

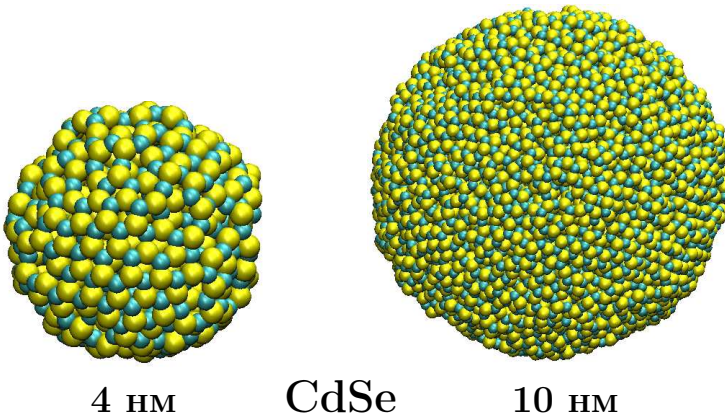
Молекулярно-динамическое моделирование структуры коллоидных квантовых точек и их нанокластеров

Невидимов А.В., Кременец В.А., Разумов В.Ф.

Иваново, 1–4 июля 2017

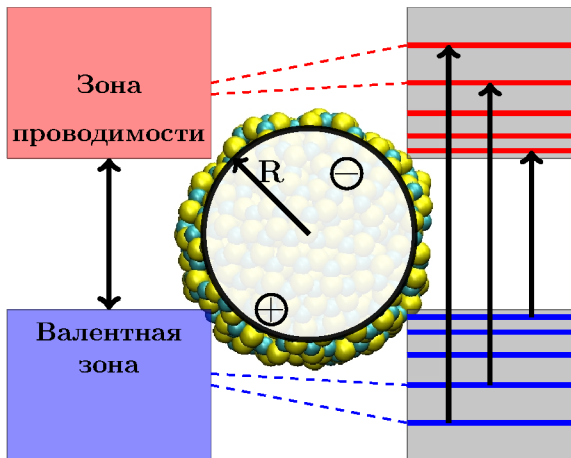
Коллоидные квантовые точки

Сферические полупроводниковые наночастицы:

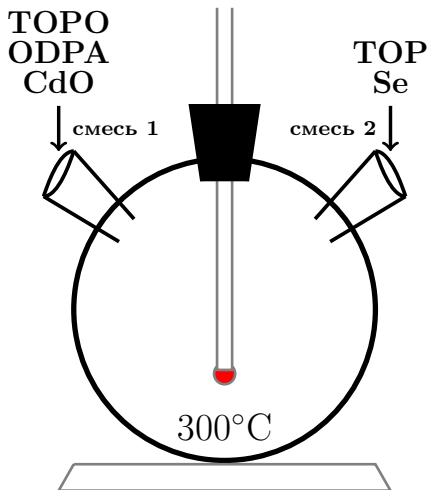


Коллоидные квантовые точки

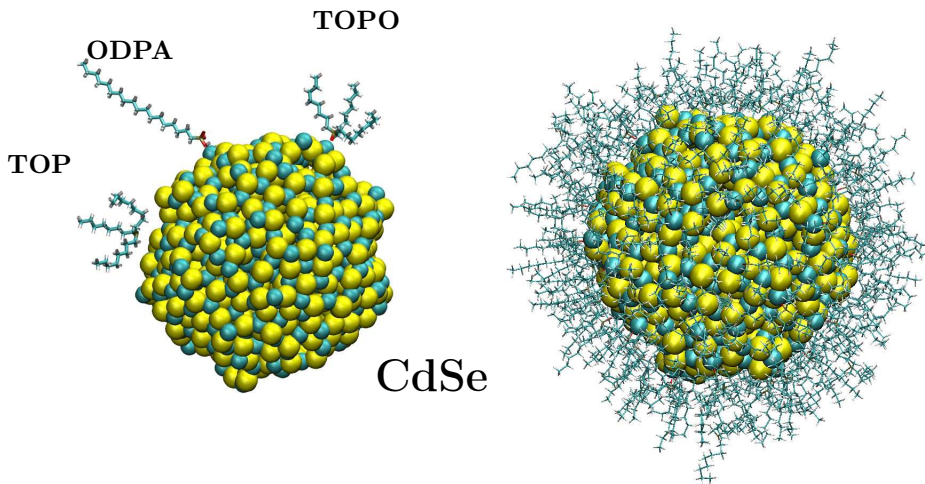
Квантово-размерный эффект:



Синтез и стабилизация ККТ



Синтез и стабилизация ККТ



Замена растворителя



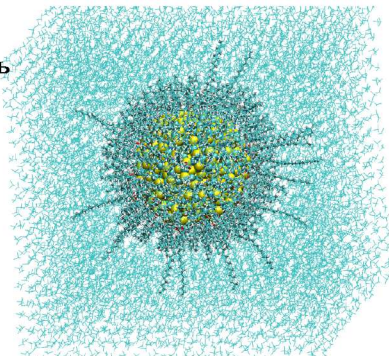
Исходный растворитель

ODPA, TOP, ТОРО

Жидкий при 300°C

Твёрдый при 25°C

Оптические свойства
сохраняются



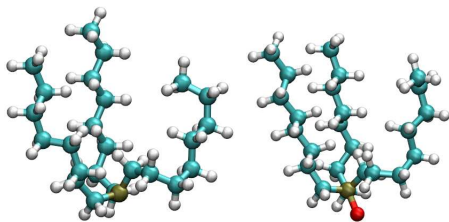
Новый растворитель

Хлороформ

Жидкий при 25°C

Постепенная деградация
оптических свойств

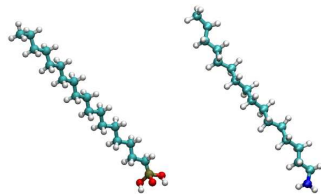
Влияние лигандов



TOP

TOPO

Деградация свойств



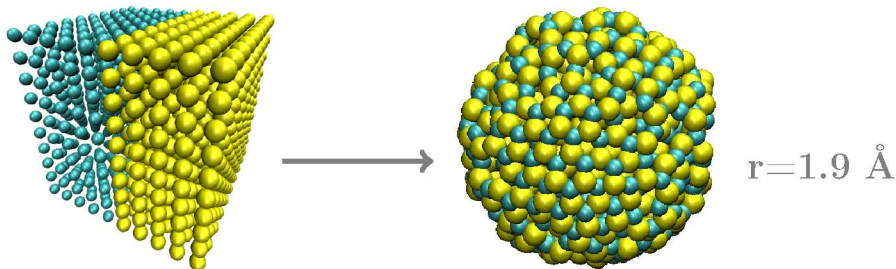
ODPA

HDA

Стабилизация

1. Наночастица CdSe

Параметры моделирования

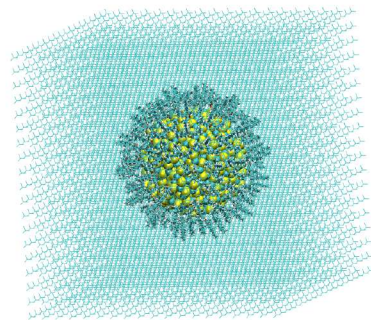
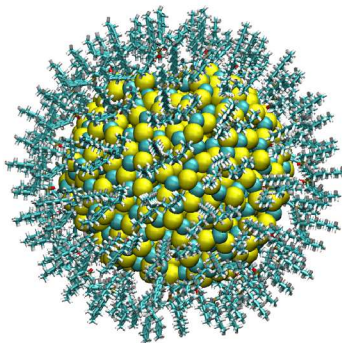
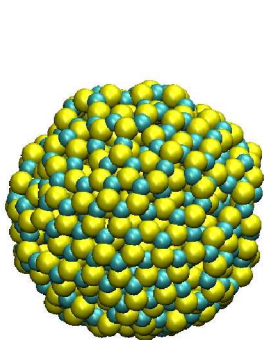


$$U_{ij} = \varepsilon_{ij} \left(\left(\frac{R_{min}}{R_{ij}} \right)^6 - 2 \left(\frac{R_{min}}{R_{ij}} \right)^{12} \right) + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R_{ij}}$$

