

ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН

(отдельный оттиск)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
МОДЕЛИ МЕЗАХИМИИ В
ПРОПЕДЕВТИКЕ МЕТАХИМИИ



Chem.Lab.NCD

Новосибирск, 2014

Квантовые ансамбли мезоструктуры в физико-химическом материаловедении

Кутолин С.А.

профессор, доктор химических наук,

академик МАН ЦНЗ и РАТ.

Новосибирск, Россия

РЕФЕРАТ: Метахимия — эвристическое пространство, где искомое количество есть функция качественно—структурных превращений, позволяющих выстраивать инновационные научно-технологические решения, фактическое воплощение которых в технике есть рефлексия естествознания путем овеществления фантазии в науке и технике.

В рамках "метахимического метода" показана возможность построения химического дизайна как проекта системы "электрон—мезоструктура" применительно к физико – химическому материаловедению и использованию этих результатов в технике.

Каноническое уравнение квантовых ансамблей

в мезоструктуре физико-химических систем

Рассматривая кванто-флюктуационные физико-химические процессы как формы броуновского движения с функцией распределения P любых частиц сортов i, j , общее число которых ω , запишем уравнение Фоккера–Планка для координат φ_i, φ_j и времени t в соответствии с работами [Колмогорова А.Н., 1986]:

$$\frac{\partial P_{ik}}{\partial t} = TP_i + \sum A_{ik} \frac{\partial P_{ik}}{\partial \varphi_i} + \sum_i \sum_j B^{ik}(y) \frac{\partial^2 P_{ik}}{\partial \varphi_i d\varphi_j}$$

где T – инвариант.

Кинетический анализ квантово-флюктуационных физико-химических процессов для концентрации n_i , n_j любых частиц сортов i , j , общее число которых равно ω для любого числа сортов частиц записывается в форме уравнения [Васильева С.С., 1955]:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = U_i + \sum_j a_{ij} n_j + D_i \Delta n_i$$

где a_{ij} – коэффициент, выражающий обобщенную константу скорости распределения квантово-флюктуационных частиц сорта j , в результате чего появляется сорта i ; U_i – скорость процессов, приводящих к появлению частиц сорта i , которые не связаны с реагированием частиц сорта j ; D_i – физический коэффициент диффузии частиц сорта; Δ – знак оператора Лапласа.

Сравнивая два этих уравнения убеждаемся, что уравнение Фоккера–Планка представляет собой более общую запись уравнения в категориях функций распределения частиц P для сортов i и j .

По существу уравнение Фоккера–Планка описывает такой вероятный процесс, который называется в математике марковским процессом в непрерывном времени и описывает явление диффузии (третий член уравнения) квантово-флюктуирующих частиц в мезоструктуре. Кинетике взаимодействия таких частиц, соответствует второй член в уравнении Фоккера–Планка –, т.е. марковский процесс в дискретном времени, решением этого уравнения является распределением Пуассона, лежащее в основе теории, например, активных ансамблей Н.И.Кобозева в катализе в том числе ферментативных реакций, структурно-фильтрующих центров окраски (СА-ФУ-ЦО), имеющих место не только при проектировании цветных стекол, устойчивых по своим цветовым характеристикам в высотемпературном диапазоне, мезоструктур халькогенидного состава [С.А.Кутолин и др., 1973], на основе которых строятся элементы памяти, переключения электрических, оптических сигналов, плазмохимического синтеза ультрадисперсных веществ, построения молифицированных керамических материалов.

$$\frac{dP_{ik}(y)}{dt} = \sum A_{ik} P_{ik}(y)$$

$$P(y) = \frac{1}{n!} \left[\frac{A}{B} \right]^n e^{-A/B}$$

При этом область λ распределения активных частиц получает строго математическое толкование как это следует из уравнений

