

Лекция 5

Моделирование кластеров, наночастиц и нанопроволок

Определения

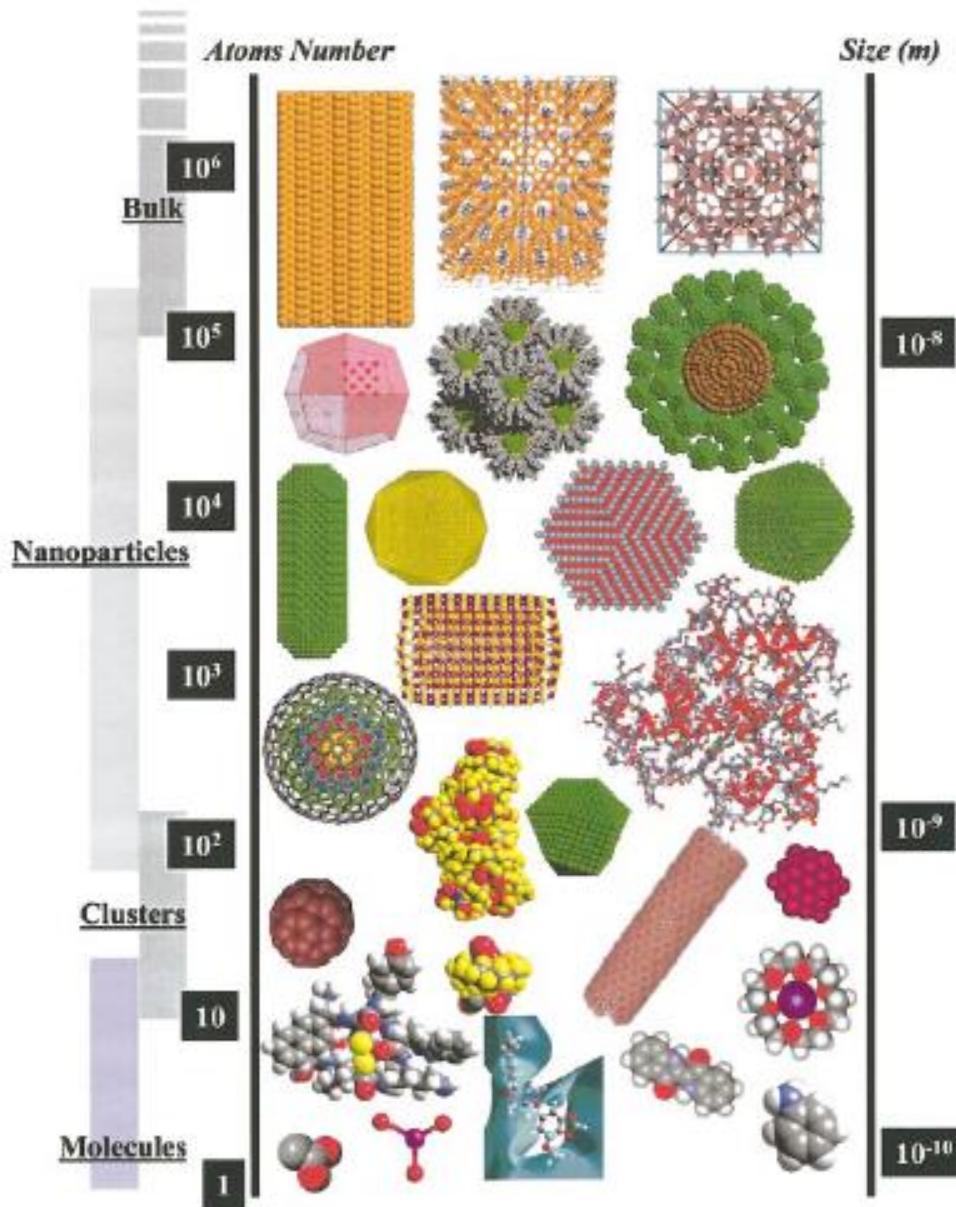
- Атомные кластеры – $N < 10^2$,
- Наночастицы – $N > 10^2$
- Нанопроволоки – $R < 100$ нм, $L > 100$ нм

$$V \propto R^3, S \propto R^2$$

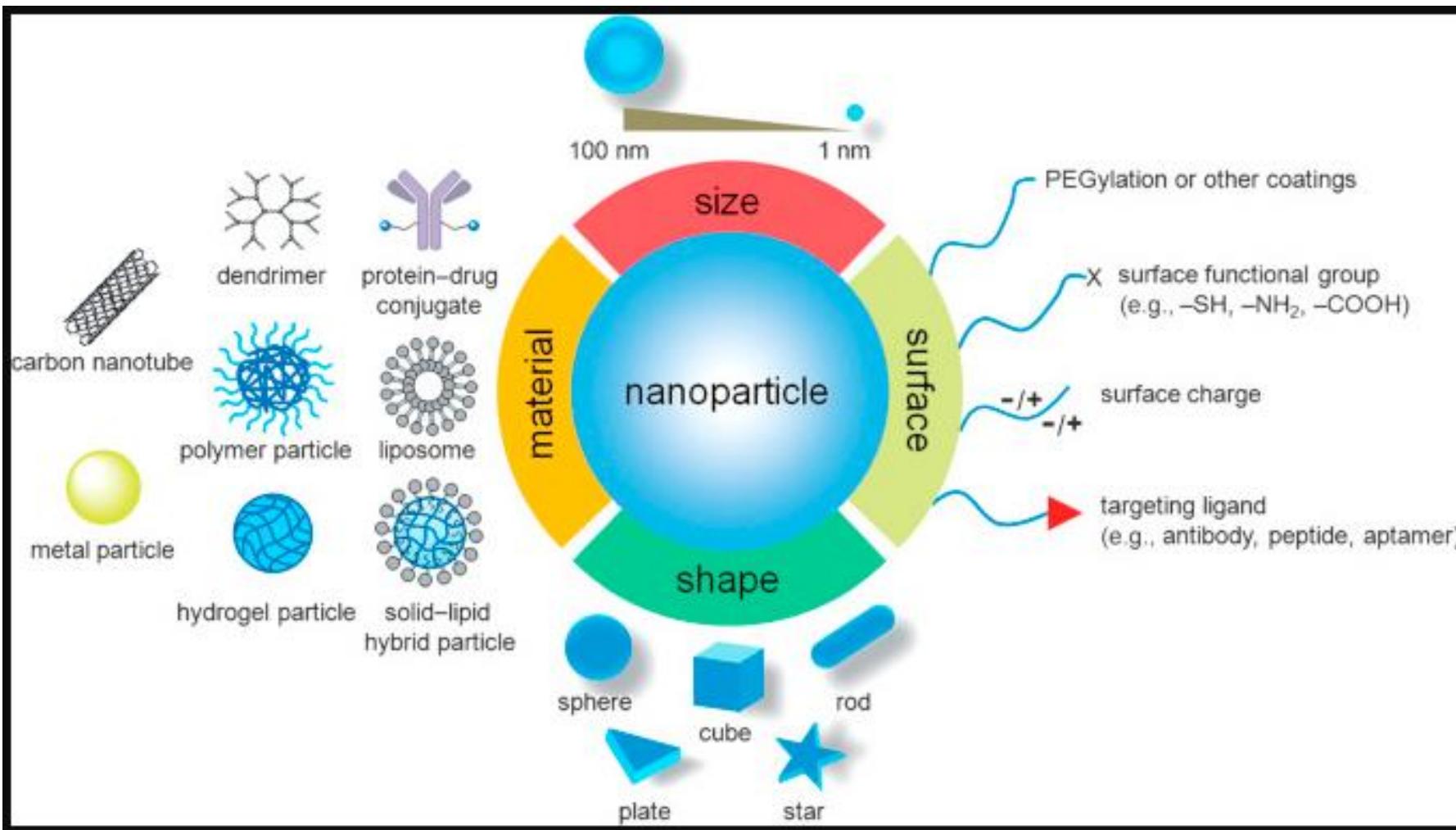
$$S / V \propto 1 / R$$

При уменьшении R увеличивается роль поверхности; кроме того, размер частицы становится сопоставимым с характерным расстоянием физических процессов (например, расстоянием свободного пробега электрона)

