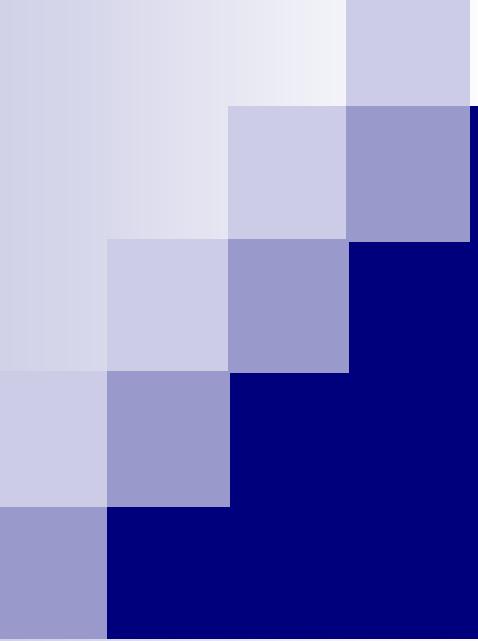


Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
XIV межвузовская научная школа молодых специалистов «Концентрированные
потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине»



Методы многомасштабного моделирования в исследованиях воздействия космических излучений на наноматериалы

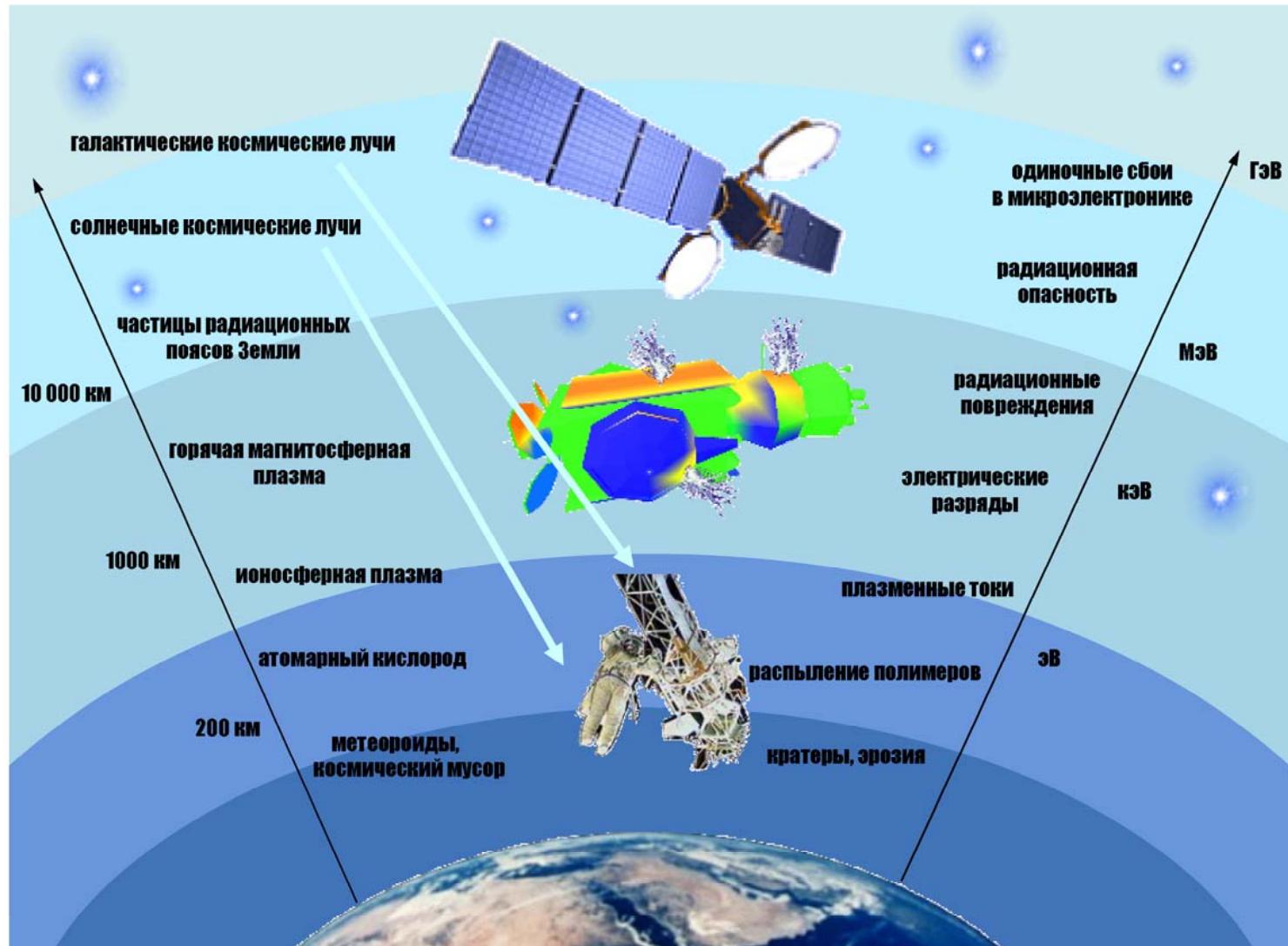
Е.Н. Воронина, Л.С. Новиков

НИИЯФ МГУ
ноябрь 2013

Краткое содержание

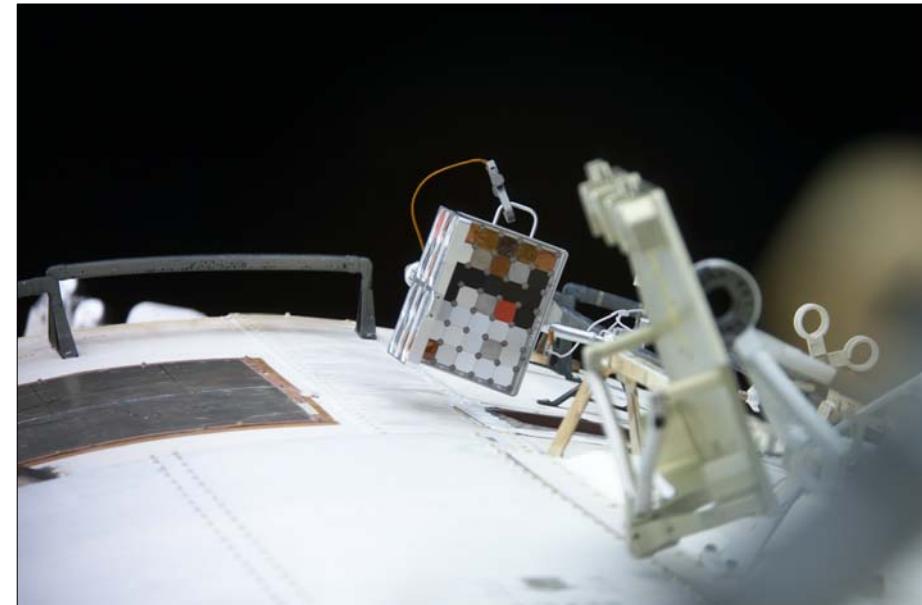
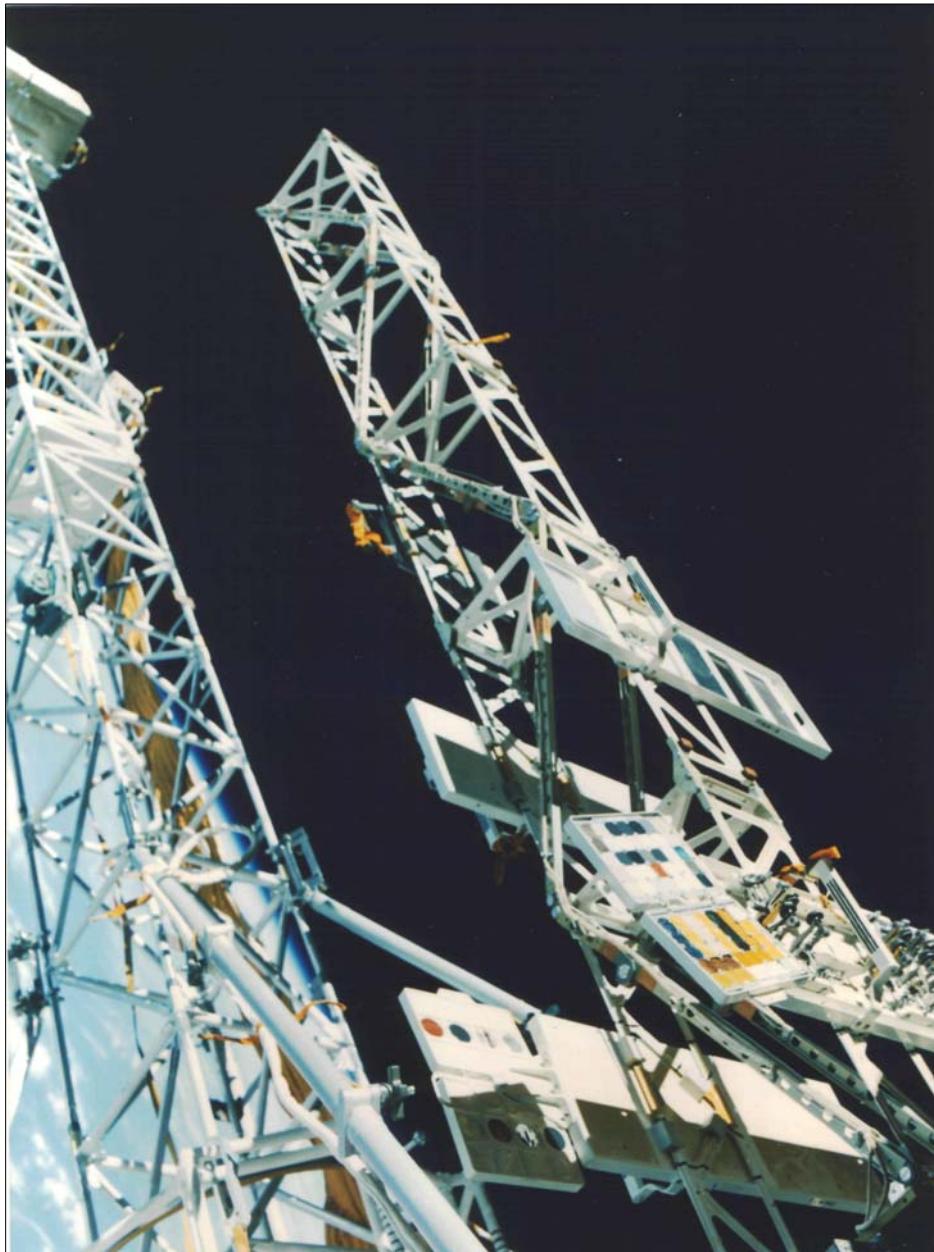
- Космическая среда и эффекты ее воздействия на материалы космических аппаратов
- Наноматериалы и перспективы их применения в космической технике
- Общие принципы многомасштабного моделирования
- Примеры моделирования процессов воздействия космических излучений на наноматериалы в различных пространственно-временных диапазонах

Эффекты воздействия космической среды



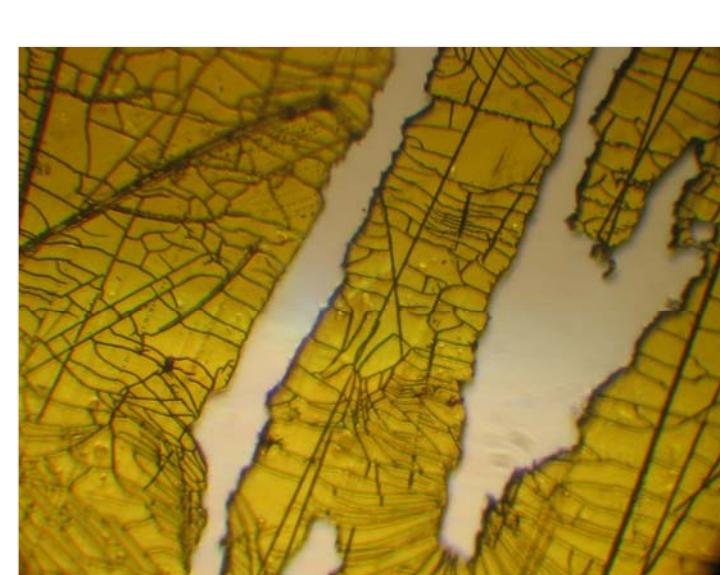
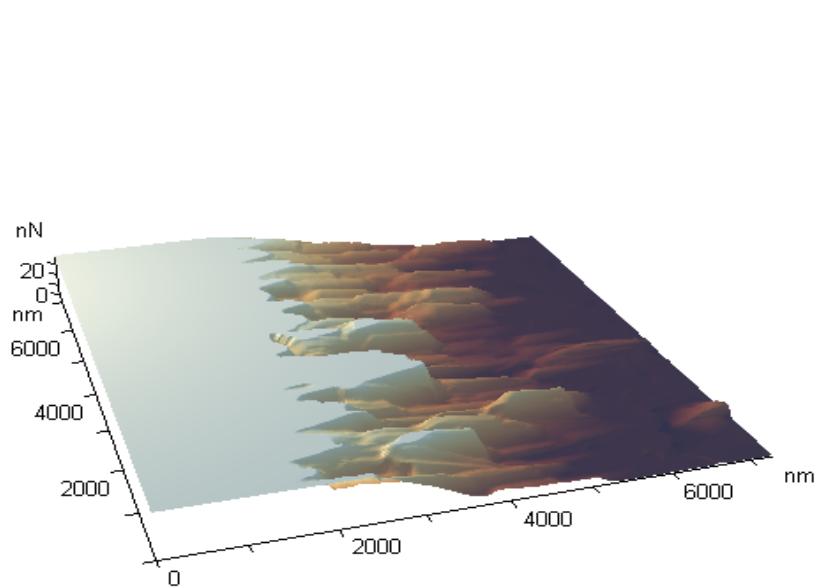
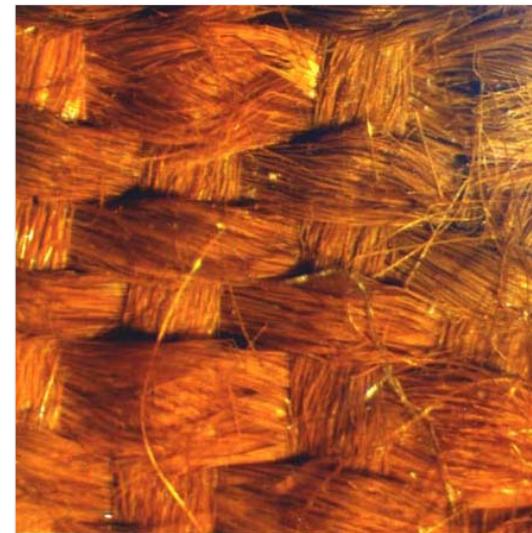
Корпускулярные космические излучения

- Космическая радиация
 - Радиационные пояса Земли (РПЗ)
 - Протоны, электроны, $E_p = 10^6\text{--}10^8$ эВ, $E_e = 10^5\text{--}10^7$ эВ
 - Солнечные космические лучи (СКЛ)
 - Протоны, $E_{\text{СКЛ}} = 10^6\text{--}10^{10}$ эВ
 - Галактические космические лучи (ГКЛ)
 - Протоны, ядра более тяжелых элементов, $E_{\text{ГКЛ}} = 10^8\text{--}10^{20}$ эВ
- Плазма
 - Горячая магнитосферная плазма
 - протоны, ионы O, N, C ионосферного происхождения, $E = 10^2\text{--}10^5$ эВ
 - Механизм воздействия – физическое распыление, образование структурных дефектов, зарядение с возникновением электростатических разрядов
 - Холодная ионосферная плазма
 - атомы кислорода, $E_O = 5$ эВ
 - механизм воздействия – химическое распыление

