

Нанoeлектромеханические системы переходных 4d-металлов (Ru, Rh, Pd) как двухэлектронные накопители аттосекундных импульсов энергии

С.А. Безносюк, М.С. Жуковский, О.А. Маслова, Д.Ю. Максимов, А.Г. Неудахин

Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

Nanoelectromechanical Systems of 4d-Transition Metals (Ru, Rh, Pd) as the Two-Electron Storage Device of Attosecond Energy Pulses

S.A. Beznosyuk, M.S. Zhukovsky, O.A. Maslova, D.Yu. Maksimov, A.G. Neudahin

Altai State University (Barnaul, Russia)

Рассмотрена релаксационная трансформация НЭМС наноботов в ГЦК структуре 4d-переходных металлов (Ru, Rh, Pd). Объектами исследования являются ограниченные плоскостями типа (100) 256-атомные кубы ГЦК-решетки при температуре 298 К и нулевом давлении, которые под действием аттосекундного импульса мягкого рентгена переходят в запутанное когерентное двухэлектронное возбужденное состояние квантового НЭМС нанобота. Расчет энергии взаимодействия внутри наноботов проведен методом нелокального функционала плотности в орбитально-оболочечном приближении. Квантовая релаксация неравновесных состояний найдена методом нанобот-кинетики. Показано, что самоорганизацией НЭМС через особые промежуточные неравновесные квазистационарные состояния с характерными одно- и двухчастичными распределениями происходит накопление остаточной энергии в наноботах. За время аттосекундного поглощения первичного импульса энергии двухэлектронным возбуждением образуется квантовая НЭМС нанобота. На первом этапе релаксации происходит расширение нанобота без нарушения характера одно- и двухчастичных распределений ядер. Для всех трех металлов первая мода спонтанной самоорганизации нанобота в кубоид с выпукловогнутыми гранями происходит на первой пикосекунде. Вторая мода самоорганизации нанобота идет спустя десятки пикосекунд за счет согласованной сдвиговой трансформации его объемной и граничных частей. Она остается устойчивой к флуктуациям энергии. Запасенная энергия в наноботах соответствует квантам энергии мягкого рентгеновского излучения 950 эВ (Ru₂₅₆), 1058 эВ (Rh₂₅₆) и 425 эВ (Pd₂₅₆).

The relaxation transformation of the nanoelectromechanical system (NEMS) of nanobots in the face-center-cubic (fcc) structure of 4d-transition metals (Ru, Rh, Pd) is considered in this paper. The objects of study are 256-atom cube-shaped clusters with fcc lattices limited by planes of (100) at a temperature of 298 K and zero pressure. These clusters have transitioned to the entangled two-electron coherent excited state of the nanobot quantum NEMS under the soft X-ray attosecond pulse. The calculation of interaction energy inside nanobots are performed by the nonlocal density-functional theory method with the orbital envelope approximation. It is shown that residual energy accumulation in the nanobots is the result of NEMS self-organization though special intermediate nonequilibrium quasistationary states with specific one- and two-particle distributions. The nanobot quantum NEMS is formed by two-electron excitation process during an attosecond absorption of the primary pulse. At the first stage of relaxation, the nanobot is expanded while keeping one and two-particle distribution of nuclei. For all the metals (Ru, Rh, Pd), the first mode of spontaneous nanobot self-organization while transitioning into a cuboid with convex-concave faces occurs in the first picosecond. The second mode of nanobot self-organization occurs after tens of picoseconds due to a coherent shear transformation of nanobot bulk and boundary parts. It remains resistant to energy fluctuations. Energy stored in nanobots corresponds to soft X-ray energy quanta 950 eV (Ru₂₅₆), 1058 eV (Rh₂₅₆) and 425 eV (Pd₂₅₆).

Ключевые слова: наноэнергетика материалов, квантовые НЭМС, наноботы, кинетика релаксации, рутений, родий, палладий, компьютерное моделирование.

Key words: nano energy of materials, quantum NEMS, nanobot, kinetics of relaxation, ruthenium, rhodium, palladium, computer modeling.

