

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій
Кафедра наноелектроніки та модифікації поверхні

Кваліфікаційна робота бакалавра
«ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕННЯ І ДИНАМІКА РУЙНУВАННЯ PD@PT
НАНОКУБА»

Студентка групи ФЕ-81

О.М. Богатир

Науковий керівник :

Доцент кафедри НЕ та МП,

доктор фізико-математичних наук

В.М. Борисюк

Суми 2022

РЕФЕРАТ

Мета роботи – Моделювання температурної стабільності та визначення температури плавлення Pd@Pt нанокуба.

В рамках методів молекулярної динаміки було проведено моделювання температурної стабільності нанокуба Pd@Pt типу «ядро-оболонка» та визначена температура плавлення зразка. При моделюванні динаміки руйнування структури нанокуба розрахунки сил міжатомних взаємодій було реалізовано за допомогою методу зануреного атома. Для імітації процесу плавлення температуру зразка поступово підвищували шляхом масштабування відповідних атомних швидкостей за допомогою термостата Берендсена в інтервалі температур 300–2500 К. Для відображення зміни в структурі наночастинки використовувався індекс Ліндемана. За результатами дослідження отримали температурна залежність показника Ліндемана і середню потенціальну енергію, а також радіальні функції розподілу для Pd@Pt нанокубу при різних температурах.

На основі результатів моделювання були побудовані конфігурації зразка і досліджена динаміка структурних змін. Також була розрахована температура плавлення зразка.

Розрахункові дані нам дозволили визначити температуру, при якій відбувається руйнування кристалічної структури зразка.

Робота викладена на 33 сторінках, зокрема містить 11 рисунків та список цитованої літератури із 33 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: CORE@SHELL, PD@PT, OVITO, ПОКАЗНИК ЛІНДЕМАНА, НАНОЧАСТИНКИ, МОЛЕКУЛЯРНА ДИНАМІКА, ПЛАВЛЕННЯ, НАНОКУБ.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1	6
ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК	6
РОЗДІЛ 2	10
КОМП'ЮТЕРНА МОДЕЛЬ ТА КОНФІГУРАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ	10
2.1. Огляд програмного пакету OVITO	10
2.2. Комп'ютерна модель Pd@Pt нанокубу	11
РОЗДІЛ 3	16
МОДЕЛЮВАННЯ ТА РОЗРАХУНОК СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ ..	16
3.1. Температурні залежності структурних параметрів	16
3.2. Просторовий розподіл атомів зразка по показнику Ліндемана	20
3.3. Розрахунок функцій радіального розподілу	21
ВИСНОВКИ	26
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	27

ВСТУП

В наш час досить значної уваги приділяють дослідженню біметалевим наноструктурам, це пов'язано з тим, що це дозволить розробляти нові матеріали зі специфічними властивостями, які не виявлені в монометалевих та сипучих матеріалах [1–3]. Окрім цього, багато наукових сучасних праць досліджують наночастинки зі структурою типу «ядро–оболонка». Це пов'язано з широким застосуванням таких наночастинок в напівпровідникових матеріалах, оптоелектронних приладах, нанокаталізі, біологічному маркуванні та квантових точках [4–6].

Дані об'єкти мають різну просторову структуру. Наприклад, є наночастинки з різною кількістю та структурою (суцільна пориста) оболонок та ядра, за формою можуть бути сферичні, кубічні, призматичні та ін. [1]. Але частіше за все зустрічаються структури, коли навколо внутрішнього ядра є одна або кілька оболонок з іншого матеріалу. Використання матеріалів для наноструктур є досить різноманітним і варіюється від органічних до неорганічних.

Для виробництва наночастинок з оригінальними характеристиками треба розуміти їх структурні та термодинамічні властивості. За останні десятиліття було отримано чимало теоретичних і експериментальних розробок з приводу плавлення біметалевих наночастинок різної структури. Але експерименти, пов'язані з наночастинками потребують значних затрат на обладнання та аналізу результатів. Це пов'язано з малими масштабами та складною структурою біметалевих кластерів. Саме це обумовлює необхідність використання чисельних методів та застосування інформаційних ресурсів.

В цій роботі досліджується поведінка біметалевого нанокубу зі структурою «ядро–оболонка» та з хімічним складом Pd@Pt (Pd – ядро і Pt – оболонка) [7-8, 33] під час плавлення в рамках методів молекулярної динаміки. Для аналізування термодинамічних і структурних властивостей

зразків, що досліджуються було розраховано: середні значення потенційної енергії атомів, індекси Ліндемана, функції радіального розподілу, було побудовано порівняльні атомістичні конфігурації. Важливо відмітити, що хімічний склад наночастинки, який був обраний для дослідження має велику перспективу прикладного використання [7-8], що, в свою чергу, пояснюється хімічними властивостями використаних металів.

Металеві наночастинки структури типу «ядро-оболонка» в порівнянні з монометалевими пристроями дають можливість значно покращити деякі властивості різних пристроїв. Саме тому дослідження їх властивостей та вивчення на атомному рівні важливе для сучасної наноелектроніки. [6]

Дуже актуальним питанням теоретичних досліджень є плавлення металевих наночастинок, так як важливий параметр будь-якого приладу електроніки – температурна стабільність компонентів [9–13].

РОЗДІЛ 1

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК

Інтерес до вивчення наночастинок обумовлено появою при зменшенні розміру квантово-механічних ефектів. Фізично дана ситуація обумовлюється тим, що щільність станів в зоні провідності та валентній зоні різко змінюється. Це і має вагомий вплив на фізико-хімічні властивості матеріалів. Окрім цього наявні зміни в поведінці носіїв заряду.

Через вищевикладені процеси деякі наночастинок отримали назву "штучні атоми"

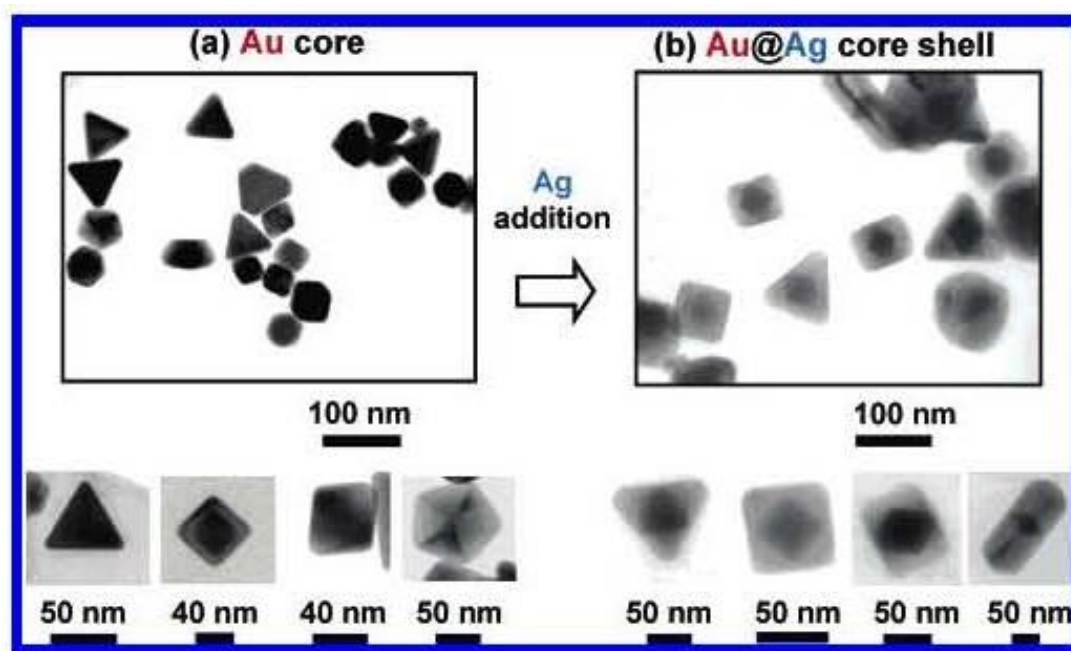


Рисунок 1.1. Зображення наночастинок різних величин та форм [32]

