

# Vlastnosti a struktura tavenin – atomistické simulace

**Ondrej Gedeon, Jan Macháček**

*Ústav skla keramiky*

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*



## Synopse

- ❖ Základní principy CMD a QMD
- ❖ Limity a omezení, vztah k realitě
- ❖ MD ve vztahu k technologiím: proč neděláme tailoring křemičitého skla?
- ❖ Struktura skla a tavenin
- ❖ Dopování prvků do systému
- ❖ Úprava skla na mikroúrovni elektronovým svazkem
- ❖ Závěr

## Základní principy MD I – klasická MD

$$\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Distribuce částic (atomy, ionty)

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \\ \approx \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|)$$

Potenciálové pole

$$\mathbf{F} = -\text{grad}U(\mathbf{R})$$

Řešení pohybu částic v pot. poli

$$\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Nová distribuce

$$E_n - E_{n-1} \leq \varepsilon$$

## Základní principy MD II - QMD (DFT)

$$\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad n(\mathbf{r})$$

$$\left[ -\frac{\nabla^2}{2} + v_{KS}[n](\mathbf{r}) \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r})$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i^{occ} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2$$

$$\mathbf{F} = -\langle \Psi_0(\mathbf{R}) | \nabla_I H(\mathbf{R}) | \Psi_0(\mathbf{R}) \rangle$$

$$\mathbf{R} = (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

Distribuce atomů, hustota elektronů

Elektronová relaxace

Iontová relaxace

Nová distribuce

$$E_n - E_{n-1} \leq \varepsilon$$



## Základní principy MD - III

- ❖ Rovnovážný systém: statistický ansámbl  $\Rightarrow$  časový vývoj  
statistické středování = termodynamika
  
- ❖ Nerovnovážný systém: aplikace vnějších sil  
změny vnitřních parametrů  
chlazení  $\Rightarrow$  skelný (fázový) přechod  $\Rightarrow$  sklo  
neergodický systém – středování pouze v čase
  
- ❖ Sklo:  
struktura  
vysoká fiktivní teplota ( $T_g$ )

## Základní principy MD IV- Limity a srovnání

- ❖ Krátké časy: ps – ns:
  - sklo ??? s vysokou fiktivní teplotou
  - struktura blízká experimentální
- ❖ Periodické okrajové podmínky
  - pseudokrystalický systém