DOI 10.14258/izvasu(2015)1.2-01

Введение. Одной из актуальных задач нанотехнологий является разработка принципов и фундаментальных основ инжиниринга квантовых нанoeлектромеханических систем (НЭМС) функциональных биомиметических наномашин в материалах. Областью применения НЭМС нанодотов и наноботов будут нанотехнологии нового поколения, базирующиеся на аттосекундной точности манипулирования процессами самосборки и самоорганизации биомиметических наноматериалов, которые должны обеспечить повышение эффективности производства, хранения и утилизации энергии, информации, создание принципиально новых наноустройств со свойствами сверхбыстрой адаптации к окружающей среде и сверхскоростными ресурсами интеллекта. Именно долгосрочная цель создания адаптивной к внешним условиям кибернетической среды квантовых НЭМС является наиболее приоритетной в развитии таких нанотехнологий.

Сегодня нанотехнологии используют точечное накопление энергии в активных центрах квантово-размерных статичных НЭМС (нанодот) для трансформации микроструктуры материалов. Нанодот — это когерентная квантовая ядерно-электронная система с разделенными электронными зарядами. Квантовые механизмы генерации и активного действия нанодотов базируются на накоплении энергии одноэлектронных (экситонных) возбуждений, которые характерны для линейного отклика материалов на воздействие импульсов излучений инфракрасного и оптического диапазонов с энергией 0,01–10 эВ. Длительное сохранение накопленной энергии в нанодоте определяется эффективностью когерентной вибронной связи его электронного экситона с ядерной подсистемой. В отличие от нанодотов в квантовых механизмах генерации и активного действия мобильных НЭМС (наноботов) основную роль играют эффекты накопления энергии двухэлектронными возбуждениями, когерентно запутанными между собой и с ядерной подсистемой. Такие возбуждения характерны для нелинейного отклика материалов на воздействие сверхжестких импульсов жесткого ультрафиолета и мягкого рентгена с энергией 10–1000 эВ.

Теория и компьютерное моделирование квантовых НЭМС нанодотов и наноботов материалов начали развиваться 10 лет назад в рамках квантово-полевой концепции физики и химии конденсированного состояния [1, 2]. Эта концепция является обобщением традиционных подходов квантовой теории дефек-

тов твердых тел — она объединяет микроскопические (квантовые, дискретные) и макроскопические (полевые, континуальные) подходы и методы описания конденсированного состояния в рамках формализма вторичного квантования открытых квантово-полевых систем [3]. В квантово-полевой концепции описывается более обширный круг компактных физических объектов конденсированного состояния, чем в традиционной квантовой теории твердых тел. Именно наноботы конденсированного состояния представляют собой неравновесные квантовые компактные объекты, которые не могут быть описаны методами и подходами квантовой физикохимии вещества. Для описания физики и химии квантовых НЭМС наноботов требуются специальные методы термополевой динамики и квантово-полевой химии конденсированного состояния [4, 5].

Особенность квантовых НЭМС наноботов заключается в том, что они представляют собой результат спонтанного нарушения динамической симметрии (СНДС) квантового поля электронов конденсированного состояния, когда внутри матрицы материала возникает квантовый параметр порядка — когерентность движения пар электронов. Вибронный механизм квантовой когерентности электронных пар выдвинут недавно в качестве основного при объяснении парадоксальных свойств накопления и передачи энергии в активных центрах фотосинтеза [6–8]. Отличительной спецификой квантовых НЭМС наноботов является то, что в них механизм квантовой когерентности пар электронов является результатом квантовой запутанности движения электронов и ядер в компактной области конденсированного состояния [9, 10]. Квантовая когерентность движения их ядер и электронов обеспечивает длительную консервацию энергии двухэлектронных возбуждений в наноботах и возможность направленной передачи ее в активные центры для трансформации в другие формы энергии: механическую, химическую, электрическую, магнитную.

В рамках данной статьи на первый план выходит анализ кинетических особенностей дискретно-когерентных на фемтосекундных интервалах времени процессов накопления и рассеяния энергии наноботами триады 4d-переходных металлов группы палладия. Активные центры этих металлов известны как эффективные катализаторы химических реакций.