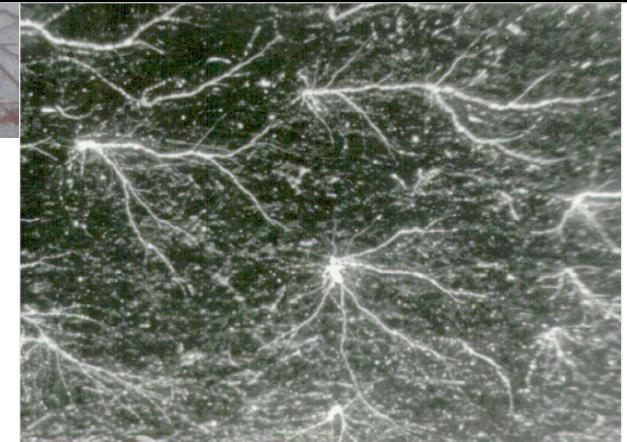
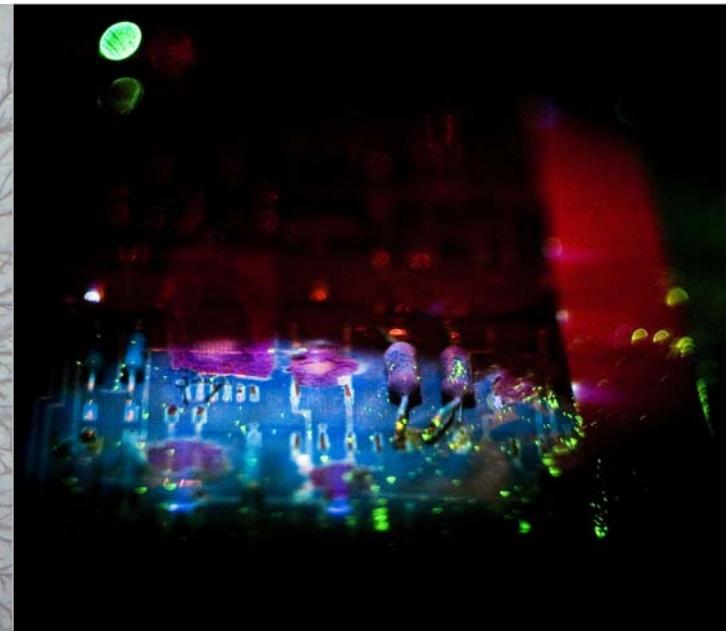
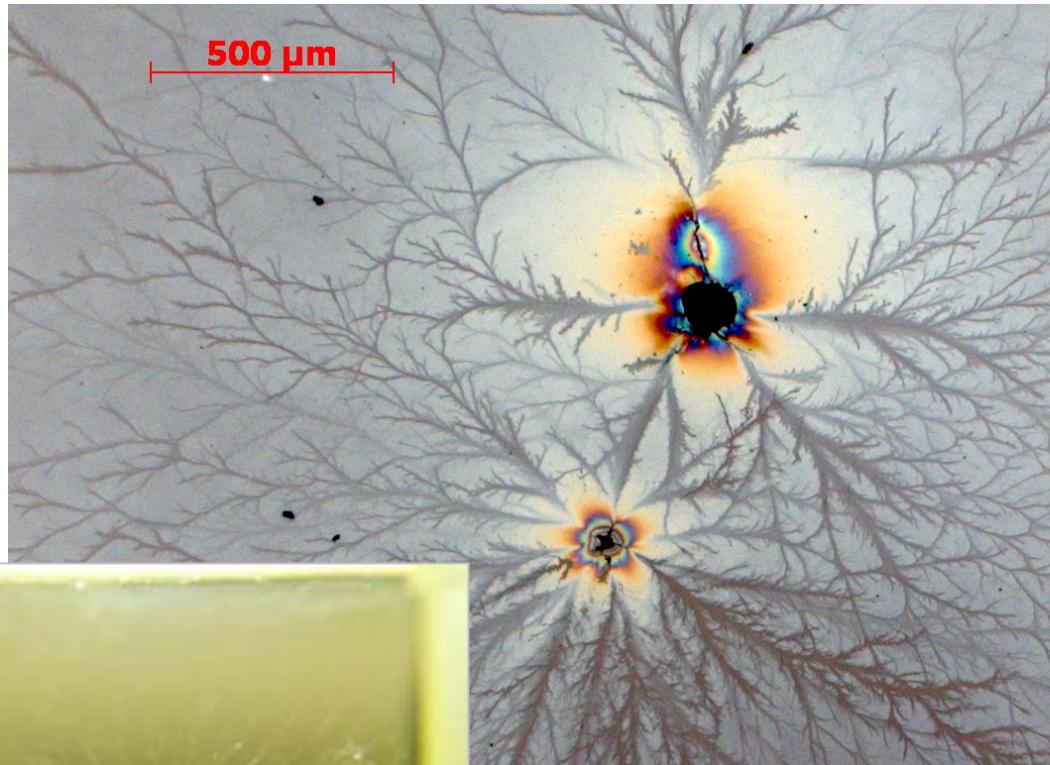


12 7 2011

Атомарный кислород



Эффекты радиационной электризации



Миниатюризация космических аппаратов

Масса



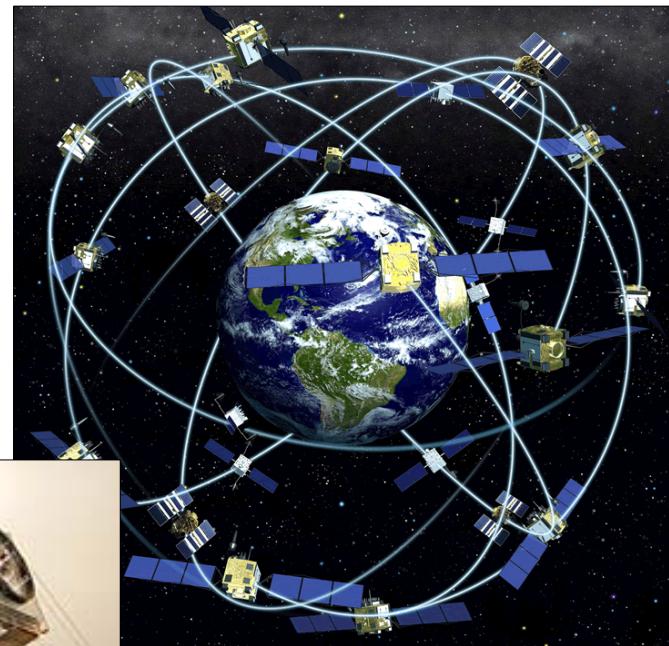
Миниспутники
500-100 кг



Микроспутники
100-10 кг



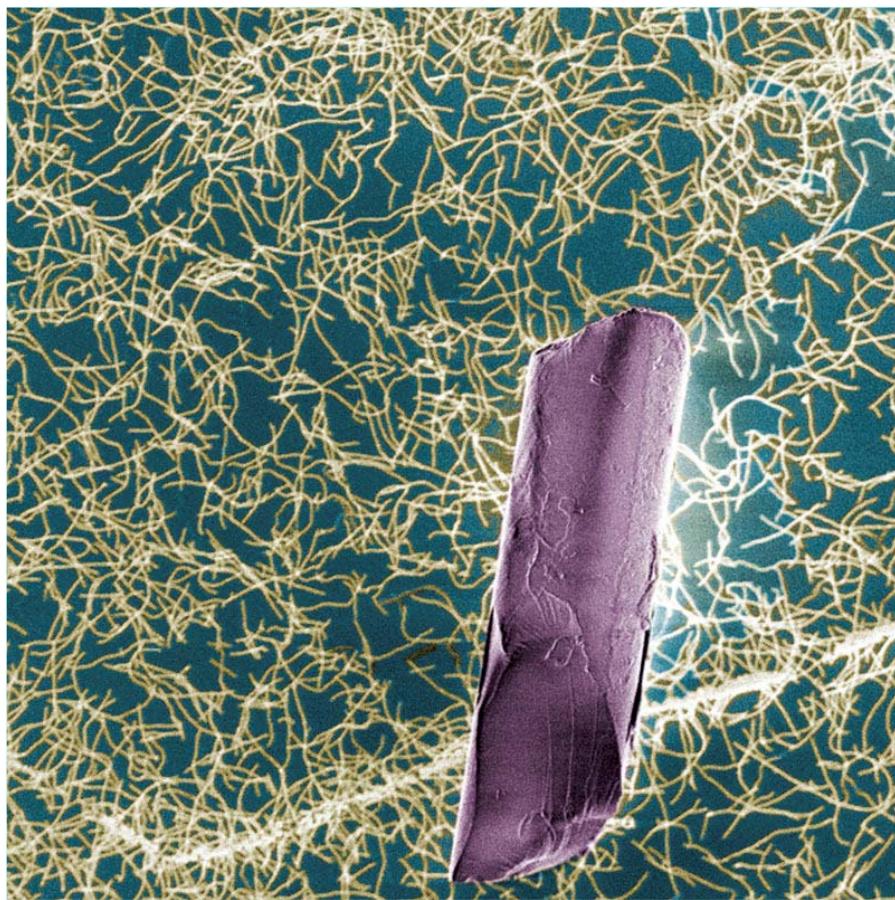
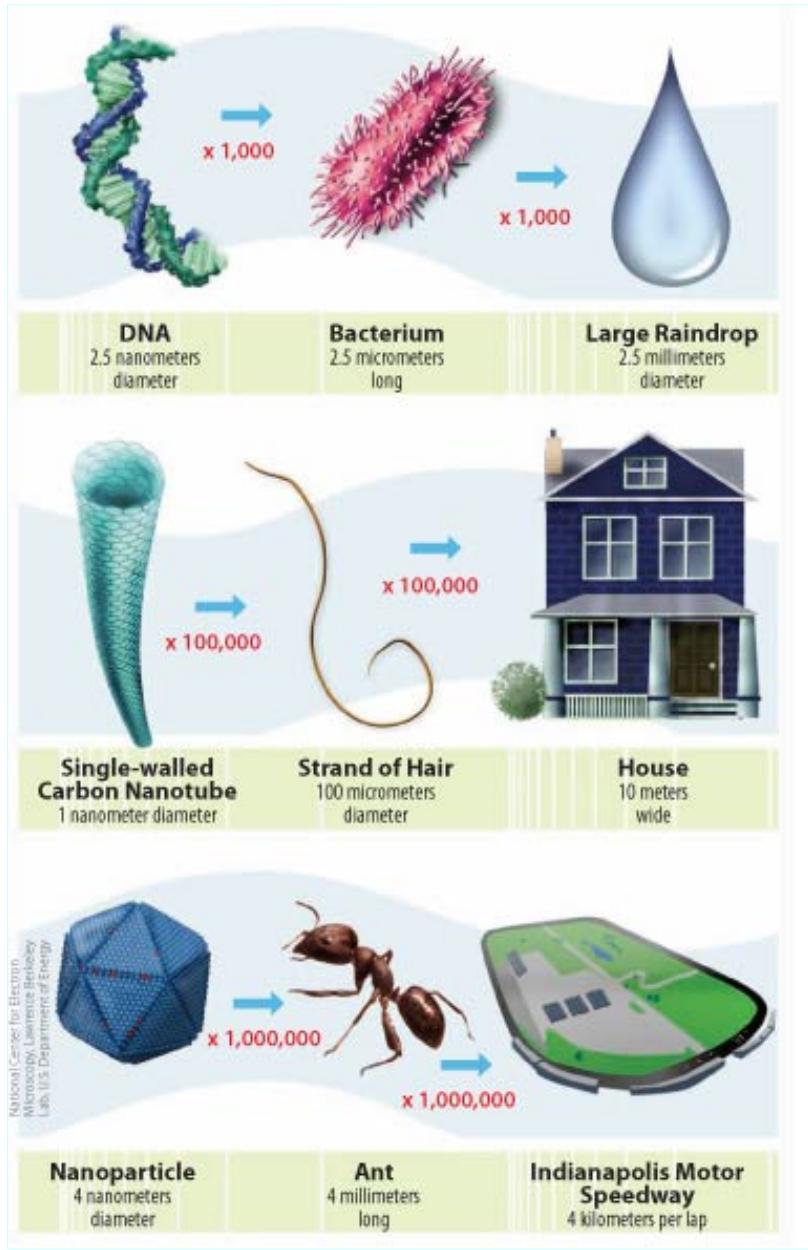
Наноспутники
10-1 кг



Пикоспутники
менее 1 кг

Нанотехнологии

- Наноструктуры (нанообъекты) – объекты различной конфигурации (частицы, зерна, волокна, трубы, пластины, пленки и т.д.), хотя бы один размер которых лежит в диапазоне 1-100 нм (10^{-9} - 10^{-7} м)
- Наноматериалы (наноструктурные или наноструктурированные материалы) – материалы на основе наноструктур
- Нанотехнологии
 - нанонаука
 - нанотехнология
 - наноиндустрия

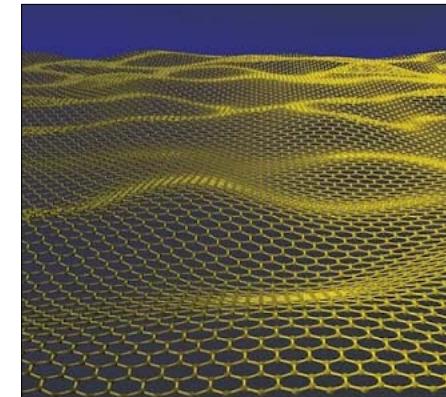
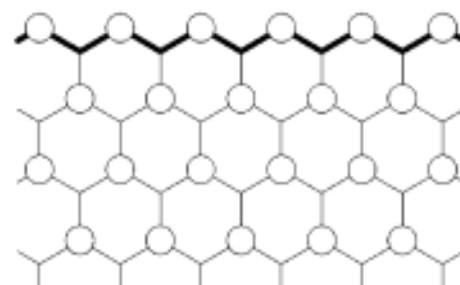


Эффекты в нанодиапазоне

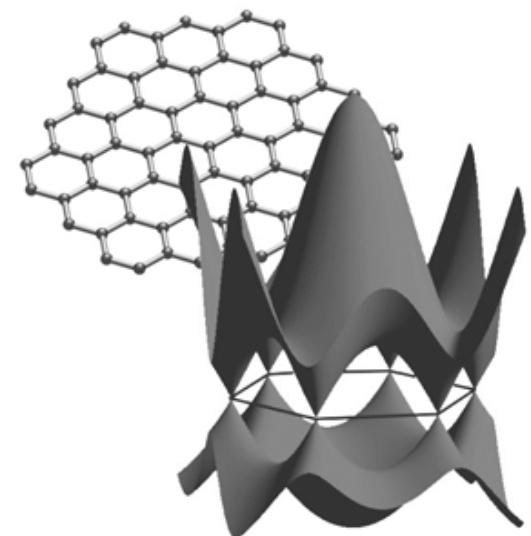
- При переходе в нанодиапазон свойства вещества могут существенно измениться:
 - изменение доли поверхностных атомов и границ раздела сред – рост влияния сил поверхностного натяжения и границ раздела
 - проявление квантовых эффектов
- Размерные эффекты возникают, когда размер объекта становится сопоставимым с каким-то параметром вещества, оказывающим заметное влияние на протекание тех или иных процессов
 - длина свободного пробега носителей заряда
 - диффузионная длина
 - длина волны де Броиля

Графен

- Уникальное сочетание механических, электрофизических, оптических, тепловых свойств
- Электронное строение – полупроводник с нулевой шириной запрещенной зоны
- Графеновые наноленты – чрезвычайно перспективный материал для наноэлектроники



