

# БИ-ИОННЫЕ И БИ-РАДИКАЛЬНЫЕ РЕЛЯТИВИСТСКИЕ СУБФЕМТОСЕКУНДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ФЛУКТУАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НАНОСИСТЕМ

М. С. Жуковский, С.А. Безносюк

*Предложена новая трактовка природы неравновесности наносистем. Подход к данной проблеме строится на основе рассмотрения специфических субфемтосекундных би-ионных и би-радикальных релятивистских квантовых флуктуации неравновесных наносистем как эффектов активации внутренних квантовых релятивистских степеней свободы зарядового и спинового сопряжения электронов на уровне Ферми наночастиц.*

## ВВЕДЕНИЕ

В квантовой химии молекула – это квантово-механическая система  $V$  ядер и  $N$  электронов, описываемая нерелятивистской квантовой теорией Шрёдингера [1]. Квантовая химия по самой постановке задачи имеет два основных приближения:

1. консерватизм гамильтониана молекулы, как следствие допустимого в условиях вакуума пренебрежения реальной неизолерованностью рассматриваемой системы ядер и электронов, пренебрежения взаимодействиями с внешними зависящими от времени физическими полями и с другими системами ядер и электронов за счёт обмена энергией и частицами [1];

2. нерелятивизм квантовомеханической системы ядер и электронов, как следствие пренебрежения конечностью скорости сигнала, а также, требуемыми специальной теорией относительности Эйнштейна, Лоренцевской инвариантностью уравнений движения частиц в пространственно-временном континууме событий и пренебрежения двумя внутренними релятивистскими квантовыми степенями свободы спинового и зарядового сопряжения квантово-полевого электрона Дирака [2].

В квантовой теории наносистем выход за рамки первого основного приближения квантовой химии потребовал развития таких подходов как теория матриц плотности для описания смешанных квантовых состояний и теории вторичного квантования конечных квантово-механических систем. Эти подходы позволили разработать вычислительные методы расчёта неизолерованных молекул и моделирования квазиравновесных наночастиц в материалах [3].

К сожалению, в теории наносистем выход за рамки второго основного приближения квантовой химии представляется, до сих пор, не актуальным. Однако сейчас уже становится

ясным, что неравновесность наносистем – это специфическое качество, определяющее такие их свойства как самосборка, самоорганизация, адаптивность и интеллектуальность. Природа неравновесных свойств наносистем является одной из фундаментальных проблем в области нанонаук и нанотехнологий. В данной работе нами рассмотрены подходы к решению этой проблемы на базе последовательного учёта релятивистских эффектов в квантово-полевого химии (КПХ) наносистем [4].

## РЕЛЯТИВИСТСКАЯ ДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ НАНОСИСТЕМ

В теории Дирака [2] показано, что Лоренц-инвариантность квантовой электродинамики электрона в 4-х координатном континууме событий требует 4-х компонентной спинорной волновой функции, подчиняющейся системе 4-х релятивистских квантовых уравнений Дирака. В релятивистской квантовой электродинамике четыре компоненты волновой функции Дирака описывают процессы внутренних переходов составной «позитрониевой» квазичастицы – по двум её внутренним релятивистским степеням свободы зарядового ( $e^-e^+$ ) и спинового ( $-1/2\hbar + 1/2\hbar$ ) сопряжения [2]. В 1951 при соударениях позитронов с атомами был открыт позитроний в квазиравновесном состоянии подобном атому водорода. В нём позитроний содержит вместо протона позитрон. При этом масса позитрония равна двум электронным массам покоя ( $m_0 = 9.1 \cdot 10^{-31}$  кг).

Физический вакуум имеет неравновесную ячеистую субструктуру квантовых флуктуаций позитрониев. В таком вакууме массы покоя электрона ( $e^-$ ) и его зарядово-сопряжённой пары – позитрона ( $e^+$ ) сравнительно велики. Это обеспечивает высокую энергию зарядово-сопряженных переходов  $\delta\epsilon = 2m_0c^2 \approx 1.02$  МэВ в спутанном электрон-

позитронном «рое» ( $e^-e^+$ ) позитрония за время его жизни  $\Delta t_0 \leq \hbar/2\delta\varepsilon \approx 0.3 \cdot 10^{-21}$  с внутри релятивистской области Комптона  $\lambda_0 = c\Delta t_0 = \hbar/(4m_0c) \approx 10^{-13}$  м. Эти интервалы задают масштабы времени и пространства в физическом вакууме квантовой релятивистской электродинамики, определяемые свойствами позитрониевых флуктуаций вакуума. В физике высоких энергий ( $E > 1.02$  МэВ) специфика процессов электродинамики в физическом вакууме во многом определяется механизмами рождения и уничтожения позитрониев.