### CMD

Empirické potenciály  
Velké systémy  
Dlouhé časy

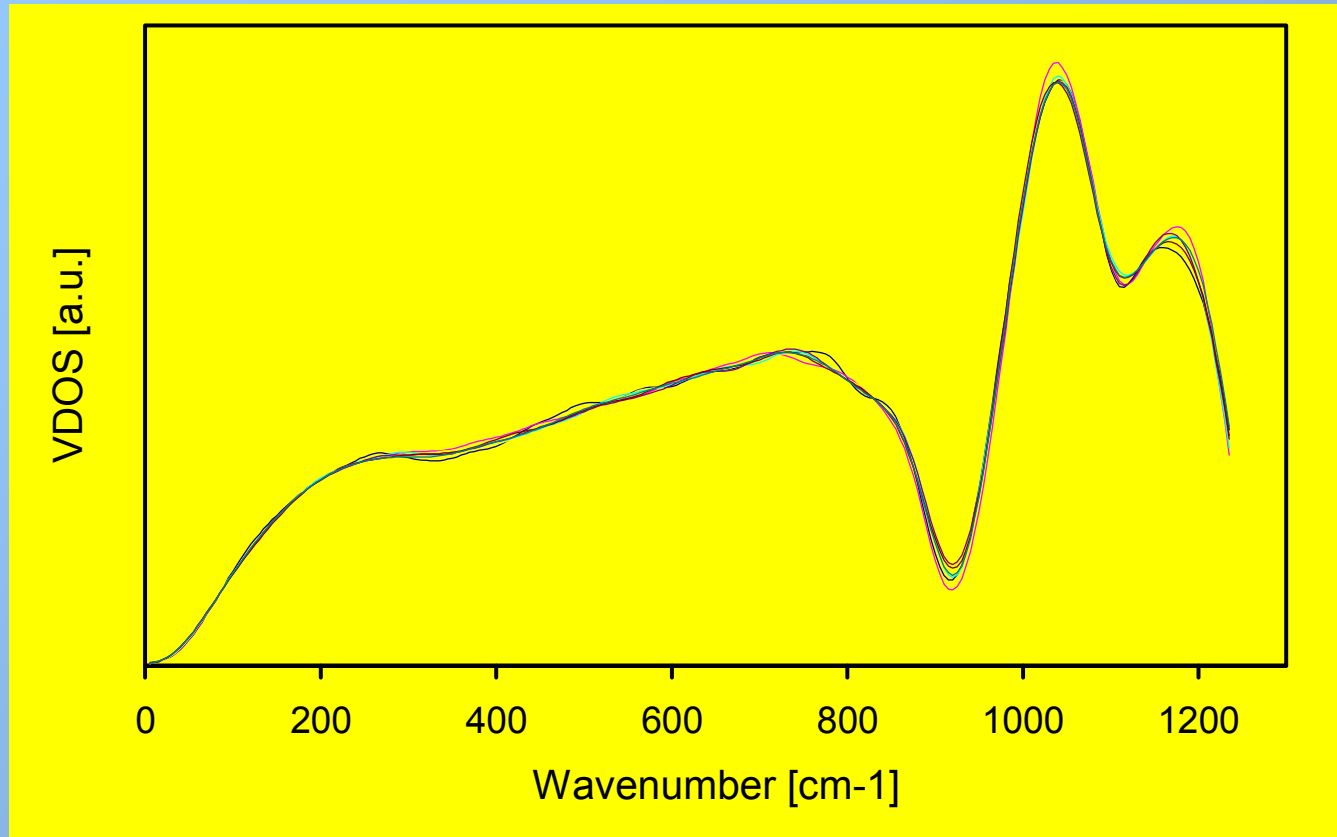
**Komplementární**  
**Nárůst QMD**

### QMD

Ab-initio potenciály  
(nerelativistické, základní stav)  
Malé systémy  
Krátké časy  
Reálnější struktura ???

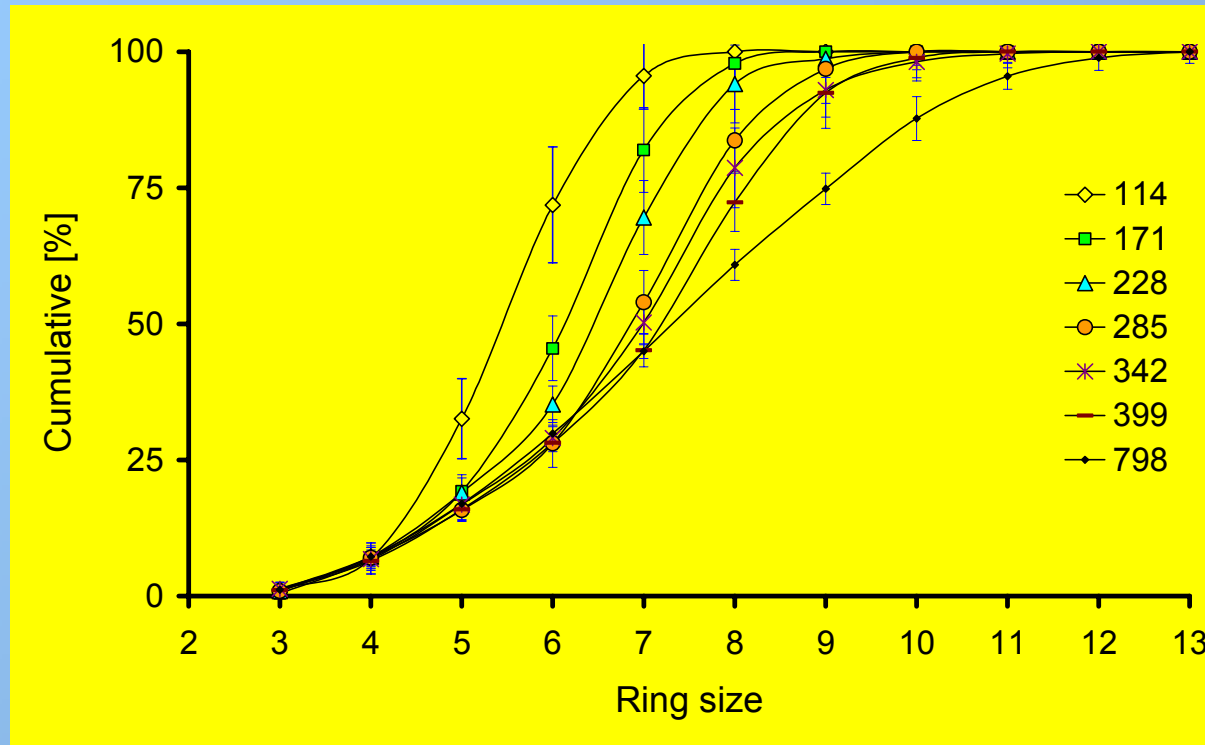


## Vliv velikosti buňky (počtu částic) na vibrační stavy (SRO)



Hustota vibračních stavů pro sklo  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$   
(počet atomů 114-798)

## Vliv velikosti buňky (počtu částic) na distribuci cyklů (MRO-LRO)



Sklo  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$

## Struktura skel a tavenin

- ❖ **Problémy:** i) representativnost struktury  
ii) stabilita potenciálů vůči struktuře
  
- ❖ **SRO:** RDF, AD = délka vazeb, vazebné úhly, koordinace
- ❖ **MRO:** Q-jednotky, distribuce a konektivita
- ❖ **LRO:** FSDP, BP, konektivita sítě, cykly
  