Фоккера-Планка и решения , т.е. $\lambda = (A/B)$, если полагать:

$$Ai, i+I=A; Ai+I, i=B$$

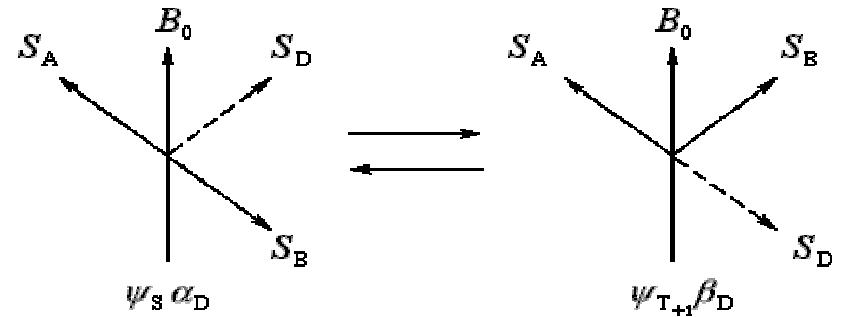
$$A_{ij}=-A-(i-I)B,$$

$$A_{ij}=0$$

Действие варьонно-спинового катализатора связано не только с уменьшением энергии активации реакции. Магнитные взаимодействия радикальных пар (РП) с парамагнитными добавками вносят пренебрежимо малый вклад в энергетику реакции, но они изменяют спиновое состояние РП, снимают спиновый запрет на рекомбинацию РП при образовании "квантовых точек в мезоструктуре". Таким образом, "спиновый катализатор" управляет реакцией, индуцируя в РП переходы между синглетным и триплетным состояниями, которые характеризуются разной реакционной способностью. Обычно действие катализатора на химическую реакцию понимается как результат понижения катализатором энергии активации реакции.

Это может быть либо уменьшение барьера вдоль той же самой координаты реакции, которая функционирует и в отсутствие катализатора, либо катализатор изменяет маршрут движения реагирующих частиц, позволяет им избежать медленные стадии, связанные с преодолением высоких барьеров.

Механизм действия спинового катализатора в рассмотренном примере состоит во взаимном флип-флоп перевороте спина катализатора и радикала. Действие спинового катализатора можно иллюстрировать с помощью векторной модели на рисунке в рамках представления Салихова К.М., Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2001, № 4 :

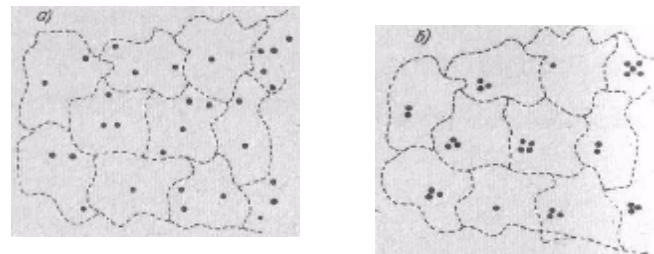


Слева на рисунке показана конфигурация спинов, в которой спины РП А и В находятся в синглетном состоянии, а спин “катализатора” находится в состоянии с положительной проекцией своего спина на ось квантования, т.е. в состоянии aD. Предположим, что катализатор взаимодействует только с одним из радикалов пары, скажем В. Взаимодействуя, спины SB и SD прецессируют вокруг их суммарного спина и в итоге совершают взаимный переворот. Результат показан на рисунке справа. Видно, что спины РП перешли в конфигурацию, которая соответствует триплетному состоянию РП с проекцией их суммарного спина на ось квантования, равную + 1.

Таким образом, действительно, обменное взаимодействие парамагнитной частицы с РП индуцирует S-T переходы в РП.

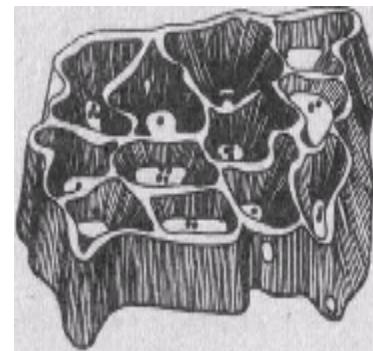
Тем самым указанные уравнения не только задают кинетику и механизм "организации системы квантовая точка —мезоструктура" как структурно-активного фильтра или элемента памяти, но и указывают "технологический путь" синтеза таких структур, например, в плазме электрической дуги, что и было доведено до патентных разработок при решении соответствующих проблемных задач [Бойкин Н.И., 1982; Рябов С.Н., нанотехнологии. Энергетический 1986; Фролов Ю.А.1989; Медведев В.И.,1992] в рамках, так называемой нанотехнологии, в рамках рельефа субмикронной структуры, т.е. мезоструктурной матрицы, взаимодействующей с таким дисперсным распределением структурно-активными-фильтрующе-удерживающими квантово-