Моделирование квантовой релаксации НЭМС Ru, Rh, Pd. Квантовая кинетика процессов релакса-

ции наноботов моделируется дискретным движением компактного квантового автомата-нанобота ядер с когерентным двухэлектронным приводом. Длительность когерентных стадий составляет от десятых долей до десятков фемтосекунд с декогеренцией на сотые доли фемтосекунды. Квантовая релаксация наноботов исключает безызлучательную диссипацию энергии в тепловые колебания атомов матрицы и не приводит к ее разогреву и тепловому взрыву. Это связано с тем, что основным каналом энергообмена нанобота с матрицей в конденсированном состоянии является когерентный двухэлектронный перенос в зарядово-разделенных состояниях системы «нанобот–матрица». Время переноса значительно меньше периода колебаний атомов, и омические тепловые потери при когерентном запутанном двухэлектронном переносе в этой системе исключены. Они определяют преимущества наноботов над нанодотами, имеющими типичную квазистационарную кинетику процессов релаксации [11]. Основы компьютерного моделирования наноботов методом нанобот-кинетики (НК) были впервые изложены в статье [12] и обобщены в монографии [13]. Применение метода НК в задачах моделирования эволюции наноботов в матрицах металлов и полупроводников является новым этапом в исследовании фундаментальных основ инженерных наук в области нанотехнологий [14].

Исследование деталей механизмов и кинетики самосборки и самоорганизации НЭМС активных центров накопления энергии в виде компактных или фрактальных наноботов металлов и полупроводников требует использования специальных величин: энергетических квазипотенциалов, действующих внутри и между наноботами, квазиимпульсов транспорта наноботов и т. п. [15]. Для расчета таких величин необходимо применение специальных математических методов: нелокального функционала плотности, квантовой топологии плотности, квантовой информации плотности [16, 17]. В комплексных компьютерных экспериментах будут использованы специальные методы компьютерного моделирования на основе ранее разработанных программных комплексов общего назначения [18–20].

В компьютерном эксперименте начальное импульсное насыщение энергией исследуемых НЭМС кубоидов моделируется внезапным фиксированием их огранки плоскостями типа (100), фиксированием межатомных расстояний, соответствующих объемному кристаллу, и заменой межатомных кристаллических потенциалов на потенциалы межъядерных связей, которые действуют внутри НЭМС частицы (α -связи). Эти потенциалы рассчитаны методом нелокального функционала плотности [5] и представлены в таблице тремя характеристиками: равновесной энергией свя-

зи D_0 , равновесной длиной связи R_0 и частотой нулевых колебаний ω_0 .

Характеристики межъядерной α -связи внутри НЭМС куба

| Металл | D_0 (эВ) | R_0 (нм) | ω_0 (см ⁻¹) |
|--------|------------|------------|--------------------------------|
| Ru-Ru | -0,619 | 0,307 | 125 |
| Rh-Rh | -0,680 | 0,302 | 130 |
| Pd-Pd | -0,270 | 0,297 | 80 |

Для упрощения сравнения результатов нами был выбран идеальный куб ГЦК-решетки, ограниченный плоскостями типа (100), содержащий 256 атомов.

Полная энергия связи нанобота в аппроксимации 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 типа Морзе, получаемые путем аппроксимации кривых потенциалов, приведенных в таблице; R_n — расстояния между ядрами в парной корреляционной функции атомов нанобота.

Кинетика релаксации НЭМС наноботов Ru₂₅₆, Rh₂₅₆, Pd₂₅₆. На рисунках 1–9 представлены результаты компьютерного моделирования релаксации НЭМС наноботов рутения, родия и палладия в ГЦК структуре при температуре 298 К и нулевом давлении. На развертках релаксации в координатах «энергия связи/ атом — время» временно живущие стационарные состояния выражаются в виде горизонтальных плато различной протяженности. Видно, что энергия испытывает значительные флуктуации на фоне общей закономерности ее понижения. Количество ловушек-интермедиатов на пути от начального неравновесного к финальному квазистационарному состоянию есть величина случайная, изменяющаяся при повторении модельного эксперимента с одного и того же стартового возбужденного состояния нанобота.