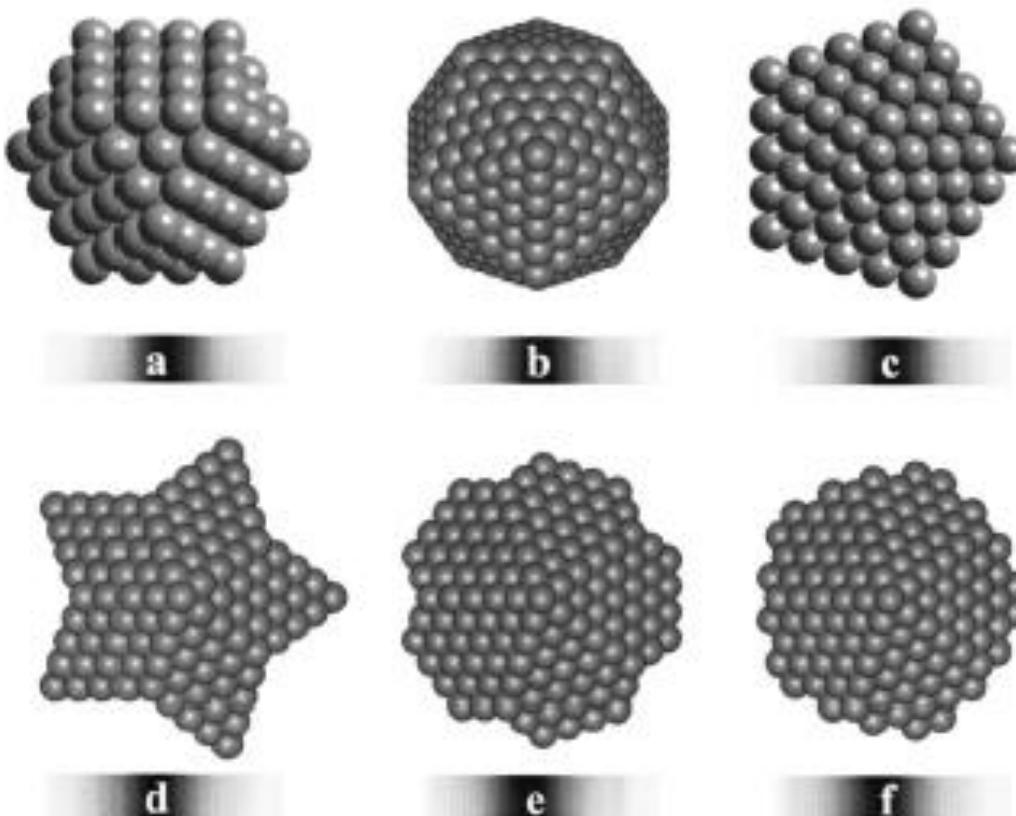
Интервал, занимаемый наночастицами



Многообразие наночастиц

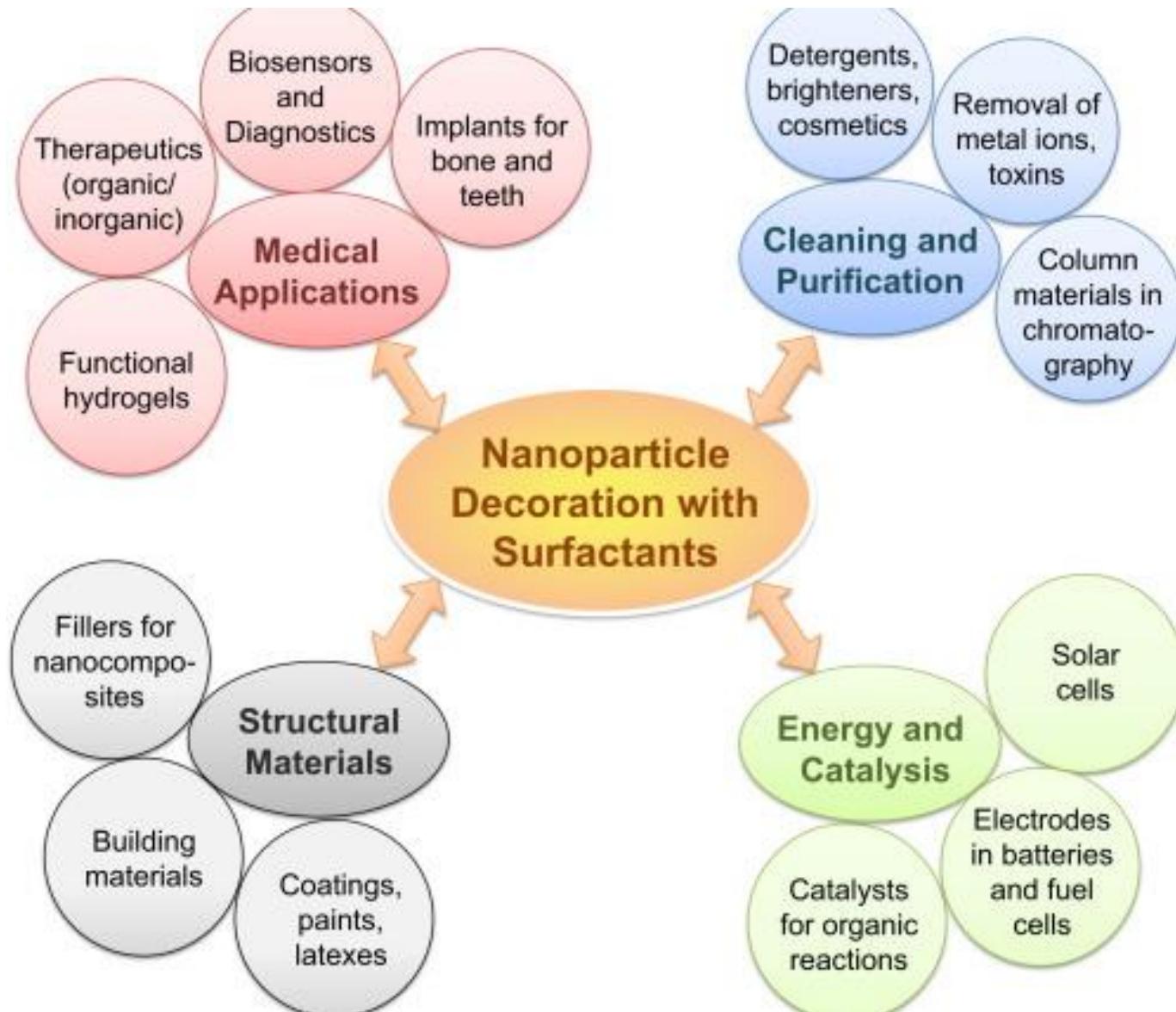


Основные формы наночастиц



(a) г.ц.к. кубоктаэдр; (b) икосаэдр; (c) правильный декаэдр (пентагональная
частица) ; (d) звездообразный декаэдр; (e) декаэдр Маркса; (f) круглый декаэдр

Применение наночастиц



Основные вопросы

- Равновесные формы кластеров и частиц
- Межатомные расстояния: меньше или без изменений?
- Кристаллическая структура, температура плавления, электронная структура и электронные, оптические и др. свойства

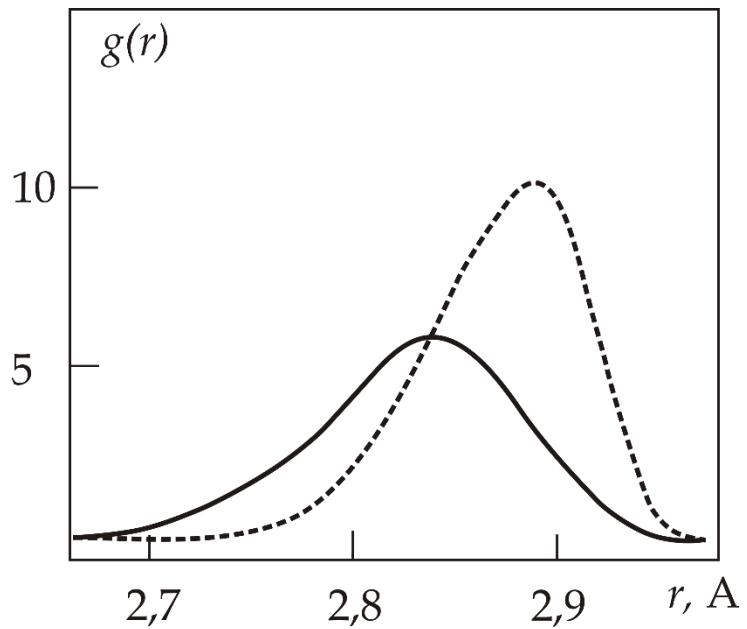
Поиск равновесных конфигураций

- Десятки тысяч случайных исходных конфигураций для кластеров, содержащих 40-70 атомов, минимизация и выбор энергетически наиболее выгодных структур
- Молекулярно-динамическое моделирование переходов между конфигурациями
- Метод Монте-Карло, моделируемый отжиг
- Др.