- ❖ **Cíl:** identifikace struktury = nalezení strukturního isomorfismu (obdoba primitivní buňky v krystalických látkách)

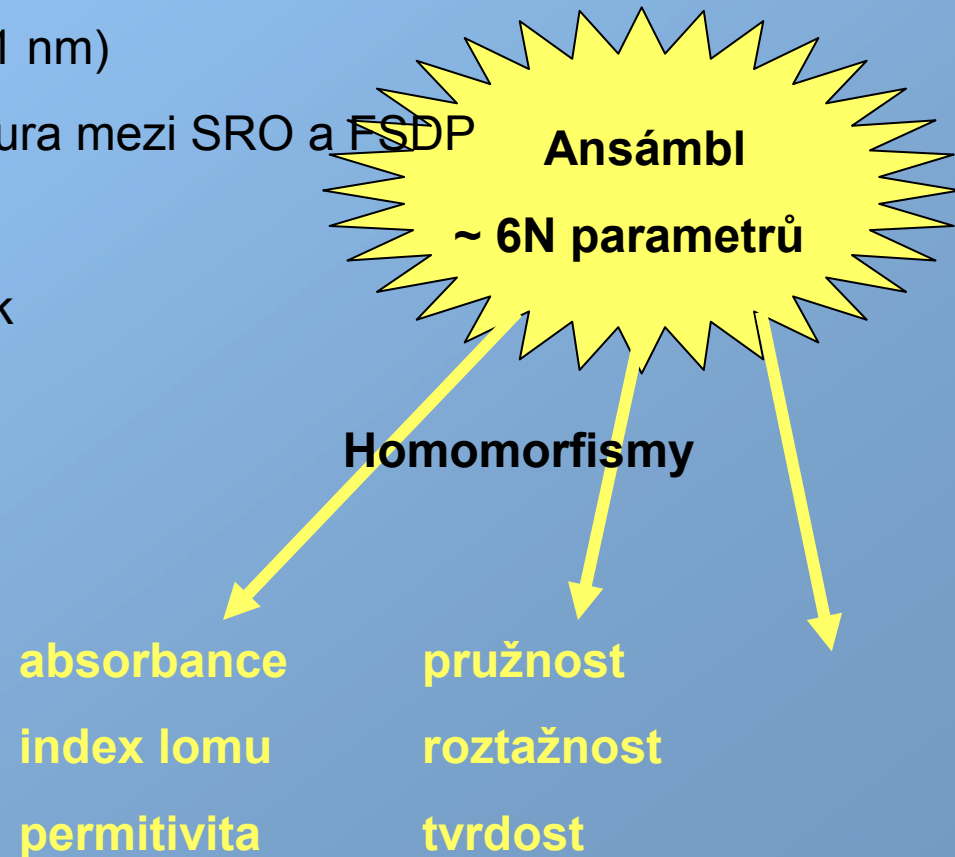


# MD ve vztahu k technologiím: proč neděláme tailoring křemičitých skel?

- ❖ Přirozený nano-materiál (FSDP ~ 1 nm)
- ❖ Experimentálně nedostupná struktura mezi SRO a FSDP
- ❖ Neexistující popis struktury
- ❖ Sklo nemá mikroskopický protějšek

## Cíl

- ❖ „Pochopení“ materiálu
- ❖ Kvalitativní popis vlastností
- ❖ Kvantitativní popis vlastností
- ❖ Predikce chování (vlastností)



## Aplikace I - Mechanické vlastnosti NCS skla

(15,8 wt.% Na<sub>2</sub>O, 10,5 wt.% CaO, 73,7 wt.% SiO<sub>2</sub>)

