

## **Samoorganizacja i procesy tworzenia nanoklastrów w nieliniowych łańcuchach molekularnych**

I. Tereshko<sup>1</sup>, V. Abidzina<sup>1</sup>, I. Elkin<sup>2,3</sup>, N. Kalinowskaya<sup>1</sup>, I. Melnikau<sup>1</sup>, oraz A. Khomchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Uniwersytet Białorusko-Rosyjski, Mohylew, 212005, Białoruś

<sup>2</sup>Przedsiębiorstwo badawczo-produkcyjne „KAMA VT” sp. z o.o., Mohylew, 212000, Białoruś

<sup>3</sup>„NANTES – Systemy Nanotechnologii” Sp. z o.o., Bolesławiec, 59-700, Polska

### **STRESZCZENIE**

Celem niniejszej pracy jest zbadanie procesów samoorganizacji w łańcuchach molekularnych.

Wykonano symulację komputerową przy użyciu metody dynamiki molekularnej. Jako potencjał interakcji atomowej wybrano potencjał Morse’a. Łańcuchy molekularne poddano wpływowi oddziaływania jonów o niskiej energii w dwojaki sposób: poprzez działanie wiązką pojedynczą oraz plazmą. Ilość energii przeniesionej na cząsteczki łańcucha była różna w szerokim zakresie, lecz musiała być mniejsza niż energia potrzebna do zerwania łańcucha.

Wykazano, iż w rezultacie wpływu jonów o niskiej energii w łańcuchach wzbudzają się nieliniowe oscylacje, w wyniku czego cząsteczki stabilizują się w nowych pozycjach, co jest przyczyną tworzenia się i rozwoju nowych metastabilnych grup molekularnych (nanoklastrów). W łańcuchach jednorodnych utworzone nanoklastry odpowiadają elementom „pamięci molekularnej”.

### **WPROWADZENIE**

Nanoobszary (1-100 nm) przyciągają uwagę specjalistów z różnych dziedzin, takich jak fizyka, chemia medyczne, inżynieria itd. [1] Ogromny postęp w produkcji i badaniu nanoklastrów, nanosystemów i nanourządzeń jest w znacznej mierze spowodowany rozwojem nanotechnologii. W szczególności mowa tu o opracowanej niedawno metodzie mikroskopowej opartej o zastosowanie właściwości materiałów atomowych i molekularnych oraz efektów nieliniowych podczas rozwoju procesów samoorganizacji [2, 3].

Wyizolowane nanoklastry i nanosystemy molekularne lub atomowe oraz nanoklastry oddziałujące pomiędzy sobą słabo lub mocno, muszą być precyzyjnie rozróżnione. Z reguły typ pierwszy składa się z medium płynnego, jak woda, roztwory koloidalne, emulsja itd. [4] Typ drugi składa się z materiałów stałych [5].

Wykonano symulację komputerową w celu zbadania procesów nanoklastryzacji w różnych materiałach [1, 6, 7]. Symulacja komputerowa procesów tworzenia nanoklastrów w nieliniowych łańcuchach atomowych po napromieniowaniu ich jonami o niskiej energii zawarta jest w naszych artykułach [2, 3, 8]. Wykazano, iż owe nieliniowe efekty były jednym z powodów samoorganizacji materiałów oraz ich głębokiej modyfikacji, niewytłumaczalnej przez klasyczną fizykę ciał stałych.

Bombardowanie powierzchni stałej jonami o niskiej energii prowadzi do nieliniowej oscylacji oscylatorów atomowych sieci krystalicznej, co powoduje tworzenie i rozwój nowych metastabilnych grup atomowych, w szczególności nanoklastrów.

Główne cele niniejszej pracy są następujące:

- symulacja komputerowa procesów samoorganizacji w nieliniowych łańcuchach atomowych i molekularnych,
- analiza procesów nanostrukturalizacji w łańcuchach atomowych i molekularnych pod wpływem napromieniowania ich jonami o niskiej energii.