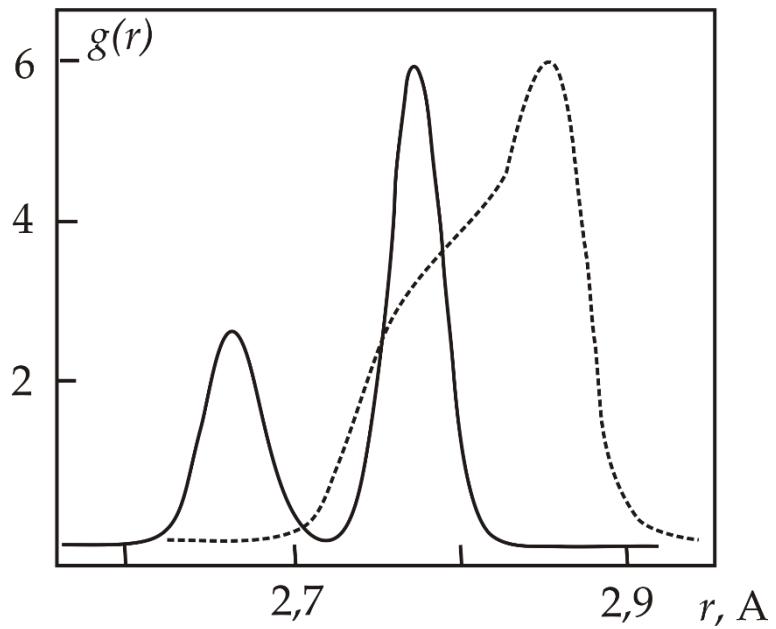
Анализ структур

- Визуализация
- Расчет РФР и сравнение с РФР для кристалла-определение межатомных расстояний

РФР наночастиц



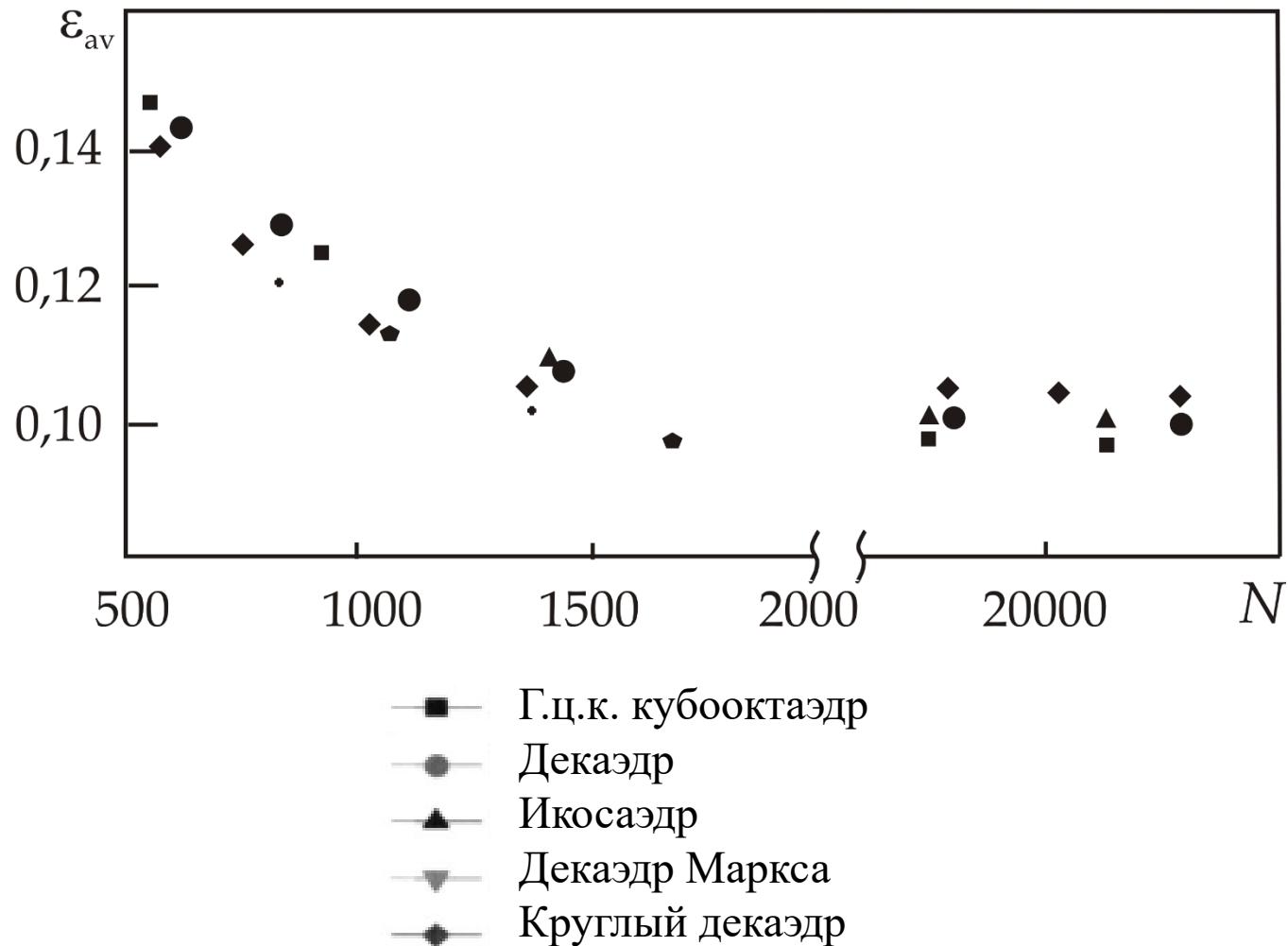
г.ц.к. кубооктаэдры



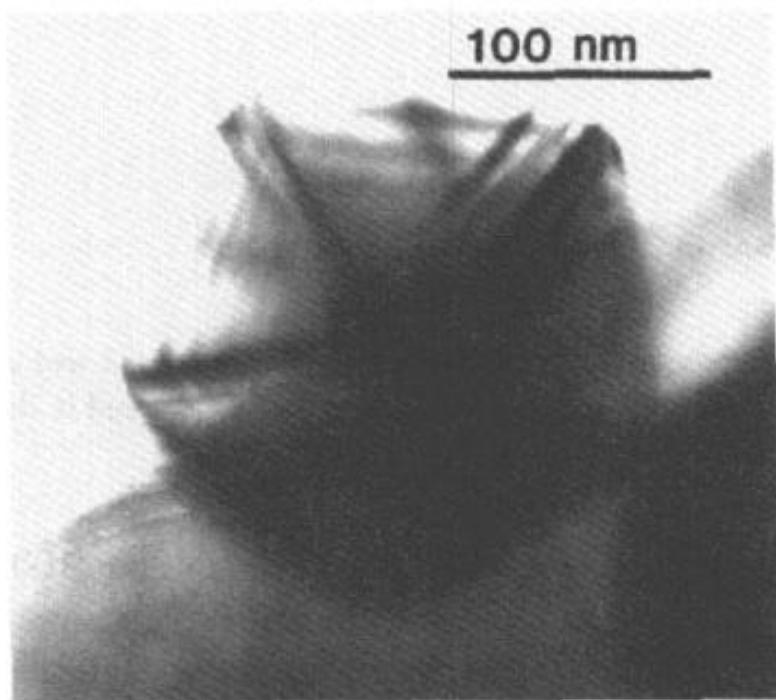
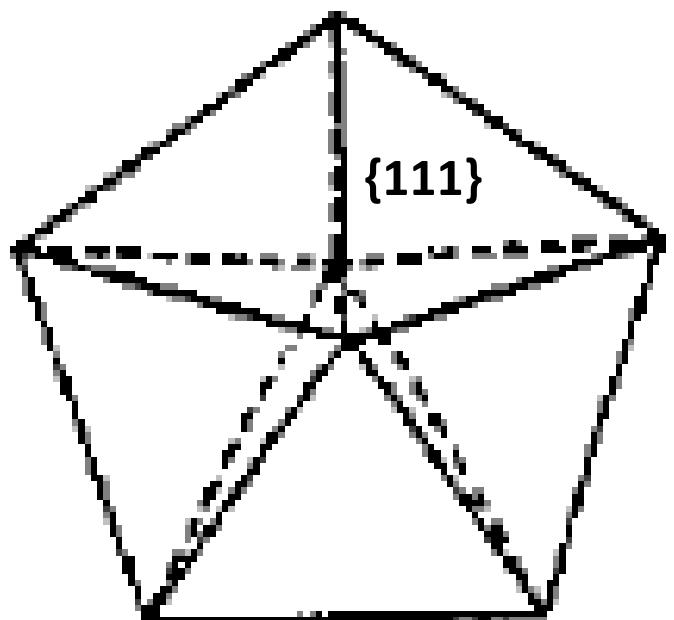
икосаэдры

Пики, соответствующие ближайшим соседям, в кластерах минимального размера (сплошная линия) и объемном кристалле (пунктир)

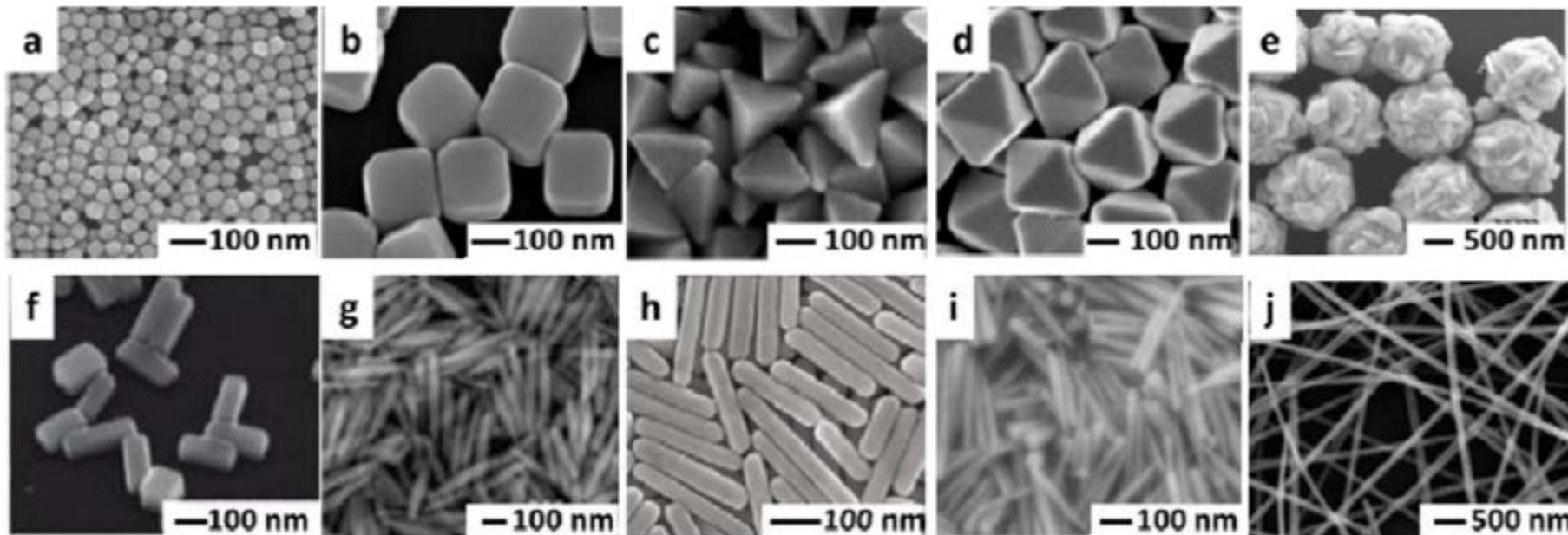
Удельные энергии частиц разной формы и разного размера



