arXiv:2303.06995v1 [cond-mat.mtrl-sci] 13 Mar 2023

通过形状调控调整金属纳米颗粒的弹性性质：从原子模型到连续模型

Matteo Erbi'[1] Hakim Amara[1, 2, *] 和 Riccardo Gatti[1, †]
[1] *Laboratoire d'Etude des Microstructures, ONERA-CNRS, UMR104, Université Paris-Saclay, BP 72, Châtillon Cedex, 92322, France*
[2] *Université de Paris, Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ), F-75013, Paris, France*
(日期：2023年3月14日)

理解并掌握金属纳米颗粒的力学性质，对其广泛应用至关重要。在此背景下，我们采用原子尺度（分子动力学）和连续尺度（有限元）计算，详细研究金纳米颗粒在变形过程中的行为。结合这两种方法，我们表明，此类纳米物体的弹性性质取决于其尺寸，但更重要的是取决于其形状。为此，我们在结果分析中引入了一个描述符，从而能够区分本研究所考察的不同纳米颗粒形状。此外，我们还采用上述方法研究了其他过渡金属纳米颗粒（铜和铂）。结果显示，其弹性性质同样强烈依赖于形状，凸显了本研究发现的普适性。

I. 引言

金属纳米颗粒（NP）是令人着迷的对象，由于其表面积与体积之比很高，其性质与块体对应物显著不同。因此，人们预期，基于纳米颗粒的多种技术将在催化、医疗或光学应用等不同领域得到应用[1]。然而，无论用途如何，纳米颗粒都可能受到力学约束，进而发生结构变化，甚至出现不可逆变化，严重影响其预期用途[2]。在此背景下，理解弹性变形导致的小尺寸金属纳米颗粒的结构变化至关重要。不过，研究时必须考虑到纳米尺度下的物理特性有所不同，尤其是直径小于约 10 nm 的纳米颗粒。典型例子包括纯纳米颗粒的熔化温度[3] 或表面能[4] 对尺寸的依赖，以及双金属纳米合金的有序-无序转变温度[5]。

关于金属材料的力学性质，通常会观察到，随着特征微观结构长度尺度减小，强度会提高[6,7]。这主要涉及最小尺寸约为数百纳米的系统；在塑性变形的情况下，已指出存在三个区间：纳米尺度区间（$\sim$ 100 nm及以下）、中间区间（100 nm至约1 μm）以及类块体区间[8]。然而，研究几纳米大小纳米颗粒的力学性质要复杂得多。从实验角度来看，原位透射电子显微镜纳米压痕是一种适合解决这一问题的工具，因为它能够实时监测变形[9–12]。尽管这些技术功能强大，但操作相当繁琐，限制了其在系统研究中的应用，而且通常需要数值方法的辅助。事实上，已有不同的理论模型基于解析计算提出，用于表征纳米颗粒在弹性变形下的结构性质[13,14]。尽管这些模型在形式上颇具吸引力，但实际上并不适用于纳米颗粒，因为它们没有明确考虑纳米颗粒的有限形状，即表面、顶点和棱边所起的主导作用，而这些因素会带来特定的结构性质。更具体地说，不应忽视不同表面位点的性质，尤其是随着尺寸减小，在大尺寸下占主导地位的晶面所作的贡献会下降，顶点和棱边的作用则相应增强。为了获得原子尺度的视角，并清晰地处理表面位点，计算机模拟通常被视为研究纳米颗粒力学性质的有用工具。在各种可用技术中[15–17]，分子动力学（MD）模拟应用最为广泛，因为它能够精确表征纳米颗粒在变形下的弹性和塑性机制，其尺寸与实验中使用的纳米颗粒相近[18–21]。

令人惊讶的是，目前尚无关于尺寸和形状对纳米颗粒弹性性质影响的全面研究。此前发表的大多数研究关注沿特定取向对尺寸较大的纳米颗粒（大于 10 纳米）进行单轴压缩，而这些纳米颗粒的形状（立方形、球形、截角球形等）鲜少见于实验。然而，这些研究并不充分，难以更好地理解和预测金属纳米颗粒在弹性变形下的性质。为解决这一问题，本研究采用互补方法，即分子动力学和有限元，考察尺寸不同（范围为 4 至 25 纳米）、形状各异（截角立方体、立方八面体和 Wulff 形状）且接近实验观测结果的纳米颗粒。借助这些方法，分析沿 (111) 和 (001) 晶面进行纳米压痕时产生的弹性变形。研究将考察三种不同金属（金、铜、铂）的纳米颗粒，以尽可能得出普遍适用的结论。

II. 方法论

A. 纳米颗粒

纳米颗粒是有限尺寸的体系，不能被视为晶体固体的简单碎片，因此其结构排列方式不同于块体材料[22]。在此背景下，Wulff 提出了一条著名规则，用以描述自由多面体晶体的平衡形态[23]，该规则后来扩展至负载体系[24]。在所有已确定的可能结构中，我们重点研究实验中观测到的形貌，即截角立方体、立方八面体和 Wulff 形状（见图1a）。需要指出的是，本文不考虑常见于小型聚集体中的特殊情况——二十面体纳米颗粒，因为当颗粒尺寸大于 4–5 纳米时，二十面体排列并不稳定。如所见

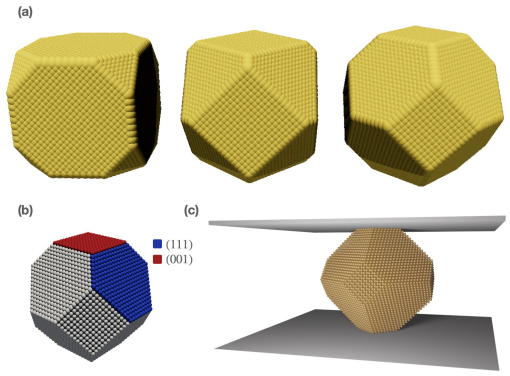

图 1. (a) 截角立方体、立方八面体和 Wulff 结构；(b) 纳米颗粒表面的 (001) 和 (111) 晶面；(c) 纳米颗粒压痕的示意图，其中施加了平面压头。

见图 1b，本文研究的形状基于面心立方（FCC）晶格，因此外表面具有 (111) 和 (001) 取向的晶面。为突出尺寸效应，本文考虑直径（d）在 4 至 25 nm 范围内的纳米颗粒（约 10^2 至 10^6 个原子）。更具体地说，d 定义如下：

$$d = 2 \cdot \left(\frac{3V_{eff}}{4\pi} \right)^{1/3}$$

其中，V_{eff} 为一个球体的有效体积，该球体的体积与所考虑纳米颗粒的精确体积相等。尺寸与纳米颗粒的原子数密切相关，使我们能够以更系统的方式研究相同尺寸下的不同形状。最后，本文考虑了不同的过渡金属元素（金、铜和铂），以尽可能广泛地推广关于弹性性质的结论。

下面将详细介绍使用平面压头使纳米颗粒变形的过程（见图1c），从原子尺度以及连续介质方法。

B. 原子尺度计算——分子动力学

分子动力学模拟使用开源的“大规模原子/分子海量并行模拟器”（LAMMPS）软件包[25]进行。为了研究纳米颗粒的纳米压痕，我们采用了参考文献[18,20,21,26]中成功使用的方法论。本研究使用一种特定的N体原子间势，该势源自紧束缚方案的二阶矩近似（TB-SMA），在原子尺度上考察金、铜和铂纳米颗粒。[27,28] TB-SMA 模型的准确性取决于