Також окремо слід виділити такий момент, що при зменшенні розміру частинки частка поверхневих атомів збільшується. Як відомо властивості поверхневих атомів відрізняються від властивостей атомів в об'ємі матеріалу, даний факт дає можливість судити про неоднорідність наночастинок. Взаємодія атомів частинки з навколишнім середовищем визначається такими

факторами як природа хімічних речовин, що входять до складу наночастинки та поверхневою енергією.

Ця особливість поведінки матеріалів в нанорозмірному стані визначається квантово-механічними законами.

Отже розглянемо основні фізико-хімічні особливості речовини при нанорозмірності [25-29].

- відбувається збільшення хімічного потенціалу, так як частинка має високий показник кривизни поверхні. вищеописане на ряду зі зміною топології зв'язків атомів на поверхні провокує зміну хімічних потенціалів. В свою чергу це приводить до зміни таких властивостей як каталітичних, реакційних та розчинності;

- через високу питому поверхню наночастинок відбуваються значні зміни в таких параметрах як адсорбційна ємність та каталітичні властивості. Що в свою чергу приводить до збільшення кількості вільних радикалів і активних форм кисню. Як наслідок можлива денатурація білкових біологічних структур;

- причиною взаємодії з різного типу білковими молекулами є невеликі розміри наночастинок. В результаті їх зв'язування з можлива подальша зміна хімічних, біологічних та фізичних властивостей таких структур (наприклад ДНК або нуклеїнових кислот). Звичайно даний фактор зазвичай не має позитивного впливу на подальше функціонування та процес життєдіяльності біологічних клітин;

- наночастинки мають достатньо високу адсорбційну активність, що обумовлюється великою кількістю поверхневих атомів. А отже мають високу поглинальну здатність в перерахунку на одиницю маси в порівнянні з макроскопічними дисперсіями. Через невеликі розміри збільшується швидкість транспорту цих частинок в організмі, що сильно впливає на їх токсичну здатність. Набір частинок можуть володіти гідрофобними властивостями та мати електричний заряд, які позитивно впливають на

показни адсорбції до токсичних речовин. Дана властивість також збільшує проникну здатність наночастинок через бар'єри;

- Наночастинки мають властивість акумулюватись в організмі, що забезпечується їхніми розмірами, та можуть не розпізнаватись імунно. Системою, що і сприяє їх накопиченню в організмі. Також дані частинки не виводяться з організму, що негативно впливає на його стан та збільшує подальший токсичний вплив- здатність до агрегації. Первинні частинки можуть бути в різному ступені агреговані і агломеровані, при цьому, чим менше середній розмір первинних частинок, тим сильніше виражений ефект утворення агрегатів і агломератів.

Наразі наявні наукові знання дозволяють класифікувати наступні біологічні ефекти наночастинок металів:

1. Біоцидна дія - руйнація живих організмів. Даний вплив наразі зареєстрований при проведенні експериментів з використанням мікроорганізмів

2. Зміна функцій окремих органів та організму. Даний фактор може впливати на організм як позитивно так і негативно, тобто можливі варіанти як покращення стану організму так і провокування паталогічних процесів.

Проблеми розглянуті вище наразі є одніми з найзначущих питань токсикології, так як пов'язані з подальшим використанням даних структур в сфері медицини та біології [30, 31].

Виділяють наступні шляхи потрапляння наночастинок в організм:

1. Пероральний - при вживанні їжі або рідких речовин
2. Інгаляційний - при потрапленні у легені та в кров повітряним шляхом
3. Транскуптанний - потраплення через шкірні залози

При інгаляційному шляху потраплення до організму наночастинки частіше за все осідають в органах дихання, але також можуть вільно потрапити і до інших органів через кровоток. Це може призвести до руйнування мембран клітин та подальшої зміни їх функцій, що може привести до порушення внутрішніх процесів організму та підвищує

можливість летального результату. Також наночастинки можуть переміщуватись через природні бар'єри як клітин так і органів. Отже є досить можливим ураження систем організму, що на пряму відповідають за життєздатність (мозок, системи внутрішньої та зовнішньої секреції, тощо). При потраплянні до нервової системи наночастинки здатні переміщуватись по нейронам та дендридам, що також несе руйнівний вплив. Після цього відбувається накопичення наночастинок і відбувається вплив їх токсичної дії.

РОЗДІЛ 2

КОМП'ЮТЕРНА МОДЕЛЬ ТА КОНФІГУРАЦІЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Огляд програмного пакету OVITO

Вимоги користувачів до інструментів візуалізації виходять далеко за межі простого відображення великої кількості атомів в просторі. Найсучасніші пакети візуалізації мають бути достатньо гнучкими — і водночас простими у використанні — для отримання потрібної інформації з даних моделювання в інтерактивному режимі. OVITO [14] є одним із перших програмних пакетів у вільному доступі, які використовують потужну концепцію конвеєра обробки даних. Його основна ідея полягає в наступному: з стеку доступної візуалізації та аналізу функції користувач вибудовує послідовність кроків обробки, яка застосовується до атомістичних вхідних даних. Кожен крок обробки в цій послідовності змінює дані, що надходять з попереднього кроку. Результат цього конвеєра обробки нарешті відображається на екрані.

На відміну від класичного робочого процесу, концепція конвеєра дозволяє змінювати послідовність операцій у будь-який час. Користувач може змінити параметри, порядок етапів обробки або вхідні дані за потреби, і система негайно переоцінить етапи обробки та оновлює результати візуалізації в режимі реального часу. За допомогою інтелектуального кешування даних і методів розпаралелювання, все це відбувається з мінімальним використанням пам'яті та затрат ресурсів.

Конструкція моделі даних OVITO дозволяє користувачеві асоціювати довільну кількість поля даних з кожним атомом. Ці поля включають, наприклад, атомні координати, типи, швидкості, енергії тощо. Різні етапи обробки, введені вище, працюють з цими даними поля та/або обчислюють нові поля на виході. Більше того, користувач може — на основі математичних виразів — визначати власні скалярні, векторні або тензорні поля даних для кожного атома.

OVITO надає функціонал для вирішення наступних завдань:

- Забарвлення атомів на основі їх типу, стану виділення або будь-якого іншого значення на атом, що зберігається у вхідному файлі або обчислюється в конвеєрі обробки;
- Перетворення атомів і комірка моделювання;
- Розрахунок та візуалізація векторів переміщення з різниць двох станів системи;
- Інтерактивне нарізання та вирізання атомних структур;
- Вибір атомів на основі критеріїв, визначених користувачем;
- Розрахунок і відображення атомних зв'язків;
- Розрахунок навколишнього освітлення та затінення атомів для кращої візуалізації трьох- розмірної атомної структури;
- Складні функції аналізу:
 - Аналіз спільного сусіда
 - Кластерний аналіз
 - Розрахунок координаційного номера
 - Розрахунок власних і зовнішніх тензорів деформацій атомного рівня.