флюктуационными центрами, по крайней мере, приводит к окрашиванию стекла в основной и дополнительные цвета, когда СА-ФУ-ЦО в мезоструктуре, взаимодействующая между собой, удерживаются как центры окраски в форме структурированных п-ансамблей благодаря спариванию электронов валентной полосы квазиатомов по следующей визуальной схеме:



Следует отметить, что представление о флюктуирующих частицах на уровне атомарных, коллоидных и фазовых образований не является чем-то из ряда вон выходящим и широко используется в химии, физике и теоретических разработках в области флюктуации квантовых фазонов. Однако эти представления оказывались не в поле зрения специалистов, занимающихся получением, например, окрашенных стекол. Оптическими исследованиями в области ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния света было обнаружено необходимое и достаточное условие окрашивания матрицы стекла красителем, заключающееся в возникновении в системе: матрица стекла + краситель ближнего порядка между атомами красителя и кремний-кислородным октаэдром в стекле и возникновении в ближнем порядке ансамбля атомов красителя, распределющихся по закону Пуассона—Смолуховского в матрице стекла [Мулер П.Б., 1989] таким образом, что спаренные спины электронов атомов красителя (варьоны) приводят в видимой области спектра к появлению хроматического цвета с заданной величиной цветового тона (λ), чистоты цвета (P) и светлоты (t) при каких-то координатах цветности: x и y . Тем самым иллюстрируется

синергетика - иерархия аналогии или прямое подобие - перенесения опыта рефлексии с представлений о законах гетерогенного катализа, предлагаемых теорией активного ансамбля, на представления, например, физического материаловедения.



Рельеф изоэнергетической структуры вещества, в области которого происходит формирование удерживающих варьонных N-ансамблей.

В области, например, фармакологического действия снотворных, седативных, анальгезирующих свойств лекарственных веществ, как и действия одорантов обнаружены далеко идущие аналогии в селективной активности таких средств, описываемых распределением Пуассона-Смолуховского применительно к избирательной активности функциональных групп фармаковещества [Ерофеев Б.В. Кутолин С.А. и др., 1992] по принципу "ключ-замок" на примере ферментативно-активных веществ, для которых "квантовая точка — мезаструктура" исходный запускающий механизм в спиновом катализе, а энтропийно-статистическая природа комплексно-координационных соединений, построенных по принципу: "квантовая точка—мезаструктура", стабилизирует каталитическую систему, поскольку сама энтропия такой системы вычисляется по формуле, включающей элементы активного

ансамбля квантовых точек в мезоструктуре (формула аналогичная формуле Закура-Тетроде):

$$S = nR \ln T + R \ln \frac{M}{d} \cdot 10^{-2} - R \ln \frac{\lambda^n \cdot e^{-\lambda}}{n!},$$

где n -число функциональных групп; M , d -молекулярная масса, плотность седативного, снотворного средства или одоранта; λ -область распределения функциональных групп в матрице скелета снотворного, седативного вещества или одоранта. Откуда увеличение энтропии указанных средств и как следствие - торможение нейронной сети, а потому и длительности действия, например, снотворно-седативных средств есть результат не только увеличения молекулярной массы каркаса вещества, но и характера квантово-флюктуационного распределения коллективизированных электронов в мезоструктуре скелета вещества.

Квантовая точка в мезоструктуре как проблема накопления информации в физико-химических системах

Совершенно ясно, что хранение информации в виде квантовой точки, захваченной в потенциальную яму мезоструктуры таким образом, что ее энергетический уровень лежит намного ниже "верхних краев ямы", приведет к увеличению на нес-колько порядков плотности информации по сравнению с существующими ферроэлектрическими, сегнетоэлектрическими, т. е.(доменными) способами ее хранения в мезоструктуре.