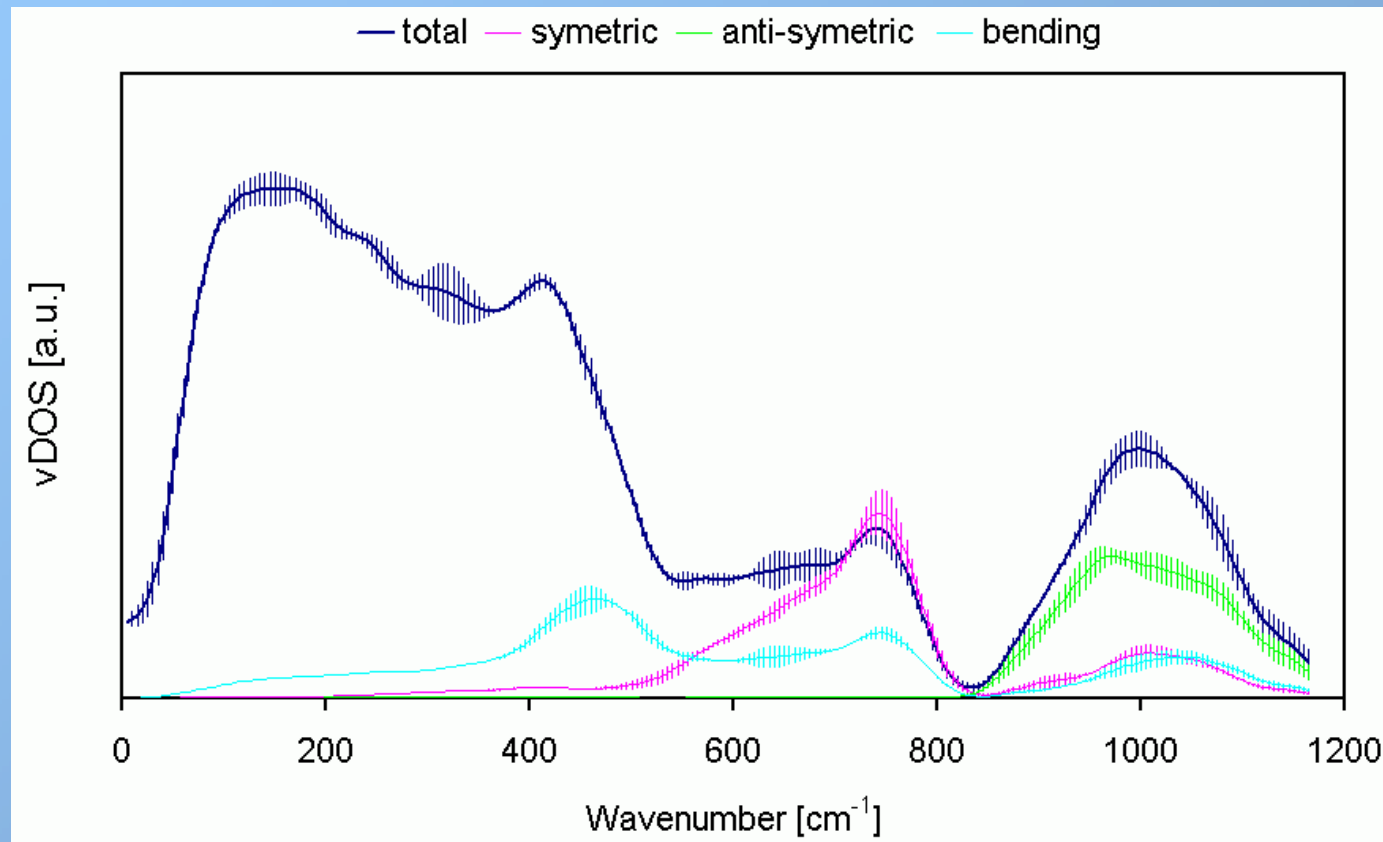
(24 Si, 4 Ca, 12 Na, 66 O)

	cnf-1	cnf-3	QMD	exp.
$B$ [GPa]	40.1	32.8	$36.5 \pm 4.5$	41.3
$G$ [GPa]	23.8	22.5	$23.1 \pm 3.4$	28.6
$E$ [GPa]	59.5	54.9	57.2	69.8
$\nu$	0.253	0.221	0.237	0.218
$v_l$ [ms <sup>-1</sup> ]	5527	5193	$5360 \pm 542$	5248
$v_t$ [ms <sup>-1</sup> ]	3216	2763	$2989 \pm 483$	3363



