

М. С. Гришко,  
М. С. Жуковский, С. А. Безносюк  
Алтайский государственный университет,  
626049, Барнаул, пр. Ленина, 61.  
E-mail: bsa1953@mail.ru

## Исследование самосборки и самоорганизации атомных наночастиц металлов группы железа методом Монте-Карло

В работе изложено решение задачи исследования самосборки и самоорганизации компактных наночастиц из роя атомных наночастиц группы железа на примере системы Fe-Co. Для выполнения численного эксперимента в условиях заданной температуры среды был использован метод Монте-Карло. Представлен анализ результатов компьютерной имитации синтеза наночастиц в форме кластеров магнитных атомарных наночастиц подгруппы железа в квантово-запутанном ( $\eta = 1$ ) и квантово-незапутанном ( $\eta = 0$ ) состояниях. Расчеты показали зависимость морфологии нанокластера от характера квантового запутывания атомарных наночастиц. Показано, что результат наносинтеза зависит не только от внешних термодинамических параметров термостата, но и от самосборки и самоорганизации наносистем за счет активизации внутренних электронных квантовых степеней свободы. Принципиальной особенностью квантовой нанокинетики является то, что результат наносинтеза зависит не только от внешних термодинамических параметров термостата, но и от квантовых параметров самосборки и самоорганизации наночастиц в условиях активизации внутренних квантовых степеней свободы. Квантовые электронные степени свободы задаются кинематическими переменными: временами жизни  $\tau$ , длинами корреляции  $\lambda$ , степенью  $n$  квантовой запутанности наночастиц.

© Гришко М. С., Жуковский М. С., Безносюк С. А., 2014

### Введение

При создании наносистем в современной микроэлектронике, катализе, спинтронике и фемтохимии используются релаксационные неравновесные атомно-молекулярные кинетические процессы. Эти процессы являются в основном «медленными» и

адиабатическими. Химическая кинетика в основном зависит от характера движения локализованных неравновесных пакетов колебательных и вращательных степеней свободы атомов и молекул. Энергии активации таких процессов, как и энергии локализации пакетов, не

превышают электрон-Вольт. В слабонервновесных процессах конечные продукты атомно-молекулярного синтеза и результаты процессинга зависят лишь от слабого изменения внешних управляющих интенсивных переменных термостата. Однако в случае быстро протекающих квантово-кинетических неадиабатических процессов самосборки и самоорганизации наночастиц уже необходимо учитывать квантово-размерные эффекты активации внутренних квантовых степеней свободы наносистем. Они описываются временами жизни  $\tau$ , длинами корреляции  $\lambda$  и степенью  $\eta$  запутанности наночастиц при квантовой релаксации их электронных подсистем [1].

В данной работе на примере системы Fe-Co задача исследования самосборки и самоорганизации компактных

наночастиц из роя атомных наночастиц группы железа решается в приближении адиабатического транспорта атомных наночастиц в конденсированной среде под действием спутывающих обменных трансграничных потенциалов между наночастицами. В этой связи интерес представляет компьютерная имитация синтеза наночастиц в форме кластеров магнитных атомарных наночастиц подгруппы железа (Fe, Co, Ni) в квантово-запутанном ( $\eta = 1$ ) и квантово-незапутанном ( $\eta = 0$ ) состояниях. В работе для точного описания влияния степени запутанности наночастиц на процессы квантовой кинетики релаксации их систем использован метод Монте-Карло. Потенциалы рассчитаны методом нелокального функционала плотности [2]. Решение строится, следуя методике изложенной в [3–5].

### Применение метода Монте-Карло в моделировании наночастиц

Наиболее адекватным в решении проблемы описания транспортной релаксации систем наночастиц при заданной температуре  $T$  термостата является метод Монте-Карло<sup>6</sup>. В методе учитывается стохастичность движения конфигурационной точки ядер  $R$ , изображающей в адиабатическом приближении квантовый процесс транспорта атомных наночастиц по эффективной поверхности потенциальной энергии спутывающих обменных трансграничных потенциалов между ними. В методе Монте-Карло полностью исключается траектория, и вводятся случайные «прыжки» точки  $R$ , статистически подчиняющиеся законам квантового релаксационного движения в условиях квазиравновесных процессов при заданной температуре  $T$ .