Пентагональные частицы



Наночастицы серебра



- (a) сферические; (b) кубические; (c) пирамидальные;
(d) октаэдрические; (e) «цветок»; (f) бруски; (g) «рисинки»;
(h) трубчатые; (i) «морковки»; (j) проволоки

Вопросы о пентагональных частицах, решаемые моделированием

- область размеров, при которых эта структура является устойчивой;
- механизмы релаксации упругих напряжений при больших размерах частиц;
- механизмы роста частиц при тех или иных методах получения и т.д.

Моделирование плавления наночастиц

- Температура плавления наночастиц и кластеров ниже, чем у объемного кристалла, т.к. роль поверхности больше, а свободная энергия поверхности у жидкости ниже, чем у кристалла.
- В наночастицах возможно гетерогенное зарождение жидкой фазы вблизи поверхности, особенно у углов многогранников, которые частицы образуют.
- Для того чтобы зародыш образовался, произошло плавление всего кристалла и установилось равновесие в жидкой фазе, необходимо достаточно длительное время.
- Для кластеров, содержащих до 1000 атомов, достаточно порядка 40000 шагов, чтобы плавление происходило.
- На основании результатов моделирования при различных температурах строится калорическая кривая или определяется РФР для каждой температуры. По скачку в калориметрической кривой или изменению РФР можно определить температуру плавления как функцию диаметра наночастицы.

Изучение плавления наночастиц золота по калориметрической кривой

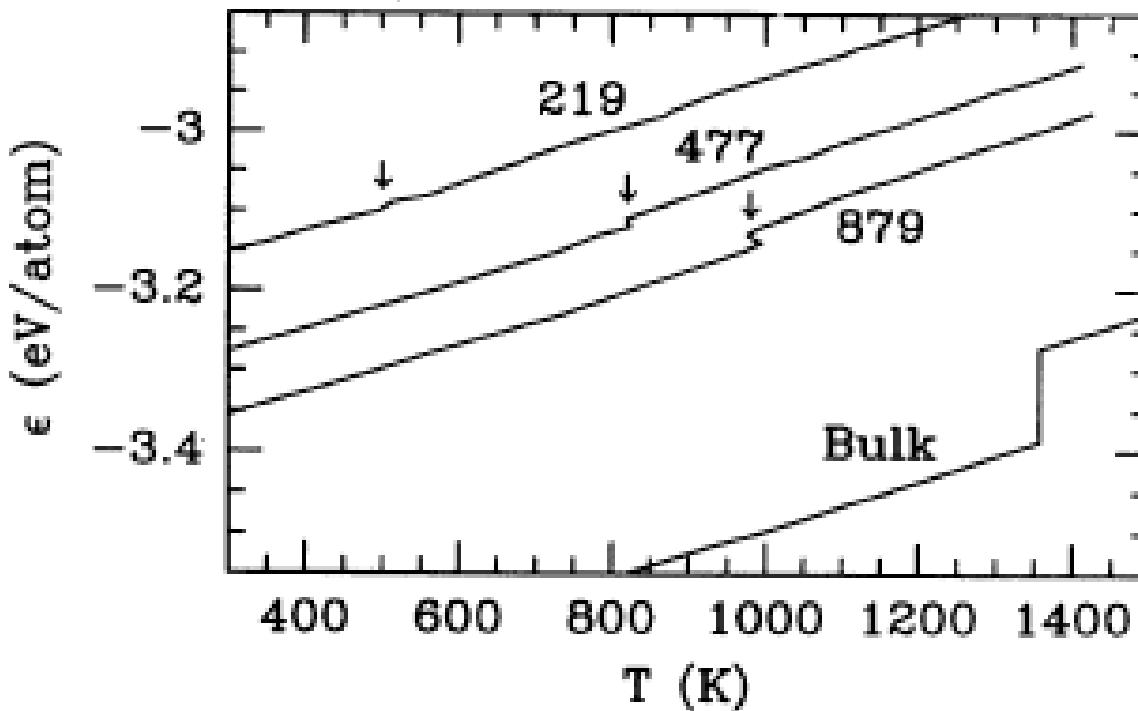


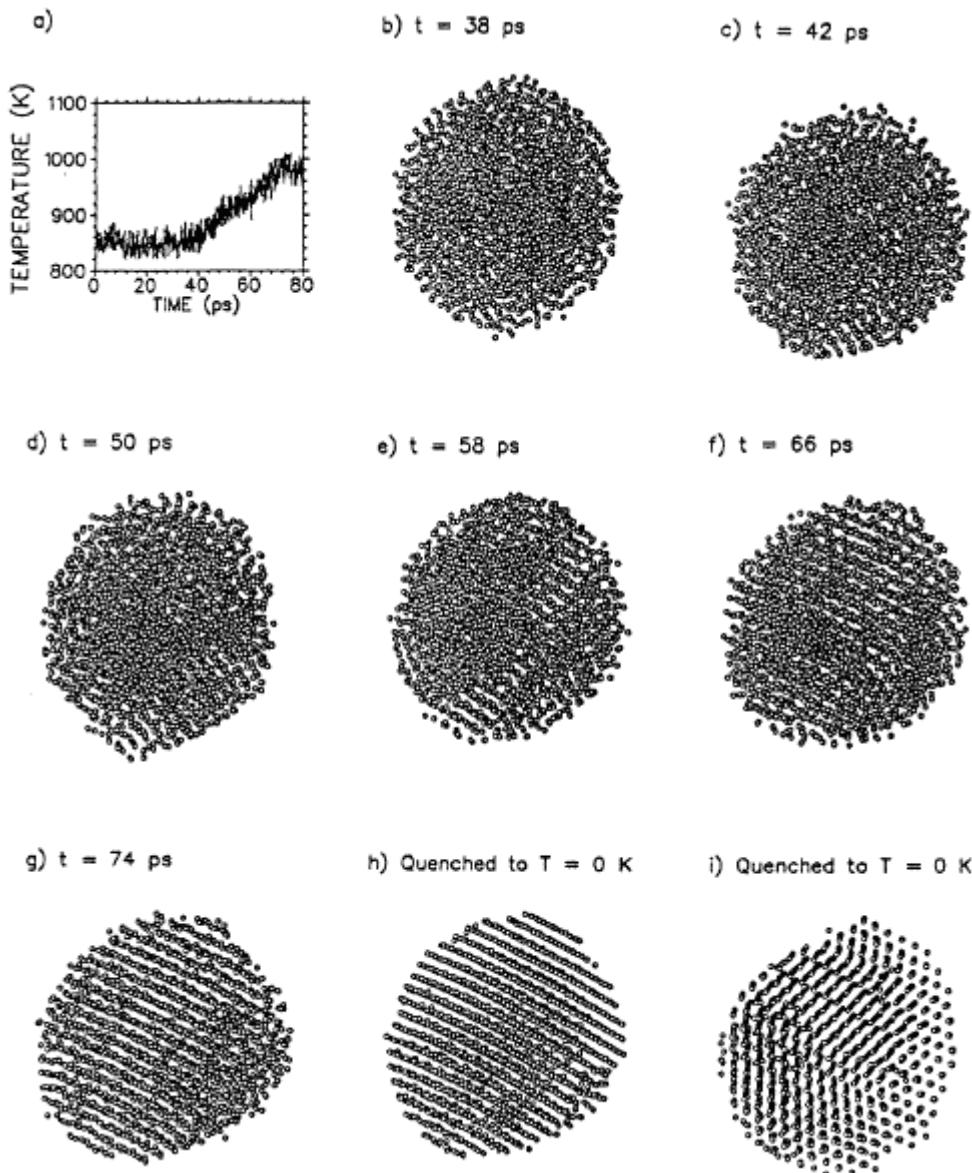
FIG. 1. Internal energy as a function of temperature for $N = 219$, 477 , and 879 , and for the infinite bulk. The arrows indicate the estimated melting points.

