

УДК 541.1:004

## Теория и компьютерное моделирование квантовых НЭМС накопителей энергии в материалах

*С.А. Безносюк<sup>1</sup>, М.С. Жуковский<sup>1</sup>, Т.М. Жуковская<sup>1</sup>,  
Д.Ю. Максимов<sup>1</sup>, Г.А. Элли<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

## Theory and Computer Simulation of Quantum NEMS Energy Storage in Materials

*S.A. Beznosyuk<sup>1</sup>, M.S. Zhukovsky<sup>1</sup>, T.M. Zhukovskaya<sup>1</sup>,  
D.Y. Maximov<sup>1</sup>, G.A. Elli<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Altai State University (Barnaul, Russia)

Рассмотрена теория релаксации квантовых наномеханических систем (НЭМС) накопителей энергии в материалах. В рамках компьютерного моделирования квантовой кинетики изучена релаксация НЭМС накопителя энергии в виде ограниченного плоскостями типа (100) кубоида  $Fe_{172}$  в ГЦК-кристалле железа. Для сравнения выполнен расчет методом молекулярной динамики (МД) аналогичного по исходной структуре кластера  $Fe_{172}$ . Проведено сравнение результатов расчета методами НК и МД для температуры 293 К. Анализ компьютерных экспериментов показал, что релаксация НЭМС накопителя энергии  $Fe_{172}$  и МД-кластера  $Fe_{172}$  из исходных неравновесных состояний имеет существенные отличия как в кинетике, так и в разнообразии структурных превращений. Показано, что релаксация кластера железа в методе МД незначительна и его итоговая энергия связи в расчете на атом на 2 эВ/ат ниже, чем в кристалле. Метод НК выявил, что при релаксации происходит существенное изменение формы и парной радиальной функции распределения ядер НЭМС накопителя энергии. Он значительно увеличивает энергию связи до 3,34 эВ/ат, что лишь на 1 эВ/ат меньше энергии связи в кристалле Fe. Выявлена возможность прохождения процесса самоорганизации НЭМС накопителя энергии через несколько промежуточных метастабильных состояний. Показано, что на 20 пс процесса релаксации происходит флуктуационное перестроение куба в кубоид с сильным изгибанием поверхностных граней, а вторая трансформация идет с изменением граней в трапецоиды на 40 пс. Это кардинально отличает НК релаксацию кубоидного НЭМС накопителя энергии  $Fe_{172}$  от МД релаксации кластеров атомов  $Fe_{172}$  в кристаллическом железе.

**Ключевые слова:** конденсированное состояние, квантовые НЭМС, квантовая релаксация, накопители энергии, кластеры атомов железа, компьютерное моделирование, метод нанокинетики, метод молекулярной динамики.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.2-26

The theory of quantum relaxation of nanoelectromechanical systems (NEMS) energy storage in materials is under consideration. By using the method of quantum kinetics the relaxation of NEMS energy storage in the form of  $Fe_{172}$  cuboid limited by (100) type planes in fcc iron crystal has been studied. For comparison, the calculation of a similar structure atomic  $Fe_{172}$  cluster has been carried out by molecular dynamics (MD) method for the temperature  $T = 293$  K. The analysis of computer-related experiments has shown that the relaxation of the NEMS energy storage of  $Fe_{172}$  and  $Fe_{172}$  MD atomic cluster from initial nonequilibrium state has significant differences both in kinetics, and in the variety of structural transformations. It is shown that iron MD cluster relaxation is insignificant and its final total binding energy per atom is 2 eV/at lower than the crystal one. NK method has revealed that under relaxation there is a significant change in the shape and the pair radial distribution function of NEMS energy storage nuclei. It significantly increases binding energy up to 3,34 eV/at, which is only about 1 eV/at less than the binding energy of crystalline iron. The opportunity of self-organization NEMS energy storage process through several intermediate metastable states has been shown. It is manifested that fluctuation rebuild of cube into cuboid with strong bending of cube surfaces occurs at the 20 ps of relaxation, and there is the second transformation with trapezoid change of faces at the 40 ps of relaxation process. This effect cardinally differentiates NK relaxation of the NEMS energy storage cuboid  $Fe_{172}$  from MD relaxation of atomic  $Fe_{172}$  clusters in crystalline iron.

