



Рис 6. Общий вид участка сталелитейного цеха №2 МАЗ термической обработки стальной литой дроби при индукционном нагреве.

УДК 541.16, 536.7

В.В. Баркалин

КВАНТОВЫЕ УРОВНИ ИЕРАРХИИ МОДЕЛЕЙ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь*

Нанотехнология обычно понимается как отрасль науки и техники, объектом которой являются структуры, функции и процессы, основанные на использовании материалов, свойства которых определяются их структурой на пространственных масштабах 1 - 300 нм. С практической точки зрения, фундаментальной трудностью нанотехнологии является то, что наноустройства настолько малы, что на них трудно точно воздействовать, и слишком велики для использования точных химических методов типа геной инженерии. В этой связи особую важность приобретают методы компьютерного моделирования наноразмерных систем, которые должны быть достаточно быстрыми и точными для корректного прогноза структуры и свойств наноструктурированных материалов при внешних воздействиях. К наноструктурированным материалам в настоящее время относят материалы, в состав которых входят углеродные и неуглеродные нанотрубки, фуллерены, древообразные линейные структуры (дендриты), керамики, цеолиты, полимеры и жидкие кристаллы, наноразмерные кластеры, а также металлические и полупроводниковые наноструктуры (квантовые точки, квантовые стенки и квантовые провода). В применении к ним подход на основе моделирования имеет весьма значительные трудности. В кубе со стороной 100 нм насчитывается примерно 100 миллионов атомов, что значительно превышает вычислительные возможности компьютерной молекулярной динамики и, тем более, компьютерной квантовой механики. Поэтому необходимо обратиться к многомасштабному подходу, в котором на каждом нижележащем уровне вычисляются

параметры и переменные, необходимые для построения моделей верхнего уровня [1]. Тем самым верхний уровень определяет задачи моделирования на нижнем уровне, а сами модели образуют иерархию принятия решений по М. Месаровичу. Уровни предлагаемой иерархии моделей механических свойств наноматериалов представлены в Табл. 1.

Моделирование основывается на квантовомеханических расчетах для малых кластеров с числом атомов 10-100, представляющих возможные в материале фазы. Описание строится на языке волновых функций и заданного собственного гамильтониана системы, не зависящего от времени (изолированный кластер). Определяется электронный энергетический спектр, собственные функции и плотность состояний изолированного кластера при фиксированном положении атомных ядер, строится потенциальная функция ядерных движений. На квантостатистическом уровне располагаются модели, учитывающие окружение кластеров. Кластер описывается матрицей плотности, часть переменных которой относятся к исследуемому кластеру, а часть – к окружению. Используется формализм смешанных ансамблей Гиббса и условных распределений при фиксированных переменных окружения. На кинетическом уровне исследуется эволюция квантовых неравновесных систем, состоящих из сотен кластеров, в нестационарных внешних полях. В качестве альтернативы кинетическому уровню используются модели молекулярной динамики для атомов, рассматриваемых как классические частицы. На основе классических уравнений становится возможным рассматривать системы, насчитывающие 1000 атомов и более (до 1 млн.) в зависимости от производительности доступных вычислительных систем. Таким образом можно описать тела размером 1 - 1000 нм³, а также промоделировать работу механических устройств молекулярных размеров.

Для описания больших по объему систем требуется проводить усреднение характеристик наноматериала по объему элемента следующего уровня (псевдоатом), и приписывать этому элементу материала полученные усредненные характеристики. Это мезоскопический уровень описания. Существенно, что на этом уровне существенны не только сами средние значения физических величин, но и их флуктуации. Учет флуктуаций является наиболее существенным отличием мезофизики от уровня макрофизики, на котором достаточно ограничиться феноменологической динамикой средних значений величин, т.е. уравнениями сплошной среды. Эти уравнения представляют собой уравнения баланса массы, энергии, импульса, момента импульса, энтропии, макроскопические уравнения Максвелла вместе с граничными условиями и дополнительными соотношениями. Феноменологические параметры и сам вид уравнений, однако, получаются как результат именно мезоскопического уровня моделирования, представляющего собой совокупность уравнений сплошной среды с источниками мелкомасштабных и крупномасштабных флуктуаций. Результаты мезоскопической модели применяются для определения параметров метода конечных элементов, реализующего модели сплошной среды и модели уровня конструкций, базирующегося на теории механизмов и машин и теории систем. Конструкционный уровень по мере развития нанотехники и технологии опускается по иерархии масштабов вплоть до квантовых уровней и, следовательно, элементы каждого уровня иерархии могут представлять собой не только те или иные физические системы или кластеры материала, но быть конструкциями, то есть логико-динамическими системами.