Убывает температура плавления, удельная теплота плавления

Моделирование кристаллизации наночастиц и кластеров

- При моделировании кристаллизации сначала создается исходная структура – жидккая капля, и в течение достаточно долгого времени производится уравновешивание жидкости. Охлаждение системы сводится к моделированию “почти” микроканонического ансамбля. Путем умножения скоростей на множитель, очень близкий к 1, на каждом шаге достигается очень медленное убывание температуры. Это соответствует реальной ситуации, когда частица охлаждается медленно в воздухе за счет столкновений с молекулами газа.
- Время фазового перехода намного короче полного времени моделирования, поэтому полная энергия практически постоянна при переходе. Поэтому скрытая теплота плавления, высвобождающаяся при кристаллизации, приводит к повышению температуры частицы. После кратковременного увеличения температуры происходит медленное убывание, потом – снова возрастание и т.д., пока вся лишняя кинетическая энергия не будет удалена из системы

Кристаллизация



Кристаллизация частиц Ni

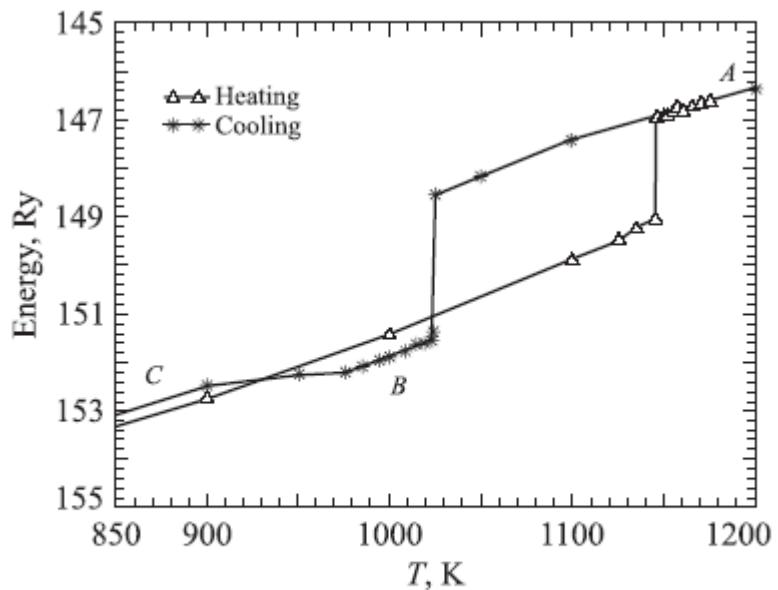


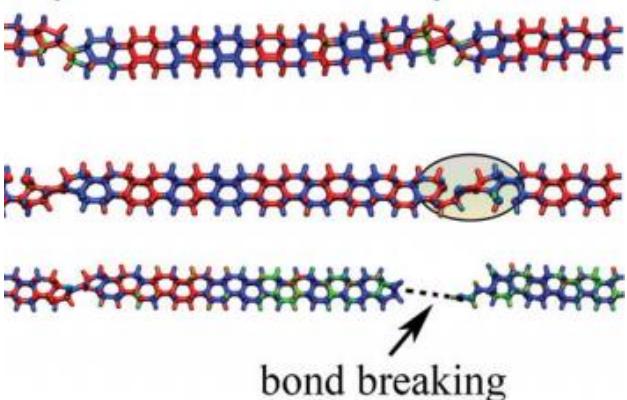
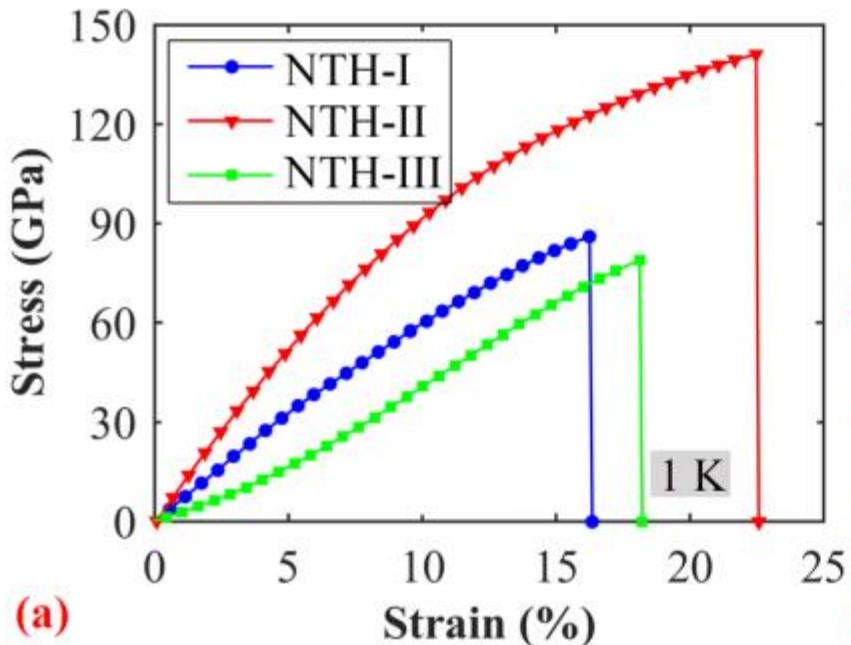
Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии E_P кластера Ni ($N = 555$) от абсолютной температуры T .

В зависимости от условий охлаждения может формироваться та или иная структура кластера. Могут возникать структуры, имеющие повышенные энергии (икосаэдры).

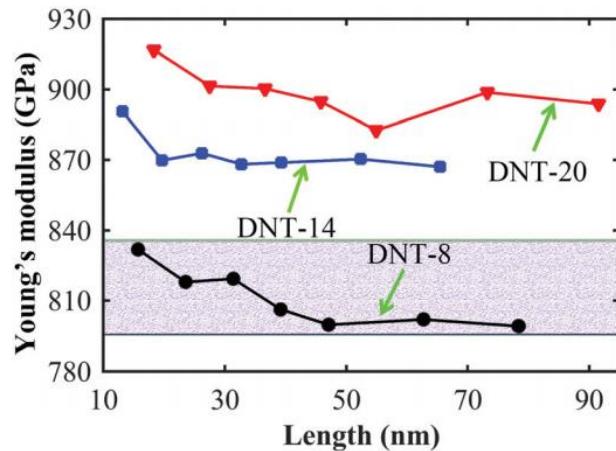
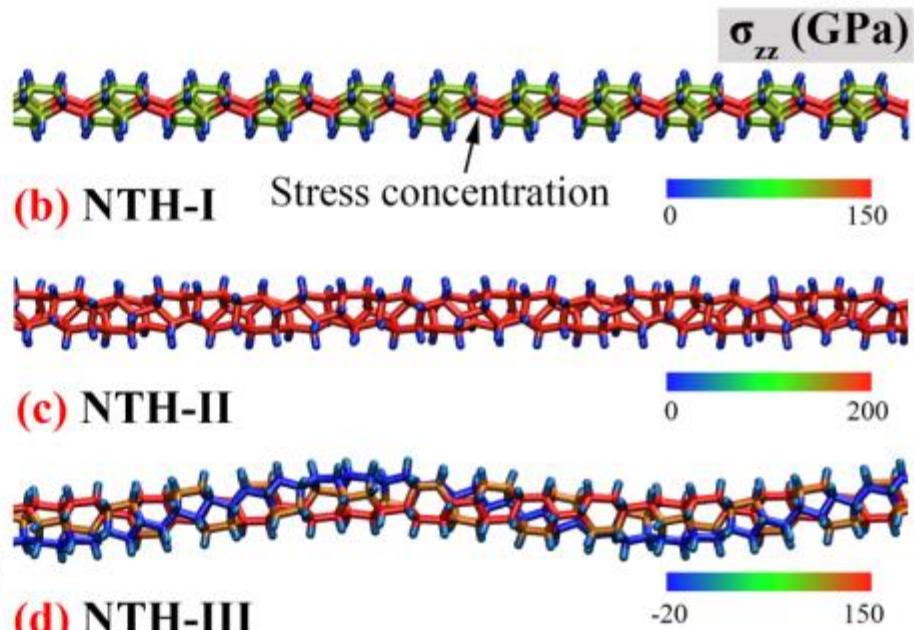
В-икосаэдрическая структура, С – г.ц.к. структура