2.2. Комп'ютерна модель Pd@Pt нанокубу

В даній роботі було проведено дослідження нанокубу, що складається з паладієвого ядра та платинової оболонки. Проведення моделювання було у вільних граничних умовах за трьома осями координат при підтримці ідеального вакууму. На рисунку 2.1 представлена початкова атомістична конфігурація, яка отримана за допомогою програмного пакету OVITO [14]. Данне ПО буде використовуватись і надалі для побудов різного типу моделей.

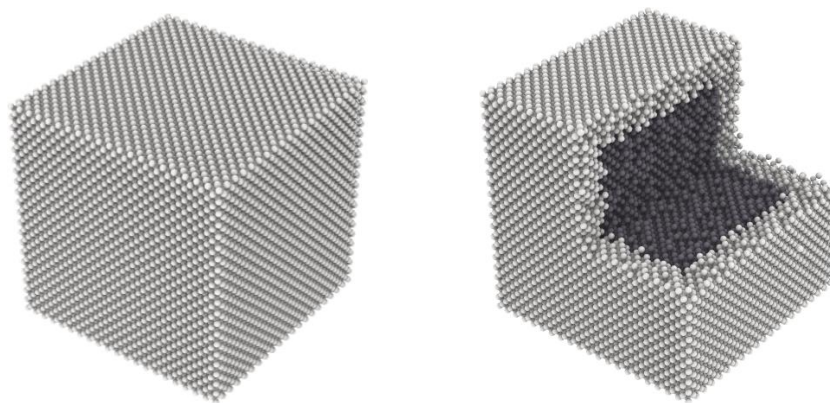


Рисунок 2.1 - Візуалізація положення атомів нанокубу Pd(сірий колір)@Pt (білий колір). На лівій панелі - загальний вигляд, на правій - вигляд в перерізі.

Початковий розмір ребра нанокуба становив ~ 7.7 нм з розміром ребра ядра $\sim 5,5$ нм, та товщиною Pt оболонки ~ 1.0 нм (рисунок 2.1). Для цього дослідження загальна кількість атомів склала 34461 атомів платини (що склало 64,6% від загальної кількості) та 12195 (35,4%) атомів паладію.

Температура варіювалася в межах від 300 К до 2500 К та контролювалася з використанням термостату Берендсена[15]. До 1000 К швидкість нагріву складала 1К на 1 пікосекунду, після цього була зменшена до 1 К на 5 пікосекунд. Для отримання чисельних параметрів використовувався показник Ліндемана, для якого проводилось витримування системи на протязі 10 наносекунд. Також використовувався метод зануреного атома (англ. Modified embedded-atom method (MEAM)) [16]) для отримання аналітичної інформації про стан системи. Дана методологія опирається на засади класичної механіки, що допомагає зменшити час розрахунку модельованої наночастинки. В свою чергу дана модель не вносить значних погрешностей та цілком вірно описує поведінку частинки. Моделювання реалізоване за допомогою програмного пакету LAMMPS [17].

Розглянемо більш детально математичний апарат методу зануреного атома. При моделюванні часто використовується методика ЕАМ, яка забезпечує досить високу достовірність фізичних та структурних

особливостей наночастинок різного сплаву. Дана методологія є частиною групи методів молекулярної динаміки.

Повну потенціальну енергію можна описати як суму двох доданків: парної взаємодії та взаємодії через електронну густину:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \varphi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i), \quad (2.1)$$

де $\varphi(r_{ij})$ – енергія парної взаємодії між атомами i і j на відстані r_{ij} ; $F(\rho_i)$ – енергія занурення, тобто енергія, яка потрібна для розміщення атома i в область простору, з електронною густиною ρ_i .

Рівняння 2.1 апроксимується з використанням квантово-механічних методів і має вигляд формули 2.2. Тому парна енергія взаємодії між двома атомами можна представити наступним виразом:

$$\varphi(r) = \frac{A \cdot \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}}, \quad (2.2)$$

де r_e – рівноважна відстань між парою атомів заданого типу; $A, B, \alpha, \beta, \kappa, \lambda$ – коефіцієнти (числові).

Після цього алгоритм розрахунку наступний: з використанням 2.3 проводиться розрахунок електронної густини ρ_i .

$$\rho_i = \sum_{i,j \neq i} f(r_{ij}), \quad (2.3)$$

де $f(r_{ij})$ – функція, що задає локальну електронну густину поблизу атома i , і обчислюється за формулою:

$$f(r) = \frac{f_e \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}}. \quad (2.4)$$

Після цього проводиться розрахунок за формулою 2.4, що аналогічна до другого доданку у 2.2. З використанням виразів 2.5-2.7 розраховується електронна густина, що забезпечує більш точне відображення властивостей матеріалу.

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1\right)^i, \quad \rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0,85\rho_e, \quad (2.5)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1\right)^i, \quad \rho_n \leq \rho < \rho_0, \quad \rho_0 = 1,15\rho_e, \quad (2.6)$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^\eta\right] \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^\eta, \quad \rho_0 \leq \rho, \quad (2.7)$$

Розрахунок функції електронної густини таким методом $F(\rho_i)$ дає можливість більш точно відтворити фізичні й структурні властивості матеріалу у всьому діапазоні значень ρ_i .

Після цього використовується формула 2.8 для парної енергії $\varphi^{ab}(r_{ij})$:

$$\varphi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \varphi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \varphi^{bb}(r) \right). \quad (2.8)$$

Після цього отримуємо аналітичні вирази для сил міжатомних взаємодій:

$$F(r) = -\frac{\partial U}{\partial r} \quad (2.9)$$

Наступним кроком є інтегрування за допомогою чисельних методів

$$\frac{d^2 r_i}{dt^2} = -\frac{\partial U}{\partial r}, \quad (2.10)$$

для всіх атомів системи. Отриманий результат є значення координат, прискорень та швидкостей для кожного атому системи.

РОЗДІЛ 3

МОДЕЛЮВАННЯ ТА РОЗРАХУНОК СТРУКТУРНИХ ПАРАМЕТРІВ

3.1. Температурні залежності структурних параметрів

Зміна температури плавлення під час моделювання відбувалась за допомогою зміни швидкостей атомів, використовуючи термостат Берендсена. В проміжку температур від 300К до 2500К і досягнення рівноважного значення температур, відбувалося збереження даних конфігурації системи.

Для чисельного опису параметрів зміни структури наночастинки будемо використовувати показник Ліндемана, який розрахуємо за формулою 3.1. В цьому випадку вираз наведено для і-того елемента:

$$q_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j \neq i} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle}, \quad (3.1)$$

де r_{ij} - відстань між атомами і та j; кутові дужки означають усереднення за часом при сталому значенні температури.

Загальний показник для всієї системи розраховується як середнє значення для всіх атомів зразку.

Відомо, що спочатку значення показнику Ліндемана монотонно та лінійно зростають, потім відбувається різкий скачок показника, що буде відповідати точці плавлення. Даний скачок також можна вважати початком зміни фази матеріалу.