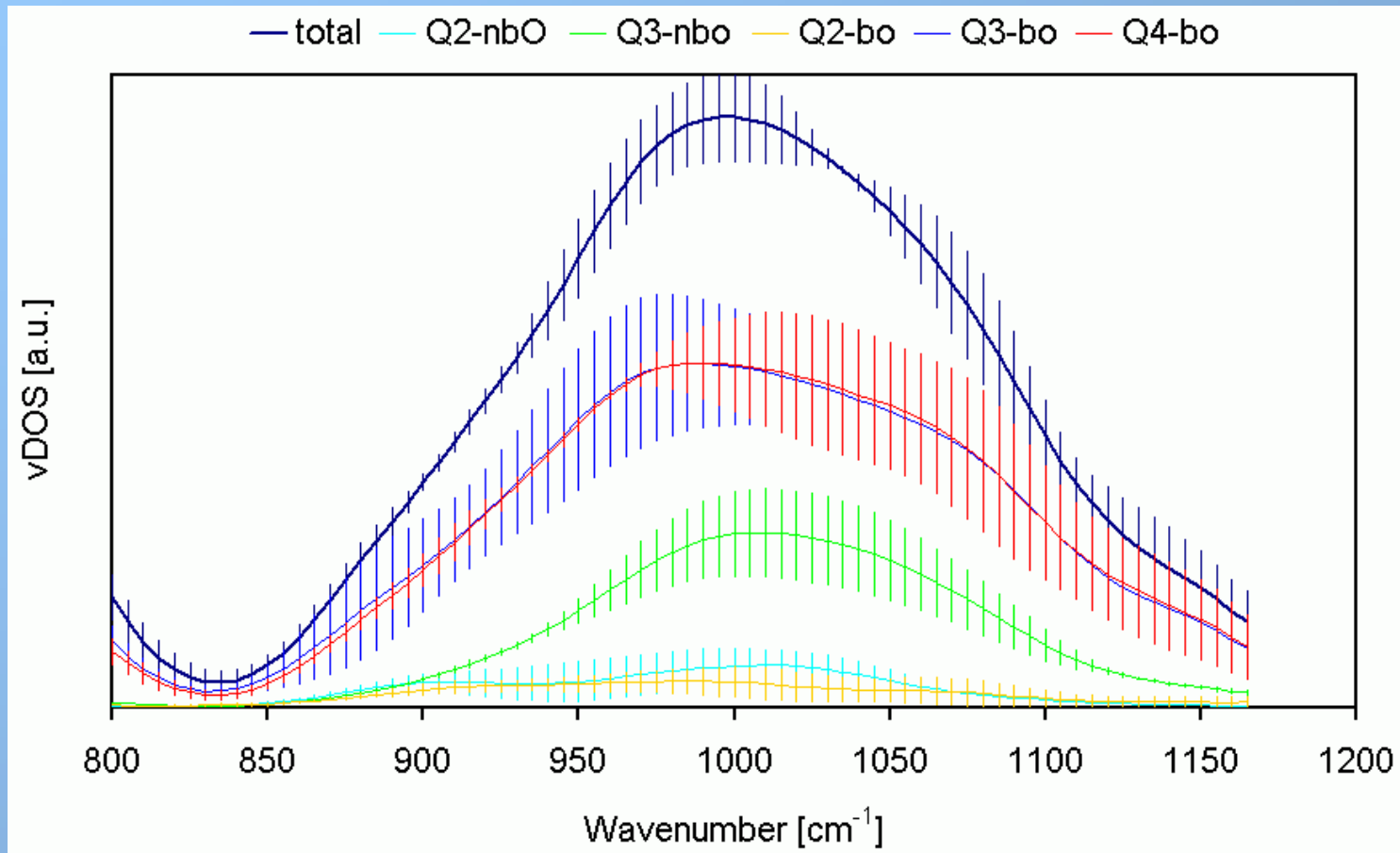
# Aplikace II – Vibrační spektra

( $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 75\text{SiO}_2$ )