В конденсированном состоянии вещества часть электронов или все они сильно связаны с определенными ядрами, формируя ионные коры. Это позволяет в качестве элементарных объектов квантового уровня рассматривать ионы и валентные электроны,

формирующие незаполненные электронные оболочки атомов в свободном состоянии и участвующие в образовании химической связи в кластерах.

Таблица 1

Иерархия моделей наноматериала

Уровень	Название уровня, основное уравнение	Пространственный и временной масштабы уровня. Элемент уровня. Число атомов в нем.	Параметры, вычисляемые на уровне	Примечания
VI	Конструкционный	100 нм - 1 м, 1 пс - 1 год. Деталь, компонент системы. 10^{23} моль ⁻¹	долговременное поведение, передаточные функции, частотные характеристики, алгоритмы управления	модели теории систем, автоматического управления
V	Модели сплошной среды	500 нм-1 мм, 1 мкс-100 с. Точка сплошной среды. 10^6 - 10^{10}	Законы дисперсии волн, макроскопические процессы в материале	уравнения мультифизики
IV	Мезоскопический	500 нм - 1 мкм, 500 нс-1 с. Зерна поликристаллов, глобулы, псевдоатомы, гранулы порошков. 10^6 - 10^{10}	вязкость, теплопроводность, коэффициенты трения, модули упругости, пьезомодули, проницаемости неоднородного вещества, фазовые диаграммы, флуктуационно-диссипативные соотношения	
III	Молекулярно-динамический $\vec{F} = m \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2}$	1-500нм, 1пс-500 нс	Множество кластеров, ячейка моделирования 10^3 - 10^6	Решение уравнений Ньютона для всех атомов
	Кинетический $\frac{\partial f}{\partial t} = \hat{L}[f]$	1нм-10 мкм 1пс-10 мкс		Функция распределения или матрица плотности
II	Квантовостатистический $i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$	10 Å-100 нм, 100 фс-10пс Элементарная ячейка кристалла, кластер в среде. 10 - 1000	Межкластерные взаимодействия, границы кластеров, случайный энергетический спектр	Матрица плотности

I	Квантово-механический, $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$	0.1-20 Å, 1-1000 фс. Молекула, изолированный кластер. 10 – 100	Потенциалы межатомного взаимодействия	Модели <i>ab initio</i> , методы молекулярных орбиталей
---	--	--	---	--

Исходный гамильтониан кластера записывается в виде

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_I + \mathbf{V}_I + \mathbf{H}_{Ie}; \quad (1)$$

где T_I - оператор кинетической энергии ионов, V_I - потенциальная энергия прямого межъионного взаимодействия, H_{Ie} - гамильтониан валентных электронов в поле ионов. Поляризуемость ионов вследствие их прямого взаимодействия считается учтенной в V_I , поскольку она обусловлена электронами кора.

Вследствие большой разницы масс электронов и ионов валентные электроны испытывают действие ионов как фиксированных силовых центров и адиабатически следуют за ними, а ионы испытывают усредненное действие всех валентных электронов. Собственные значения и собственные функции гамильтониана валентных электронов определяются при фиксированных значениях координат ионов \bar{R}_i , $i=1, \dots, N_I$, и являются их неявными функциями:

$$(\mathbf{H}_{Ie} + \mathbf{V}_I) | \Phi_m(\bar{r}_k \sigma_k, \bar{R}_i) \rangle = E_m(\bar{R}_i) | \Phi_m(\bar{r}_k \sigma_k, \bar{R}_i) \rangle, \quad k=1, \dots, N_e, \quad i=1, \dots, N_I, \quad (2)$$

где \bar{r}_k, σ_k - координаты и спиновые переменные валентных электронов. Электронные собственные функции Φ_m при заданных \bar{R}_i могут быть использованы в качестве базиса для разложения полной волновой функции кластера:

$$\Psi(\bar{r}_k, \sigma_k, \bar{R}_i) = \sum_m \chi_m(\bar{R}_i) \Phi_m(\bar{r}_k \sigma_k, \bar{R}_i) \quad (3)$$

Из уравнения Шредингера для кластера

$$\mathbf{H} | \Psi(\bar{r}_k \sigma_k, \bar{R}_i) \rangle = E | \Psi(\bar{r}_k \sigma_k, \bar{R}_i) \rangle \quad (4)$$

для функций ионов χ_n в n -ом электронном состоянии получается система уравнений

$$(\mathbf{T}_I + E_{Ie} - E) \chi_n(\bar{R}_i) + \sum_{m \neq n} C_{mn} \chi_m(\bar{R}_i) = 0, \quad (5)$$

