

## Компьютерное моделирование квантовой кинетики релаксации НЭМС кубоидов меди и железа

*С.А. Безносюк, М.С. Жуковский, Д.Ю. Максимов,  
М.А. Щербинин, Г.А. Элли*

Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

## Computer Simulation Of Copper and Iron Cuboids NEMS Quantum Kinetics Of Relaxation

*S.A. Beznojsjuk, M.S. Zhukovsky, D.Y. Maximov,  
M.A. Scherbinin, G.A. Elli*

Altai State University (Barnaul, Russia)

В рамках компьютерного моделирования квантовой кинетики эволюции НЭМС рассмотрена релаксация малых наночастиц металлов. Объектами исследования данной работы выступают идеальные кубоиды ГЦК-решетки Cu и Fe, ограниченные плоскостями типа (100) и содержащие по 172 атома. Расчеты проводились для температуры 293К. Комплекс компьютерных экспериментов показал, что релаксационная эволюция таких частиц из импульсно возбужденных неравновесных состояний имеет специфические особенности протекания и разнообразие структурных состояний. Получен набор вероятных конфигураций наносистем в общей картине их эволюции. Показано, что на первом этапе релаксации ведущим процессом является всестороннее расширение НЭМС кубов в случае железа без разрушения регулярности, общей морфологии и сжатия в случае меди с превращением куба в сфероид. В случае железа первая трансформация куба в кубоид определяется изгибанием поверхностных граней НЭМС куба, а вторая трансформация идет с изменением граней в трапециоды. В случае меди при второй трансформации появляются из сфероида грани кубоида. При третьей трансформации меди грани кубоида искривляются, однако стадии трапециодов не возникает. Показано, что на конечных этапах перестройка с образованием устойчивой структуры конечного аттрактора охватывает в равной степени все атомные слои НЭМС кубоида. Это кардинально отличает релаксацию НЭМС кубоидов от кластеров атомов в газе.

Ключевые слова: квантовая кинетика, квантовая релаксация, квантовые НЭМС, наночастицы металлов, железо, медь, компьютерное моделирование.

A relaxation of small metal nanoparticles is considered within the computer simulation of quantum evolution kinetics of NEMS. The objects of research in this paper are the perfect cuboids of FCC-lattice of Cu and Fe, bounded by (100)-type planes, and containing 172 atoms. Calculations are performed for a temperature of 293K. The set of computer simulations demonstrates that the relaxation evolution of such particles from pulse excited nonequilibrium states has specific features of behavior and diversity of structural states. A possibility of self-organization process progressing through several intermediate metastable states of nanosystems is revealed. A set of possible nanosystems configurations in the overall picture of their evolution is obtained. It is shown that on the first stage of relaxation, the leading process is an all-round expansion of NEMS cuboids for the iron case and compression for the copper case with the transformation of the cube into a spheroid. In the case of iron, the first transformation of a cube into cuboid is determined by bending of NEMS cube surface faces, and the second transformation goes with a change of faces into trapezoids. In the case of copper, cuboid faces appear from the spheroid in the second transformation. At the third transformation of copper, cuboid faces are distorted, but there is no trapezoid stage. It is shown that final stages of restructuring with a final attractor stable structure formation covers all atomic layers of NEMS cuboid equally. This is the fundamental difference of relaxation of NEMS from clusters of atoms in a gas.

**Key words:** quantum kinetics, quantum relaxation, NEMS, metal nanoparticles, iron, copper, computer simulation.

**Введение.** Малые, менее 10 нм, металлические наночастицы в коллоидах являются распространенными объектами в экспериментах по облучению их фемтосекундными лазерными импульсами контролируемой мощности [1, 2]. Использование фемтосекундных и более коротких по импульсам аттосекундных лазеров и пучков микрочастиц видится наиболее перспективным методом получения необычных состояний квантовых наноэлектромеханических систем (НЭМС) малых наночастиц в конденсированных средах [3–6]. Эти состояния не характерны для нанокластеров в вакууме или в инертных газах, описываемых методами квантовой фемтохимии или молекулярной динамики [7].