	晶格参数	能量	内聚	B	C’	C_{44}
SMA（金）	4.08		-3.81	165	16.0	44.5
实验（金）	4.08		-3.81	166	16.0	45.0
SMA（铜）	3.63		-3.39	154	23.0	54.5
实验（铜）	3.62		-3.50	142	24.0	75.0
SMA（铂）	3.98		-5.53	220	35.0	100
实验（铂）	3.92		-5.86	288	52.0	77.0

表 I. 我们的 TB-SMA 模型与实验数据的比较：面心立方结构中金、铜和铂的晶格参数（ ˚A）[29] 内聚能（eV/at）、[29] 体积模量和弹性模量（吉帕）[30]。

这在很大程度上取决于势参数所拟合的数据集是否有效。这里，我们仅概述 TB-SMA 势的关键要点，详细内容请参阅[31–33]。具体而言，TB-SMA 势的参数是通过拟合面心立方结构的晶格参数、内聚能和弹性模量（体积模量及两个剪切模量）的实验值获得的，如表I所示。因此，这种方法非常适用于处理大型系统（∼1000 最多包含 10000 个原子），并能再现过渡金属和贵金属的主要能量性质。值得注意的是，采用这种方法，我们能够区分不同的表面位点，即顶点、棱边和晶面。显然，随着尺寸增大，对于小尺寸体系占主导地位的顶点和棱边所作的贡献会减小，晶面的贡献则相应增大。

通过纳米压痕过程模拟纳米颗粒的压缩时，采用时间步长为 1 fs 的 Verlet 算法，并结合温度为 0.01 K 的 Nose-Hoover 恒温器，在 NVT 正则系综中积分运动方程。超晶胞在所有方向上的尺寸都足够大，可避免周期性边界条件导致的图像间相互作用所引起的伪影。压缩前，将纳米颗粒在 0.01 K 下弛豫，直至总能量收敛（相对误差 $\epsilon_r = 10^{-5}$ 被视为满足收敛条件），以获得平衡构型。如图1c 所示，压头和基底用两个平行于纳米颗粒 (001) 或 (111) 晶面的刚性无限平面模拟。其影响

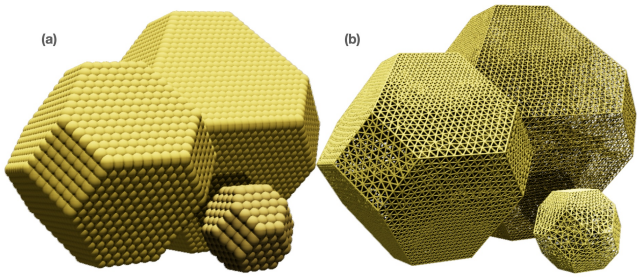

图 2. (a) 不同尺寸的纳米颗粒，展示了表面位点，即顶点、棱边、(001) 和 (111)晶面。(b) 有限元计算中使用的典型网格，表面位点处的网格更加精细。

通过在分子动力学模拟中引入虚拟排斥力并将其纳入积分计算，来实现压头的作用。在本研究的模拟中，我们采用二次排斥力： $F(r) = -K(r-R)^2$ 其中 $K = 1000$ eV。 $^{\circ}\mathrm{A}^{-3}$ 和 R 分别对应压头的位置，与前人研究一致[18,26]。模拟过程中，我们使用两个移动压头（图1c 中的上、下平面），每个压头施加的应变率约为 $3 \cdot 10^{7}\mathrm{s}^{-1}$，对应的压头速度约为 0.06 至 0.6 $\mathrm{m{\cdot}s^{-1}}$ 。如参考文献[18]，所述，压头速度必须低于所研究材料中的声速，以便原子能在施加下一次位移前重新排列。

C. 连续介质建模——有限元

在我们的连续体方法中，假设材料为线弹性材料，采用有限元方法对压痕进行建模。在这一框架下，作用于系统的应力与其变形成正比，可由胡克定律表示为 $\sigma = E \cdot \epsilon$，其中$\sigma$ 和 ϵ 分别为二阶应力张量和应变张量， E 则为三阶弹性常数张量。在有限元计算中，通过在离散域（此处为纳米颗粒）内利用胡克定律求解力学平衡，并施加适当的边界条件，即可求解线弹性问题。本研究使用名为 FEniCS 的开源有限元代码[34]，该代码采用二阶偏微分方程和变分方法处理线弹性问题。连续域被离散为三维网格，在网格节点处计算解，即位移场（见图2a）。值得注意的是，生成精确网格是获得可与原子模拟相媲美结果的关键步骤。为此，我们对网格进行逐步细化，直到通过线性迭代求解器得到的结果收敛。与原子尺度的分子动力学研究类似，我们在纳米颗粒顶表面施加位移作为边界条件，以模拟刚性压头，同时固定底表面。生成的非均匀网格在更多点布置于接触表面附近的区域（即顶面和底面），因为预计这些区域会出现更非均匀的应力场，如图2a所示。此外，要对连续方程进行求解，必须考虑所研究系统适当的弹性常数。在本例中，块体面心立方晶体的立方对称性意味着只有三个独立的弹性常数（c_{11}, c_{12} 和 c_{44}）。为确保与分子动力学模拟保持一致，此处采用的数值是根据紧束缚二阶矩近似（TB-SMA）势在原子尺度上计算得到的（见表I），并使用胡克定律的各向异性形式。

III. 金纳米颗粒

现在从宏观和局部两个层面比较前述两种方法计算得到的金纳米颗粒的弹性性质。首先，考察真实应力-真实应变曲线，以确定整体力学性质。接着，计算应力分布图，以深入了解纳米颗粒弹性变形的局部情况。

A. 应力-应变曲线

我们首先通过应力-应变曲线考察纳米颗粒在变形下的力学响应。图 3展示了对特定尺寸和形状的金纳米颗粒进行这类分析的典型示例。对于分子动力学模拟，

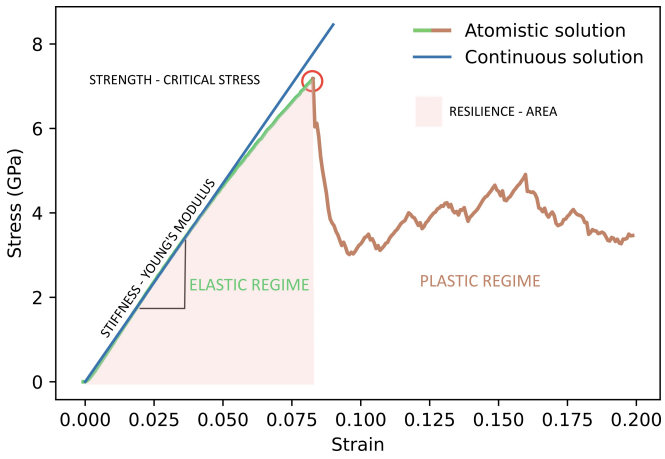

图 3. 典型应力-应变曲线。连续解与原子尺度解的比较。

所有计算结果的共同特征表明存在两个主要区间。在加载的极早期阶段，应力变化起初呈线性，对应于弹性区间。随后，应力达到峰值，该峰值定义了屈服点，即纳米颗粒所能承受的最大应力。超过这一点后，应力明显下降，表明塑性变形已经