При мгновенном охлаждении от участка В икосаэдрическая структура фиксируется

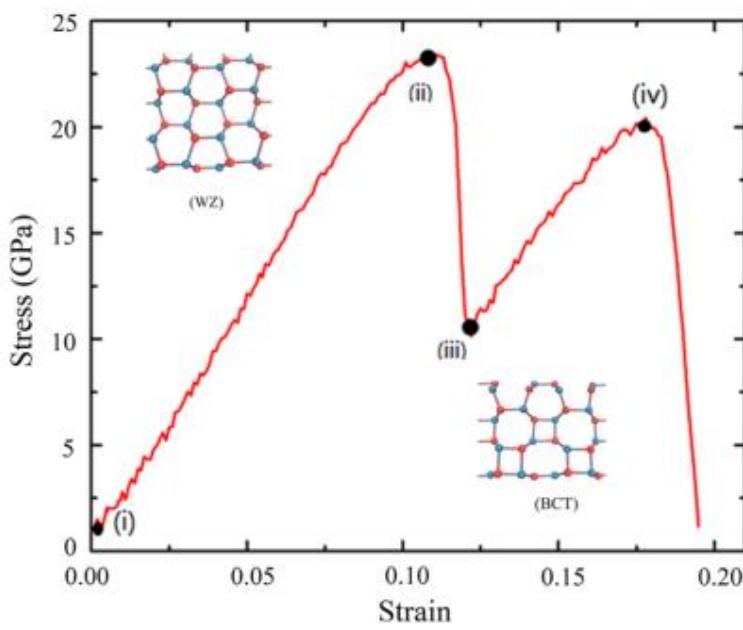
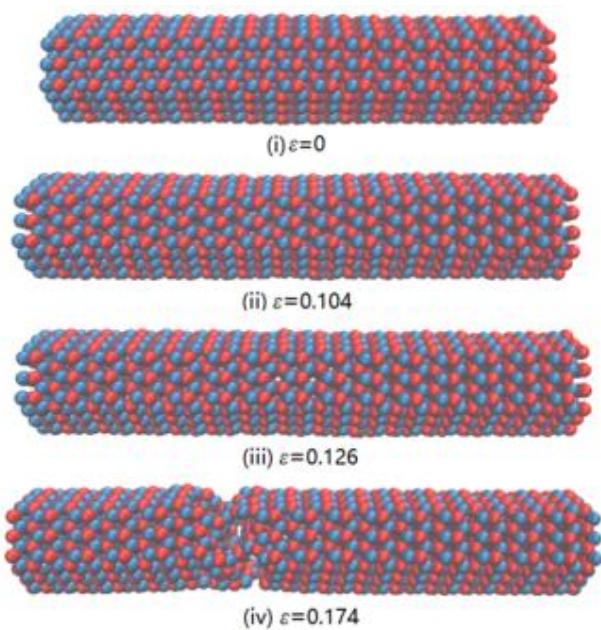
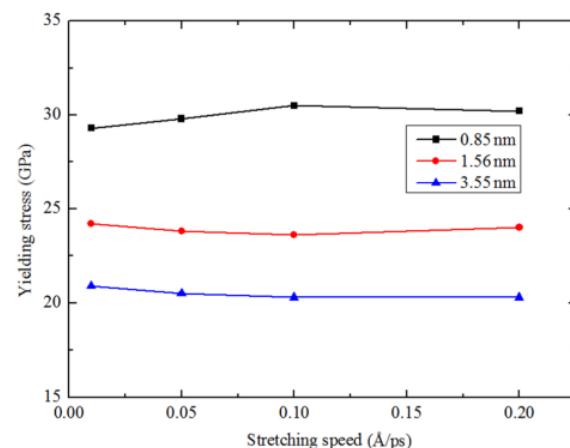
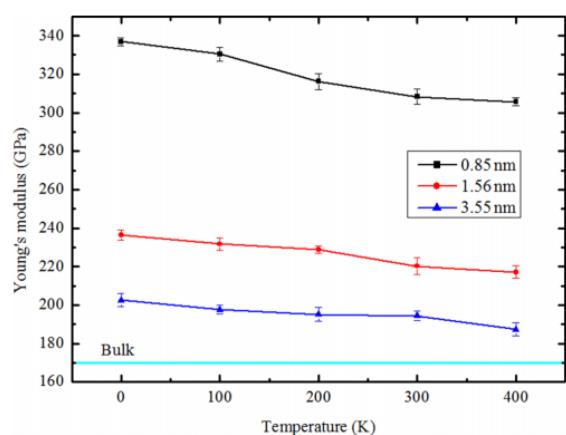
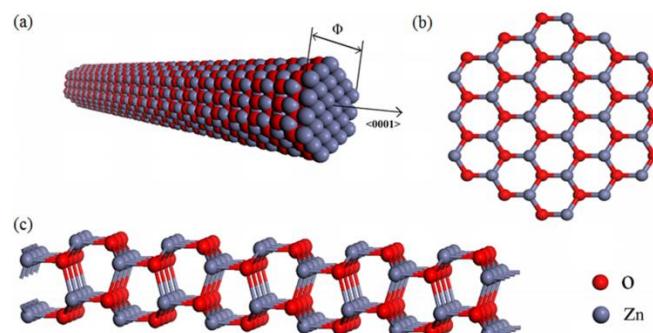
Алмазные нанопроволоки



Материал	модуль Юнга Е, ГПа
Алюминий	70
Бронза	75—125
Вольфрам	350
Германий	83
Графен	1000
Дюралюминий	74
Железо	180
Иридиум	520

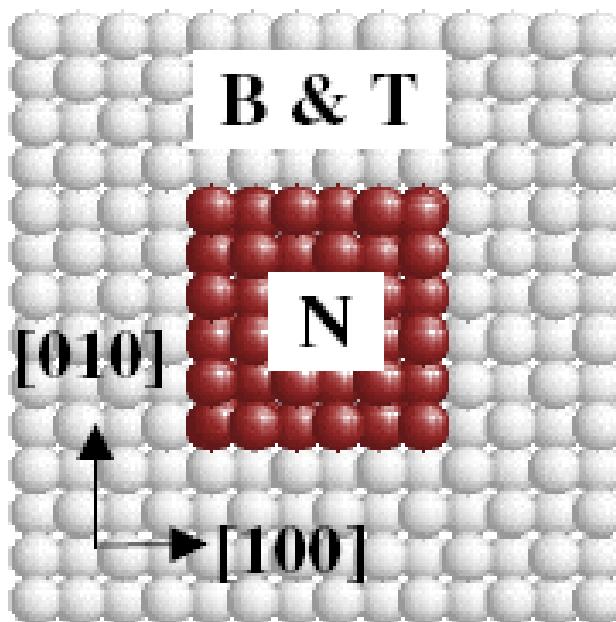
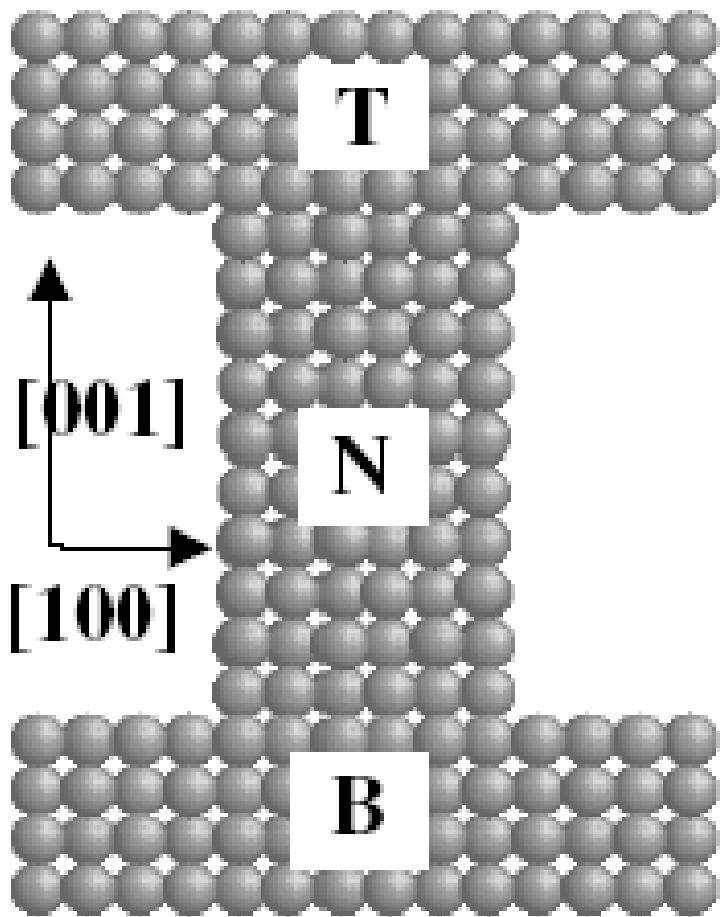


Нанопроволоки, наноусы



Частные задачи

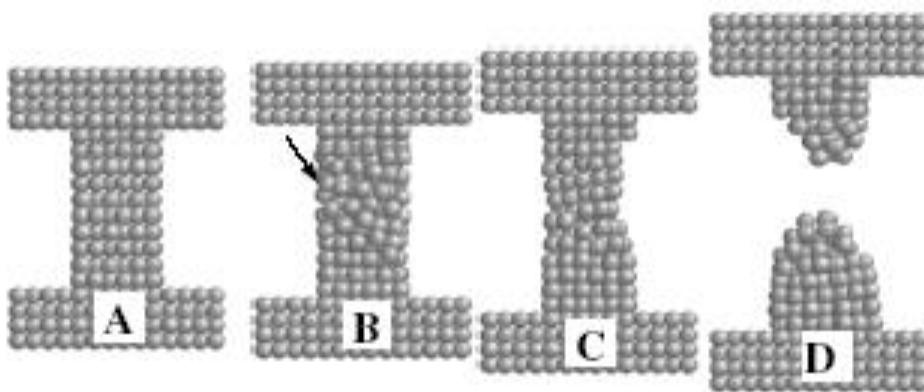
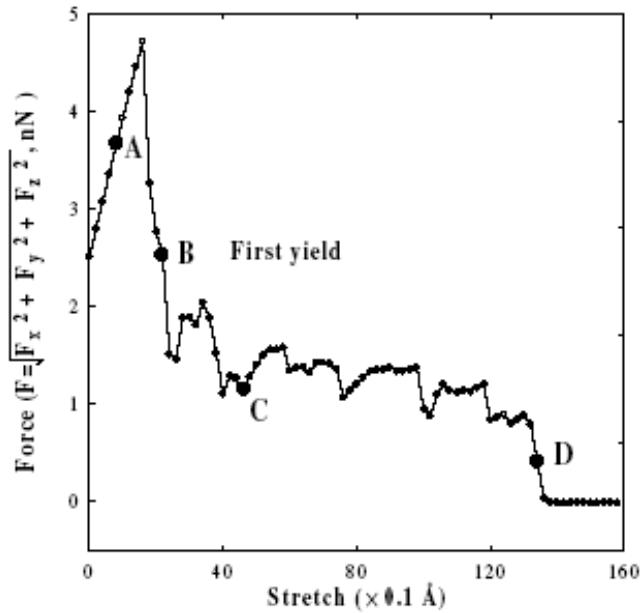
Деформация нанопроволок