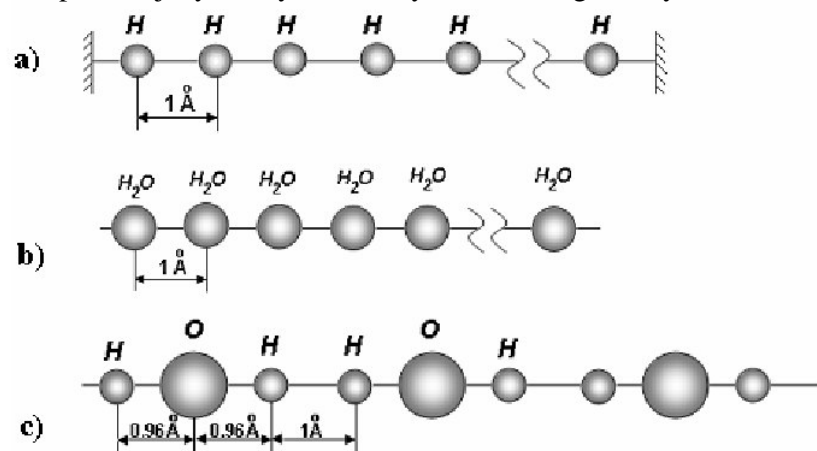
## SZCZEGÓŁY BADAŃ

Zbadano łańcuch atomów wodoru (rysunek 1a), molekularny łańcuch wodny (rysunek 1b) oraz atomowy łańcuch wodny (rysunek 1c). Badania obliczeniowe wykonano przy użyciu metody dynamiki molekularnej. Jako potencjał interakcji atomowej wybrano potencjał Morse'a [3]. Niziny potencjału osiągnięto poprzez rozwinięcie potencjału Morse'a w szereg Taylora.

Zbadano zależności przemieszczenia każdego atomu (cząsteczki) od czasu, jaki upłynął od zatrzymania wpływu zewnętrznego. Źródła, które dały impulsy atomom łańcucha to zarówno bezpośrednie uderzenie jonu w pierwszy atom łańcucha (pojedyncze uderzenie), jak i przypadkowe uderzenia w przypadkowo wybrane atomy łańcucha (działanie plazmy).

Wszystkie typy wpływów to wpływy o niskiej energii, ponieważ ważne jest aby łańcuch atomowy nie został zerwany, co jest warunkiem wzbudzenia oscylacji nieliniowych w łańcuchu.

Po zatrzymaniu wpływu zewnętrznego zaobserwowano procesy stabilizacyjne atomów i cząsteczek. Przedział czasowy mieścił się w granicach od  $10^{-15}$  do  $10^{-12}$  s. W symulacji komputerowej użyto ścisłych i nieścisłych warunków granicznych.

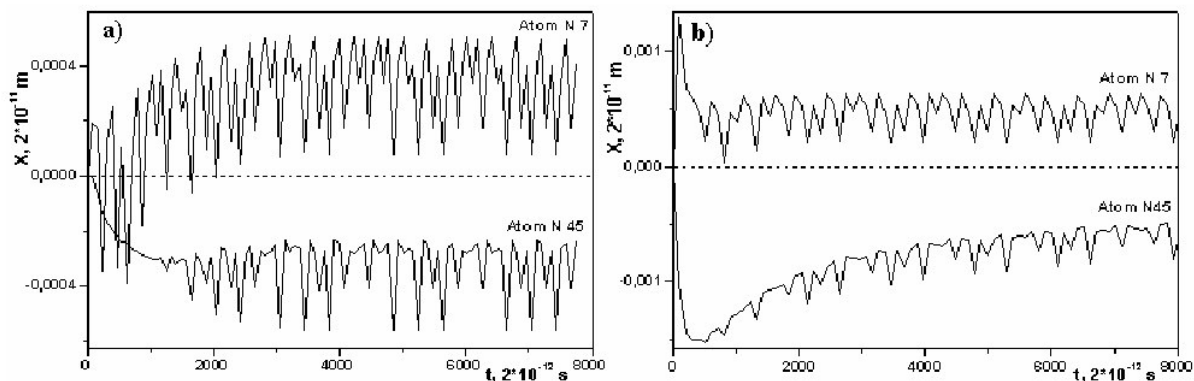


**Rysunek 1.** Struktury łańcuchowe użyte w symulacji komputerowej. a) - łańcuch składający się z atomów wodoru, b) - łańcuch składający się z cząsteczek wody, c) - łańcuch składający się z atomów wodoru i tlenu (cząsteczki wody).