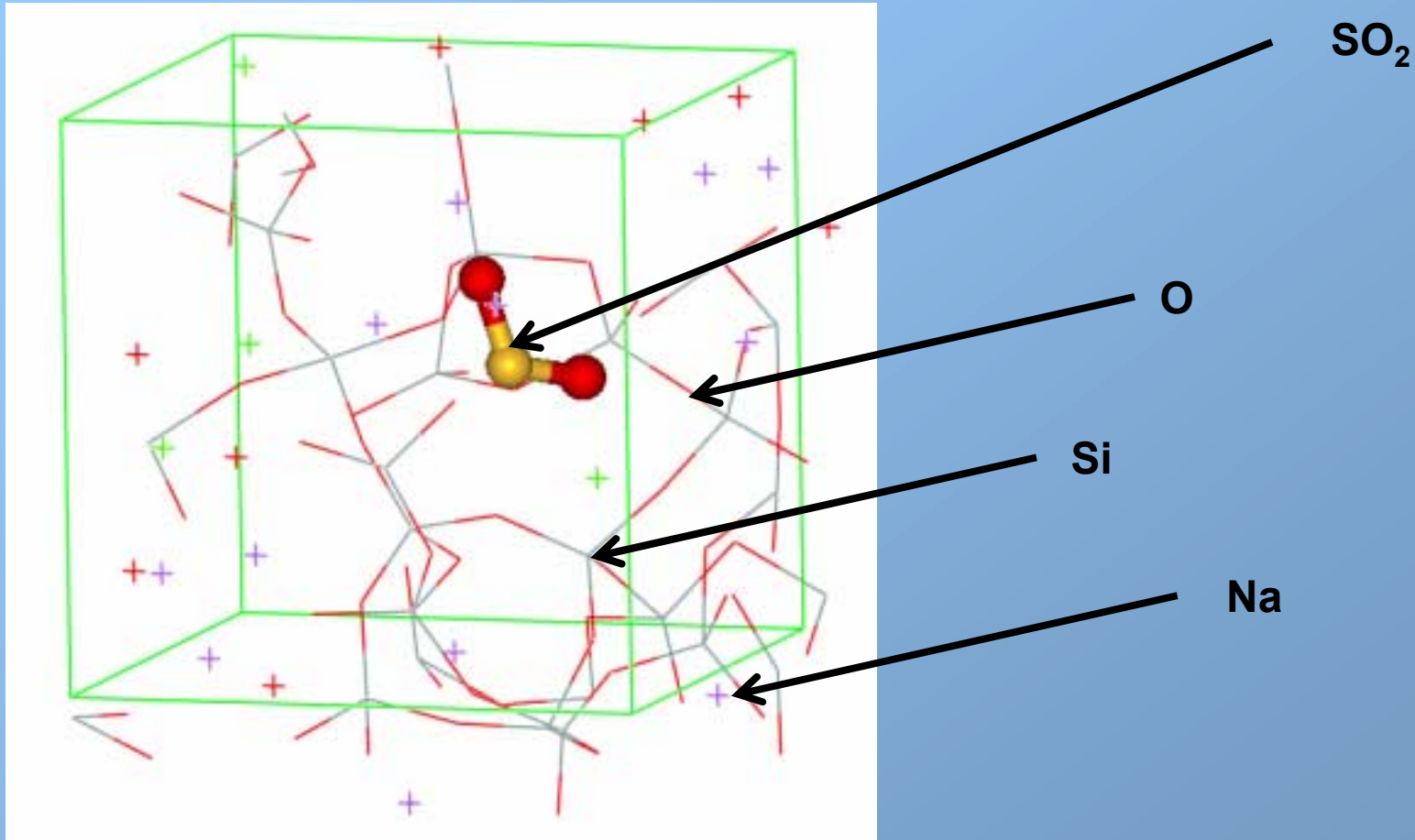


# Aplikace II – Vibrační spektra

( $15\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 75\text{SiO}_2$ )



## Aplikace III – Chování S v tavenině

 $\text{SO}_2$ 

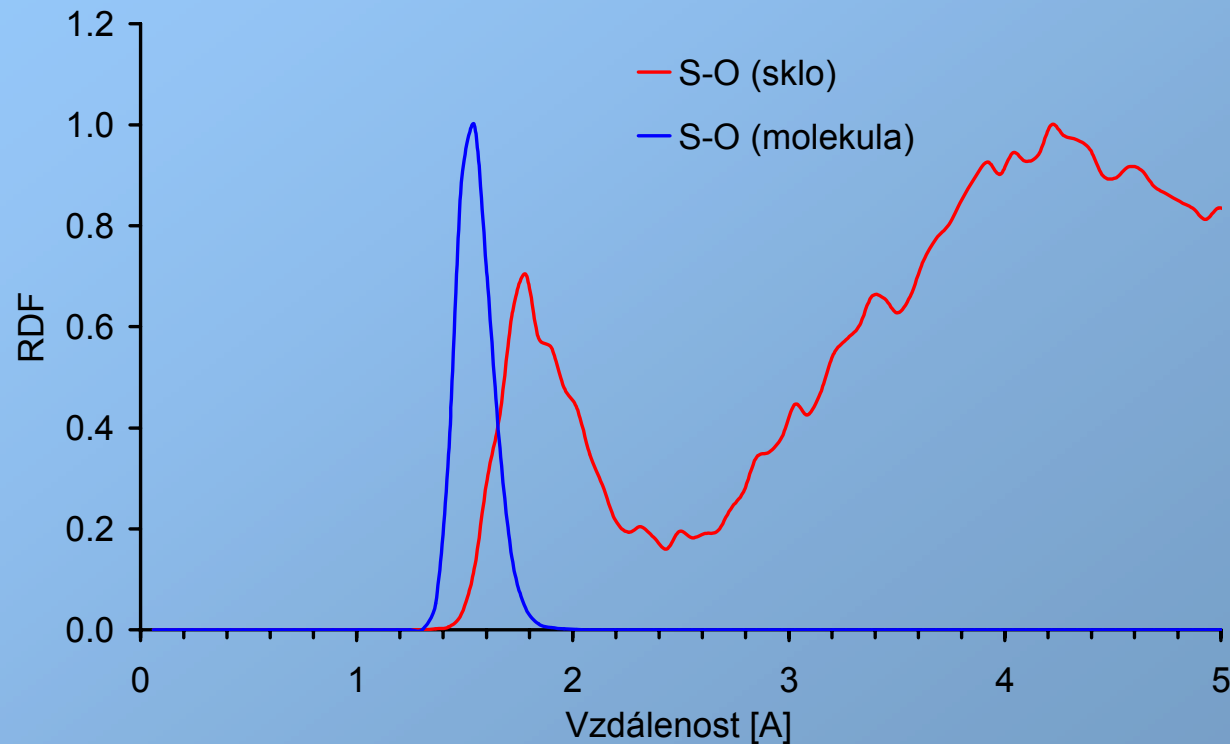
O

Si

Na

## Aplikace III – Chování S v tavenině

(20 ps; 2500K )



Jak dál:

- *teplota*

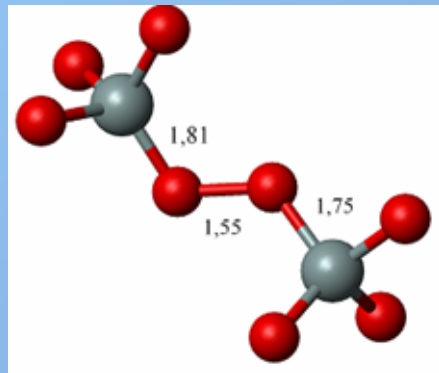
- *redox*

- *strukturní  
perturbace*

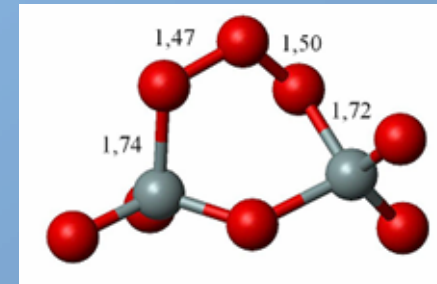
-  $\mu_{el}$

## Aplikace IV – Úprava skla na mikroúrovni elektronovým svazkem

- ❖ složení (ochuzení o alkálie)
- ❖ morfologie povrchu (drsnot)
- ❖ reaktivita (volné kyslíky, peroxidové vazby)
- ❖ index lomu (hustota)

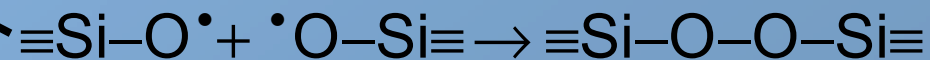
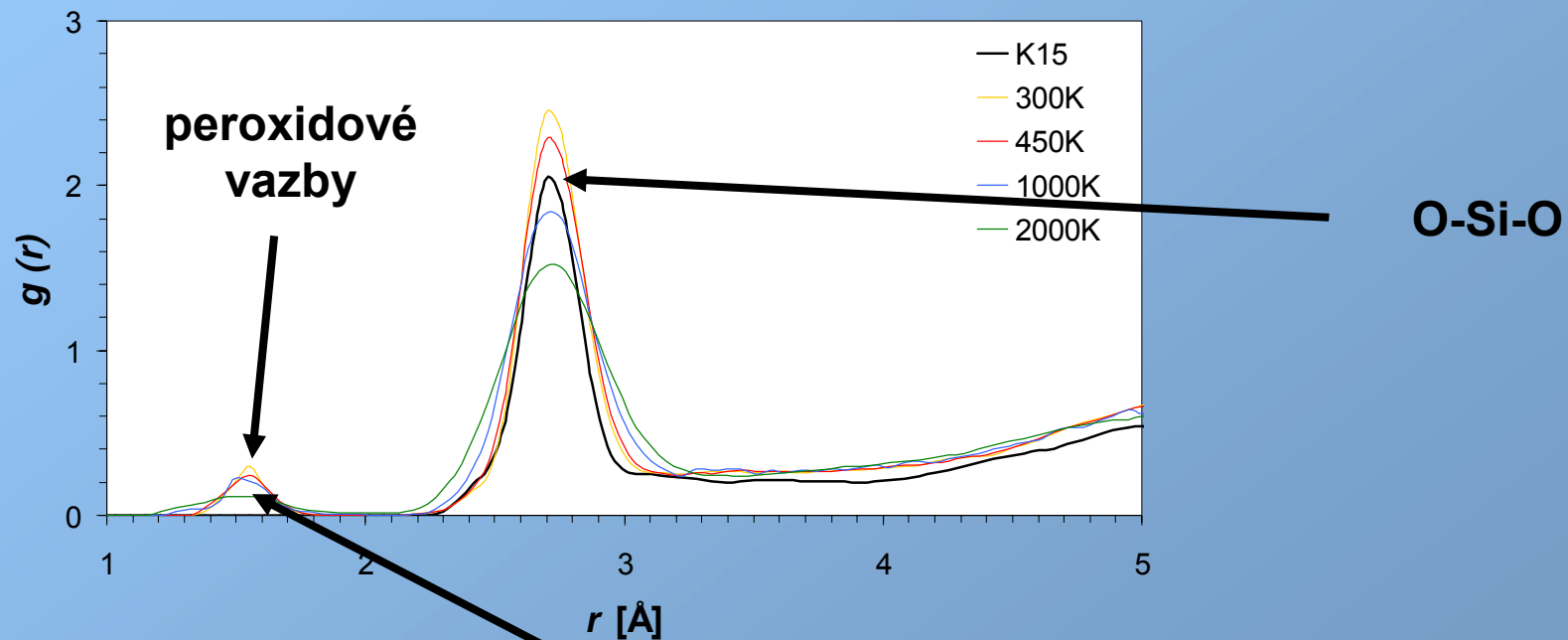