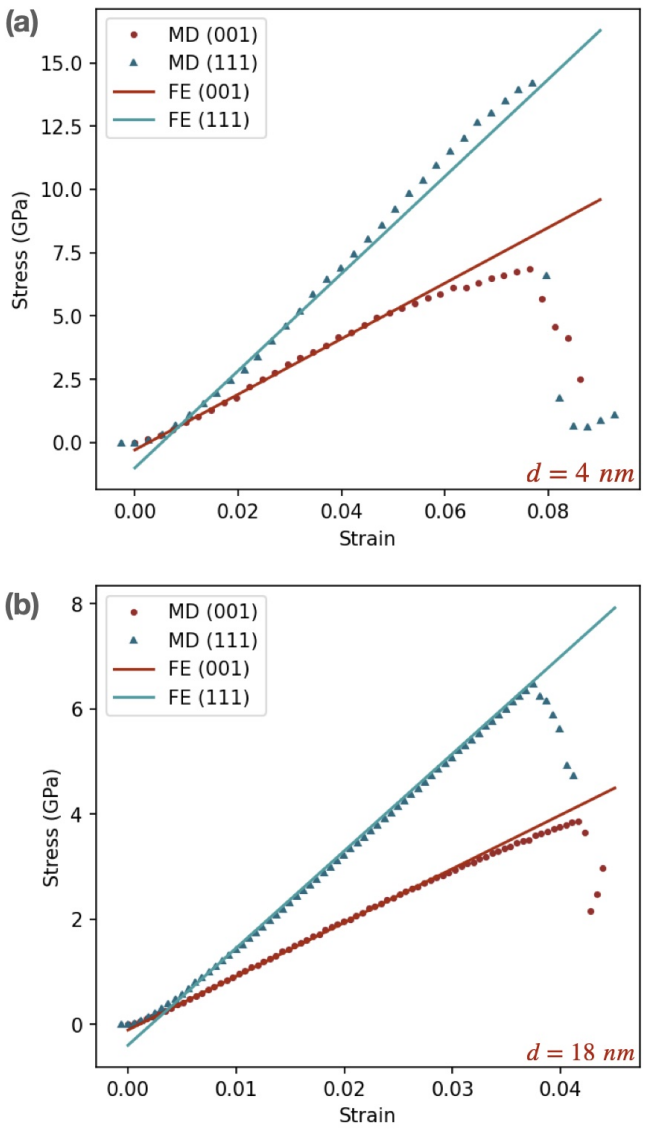

图 4. 不同尺寸 Wulff 形状纳米颗粒的压缩应力随应变的变化：(a) 4 nm 和 (b) 18 nm。比较在 (001) 和 (111) 晶面上进行压痕时的有限元与分子动力学计算结果。

发生。更准确地说，纳米颗粒中塑性的出现源于位错从接触表面异质形核[18,20,26]。对于有限元计算，由于有限元的公式基于胡克定律（见图 3），可以看出仅能考察弹性部分。通过关注初始变形过程，可以提取弹性性质。因此，为此需要确定一个宏观量，以分析纳米颗粒在弹性变形下的整体行为。与以往的研究[18,20,26]，一样，我们定义一个称为压缩真实应力的平均值，其等于压头施加的力与表面接触面积之比（A）。在原子尺度上，A 并非一个定义明确的概念。因此，许多存在多种方法，但它们都遵循相同的流程[35]。首先，需要确定与压头接触的原子。在我们的研究中，选取距离所考虑压头小于1 $\mathring{A}$的所有原子。值得注意的是，略微改变这一参数并不会造成显著差异。随后，通过对每个压头位移下由原子中心坐标定义的点进行德劳内三角剖分，确定 A 。因此，由于压头位置是已知的，可以获得分子动力学计算中的真实应力-应变关系。有限元计算可以轻易获得真实应变和应力数据。唯一的难点在于力的计算，这并非易事，需要计算纳米颗粒在施加位移的表面上产生的反作用力。

为突出弹性尺寸效应，本文考察了不同直径纳米颗粒的力学响应 d 。图4 展示了较小（$d = 4$nm）和较大（$d = 18$ nm）Wulff 纳米颗粒在（001）和（111）晶面上受到平面压头纳米压入时的应力-应变曲线。对于分子动力学模拟，如图4a 所示，小尺寸纳米颗粒在弹性区间内偏离线性。这一趋势出现在所有尺寸小于 5–6 nm 的颗粒中，与此前的计算结果一致[19,20,36]；此前研究强调了表面对小尺寸纳米颗粒内部力学行为的影响。对于较大尺寸的纳米颗粒，无论晶面为何，在塑性变形发生前，弹性区间内均呈现线性趋势（见图4b）。显然，有限元无法重现小尺寸颗粒偏离线性区间的现象（从本质上说，它无法呈现偏离线性的行为）。相比之下，对于较大尺寸的颗粒，分子动力学与有限元的结果相当吻合，证明线弹性框架可用于模拟纳米尺度下的力学性质。此外，分子动力学结果还显示了塑性行为：可以提取临界屈服应力（σ_C），其对应于应力下降前的最大值，而应力下降则对应位错形核事件。正如[18], 中所讨论的，纳米颗粒尺寸增大意味着临界应力降低，其关系如下式所示：$\sigma_C = \alpha \cdot d^{-B}$ 其中α 和 B 为拟合值。我们发现，对于（001）和（111）晶面，B 分别为 0.461 和 0.523。第二个值与 Feruz 等人针对 Wulff 结构所得的结果十分吻合。值得注意的是，迄今文献中只考察了（111）晶面。因此，我们在此表明，这种与尺寸相关的强度关系也适用于（001）晶面。未来工作将对面心立方金属纳米颗粒塑性的起始进行更详细的分析。

为了更好地分析纳米颗粒的弹性行为，我们从所有纳米颗粒尺寸对应的应力-应变曲线中提取有效杨氏模量（E_{eff} 即 $\Delta\sigma/\Delta\epsilon$ ）。两种晶面压痕的结果见图5。当尺寸大于 5 nm 时，可以观察到，分子动力学和有限元计算的结果极为相近，误差也极小。对于大颗粒而言，这并不十分令人意外，因为

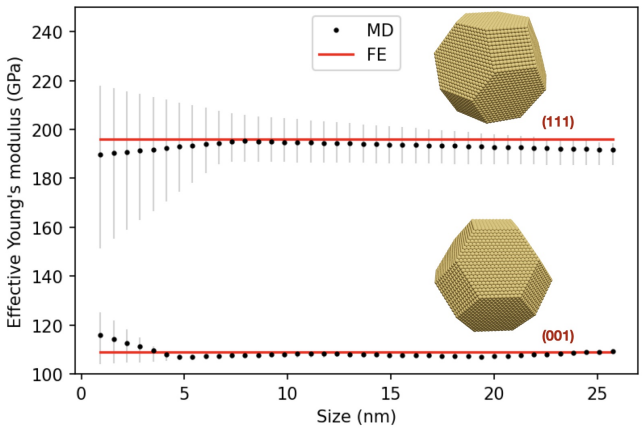

图5. Wulff形金纳米颗粒的有效杨氏模量随尺寸的变化。比较在 (001) 和 (111) 晶面上进行压痕时连续模型与原子尺度计算的结果。

如图4b 所示，有限元能够很好地再现弹性区域。对于较小的颗粒，显然，图4b 中已讨论的偏离线性现象无法通过有限元计算再现。此外，对于小尺寸纳米颗粒，参数 E_{eff} 也难以确定。因此，我们引入误差范围，以涵盖对给定纳米颗粒应力-应变曲线的弹性部分进行线性拟合时可能出现的不同结果。由于分子动力学计算中存在偏离线性的现象，小尺寸纳米颗粒的 E_{eff} 值比大尺寸纳米颗粒的误差范围更大。尽管如此，即便比较小尺寸纳米颗粒的有限元和分子动力学计算结果，曲线的整体斜率仍相当准确，因此两种方法得到的有效杨氏模量值相符。随着纳米颗粒尺寸增大，对于（001）和（111）压痕，有效杨氏模量均趋于一个平台值[37]。而 $E_{eff}^{(111)}$ 大于 $E_{eff}^{(001)}$，这与各向异性介质的预期一致（$E^{(111)} > E^{(001)}$ 对于块体而言），平台值取决于纳米颗粒的形状，这一点将在第IV节中重点说明。