## WYNIKI I DYSKUSJA

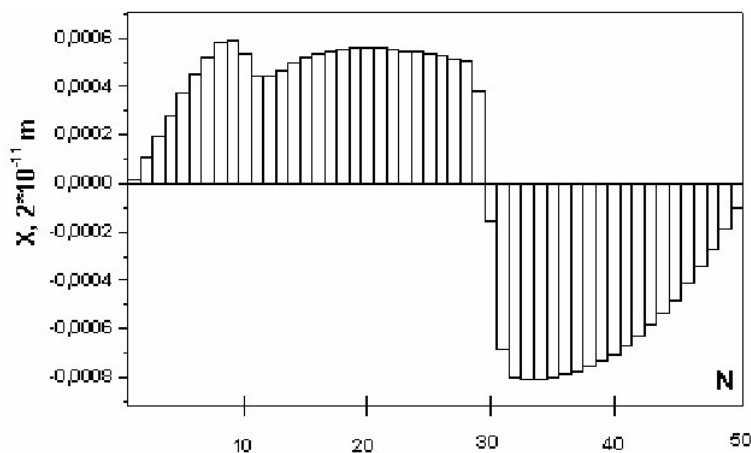
Przeprowadzono symulację komputerową procesów samoorganizacji w łańcuchu atomowym składającym się z 50 atomów wodoru (rysunek 1a), zbadano dwa przypadki uderzeń w łańcuch, a konkretnie pojedyncze uderzenie oraz działanie plazmy. W tym przypadku wybrano ścisłe warunki graniczne. W przypadku pojedynczego uderzenia, pierwszy atom łańcucha przemieścił się z prędkością  $V=500$  m/s (energia przeniesiona na pierwszy atom -  $10^{-3}$  eV) wzdłuż osi X. Nieliniowe oscylacje atomów w łańcuchu zostały bardzo intensywnie wzbudzone, co wywołało procesy samoorganizacji i w rezultacie przemieszczenie atomów oraz ich stabilizację w nowej pozycji.

Rysunek 2a przedstawia zależność przemieszczenia atomu N7 i N45 wzdłuż osi X od czasu, jaki upłynął od zatrzymania wpływu zewnętrznego na pierwszy atom. Widać, iż atomy wychodzące ze swej pozycji równowagi stabilizują się w nowej pozycji, co więcej, procesy oscylacyjne w pobliżu nowych przemieszczonych pozycji ciągle trwają. Poza tym czas stabilizacji jest niemal 3-4 razy większy niż czas relaksacji zwykłego atomu.



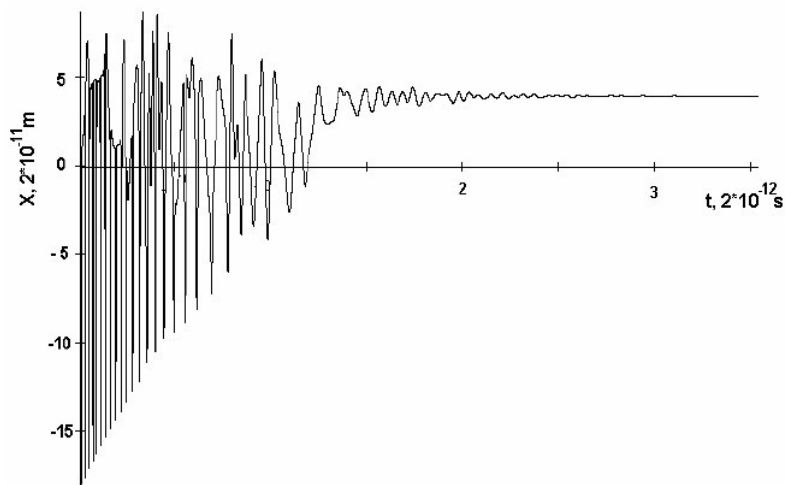
**Rysunek 2.** Zależność przemieszczenia atomu N7 i N45 wzdłuż osi X od czasu, jaki upłynął od zatrzymania wpływu zewnętrznego. a) - pojedyncze uderzenie, b)- działanie plazmy.