И если в рамках метода электродинамики, размеры такой ловушки отличаются от комптоновской длины волны только на величину постоянной электромагнитного взаимодействия ($\alpha=2\pi e^2/h$), то и тогда размеры такой ловушки будут равны:

$$L = \alpha \cdot \frac{h}{mc} \approx 1.77 \cdot 10^{-12} (\text{см}),$$

что соответствует в двоичных единицах информации для таких квантовых "ловушек-точек" (Кульбак С., 1967) 1035÷1036 бит/см³. Любопытно, что эта величина на нес-колько порядков превосходит оценку максимального объема

информации в $10^{14} \div 10^{15}$ бит/см³ по (Haller G.L., 1962), и была предсказана еще в 1970г. [Кутолин С.А., 1970]!

Поэтому нет ничего удивительного в том, что современные методы биофизического хранения информации в биологических мезоструктурах стремятся именно к этой величине, а методы нанотехнологии лишь уменьшают геометрические размеры "ловушки" мезоструктуры "квантовых точек". В том числе и на примере кристаллов A²B⁶, A³B⁵ в настоящее время обсуждаются проблемы спинового транзистора или спиновой ячейки памяти, и в связи с этим анализ именно процессов спиновой релаксации становится наиболее важным. Так, например, системы пониженной размерности обладают тем преимуществом, что все процессы в них имеют очевидную анизотропию (даже гигантскую анизотропию по Аверкиеву Н., 2001, в квантовых ямах), которую, в принципе, можно использовать, например, при проектировании спинового триггера [<http://www.ioffe.ru/journals/ftp/2002/03 / P317-325.pdf>]

Выражения для времен спиновой релаксации электронов при рассеянии на дельтаобразном потенциале могут быть записаны, например, по Аверкиеву в виде: где $\eta = 2mkBT/h^2$, m — эффективная масса электрона, T —

$$\frac{1}{\tau_{\pm}} = \frac{1}{\tau_1} \left(\frac{k_F a}{\pi} \right)^4 J_{\pm}, \quad \frac{1}{\tau_z} = \frac{1}{\tau_1} \left(\frac{k_F a}{\pi} \right)^6 J_z$$

$$\frac{4\tau_1}{h^2} \left[\left(\gamma^2 \langle k_z^2 \rangle^2 + \alpha^2 \right) \eta - \gamma^2 \langle k_z^2 \rangle \eta^2 + \frac{3}{4} \gamma^2 \eta^3 \right]$$

температура, — среднее значение квадрата импульса, τ_1 — время релаксации импульса, a — ширина квантовой ямы, kF — импульс Ферми, а $J_{\pm} = J_z - J_z$ — величины, зависящие от соотношения масс легких и тяжелых дырок и, например, для GaAs $J_{\pm} = 6.74 \cdot 10^{-4}$, а $J_z = 0.47$. Из второго уравнения следует, что и для дырок в квантовых структурах имеется гигантская анизотропия спиновой релаксации.

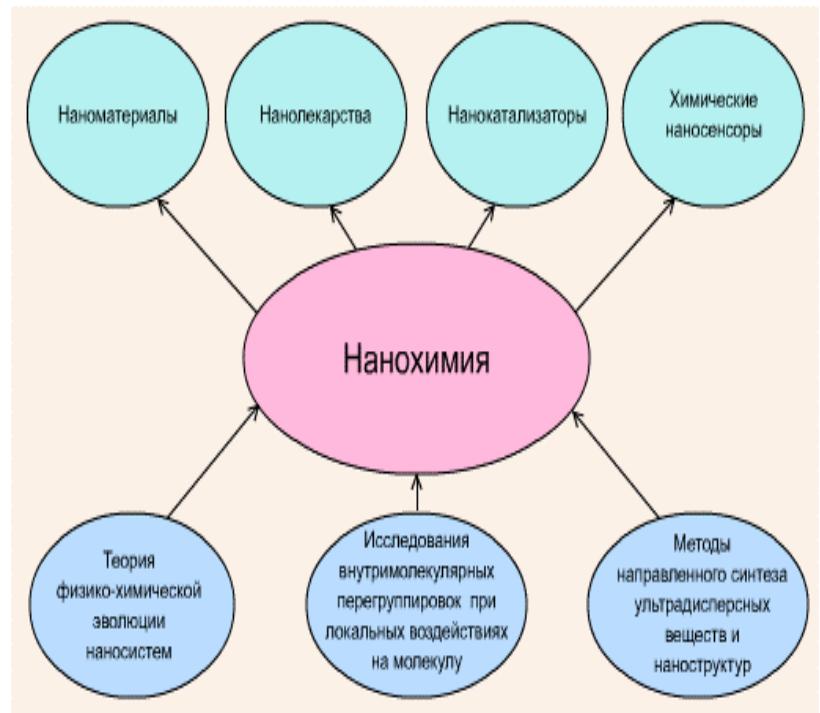
Времена τ_z , τ_+ и τ_- описывают релаксацию спина, лежащего вдоль направлений (001), (110) и (110), соответственно.