Специальными методами компьютерного моделирования квантовой кинетики НЭМС [8–10] было выявлено, что их релаксационная эволюция из импульсно возбужденных неравновесных состояний имеет специфические особенности протекания и богатство наноструктурных состояний [11]. Это связано со спецификой кинетики пошаговой релаксации квантовых НЭМС, не описываемой методами квантовой фемтохимии и молекулярной динамики.

Подвижные квантовые НЭМС малых металлических кубоидов были нами исследованы ранее в случае ГЦК никеля и серебра, а также ОЦК железа [12–14]. В данной работе приведены результаты исследования квантовой кинетики релаксации НЭМС кубоидов ГЦК железа и меди.

В рамках компьютерного моделирования квантовой кинетики НЭМС [15] была рассмотрена релаксация наночастиц металлов после их активирования неразрушающим субфемтосекундным импульсом. В качестве конкретного объекта исследования взяты малые НЭМС кубоиды железа и меди с начальной ГЦК упаковкой атомов. Выбор ГЦК-кубоидов обусловлен также возможностью сравнения с результатами, полученными при моделировании никеля и серебра.

**Моделирование квантовой релаксации НЭМС кубоидов железа и меди.** В компьютерном эксперименте начальное импульсное насыщение энергией исследуемых НЭМС кубоидов моделируется внезапным фиксированием их огранки плоскостями типа (100), фиксированием межатомных расстояний, соответствующими объемному кристаллу и заменой межатомных кристаллических потенциалов на потенциалы межатомных связей, которые действуют внутри НЭМС частицы ( $\alpha$ -связи) и на ее границе с остальной матрицей кристалла (трансграничные  $\beta$ -связи). Эти потенциалы рассчитаны методом нелокального функционала плотности [16] и представлены в таблицах 1, 2 тремя характеристиками: равновесной энергией связи  $D_0$ , равновесной длиной связи  $R_0$  и частотой нулевых колебаний  $\omega_0$ .

Экспериментальные характеристики для металлических связей в идеальных кристаллах железа и меди имеют большую энергию связи (Fe — 0,70 эВ,

Cu — 0,57 эВ), более короткую равновесную длину связи в железе (0,252 нм) и более длинную — в меди (0,256 нм), чем в случае их аналога — металлической  $\alpha$ -связи внутри НЭМС кубоида.

Таблица 1

Характеристики металлической  $\alpha$ -связи внутри НЭМС кубоида

Металлическая $\alpha$ -связь	$D_0$ (эВ)	$R_0$ (нм)	$\omega_0$ (см <sup>-1</sup> )
Fe-Fe	0,556	0,291	159
Cu-Cu	0,451	0,249	126

Таблица 2

Характеристики трансграничной  $\beta$ -связи НЭМС кубоида

Трансграничная $\beta$ -связь	$D_0$ (эВ)	$R_0$ (нм)	$\omega_0$ (см <sup>-1</sup> )
Fe-Fe	0,456	0,291	166
Cu-Cu	0,059	0,300	60

Из таблиц следует, что  $\alpha$ -связи внутри НЭМС кубоидов сильнее, чем  $\beta$ -связи с матрицей на границе. Поэтому нами для простоты был исследован предельный случай релаксации НЭМС кубоидов в пренебрежении вкладов трансграничных  $\beta$ -связей с матрицей. Этот случай непосредственно соответствует помещению металлического НЭМС кубоида в эффективную инертную конденсированную среду, которая реализуется в случае, например, коллоидных квантовых точек. Для упрощения сравнения результатов нами был выбран идеальный кубоид ГЦК-решетки, ограниченный плоскостями типа (100) и содержащий 172 атома. Обоснование этого выбора приведено в [10, 11].

Подлежащий при релаксации минимизации функционал полной энергии связи НЭМС кубоида в случае описания парных взаимодействий потенциалами Морзе имеет вид

$$E = \sum_n N_n \varepsilon_n = \sum_n N_n \cdot \left\{ -D_e + D_e \left[ 1 - \exp(-\beta(R_n - R_e)) \right]^2 \right\}, \quad (1)$$

где  $N_n$  — количество пар атомов, разделенных расстоянием  $R_n$ ;  $D_e = D_0$ ,  $R_e = R_0$  и  $\beta = \beta(\omega_0)$  — параметры потенциала, получаемые путем аппроксимации кривых потенциалов, приведенных в таблицах 1, 2;  $R_n$  — функция местоположения атомов — аргумент в парной корреляционной функции атомов.