В физике конденсированного состояния аналогами вакуумного позитрония являются экситон Френкеля в молекулярных кристаллах и экситон Ваннье-Мотта в полупроводниках. Размеры экситона Ваннье-Мотта велики по сравнению с периодом решетки твердого тела, достигая нескольких десятков нанометров. Размер экситона Френкеля предельно мал – он достигает размера атома. Размеры позитрония в молекулярных кристаллах вдвое превышают диаметр атома водорода.

Для известных электронно-колебательно-вращательных переходов в молекулах энергии много меньше пороговых энергий  $\delta\varepsilon_0$  роевых ( $e^-e^+$ ) флуктуаций в вакууме. Это и обуславливает возможность в квантовой химии молекул пренебрегать в основном приближении электродинамическими флуктуациями вакуума и проводить вычисления, оставаясь в рамках нерелятивистской квантовой теории. Поэтому и в кинетике квантово-химических молекулярных процессов в вакууме также не принимают во внимание возможность активации и накопление энергии на внутренних степенях свободы релятивистского зарядового сопряжения. Ими пренебрегают в описании кинетики квантовых переходов, время протекания которых много больше времени жизни  $\Delta t_0$ , а протяжённость много больше протяжённости  $\lambda_0$  позитрония – вакуумной релятивистской составной зарядово-сопряженной квазичастицы.

В стандартном подходе квантовой химии релятивистские поправки принято учитывать только для спина на основе квантовой теории Паули, в силу малости энергии спин-спиновых переходов. Пара нерелятивистских квантовых уравнений Паули учитывает наличие первой внутренней релятивистской степени свободы элементарных частиц – спина [2]. В теории Паули гамильтониан электрона включает в себя по сравнению с гамильтонианом в теории Шрёдингера два дополнительных слагаемых, описывающих спин-орбитальное и спин-спиновое взаимодействия. Эти спиновые поправки определяют ре-

лятивистские эффекты тонких и сверхтонких взаимодействий.

На рисунке 1 показаны изменения спектра электронной структуры в окрестности уровня Ферми  $\varepsilon_f$  при переходе от объемного кристалла к конечным кластерам наночастиц с различной нуклеарностью. Видно, что уменьшение числа атомов увеличивает ширину щели в спектре энергии на уровне Ферми  $\varepsilon_f$  между дискретным набором электронных энергетических уровней, связывающих и антисвязывающих орбиталей. Это является проявлением, так называемого, квантово-размерного эффекта. Связывающие спин-орбитали, лежат ниже уровня Ферми. Они полностью заполнены при абсолютном нуле температур. Разрыхляющие спин-орбитали лежат выше уровня Ферми. Они пустые при абсолютном нуле температур.

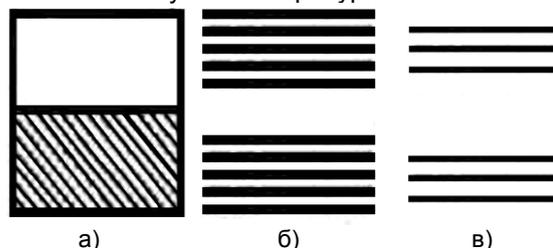


Рисунок 1. Изменение уровней энергии электронов в области уровня Ферми при уменьшении числа атомов в наночастице: а) –объемный металл; б) –большая наночастица; в) – маленькая наночастица

Появление квантово-размерного эффекта в компактных кластерных подсистемах атомов в конденсированных состояниях существенно изменяет электродинамические свойства таких дискретных наносистем. Вакуумные состояния изменяются и роль релятивистской зарядово-сопряженной электрон-позитронной пары ( $e^-e^+$ ), переходит к корпоративным ролям эффективных квазиэлектронов и квазидырок ( $e^-e^+$ ), которые рождаются «по краям» квантово-размерных энергетических щелей на уровне Ферми. Эти составные квантовые релятивистские квазичастицы рождаются и исчезают в области электронного уровня Ферми  $\varepsilon_f$  – химического потенциала электронов атомных кластеров, образующих химическую структуру наночастиц.