В масивних зразках проміжок значень показника, який відповідає температурі плавлення складає від 0,1 до 0,15, але при дослідженні наноромірних структур даний проміжок може зменшитись до 0,03 і нижче. Вищеописане засвідчує те, що для коректного опису температури плавлення треба ще використовувати додаткові показники. В цьому випадку використовується графік температурної залежності $Q(T)$.

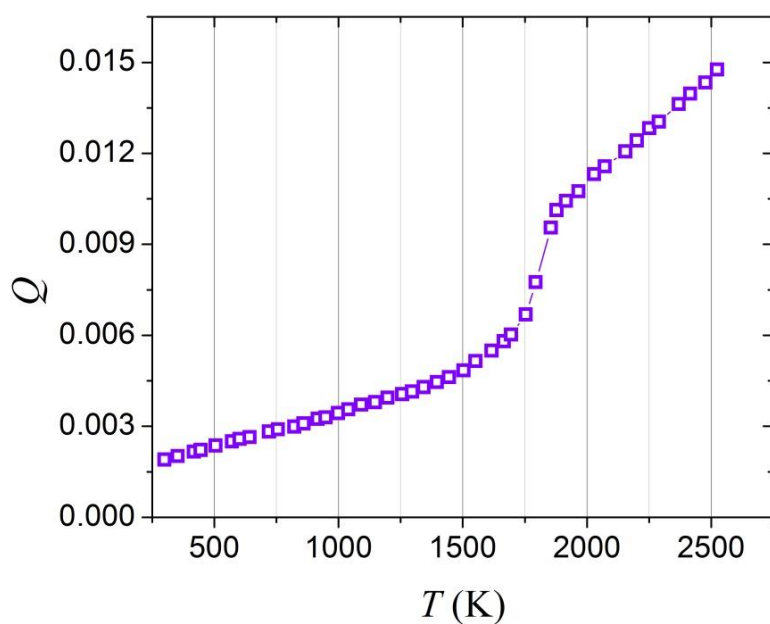


Рисунок 3.1 - Температурна залежність показника Ліндемана Pd@Pt нанокуба.

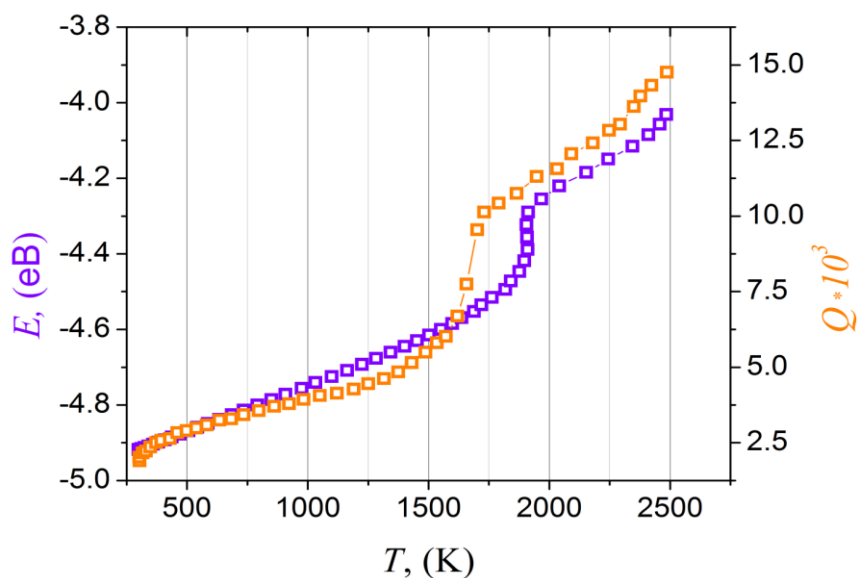


Рисунок 3.2 - Температурна залежність середньої потенціальної енергії та показника Ліндемана для Pd@Pt нанокубу.

Визначення температури плавлення по температурній залежності середньої потенціальної енергії дає можливість отримати значення температури плавлення приблизно на 200 К нижче, ніж визначення її за

показником Ліндемана. Це викликано тим, що потенціально енергія та показник Ліндемана мають різні методики розрахунку. Потенціальну енергію можна обчислити безпосередньо під час розрахунку сил міжатомної взаємодії, а показник Ліндемана – через усереднення міжатомних відстаней за часом. Тому різні способи розрахунку можуть давати розбіжності в дослідженні.

Розрахуємо показник Ліндемана з урахуванням міжатомних відстаней, які були отримані в процесі моделювання наночастинки. Для цього використаємо формулу 3.1. Результати обчислень представлені на рисунку 3.1. Додатково, щоб дослідити вплив наявності платинової оболонки на температурну стабільність, були одержані температурні залежності середньої потенційної енергії $E(T)$ для досліджуваного зразка, а також монометалевого Pd нанокубу таких самих характерних розмірів (7.7 нм). Зазначені температурні залежності наведені на рис. 3.3.

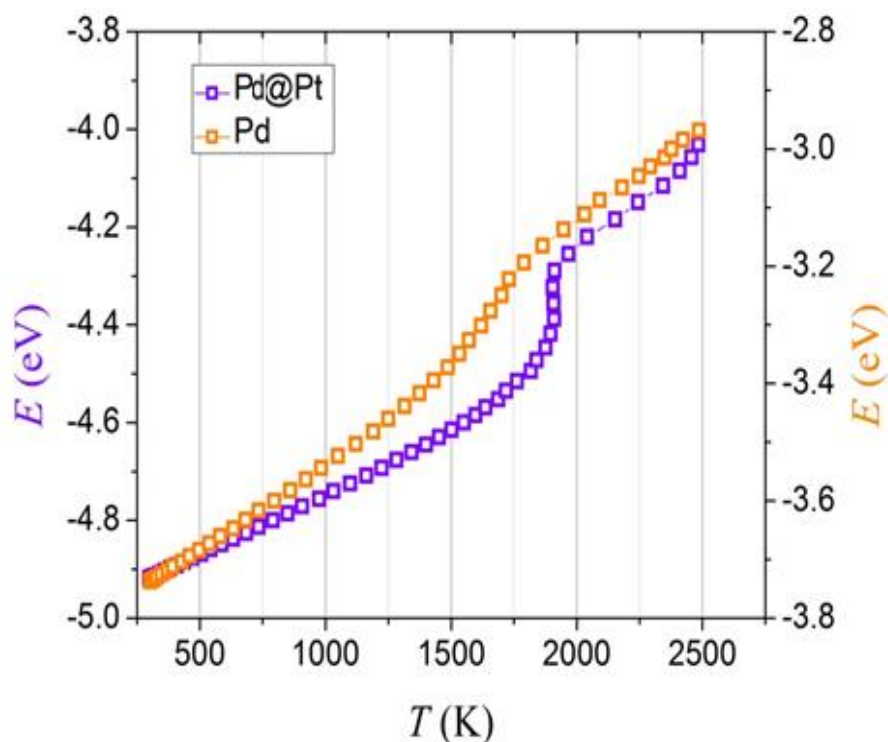


Рисунок 3.3 - Температурна залежність середньої потенційної енергії для Pd@Pt та монометалевого Pd нанокубів.