**Key words:** condensed state, quantum NEMS, quantum relaxation, energy storage, atomic clusters of iron, computer simulation, method of nanokinetics, method of molecular dynamics.

**Введение.** Развитие современных высоких технологий требует миниатюризации функциональных элементов электроники до размеров, меньших 10 нанометров, создания высокочастотных наноаккумуляторов активного водорода в водородной энергетике, разработки импульсных лазеров малой мощности в области жесткого ультрафиолета и мягкого рентгена в биомиметике. Решение этих и многих других задач до сих пор сдерживается отсутствием точного понимания механизмов сверхплотного накопления энергии в материалах малыми квантово-размерными наночастицами. К ним в частности относятся механизмы накопления и диссипации в конденсированных твердых и жидких средах сверхсжатых до размеров порядка длины волны жесткого ультрафиолета или мягкого рентгена импульсов энергии [1].

Изучение квантовых наночастичных накопителей энергии необходимо для разработки фемтосекундных импульсных технологий неразрушающего процессинга материалов. Квантово-размерные накопители энергии объединяет то, что в силу малости области их локализации процессы накопления и диссипации ими энергии определяются законами квантовой кинетики с характерными временными интервалами квантовых переходов от десятков до сотых долей фемтосекунд с неопределенностью энергии от 0,1 эВ до 1 кэВ соответственно. В данной статье исследуются типичные нанометровые накопители сжатых импульсов энергии — активные центры наноструктурирования кристаллов. Имитация эволюции активного центра наноструктурирования кристаллов железа проведена в рамках метода нанокинетики (НК) [2] квантовых наномеханических систем (НЭМС) [3–5]. Для сравнительного анализа приведены результаты компьютерного моделирования методом молекулярной динамики (МД) [6; 7] эволюции аналогичного по исходной структуре кластера атомов железа.

**Теория электронного привода ядер квантовых НЭМС накопителей энергии в конденсированном состоянии.** В конденсированном состоянии в неравновесных процессах квантовой релаксации после сверхплотного, но неразрушающего импульсного накопления энергии принимают участие наноботы [4; 5]. Нанобот — это подвижная компактная квантовая НЭМС, включающая электронный привод и квантово-механическую подвижную часть — ядра. Электронный привод НЭМС возникает в компактной области  $V$  квантово-полевой электронной компоненты конденсированного состояния в форме компактона — открытой системы сильнокоррелированных  $N_v$  электронов [8]. Число электронов  $N_v$  в  $V$ -объеме компактона флуктуирует около основного значения  $N_v^0$  при сохранении среднего числа электронов  $\langle N_v \rangle = N_v^0$ . В этом случае квантовые состояния объединенной си-

стемы «компактон + электронная компонента конденсированного состояния» имеют вид:

$$\Phi(N_v^0; \infty - N_v^0) = C_{N_v^0} \psi(N_v^0) \Phi(\infty - N_v^0) + C_{N_v^0 \pm 1} \psi(N_v^0 \pm 1) \Phi(\infty - (N_v^0 \pm 1)) + \dots; \quad (1)$$

где спутанные согласованным переносом электронных пар  $n = 1, 2, \dots$  квантовые состояния  $N_v$ -электронного компактона  $\psi(N_v^0 \pm n)$  и квантово-полевой электронной компоненты конденсированного состояния  $\Phi(\infty - (N_v^0 \pm n))$ :

$$\psi(N_v^0 \pm n) = [\psi(N_v^0 + n) + \psi(N_v^0 - n)]/\sqrt{2}; \quad (2)$$

$$\Phi(\infty - (N_v^0 \pm n)) = [\Phi(\infty - N_v^0 - n) + \Phi(\infty - N_v^0 + n)]/\sqrt{2}. \quad (3)$$