W przeprowadzonej symulacji komputerowej działania plazmy, na uderzenie wystawione były następujące atomy: atom N1 ( $V=538$  m/s), atom N10 ( $V=1682$  m/s) oraz atom N30 ( $V=1237$  m/s), co odpowiada uderzeniu o niskiej energii. Rysunek 2b pokazuje przemieszczenie atomów N7 i 45 w czasie, jaki upłynął od zatrzymania wpływu zewnętrznego. Należy zauważyć, iż w przypadku działania plazmy, przemieszczenie atomów jest dwa razy większe niż w przypadku pojedynczego uderzenia. Wynika z tego, że działanie plazmy prowadzi do zwiększenia aktywności procesu samoorganizacji i przemieszczenia atomów. Rysunek 3 pokazuje przemieszczenie atomów całego łańcucha po opisanym powyżej działaniu plazmy do nowych ustabilizowanych pozycji, które można opisać jako nowe metastabilne grupy o dużej żywotności (nanoklastry) (atomy N1-29 oraz N30-50 na rysunku 3).



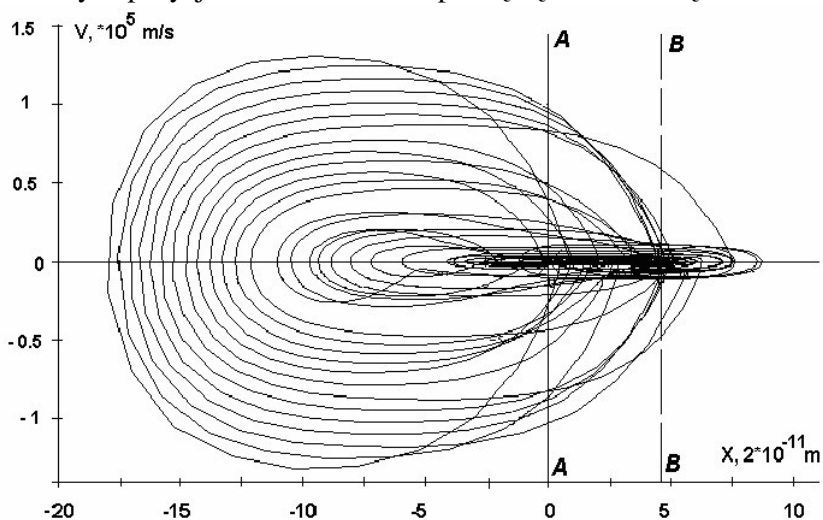
**Rysunek 3.** Przemieszczenie 50 atomów wzbudzonego nieliniowego łańcucha atomowego wzdłuż osi X w czasie stabilizacji. Oś Y przedstawia przemieszczenie atomów, oś X pokazuje liczbę atomów w łańcuchu nieliniowym.

Zbadano także łańcuchy molekularne składające się z cząsteczek wody (rysunek 1b). W tym badaniu wybrano nieściśle warunki graniczne. Pierwsza cząsteczka łańcucha została poddana pojedynczemu uderzeniu i osiągnęła prędkość  $V=500$  m/s (energia przeniesiona na pierwszą cząsteczkę 0,01 eV). Rysunek 4 przedstawia zależność przemieszczenia pierwszej cząsteczki wody wzdłuż osi X od czasu, jaki upłynął od zatrzymania wpływu zewnętrznego. Widać, że pierwsza cząsteczka wykazująca oscylacje nieliniowe również wychodzi ze swej pozycji równowagi i stabilizuje się w nowej pozycji, kontynuując oscylację w pobliżu nowych pozycji równowagi przez dość długi czas.



**Rysunek 4.** Zależność przemieszczenia pierwszej cząsteczki wody wzdłuż osi X od czasu, jaki upłynął od zatrzymania wpływu zewnętrznego.

Rysunek 5 przedstawia diagram fazowy pierwszej cząsteczki łańcucha molekularnego. Jej stan początkowy odpowiada zerowej współrzędnej (linia AA) i zerowej prędkości na planie fazowym. Widzimy, iż jej nowy końcowy atraktor (linia BB) to znacznie przemieszczony stan ze stanu pierwotnego. Stan ten osiągnąć jest poprzez liczne nieliniowe oscylacje. Podobne wyniki otrzymano dla wszystkich cząsteczek łańcucha. Stabilizację w nowych pozycjach można określić pamięcią molekularną.