Отримані результати не є аномальними та відповідають типовій поведінці. В проміжку температур від 300К до 1700К відбувається лінійне монотонне зростання показників Q та E . В проміжку від 1700К до 2000К відбувається різкий скачок показників, який можна вважати початком процесу плавлення. При температурах більших за 2000К швидкість зростання функції зменшується та має місце більш лінійний характер. Значення показника Q при цьому відповідає 0,011. З рисунку 3.3 також випливає, що наявність оболонки навіть товщиною в 1 нм, призводить до підвищення температури плавлення досліджуваного зразка, порівняно з монометалевим Pd нанокубом таких самих розмірів.

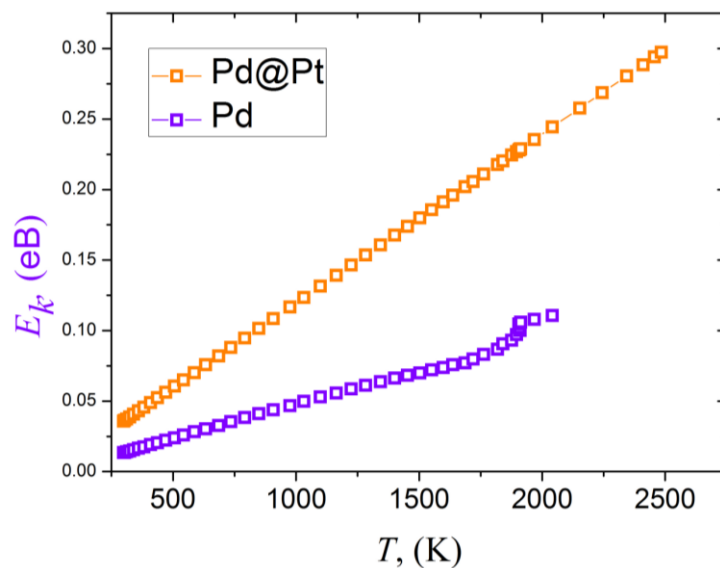


Рисунок 3.4 - Температурна залежність кінетичної енергії для Pd@Pt та монометалевого Pd нанокубів.

Отримані результати є стандартними для даних структур. Як можна побачити з графіку, кінетична енергія монотонно зростає, при цьому досліджуваний нанокуб має більші значення енергії ніж чистий матеріал Pd. При цьому при температурах більших за 2000 К, енергія чистого матеріалу має скачкоподібне зростання.

3.2. Просторовий розподіл атомів зразка по показнику Ліндемана

З літератури нам відомо[9], що початок процесу плавлення металевих наночастинок спостерігається на поверхні зразка. Це значить, що першими дальній порядок та кристалічну структуру втрачають поверхневі атоми. Також слід зазначити, що в цій роботі використані матеріали мають різну температуру плавлення (2041 К для платинової оболонки та 1828 К для паладієвого ядра [19]). Через це, можлива така ситуація, що при одному значенні температури в різні матеріали зразка будуть на різній стадії фазового переходу, а отже і матимуть різні значення показника Ліндемана.

На рисунку 3.5 представлений розподіл показника Ліндемана для досліджуваного зразка. Показник q_i позначений для кожного атому різним кольором. Як можна побачити з рисунка при сталій температурі (що дорівнює 2000К) атоми паладію мають більші значення показника Ліндемана в ядрі та частково атоми платини на поверхні. Дана ситуація є аналогічною при збільшенні температури до 2500 К. З цього можна зробити висновки, про те, що плавлення ядра досліджуваної наночастинок відбувається раніше, ніж самої оболонки. При цьому також спостерігається часткове плавлення поверхневого шару.

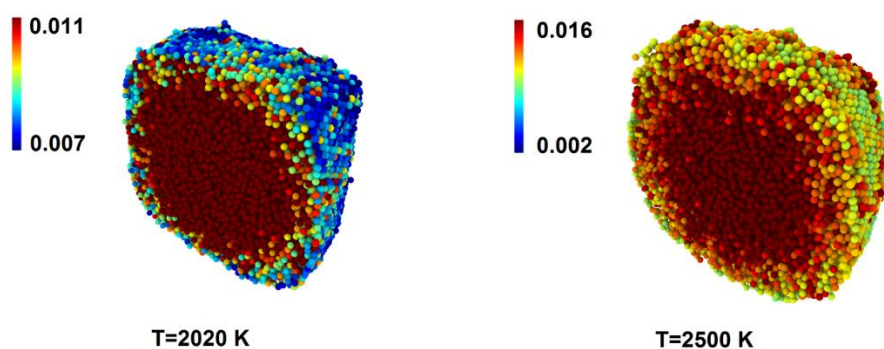


Рисунок 3.5 - Функція розподілу індексу Ліндемана в об'ємі зразка при температурах 2020К та 2500К

3.3. Розрахунок функцій радіального розподілу

Кількісна характеристика змін структури наночастинки описані за допомогою функції радіального розподілу (РФР) [20]. Дана функція може інтерпретуватись як відносна імовірність розташування двох атомів на відповідній відстані. Ця функція частіше за все візуалізується ц вигляді гістограми діапазонів парних міжатомних відстаней. У випадку коли число атомних пар, для яких виконується нерівність $((n-1)\Delta r \leq r_{ij} \leq n\Delta r)$, де Δr - параметр дискретизації міжатомних відстаней, можна вважати, що значення параметру r досить малі і РФР можна розрахувати за наступною формулою [20]:

$$g(r_n) = \frac{Vh_n}{2\pi N_m^2 r_n^2 \Delta r}, \quad (3.2)$$

де V —об'єм зразка; h_n —число атомних пар (i, j) ; N_m —загальне число атомів; $r_n = (n-1/2)\Delta r$ —значення міжатомних відстаней; Δr —параметр дискретизації міжатомних відстаней.

Дана функція описує кількісно просторову структуру зразка, а отже піки відповідають найбільш імовірним міжатомним відстаням. У випадку ідеально кристалу піки були б досить ярковираженми та вузькими. Розмитість піків у випадку реального зразка обумовлено тепловим рухом атомів.

За допомогою РФР можна судити про структурні зміни досліджуваної наночастинки. Дана залежність представлена на рисунку 3.6. Початкова конфігурація відповідає значенням температури в 300К, при підвищенні температури до початку перегибу в зразку все ще наявний дальній порядок, який відповідає кристалічній структурі. При температурах рівних 2500К дальній порядок є повністю зруйнований, що і можна відстежити на рисунку.

Як і було описано раніше при збільшенні температури висота та вираженість піків зменшується, такий вигляд функції відповідає аморфнокристалічній речовині.