Параметр γ определяет эффективность кубических слагаемых в гамильтониане, описывающем спектр 3D электронов, а α определяет эффективность линейных по волновому вектору слагаемых в гамильтониане, описывающем спектр 2D электронов.

*Технология УДС как способ аморфизации
модифицированных добавок в нанотехнологии—
разделе мезохимии*

Аморфизация громадного числа металлов и их сплавов была доказана проведенными исследованиями в области "метода взрывающихся проволочек" [Воронов В.Ф., Кутолин С.А., 1968], получение ультрадисперсных сред (УДС-сред) в электрической дуге [Британский патент №1.357418 (1974)], как материалов для получения не только чистых химических реагентов, но и сред для модификации сталей, стекла, керамики и т.д. послужило основой создания новых материалов с заранее предсказываемыми свойствами и явилось не только началом создания кибернетических моделей материаловедения [Кутолин С.А., Котюков В.И., Писиченко Г.М., 1996], но и решения серии проблемных ситуаций, имеющих место в микроэлектронике [Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И., 1981], технологии получения цветных стекол с заданными оптическими характеристиками [Кутолин С.А., Нейч А.И., 1988], плазмо-химических методов процессов травления изделий микроэлектроники [Рябов С.Н., Кутолин С.А., Бойкин Н.И., 1981].

Использование идеи диспергирования материалов до ультрадисперсного состояния (УДС) привело к созданию техно-логий получения таких металлических соединений, новизна которой защищена патентами в целом ряде стран ["Метод получения солей щелочно земельных металлов: Британский патент №1.171.875(1970); Патент США № 3755553(1973); Французский патент № 1.577.983(1968); Германский патент № 1.767.305 (1968); Японский патент №70793(1973)], а сам метод лег в основу современной мезохимии и, в частности, нанотехнологии:



Подробнее смотри в Интернете по адресам:
<http://kutol.narod.ru/Info.htm>,
"По пути нанотехнологии" на сервере:
<http://kutol.narod.ru/nanotech2/isd.htm>

ЛИТЕРАТУРА

Бойкин Н.И.Получение и исследование свойств пленочных покрытий халькогенидов свинца и пироэлектриков типа АВО₃,чувствительных к ИК-излучению.- Авто-реф. дисс. канд. хим. наук.-Томск:ТГУ,1982.-19С.

Васильев С.С.Основные уравнения кинетики цепных реакций. - В сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности. М.:АНССР,1955.-с.137-149.

Ерофеев Б.В.,Кутолин С.А. и др.Физико-химическая природа действия седативных и снотворных средств. ДАН РАН, 1992, т.325,№1-4.

Исследование центров окраски в синих стеклах, применяемых в светофильтрах АНО// Черпилло В.П.,Нейч А.И.,Трошин В.В.-IX- Всес. Конф."Конструкция и технология изделий из неметаллических материалов".-Обнинск: 24-26 октября, 1984.

Квантово-флюктуационная модель строения тугоплавких соединений./Кутолин С.А. и др. - X - Всес. Симпозиум по электронному строению и физико-химическим свойствам тугоплавких соединений и сплавов. - Львов: 29-31 марта, 1983.

Колмогоров А.Н.Теория вероятностей и математическая статистика.М.:Наука,1986.

Кутолин С.А. Диалектика метахимии и общая теория научной паталогии процесса познания на примере виртуального пространства "Химического дизайна" //Сб."Химический дизайн". Новосибирск: МАН ЦНЗ, 2000, с.1-12.