Компьютерная модель листа графена



Зонная структура графена и схема фрагмента его листа

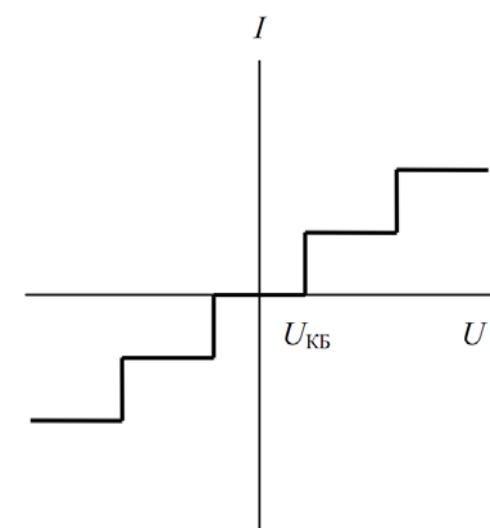
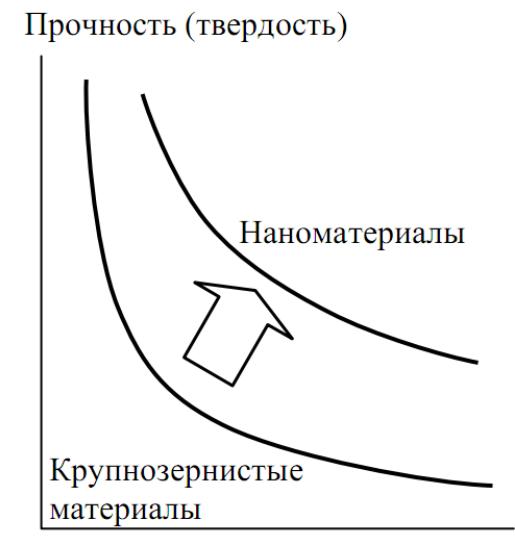
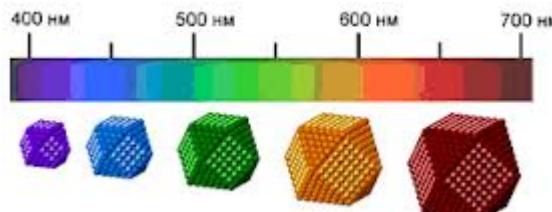
Углеродные нанотрубки

- Механические свойства: высокий предел прочности (~100 ГПа) и модуль Юнга (~1 ТПа) пластичность и гибкость
- Электрические свойства
 - металлические и полупроводниковые свойства
 - баллистическая проводимость – $10^9 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$
- Высокая теплопроводность
- Высокая химическая активность



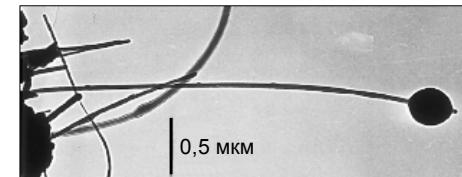
Наноструктурированные материалы

- Механические свойства
- Тепловые свойства
- Оптические свойства
 - квантовые точки
 - фотонные кристаллы
- Электромагнитные свойства
 - баллистический режим проводимости
 - эффект квантования тока
 - эффекты, связанные со спином, - спинтроника
- Химические свойства

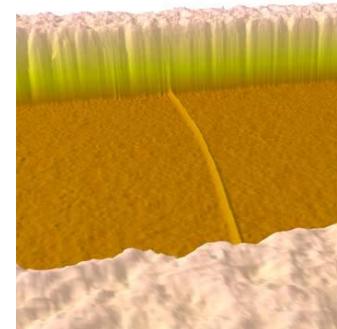


Применение наноструктур в космосе

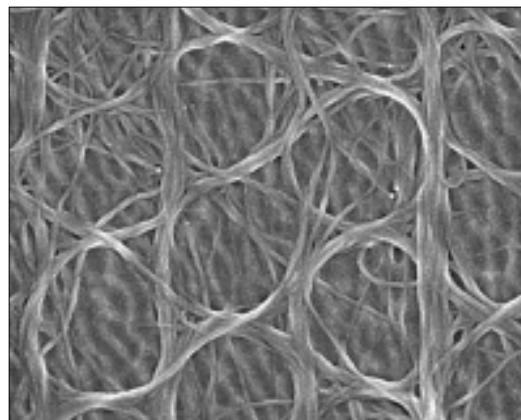
- Наносенсоры
- Элементы наноэлектроники
- Топливные элементы
- Фотопреобразователи
- Самостоятельные материалы
 - Проводящие покрытия из УНТ
 - УНТ-нити для космических антенн
 - Трос «космического лифта»



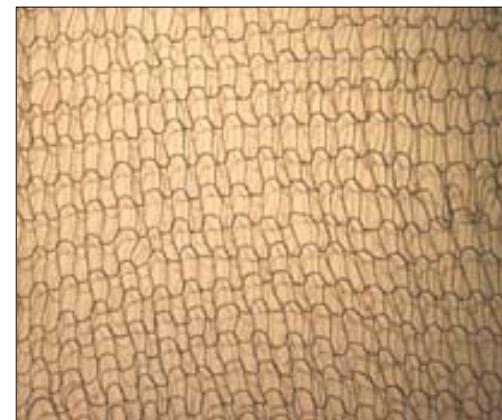
Нановесы из УНТ



Полевой транзистор на УНТ



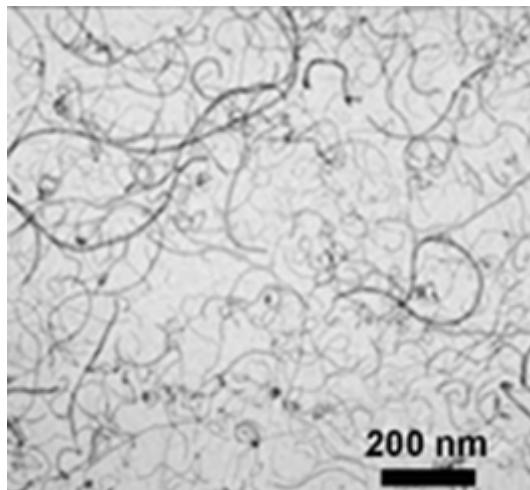
Прозрачная проводящая сетка из УНТ



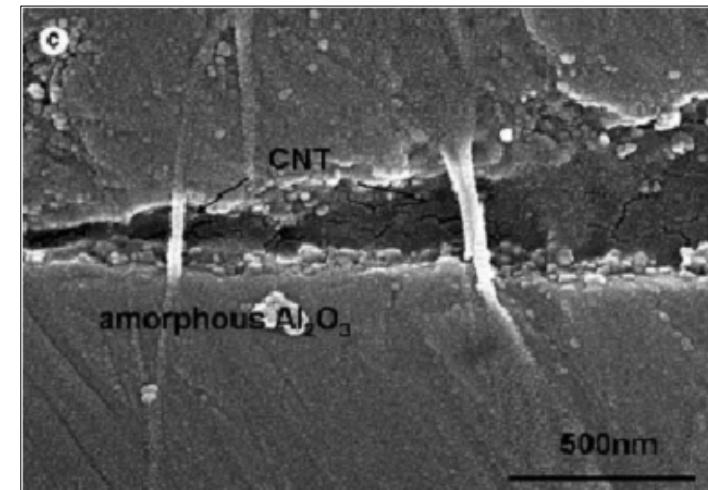
Полотно космической антенны из УНТ-нитей

Применение наноматериалов в космосе

- Наполнители в нанокомпозитных материалах на основе полимерных, керамических и металлических матриц
 - Конструкционные материалы – механическая прочность, износостойчивость, термостойкость
 - Функциональные материалы:
 - Проводящие полимерные пленки
 - Композитные твердые смазки
 - Огнестойкие наноматериалы и др.



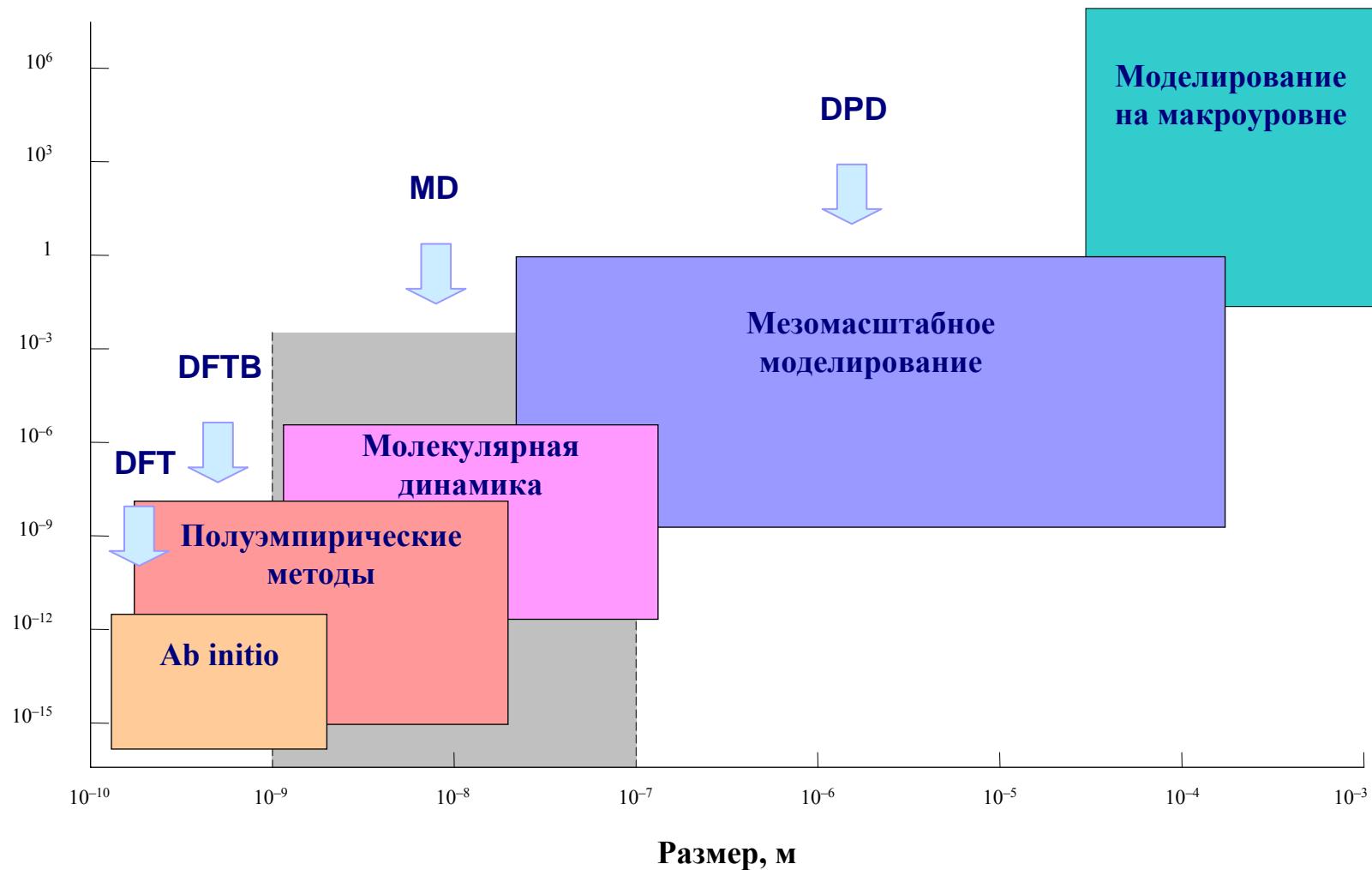
Проводящая пленка из
ПММА с УНТ



Повышение трещиноустойчивости керамической
матрицы за счет введения УНТ

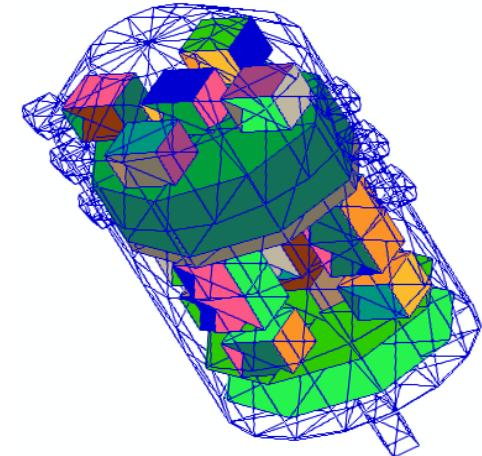
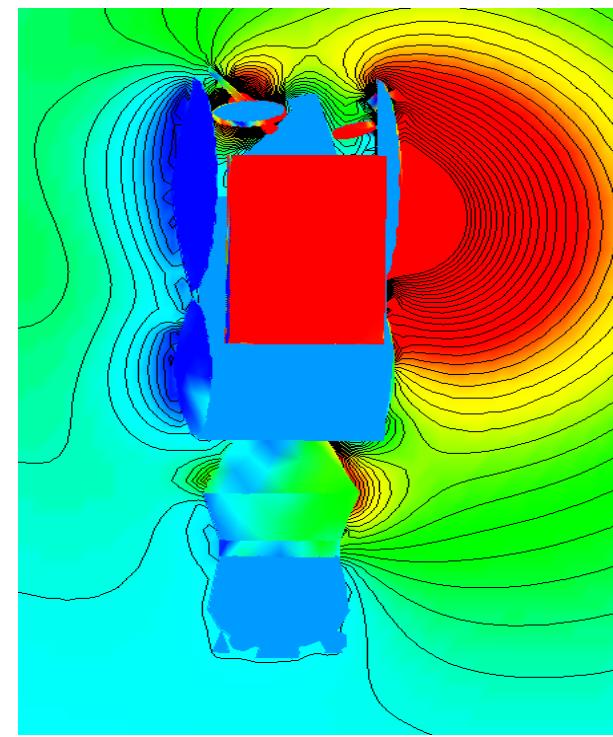
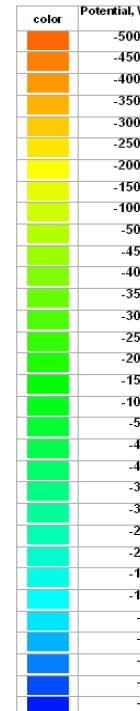
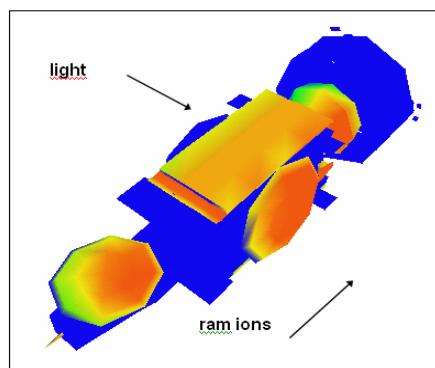
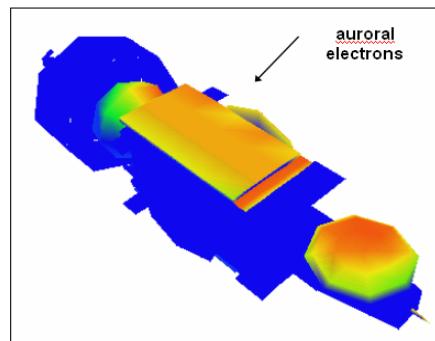
Методы многомасштабного моделирования