На рисунках показаны типичные формы и парные функции распределения ядер при самоорганизации в промежуточных неравновесных квазистационарных состояниях наноботов. Внизу рисунков 1, 3, 5 показаны уровни энергии связи на атом в исходной идеальной ГЦК — структуре этих металлов. Видно, что происходит остаточное запасание энергии в НЭМС наноботов.

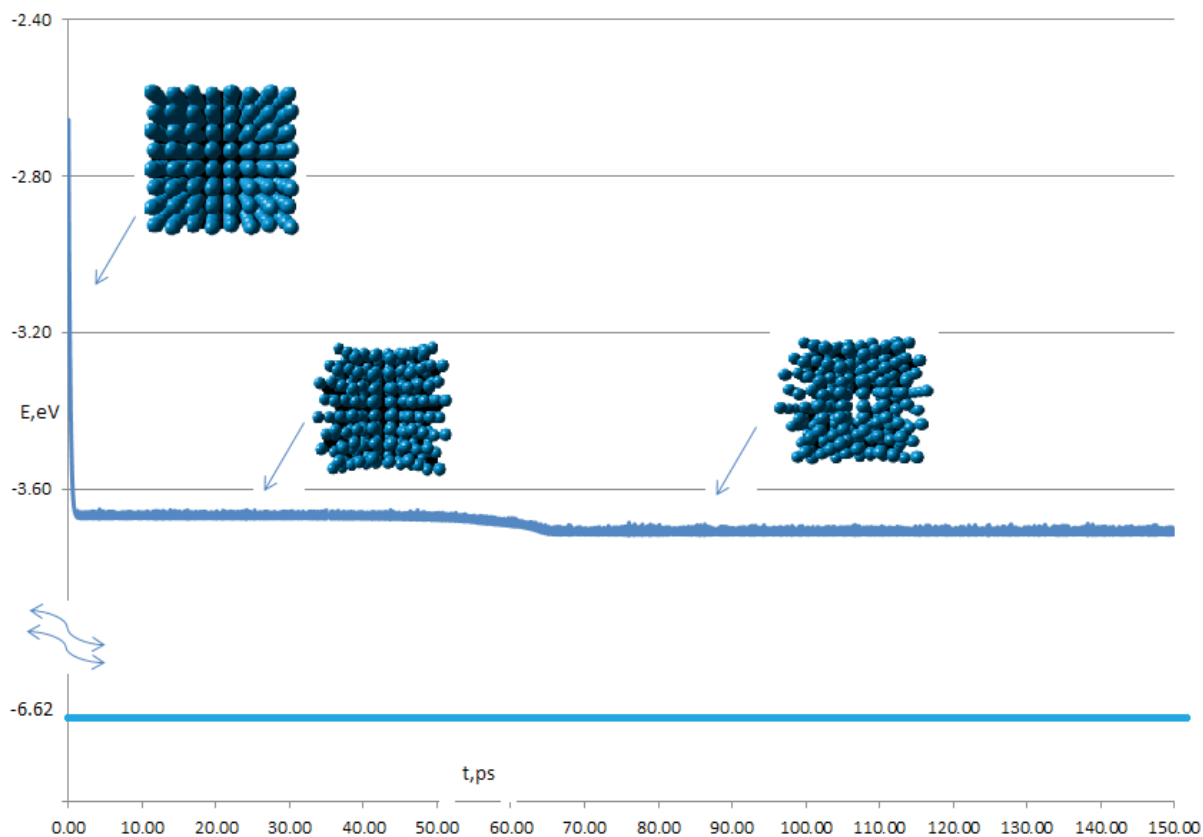


Рис. 1. Релаксация НЭМС нанобота Ru_{256} во времени, $T = 298$ К

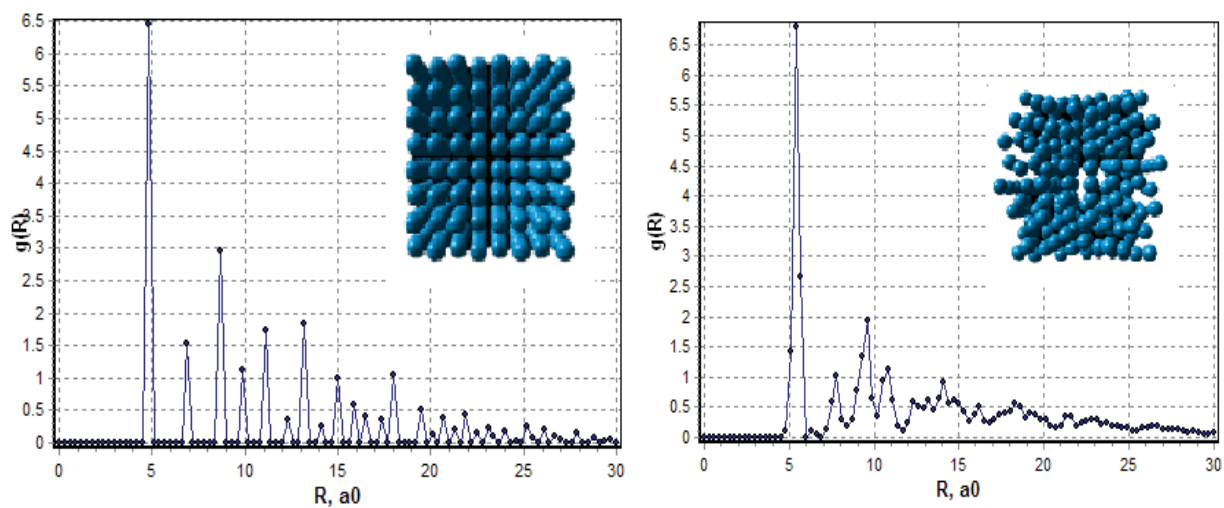


Рис. 2. Форма и парная функция распределения $g(R)$ нанобота Ru_{256} на первой и финальной стадии релаксации