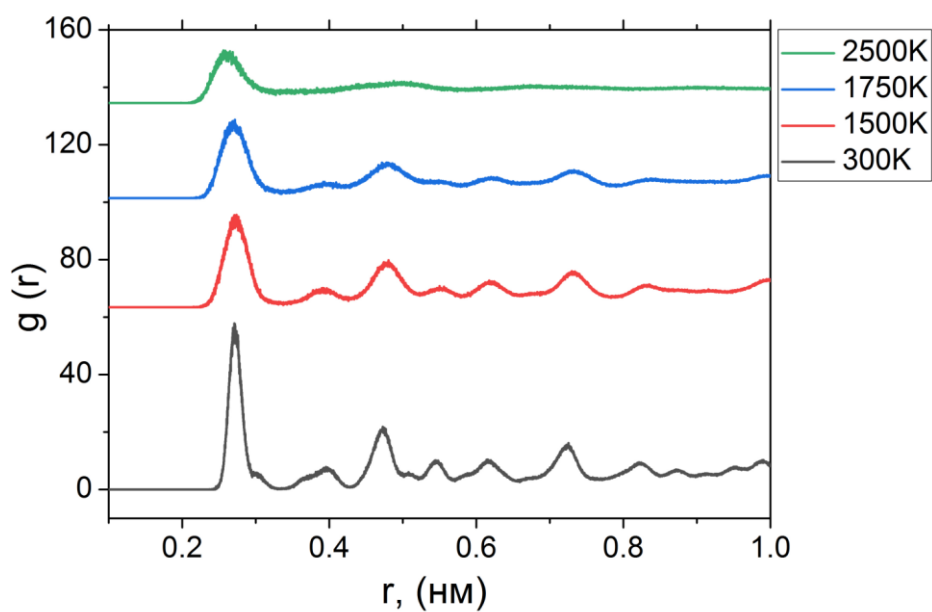
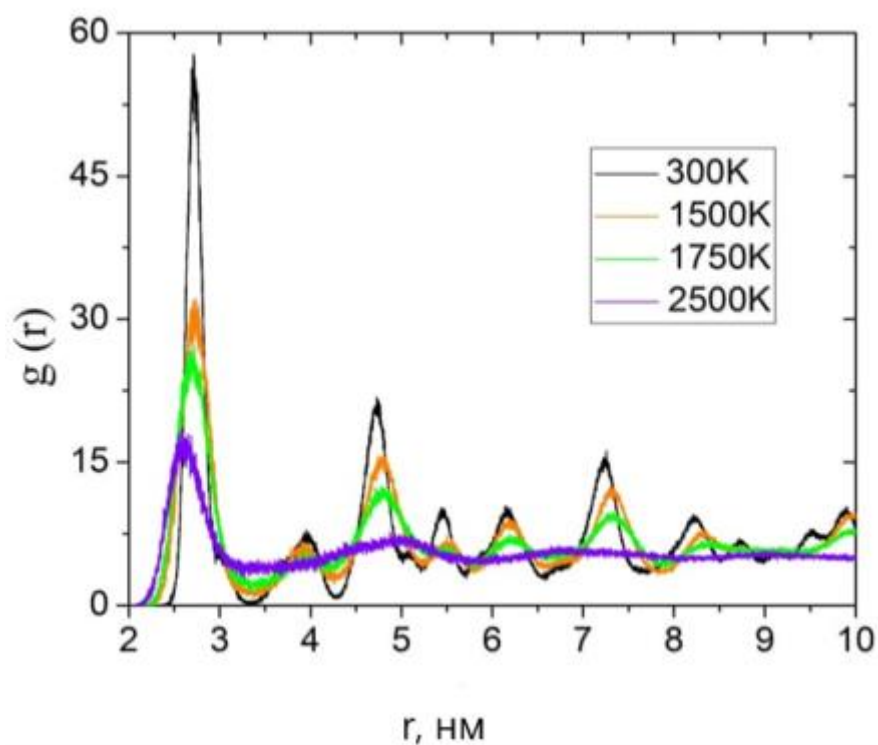


Рисунок 3.6 РФР для температур від 300К до 2500К.

Загальний вигляд нанокуба та його поперечні перерізи перед початком плавлення та при максимальній температурі моделювання наведені на рис. 3.7.

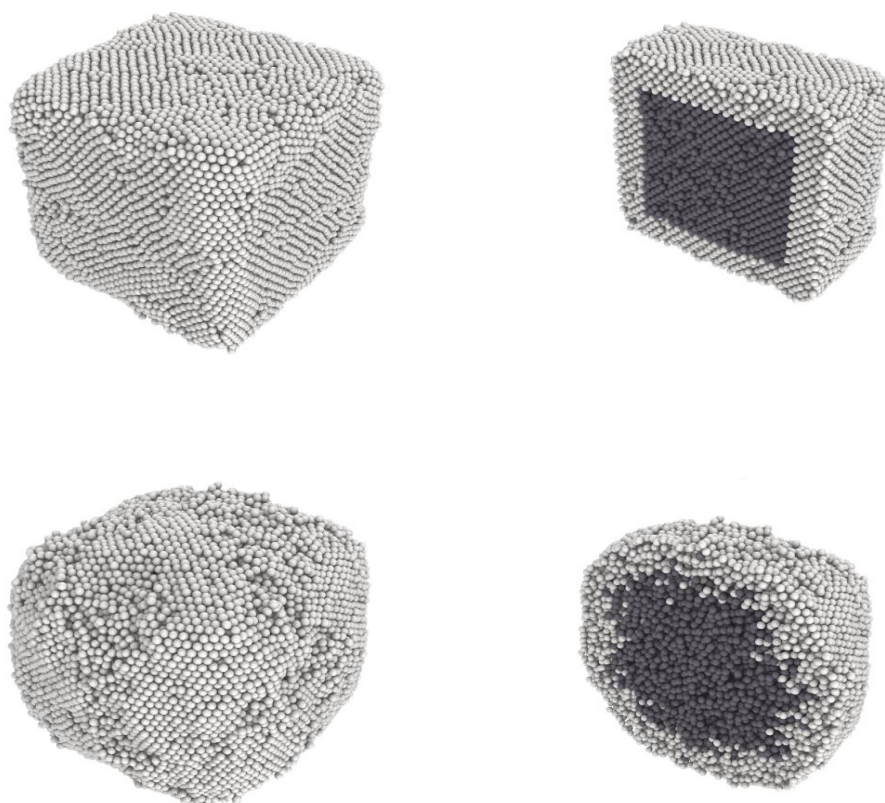


Рисунок 3.7 Атомістичні конфігурації досліджуваного зразка за температур 1600 К і 2500 К згори до низу. Загальний вигляд (ліва панель), сегментний переріз (права панель).

На рисунках 2.1 та 3.4 наведено процес руйнації кристалічної структури досліджуваного нанокубу. В початковій конфігурації (при 300К) атомна структура має дальній порядок та відповідає кристалічній структурі. При підвищенні температури відбувається поява теплових коливань та зміна міжатомних відстаней, що і є причиною руйнації кристалічної структури. За значень температури більше 2000 К дальній порядок у кристалічній структурі зразка починає руйнуватися. Нарешті за температур $T \approx 2500$ К далекий порядок в розміщенні атомів в Pd ядрі нанокуба повністю зруйнований, але частково зберігається в Pt оболонці.