B. 应力图

上一节中，我们从整体角度通过应力-应变曲线讨论了纳米颗粒的力学性质。在此，我们希望借助应力分布图分析局部弹性性质，并比较分子动力学与有限元的结果。为了突出这两种模拟方法之间的相似性，我们忽略了过渡金属特有的表面收缩[38]，该现象在原子模拟中得以再现。因此，我们将弛豫步骤后的原子位置作为参考状态（纳米颗粒中无应力）。对于有限元方法，在给定压痕深度的情况下，计算网格每个节点处的位移场。根据该位移场计算应力，并通过插值将其投影到网格节点上。显然，网格尺寸对获得可靠结果至关重要。因此，我们对网格进行细化，直至应力值收敛。图6展示了小尺寸（6 nm）和大尺寸（20 nm）纳米颗粒的分子动力学计算与有限元计算所得的应力分布。这对应于在（001）晶面（左图）和（111）晶面（右图）上进行的纳米压痕，压入应变为 2.5%，处于线性区间。对于（001）晶面压痕，应力集中在靠近平面压头的两个锥形区域内。对于应力场的所有分量，最大值均出现在角部，这一点已在[18,26]中讨论过。观察 ZZ 分量可见，应力场为负值，这是施加的加载所引起的压缩所致；还可以注意到，在自由表面的作用下，从顶部或底部表面向纳米颗粒中心移动时，应力会迅速减小。值得注意的是，对于两种纳米颗粒尺寸，有限元计算与分子动力学计算给出的结果都非常相似：两种方法计算得到的应力张量分量数值十分接近，差异小于 5%。对于任意颗粒尺寸和形状，在（111）晶面上进行纳米压痕也得到这些共同特征。与（001）晶面压痕唯一的不同之处在于，沿 z 方向的应力分布更加均匀。这是因为平面压头的接触面积更大；事实上，对于 Wulff结构，（111）表面比（001）表面更宽。

通过研究 Wulff 金纳米颗粒的纳米压痕，我们表明，有限元和原子尺度模拟都非常适合从局部（应力图）和整体（应力-应变曲线）两个角度捕捉其弹性特性。两种不同方法的结果吻合良好，尤其是对于直径大于 5 nm 的纳米颗粒。因此，我们很容易认为，这些特性主要由颗粒的形状决定，而非由原子尺度特征决定，例如特定表面位点（棱边、顶点和表面排列）的存在。

IV. 形状效应

为突出形状对弹性性质的影响，我们考察了不同金纳米颗粒的力学响应。在图 7中，展示了不同纳米颗粒形状下计算得到的有效杨氏模量随尺寸的变化。首先可以注意到，关于 Wulff 形状纳米颗粒的第 IIIA 节一般性观察同样适用于截角八面体和截角立方体：对于尺寸大于 5 nm 的纳米颗粒，E_{eff} 的值趋于平台，不再呈现明显的尺寸效应。对于截角八面体，在分子动力学计算中，小尺寸纳米颗粒（E_{eff} nm）的< 5 值变化更大，从 ~ 200 到 ~ 175 吉帕。对于较大的颗粒，E_{eff} 趋于约 175 吉帕的恒定值。同样，有限元方法无法再现这种尺寸依

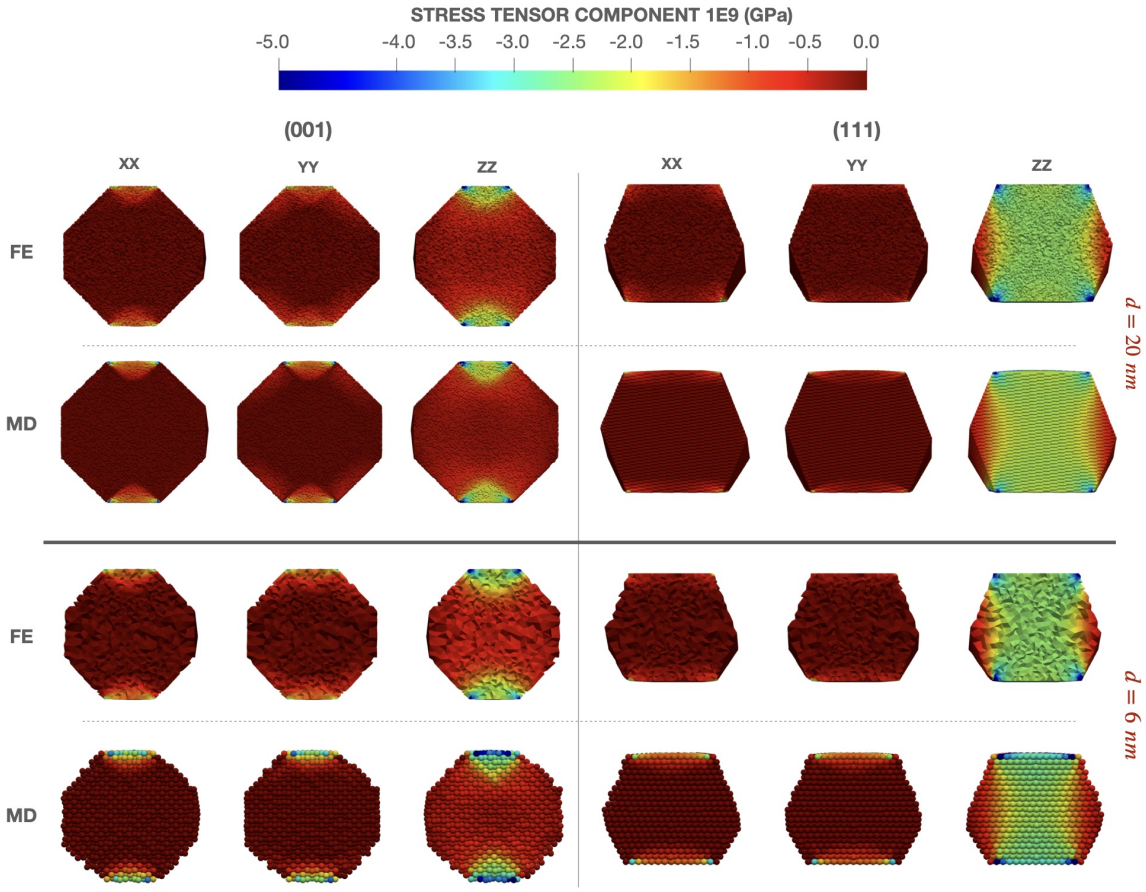

图 6. 对直径为（上）20 纳米和（下）6 纳米的 Wulff形金纳米颗粒施加纳米压痕，使其压入 (001) 和 (111)晶面后，采用分子动力学和有限元方法计算得到的应力分布图。