Время, с

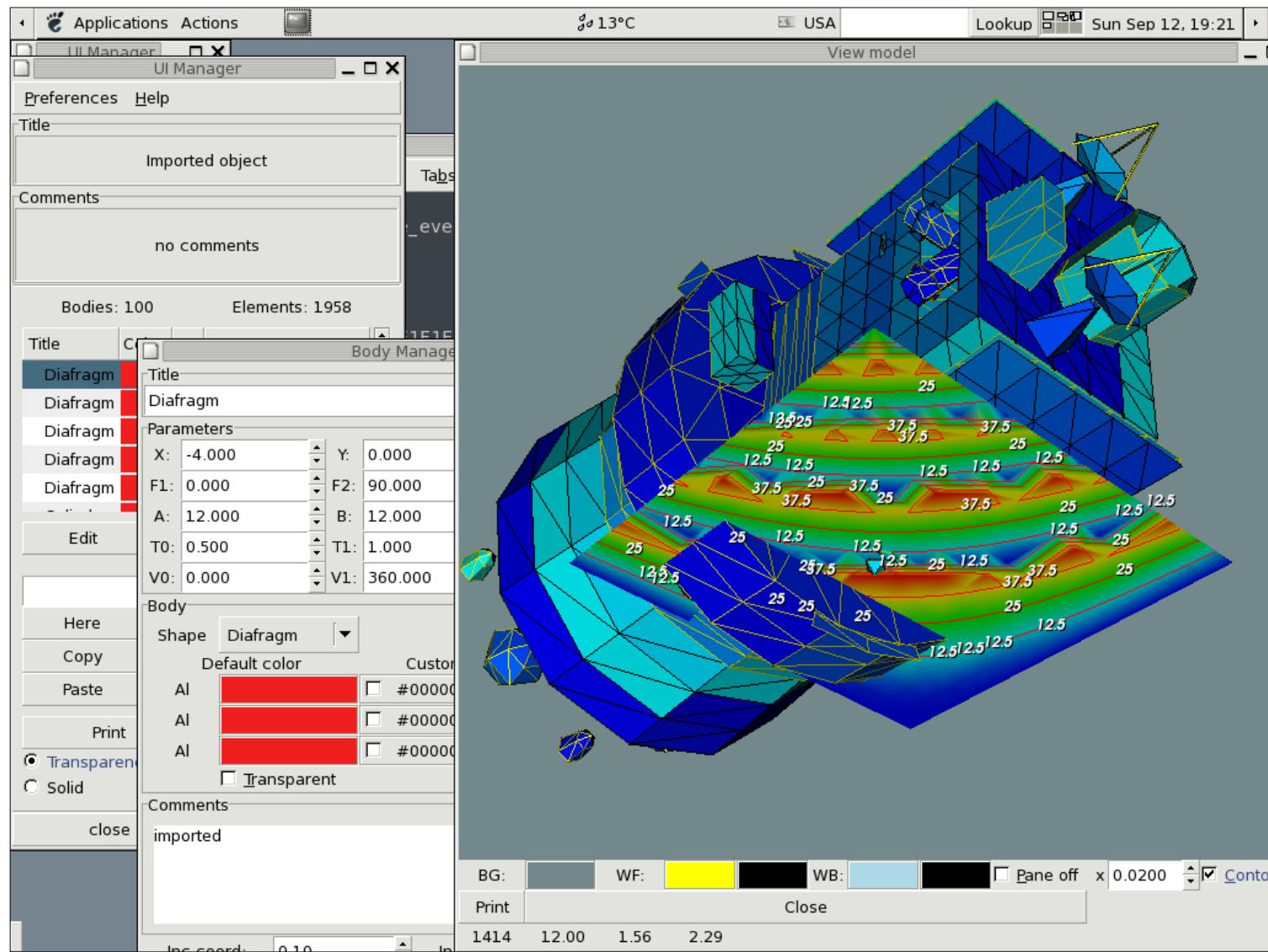


Моделирование на макроуровне

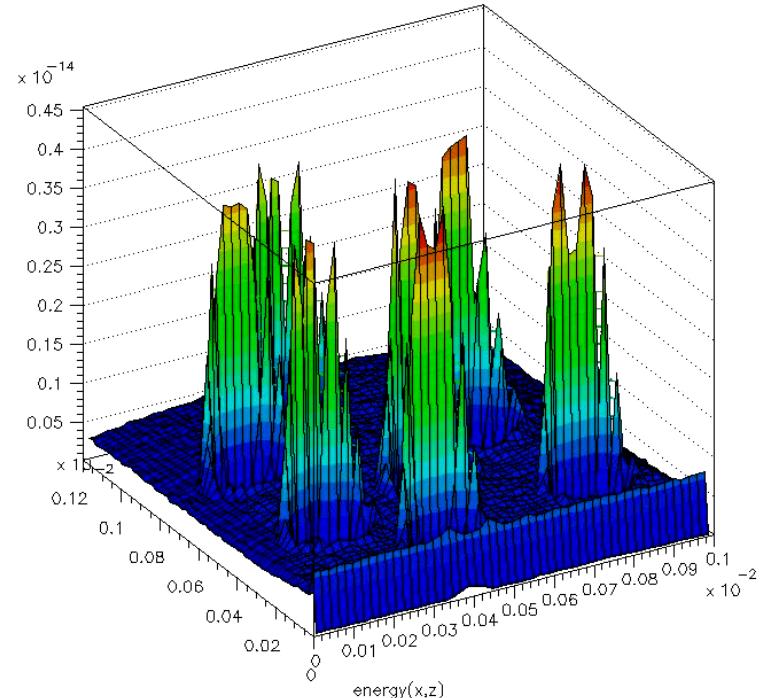
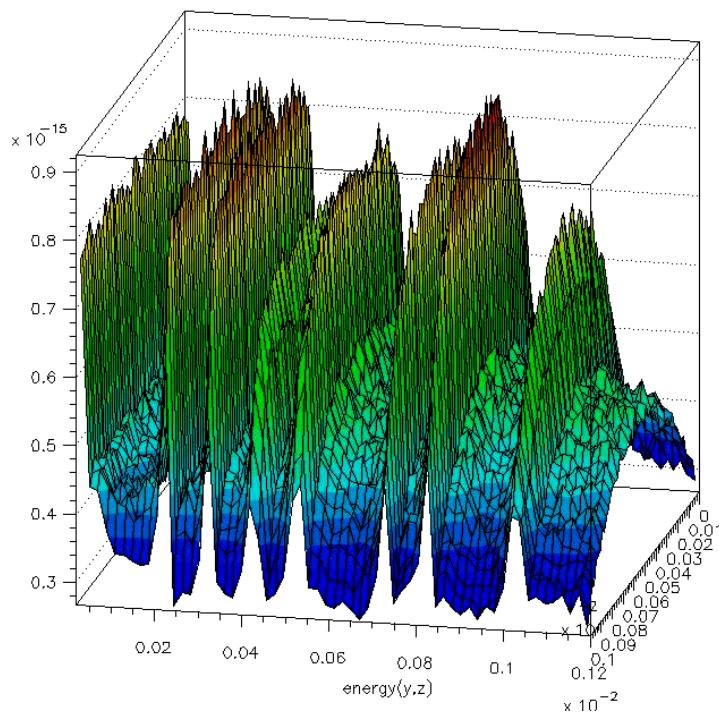
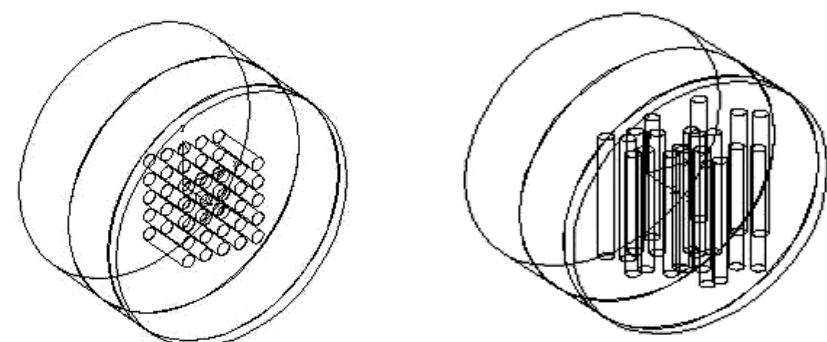
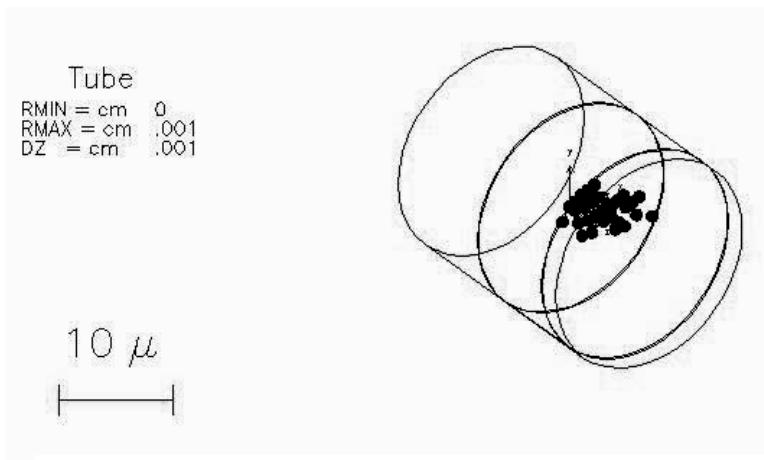
- Метод конечных элементов
- Метод граничных элементов (метод интегральных уравнений)
- Метод Монте-Карло



Моделирование на макроуровне

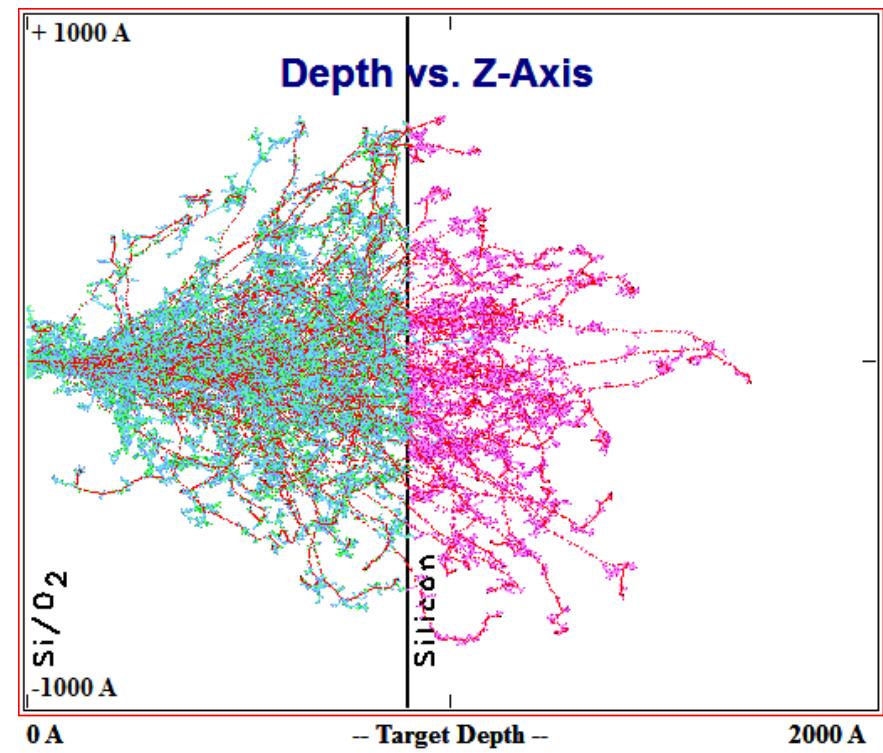
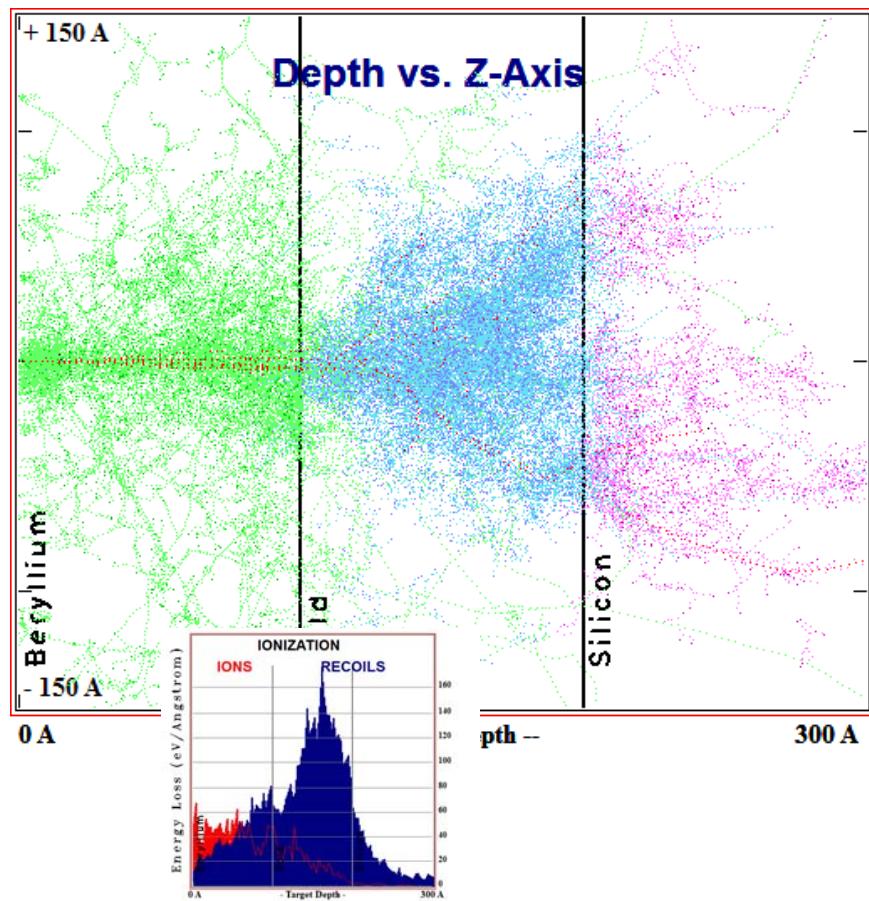


Метод Монте-Карло - GEANT



Метод Монте-Карло - TRIM

- Использование статистических подходов с учетом полуэмпирических потенциалов для моделирования радиационных эффектов

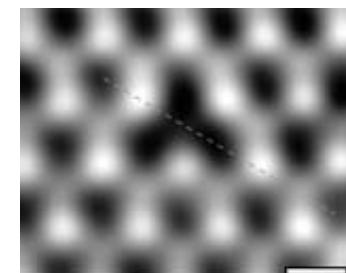
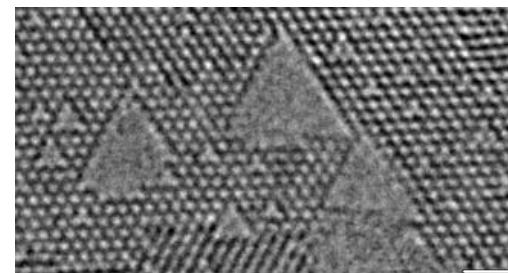
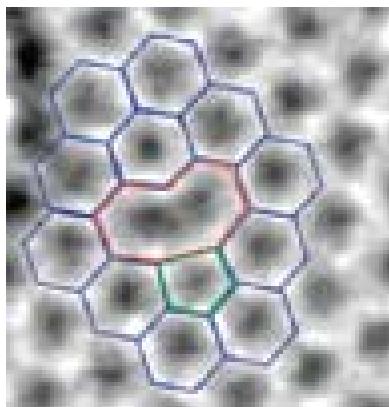
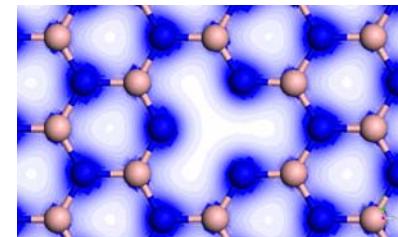
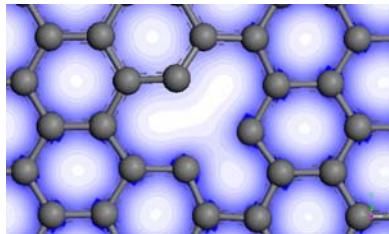


Квантово-механические методы (*ab initio*)

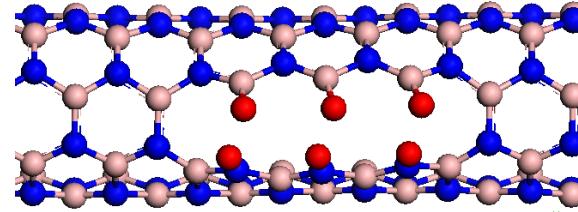
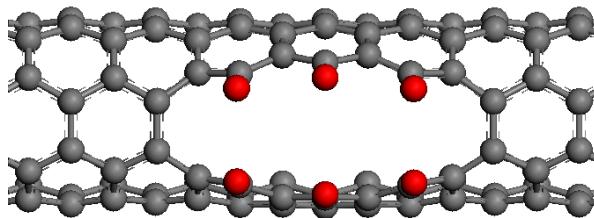
- Численное решение уравнений квантовой механики без использования эмпирических данных (*ab initio* – «из первых принципов»)
- Основные подходы:
 - метод Хартри-Фока – формализм волновых функций
 - метод теории функционала плотности (DFT) – формализм электронной плотности
 - квантовый метод Монте-Карло
- Диапазон: 10^{-10} - 10^{-9} м, до 10^{-12} - 10^{-11} с
- Только для небольших систем – 10 - 10^2 атомов
- Вычислительная ресурсоемкость – N^3 - N^{10}
- Преимущества:
 - анализ реакций, связанных с созданием или разрывом связей
 - получение информации о структуре молекул
 - исследование процессов при отсутствии эмпирических данных