Квантовые состояния (1) нормируются по амплитудам на единицу:

$$|C_{N_v^0}|^2 + |C_{N_v^0 \pm 1}|^2 + |C_{N_v^0 \pm 2}|^2 + \dots + |C_{N_v^0 \pm n}|^2 + \dots = 1. \quad (4)$$

Спонтанное нарушение динамической симметрии квантово-полевой электронной компоненты конденсированного состояния в  $V$ -области описывается в пределе  $1 \approx C_{N_v^0} \gg C_{N_v^0 \pm 1} \approx 0$ , когда возникает открытый  $N_v$ -электронный компактон в «нулевом» состоянии  $\Phi_0(N_v^0)$ :

$$\Phi_0(N_v^0) = C_{N_v^0} \psi(N_v^0) \Phi(\infty - N_v^0) + C_{N_v^0 \pm 1} \psi(N_v^0 \pm 1) \Phi(\infty - (N_v^0 \pm 1)). \quad (5)$$

Первичное «нулевое» состояние  $\Phi_0(N_v^0)$  описывается в квантовой теории поля подпространством Фока с числом электронов:  $N_v^0; N_v^0 \pm 1$ .

Тогда с учетом (5) уравнение (1) примет вид:

$$\Phi(N_v^0; \infty - N_v^0) = \Phi_0(N_v^0) + \Phi_1(N_v^0). \quad (6)$$

Поправка  $\Phi_1(N_v^0)$  к «нулевому» состоянию  $\Phi_0(N_v^0)$  учитывает упорядоченный перенос заряда и спина между компактоном и электронной компонентой конденсированного состояния двумя и более электронными парами:

$$\Phi_1(N_v^0) = C_{N_v^0 \pm 2} \psi(N_v^0 \pm 2) \Phi(\infty - (N_v^0 \pm 2)) + \dots \quad (7)$$

При захвате  $B$ -ядерной подсистемы в  $V$ -области  $N_v$ -электронным компактоном конденсированного состояния образуется компактная квантовая НЭМС. Квантовое состояние  $\Psi_0(B; N_v^0)$  некогерентного объединения на  $V$ -носителе квантово-механической системы  $B$  ядер и первичного  $N_v$ -электронного компактона имеет мультипликативный вектор состояния:

$$\Psi_0(B | N_v^0) = \chi_0(B) \Phi_0(N_v^0). \quad (8)$$

С учетом (6) нефакторизуемое когерентное состояние  $\Psi_1(B | N_v^0)$  объединенной системы  $N_v$ -электронного компактона и  $B$  ядер имеет вид:

$$\Psi_1(B | N_v^0) = \chi_0(B) \Phi_0(N_v^0) + \chi_1(B) \Phi_1(N_v^0), \quad (9)$$

где  $\chi_1(B)$  — поправка к волновой функции  $\chi_0(B)$  движения  $B$  ядер, учитывающая их когерентную спутан-

ность с многоэлектронными поляризациями заряда  $N_v$ -электронного компакта вида (7).

Физический смысл уравнений (8) и (9) состоит в том, что они представляют два механизма квантово-механического движения системы В ядер НЭМС под действием электронного привода. Уравнение (8) соответствует механизму некогерентной спутанной связи ядерной квантово-механической части НЭМС с ее электронной компонентой. Уравнение (9) описывает механизм когерентной спутанной связи ядерной подсистемы с электронной компонентой НЭМС.

Потенциальная энергии  $\varepsilon_0(R)$  электронного привода ядер наноботов зависит от кинематики связей электронного спутывания ядер. Имеется три типа ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) кинематических связей в электронном приводе ядер [9]. Топология кинематики связей задается графом  $\Gamma_{\alpha\beta\gamma}$ , вершинами которого являются ядра, а ребрами — наличествующие кинематические связи ядер одного из трех типов —  $\alpha, \beta, \gamma$ . На рисунке 1 приведен граф для конкретной системы трех наноботов, содержащих  $B = 6$  ядер.