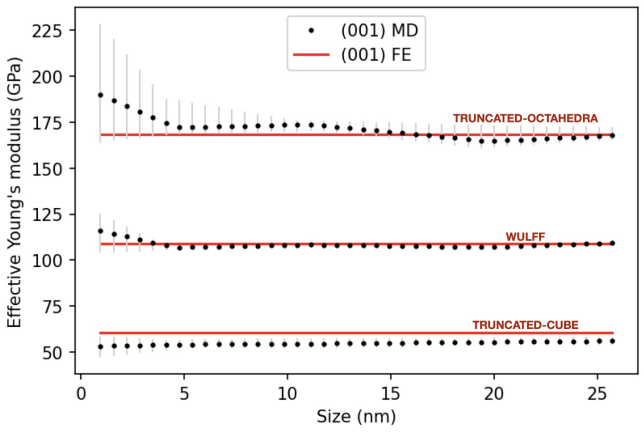

图 7. 不同形状金纳米颗粒的有效杨氏模量随尺寸的变化。比较在 (001)晶面上进行压痕时，连续模型与原子尺度计算的结果。

赖性，这表明在小纳米颗粒中，特定表面位点的作用不可忽视。另一方面，

对于较大的颗粒，有限元与分子动力学结果相当吻合。更值得关注的是，图7中观察到了显著的形状效应，其中 E_{eff} 平台值会随形状而变化。事实上，结果差异很大，从 ~ 50 吉帕（截角立方体）到~ 175 吉帕（截角八面体）不等。为进一步强调观察到的形状效应，我们引入一个描述符 G ，根据 (001)晶面与 (111)晶面的比例对纳米颗粒的形状进行分类：

$$G = \frac{8 \cdot A_{(111)}}{6 \cdot A_{(001)}}, \tag{1}$$

其中 $A_{(111)}$）和 $A_{(001)}$ 分别为 (111) 和 (001) 晶面的面积。系数 8 和 6 对应于自由表面的数量。借助这一描述符，可以清楚地区分本研究中考虑的不同形状（见图 8）。此外，还可以确定两个极限情况：立方体和八面体，其 $G = 0$ 和 $G = \infty$分别为。在给定的纳米颗粒尺寸（此处为 20 nm）下，图 8b 展示了不同形状对应的有效杨氏模量变化。同样，有限元计算与分子动力学计算结果吻合良好。最大差异约为

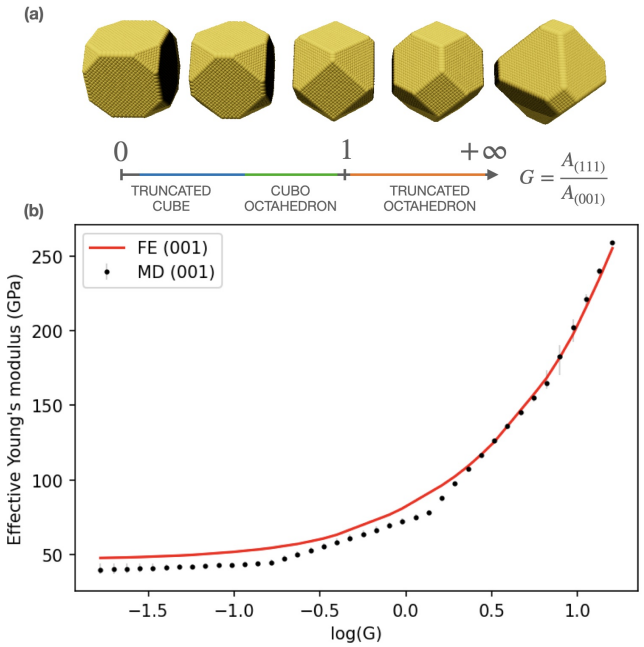

图 8. (a) 用于区分纳米颗粒不同形状的描述符 G。(b) 金纳米颗粒的有效杨氏模量随形状的变化。结果对应于对直径为 20 nm 的纳米颗粒的 (001)晶面进行压痕。

4%，出现在截角立方体形状中。这种偏差源于应力-应变曲线在趋近立方体系时呈现的非线性（对于立方体，在塑性起始前观察到约 10% 的极大弹性变形，因此分子动力学模拟中会呈现非线性行为）。非常值得注意的是，两个极限形状之间的杨氏模量变化可达约 200 吉帕。这一显著效应表明，对于 20 nm 的纳米颗粒，纳米颗粒形状对弹性性质的影响极大。

为进行推广，E_{eff} 图 9 展示了不同形状（G 描述符）以及尺寸介于 4 至 25 nm 的纳米颗粒的计算值，以二维图的形式呈现了分子动力学模拟（左图）和有限元模拟（右图）的结果。一方面，未发现尺寸效应（尺寸大于 5 nm）。事实上，对于给定形状的纳米颗粒，其 E_{eff} 随纳米颗粒尺寸的变化可以忽略不计，变化幅度从未超过几个吉帕。另一方面，纳米颗粒形状对有效杨氏模量有显著影响。从截角立方体到截角八面体结构，有效杨氏模量相差约 150 吉帕。再次可以注意到，无论纳米颗粒的形状和尺寸如何，原子尺度计算与有限元计算结果都高度吻合。

迄今为止呈现的所有结果均涉及在 (001)晶面上的纳米压痕。同时，通过研究 (111)晶面上的变形机制也得出了相同的结论（见《补充材料》第 I 节）。需要强调的是，我们的分析表明，金纳米颗粒的形状而非尺寸，对其宏观测得的弹性性质有广泛影响。

V. 对其他体系的推广

在前几节中，研究重点是金纳米颗粒。为推广我们的结论，我们将纳米颗粒弹性性质的分析扩展到其他金属，例如铜和铂。对金、钴和铂的不同尺寸与形状的纳米颗粒在 (001)晶面上进行纳米压痕后，计算得到的有效杨氏模量如图 10所示。铜和铂的更多结果分别见补充材料的第 II 节和第 III 节。无论所考虑的材料是什么，我们首先发现，对于尺寸超过 5 nm 的纳米颗粒，有限元结果都能再现原子尺度计算结果。对于直径较小的纳米颗粒，铜和铂的差异相当明显（< 40 吉帕），而金纳米颗粒的差异较小（< 15吉帕）。超过这一尺寸后，没有观察到尺寸效应，E_{eff}保持恒定。更值得注意的是，颗粒的弹性性质会随其形状发生显著变化。如图 10b 所示，无论是哪种过渡金属，弹性性质都有显著变化。事实上，E_{eff} 会从较小值到较大值相差数百吉帕。对于 (111)晶面的纳米压痕，也观察到相同趋势；铜和铂同样得出相同结论，分别见补充材料的第 IV 节和第 V 节。

VI. 结论

在本研究中，我们全面研究了不同形状和尺寸的金属纳米颗粒的弹性变形，并通过纳米压痕在(001)和(111)晶面上施加机械加载。结合原子尺度计算与连续计算，我们发现直径大于 5 nm 的纳米颗粒不存在尺寸效应。更有意思的是，我们发现纳米颗粒的弹性性质很大程度上由颗粒形状决定，并发现(111)与(001)晶面之比是表征这种形状依赖性的合适描述符。我们通过对金、铜和铂纳米颗粒进行纳米压痕实验得到了这些结果，这表明我们的结论适用于不同的过渡金属纳米颗粒。基于这项研究，我们可以指出，控制纳米颗粒的形状，是设计具有独特且目标明确的力学性质的新型纳米物体的一条可行途径。