Рассмотрим модельное 3В-мерное конфигурационное пространство  $V$  ядер изучаемой наносистемы и произведем его дискретизацию путем подразделения на произвольно большое число  $s$  равных по объему ячеек. Все ячейки в каком-либо порядке пронумеруем. Тогда можно говорить, что система находится в  $i$ -м состоянии, если ее изображающая точка  $R$  находится в  $i$ -й ячейке. Поверхность потенциальной энергии наночастицы дискретизируется значениями энергии  $U_i$ , где  $i = 1, 2, \dots, s$ . Рассматриваемая совокупность всех  $s$  возможных состояний системы с постоянными вероятностями переходов  $A_i \rightarrow A_j$  носит название реализации цепи Маркова. Последняя характеризуется матрицей вероятностей переходов за один шаг  $p_{ij}$

элементы которой  $p_{ij} \geq 0$  представляют собой условную вероятность перехода системы в состояние  $j$  к моменту  $t + 1$  случайного блуждания, если в момент  $t$  она находилась в состоянии  $i$ .

Если все  $A_i$  удовлетворяют условиям эргодичности и стационарности, то существуют предельные вероятности переходов:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} p_{ij}^{(n)} = u_j, \quad j = 1, 2, \dots, s. \quad (1)$$

Для всех  $j$  при этом:

$$u_j > 0, \quad \sum_{j=1}^s u_j = 1. \quad (2)$$

$$u_j = \sum_{i=1}^s u_i p_{ij}, \quad j = 1, 2, \dots, s. \quad (3)$$

В теории цепей Маркова доказывается, что величины  $u_j$  однозначно определяются при соблюдении условия нормировки (2) значениями  $p_{ij}$  из системы линейных уравнений:

$$p_{ij} u_i = p_{ji} u_j. \quad (4)$$

Согласно принципу микроскопической обратимости для любых  $ij$  имеем:

$$p_{ij} \exp(-E_i/k_b T) = p_{ji} \exp(-E_j/k_b T). \quad (5)$$

Тогда уравнение (3) обращается в тождество.

Каждая новая конфигурация принимается или отвергается; критерием служит вероятность конфигурации  $u_j$ , пропорциональная больцманов-

скому фактору данной конфигурации  $\exp(-E_j/k_b T)$ .

Практическая реализация метода заключается в следующем. На первом этапе формируется начальное конфигурационное состояние системы. Далее производится пробное изменение в начальной конфигурации и вычисляется изменение энергии  $\Delta E$  системы, обусловленное пробным изменением в конфигурации. Если  $\Delta E < 0$ , переход считается приемлемым, и прежняя конфигурация заменяется новой. Это соответствует соотношению вероятностей  $u_j > u_i$ . Но если  $\Delta E > 0$ , то переход может произойти лишь с вероятностью:

$$W = \exp(\Delta E/k_b T). \quad (6)$$

В этом случае на ЭВМ генерируется случайное число  $r$  в интервале между 0 и 1. Если  $r \leq W$ , то новая конфигурация принимается, в противном случае переход отвергается. Однако в последнем случае считается, что в цепи Маркова имел место один шаг  $A_i \rightarrow A_i$  с вероятностью перехода  $p_{ii}$ . Таким образом, плотность состояний в конфигурационном пространстве оказывается пропорциональной больцмановскому фактору  $W$ . Благодаря этому полное среднее по реализациям марковского процесса любой функции при  $n \rightarrow \infty$  стремится к среднему по каноническому ансамблю.

### Самосборка и самоорганизация систем атомных наночастиц по методу Монте-Карло

Рассмотрим исследование задачи квантовой кинетики наносинтеза двух типов кластеров атомарных наночастиц переходных металлов группы железа: в квантово-запутанном ( $\eta \sim 1$ ) и квантово-незапутанном ( $\eta \sim 0$ ) состоянии.

Основные кинематические условия и приближения, использованные при решении данной задачи, были ниже следующими.

1. Длительность аттосекундных стадий положена равной нулю в силу

того, что она мала по сравнению с фемтосекундными стадиями ( $\delta t \ll \tau$ ).

2. Направление и вероятность неадиабатического квантового скачка ядер на фемтосекундных стадиях задана в модели стохастического Марковского процесса случайной генерацией направления скачка с последующей оценкой вероятности этого скачка по методу Монте-Карло.