В условиях протекания физико-химических процессов свойство релятивизма динамики квазипозитрония, как квантовой флуктуации на уровне Ферми, определяется малой величиной энергии их образования. В самом деле, внутри наночастицы конденсированного состояния их энергия  $\delta\varepsilon = (\varepsilon_+ + \varepsilon_-)/2$  выражается через энергию ионизации  $\varepsilon_+ = I$  и

## БИ-ИОННЫЕ И БИ-РАДИКАЛЬНЫЕ РЕЛЯТИВИСТСКИЕ СУБФЕМОСЕКУНДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ФЛУКТУАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НАНОСИСТЕМ

энергию сродства  $\epsilon_{\pm} = A$  к электрону. Энергия их «массы покоя»  $\delta\epsilon = (I+A)/2$  по порядку величины составляет около 5 эВ. В результате этого их динамика является релятивистской не в области высоких энергий, как у позитрония в физическом вакууме, а при низких химических энергиях. В случае  $2\delta\epsilon = 10$  эВ время жизни составного квазипозитрония достигает величин субфемтосекунд  $\Delta t \leq \hbar/2\delta\epsilon \approx 0.06$  фс. При этом пространственная область релятивистских переходов квазипозитрониевой квантовой флуктуации достигает  $\lambda = c\Delta t = 2\hbar c/(I+A) \approx 20$  нм. Этот размер типичен для неравновесных наночастиц.

Именно эти нанометровые размеры и эти субфемтосекундные интервалы времен жизни релятивистских роёв ( $e^-e^+$ ) задают характерный пространственно-временной масштаб областей существования неравновесных релятивистских подсистем конденсированного состояния. В областях больших, чем десятки нанометров и в физико-химических процессах с длительностью превышающих десятки и сотни фемтосекунд, квантовая электродинамика холодной ядерно-электронной плазмы в её конденсированном состоянии может рассматриваться в рамках нерелятивистских теорий Паули и Шредингера. Однако в нанометровых по протяжённости областях и в фемтосекундных по длительности процессах для описания динамики наносистем необходимо применять точные релятивистские подходы и методы, учитывающие динамику составных квантовых квазипозитрониев, внутри которых происходят релятивистские зарядово- и спиново-сопряжённые переходы.

### РЕЛЯТИВИСТСКИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В НЕРАВНОВЕСНЫХ НАНОСИСТЕМАХ

В соответствии с динамической моделью, изложенной выше, в электронной компоненте неравновесных конденсированных состояний существуют ячеистые квантовые субструктуры, внутри которых идут сверхбыстро протекающие субфемтосекундные процессы флуктуаций рождения и уничтожения составных роевых квазипозитрониев: ( $e^-e^+$ ) – «би-ионов» и  $(1/2\hbar-1/2\hbar)$  – «би-радикалов» с неравновесными релятивистскими квантовыми динамическими переходами спиново-зарядового сопряжения.

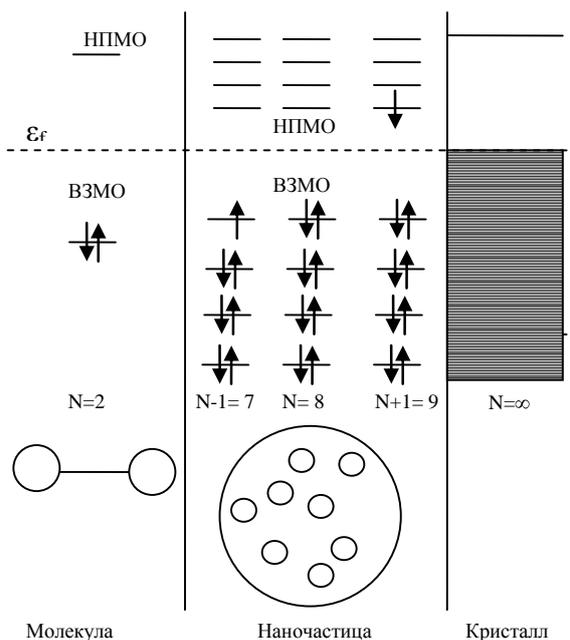
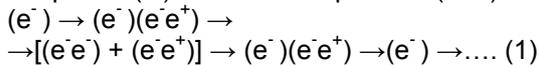


Рисунок 2. Квазиэлектронные конфигурации в области уровня Ферми  $\epsilon_f$  для двух-атомной молекулы, N-атомной ( $N=8$ ) наночастицы и её «катион – анионных» форм, кристалла ( $N = \infty$ )