***Peroxidová vazba ve skle K15,  
vzniklá po dealkalizaci***

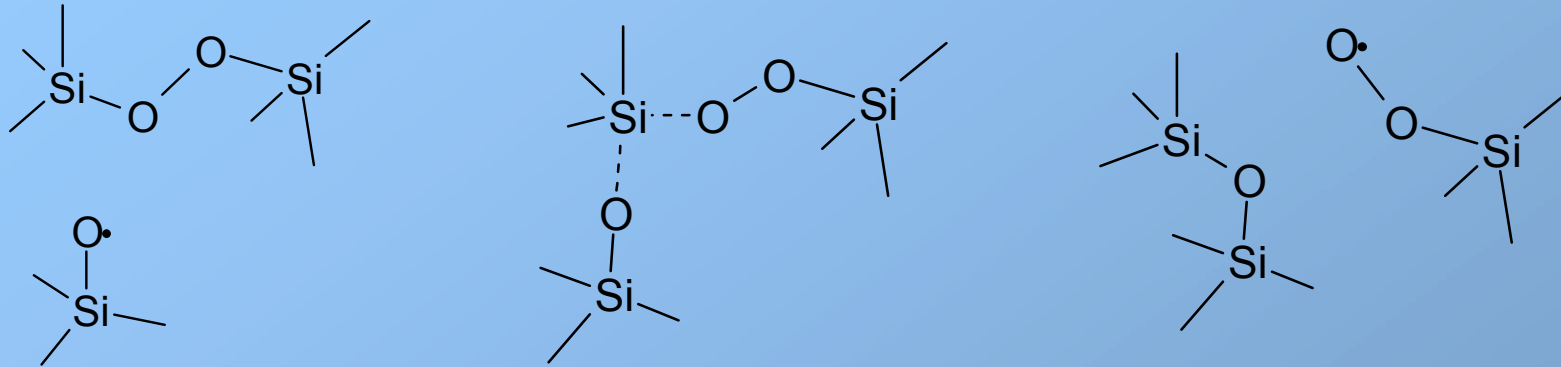


***Ozonidová vazba (?) ve skle  
K15, vzniklá po dealkalizaci***

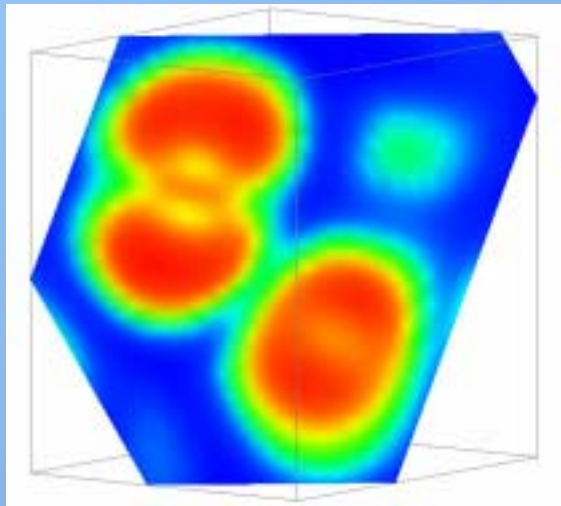
# Aplikace IV – Úprava skla na mikroúrovni elektronovým svazkem



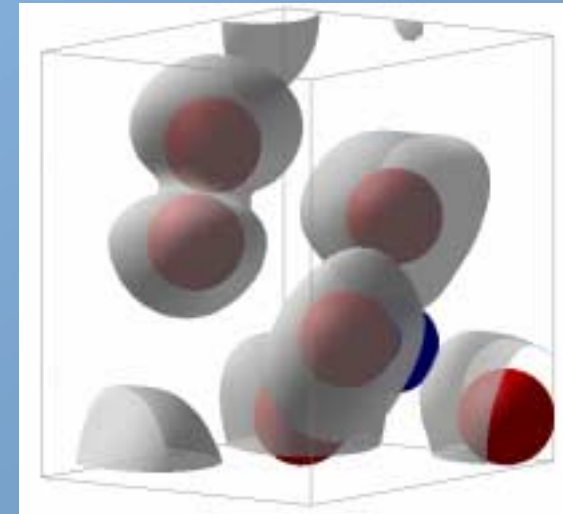
## Aplikace IV – Úprava skla na mikroúrovni elektronovým svazkem



*Vznik peroxidového fragmentu:*



*Ozonidový fragment  
(?)  
ELF: O<sub>2</sub> + NBO*



## Závěr a výhled

- ❖ MD – unikátní metoda (simulace versus realita? – MRO!!!)
- ❖ CMD a QMD komplementární
- ❖ Potenciály, pseudopotenciály
- ❖ Struktura
- ❖ Co to je sklo? – atomární pohled
- ❖ Aplikace MD:
  - i) kde experiment nemůže ( $T, p, t, radiace$ )
  - ii) kde je experiment drahý
  - iii) kde experiment je časově náročný (závislosti na složení, na vnějších podmínkách)
- ❖ Výhled
  - růst QMD
  - povrchy
  - rozhraní