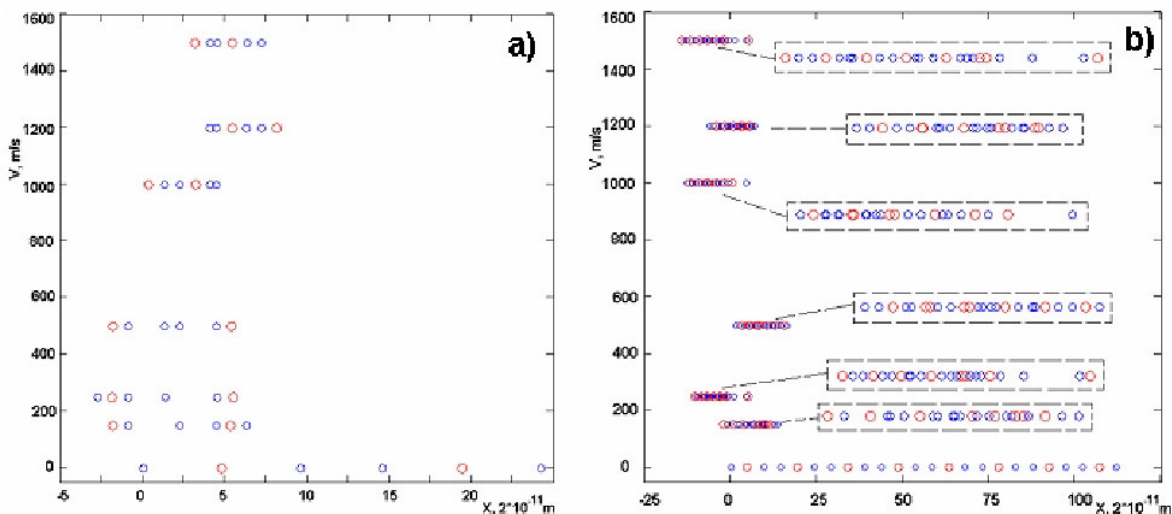


**Rysunek 5.** Diagram fazowy pierwszej cząsteczki łańcucha molekularnego wody po zatrzymaniu wpływu zewnętrznego. Linia AA – stan początkowy cząsteczki, linia BB – nowy końcowy atraktor.

Zbadano także łańcuch atomowy cząsteczek wody pokazany na rysunku 1c. Liczba cząsteczek wody wahała się od 2 do 8 (6-24 atomów). Prędkość pierwszego atomu wywołana przez pojedyncze uderzenie również wahała się od 100 do 1600 m/s (energia przeniesiona na pierwszy atom  $10^{-5} - 10^{-2}$  eV). Rysunek 6 pokazuje przemieszczenia łańcucha atomowego przy różnych prędkościach pierwszego atomu wywołanych przez pojedyncze uderzenie. Widać, iż we wszystkich przypadkach przemieszczenia atomu są znaczne, co powoduje kurczenie się łańcucha (które można nazwać również rozpadem łańcucha) lub tworzenie się klastrów o wysokiej energii. Widać, iż długość rozpadającego się łańcucha zależy od prędkości, którą ma pierwszy atom po pojedynczym uderzeniu i że jest struktura o minimalnej długości łańcucha przy danej energii uderzenia. Dla łańcucha atomowego, który składa się z dwóch cząsteczek wody, minimalną długość łańcucha zaobserwowano przy prędkości pierwszego atomu  $V=1000-1500$  m/s (rysunek 6a), dla 4 cząsteczek wody – przy  $V=100$  m/s, a dla 8 cząsteczek wody – przy  $V=1200$  m/s (rysunek 6b).