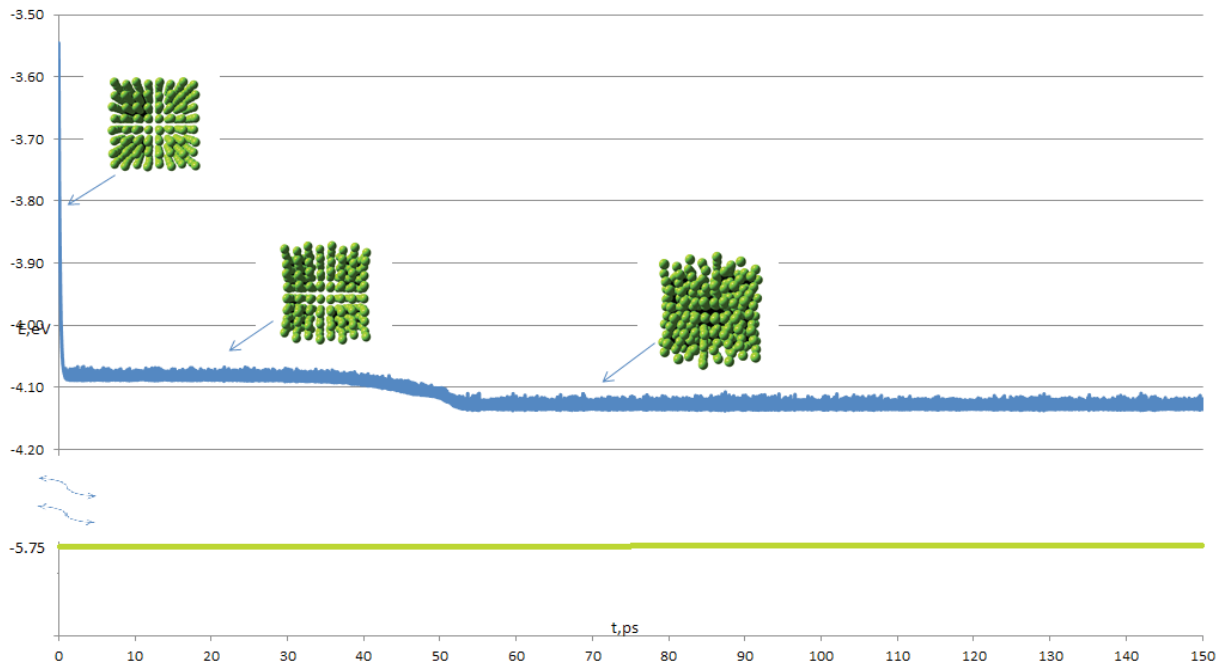


Рис. 3. Релаксация НЭМС нанобота Rh_{256} во времени, $T = 298$ К

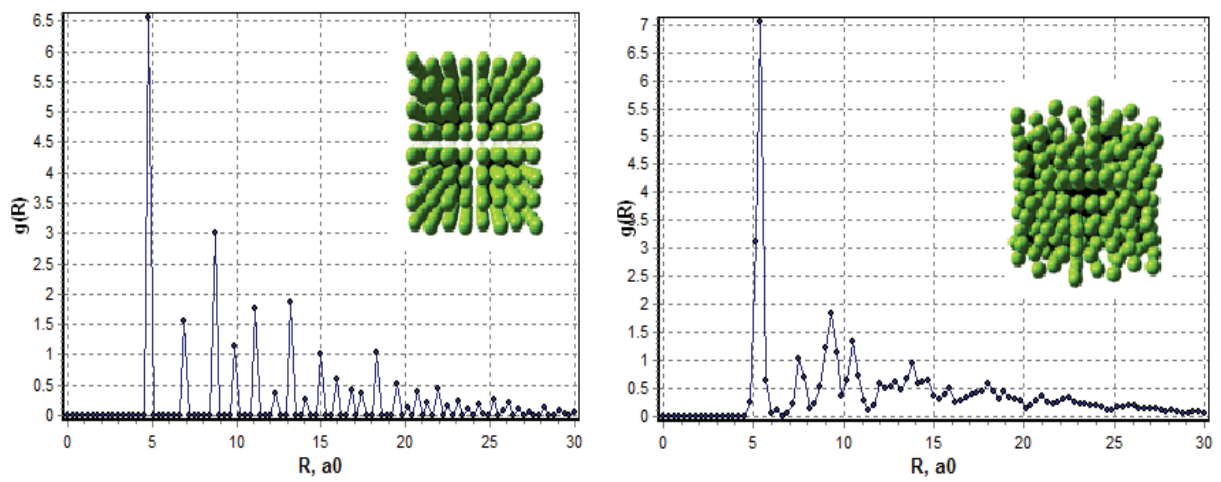


Рис. 4. Форма и парная функция распределения $g(R)$ нанобота Rh_{256} на первой и финальной стадии релаксации