补充材料：

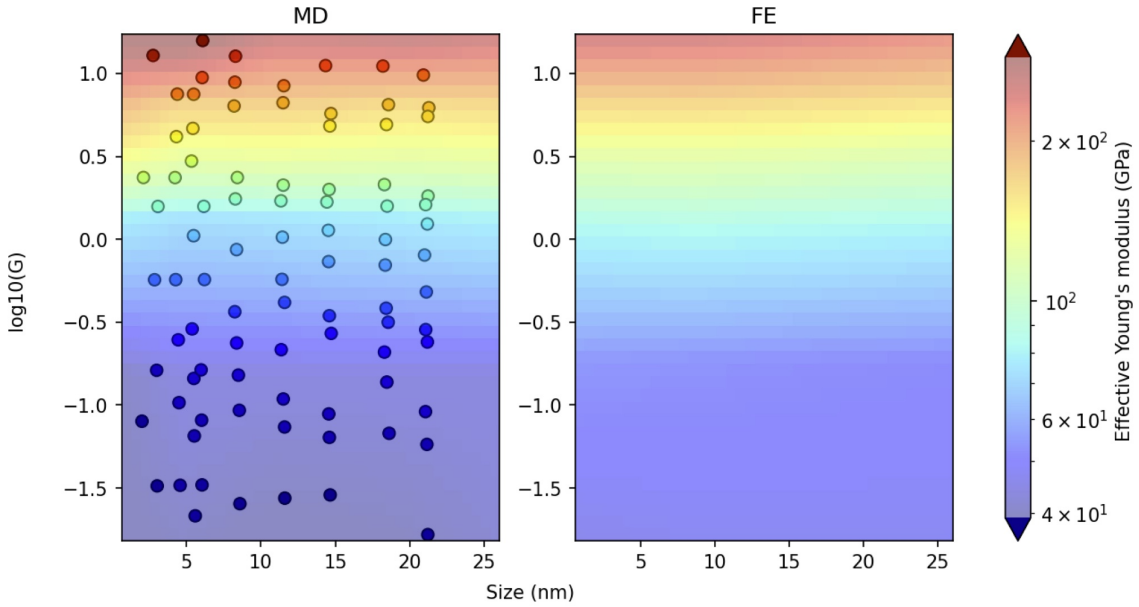

图 9. 金纳米颗粒的有效杨氏模量随尺寸和形状变化的二维图。比较在 (001)晶面上进行压痕时的原子尺度计算（左）和连续模型计算（右）。

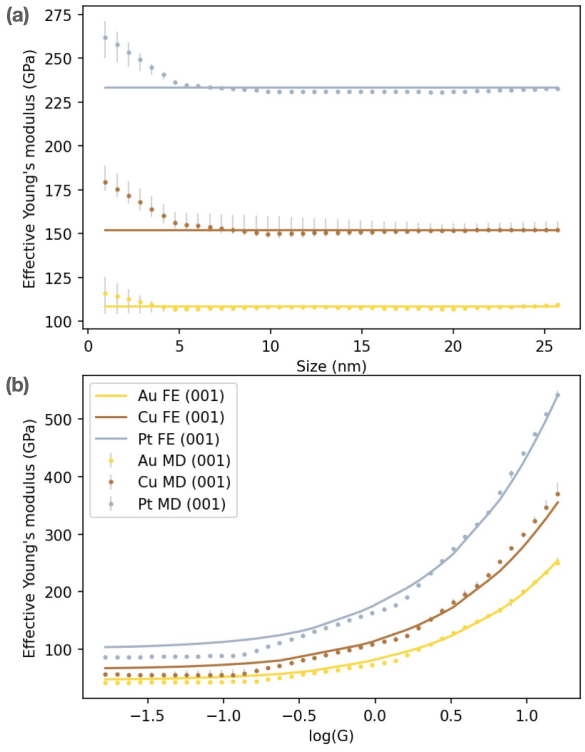

图 10. (a) 金、铜和铂沃尔夫纳米颗粒的有效杨氏模量随尺寸变化的关系。(b) 尺寸为 20 nm 的金、铜和铂纳米颗粒的有效杨氏模量随形状变化的关系。比较在 (001)晶面上进行压痕时的连续模型计算和原子尺度计算。