Наночастица – это область зарядовых флуктуаций релятивистского квазипозитрония ( $e^-e^+$ ), время жизни которого  $\Delta t \approx \hbar/2\delta\epsilon$  лежит в субфемтосекундном диапазоне. Каждая из компонент квазипозитрония – кинематическая волна зарядовой плотности, имеющая фазовую скорость света  $c$ . Энергии этих заряженных компонент квазипозитрония определяются параметрами квантово-размерной щели на уровне Ферми. Как видно из рисунка 2, энергия «дырки»  $e^+$  – это взятая с обратным знаком энергия верхней занятой молекулярной орбитали (ВЗМО):  $\epsilon_+ = -\epsilon(N)$ , а энергия «электрона» ( $e^-$ ) – это энергия нижней пустой молекулярной орбитали (НПМО)  $\epsilon(N+1)$ :  $\epsilon_- = \epsilon(N+1)$ . В этом случае энергия квазипозитрония  $\delta\epsilon = (\epsilon(N+1) - \epsilon(N))/2 = (I+A)/2 > 0$  составляет половину ширины квантово-размерной щели на уровне Ферми наночастицы (см. рисунок 1). Би-ионные и би-радикальные субфемтосекундные флуктуации неравновесных наносистем в рамках подхода КПХ описываются как эффекты активации внутренних релятивистских степеней свободы зарядового и спиново-сопряжения флуктуационного квазипозитрония ( $e^-e^+$ ) и его взаимодействия с электронами ( $e^-$ ) на уровне Ферми конечных наночастиц.

Диаграмма квазиэлектронных переходов на уровне Ферми наночастицы имеет вид временного ряда цепочечных процессов за-

путывания и распутывания фермиевских квазиэлектронов ( $e^-$ ) с квазипозитронием ( $e^-e^+$ ):

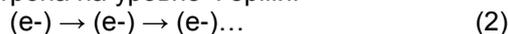


Время жизни запутанного квазиэлектрона  $[(e^-e^-) + (e^-e^+)]$  с флуктуирующим относительно ( $e^-$ ) от 0 до  $2e^-$  зарядом ограничено временем жизни флуктуации квазипозитрония ( $e^-e^+$ ). При этом пространственная область существования запутанного квазиэлектрона порядка  $L \sim 20 \text{ nm}$ .

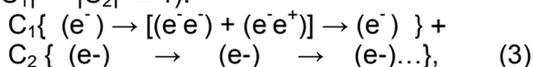
В течение времени жизни запутанного квазиэлектрона  $[(e^-e^-) + (e^-e^+)]$  электронная компонента неравновесной наночастицы находится в суперпозиции состояний би-иона с  $(N-1)e^-$  (катион) и  $(N+1)e^-$  (анион) электронами, как это показано на рисунке 2. При этом энергия релятивистской формы состояния флуктуации заряда наночастицы составляет  $\delta\varepsilon = (I+A)/2 \sim 5 \text{ эВ}$ . Откуда и следует, в согласии с квантовой электродинамикой Дирака, что наночастица это неравновесная релятивистская по зарядовому и спиновому сопряжению на уровне ферми квантово-размерная составная частица плазмы конденсированного состояния вещества.

### МЕХАНИЗМ САМООРГАНИЗАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НАНОСИСТЕМ.

В квантовой химии равновесных молекул происходит стационарный во времени процесс шрёдингеровской эволюции квазиэлектрона на уровне Ферми:



В квантово-полевой химии неравновесных наночастиц наряду с процессом эволюции квазиэлектрона типа (2) идёт дираковский флуктуационный процесс эволюции составных квазиэлектронов на уровне Ферми типа (1). В результате квантовой суперпозиции этих двух процессов возникают сложные двухканальные неравновесные переходы с амплитудами  $C_1$  и  $C_2$  (при условии нормировки  $|C_1|^2 + |C_2|^2 = 1$ ):



Соотношение между двумя амплитудами дополнительных каналов определяет характер неравновесности наночастицы. Оно является параметром самоорганизации процесса и его адаптивности к внешним условиям.

Квантово-флуктуационные релятивистские квазичастичные электронные процессы имеют энергии порядка нескольких электрон-Вольт, что, значительно превышает типичные энергии колебательно-вращательных переходов в квазиравновесной подсистеме мас-

сивных ядер конденсированного состояния. Поэтому при их появлении «медленная» ядерная подсистема испытывает силовое воздействие со стороны быстро флуктуирующих электрических полей неравновесных релятивистских би-ионов и магнитных полей релятивистских би-радикалов квазипозитрониев. Что, в конечном счёте, и предопределяет «дискретно-алгоритмическое», специфическое для наночастиц, корпоративное неравновесное движение ядер по поверхности потенциальной энергии в конфигурационном пространстве в адиабатическом приближении. Это обуславливает субфемтосекундный ритм скачкообразной флуктуационной изменчивости морфологии ядерного каркаса неравновесных наночастиц. Возникновение обратной связи посредством электрических и магнитных полей между конфигурациями ядерной компоненты и би-ионами ведёт к появлению корпоративной самоорганизованности наносистем в целом и к эффектам мультистабильности наноструктур в неравновесном состоянии, которые были ранее рассмотрены нами в теории многоуровневого строения наноматериалов [3].