Методы моделирования пластической деформации

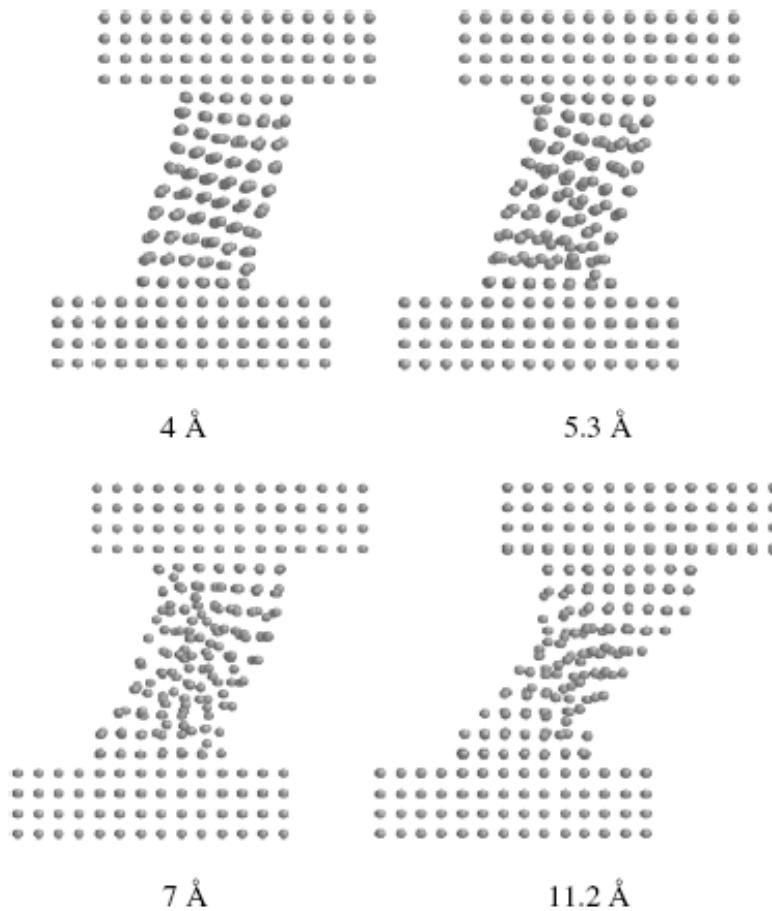
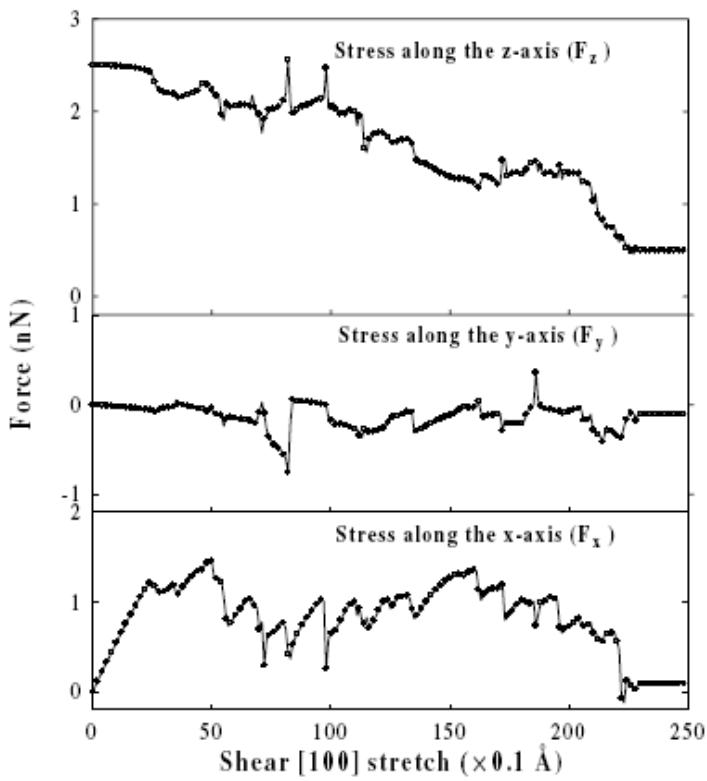
- МД. Т=10 нс, деформация $\varepsilon=0.1$ - скорость деформации 10^7 с^{-1}
- Молекулярная статика: на каждом шаге деформации путем минимизации энергии достигается равновесная структура, соответствующая данной деформации, и это позволяет моделировать медленные (теоретически бесконечно медленные) процессы

Растяжение



- В начале деформации сдвиг происходит с образованием и скольжением дислокации (B)
- По мере утонения нанопроволоки дальнейшая деформация происходит однородным сдвигом по плоскости {111}

Сдвиг



Атомная структура нанопроволоки при сдвиге становится неупорядоченной

Спекание наночастиц

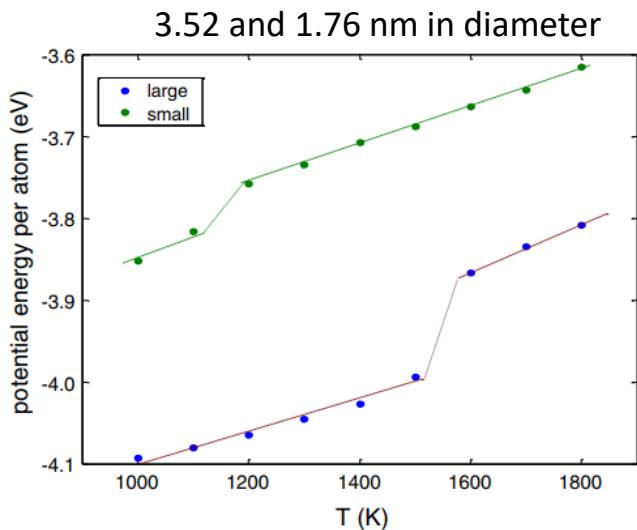
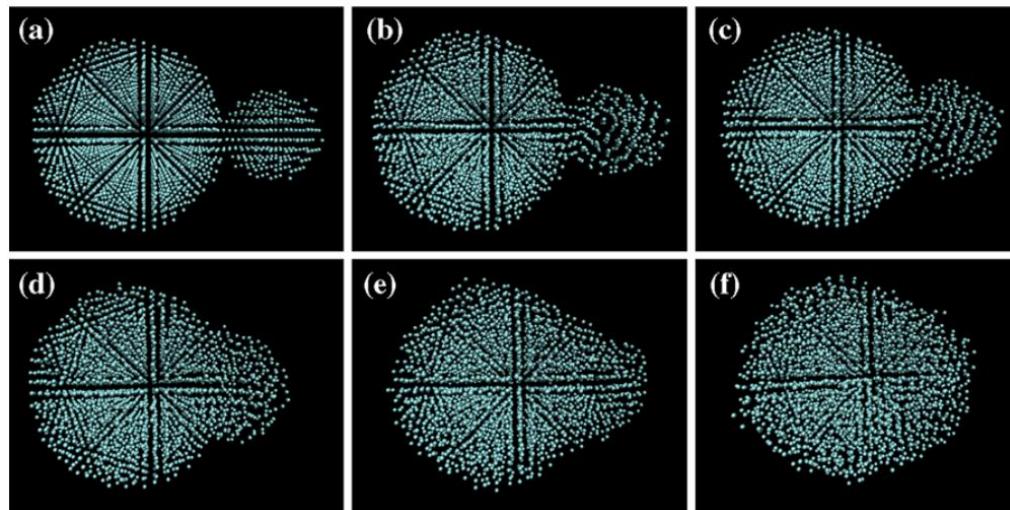


Fig. 1 Melting temperature identification through potential energy per atom under isothermal heating conditions

- Какие факторы влияют на процесс спекания?
- Как влияет на процесс спекания температура?
- Как влияет размер частиц и материал?
- Как получать частицы наилучшие по своим свойствам?