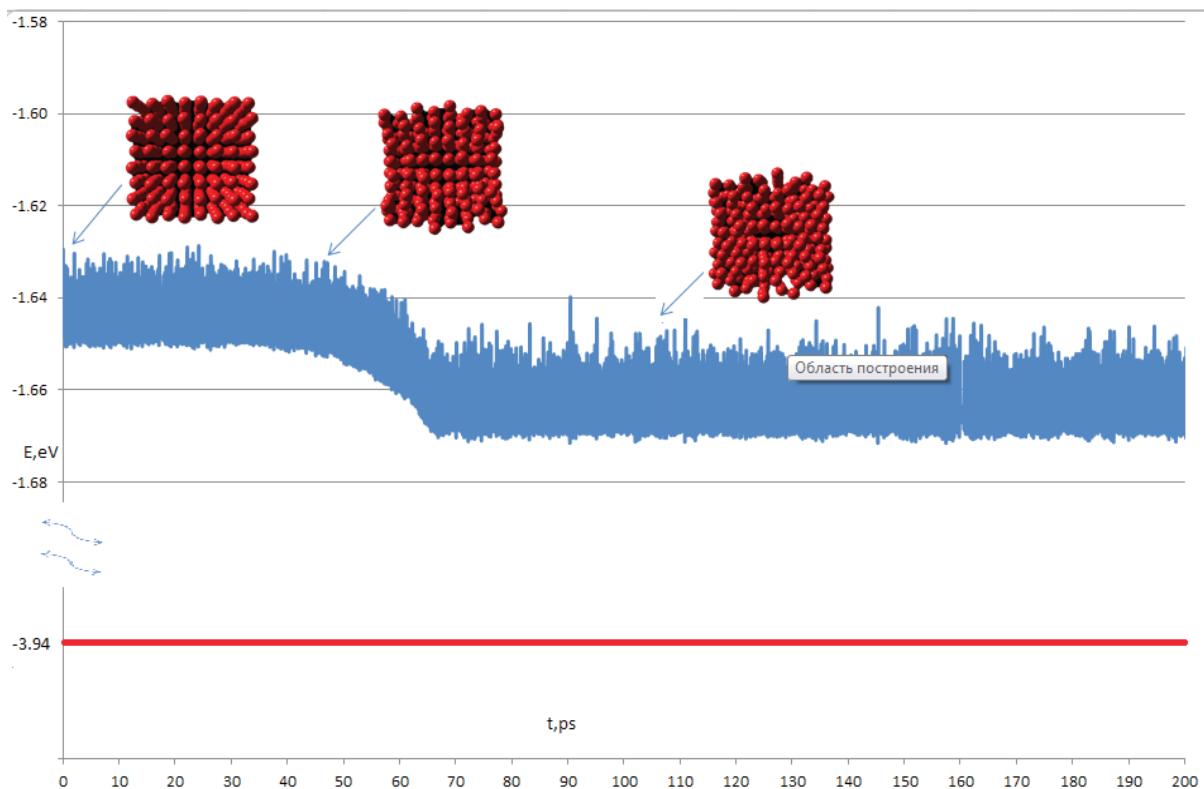


Рис. 5. Релаксация НЭМС нанобота Pd_{256} во времени, $T = 298$ К

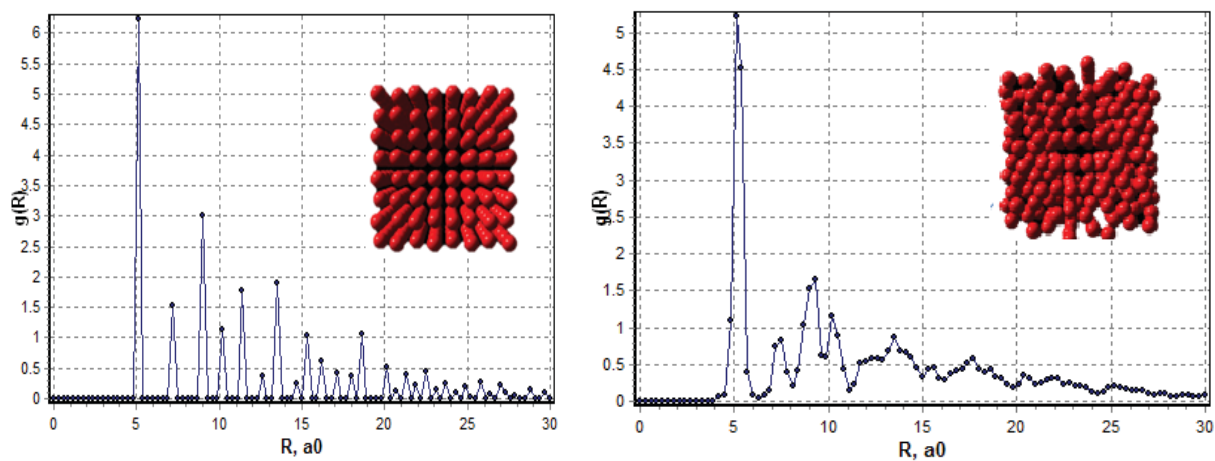


Рис. 6. Форма и парная функция распределения $g(R)$ нанобота Ru_{256} на первой и финальной стадии релаксации

Выводы. Анализ представленных рисунков показывает, что во всех трех металлах группы палладия имеется примерно одинаковая последовательность стадий релаксационных процессов: за время аттосекундного поглощения первичного импульса энергии двухэлектронным возбуждением образуется насыщенная энергией НЭМС с неискаженной конфигурацией ядер нанобота в ГЦК-решетке. На первой стадии релаксации происходит однородное расширение НЭМС нанобота без нарушения характера одно- и двухчастичных распределений ядер. На второй стадии возникает первая мода спонтанной самоорганизации нанобота в кубоид с выпукло-вогнутыми гранями. Это происходит для рутения и родия на пер-