где

$$\mathbf{T}_I = - \sum_{i=1}^{N_I} \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_i^2; \quad E_{Ie}(\bar{R}_i, n) = E_n(\bar{R}_i) - \sum_{i=1}^{N_I} \frac{\hbar^2}{M_i} Y_{nn}^{(i)}; \quad (6)$$

$$C_{mn} = - \sum_{i=1}^{N_I} \frac{\hbar^2}{M_i} (X_{mn}^{(i)} \nabla_i + Y_{mn}^{(i)}); \quad X_{mn}^{(i)} = \langle \Phi_n | \nabla_i | \Phi_m \rangle; \quad Y_{mn}^{(i)} = \langle \Phi_n | \frac{\nabla_i^2}{2} | \Phi_m \rangle,$$

∇_i - оператор градиента по координатам i -го иона. В случае дискретного спектра можно пренебречь неадиабатической связью C_{mn} при условии

$$\langle \chi_n | C_{mn} | \chi_m \rangle \ll E_m - E_n, \quad (7)$$

что означает отсутствие в электронном спектре кластера возбуждений с энергией масштаба частот ионных колебаний [2]. Для непрерывного спектра ионов и возбужденных электронных состояний весьма вероятно пересечение электронных термов. Если пересечение локализовано в конфигурационном пространстве ионов в области размером D , v - средняя скорость ионов, из (7) получим

$$\xi_{mn} = \frac{D}{\hbar v} (E_m - E_n) \gg 1, \quad (8)$$

где ξ_{mn} представляет собой отношение характерных частот электронного перехода и ионного движения в области D . В областях конфигурационного пространства, где $\xi_{mn} \sim 1$, происходит нарушение адиабатичности.

Все методы решения (2) для многоэлектронных систем в качестве исходного используют приближение независимых электронов. Многоэлектронная волновая функция представляется в виде линейной комбинации произведений одноэлектронных орбиталей:

$$\Phi(\vec{r}_1, \sigma_1; \dots; \vec{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}; \vec{R}_I) = \sum_L C_L \Phi_L(\vec{r}_1, \sigma_1; \dots; \vec{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}; \vec{R}_I), \quad (9)$$

где индекс $L = \{n_1, \dots, n_{N_e}\}$, а Φ_L - детерминант, составленный из орбиталей $\varphi_{nk}(\vec{r}_k, \sigma_k; \vec{R}_I)$:

$$\Phi_L(\vec{r}_1, \sigma_1; \dots; \vec{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}; \vec{R}_I) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \varphi_{n_1}(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{R}_I) & \varphi_{n_2}(\vec{r}_2, \sigma_2; \vec{R}_I) & \dots & \varphi_{n_{N_e}}(\vec{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}; \vec{R}_I) \\ \varphi_{n_2}(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{R}_I) & \varphi_{n_2}(\vec{r}_2, \sigma_2; \vec{R}_I) & \dots & \varphi_{n_2}(\vec{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}; \vec{R}_I) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_{n_{N_e}}(\vec{r}_1, \sigma_1; \vec{R}_I) & \varphi_{n_{N_e}}(\vec{r}_2, \sigma_2; \vec{R}_I) & \dots & \varphi_{n_{N_e}}(\vec{r}_{N_e}, \sigma_{N_e}; \vec{R}_I) \end{vmatrix}$$

Орбитали представляют собой собственные функции одночастичного гамильтониана с собственными значениями ε_n . Наиболее перспективными в случае наноматериалов представляются орбитали многоцентровой кулоновской задачи [3].

Основными результатами на квантовом уровне являются наборы электронных энергетических спектров и стационарных состояний изолированных кластеров как функций положений входящих в них атомных ядер. На этом же уровне строится силовое поле, действующее на атомы или ионы кластера, а также потенциал межмолекулярных взаимодействий между изолированными кластерами. В разложении

$$E_{Ie}(\vec{R}_i, n) = \Phi_0 + \sum_{i=1}^{N_I} \Phi_1(\vec{R}_i) + \sum_{i \neq j=1}^{N_I} \Phi_2(\vec{R}_i, \vec{R}_j) + \dots \quad (10)$$

на k -частичные слагаемые вклады трехчастичных и т.д. взаимодействий обычно невелики. В металлах многочастичные силы играют существенную роль. Спектр эффективного гамильтониана ионов кластера $\mathbf{H}_I = \mathbf{T}_I + E_{Ie}(\vec{R}_i)$ в адиабатическом приближении включает как дискретные собственные значения, так и непрерывные участки, соответствующие поступательному движению.