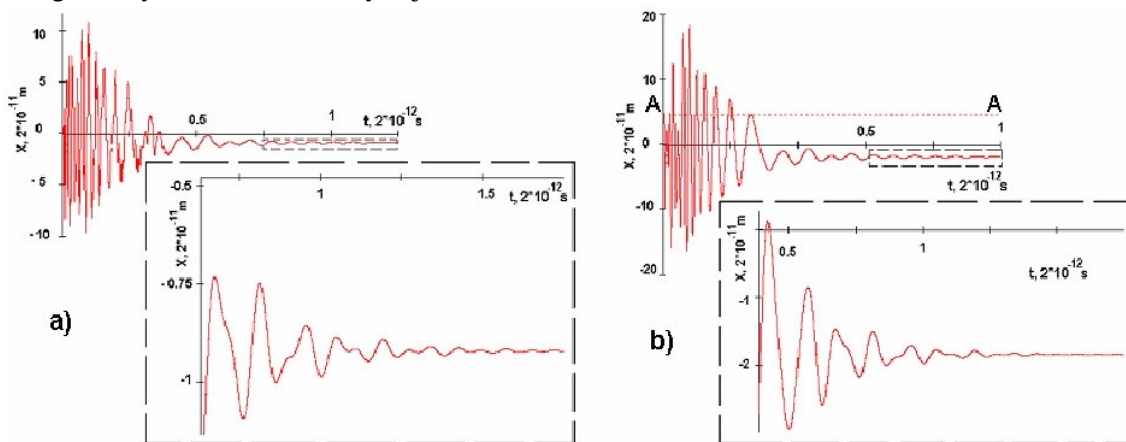
Należy zauważyć, iż taki rodzaj klastryzacji tworzy się również przy rozwoju procesu nieliniowej oscylacji w łańcuchu atomowym wody. Pokazano to na rysunku 7, który przedstawia zależność przemieszczenia atomu wodoru (rysunek 7a) i tlenu (rysunek 7b) od

czasu, jaki upłynął od zatrzymania wpływu zewnętrznego. Łańcuch składa się z dwóch cząsteczek wody i wykazuje początkowe przemieszczenie pierwszego atomu przy prędkości  $V=500$  m/s.



**Rysunek 6.** Przesunięcie atomów cząsteczki wody przy różnej prędkości, którą pierwszy atom otrzymał z wpływu zewnętrznego. a) – łańcuch składający się z dwóch cząsteczek wody, b) łańcuch składający się z ośmiu cząsteczek wody. W ramkach z linii przerywanych pokazano łańcuchy atomowe w powiększeniu.

Widać, iż proces nieliniowej oscylacji trwa już przez dość długi okres czasu. W ramkach z linii przerywanych pokazano zależności w powiększeniu. Biorąc pod uwagę owe zależności (rysunek 7) można wnioskować, iż utworzone nanoklastry znajdują się w długotrwałych warunkach oscylacji.



**Rysunek 7.** Zależność przemieszczenia atomów cząsteczek wody wzdłuż osi X od czasu, jaki upłynął od zatrzymania wpływu zewnętrznego. a) – pierwszy atom łańcucha (atom wodoru), b) drugi atom łańcucha (atom tlenu). Linia AA wskazuje początkową pozycję atomu tlenu.

## WNIOSKI

Przy użyciu metody dynamiki molekularnej, symulacja komputerowa nieliniowych oscylacji w systemie atomu i oscylatorów molekularnych po napromieniowaniu ich jonami o niskiej energii, wykazała możliwość tworzenia się w nich nanoklastrów i nanostruktur.

Wykazano, iż rozpad łańcucha przy tworzeniu nanoklastrów o wysokiej energii obserwuje się w molekularnych i atomowych łańcuchach wody.

## BIBLIOGRAFIA

1. I.P. Suzdalev, *Nanotechnology: physico-chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials*, (Komkniga, 2006) str. 16-37.
2. I.V. Tereshko, V. V. Glushchenko, V. V. Abidzina, itd., *Solid State Physics* **1(8)**, 70-79 (2005).
3. I.V. Tereshko, V. V. Abidzina, I. E. Elkin, itd., *Surface and Coatings Technology* **201(19-20)**, 8552-8556 (2007).
4. H. Haberland, *Clusters of atoms and molecules*, ed. H. Haberland (Heidelberg: Springer, 1994), str. 205-243.
5. A.I. Gusev, A. A. Rempel, *Nanocrystalline materials*, (M.: Fizmatlit, 2000). 6.
6. J. Jellinek, T. L. Beck, S. R. Berry, *J. Chem. Phys.* **84**, 2783 (1986).
7. T.L. Beck, J. Jellinek, S. R. Berry, *J. Chem. Phys.* **87**, 545 (1987).
8. I.V. Tereshko, V. V. Abidzina, I. E. Elkin, itd., *Nucl. Instrum. Meth.* **B261(1-2)**, 678-681 (2007).