
Компьютерное моделирование механизмов плавления наночастиц металлов различной формы

Бандин А.Е.,* Жуковский М.С., Безносюк С.А.

Алтайский государственный университет, пр-т. Ленина, 61, г. Барнаул. Факс: 8 (385-2) 66-66-82; тел. 8 (385-2) 66-66-82; E-mail: bsa1953@mail.ru, anton2586@mail.ru.

В работе приведены основные модели описания температуры плавления наноматериалов основанные на различных представлениях о строении вещества. Указаны недостатки описываемых моделей. Методами компьютерного эксперимента показано влияние матрицы и формы наночастицы на ее температуру плавления, предложены механизмы плавления наночастиц металлов различной формы.

Введение

При описании свойств любого вещества используют ряд фундаментальных физических величин, таких как агрегатное состояние вещества при нормальных условиях, твердость, модуль упругости, плотность, теплоемкость и т.п. Одним из таких параметров является температура плавления.

Температура плавления – температура, при которой происходит переход вещества из твердого кристаллического состояния в жидкое.

Описание температуры плавления массивных образцов не составляет особых сложностей, что нельзя сказать о температуре плавления наночастиц. Основная проблема описания заключается в сложности проведения натурального эксперимента.

В настоящее время существует несколько подходов к описанию изменения температуры плавления наноматериалов от размера частицы. Эти подходы можно разделить на две основные группы. Первая

группа использует представления термодинамики, а вторая использует представления динамики кристаллической решетки.

Термодинамическая модель

Переход из твердого состояния в жидкое с увеличением температуры начинается с появления на поверхности наночастицы бесконечно малого жидкого слоя, когда её ядро ещё остаётся твердым. Подобное плавление обусловлено поверхностным натяжением, отражающим взаимодействие жидкое-твердое и изменяющим энергию системы.

В связи с этим для температуры плавления авторы получили:

$$T_m = T_m^{(\infty)} \exp\left(-\frac{4\delta}{\delta + 2R}\right), T_m^{(\infty)} = \frac{\sigma^{(\infty)}V}{C_p L} \quad (1)$$

где $T_m^{(\infty)}$ - температура плавления массивного образца, V - молярный объём, L - толщина первой координационной сферы, C_p - молярная теплоёмкость при постоянном давлении.

Выражение (1) по форме совпадает с выражением, полученным в модели Дебая. Константу Толмена можно оценить из условия:

$$\delta = 6d, \quad (2)$$

Что касается знака константы δ , то в (2) он может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, уменьшается или возрастает температура плавления (или поверхностное натяжение) с уменьшением размера частицы¹.

Статистическая модель

Статистические модели основаны на критерии Линдемана. Согласно представлениям Линдемана, кристалл плавится, когда среднеквадратичное смещение атомов $\langle\langle u \rangle\rangle$ в кристалле становится больше доли внутриатомных расстояний. Увеличение температуры ведет к возрастанию амплитуды колебаний. При некоторой температуре они становятся достаточно большими, разрушают кристаллическую решетку и твердое тело начинает плавиться.

Атомы поверхности связаны слабее, и в реальных условиях это может приводить к большим амплитудам колебаний при той же температуре, чем у атомов, находящихся в объеме частицы. Этот эффект можно описать как среднеквадратичное смещение атомов на поверхности частицы $\langle\langle u_s^2 \rangle\rangle$ и внутри частицы $\langle\langle u_v^2 \rangle\rangle$. Доля поверхностных атомов в сферических наночастицах размером 3 нм достигает приблизительно 50%, и их колебания сильно влияют на критерий Линдемана. Это обстоятельство и было использовано для описания зависимости

температуры плавления наночастиц от их размера без применения представлений термодинамики.