ε_{Cd}	ε_{Se}	$R_{min,Cd}$	$R_{min,Se}$	q_{Cd}	q_{Se}
0.0334	0.0296	2.222	5.882	+1.18	-1.18

2. Лигандная оболочка TOR+ТОРО

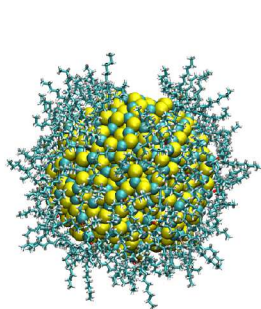
Подготовка стартовой геометрии



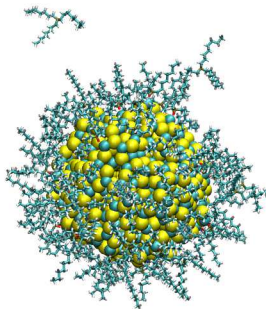
Параметры систем

Система	Растворитель	N_{TOP}	N_{TORO}
C1	—	30	30
C2	Хлороформ	30	30
C3	Метанол	30	30
C4	—	50	50
C5	Хлороформ	50	50
C6	Метанол	50	50
C7	—	75	75
C8	Хлороформ	75	75
C9	Метанол	75	75

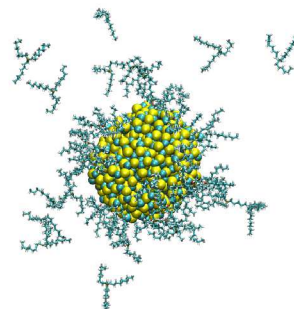
Лиганды на свободной поверхности



Без растворителя (C1)



Хлороформ (C2)

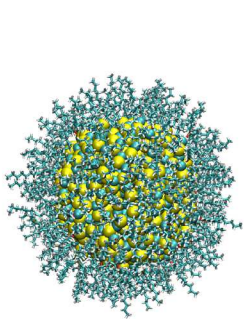


Метанол (C3)

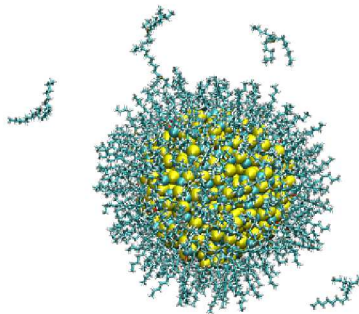


Молекулы ТОР и ТОРО вымываются растворителем

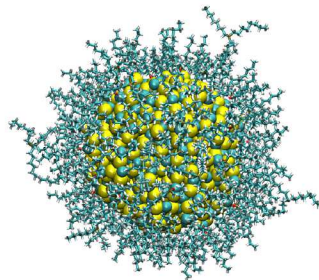
Лиганды на плотноупакованной поверхности



Без растворителя (C4)



Хлороформ (C5)

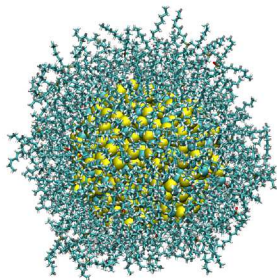


Метанол (C6)



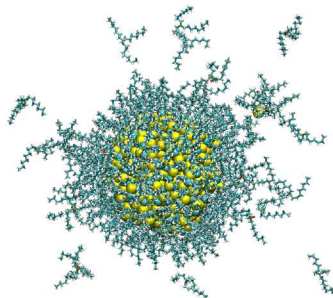
Поверхность способна вместить больше 100 молекул ТОР+ТОРО

Лиганды на избыточноупакованной поверхности



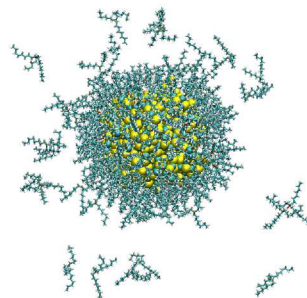
Без растворителя (C7)

105



Хлороформ (C8)

101



Метанол (C9)