Чистые квантовые ансамбли соответствуют полностью изолированным от своего окружения кластерам. Рассмотрение наноматериалов требует введения смешанных ансамблей, состоящих из большого числа идентичных копий данного кластера, которые могут находиться в различных чистых состояниях Ψ_1, Ψ_2, \dots , соответствующих данной мезоскопической обстановке. В смешанном ансамбле для каждого входящего в него чистого состояния определены вероятности W_1, W_2, \dots обнаружить элемент ансамбля в этом состоянии. Вычисление средних производится с помощью статистического оператора, который в координатном представлении определяется как

$$\rho(\vec{r}_k, \sigma_k, \vec{R}_i, \xi; \vec{r}_k', \sigma_k', \vec{R}_i', \xi'; t) = \sum_n W_n \Psi_n(\vec{r}_k, \sigma_k, \vec{R}_i, \xi, t) \Psi_n^*(\vec{r}_k', \sigma_k', \vec{R}_i', \xi', t), \quad (11)$$

где переменные ξ - координаты окружения кластера. Суммирование ведется по всем собственным состояниям некоторого полного набора переменных, включающего координаты кластера. Среднее значение переменной \mathbf{A} в момент времени t определяется как

$$\langle \mathbf{A} \rangle_t = Sp(\mathbf{A} \rho) \quad (12)$$

Статистический оператор эволюционирует в соответствии с уравнением

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho] \quad (13)$$

где H - гамильтониан всей системы, который может явно зависеть от времени. В случае статистического равновесия ρ и H не зависят явно от времени и $[H, \rho]=0$, т.е. статистический оператор есть интеграл движения. Равновесный статистический оператор может быть найден из условия максимума информационной энтропии системы [4]. В случае наноматериала, составленного из большого числа нанокластеров, установление равновесия происходит в два этапа: сначала устанавливается частичное равновесие в кластерах, которое затем медленно стремится к полному равновесию, если нет мешающих факторов. Неравновесное состояние всей системы можно описать средними значениями "медленных" динамических переменных. Ими являются гамильтонианы кластеров $H^{(i)}$, число частиц в них $N^{(i)}$, взаимодействия кластеров $V^{(ij)}$, $i, j=1, \dots, M$ и другие динамические переменные $C_m^{(i)}$, $m=1, \dots, K$, средние значения которых характеризуют частичное равновесие в кластерах, например, внутренние механические напряжения, мультипольные моменты, объемы и площади поверхности кластеров, определяемые по нулевым поверхностям градиента электронной плотности. Такое квазиравновесное состояние наноматериала можно описать статистическим оператором

$$\rho = \exp \left\{ -\Phi(t) - \sum_{i=1}^M \beta^{(i)}(t) \left(H^{(i)} - \mu^{(i)}(t) N^{(i)} - \sum_{m=1}^K \lambda_m^{(i)}(t) C_m^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M V^{(ij)} \right) \right\}, \quad (14)$$

где функционал Мосье-Планка

$$\Phi(t) = \ln Sp \exp \left(- \sum_{i=1}^M \beta^{(i)}(t) \left(H^{(i)} - \mu^{(i)}(t) N^{(i)} - \sum_{m=1}^K \lambda_m^{(i)}(t) C_m^{(i)} + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \eta_{ij} V^{(ij)} \right) \right), \quad (15)$$

а множители Лагранжа определяются из заданных средних:

$$\langle H^{(i)} \rangle_t = Sp \{ \rho H^{(i)} \}, \langle N^{(i)} \rangle_t = Sp \{ \rho N^{(i)} \}, \langle N^{(i)} \rangle_t = Sp \{ \rho N^{(i)} \}, \langle C_{mn} \rangle_t = Sp \{ \rho N^{(i)} \}. \quad (16)$$

Термодинамическая энтропия наноматериала определяется тогда соотношением

$$S(t) = \Phi(t) + \sum_{i=1}^M \beta^{(i)}(t) \left(\langle H^{(i)} \rangle - \mu^{(i)}(t) \langle N^{(i)} \rangle - \sum_{m=1}^K \lambda_m^{(i)}(t) \langle C_m^{(i)} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^M \eta_{ij}(t) \langle V^{(ij)} \rangle \right). \quad (17)$$

Последнее соотношение может быть использовано для для получения моделей мезо- и макроуровней.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.В. Баркалин, И.А.Миклашевич. Модели деформирования твердых тел и их описание. - В кн.: И.А.Миклошевич. Микромеханика разрушения в обобщенных пространствах. Минск: "Логвинов", 2003, с.1-28; 2. Уилсон С. Электронные корреляции в молекулах.-М.:Мир.,-1987.-304с; 3. Б.К.Новосадов. Методы решения уравнений квантовой химии. М.: "Наука", 1988, 184 с; 4. Зубарев Д.Н. Неравновесная статическая термодинамика.- М.-:Наука, 1971.- 416 с.