когерентных электронных пар экситонов $|e^+e^->$ флуктуирует от 4 до 8 фс. Из рисунка 1 видно, что при высокой температуре насыщенность энергией (-6.2 эВ/ат) и амплитуда флуктуаций энергии (0.2 эВ/ат) нанографена с одной вакансией значительно выше, чем при комнатной температуре (-6.39 и 0.02 эВ/ат соответственно). Но при этой отдаленности от состояния равновесия режим релаксационного движения в аттракторе по прошествии длительного (десятки пикосекунд) времени эволюции сохраняется стационарным.

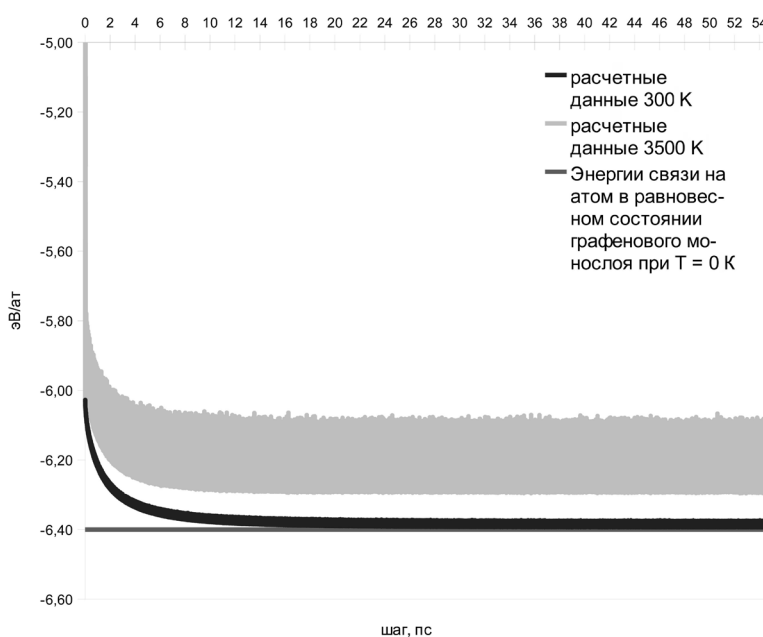


Рис. 1. Кинетические кривые релаксации энергии нанографена с одной вакансией при $T = 300$ К, 3500 К

Из таблицы 1 видно, что релаксированные наноструктуры графена при температуре предплавления 3500 К имеют запас энергии от 0.1 до 0.2 эВ/ат выше, чем при температуре 300 К. Параметры энергии связи при комнатной температуре лишь на 0.01 эВ/ат выше, чем при $T = 0$ К.

На рисунках 2 и 3 показаны типичные топографии релаксированных структур нанографена с одной вакансией при $T = 300$ К и $T = 3500$ К соответственно. Их вид дает ясное представление о текстуре релаксированного графена с одной вакансией в центре нанолита. Видны масштабные, протяженностью несколько нанометров деформационные искажения нанолита с заметной амплитудой нормальных атомных смещений. С помощью анализа этих топографических карт поверхности рассматриваемого монослоя в различных температурных условиях получены масштабы возникающих шероховатостей – протяженность L поверхностных «волн»

и амплитуда h нормальных отклонений. А именно исследование структуры образца при $T = 300$ К показало, что пространственная протяженность L деформационных образований достигает $2\text{--}3$ нм (рис. 2), а средняя высота h поперечных отклонений – $0.124\text{--}0.126$ Å, что составляет около 0.1 Ван-дер-Ваальсовского радиуса атома углерода. При $T = 3500$ К амплитуда возрастает в целом вдвое: $h \approx 0.236\text{--}0.249$ Å, а протяженность шероховатостей увеличивается в среднем до $4\text{--}6$ нм (рис. 3). Из данных таблицы 2 видно, что условия неравновесной диссипативной нанодинамики нанолита графена с малым числом вакансий мало отражаются на значении средней высоты $\langle h \rangle$ нормальных отклонений. При этом в целом, как показывает модельный расчет, графеновые мембраны сохраняют общую форму и стабильность при таких высоких температурах. Подобное поведение характерно для «адаптивных» биомиметических наносистем.