**Фемтосекундная кинетика формы и физико-химических характеристик НЭМС кубоидов Fe, Cu.** Рассмотрим промежуточные этапы релаксации НЭМС железа и меди. Как и в случае ранее исследованных

никеля и серебра, расчет при температуре ( $T = 293$  К) выявил возможность прохождения процесса самоорганизации через несколько промежуточных метастабильных состояний наносистемы. Так, на развертках эволюции в координатах «энергия связи — время» временноживущие метастабильные состояния выражаются в виде горизонтальных плато различной протяженности (рис. 1 (железо) и рис. 2 (медь)). Сама энергия испытывает значительные флуктуации на фоне общей закономерности ее выраженного понижения. В целом, количество ловушек-интермедиагов на пути от начального неравновесного к окончательному квазистационарному состоянию есть величина с вероятностной природой и изменяется при всяком повторении модельного эксперимента с одного и того же стартового состояния.

Траектории изображающей точки в пространстве конфигураций неизбежно различаются в той или иной степени. 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. При этом вариант развития релаксации с последовательным прохождением двух метастабильных состояний и последующей окончательной локализацией системы в третьем, наиболее устойчивом квазистационарном состоянии является собой случаем практически исключительной редкости.

На рисунках 1, 2 видно, что затрачиваемое на полное структурное превращение НЭМС кубоида время составляет несколько десятков пикосекунд: 50 пс — для железа и 80 пс для меди. Времена протекания трансформаций хорошо согласуются с экспериментально измеренными, требуемыми для осуществления полной трансформации металлических наночастиц в конденсированной среде, подвергнутых воздействию фемтосекундными лазерными импульсами [1].