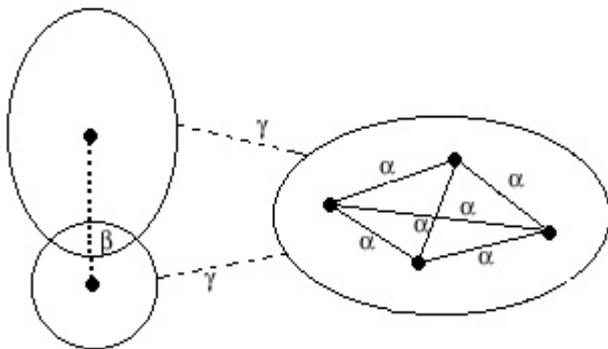


Рис. 1. Топологический граф  $\Gamma_{\alpha\beta\gamma}$  кинематических связей ядер трех наноботов

На рисунке 1 видно, что кинематические связи ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) различаются своей принадлежностью к пространственным носителям: внутренние кинематические  $\alpha$ -связи полностью принадлежат  $V$ -области одного компакта; трансграничные  $\beta$ -связи — двум и более пересекающимся  $V$ -областям компактов; внешние  $\gamma$ -связи — области контакта компакта с матрицей конденсированного состояния.

С учетом графа  $\Gamma_{\alpha\beta\gamma}$  кинематических связей  $B$  ядер в системе наноботов энергия электронного привода ядер записывается в виде [10]:

$$\varepsilon_0(R) = \varepsilon_0(R|\Gamma_{\alpha\beta\gamma}) = (1/2)\sum_p \sum_{p'} S_{pp'}^k \cdot \varepsilon_{pp'}^k(R_{pp'}). \quad (10)$$

Здесь  $p = 1, \dots, B$ ,  $p' = 1, \dots, B$  — индексы ядер наноботов — вершин графа  $\Gamma_{\alpha\beta\gamma}$ ;  $(S_{pp'}^k)$  —  $k$ -матрицы

связей трех типов:  $k = \alpha, \beta, \gamma$  — ребер графа  $\Gamma_{\alpha\beta\gamma}$ ;  $(\varepsilon_{pp'}^k(R_{pp'}))$  — матрицы энергий  $k$ -связей  $p$  и  $p'$  ядер;  $R_{pp'}$  — межъядерные расстояния в точке конфигурационного пространства  $R$  наноботов. Для расчета матрицы энергий  $k$ -связей  $(\varepsilon_{pp'}^k(R_{pp'}))$  используется метод нелокального функционала электронной плотности, форма которого явно зависит от типа  $\alpha, \beta, \gamma$ -связей.

Квантовая кинетика релаксации нанобота представляет собой цепочку дискретных стадий действия двух чередующихся механизмов когерентного и некогерентного электронного привода движения ядерной подсистемы НЭМС. Смена механизмов электронного привода ядер НЭМС описывается теорией процессов «когеренции — декогеренции» движения квантовых систем [11].

Тепловое движение матрицы конденсированного состояния ограничивает длительность  $\tau$  стадии когерентного электронного привода ядер нанобота [10]:

$$\tau = \{[3BkT]/[(\mathbf{grad}_{R_0}\varepsilon_0)\mathbf{M}^{-1}(\mathbf{grad}_{R_0}\varepsilon_0)]\}^{1/2}, \quad (11)$$

где  $T$  — температура конденсированного состояния;  $B$  — нуклеарность;  $\mathbf{M}^{-1}$  — обратный тензор распределения масс ядер;  $\mathbf{grad}_{R_0}\varepsilon_0$  — градиент энергии  $\varepsilon_0(R|\Gamma_{\alpha\beta\gamma})$  электронного привода ядер в окрестности их конфигурационной точки  $R$ . Для малых наноботов и температур из (11) следует, что стадии когерентного электронного привода ядер имеют фемтосекундную длительность, что на один-два порядка меньше периода колебаний атомов в матрице конденсированного состояния.