Кутолин С.А. Концепции современного естествознания. (курс лекций). Новосибирск: МАН ЦНЗ,2002.-112С

Кутолин С.А. Круг моих научных интересов. Новосибирск: МАН ЦНЗ, 2000.

Кутолин С.А. Метахимия II. Химический дизайн как рефлексия модельноэвристического представления закона растворения газов в растворах ионных солей //Сб.

"Химический дизайн". Новосибирск: МАН ЦНЗ, 2003, с.7-14.

Кутолин С.А., Котенко В.П. Моделирование нейристороподобных элементов на основе молекулярной и структурной организации физико-химических систем.-Abstracts International Biophysics IV Congr.,.. Moscow.:August7-14.,1972.-p.408-409.

Кутолин С.А., Котенко В.П.,Шурман В.Л.,Верходанова Г.Г. Эффект переключения в аморфных полупроводниках и области его применения . М.: МЭП СССР, 1974.-вып4(110).-Chem.Abstr.,v.**89**,92128s(1975).

Кутолин С.А., Нейч А.И.Физическая химия цветного стекла. М.: Стройиздат,1988.-295C.

Кутолин С.А., Чернобровкин Д.И. Пленочное материаловедение редкоземельных соединений. М.: Металлургия, 1981.-178C.

Кутолин С.А.,Котюков В.И., Писиченко Г.М. Кибернетические модели в материаловедении. Новосибирск: Chem.Lab. NCD, 1996.-232C.

Кутолин С.А.,Нижевясов В.В.,Рябов С.Н.,Шинин С.А. Физико-химическая модель механики квазиупругого состояния композиционных зернистых сред и их прочность (стекло, керамика, бетон).// Депон. ВИНИТИ № 5708-В90,14.11.90

Кутолин С.А.,Писиченко Г.М. Компьютерные модели конструкционных свойств сталей. Новосибирск: Chem.Lab. NCD, 1998.-49C.

Кутолин С.А.,Писиченко Г.М.,Котюков В.И. Неорганическое материаловедение. Новосибирск: Chem.Lab.NCD,1997.-186C.

Медведев В.И. Физико-химические закономерности электроэрозионного синтеза ультрадисперсных материалов на основе нитридов переходных металлов.-Автореф.дисс. канд. хим. наук.-Томск:ТГУ,1992.-22C.

Моделирование закона распределения красителя в матрице цветного стекла// Мулер П.Б.,Трошин В.В.,Кауппонен Б.А.- X -Всес. Конференция "Конструкции и техно-

логия получения изделий из неметаллических материалов".-Обнинск:29-31октября,1986.

Мулер П.Б. Расчет и исследование свойств неупорядоченных систем тугоплавких соединений и цветных стекол, содержащих d- и f-элементы.- Автореф.дисс. канд. физ.-мат. наук.-Кемерово:КГУ,1989.-21С.

Прогнозирование на ЭВМ цветности стекол как функции электронного строения и состава красителя// Нейч А.И., Комарова С.Н., Бойкина Н.Н., КауппоненБ.А. V-Всес. Симпози-ум "Оптические и спектральные свойства стекол".Рига, 12-14 октября1982.

Рос патент №2006464, 1994 (БИ,№2, 30.01.94).-Состав для получения имитации алмаза./Кутолин С.А.,Кутолин В.А.

Рос патент №2079565, 1997 (БИ,№14, 20.05.97).-Сплав на основе золота./Кутолин С.А.,Кутолин В.А.

Рябов С.Н.,Кутолин С.А.,Бойкин Н.И. Физико-химические особенности процессов плазмохимического травления. М.: Электроника,1981.-Chem.Abstr., **96**,172558m (1982).

Рябов С.Н.Травление Si и пленок SiO₂ во фтор-,хлор-содержащих ионизированных средах.- Автореф.дисс. канд. хим. На-ук.-Томск:ТГУ,1986.-21С.

Сталь.- Авт. Свид.№ 1254052,1986 (Б.И. №32,30.08.86)- Пряхин Е.И., Ю.И.Фролов и др.

Фролов Ю.А. Электродуговой синтез, исследование и моделирование физико-химических свойств карбидов и нитридов d-переходных металлов.- Автореф.дисс. канд. хим. наук.-Кеме-рово:КГУ,1989.-25С.