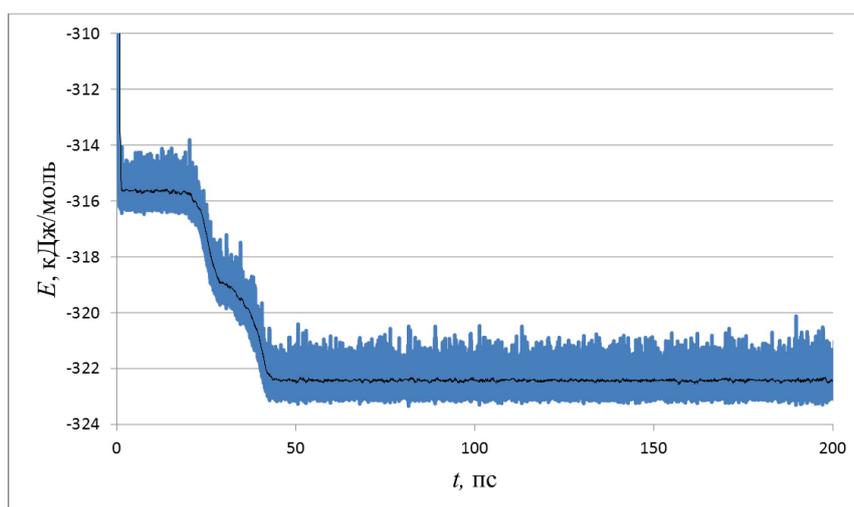


Рис. 1. Развертка энергии НЭМС кубоида  $Fe_{172}$  во времени

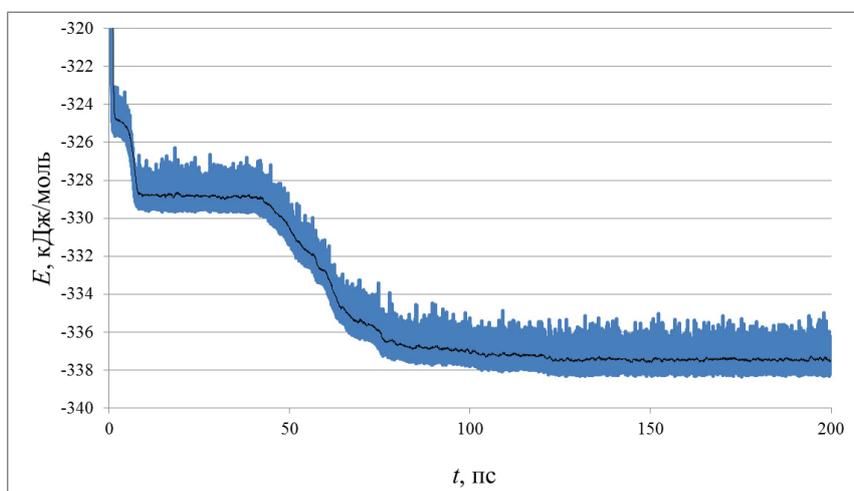


Рис. 2. Развертка энергии НЭМС кубоида  $Cu_{172}$  во времени

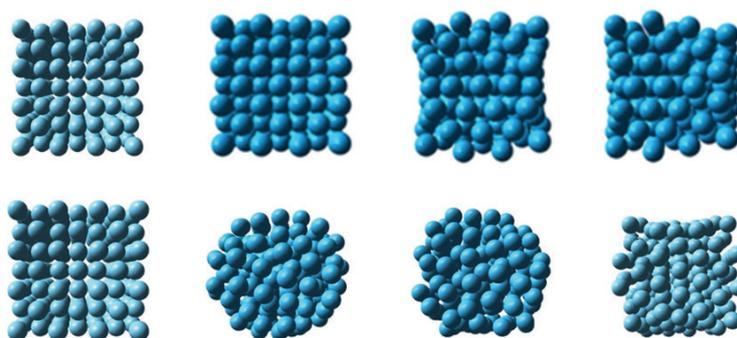


Рис. 3. Формы НЭМС кубоидов Fe<sub>172</sub> и Cu<sub>172</sub> при релаксации: верхний ряд — железо, нижний ряд — медь (структуры получены усреднением конфигурации наносистемы на каждом из горизонтальных плато энергетической развертки на рисунках 1, 2)

С целью выявления геометрии НЭМС кубоида Fe<sub>172</sub> (Cu<sub>172</sub>) в каждом из промежуточных метастабильных состояний при моделировании эволюции было произведено снятие мгновенных «снимков» через каждое определенное постоянное количество итераций расчетной процедуры. Усреднением координат каждого атома за период существования определенного метастабильного состояния был получен набор вероятных конфигураций наносистемы в общей картине ее эволюции. Изображения таких усредненных метастабильных конфигураций, а также полученная в этом эксперименте конечная конфигурация представлены на рисунке 3. В меди и в железе выявлены различные по форме интермедиаты, которые представлены на рисунке 3. В случае НЭМС железа они аналогичны тем, что были обнаружены в ГЦК кубоидах никеля.

Таким образом, на первом этапе релаксации ведущим процессом является всестороннее расширение НЭМС кубов в случае железа без разрушения регулярности и общей морфологии и сжатия в случае меди с превращением куба в сфероид. В случае железа первая трансформация куба в кубоид определяется изгибанием поверхностных граней НЭМС куба, а вторая трансформация идет с изменением граней в трапециоды. В случае меди при второй трансформации появляются из сфероида грани кубоида. При третьей трансформации меди грани кубоида искривляются, однако стадии трапециодов не возникает. Показано, что на конечных этапах перестройка с образованием устойчивой структуры конечного аттрактора охватывает в равной степени все атомные слои НЭМС кубоида. Это кардинально отличает релаксацию НЭМС кубоидов от кластеров атомов в газе.

**Выводы.** Компьютерные эксперименты показывают, что на первом этапе релаксации ведущим процессом является всестороннее расширение НЭМС кубоидов в случае железа и сжатия в случае меди без разрушения регулярности и с сохранением

межатомных корреляций и общей морфологии. На последующих этапах существенным отличием квантовых НЭМС кубоидов является специфическая роль их объема и поверхности в процессах релаксации: наибольшие силовые воздействия испытывают не наиболее энергетически насыщенные поверхностные атомы, а внутреннее «ядро» наночастицы.