В результате теплового сбоя когерентности происходит редукция когерентного состояния нанобота (9) в некогерентное состояние (8):

$$\chi_0(B)\Phi_0(N_v^0) + \chi_1(B)\Phi_1(N_v^0) \Rightarrow \chi_0(B)\Phi_0(N_v^0). \quad (12)$$

Восстановление квантовой когерентности происходит за время  $\delta\tau \sim 0,01$  фс.

**Моделирование квантовой релаксации кубонидных ботов НЭМС накопителей энергии в ГЦК железе.** В компьютерном эксперименте начальное импульсное насыщение энергией исследуемых кубонидных ботов НЭМС накопителей энергии моделируется фиксированием их исходного атомного кластера в кристалле огранкой плоскостями типа (100) и последующей заменой межатомных кристаллических потенциалов в атомном кластере на псевдопотенциалы межъядерных связей, которые действуют внутри бота НЭМС ( $\alpha$ -связи) и на ее границе с остальной матрицей кристалла (внешние  $\gamma$ -связи), как это показано на рисунке 2.

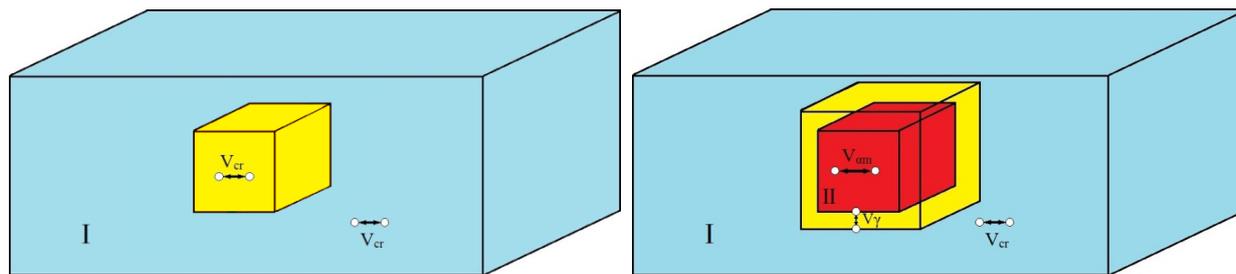


Рис. 2. Кубоидный бот (II) НЭМС накопителя энергии и его атомный кластер в кристаллической матрице (I):

$V_{cr}$  — потенциалы межатомных связей в матрице кристалла и внутри кластера;  
 $V_{\alpha}$  — псевдопотенциалы межъядерных кинематических  $\alpha$ -связей в боте НЭМС;  
 $V_{\gamma}$  — псевдопотенциалы кинематических  $\gamma$ -связей бота НЭМС накопителя энергии и матрицы кристалла

Рассмотрим релаксацию при нормальной температуре  $T = 293$  К ограниченного плоскостями типа (100) кубоида НЭМС бота  $Fe_{172}$  в ГЦК-решетке железа. Запасенная в кубоидном накопителе энергии кристалла железа рассчитывалась по формуле (10). Согласно расчету методом нелокального функционала электронной плотности энергия  $\alpha$ -связей внутри НЭМС кубоидов много больше, чем энергия внешних Ван-дер-Ваальсовых  $\gamma$ -связей НЭМС кубоида с матрицей железа. Поэтому релаксация выполнялась в пренебрежении  $\gamma$ -связей с матрицей металла. На рисунке 3 показана диаграмма релаксации в координатах «энергия связи на атом — время». Видно, что кинетическая кривая убыви энергии кубоидного НЭМС накопителя флуктуирует. При этом происходят два структурных превращения на 20 и 40 пикосекундах. Первый соответствует появлению характерных «гиперболоидных» изгибов граней, а второй — «трапециoidalной» деформации граней, показанных на рисунке 3, а. При релаксации НЭМС накопителя энергии происходит существенное изменение парной радиальной функции распределения ядер  $g(r)$  (рис. 3, б): растет ближний порядок за счет увеличения высоты пика на первой координационной сфере и разрушается дальний порядок за счет размывания пиков на третьей и последующих координационных сферах. В ходе релаксации функция  $g(r)$  (рис. 3, б) сильно изменяется, и НЭМС бот значительно — на 1,01 эВ/ат — увеличивает энергию связи, достигая значения 3,34 эВ/ат в релаксированном состоянии. Эта энергия на 1 эВ/ат ниже энергии связи в ГЦК-кристалле железа.

