

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

*Алтайский государственный университет,
626049, Барнаул, пр. Ленина, 61.
E-mail: bsa1953@mail.ru*

Компьютерное моделирование механизмов плавления наночастиц металлов различной формы

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. 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.

© Бандин А. Е., Жуковский М. С., Безносюк С. А., 2014

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 термодинами-

ки, 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 ее ядро еще остается твердым. Подобное плавление обусловлено поверхностным натяжением, отражающим взаимодействием «жидкое – твердое» и изменяющим энергию системы.

В связи с этим для температуры плавления авторы получили:

$$T_m = T_m^{(\infty)} \exp\left(-\frac{4\delta}{\delta + 2R}\right),$$

$$T_m^{(\infty)} = \frac{\sigma^{(\infty)}V}{C_p L}, \quad (1)$$

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

где $T_m^{(\infty)}$ – температура плавления массивного образца, V – молярный объем, L – толщина первой координационной сферы, C_p – молярная теплоемкость 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 частицы [1].

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 объеме наночастицы (значение 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 объеме. Такое положение может возникнуть в случае сильного взаимодействия атомов, расположенных на поверхности, с материалом основной матрицы [3].

Описание среднеквадратичного смещения атома показано в работе [4].

Параметр α имеет следующий вид:

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

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 дает значительную ошибку в случае расчета наночастиц с металлическим типом связи [5], а также не учитывает влияние матрицы и формы на температуру плавления наночастиц железа.

Для расчета параметра α (отношение среднеквадратичных смещений на поверхности и в объеме наночастицы) использовался программный комплекс [6], позволяющий рассчитать потенциал взаимодействия атомов железа друг с другом и с матрицей.

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

На рис. 2 изображено влияние матрицы титана на температуру плавления

наночастиц железа. Для данного расчета параметр $\alpha = 3.92$.

Из рис. 1 видно, что наиболее устойчивой является форма цилиндра. Менее устойчивой является наночастица,

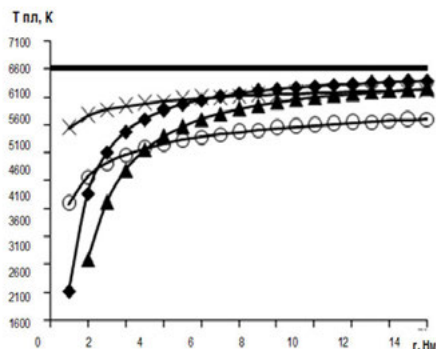


Рис. 1. Зависимость температуры плавления наночастиц железа от формы
 ◆ сфера; ▲ куб; ○ конус; × цилиндр, r – линейный размер, для сферы – радиус сферы, для куба – ребро куба, для конуса – высота конуса, для цилиндра – длина цилиндра

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

Из рис. 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 факто-

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

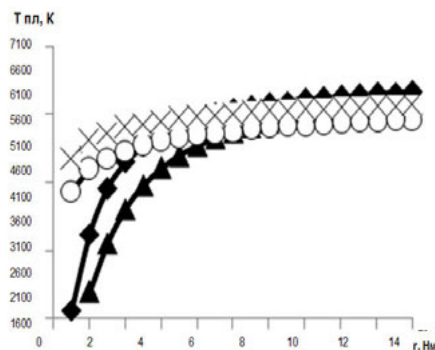


Рис. 2. Зависимость температуры плавления наночастиц железа от формы в матрице титана: \blacklozenge сфера; \blacktriangle куб; \circ конус; \times цилиндр, r – линейный размер, для сферы – радиус сферы, для куба – ребро куба, для конуса – высота конуса, для цилиндра – длина цилиндра

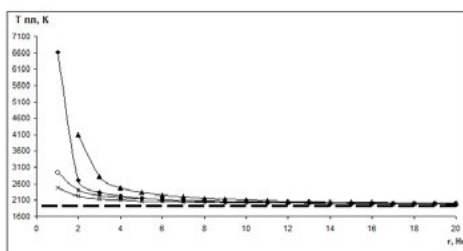


Рис. 3. Зависимость температуры плавления наночастиц титана в матрице железа от формы \blacklozenge сфера; \blacktriangle куб; \circ конус; \times цилиндр, r – линейный размер, для сферы – радиус сферы, для куба – ребро куба, для конуса – высота конуса, для цилиндра – длина цилиндра

Заключение

В заключение 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 уменьшать-

ся 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 работе [3].

1. Rekhviashvili S. S., Kishtikova E. V. *Techn. Phys. Lett.*, 2006, 32, 439.
2. Shi F. G. *J. Mater. Res.*, 1994, 9, 1307.
3. Sergeev G. B. *Nanochemistry, Moscow*, MSU, 2007, 336 p.
4. Suzdalev I. P. *Nanotechnology: physico-chemistry of nano-clusters, nanostructures, nanomaterial minerals*. Moscow: Komkniga, 2006. 592 p.
5. Beznyuk S. A., Bandin A. E. *Multifunctional chemical materials and technologies. Collection of articles*. Vol. 1. Tomsk 2007. 361 p.
6. Beznyuk S. A., Zhukovsky M. S. *The certificate on the state registration of the computer program* № 2010612461 from 07.04.2010.



A. E. Bandin, M. S. Zhukovsky, S. A. Beznosyuk
Altai State University, 61, Lenin str., 656049, Barnaul.
E-mail: bsa1953@mail.ru.

Computer modeling of the mechanisms of melting metal nanoparticles of different shapes

The report presents the basic models describing the melting temperature of nanomaterials based on different concepts of the structure of matter. It takes under consideration some drawbacks described models. Methods of computer experiment show the effect of the matrix and forms of nanoparticle on its melting point. Some mechanisms of melting metal nanoparticles of different shapes are described. Thermodynamic models give a qualitative description of the melting temperature of nanomaterials, not taking into account any impact form nanoparticles, nor matrix in which the nanoparticle is, thus showing that the sample temperature will decrease with decreasing the size of nanoparticles. Statistical models take into account these effects and show that the melting temperature of the nanoparticles can either increase or decrease with decreasing the size of nanoparticles.