Моделирование дефектов вnanoструктурах

Ваканции графене и гексагональном нитриде бора

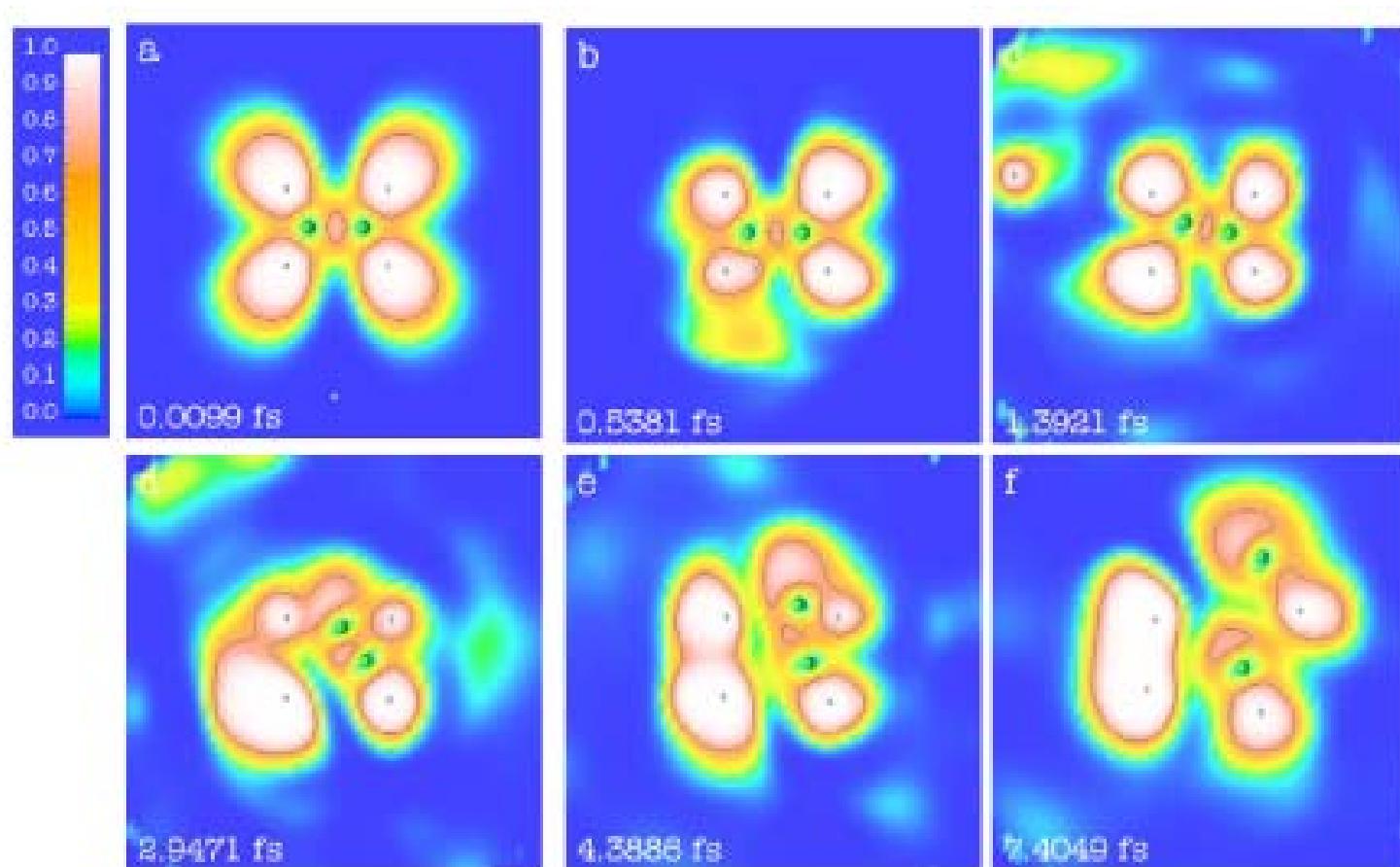


Unzipping углеродных и борнитридных нанотрубок



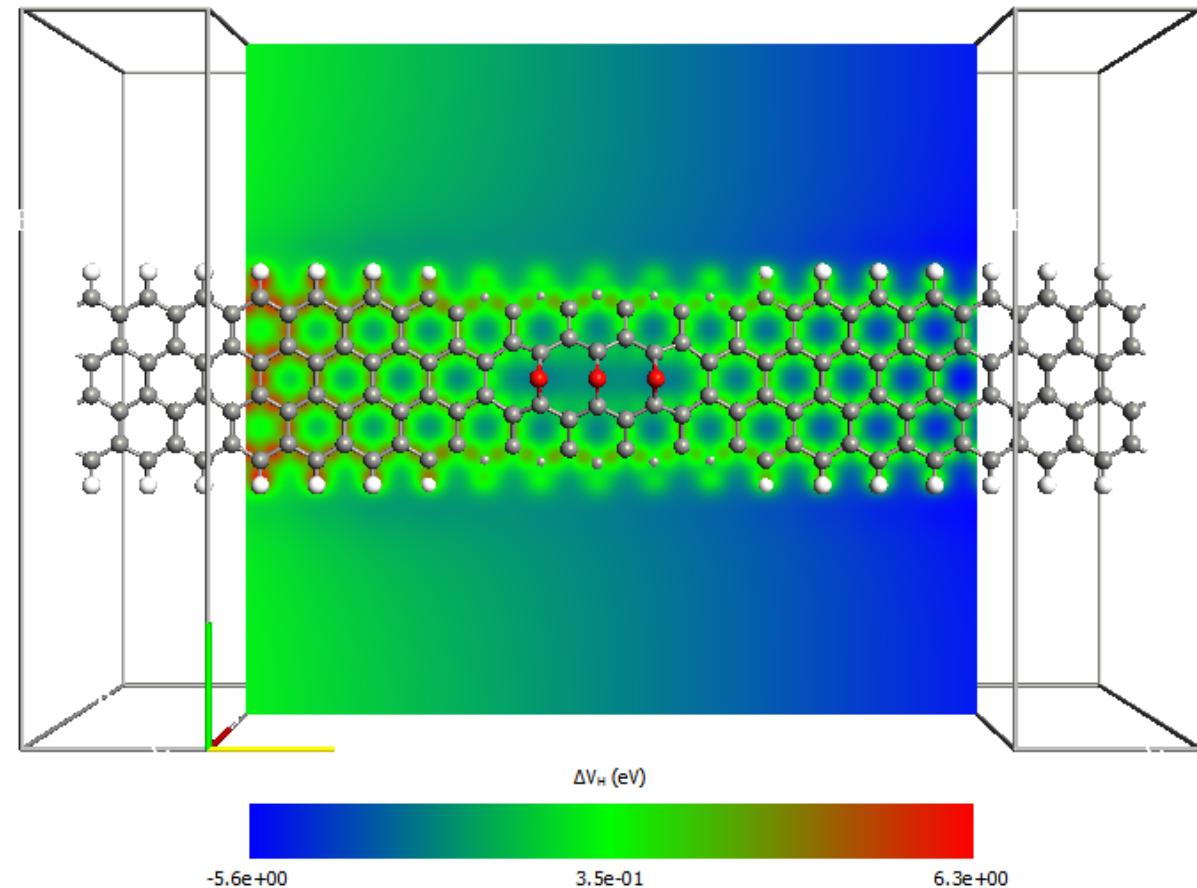
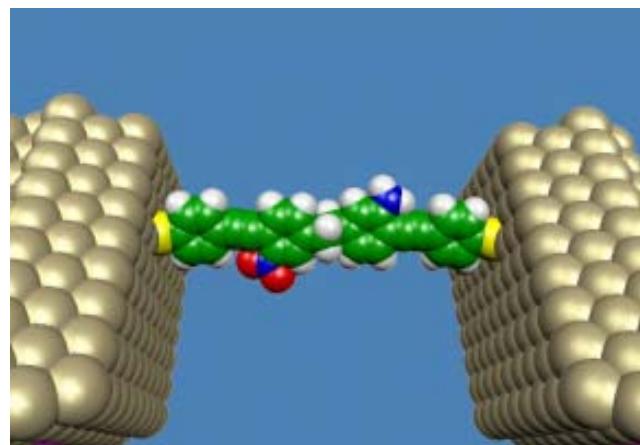
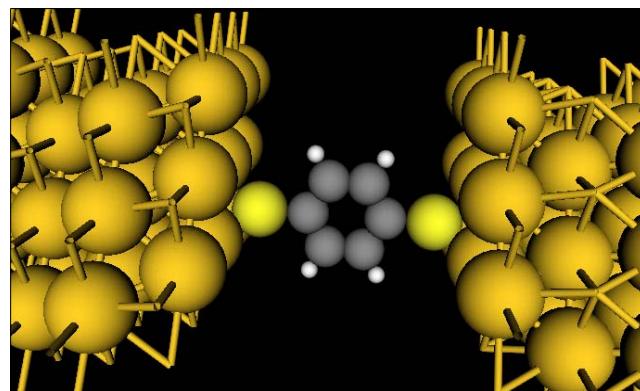
Моделирование химических реакций

Воздействие протона на молекулу C_2H_4



Моделирование электрических свойств

Примеры моделей и результатов расчетов в программе Atomistix ToolKit (ATK)

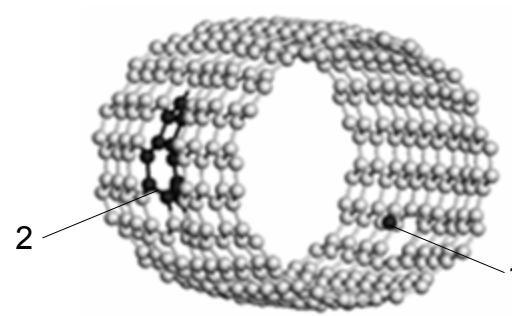


Полуэмпирические методы

- Основной принцип – использование эмпирических данных для сокращения объема вычислений
- MNDO, INDO, AM1 и т.д. – различные способы учета электрон-электронного взаимодействия на основе метода Хартри-Фока
- Диапазон: 10^{-9} - 10^{-8} м, до 10 нс
- Более сложные и крупные системы – 10^3 атомов
- Основное преимущество – анализ реакций
- Недостатки:
 - отсутствие универсальности (для различных систем)
 - невозможность оценить качество получаемых результатов

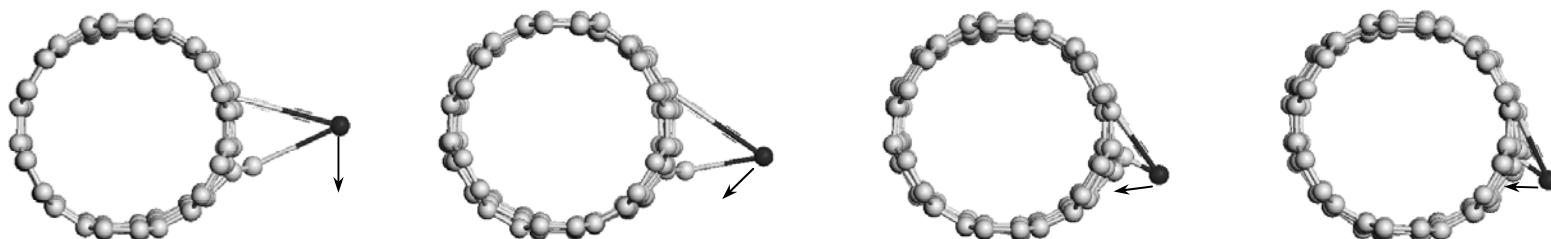
Образование дефектов в УНТ

- Образование вакансии и адсорбированного атома С

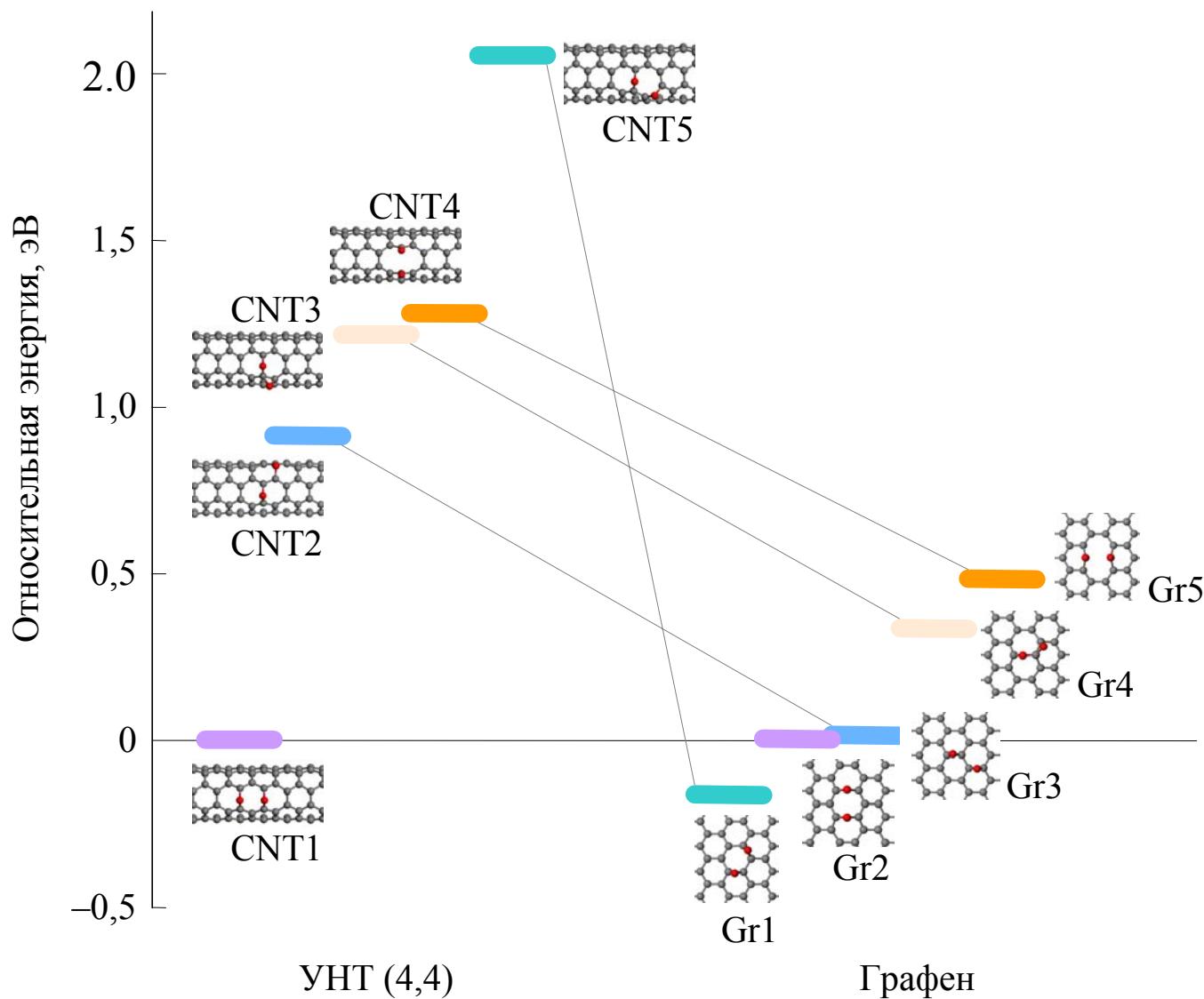


Налетающий атом Н выбил атом С (1), в результате чего образовалась вакансия (2) в передней стенке УНТ, а смещенный атом С адсорбировался на задней стенке УНТ (1)