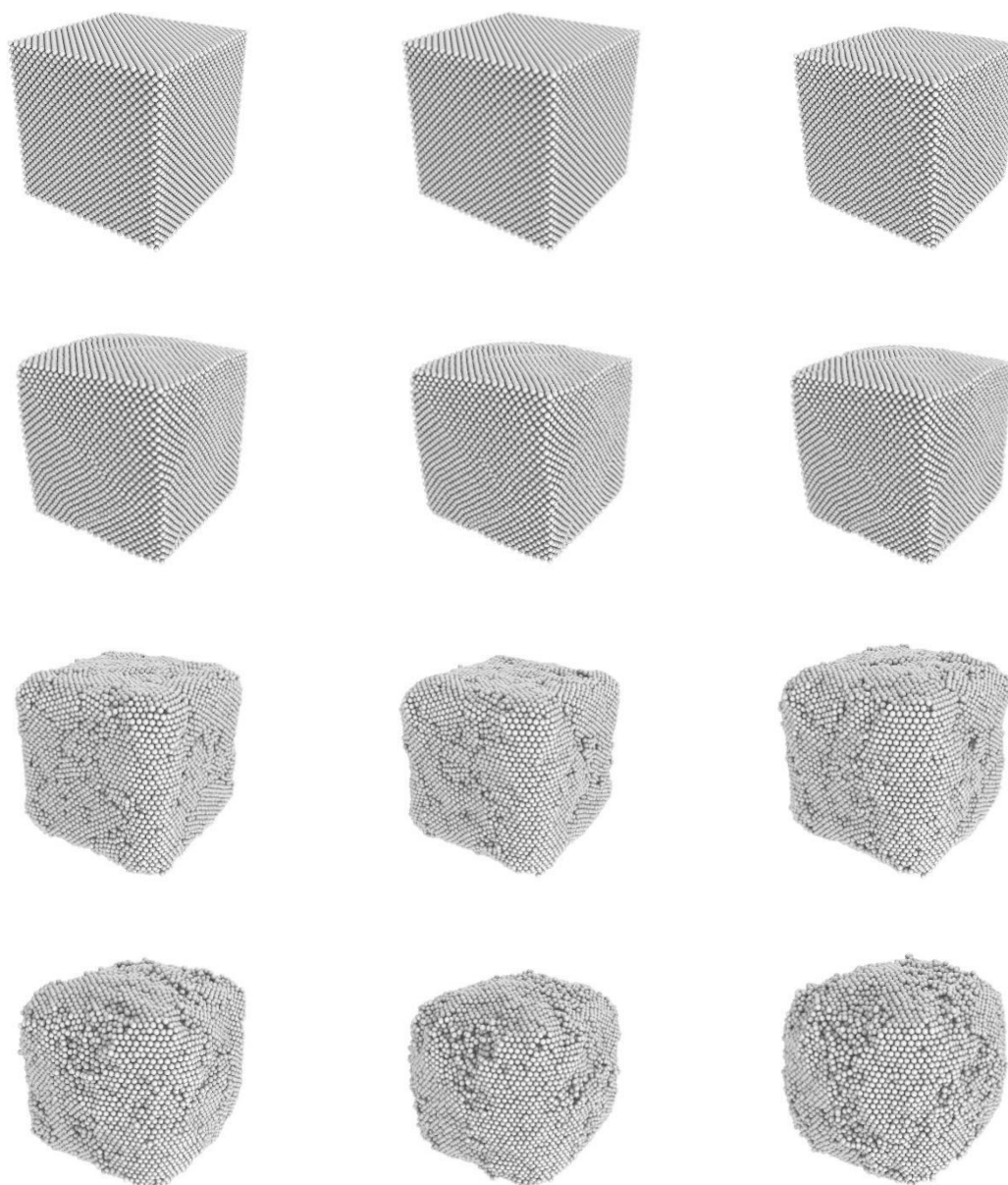


Рисунок 3.8 Просторова конфігурація атомів нанокубу Pd@ Pt для проміжку температур від 300К до 2500К .

На рисунку 3.8 наведено більш детальну візуалізацію процесу плавлення нанокубу в заданому температурному проміжку. При цьому міжатомний простір в цій візуалізації є видимим. Як можна побачити, руйнація досліджуваного зразка при цьому виді візуалізації є більш наочною.

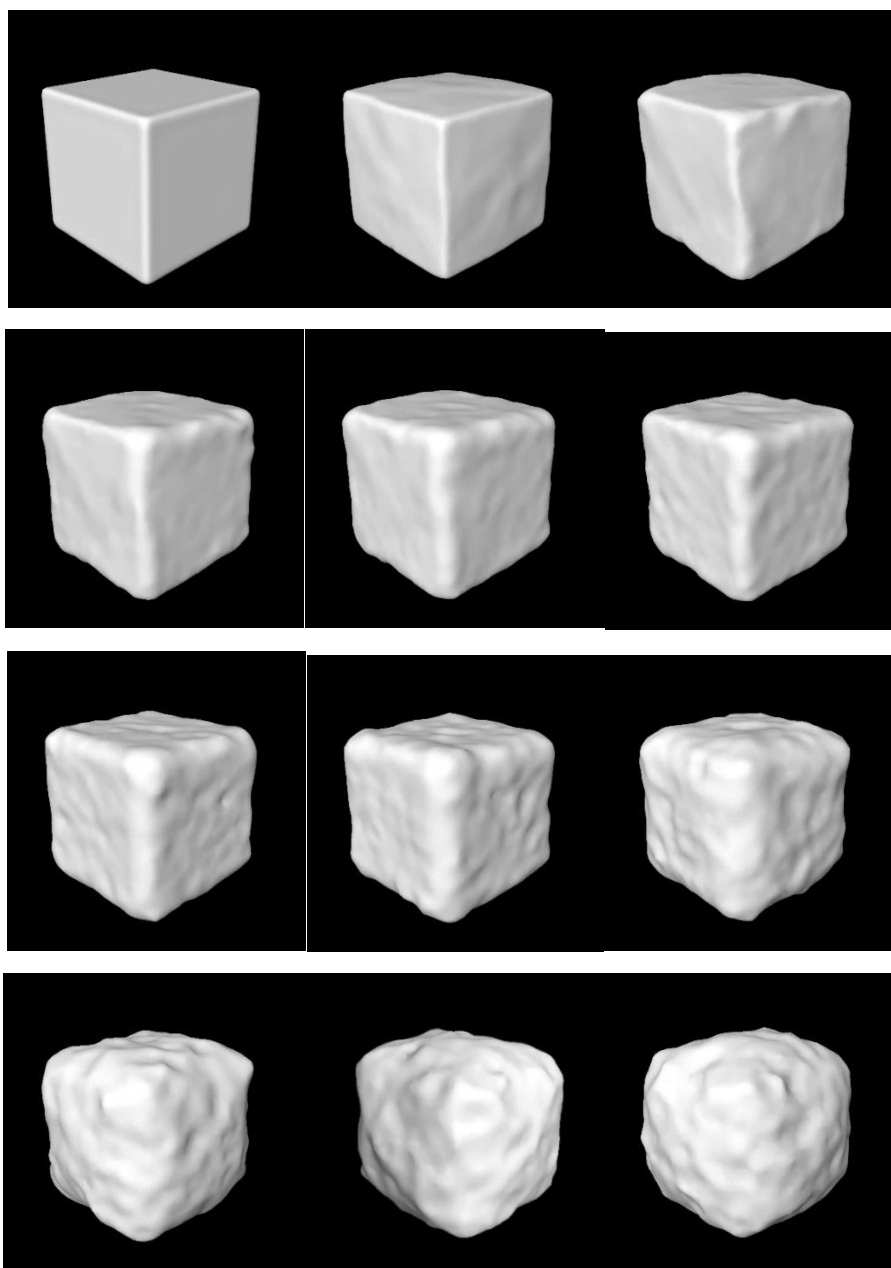


Рисунок 3.9 Загальний вигляд атомістичних конфігурацій (з видимими міжатомними просторами) Pd@Pt нанокуба від 300 К до 2500 К зліва направо.

На рисунку 3.9 представлена динаміка процесу плавлення нанокубу Pd@Pt, при екстраполяції отриманих результатів на більші за об'єм нанокуби. Що дає можливість судити про поведінку даних частинок з різними просторовими конфігураціями.