Трансформация исходного идеального куба в кубоид определяется тем, что более напряженные поверхностные атомы организуются таким способом, при котором происходит изгибание поверхности наночастицы. При этом область локализации напряжений смещается к ядру кубоида, что связано с нарушением кристаллического строения в «объеме». Дальнейшая релаксация происходит с неизменной областью локализации атомных напряжений в НЭМС кубоиде.

Из сравнения масштабов скачков на кривых становится очевидным, что наиболее значимым на стадии формирования метастабильного кубоида (первый скачок) является именно перестройка конфигурации поверхностных атомов, в то время как участие атомов во внутренних слоях весьма незначительно. Процесс уплотнения упаковки поверхностных атомов стартует во времени раньше, а индуцированная поверхностным эффектом реакция объемных атомов мала и происходит с задержкой в несколько пикосекунд.

Как видно по последнему скачку формы на развертках и железа и меди, на стадии перехода метастабильного кубоида (различных в Fe и Cu) в структуру конечного стационарного аттрактора вклады поверхностных и объемных атомов в понижение энергии связи уже сравнимы, и реакции инициируются практически синхронно. Таким образом, корпоративный эффект перестройки с образованием устойчивой структуры конечного аттрактора охватывает в равной степени все атомные слои НЭМС. Это кардинально отличает релаксацию НЭМС от нанокластеров в вакууме или в инертных газах.

## Библиографический список

1. Link S., Wang Z.L., El-Sayed M.A. How Does a Gold Nanorod Melt? // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — Vol. 104, №33.
2. El-Sayed M.A. Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes // *Acc. Chem. Res.* — 2001. — Vol. 34, №4.
3. Blencowe M. Quantum Electromechanical Systems // *Physics Reports.* — 2004. — Т. 395, №3.
4. Жуковский М.С., Безносюк С.А., Потекаев А.И., Старостенков М.Д. Теоретические основы компьютерного наноинжиниринга биомиметических наносистем — Томск: Изд-во Научно-техническая литература, 2011.
5. Beznosjuk S.A., Zhukovskii M.S., Potekaev A.I. The Theory of Motion of Quantum Electromechanical Plasmod Nanobots in a Condensed-State Medium // *Russian Physics Journal.* — 2013. — Т. 56, №5.
6. Безносюк С.А., Жуковский М.С. Теоретические основы создания наноэлектромеханических систем нанороботов в материалах. — Барнаул, 2013.
7. Рит М. Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета / пер. с англ. Э.М. Эпштейна. — М.; Ижевск, 2005.
8. Beznosjuk 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. — Vol. 19/1.
9. Фомин А.С., Жуковский М.С., Безносюк С.А. Моделирование строения наноматериалов на основе квантово-размерных частиц мезоуровня. // *Изв. вуз. Физика.* — 2006. — Т. 49, №7.
10. Безносюк С.А., Важенин С.В., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Маслова О.А. Компьютерное моделирование алгоритмической эволюции квантово-размерных наночастиц // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* — 2006. — Т. 3, №4.
11. Жуковский М.С., Важенин С.В., Маслова О.А., Безносюк С.А. Теория и компьютерное моделирование неравновесных квантовых электромеханических процессов наноструктурирования материалов. — Барнаул, 2013.
12. Beznosjuk S.A., Dajanov R.D., Kuljanov A.T. Density Functional Calculation of Transition Metal Cluster Energy Surfaces // *Int. J. Quant. Chem.* — 1990. — Vol. 38, №5.
13. Beznosjuk S.A., Vazhenin S.V., Maslova O.A., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. Transformation Evolution of Graphene and Nickel Nanoparticles // *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems: Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Using Carbon Nanomaterials in Clean-Energy Hydrogen Systems.* — NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, 2008.
14. Важенин С.В. Компьютерное моделирование процессов неравновесной самоорганизации наночастиц металлов (Fe, Ni, Ag) и графена : дис. ... канд. ф.-м. наук. — Барнаул, 2010.
15. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Важенин С.В. Компьютерный наноинжиниринг // Свидетельство РФ о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010612461 от 07.04.2010 г.
16. 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. — Vol. 38, №6.