Модель, рассматривающая понижение температуры наночастиц с уменьшением их размера, развита в работах^{2,3}. Для описания свойств наночастиц предложено уравнение:

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \exp\left[-(\alpha - 1)\left(\frac{f}{3d} - 1\right)^{-1}\right] \quad (3)$$

где $T_m(r)$ и $T_m(\infty)$ - температуры плавления (К) нанокристалла и компактного металла соответственно; d -высота монослоя атомов в кристаллической структуре; f -параметр учитывающий форму наночастицы; α -отношение среднеквадратичных смещений на поверхности и в объёме наночастицы (значения α , в большинстве случаев, меняется от 2 до 4).

Существуют случаи, когда наночастицы одного металла включены в другой. В подобных случаях точка плавления частицы может, как понижаться, так и повышаться по сравнению с компактным материалом при изменении размера частицы. Важно отметить, что уравнение (3) можно применять для описания процессов, связанных с увеличением температуры плавления при уменьшении размера частицы, если значение параметра $\alpha < 1$. Такое явление наблюдается, когда амплитуды колебаний атомов на поверхности меньше, чем в объёме. Такое положение может возникнуть в случае сильного взаимодействия атомов, расположенных на поверхности, с материалом основной матрицы³. Описание среднеквадратичного смещения атома показано в работе⁴.

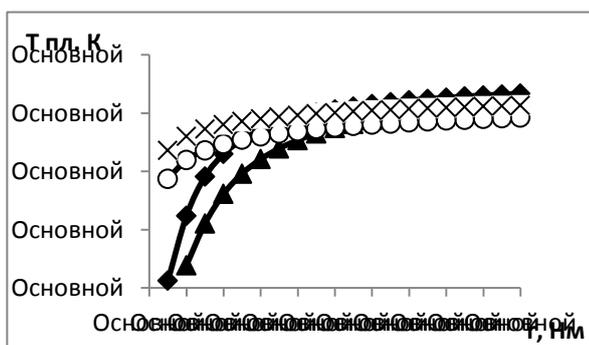
Параметр α имеет следующий вид:

$$\alpha = \frac{(\omega_E)_V \text{cht} \left(\frac{\hbar(\omega_E)_S}{2kT} \right)}{(\omega_E)_S \text{cht} \left(\frac{\hbar(\omega_E)_V}{2kT} \right)} \quad (4)$$

Анализ результатов расчета температуры плавления наночастиц железа

Расчет температуры плавления проводился для наночастиц железа. Для расчета была выбрана модель, основанная на критерии Линдемана, так как термодинамическая модель даёт значительную ошибку в случае расчёта наночастиц с металлическим типом связи⁵, а также не учитывает влияние матрицы и формы на температуру плавления наночастиц железа.

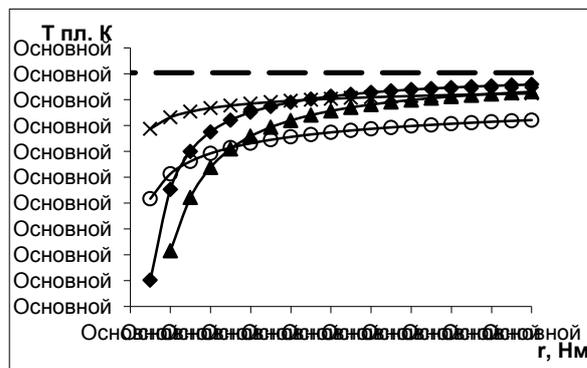
Для расчета параметра α (отношение среднеквадратичных смещений на поверхности и в объёме наночастицы), использовался программный комплекс⁶, позволяющий рассчитать потенциал



◆ сфера; ▲ куб; ○ конус; ✕ цилиндр,

r – линейный размер, для сферы – радиус сферы, для куба – ребро куба, для конуса – высота конуса, для цилиндра – длина цилиндра.

Рис.2 – Зависимость температуры плавления наночастиц железа от формы в матрице титана.