3. Для квантово-запутанного состояния ( $\eta \sim 1$ ) в каждом акте  $\tau_i$  происходит смещение одной атомной наночастицы при фиксированной конфигурации остальных наночастиц. В квантово-незапутанном состоянии ( $\eta \sim 0$ ) – стохастически независимо смещаются все наночастицы в системе.

4. Для расчета поверхности потенциальной энергии (ППЭ) кластера  $\beta$ -связанных наноботов используется парное приближение. Энергия парного  $\beta$ -взаимодействия атомов-наноботов М-М рассчитывается методом нелокального функционала плотности [2–5].

5. Для использования в методе Монте-Карло бралась аналитическая аппроксимация этого взаимодействия потенциалом Морзе.

6. Наносинтез проведен в нанореакторе кубической формы с длинной ребра 10 нм. Объем нанореактора разбивался сеткой элементарных ячеек кубической формы с длинной ребра 0,02 нм. В начальный момент времени в объем нанореактора помещались случайным образом 50 атомных наночастиц.

На рис. 1 *а, б* представлен график квантовой нанокинетики выхода структур систем наночастиц на стационарное неравновесное состояние при

температуре 298 К. Кинетика представлена энергетической зависимостью от шага цепи Маркова при общей длине цепи Маркова  $10^5$  шагов. С учетом того, что время одного шага составляет порядка 10 фемтосекунд<sup>2</sup>, длительность эксперимента составляет порядка наносекунды. На рис. 1 *в, г* представлены структуры конечных стационарных состояний нанокластеров  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$ . Видно, что морфология нанокластера сильно различается в случаях  $\eta \sim 1$  и  $\eta \sim 0$ . В квантово-запутанном пределе  $\eta \sim 1$  образовался один компактный кластер 50 атомных наночастиц железа и кобальта, а в квантово-незапутанном пределе слабой корреляции возникли островковые 5 нанокластеров с разной нуклеарностью.

Из представленных графиков кинетических кривых видно, что энергия нанокластера в модели квантово-запутанного квазистационарного состояния составила около  $-320$  кДж/моль, а в модели квантово-незапутанного квазистационарного состояния – около  $-220$  кДж/моль. Тем не менее в состоянии с  $\eta \sim 0$ , имея на 100 кДж/моль выше энергию, кластерная система 50 атомов кинетически устойчива – она сохраняет свою квазистационарность во времени. Во всех рассмотренных случаях наночастицы кластеры – энергонасыщенные активные наночастицы, имеющие на своем «борту» запас энергии, который можно оценить, зная энергию основного стационарного состояния кластеров атомов того же состава. Вычитая энергию молекулярных кластеров  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$  в основном состоянии из энергии наноботов кластеров  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$ , получаем для квантово-запутанного ( $\eta \sim 1$ ) и кванто-

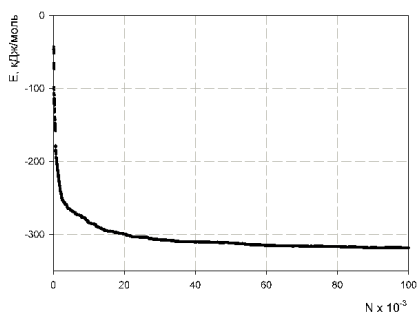
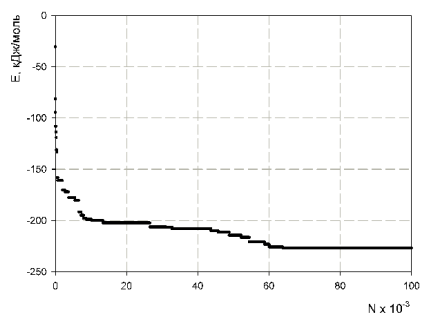
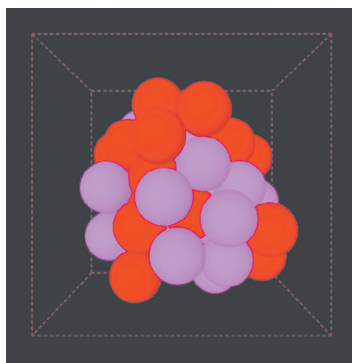
а – квантовая кинетика для  $\eta \sim 1$ б – квантовая кинетика для  $\eta \sim 0$ в – морфология аттрактора нанокластера для  $\eta \sim 1$ з – морфология аттрактора нанокластера для  $\eta \sim 0$ 