На примере атомов водорода рассмотрим эффекты релятивистской самоорганизации в неравновесных наносистемах.

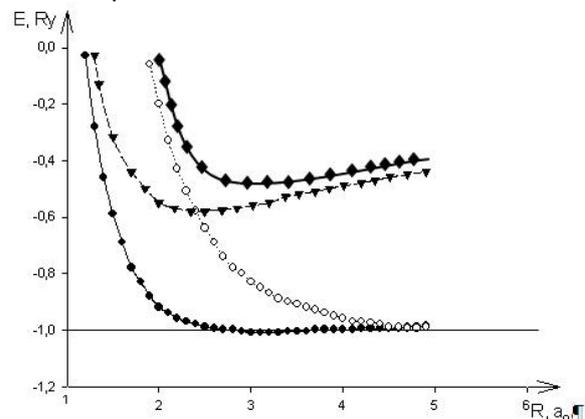


Рисунок 3. Энергия нанотома водорода в зависимости от режима самоорганизации:  $(\dots\circ\dots)$  –  $|C_2|^2 = 1$ ;  $(-\blacktriangledown-)$  –  $|C_1|^2 = 1$ ;  $(-\bullet-)$  – тип «связующий»;  $(-\blacklozenge-)$  – тип «разрыхляющий»

На рисунке 3 показана рассчитанная методом КПХ [4,5] зависимость энергии квантово-размерного нанотома водорода от его радиуса  $R$  и четырёх предельных режимов его самоорганизации в условиях неравновесности. Кроме предельных режимов самоорганизации, типов (1) и (2), представлены их гибридизации с минимальными и максимальными энергиями нанотома. водорода в ус-

## БИ-ИОННЫЕ И БИ-РАДИКАЛЬНЫЕ РЕЛЯТИВИСТСКИЕ СУБФЕМТОСЕКУНДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ФЛУКТУАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ НАНОСИСТЕМ

ловиях заданного его радиуса в неравновесной наносистеме.

Из рисунка 3 видно, что оптимальный диаметр квантово-размерного H-атома составляет 0.32 нм с энергией связи 26 кДж/моль относительно инфинитного H-атома.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной целью данной статьи является формулировка новой релятивистской трактовки природы неравновесности наносистем. Подход к проблеме описания квантовой динамики наночастиц строится с учётом релятивистских внутренних степеней свободы зарядового и спинового сопряжения квазиэлектронов Дирака на уровне Ферми наночастиц.

В статье нами показано, что в квантово-размерных наночастицах конденсированного состояния возникают субфемтосекундные би-ионные и би-радикальные релятивистские квантовые флуктуации как эффекты активации внутренних релятивистских степеней свободы зарядово-спинового сопряжения фермиевских квазиэлектронов.

В зависимости от квантовой суперпозиции амплитуд нерелятивистских одноэлектронных и релятивистских электрон-позитрониевых актов рассеяния в наночастицах могут возникать различные режимы неравновесной динамики.

В результате двойственности природы квазиэлектронных переходов в области уровня Ферми возникают механизмы наносистемной самоорганизации, определяющие нели-

нейный отклик неравновесных систем наночастиц на изменение внешних условий эволюции.

Модель неравновесной наносистемной самоорганизации атомов водорода была выбрана в качестве иллюстрации теории. Эта модель позволяет объяснить известные для наногидридов материалов закономерности постоянства удельного объёма атома водорода при увеличении его концентрации в широком диапазоне концентраций. Рассчитанный нами оптимальный самоорганизованный H-атомный объём и энергия связи в конденсированном состоянии имеют линейный размер и энергию близкую к экспериментальным данным.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. — М.: Мир, 2001. — 519с.
2. Фок В.А. Начала квантовой механики. Изд.4. — М.: Издательство ЛКИ, 2007. — 376с.
3. Безносюк С.А., Потекаев А.И., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Фомина Л.В. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества. /Томск: Изд-во НТЛ, 2005. — 264 с.
4. Beznosjuk S.A., Minaev B. F., Dajanov R. D., Muldakhmetov Z. M. // Int. J. Quant. Chem. — 1990. — V.38. — N 6. —P. 779-797.
5. Beznosyuk S.A., Mezentzev D.A., Zhukovsky M.S., Zhukovsky T.M. // NATO Science Series: II Mathematics, Physics and Chemistry— 2004. — V.172. — N 1. —P. 531-538.