Для сравнения на рисунке 3 показаны полученные нами методом молекулярной динамики [7] результаты расчета релаксации при температуре  $T = 293$  К атомного кластера железа  $Fe_{172}$  в отсутствие спонтанного перехода его в состояние НЭМС накопителя энергии. При моделировании использованы оптимизированные подгонкой под экспериментальные параметры межатомного взаимодействия в ГЦК-кристалле железа потенциалы Морзе. Избыточная энергия кластера в методе молекулярной динамики по отношению к ГЦК-кристаллу полностью определяется парной радиальной функци-

ей распределения  $g(r)$  атомов (рис. 3, в). С увеличением числа атомов в кластере радиальная функция  $g(r)$  и энергия связи на атом приближаются к значениям в бесконечном ГЦК-кристалле железа.

На рисунке 3, а видно, что релаксация кластера железа в методе молекулярной динамики незначительна. В ходе релаксации функция  $g(r)$  (рис. 3, в) мало изменяется, и кластер понижает энергию на 0,02 эВ/ат, достигая энергии 2,34 эВ/ат, которая на 2 эВ/ат ниже энергии связи в кристалле (4,30 эВ/ат).

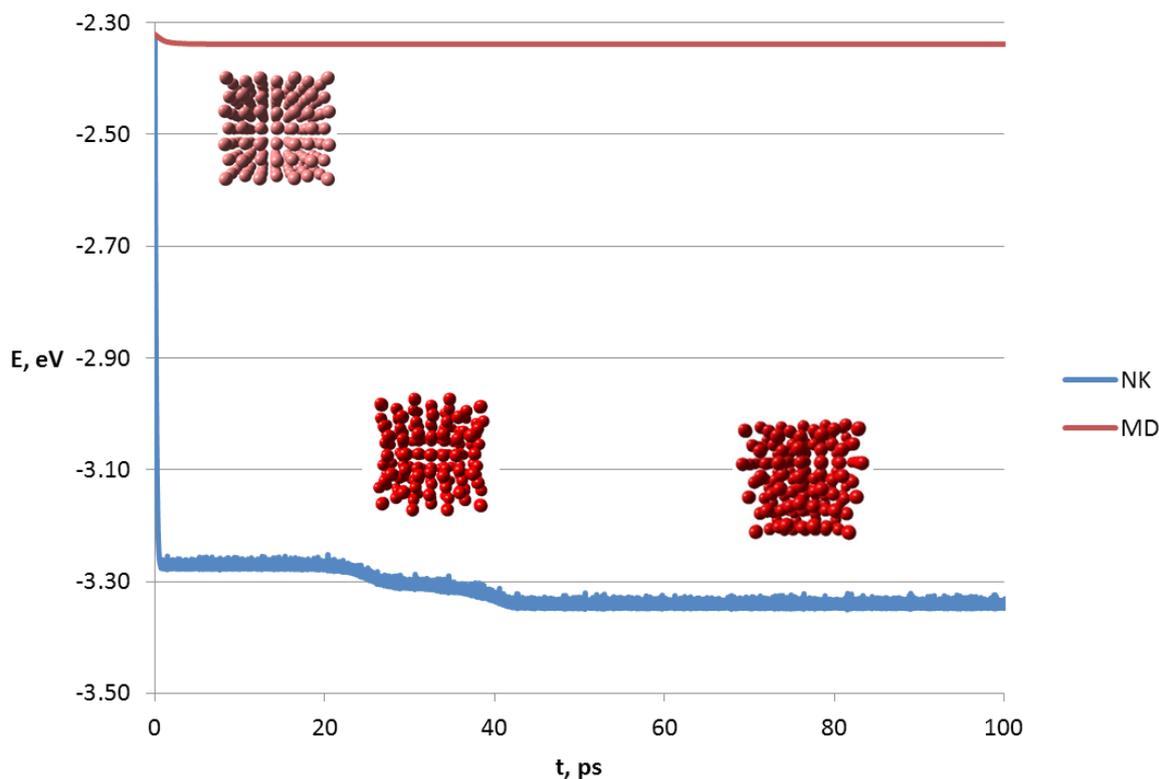
Из сравнения  $g(r)$  на рисунках 3, б и в видно, за счет чего при релаксации НЭМС бота происходит значительное возрастание энергии связи. Это результат изменения при самоорганизации ближнего порядка за счет увеличения эффективного координационного числа с 5,5 до 8 на первой координационной сфере и разрушения дальнего порядка в области третьей и выше координационных сфер.