通过形状调控金属纳米颗粒的弹性性质：从原子尺度到连续模型

第 I 节 金纳米颗粒在 (111)变形下的弹性性质

有关金纳米颗粒在(111)晶面上进行纳米压痕时弹性性质的所有结果均呈现于图11、12 和13。

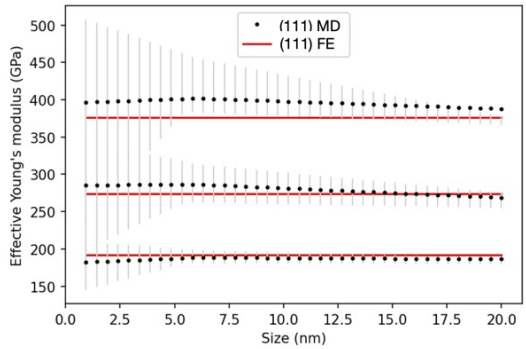

图 11. 不同形状金纳米颗粒的有效杨氏模量随尺寸变化的关系。比较在 (111)晶面上进行压痕时的连续模型计算和原子尺度计算。

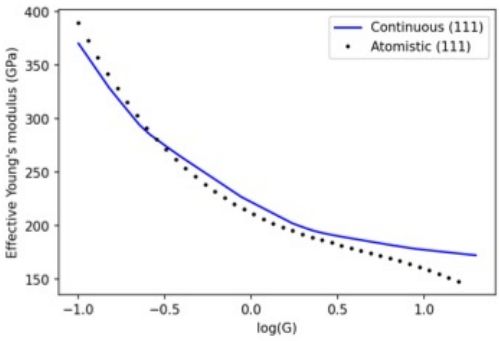

图 12. 金纳米颗粒的有效杨氏模量随形状的变化。连续计算和原子尺度计算的结果对应于对直径为 20 nm 的纳米颗粒的(111)晶面进行压痕。

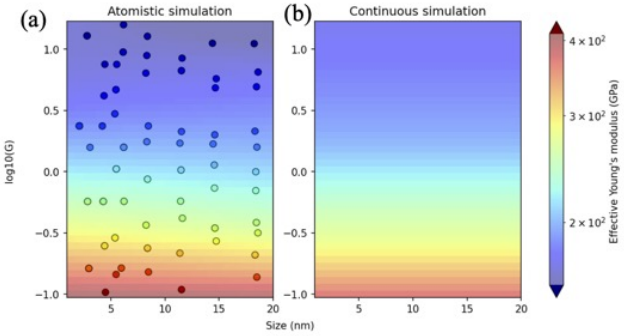

图 13. 以图谱形式展示金纳米颗粒的有效杨氏模量随尺寸和形状的变化。比较 (a) 原子尺度计算与 (b) 连续计算的结果，压痕位置为 (111)晶面。

第二节 铜纳米颗粒在 (001)变形下的弹性性质

图中展示了更多关于铜纳米颗粒在 (001)晶面进行纳米压痕时弹性性质的结果14 和 15。

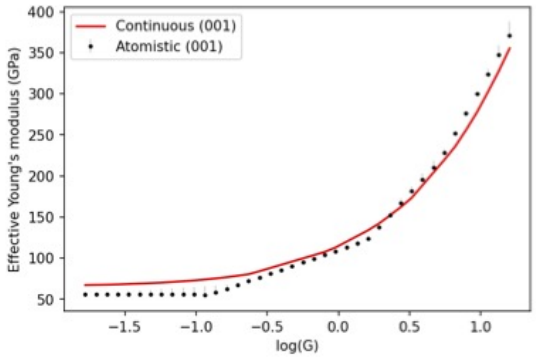

图 14. 铜纳米颗粒的有效杨氏模量随形状的变化。连续计算和原子尺度计算的结果对应于对直径为 20 nm 的纳米颗粒的(001)晶面进行压痕。

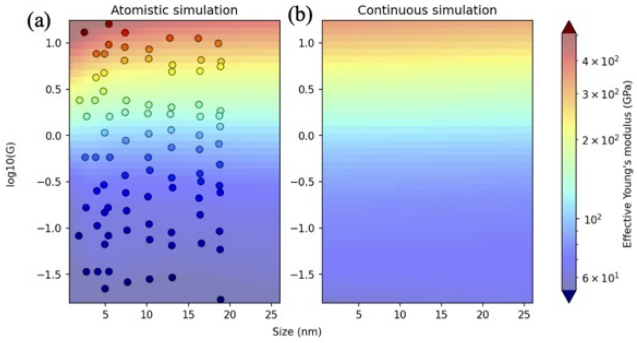

图 15. 以图谱形式展示铜纳米颗粒的有效杨氏模量随尺寸和形状的变化。比较 (a) 原子尺度计算与 (b) 连续计算的结果，压痕位置为 (001)晶面。

第 III 节 铂纳米颗粒在 (001) 变形下的弹性性质

图中展示了更多关于铂纳米颗粒在 (001)晶面上进行纳米压痕时弹性性质的结果。16 和17。

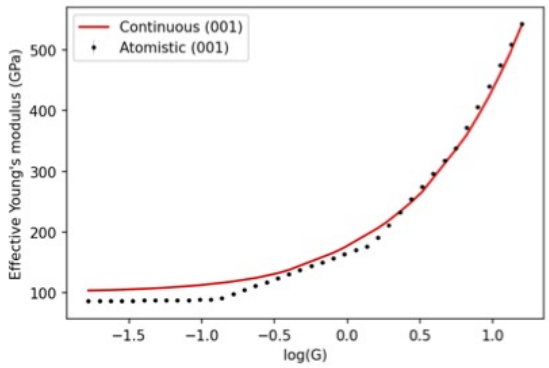

图 16. 铂纳米颗粒的有效杨氏模量随形状的变化。连续计算和原子尺度计算的结果对应于对直径为 20 nm 的纳米颗粒的(001)晶面进行压痕。

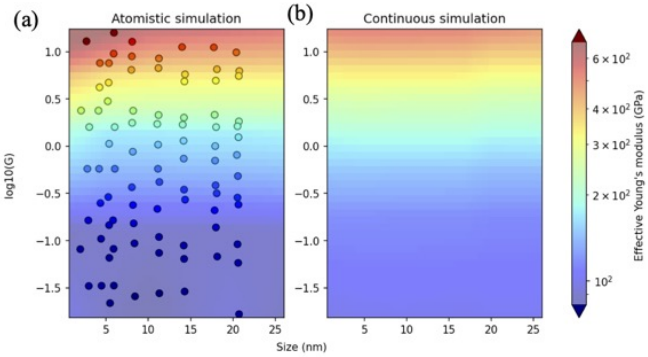

图 17. 以图谱形式展示铂纳米颗粒的有效杨氏模量随尺寸和形状的变化。对比 (001)晶面压痕的 (a) 原子尺度计算和 (b) 连续计算结果。

第 IV 节. (111)变形下铜纳米颗粒的弹性性质

图中展示了铜纳米颗粒在 (111)晶面上进行纳米压痕时弹性性质的全部结果。18 和19

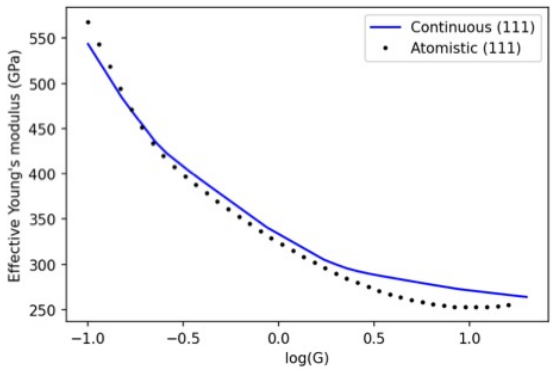

图 18. 铜纳米颗粒的有效杨氏模量随形状的变化。连续计算和原子尺度计算的结果对应于对直径为 20 nm 的纳米颗粒的(111)晶面进行压痕。

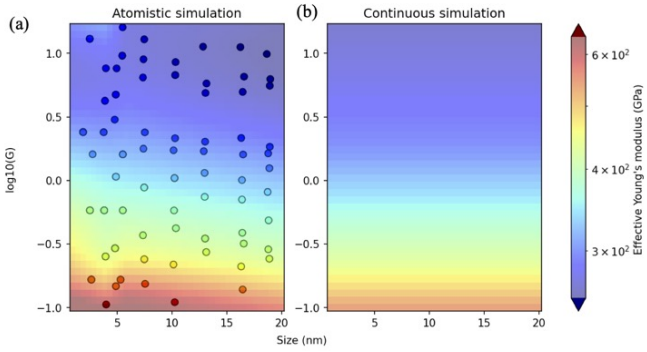

图 19. 以图谱形式展示铜纳米颗粒的有效杨氏模量随尺寸和形状的变化。对比 (111)晶面压痕的 (a) 原子尺度计算和 (b) 连续计算结果。

第 V 节. (111)变形下铂纳米颗粒的弹性性质

关于铂纳米颗粒在(111)晶面上的纳米压痕弹性性质的所有结果均展示于图 20 和21

致谢

H.A. 感谢 C. Ricolleau 富有成效的讨论。

* hakim.amara@onera.fr

† riccardo.gatti@onera.fr

[1] L.-B. He、L. Zhang、L.-P. Tang、J. Sun、Q.-B. Zhang 和 L.-T. Sun，《表面效应诱导的纳米金属新行为/性质》，Mater. Today Nano. **1**，8–21（2018）。[2] D. Guo、G. Xie 和 J. Luo，《纳米颗粒的力学性质：基础与应用》，J. Phys. D: Appl. Phys. **47**，013001（2013）。[3] Ph. Buffat 和 J-P. Borel，《尺寸对金颗粒熔化温度的影响》，Phys. Rev. A **13**，2287–2298（1976）。[4] H. Amara、J. Nelayah、J. Creuze、A. Chmielewski、D. Alloyeau、C. Ricolleau 和 B. Legrand，《通过解析和数值方法研究尺寸对贵金属纳米颗粒表面能的影响》，Phys.Rev.B **105**，165403