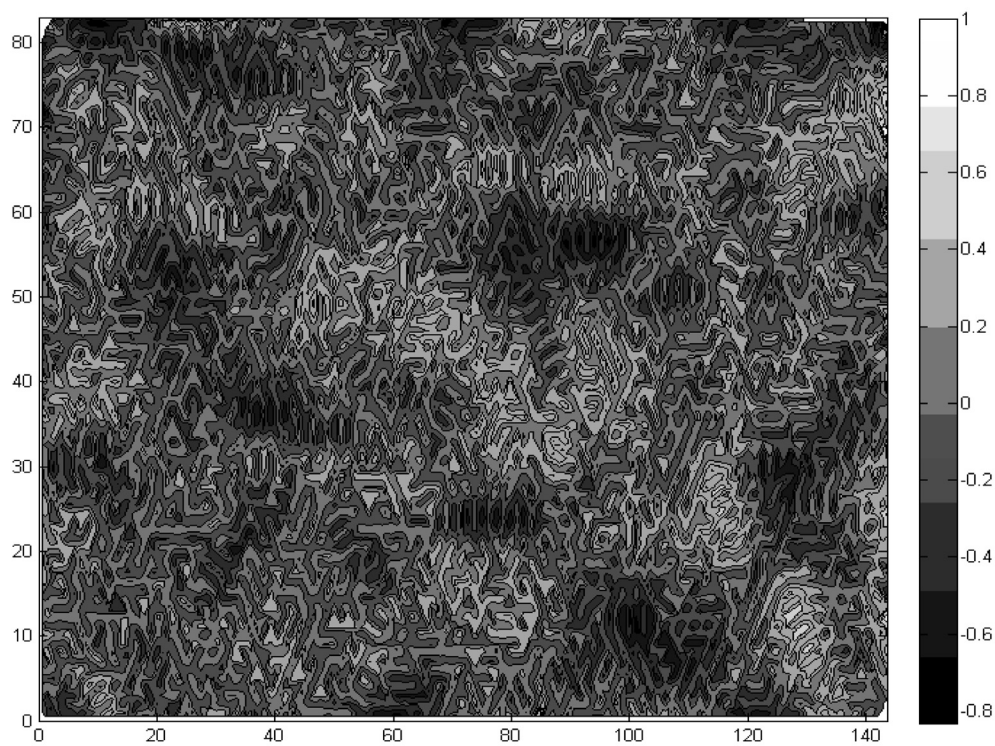


Рис. 2. Топография релаксированного нанографена при $T = 300\text{ K}$ (шкалы в ангстремах)