**Выводы.** Согласно рассмотренной теории строения квантовых наноэлектромеханических систем (НЭМС) накопителей энергии в материалах их моделирование можно разбить на два этапа. На первом этапе формируется атомный кластер в кристалле путем внезапного обрыва связей с матрицей кристалла по границам его пространственного носителя. Далее происходит спонтанное нарушение динамической симметрии электронной компоненты атомного кластера с формированием компактона электронов, осуществляющего наноэлектромеханический привод ядер в НЭМС накопителе энергии. При этом перестраиваются кристаллические межатомные химические связи в систему межъядерных кинематических связей НЭМС трех типов: внутренние ( $\alpha$ ), трансграничные ( $\beta$ ), внешние ( $\gamma$ ) связи, и молекулярная динамика атомного кластера переходит в квантовую НЭМС кинетику релаксации.

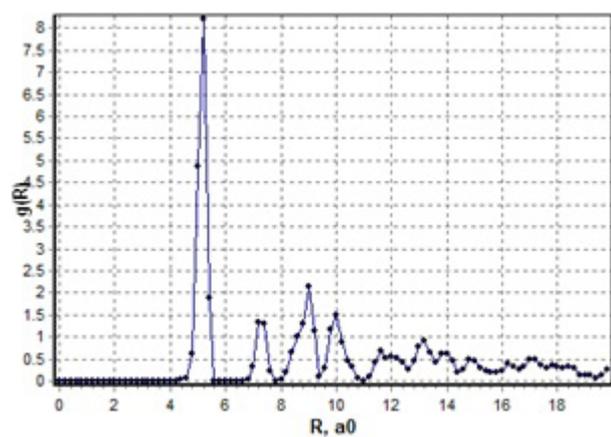
В рамках компьютерного моделирования квантовой кинетики изучена релаксация НЭМС накопителя энергии в виде ограниченного плоскостями типа (100) кубоида  $Fe_{172}$  в ГЦК-кристалле железа. Для сравнения выполнен расчет методом молекулярной динамики (МД) атомного кластера железа  $Fe_{172}$  в отсут-

ствии спонтанного перехода его в состояние НЭМС накопителя энергии. Анализ компьютерных экспериментов показал, что релаксация НЭМС бота накопителя энергии  $Fe_{172}$  и МД-кластера  $Fe_{172}$  из исходных неравновесных состояний имеет существенные отличия как в кинетике, так и в разнообразии структурных превращений. Показано, что релаксация кластера железа в методе МД незначительна. Метод НК выявил, что при релаксации происходит существенное изменение формы и парной радиальной функции распределения ядер НЭМС накопителя энергии. Это