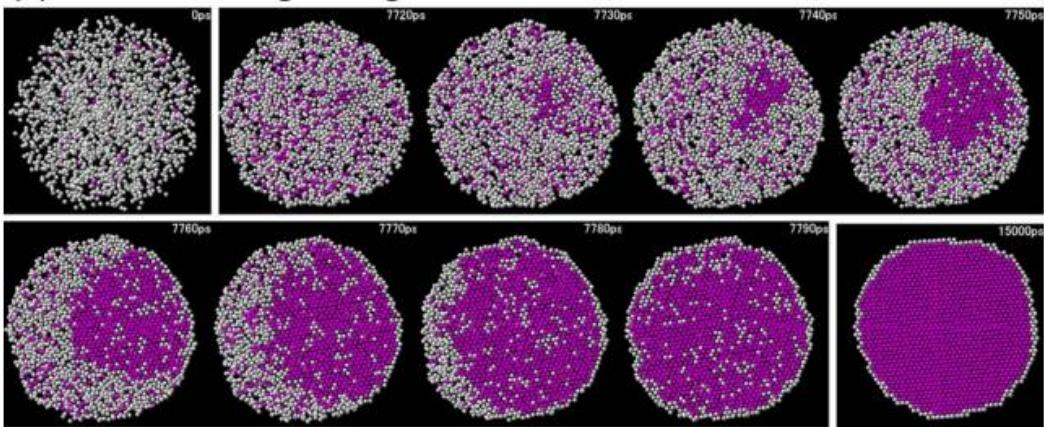
- Уменьшение размера частиц улучшает процесс спекания;
- Основные механизмы спекания: поверхностная диффузия и зернограничная диффузия;
- Важными факторами являются взаимная ориентация частиц и различие в размерах;
- Доп. факторы: вязкое течение, пластическая деформация, градиент поверхностного натяжения.



Процесс спекания двух наночастиц при 1300 К

Фазовый переход

(a) nucleation during cooling



(b) melting during heating

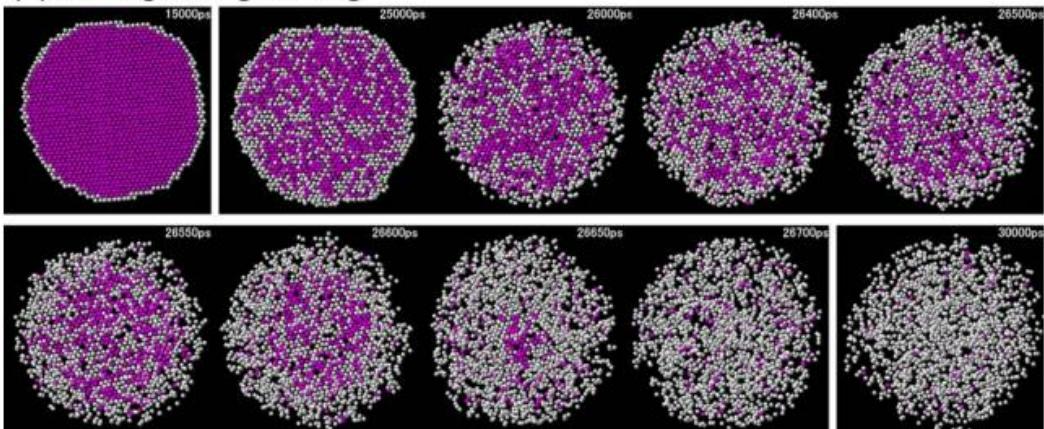
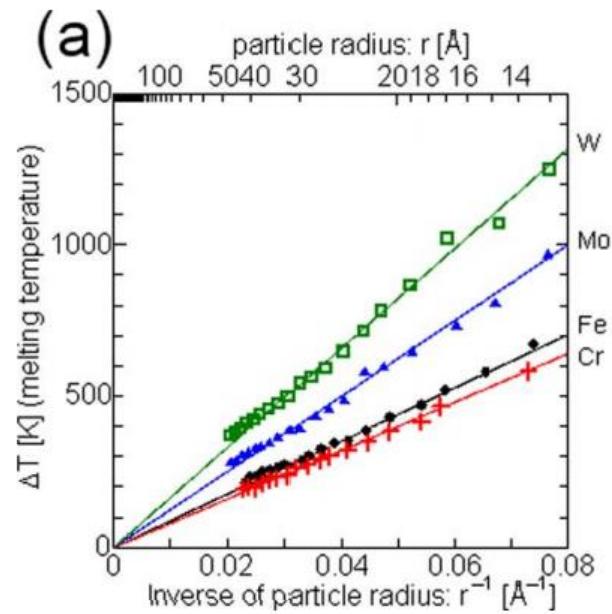


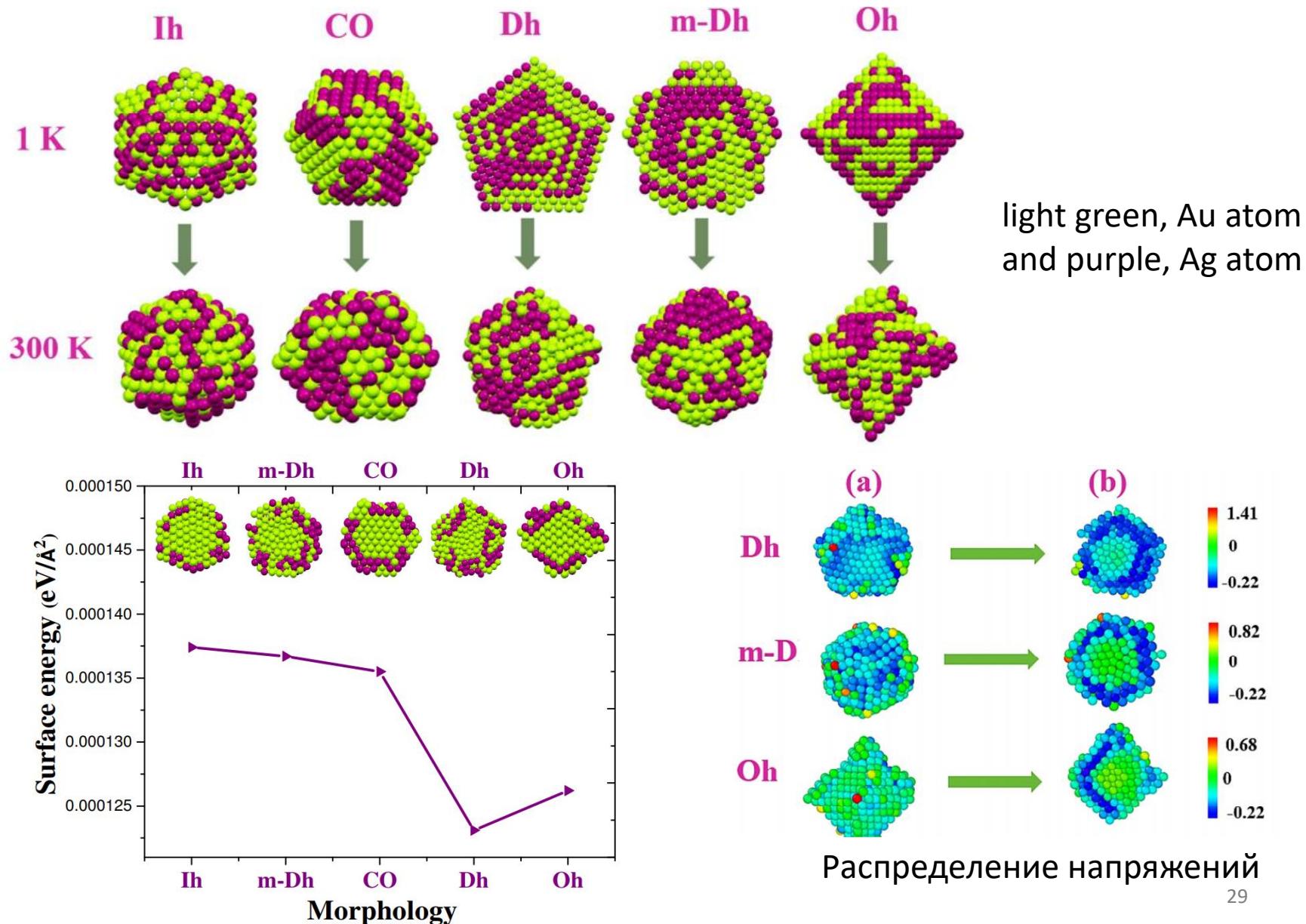
FIG. 1. (Color online) Snapshots of the cross-sectional view of the iron nanoparticle with 31 250 atoms during (a) cooling and (b) heating at a rate of 1 K/5 ps. The pink and white circles represent atoms with and without the bcc configuration, respectively.

- С какой точки начинается фазовый переход?
- При каких температурах происходит изменение решетки?
- Механизмы зарождения и плавления наночастиц?



Изменение $T_{\text{пл}}$ наночастиц по сравнению с объемным материалом.

Устойчивость наночастиц



Вопросы к зачету

1. Наночастицы и проблемы их изучения
2. Применение наночастиц
3. Отличие нанообъектов и объемных материалов
4. Методы моделирования наночастиц
5. Изучение наночастиц разной формы
6. Моделирование плавления и кристаллизации наночастиц
7. Примеры молекулярно-динамических исследований

The End