Рис. 1. Квантовая кинетика наносинтеза и морфология самособранных и самоорганизованных нанокластеров из 50 атомарных наноботов состава  $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$  в квантово-запутанном ( $\eta \sim 1$ ) и квантово-незапутанном ( $\eta \sim 0$ ) состояниях

во-незапутанного ( $\eta \sim 0$ ) случаев запас энергии составляет около 100 и 200 кДж/моль соответственно.

Обнаруженные закономерности в изменении морфологии наночастиц в зависимости от характера квантового запутывания атомарных наночастиц могут быть использованы для управления квантовыми процессами формирования наноматериалов с заранее заданными свойствами. Это может

быть использовано для создания адаптивно перестраивающихся высокоактивных катализаторов химического и биохимического молекулярного синтеза. Решение этой задачи также важно для построения искусственных систем магнитных атомных наночастиц группы железа, как аналогов гемоглобина.

В заключение отметим, что принципиальной особенностью квантовой нанокинетики является то, что резуль-

тат наносинтеза зависит не только от внешних термодинамических параметров термостата, но и от квантовых параметров самосборки и самоорганизации наночастиц в условиях активации внутренних квантовых степеней

свободы. Квантовые электронные степени свободы задаются кинематическими переменными: временами жизни  $\tau$ , длинами корреляции  $\lambda$ , степенью  $\eta$  квантовой запутанности наночастиц.

1. Zhukovsky M. S., Beznosyuk S. A., Potekaev A. I., Starostenkov M. D. Theoretical foundations of computer nanoengineering biomimetic nanosystems. NTL, Tomsk, 2011, 236 p. [Жуковский М. С., Безносюк С. А., Потекаев А. И., Старостенков М. Д. Теоретические основы компьютерного нанотехнологического биомиметического наносинтеза. Томск: Изд-во НТЛ, 2011. 236 с.].
2. Beznosyuk S. A., Minaev B. F., Dajanov R. D., Muldachmetov Z. M. *Int. J. Quant. Chem.*, 1990, 38, 779.
3. Zhukovsky M. S., Beznosyuk S. A., Grishko M. S. *Proceedings of symposium I "Multifunctional advanced composite materials: manufacturing, structure, properties. Fall Meeting E-MRS 2009, Warsaw, Poland. September 14–18, 2009, 29.*
4. Beznosyuk S. A., Grishko M. S. *Perspektivnye materialy*, 2009, 7, 44 [Безносюк С. А., Гришко М. С. *Перспективные материалы*. 2009, 7, 44].
5. Beznosyuk S. A., Zhukovskaya T. M., Zhukovsky M. S., Grishko M. S. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedenia*, 2012, 9, 252 [Безносюк С. А., Жуковская Т. М., Жуковский М. С., Гришко М. С. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2012. Т. 9. С. 252–256].



**M. S. Grishko, M. S. Zhukovsky, S. A. Beznosyuk**  
*Altai State University, 61, Lenin street, 656049, Barnaul.*  
*E-mail: bsa1953@mail.ru*

## **The study of self-assembly and self-organization of atomic metal nanoparticles of iron group by Monte Carlo method**

The solution of the study of self-assembly and self-organization of compact nanoparticles from the swarm of atomical nanoparticles by the example of Fe-Co is set out in the report. To perform the numerical experiment was used Monte Carlo method. The analysis of synthesis atomic clusters of magnetic nanoparticles of iron subgroup in quantum-entangled ( $n = 1$ ) and quantumnonentangled ( $n = 0$ ) states is given. It is shown that the result nanosynthesis depends not only on the outside thermodynamic

parameters, but also on the self-assembly and self-organization of nanosystem due to activation of the inner quantum electron degrees of freedom. The principal feature of quantum nanokeramiki is that the result of anointeth depends not only on external thermodynamic parameters of the thermostat, but also from quantum parameters of self-Assembly and self-organization of nanoparticles in the activation of the internal quantum degrees of freedom.