- Миграция смещённого атома по поверхности УНТ

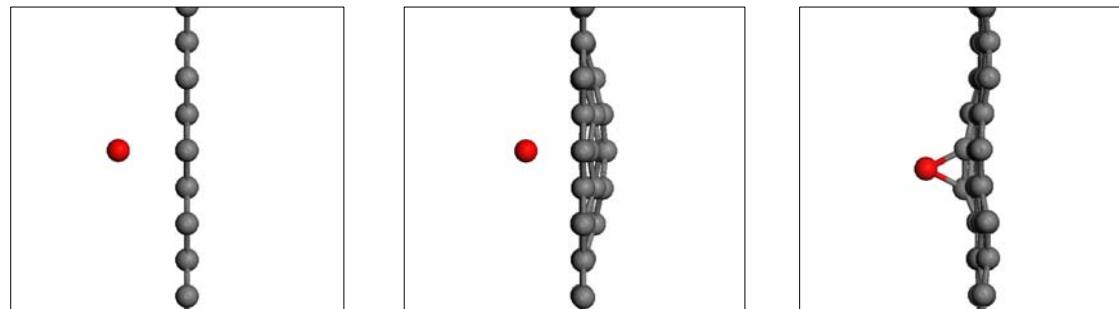


Воздействие атомов О на графен и УНТ

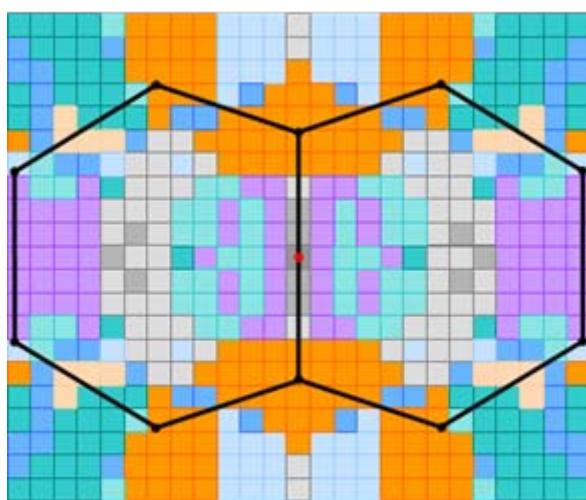


Воздействие атомов О на графен и УНТ

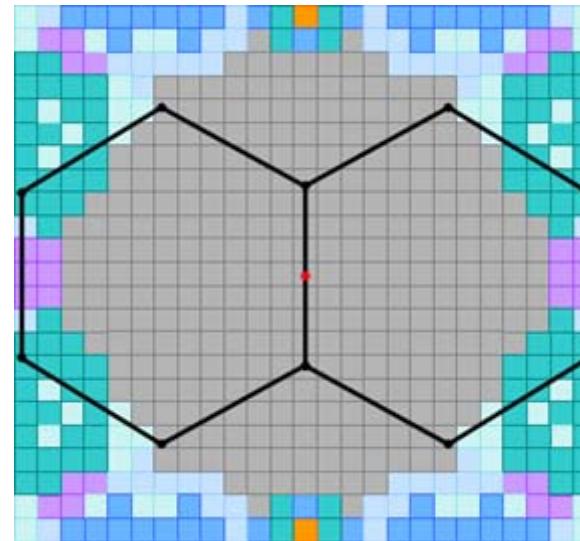
Адсорбция атома О на поверхности графена



Результат воздействия второго атома О на УНТ и графен
при наличии адсорбированного атома



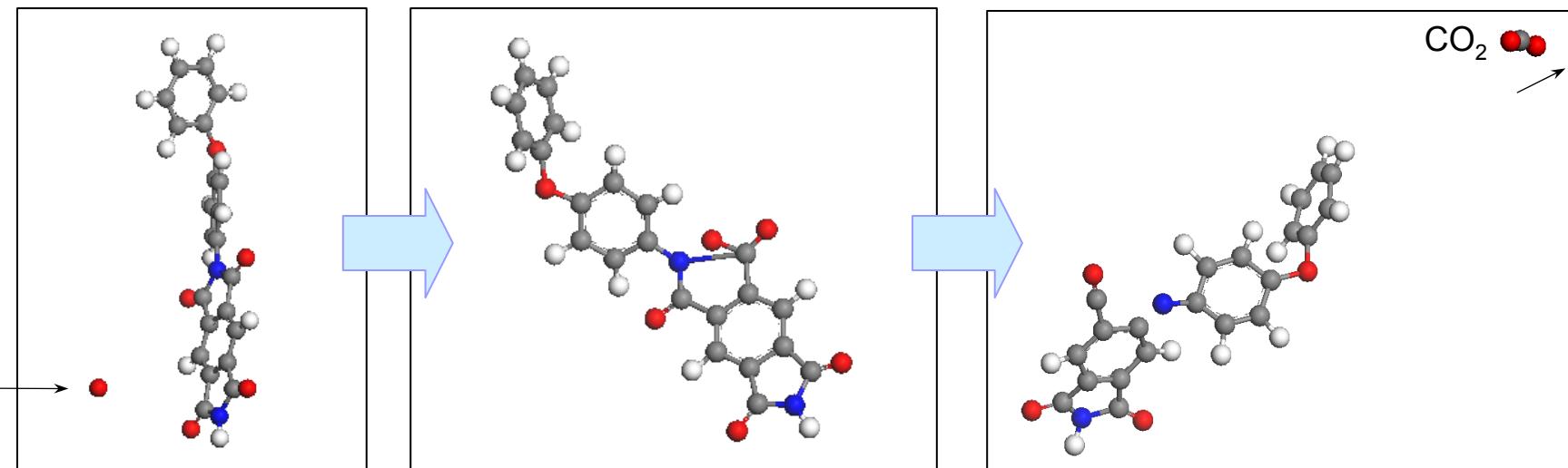
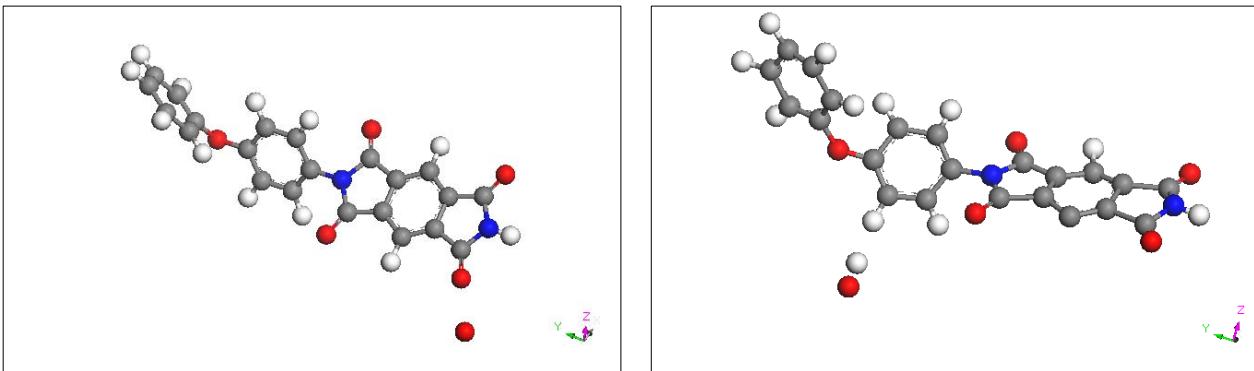
УНТ



Графен

near	remote
■	CNT1 Gr2
■	CNT2 Gr3
■	CNT3 Gr4
■	CNT4 Gr4
■	CNT5 Gr1
■	CNT6 Gr6

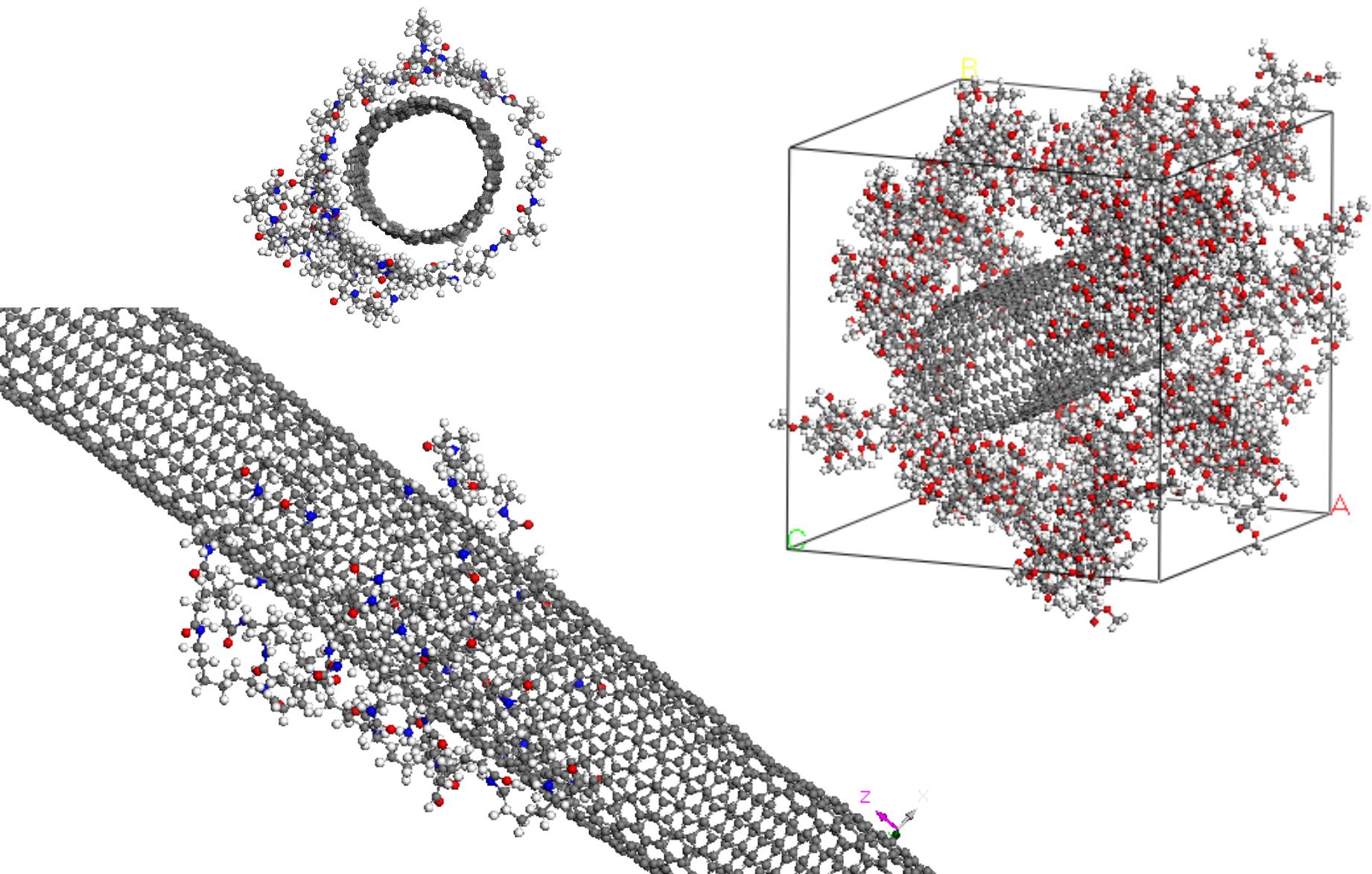
Воздействие атома О на полиимид



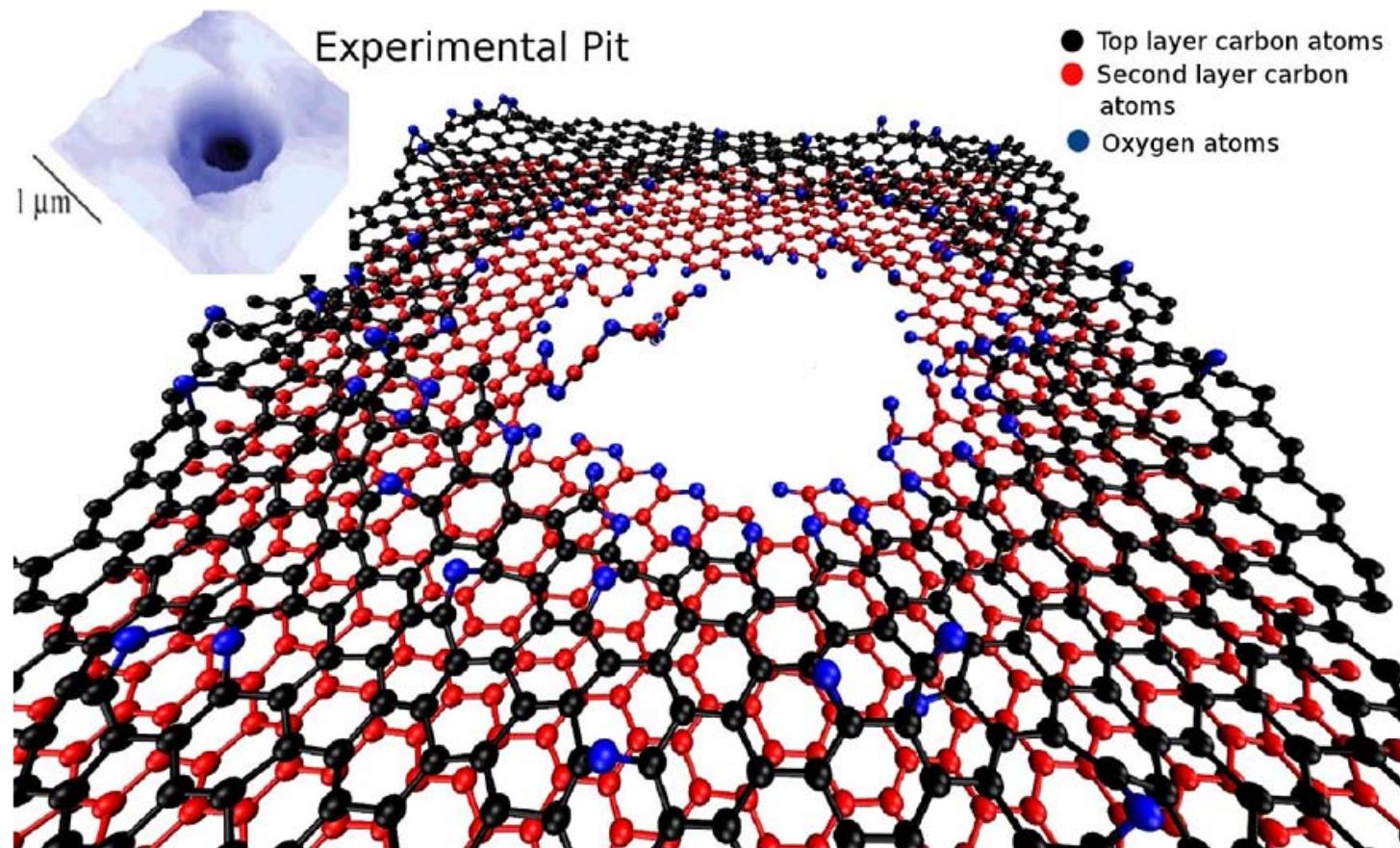
Метод молекулярной динамики

- Атомы представляют собой твердые «шарики», соединенные «пружинками»
- Взаимодействие между атомами описывается с помощью эмпирических потенциалов или силовых полей (force field), параметризованных на основе экспериментальных данных или *ab initio* вычислений
- Состояния равновесия и эволюция системы во времени определяются в результате решений уравнений Ньютона (т.е. классической механики)
- Диапазон: до 1 мкс
- Достаточно сложные системы – $10^4\text{-}10^6$ частиц

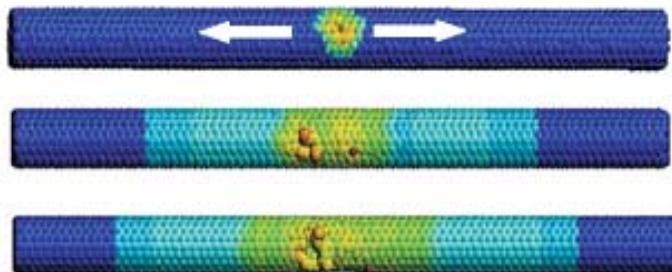
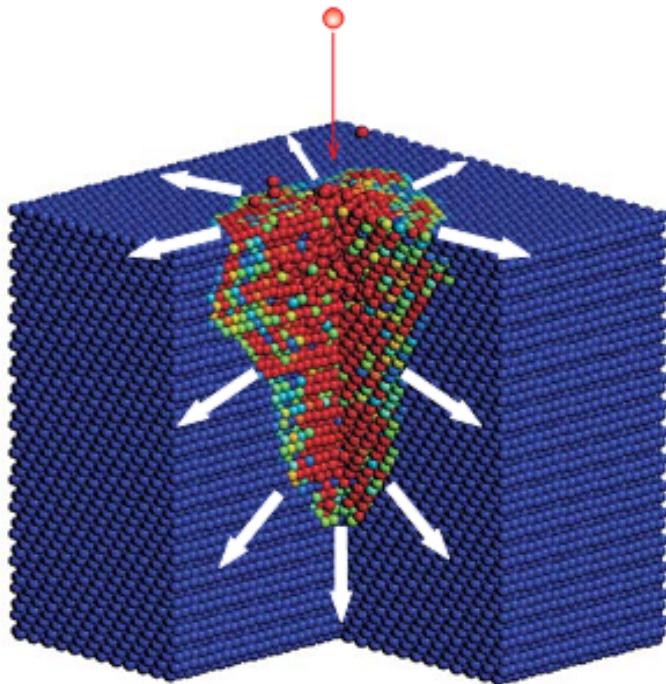
Взаимодействие полимеров с УНТ



Использование нового класса эмпирических потенциалов ReaxFF



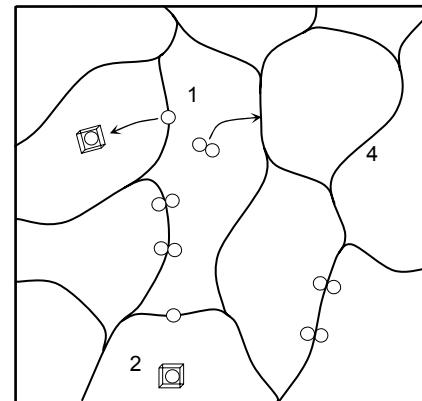
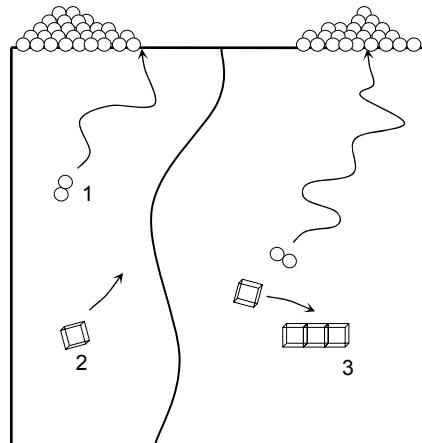
Моделирование радиационных воздействий методом молекулярной динамики



- корректировка эмпирических потенциалов для описания взаимодействия на малых расстояниях
- введение дополнительных сил для учета потерь энергии на ионизацию
- изменение шага интегрирования в процессе моделирования
- применение методов ускоренной молекулярной динамики для моделирования процессов миграции дефектов.