103



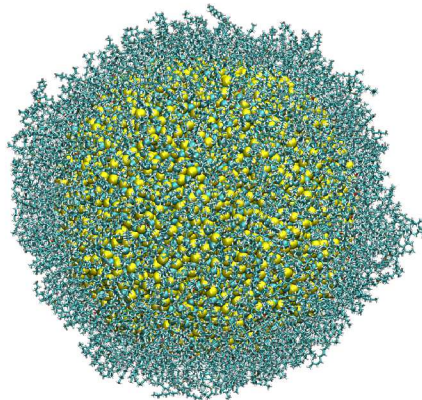
Оптимальное число молекул TOP+ТОРО около 105

Лиганды на большой наночастице

$$N_{TOP}^{start} = 303; N_{TOPO}^{start} = 303$$

$\Downarrow$

$$N_{TOP}^{end} = 126; N_{TOPO}^{end} = 299$$



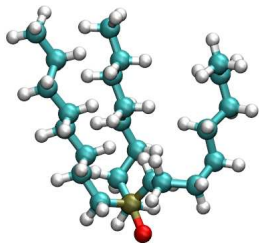
Лиганды на произвольной наночастице

Имеем:

$$R_1 = 1.9 \text{ нм} \Rightarrow N_1 = 105 \text{ и } R_2 = 4.5 \text{ нм} \Rightarrow N_2 = 425$$

Формула $N \sim 4\pi R^2$ не работает

σ_0 зависит от R



Пусть σ_h не зависит от R на некотором расстоянии h от поверхности:

$$\sigma_h = \frac{4\pi(R + h)^2}{N}$$

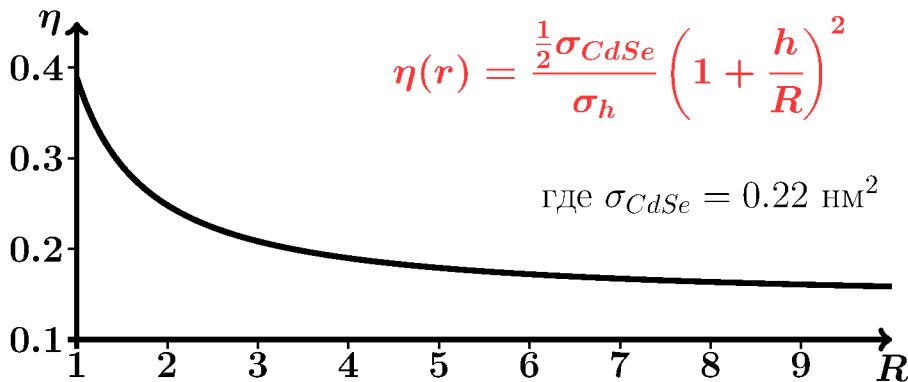
Тогда $h = 0.67 \text{ нм}$, $\sigma_h = 0.79 \text{ нм}^2$

Лиганды на произвольной наночастице

Далее:

$$N = \frac{4\pi(R+h)^2}{\sigma_h}$$

$$\sigma_0 = \frac{\sigma_h R^2}{(R+h)^2}$$

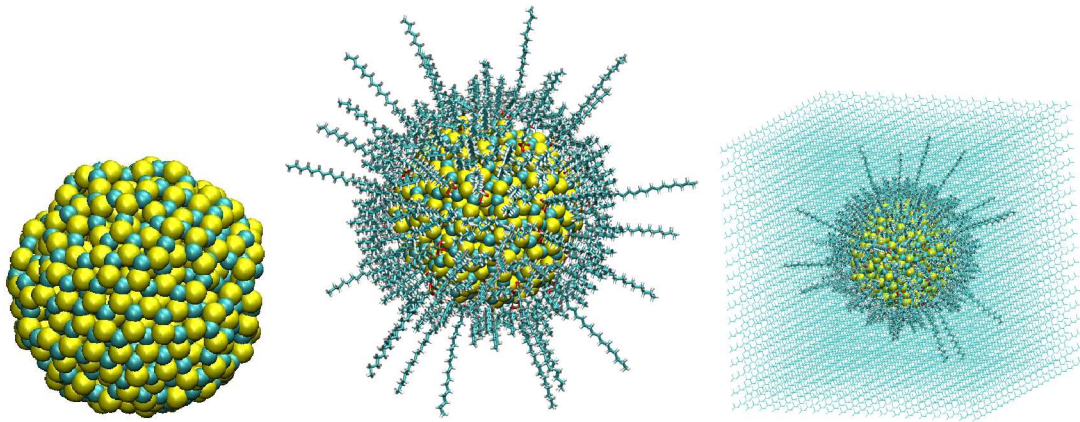


Лиганды ТОР+ТОРО

1. ТОР и ТОРО легко вымываются растворителем.
2. Доля защищённых атомов поверхности мала.

3. Лигандная оболочка TOP+ТОРО+ODPA

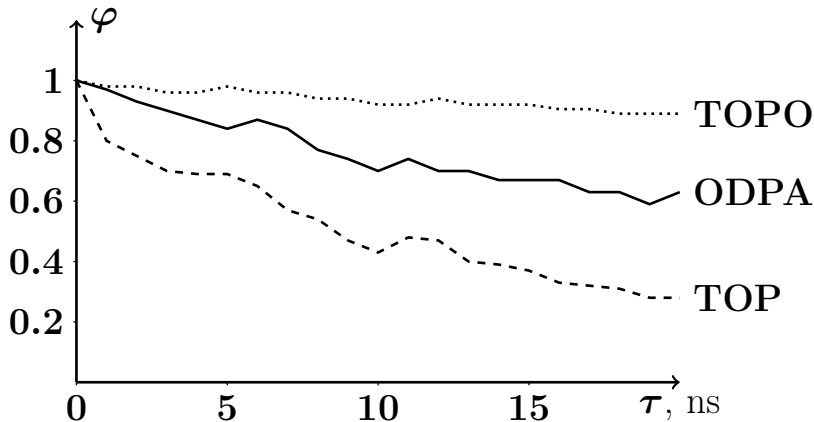
Подготовка стартовой геометрии



Параметры систем

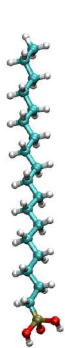
Система	Растворитель	N_{TOP}	$N_{ТОРО}$	$N_{ОДРА}$
C11	—	53	53	30
C12	Хлороформ	53	53	30
C13	Метанол	53	53	30
C14	—	30	30	160
C15	Хлороформ	30	30	160
C16	Метанол	30	30	160

Результаты расчёта (C15)

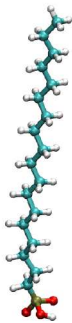


ODPA удерживается не лучше TOPO.

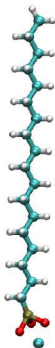
Формы ОДРА



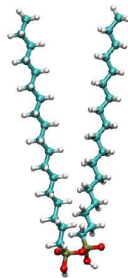
H_2A



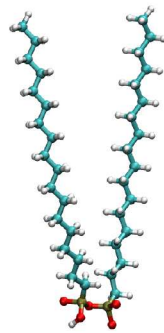
$\text{Cd}(\text{HA})_2$



CdA



H_2Z



$\text{Cd}(\text{HZ})_2$

Параметры систем

Система	Форма ODPА	N_{TOP}	N_{TOPO}	N_{ODPA}
C17	H_2A	$53 \rightarrow 23$	$53 \rightarrow 49$	$30 \rightarrow 21$
C18	$Cd(HA)_2$	$53 \rightarrow 14$	$53 \rightarrow 52$	$20 \rightarrow 20$
C19	CdA	$53 \rightarrow 27$	$53 \rightarrow 51$	$30 \rightarrow 30$
C20	H_2Z	$53 \rightarrow 26$	$53 \rightarrow 52$	$20 \rightarrow 15$
C21	$Cd(HZ)_2$	$53 \rightarrow 12$	$53 \rightarrow 50$	$10 \rightarrow 10$

Результаты расчётов

Система	Форма ODPА	μ	η
C17	H ₂ A	41	0.29
C18	Cd(HA) ₂	80	0.37
C19	CdA	185	0.39
C20	H ₂ Z	41	0.31
C21	Cd(HZ) ₂	50	0.31