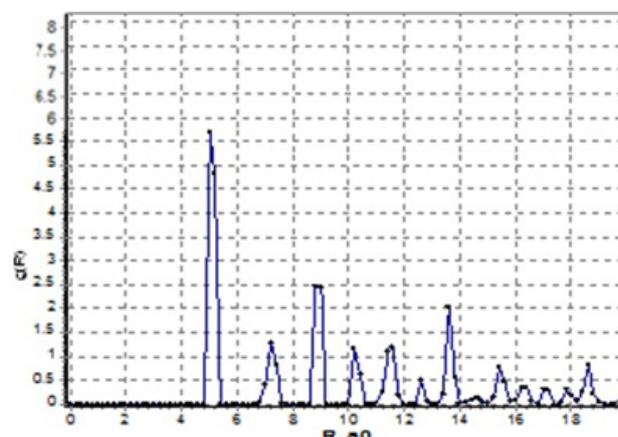
значительно увеличивает энергию связи. Выявлена возможность прохождения процесса самоорганизации НЭМС накопителя энергии через несколько промежуточных метастабильных состояний. Показано, что в области нескольких десятков пикосекунд в процессе релаксации происходит флуктуационное перестроение куба в кубоид с сильным изгибанием поверхностных граней, а затем в «трапециод». Это кардинально отличает НК релаксацию НЭМС накопителя энергии  $Fe_{172}$  от МД релаксации кластеров атомов  $Fe_{172}$  в кристаллическом железе.



a



б



в

Рис. 3. Релаксация кубоидного бота НЭМС накопителя энергии  $Fe_{172}$  и атомного кластера  $Fe_{172}$ : а) НЭМС бота (НК), атомного кластера (МД); парные радиальной функции распределения  $g(r)$  ядер в НЭМС боте (б) и в атомном кластере (в) железа после релаксации

## Библиографический список

1. Жуковский М.С., Безносюк С.А. Квантовая теория моделирования фемтосекундно-импульсной самосборки и самоорганизации активных нанометровых частиц в материалах // *Нанотехника*. — 2013. — № 1(33).
2. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Важенин С.В. Компьютерный наноинжиниринг // Свидетельство РФ о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010612461 от 07.04.2010.
3. Blencowe M. Quantum electromechanical systems // *Physics Reports*. — 2004. — Т. 395, № 3.
4. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Жуковская Т.М. Основы теории наноэлектромеханических систем плазмOIDных наноботов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. — 2013. — Т. 10, № 3.
5. Beznosjuk S.A., Zhukovskii M.S., Potekaev A.I. The theory of motion of quantum electromechanical plasmoid nanobots in a condensed-state medium // *Russian Physics Journal*. — 2013. — V. 56, № 5.
6. Рит М. Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета / пер. с англ. Э.М. Эпштейна. — М.; Ижевск, 2005.
7. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // *J. Comp Phys*. — 1995. — № 117.
8. Beznosjuk S.A., Minaev B.F., Dajanov R.D., Muldakhmetov Z.M. Approximating Quasiparticle Density Functional Calculations of Small Active Clusters: Strong Electron Correlation Effects // *Int. J. Quant. Chem*. — 1990. — V. 38, № 6.
9. Beznosyuk S.A. Modern quantum theory and computer simulation in nanotechnologies: Quantum topology approaches to kinematical and dynamical structures of self-assembling processes // *Materials Science & Engineering C*. — 2002. — V. 19/1.
10. Жуковский М.С., Безносюк С.А., Потekaев А.И., Старостенков М.Д. Теоретические основы компьютерного наноинжиниринга биомиметических наносистем. — Томск, 2011.
11. Zurek W.H. Decoherence and the Transition from Quantum to Classical // *Phys. Today*. — 1991. — Vol. 44.