Воздействие радиации на наноматериалы

- Налетающая частица передает наноструктуре малую часть своей энергии, и с ростом энергии частицы число образующихся дефектов уменьшается
- Процессы миграции дефектов заметно отличаются для традиционных объемных и наноструктурированных материалов



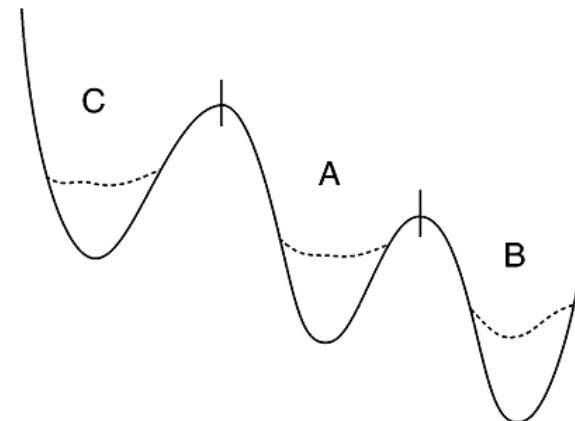
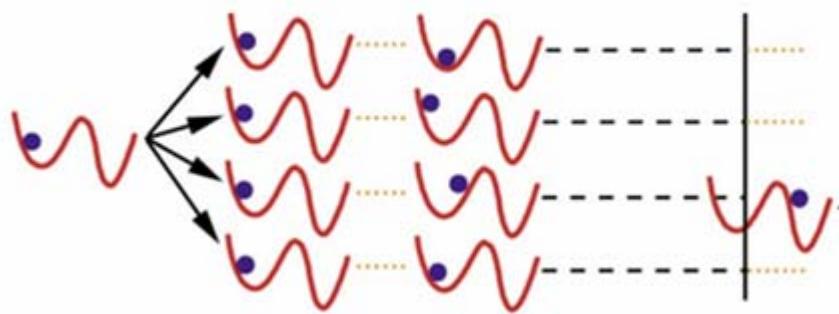
В объемных материалах (слева) смещенные атомы могут достаточно свободно выходить на поверхность материала, а малоподвижные вакансии объединяются, формируя пустоты.

В наноматериалах (справа) при большом числе поверхностей раздела действует эффективный механизм стока смещенных атомов на эти поверхности и их рекомбинации с вакансиями:

1 – смещенные атомы; 2 – вакансии; 3 – объединение вакансий; 4 – границы зерен

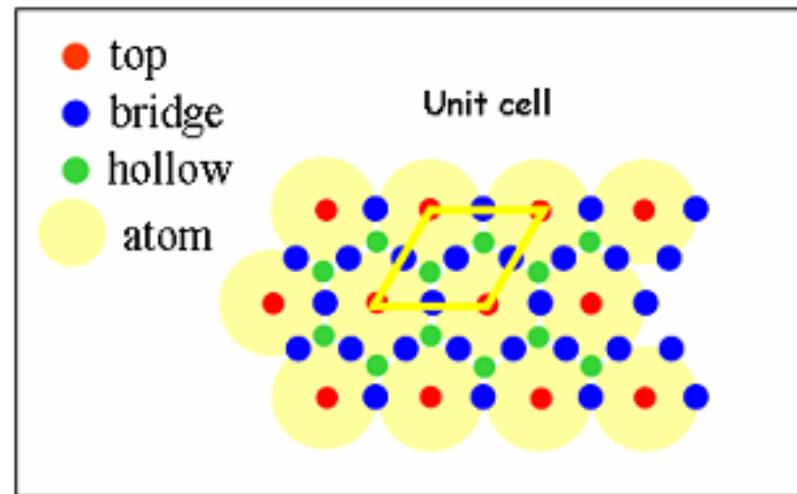
Ускоренная молекулярная динамика

- Использование стандартного метода молекулярной динамики ограничено периодами около $\sim 10\text{-}100$ нс ($10^{-8}\text{-}10^{-7}$ с)
- Решение проблемы – использование методов ускоренной молекулярной динамики (*accelerated molecular dynamics*)
 - одновременное моделирование эволюции системы (*parallel replica dynamics*)
 - изменение потенциала взаимодействия для ускорения переходов в новое состояние (*hyperdynamics*)
 - повышение температуры системы с последующим удалением переходов, невозможных при начальной температуре (*temperature-accelerated dynamics*)



Кинетический метод Монте-Карло

- Применяется для моделирования эволюции возникших дефектов, их взаимодействия на длительных промежутках времени
- Разработка модели
 - определение решетки и размещение на ней объектов (атомов, вакансий, смещенных атомов и т.д.)
 - определение процессов, за счет которых происходит переход системы из одного состояния в другое
 - задание скоростей выбранных процессов (или их вероятностей)



Пример ячейки моделирования

Миграция дефектов в углеродных нанотрубках

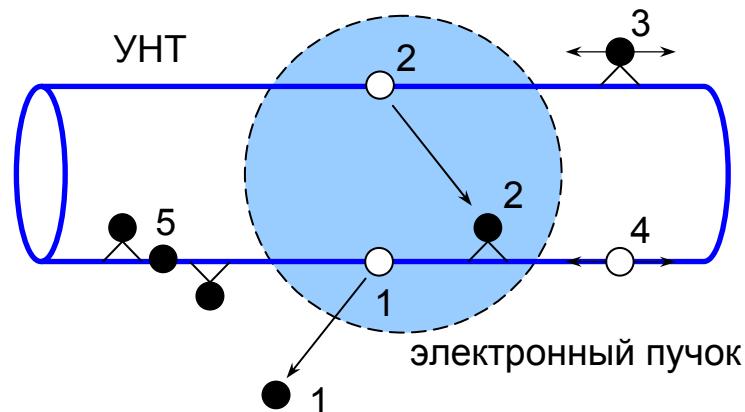
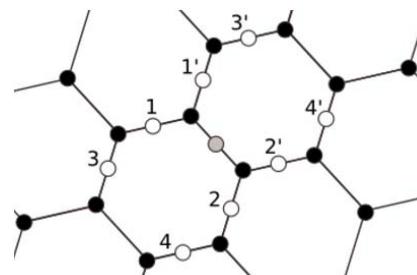


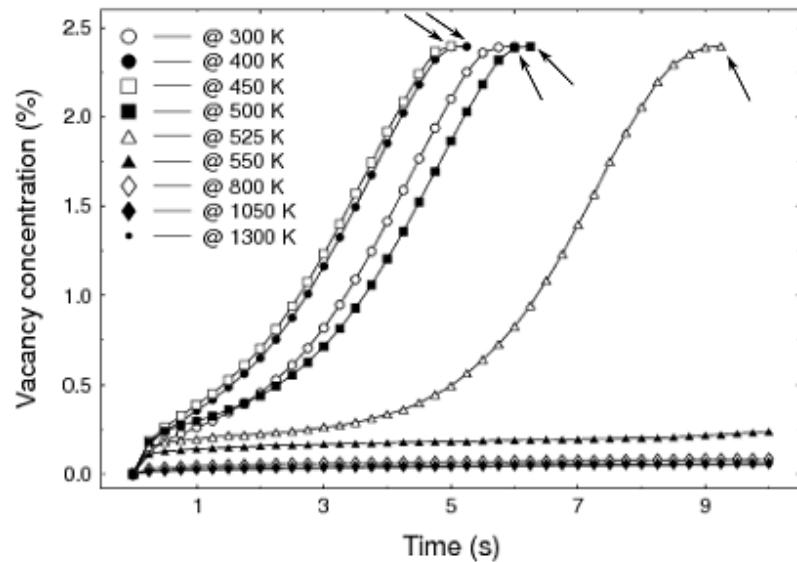
Схема процессов, инициируемых воздействием электронного пучка на УНТ:

- 1 – образование вакансии в стенке УНТ в результате удаления атома углерода;
- 2 – образование вакансии с адсорбцией выбитого атома на внутренней поверхности УНТ;
- 3 – миграция адсорбированных атомов; 4 – миграция вакансий; 5 – перемещение адсорбированных атомов между поверхностями УНТ через обменный процесс

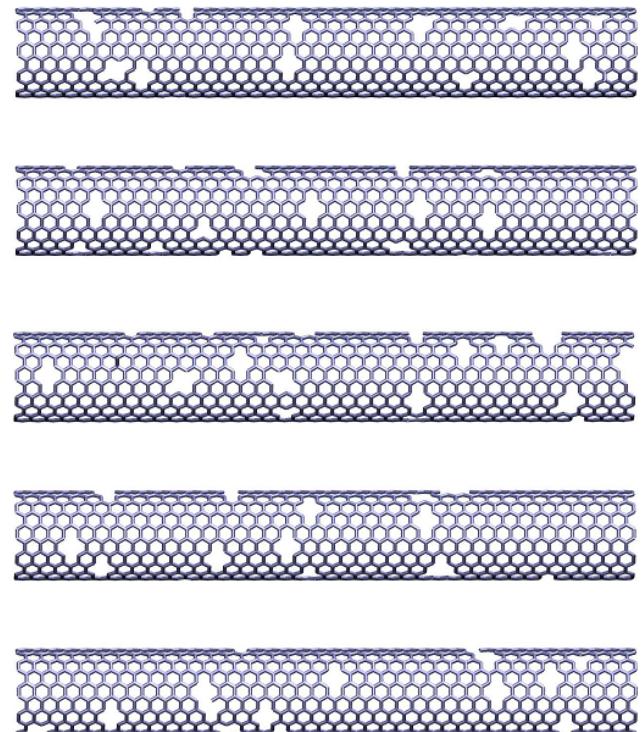


Миграция дефектов в углеродных нанотрубках

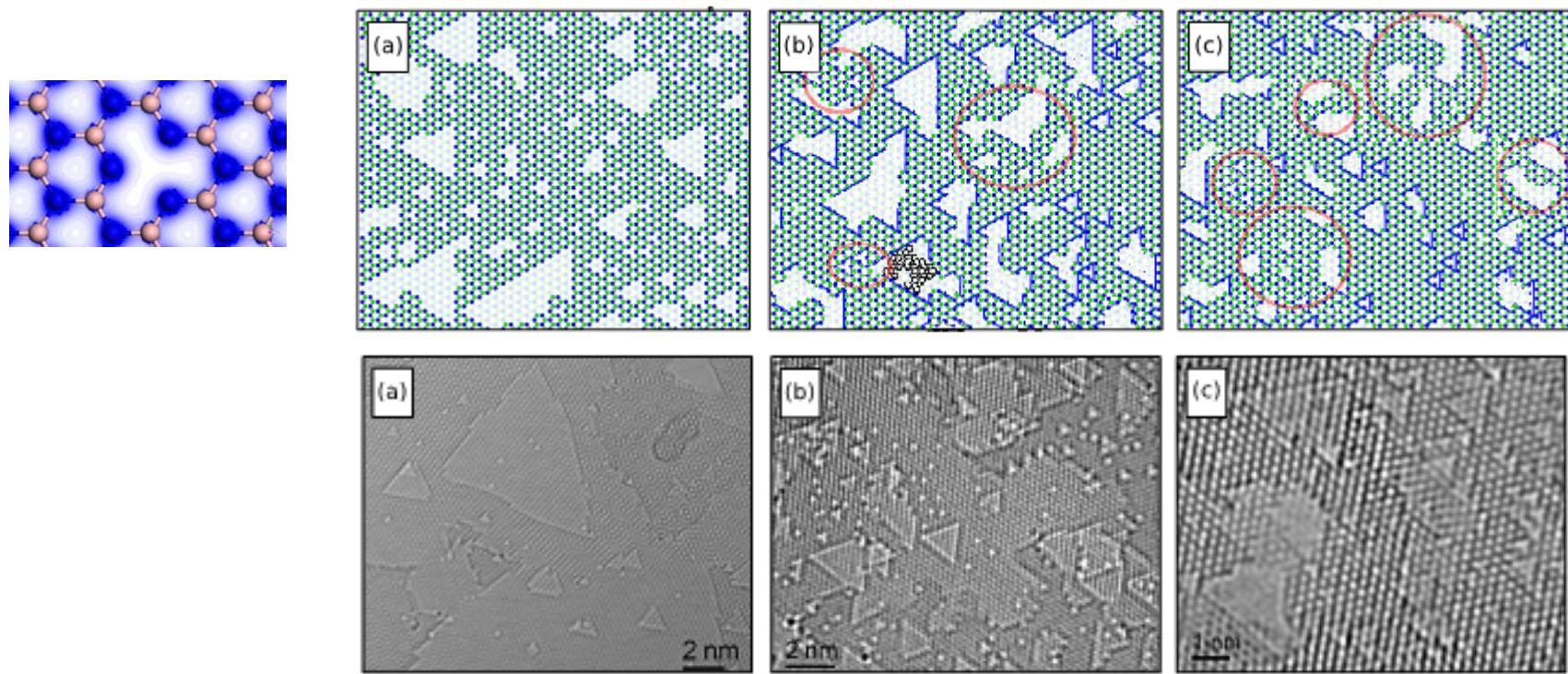
- УНТ проявляют высокую стойкость к образованию и накоплению структурных дефектов под воздействием ионизирующих излучений за счет их способности к «залечиванию» дефектов



Зависимость концентрации вакансий в УНТ от времени (слева) и изображения фрагмента модели УНТ после 5 с облучения с шагом 1 с (справа)