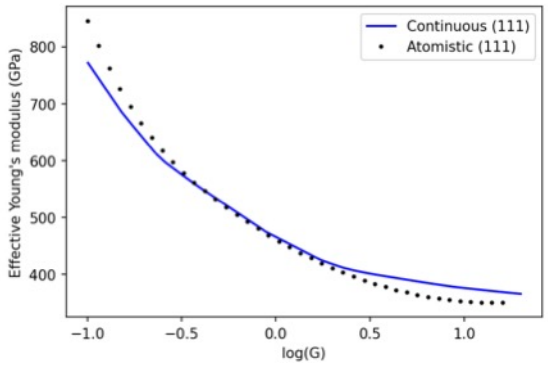

图 20. 铂纳米颗粒的有效杨氏模量随形状的变化。连续计算和原子尺度计算的结果对应于对直径为 20 nm 的纳米颗粒的(111)晶面进行压痕。

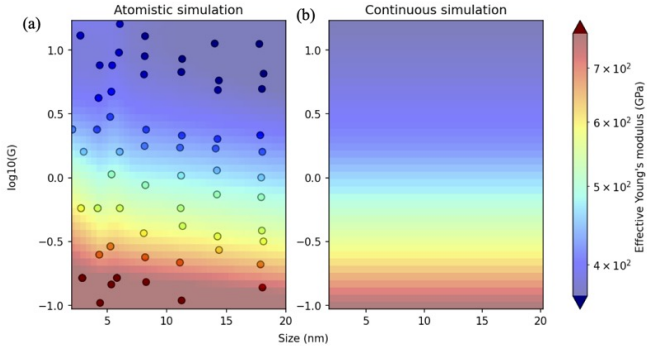

图 21. 以图谱形式展示铂纳米颗粒的有效杨氏模量随尺寸和形状的变化。比较 (a) 原子尺度计算和 (b) 连续计算的结果，压痕位置为 (111)晶面。

(2022). [5] D. Alloyeau, C. Ricolleau, C. Mottet, T. Oikawa, C. Lan- glois, Y. Le Bouar, N. Braidy, and A. Loiseau, 《钴铂纳米颗粒中有序-无序相变的尺寸和形状效应》。Nat. Mater. 8, 940–6 (2009). [6] M. D. Uchic, D. M. Di miduk, J. N. Florando, and W. D. Nix, 《样品尺寸影响强度和晶体塑性》, Science 305, 986–989 (2004). [7] B. Wu, A. Heidelberg, and J. J. Boland, 《超高强度金纳米线的力学性能》, Nat. Mater. 4, 525–529 (2005). [8] O. Kraft, P. A. Gruber, R. M¨onig, and D. Weygand, 《受限尺寸下的塑性》, Annu. Rev. Mater. Res. 40, 293 317 2010– ( ). [9] J. Deneen, W. M. Mook, A. Minor, W. W. Gerberich, and C. B. Carter, 《硅纳米球的原位变形》, J. Mater. Sci. 41, 4477–4483 (2006). [10] C.E. Carlton and P.J. Ferreira, 《纳米颗粒的原位透射电子显微镜纳米压痕》, Micron 43, 1134–1139 (2012). [11] M. Legros, 《原位力学透射电子显微镜：借助电子观察和测量应力下的状态》, C. R. Phys. 15, 224–240 (2014). [12] J. A. de la Rosa Abad, A. Londo˜no Calderon, E. M. Bringa, G. J. Soldano, S. A. Paz, U. Santiago, S. J. Mej´ıa-Rosales, M. J. Yacam´an, and M. M. Mariscal, 《软还是硬?

研究压缩条件下金-钯和钯纳米立方体的变形机制：实验与分子动力学研究，” J. Phys. Chem. C 125, 25298– 25306 (2021). [13] S. Cuenot, C. Fr´etigny, S. Demoustier-Champagne, and B. Nysten, “原子力显微镜测量纳米材料力学性质中的表面张力效应，” Phys. Rev. B 69, 165410 (2004). [14] M. Shaat, “杨氏模量和泊松比的尺寸依赖性：材料色散的影响，” Mech. Mater. 133, 111–119 (2019). [15] R. Cherian, C. Gerard, P. Mahadevan, Nguyen Thanh Cuong, and Ryo Maezono, “基于第一性原理计算的半导体纳米晶体体积模量尺寸依赖性，” Phys. Rev. B 82, 235321 (2010). [16] L. Pizzagalli, “以第一性原理精度研究纳米结构的有限温度力学性质，” Phys. Rev. B 102, 094102 (2020). [17] J. Amodeo and L. Pizzagalli, “纳米颗粒力学性质建模：综述，” C. R. Phys. 22, 35 66 2021– ( ). [18] D. Mordehai, S. W. Lee, B. Backes, D. J. Srolovitz, W. D. Nix, and E. Rabkin, “单晶金微粒压缩中的尺寸效应，” Acta Mater. 59, 5202–5215 (2011). [19] Y. Feruz and D. Mordehai, “迈向面心立方纳米颗粒的普适尺寸依赖强度，” Acta Mater. 103, 433–441 (2016). [20] D. Kilymis, C. G´erard, J. Amodeo, U. V. Waghmare, and L. Pizzagalli, “硅纳米颗粒的单轴压缩：形状和尺寸效应的原子尺度研究，” Acta Mater. 158, 155–166 (2018). [21] J. A. de la Rosa Abad, E. M. Bringa, S. J. Mej´ıa-Rosales, and M. M. Mariscal, “纳米合金中的力学响应：以镍钴为例，” Faraday Discuss. 242, 23– 34 (2023). [22] C. R. Henry, “负载纳米颗粒的形貌，” Progr. Surf. Sci. 80, 92–116 (2005). [23] G. Wulff, “关于晶面的生长速度和溶解速度问题，” Z. Kristallogr. ( ). [24] R. Kaischew, Arbeitstagung Festk¨orper Physik (Dresden, 1952) p. 81. [25] S. Plimpton, “短程分子动力学的快速并行算法，” J. Co mput. Phys. 117, 1–19 (1995). [26] S. Roy, R. Gatti, B. Devincre, and D. Mordehai, “金纳米颗粒纳米压痕尺寸效应的多尺度研究，” Comput. Mater. Sci. 162, 47–59 (2019). [27] F. Ducastelle, “过渡金属的弹性模量，” J. Phys. (Paris) 31, 1055 (1970). [28] V. Rosato, M. Guillop´e, and B. Legrand, “采用简单紧束缚模型研究面心立方过渡金属的热力学和结构性质，” Philos. Mag. A 59, 321 (1989). [29] C. Kittel, 固体物理学导论 (Wiley, New York, 1995). [30] G. Simmons and H. Wang, 单晶弹性常数及计算所得的总体

的性质

（麻省理工学院，剑桥，1971）。[31] L. Delfour、J. Creuze 和 B. Legrand, 《双金属纳米合金外壳的奇异行为》, 《物理评论快报》**103**，205701（2009）。[32] A. Chmielewski、J. Nelayah、H. Amara、J. Creuze、D. Alloyeau、G. Wang 和 C. Ricolleau, 《直接测量

双金属纳米颗粒的表面能：维加德定律式依赖关系的证据》，《物理评论快报》**120**，025901（2018）。[33] A. Front 和 C. Mottet，《应力对铂-银纳米合金中偏析和有序化的影响》，《物理学：凝聚态物质》**33**，154006（2021）。[34] M. S. Alnæs、J. Blechta、J. Hake、A. Johansson、B. Kehlet、A. Logg、C. Richardson、J. Ring、M. E. Rognes 和 G. N. Wells，《FEniCS 项目 1.5 版》，《数值软件档案》**3**，9–23（2015）。[35] T. D. B. Jacobs 和 A. Martini，《测量与理解纳米尺度下的接触面积综述，应用力学评论 **69**，060802（2017）。[36] J. Amodeo 和 K. Lizoul，《钝边纳米晶体的力学性质与位错形核》，材料设计 **135**，223–231（2017）。[37] P. Armstrong 和 W. Peukert，《金属纳米颗粒弹性变形行为中的尺寸效应》，纳米颗粒研究杂志 **14**（2012），10.1007/s11051-012-1288-4。[38] R. P. Gupta，《金属表面的晶格弛豫》，Phys. Rev. B **23**，6265–6270（1981）。