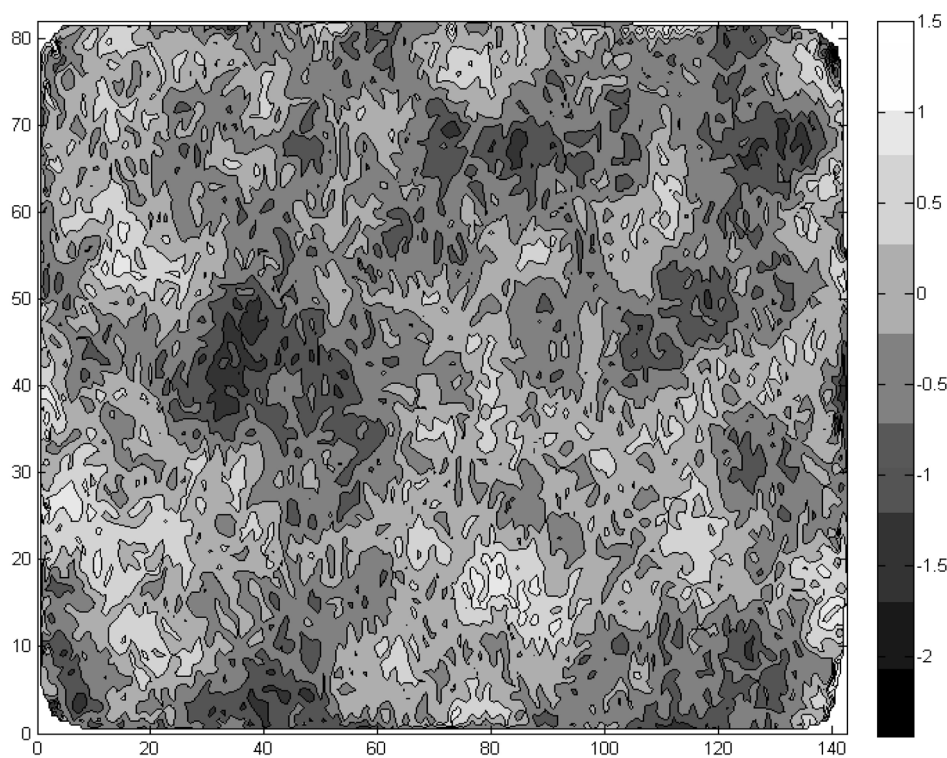


Рис. 3. Топография релаксированного нанографена при $T = 3500\text{ K}$ (шкалы в ангстремах)

Таблица 1

Энергия связи на атом в релаксированном нанографене с 5000 атомов при различных температурах T и числе вакансий n

| E_T (эВ/ат)/ n | 0 | 1 | 2 | 3 |
|--------------------|---------|---------|---------|---------|
| E_{300} | -6.3928 | -6.3927 | -6.3921 | -6.3916 |
| E_{3500} | -6.2797 | -6.1899 | -6.2828 | -6.2124 |

Таблица 2

Средние высоты h отклонений атомов углерода от плоскости в релаксированном нанографене с 5000 атомов при различных температурах T и числе вакансий n

| n | T , К | h (в ангстремах) |
|-----|---------|--------------------|
| 0 | 300 | 0.125 |
| | 3500 | 0.236 |
| 1 | 300 | 0.124 |
| | 3500 | 0.239 |
| 2 | 300 | 0.126 |
| | 3500 | 0.243 |
| 3 | 300 | 0.124 |
| | 3500 | 0.249 |

Таблица 3

Средняя энергия образования n -вакансий в релаксированном нанографене с 5000 атомов при различных температурах T

| E_T (эВ)/ n | 1 | 2 | 3 |
|-----------------|-------|------|-------|
| E_{300} | 7.2 | 16.2 | 25.2 |
| E_{3500} | 455.2 | -2.8 | 355.3 |

Вместе с тем из таблицы 3 ясно видно, что энергия образования вакансий в релаксированном нанографене критически зависит от параметров процесса. При температуре $T = 300$ К нет аномалий: энергия растет монотонно с увеличением числа удаленных атомов. Тогда как при температуре, близкой к температуре плавления ($T = 3500$ К), наблюдаются аномальные скачки энергии образования вакансий. Диапазон скачков энергии образования вакансий в энергонасыщенной фемтосекундно-флуктуирующей матрице нанолиста графена с 5000 атомов (см. рис. 1) более сотен электрон-Вольт! При этом аномальную «устойчивость» в стационарном неравновесном аттракторе приобрел би-вакансионный «дефект».

Библиографический список

1. Pisana S., Lazzeri M., Casiraghi C., Novoselov K.S., Geim A.K., Ferrari A.C., Mauri F.U. Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in graphene // Nature Materials. – 2007. – Vol. 6.
2. Безносюк С.А., Важенин С.В., Жуковский М.С. Законы и закономерности движения частиц в наномире // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2007. – Т. 4.
3. Жуковский М.С., Безносюк С.А. Би-ионные и би-радикальные релятивистские субфемтосекундные квантовые флуктуации неравновесных наносистем // Ползуновский вестник. – 2009. – №3.
4. Умэдзава Х. Квантовая теория поля. – М., 1958.
5. Умэдзава Х., Мацумото Х., Татики М. Термополевая динамика и конденсированные состояния. – М., 1985.
6. Beznosjuk S.A., Minaev B.F., Muldakhmetov Z.M. Informative energetic structure and electronic multistability of condensed state // J. Mol. Struct. (Theochem). – 1991. – Vol. 227.
7. Zurek W.H. Decoherence, einselection, and the quantum origins of the classical // Rev. Mod. Phys. – 2003. – Vol. 75.
8. Drexler K.E. Nanosystems: molecular machinery, manufacturing, and computation. – John Wiley & Sons, Inc., 1992.
9. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Важенин С.В. Компьютерный наноинжиниринг // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2010612461 от 07.04.2010.