Миграция и накопление дефектов в листе h-BN



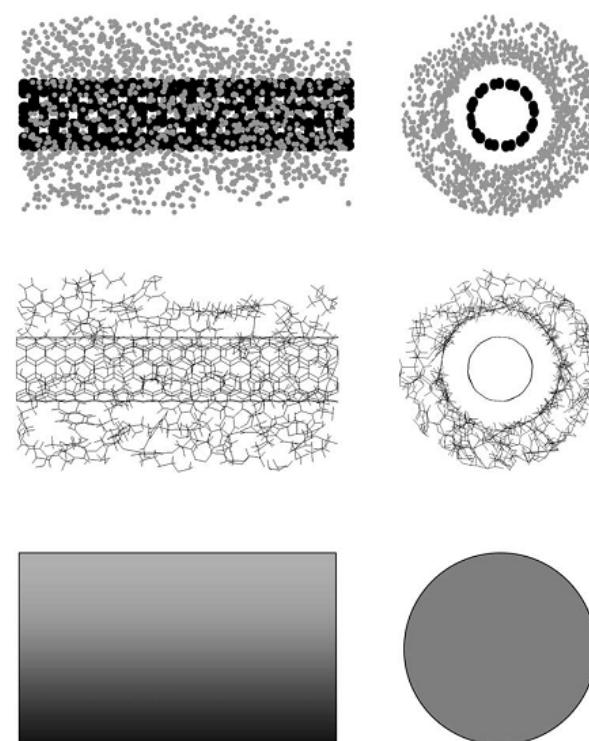
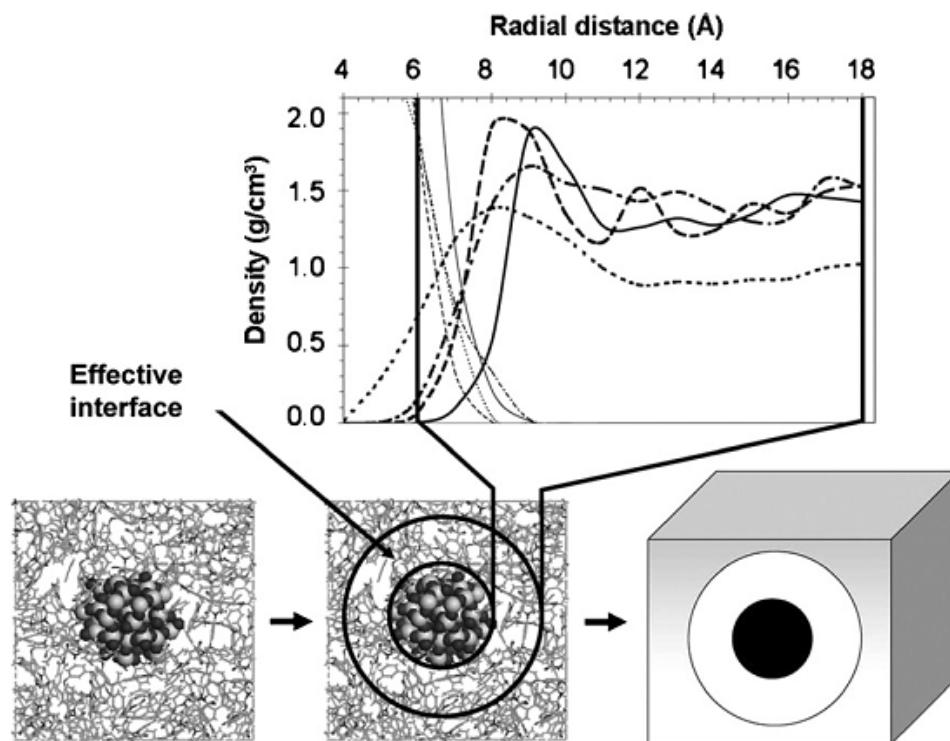
Результаты моделирования образования дефектов в листе h-BN методом КМС и полученные на просвечивающем электронном микроскопе изображения фрагментов h-BN после облучения электронами с энергиями: а – 80 кэВ; б – 120 кэВ; в - 200 кэВ

Мезомасштабное моделирование

- Существование ряда методов, используемых для расчетов в мезодиапазоне – Броуновская и Ланжевенова динамика, приближение среднего поля, DPD (диссипативная динамика частиц) и т.д.
- «Огрубление» системы – усреднение по «быстрым» степеням свободы для получения эффективного гамильтониана
- Диапазон: 10^8 - 10^9 частиц, до 1 с
- Недостатки:
 - Отсутствие универсального алгоритма для сокращения «быстрых» степеней свободы и группировки частиц
 - Ограниченность интерпретации результатов из-за несовершенства используемых моделей

Переход к мезомасштабам

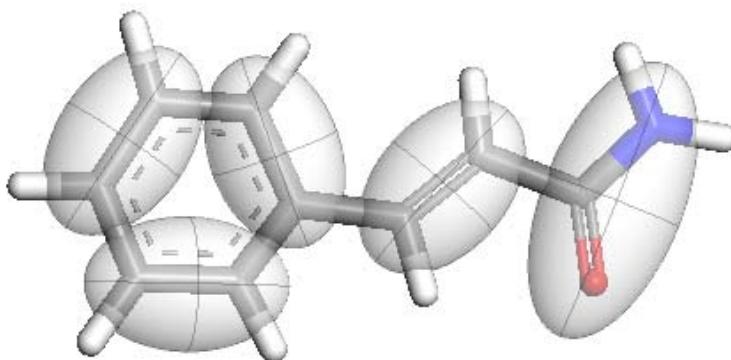
- Создание RVE (representative volume element) и использование его в расчетах методами сплошных сред:



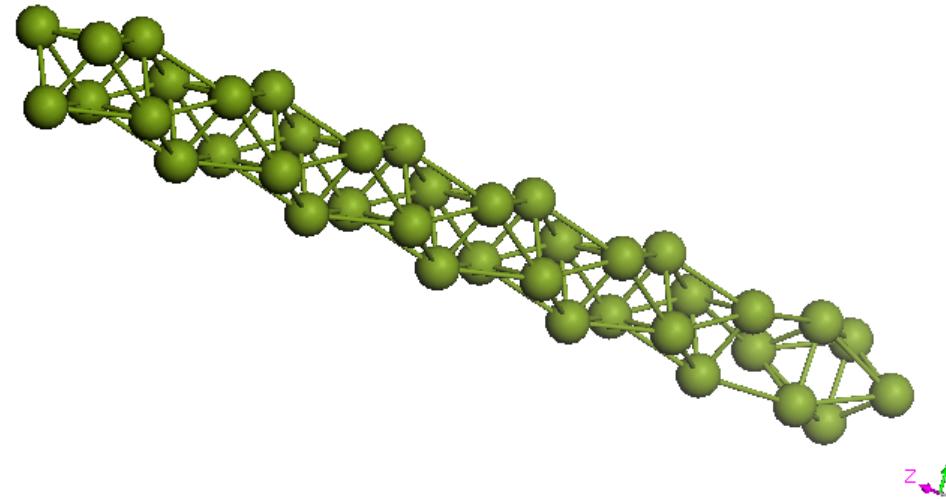
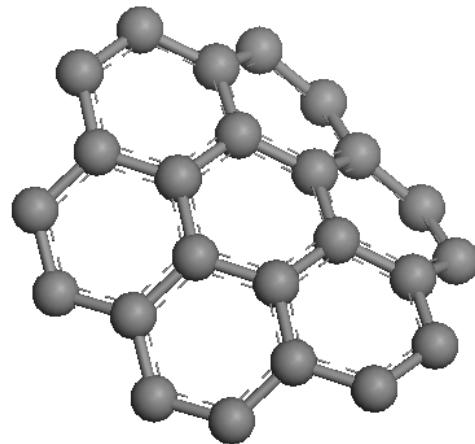
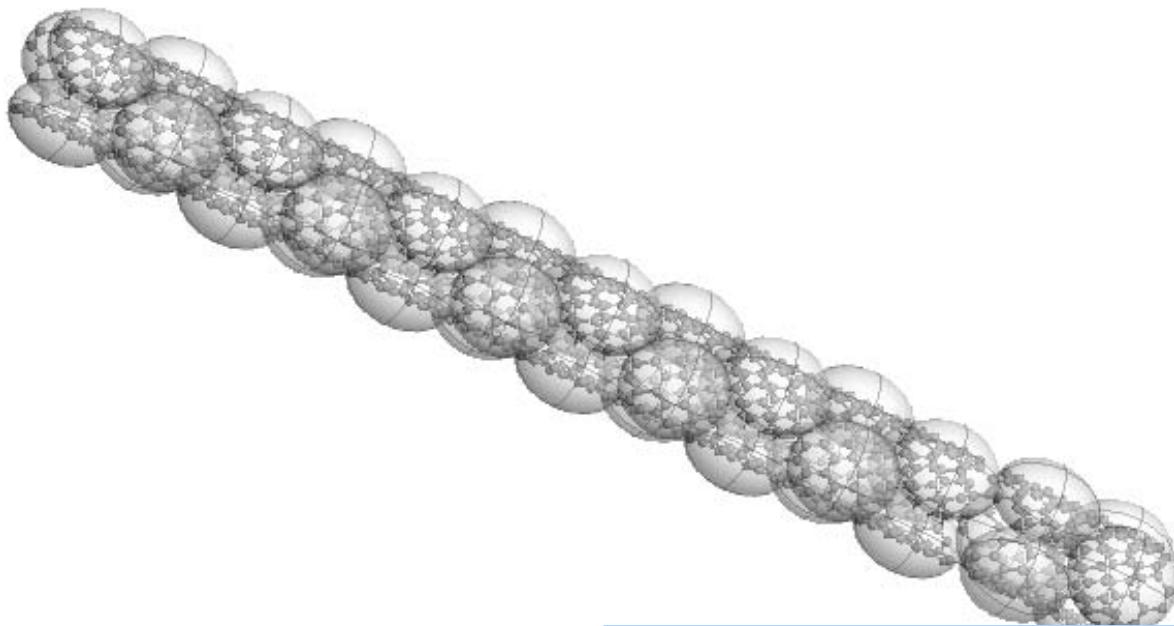
Метод диссипативной динамики частиц (DPD)

- «Огрубление» системы – усреднение по «быстрым» степеням свободы
- Молекулы или фрагменты молекул объединяются в «бусинки» (bead), между на которым действуют парные силы трех видов:
 - консервативные
 - диссипативные
 - случайные
- Все силы являются короткодействующими
- Движение «бусинок» подчиняется законам классической механики

$$\mathbf{F}_i = \sum_j (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R);$$

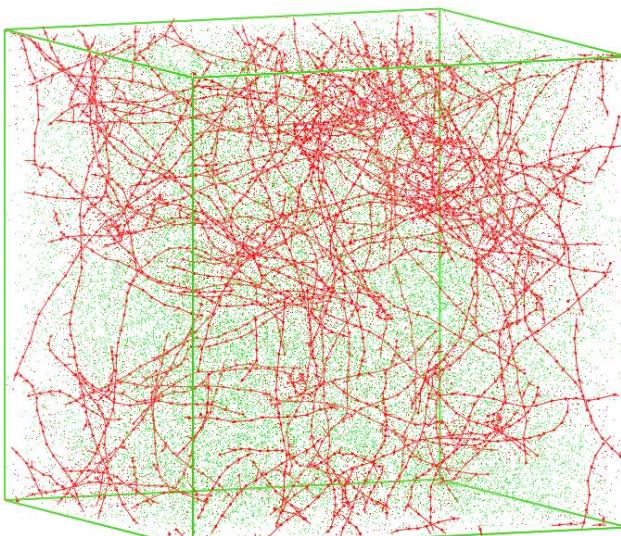


«Огрубление» УНТ

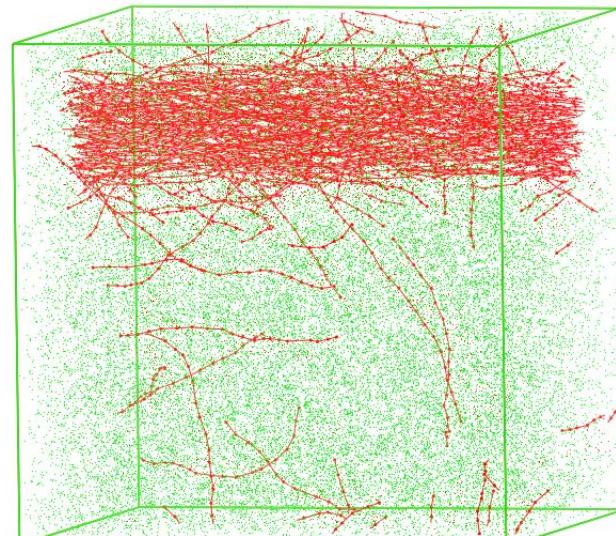


Исследование процессов диспергирования

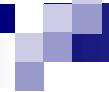
- Равномерное распределение наноразмерных частиц наполнителя достигается в узком диапазоне параметров, характеризующих взаимодействие частиц между собой и с полимером



УНТ (10,10)

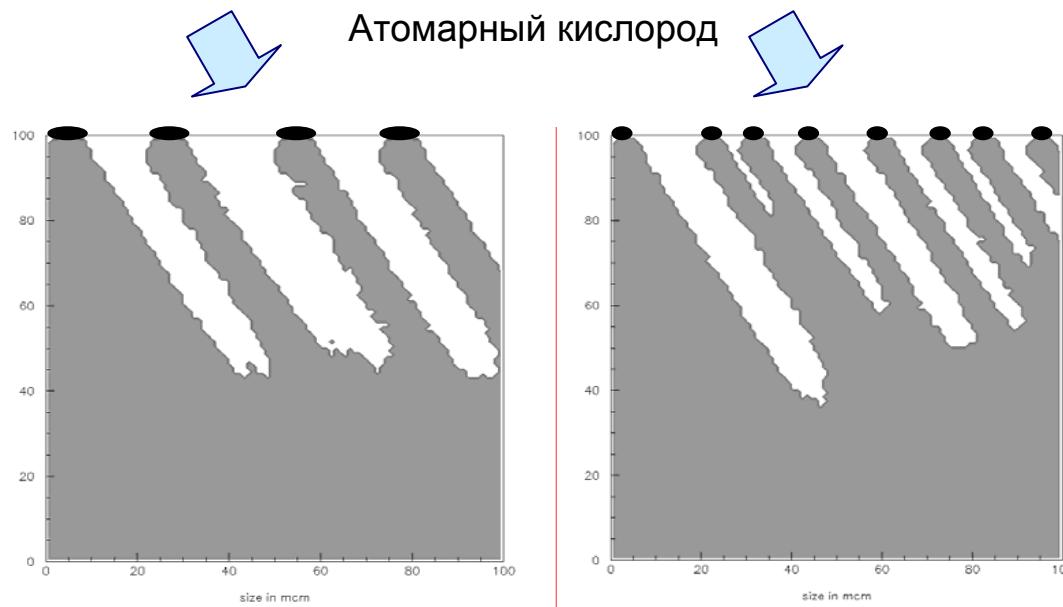


УНТ (15,15)

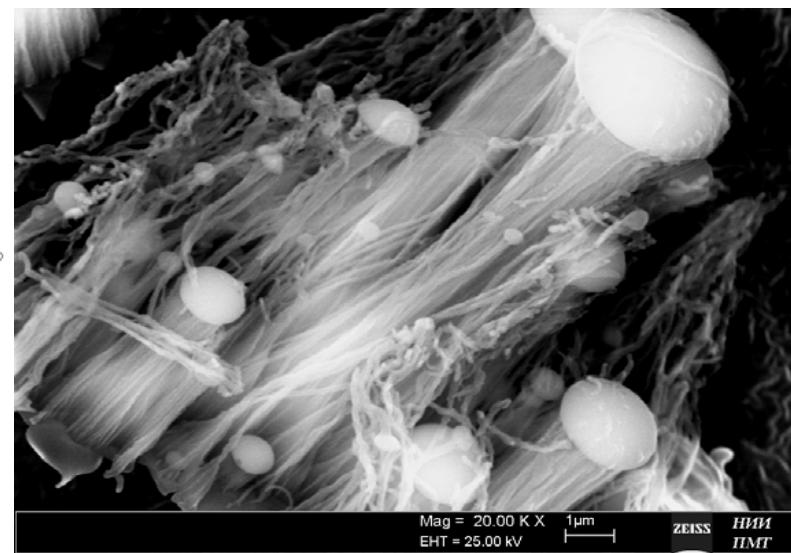


Влияние структуры композита на его стойкость к воздействию атомарного кислорода

- Уменьшение размера конгломератов приводит к повышению стойкости композита к воздействию атомарного кислорода



Поверхность полииамида после облучения атомарным кислородом



Благодарю
за внимание