Для сравнения:

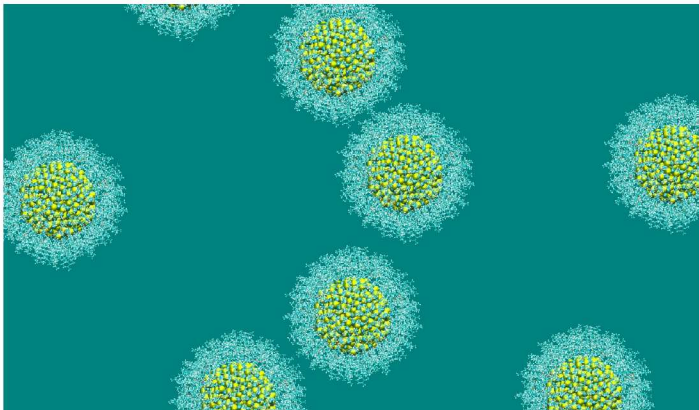
Система	Лиганды	μ	η
C0	—	21	—
C7	37ТОР+68ТОРО	30	0.25

Лиганды TOP+ТОРО+ODPA

1. Нейтральные формы ODPA вымываются растворителем.
2. Ионные формы ODPA удерживаются в оболочке.
3. Доля защищённых атомов поверхности значительно возрастает.

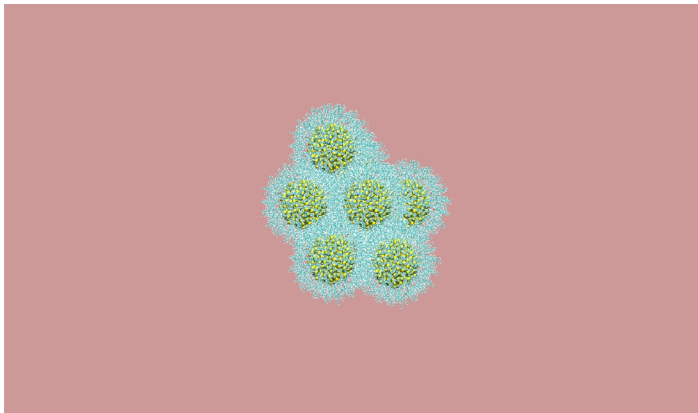
4. Нанокластеры ККТ

Образование НК



Хлороформ

Образование НК

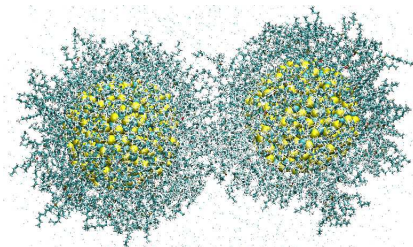


Метанол

Моделирование НК

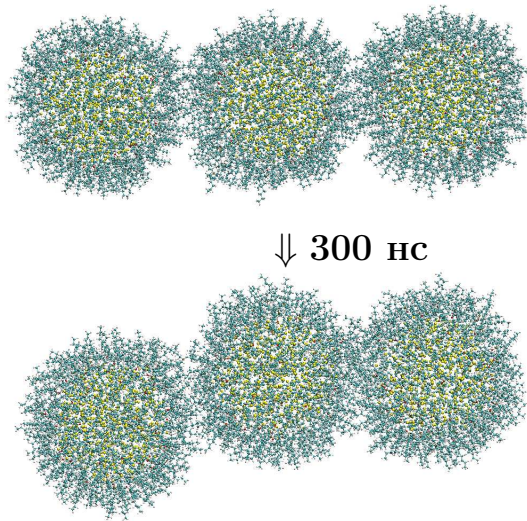
1. НК может содержать 10^2 – 10^4 наночастиц.
2. Моделировать строение НК в явном виде невозможно.
3. Ключевой вопрос: плотная или рыхлая упаковка НК?
4. Достаточно рассмотреть НК из малого числа ККТ.
5. Растворитель не требуется.

НК из 2 наночастиц



Невозможно определить относительное перемещение

НК из 3 наночастиц



Спасибо за внимание