ВИСНОВКИ

У роботі проведене моделювання поведінки біметалевого Pd@Pt нанокуба зі структурою ядро–оболонка під час нагрівання та плавлення методами класичної молекулярної динаміки. За результатами моделювання для досліджуваного зразка були розраховані числові параметри та досліджена динаміка змін його структури під час нагрівання та плавлення. Одержані числові дані дозволили виявити приблизне значення температури плавлення зразка, що становило 1900 К. Аналіз атомістичних конфігурацій зразка, розрахунок показників Ліндемана для кожного атома показали, що процес плавлення починається в ядрі нанокуба, утвореного атомами паладію, що характеризується меншою температурою плавлення ніж платинова оболонка.

Реалізована модель дозволяє дослідити поведінку під час нагрівання та плавлення наночастинок іншого хімічного складу (у залежності від наявності параметризованого потенціалу міжатомної взаємодії), розмірів та форми. Враховуючи, що експериментально дослідити поведінку металевих наночастинок за цих умов досить складно, зважаючи на їх розміри та лабораторні умови синтезу, використаний у роботі підхід може дозволити розширити уявлення про процеси, які мають місце при цьому на нанорівні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. R. Gh. Chaudhuri, S. Paria, *Chem. Rev.*, **112**, №. 4: 2373 (2012). DOI: <https://doi.org/10.1021/cr100449n>
2. S. Alayoglu, F. Tao, V. Altoe, C. Specht, Zh. Zhu, F. Aksoy, D. R. Butcher, R. J. Renzas, Zhi Liu, G. A. Somorjai, *Catal. Lett.*, **141**, №. 5: 633 (2011). DOI: <https://doi.org/10.1007/s10562-011-0565-7>
3. W.-Y. Yu, G. M. Mullen, D. W. Flaherty, C. B. Mullins, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, №. 31: 11070 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1021/ja505192v>.
4. S. J. Mejía-Rosales, C. Fernández-Navarro, E. Pérez-Tijerina, J. M. Montejano-Carrizales, M. José-Yacamán, *Phys. Chem. B*, **110**, №. 26: 12884 (2006). DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0614704>
5. M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim, K. Kimura, X. Zhang, S. Hikino, M. Nishio, *Crystal Growth & Design*, **6**, №. 8: 1801 (2006). DOI: <https://doi.org/10.1021/cg060103e>
6. S.-W. Baek, G. Park, J. Noh, Ch. Cho, Ch.-Ho Lee, M.-K. Seo, H. Song, J.-Y. Lee, *ACS Nano*, **8**, №. 4: 3302 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1021/nn500222q>
7. . Yang C.-C., Liu Z.-T., Lyu Y.-P., Lee C.-L., Shell-Thickness-, *J. Electrochem. Soc.*, vol. **164**, no 2, p. H112, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.1411702jes>
8. J. Xu Clercq De A., Margeat O., Sitja G., Henry C. R., Giorgio S. *J. Catalysis*, vol. **336**, p. 33, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2016.01.005>
9. H. A. Alarifi, M. Atiş, C. Özdoğan, A. Hu, M. Yavuz, Y. Zhou, *J. Phys. Chem. C*, **117**, №. 23: 12289 (2013). DOI: <https://doi.org/10.1021/jp311541c>

10. Zh. Yang, X. Yang, Zh. Xu, *J. Phys. Chem. C*, **112**, №. 13: 4937 (2008). DOI: <https://doi.org/10.1021/jp711702y>

11. H. H. Kart, H. Yildirim, S. O. Kart, T. Çagin, *Mat. Chem. Phys.*, **147**, №. 1-2: 204 (2014). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.04.030>

12. Sh. Lu, J. Zhang, H. Duan, *Chem. Phys.*, **363**, №. 1-3: 7 (2009). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.06.010>

13. R. Essajai, N. Hassanain, *J. Mol. Liq.*, **261**: 402 (2018). DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.051>

14. A. Stukowski, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **18**, №. 1: 015012 (2010). DOI: <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>

15. H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, **81**, №. 8: 3684 (1984). DOI: <https://doi.org/10.1063/1.448118>

16. M. I. Baskes, *Phys. Rev. B*, **46**, №. 5: 2727 (1992). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2727>

17. S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, **117**, №. 1: 1 (1995). DOI: <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>

18. K. Zhang, G. M. Stocks, J. Zhong, *Nanotechnology*, **18**, №. 28: 285703 (2007). DOI: <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/28/285703>

19. C. R. Hammond, *The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics 81st edition* (CRC press: 2000).

20. D. C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation* (NY: Cambridge University Press: 2004).
21. Нанотоксикологія: напрямки досліджень/ І.С.Чекман, А.М.Сердюк, Ю.І. Кундієв [и др.] //Довкілля та здоров'я. — 2009, №7. — С.3 — 7.
22. Проданчук Н.Г. Нанотоксикология: состояние и перспективы исследований/ Н.Г. Проданчук, Г.М. Балан //Современные проблемы токсикологии — 2009, №3 — 4. — С.4 — 18.
23. К 43 Наноматериалы и нанотехнологии: учебное пособие / В.С.Кирчанов; Пермский нац. исслед. политех. ун-т. – Пермь. Изд-во Перм. нац. иссл. политех. ун-та 2016- 193 с.
24. Поленов, Ю.В. Физико-химические основы нанотехнологий: учеб. пособие / Ю.В.Поленов, М.В.Лукин, Е.В.Егорова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т.-Иваново, 2013.- 196 с.
25. Баранов Д.А. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза/ Д.А.Баранов, С.П. Губин //Успехи химии. — 2009, №6. — С.539 — 574.
26. Шуленбург М. Нанотехнологии. Новинки завтрашнего дня / М. Шуленбург. — Люксембург. Служба по официальным изданиям ЕС, 2006.60с.
27. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations and biological applications/ S. Laurent, D. Forge, M. Port [et al.] //Chem. rev., 2008. — Vol.108. — P. 2064 — 2110.
28. Silva G.A. Introduction to nanotechnology and its applications to medicine/ G.A. Silva //Surg. Neurol. — 2004. — Vol. 61. — P. 216 — 220.
29. Токсиколого-гигиеническая оценка безопасности наноматериалов. //МУ1.2.2520 — 09. — М, 2009. — 43 с.
30. Картель М. Т. Концепція методології ідентифікації та токсикологічних досліджень наноматеріалів і оцінки ризику для людського організму та довкілля при їх виробництві і застосуванні / М. Т. Картель, В. П. Терещенко

- // Межвед. сборник научн. трудов «Химия, физика и технология поверхности».– Киев, Наукова думка, 2008.– Выпуск 14.– С. 565–583.
31. Проданчук Н. Г. Нанотоксикология: состояние и перспективы исследований / Н. Г. Проданчук, Г. М. Балан // Современные проблемы токсикологии.– 2009.– № 3–4.– С. 4–18.
32. M. Tsuji, et al. *Crystal Growth & Design*, vol. **6**, pp. 1801-1807, 2006.9
33. Thermal stability and melting of the core-shell Pd@Pt nanocube: a molecular dynamic study / B. V. Natalich, Ya. O. Kravchenko, O. V. Maksakova, O.M. Bogatyr, & V.M. Borysiuk // *High Temp. Mat. Proc.* – 2020. – Vol. 24, № 2. – P. 121–130.