◆ сфера; ▲ куб; ○ конус; ✕ цилиндр,

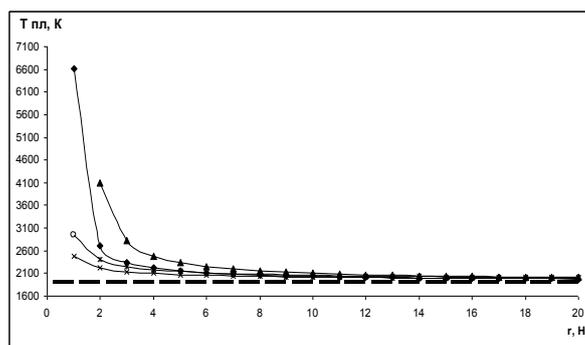
r – линейный размер, для сферы – радиус сферы, для куба – ребро куба, для конуса – высота конуса, для цилиндра – длина цилиндра.

Рис. 1. Зависимость температуры плавления наночастиц железа от формы

взаимодействия атомов железа друг с другом и с матрицей.

На рисунке 1 показано влияние формы наночастицы на величину температуры плавления. Для данного расчета параметр $\alpha=2.88$.

На рисунке 2 изображено влияние



◆ сфера; ▲ куб; ○ конус; ✕ цилиндр,

r – линейный размер, для сферы – радиус сферы, для куба – ребро куба, для конуса – высота конуса, для цилиндра – длина цилиндра.

Рис. 3 – Зависимость температуры плавления наночастиц титана в матрице железа от формы

матрицы титана на температуру плавления наночастиц железа. Для данного расчета параметр $\alpha=3.92$.

Из рисунка 1 видно, что наиболее устойчивой является форма цилиндра. Менее устойчивой является наночастица, имеющая форму сферы. Значительное уменьшение температуры плавления наблюдается, когда радиус сферы равен 8 нм. Значительное уменьшение температуры плавления наночастиц, имеющих форму куба наблюдается с 15 нм. Самыми неустойчивыми являются наночастицы имеющие форму конуса. У конуса, начало отклонения температуры плавления наночастиц от массивного образца, наблюдается с 120 нм, затем она изменяется не значительно. Это объясняется тем, что у атомов, находящихся в вершине и в основании конуса, имеют меньшее количество связей с наночастицей. После разрушения вершины и основания конуса, наночастица начинает иметь форму, напоминающую форму цилиндра и продолжает плавиться по тем же механизмам, что и наночастицы имеющие форму цилиндра.

На рисунке 2 показано влияние матрицы титана на температуру плавления наночастиц железа. Температура плавления наночастиц, имеющих одинаковые линейные размеры и форму, снизилась в среднем на 100К.

Из рисунка 3 видно, что с уменьшением размера частицы наблюдается увеличение температуры плавления наночастиц титана. В данном случае наблюдается более сильное взаимодействие атомов титана с матрицей, чем атомов титана друг с другом.

Полученные результаты доказывают, что одними из важнейших факторов влияющих

на температуру плавления образца, являются форма его наночастиц и матрица в которой эти наночастицы находятся.

Заключение

В заключении стоит отметить, что термодинамические модели дают качественное описание температуры плавления наноматериалов, не учитывая влияния ни формы наночастицы, ни матрицы в которой эта наночастица находится, тем самым показывая, что температура образца будет уменьшаться с уменьшением размера наночастицы. Статистические модели учитывают эти влияния и показывают, что температура плавления наночастиц может, как увеличиваться так и уменьшаться с уменьшением размера наночастицы. Влияние матрицы на температуру плавления наночастиц индия показано в работе³.

Библиографический список

1. Рехвиашвили С.Ш., Киштикova Е.В. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 10. С. 50-55.
2. Shi F.G. // J. Mater. Res. 1994. V.9. P. 1307-1313.
3. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – 2-е изд., испр. доп. М.: Изд-во МГУ, 2007. – 336 с.
4. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Москва: КомКнига, 2006. 592 с.
5. Безносюк С.А., Бандин А. Е. // Полифункциональные химические материалы и технологии. Сборник статей. Т.1. Томск 2007. 361 с.
6. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Важенин С.В. Компьютерный наноинжиниринг // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2010612461 от 07.04.2010 г.