вой пикосекунде, а для палладия — на десятой доле пикосекунды. На третьей стадии первая мода искажений спонтанно теряет устойчивость и формируется вторая мода деформации. Эта мода спонтанной самоорганизации нанобота идет за счет согласованной сдвиговой трансформации его объемной и граничных частей. Формирующаяся после пятидесятой пикосекунды вторая мода остается для Ru, Rh, Pd в дальнейшем устойчивой относительно квантовых флуктуаций. Аккумулированная энергия в наноботах относительно невозмущенной структуры металла составила 950 эВ (Ru₂₅₆), 1058 эВ (Rh₂₅₆) и 425 эВ (Pd₂₅₆). Эта энергия соответствует квантам мягкого рентгеновского излучения.

Библиографический список

1. Blencowe M. Quantum electromechanical systems // *Physics Reports*. — 2004. — Vol. 395, № 3.
2. Fomin A.S., Zhukovskii M.S., Beznosyuk S.A. Modeling of nanomaterial structure based on quantum-sized mesoparticles // *Russian Physics Journal*. — 2006. — Vol. 49, № 7.
3. Kim S.P. Nonequilibrium quantum evolution of open systems // *Condensed Matter Physics*. — 2000. — № 1 (21).
4. Умэдзава Х., Мацумото Х., Татики М. Термополевая динамика и конденсированные состояния. — М., 1985.
5. Beznosyuk S.A., Minaev B.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. — Vol. 38, № 6.
6. Christensson N., Kauffmann H.F. et al. Origin of long-lived coherences in light-harvesting complexes // *J. Phys. Chem. B*. — 2014. — № 116 (25).
7. Halpin A., Johnson Ph.J.M. et al. Two-dimensional spectroscopy of a molecular dimer unveils the effects of vibronic coupling on exciton coherences // *Nature Chemistry*. — 2014. — № 6.
8. Romero E., Augulis R. et al. Quantum coherence in photosynthesis for efficient solar-energy conversion // *Nature Physics*. — 2014. — Advanced online publication. DOI:10.1038/nphys3017.
9. Beznosyuk 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. — Vol. 56, № 5.
10. Beznosyuk S.A., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. Theory and Computer Simulation of Quantum NEMS Energy Storage in Materials // *International Journal of Nanoscience*. — 2015. — Vol. 14, № 1, 2. DOI:10.1142/S0219581X14600230.
11. Давыдов А.С. Квантовая механика : учебное пособие. — 3-е изд. — СПб., 2011.
12. 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.
13. Жуковский М.С., Безносюк С.А., Потekaев А.И., Старостенков М.Д. Теоретические основы компьютерного нанотехнологического биомиметических наносистем. — Томск, 2011.
14. Жуковский М.С., Безносюк С.А., Ванчинкхуу Дж. Теоретические основы и компьютерное моделирование фемтосекундного импульсного синтеза активных центров наноструктурных превращений материалов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. — 2013. — Т. 10, № 2.
15. 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. — Vol. 19/1.
16. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Жуковская Т.М. Топологические и энергетические особенности потенциалов позиционирования и транспорта в наносистемах // *Известия вузов. Физика*. — 2001. — Т. 44, № 2.
17. Beznosyuk S.A., Kolesnikov A.V., Mezentzev D.A., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. Dissipative processes of information dynamics in nanosystems // *Materials Science & Engineering C*. — 2002. — Vol. 19, № 1.
18. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Важенин С.В., Лерх Я.В. Компьютерная нанотехнология (КомпНаноТех) // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2009613043 от 10 июня 2009.
19. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Важенин С.В. Компьютерный нанотехнологический // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010612461 от 07.04.2010.
20. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Важенин С.В., Гришко М.С., Маслова О.А. КомпНаноДизайн // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014610930 от 20.01.2014.