

УДК 514.84

*Е.Ю. Гаврусева, М.С. Жуковский, С.А. Безносюк*

**Моделирование температурной зависимости  
свойств неравновесных наночастиц титана  
методом квантовой нанодинамики**

*E.Yu. Gavrusева, M.S. Zhukovsky, S.A. Beznosyuk*

**Modeling of Temperature Dependence of Non-equilibrium  
Titan Nanoparticle's Properties by Methods  
of Quantum Nanodynamics**

Методами квантовой нанодинамики произведено моделирование неравновесной фемтосекундной самоорганизации наночастиц титана в зависимости от температуры термостата. Дан анализ зависимостей энергии связи, парной корреляционной функции от температуры в интервале от 0 до 300K для стационарных неравновесных состояний наночастиц титана в трех формах с нуклеарностью 500 и 900 атомов.

**Ключевые слова:** наночастицы титана, квантовая фемтосекундная нанодинамика, неравновесная термодинамика наносистем.

**Введение.** Титан обладает ценными качествами конструкционного материала: малой плотностью, значительной удельной прочностью, сравнительно высокой термической и коррозионной стойкостью. Этот металл нашел широкое применение в авиа-, turbo- и ракетостроении, медицинской технике [1]. В настоящее время быстро развиваются исследования в направлении улучшения физико-механических свойств титана путем его наноструктурирования. Физико-механические свойства нанотитана превышают соответствующие свойства обычного титана марки ВТ1-0 в 1,5–2 раза. При этом удается достичь рекордно высоких значений силовых характеристик прочности при сохранении пластичности [2, с. 106], что делает этот материал более привлекательным для практического использования. Объемный нанокристаллический титан нашел уже применение в изготовлении медицинских имплантатов для ортопедии и стоматологии [3].

Техническое применение кластеров предъявляет серьезные требования к размеру частиц, внешнему виду, внутреннему строению. Свойства материалов определяются их атомной структурой и электронным строением. В связи с чем исследование атомной геометрии нанокластеров (в частности, нанокластеров Ti) и их эволюции в зависимости от морфологии кластера и температуры представляется весьма актуальной задачей. Особенно сложной проблемой является изучение поведения наночастиц титана

Using methods of quantum nanodynamics the authors simulate non-equilibrium femtosecond self-organization of titan nanoparticles depending on thermostat temperature. For stationary non-equilibrium states of the titan nanoparticle in three forms composed of 500 and 900 atoms the analysis of dependences of bind energies, pair correlation function from temperature in the range from 0 to 300K is given.

**Key words:** titan nanoparticles, quantum femtosecond nanodynamics, nonequilibrium thermodynamics of nanosystem.

в условиях сверхскоростного воздействия, например, интенсивного излучения фемтосекундных лазеров. Реакция наночастиц материала на типичные скоростные воздействия вплоть до пикосекундных импульсов определяется колебательными степенями свободы атомов. В отличие от «медленных» равновесных колебательных процессов, для которых температура и нуклеарность могут рассматриваться как независимые переменные, в неравновесных процессах релаксации наносистем в «быстром» фемтосекундном ритме эта независимость весьма условна по ряду причин, а именно: в условиях внешних фемтосекундных импульсов основные процессы в неравновесных наносистемах принимают форму многоатомной корпоративной самоорганизации [4; 5, с. 19].

В этих процессах диссипативный обмен энергией и энтропией наночастицы с тепловым термостатом и кинетика неравновесных фемтосекундных релаксационных процессов имеет другие закономерности, чем в случае активирования колебательных степеней свободы [6, с. 143]. В системе «наночастица–термостат» протекают два конкурирующих процесса: обмен тепловыми и обмен квантовыми флуктуациями энергии и энтропии. Квантовые флуктуации преобладают над тепловыми для малой нуклеарности, тепловые – при высокой. Начатое в работе [6, с. 143] моделирование неравновесной фемтосекундной самоорганизации наночастиц никеля и серебра продолжено в данной работе для наночастиц титана.

Основное внимание в работе уделено температурным особенностям высокоскоростных фемтосекундных процессов релаксации неравновесных твердых наносистем титана.

Температура плавления наночастиц критически зависит от их размеров и геометрической формы [7, с. 357]. При этом температура плавления наночастиц титана падает с уменьшением атомной нуклеарности. Так, для наночастиц различной формы (сфера, куб, цилиндр) она снижается ниже 1000K в области размеров порядка 2 нм [8, с. 65; 9, с. 410]. Поэтому в данной работе частицы металла исследуются при температурах заведомо ниже температуры плавления в интервале от 0 до 300 K, что позволяет избежать вызываемого активацией колебательных мод исчезновения порядка и формирования «жидкого» агрегата атомов при температурах, близких к температурам плавления наночастицы.

**Компьютерное моделирование неравновесных наночастиц титана.** В работе использован метод неравновесной квантовой нанодинамики [6, с. 143]. Это гибридный подход, сочетающий достоинства подходов квантовой химии активированных молекул и молекулярной динамики неравновесных микрочастиц. Его суть состоит в том, чтобы учесть неадиабатические эффекты, типичные в квантовой химии активированной молекулы, в рамках подхода молекулярной динамики микрочастицы. Время неравновесного процесса в квантовой нанодинамике разбивается на чередование интервалов («квантов») времени неадиабатического и адиабатического характера движения. На интервалах времени «жизни» адиабатичности имеет место классическая динамика ядер в адиабатическом силовом поле электронной компоненты. На интервалах времени «жизни» неадиабатичности происходит квантовая динамика ядер в адиабатическом силовом поле электронной компоненты плюс квантовое стохастическое электрическое силовое поле электронной компоненты наночастицы, участвующей в неадиабатических (тепловых) процессах обмена энергией со средой конденсированного состояния. Таким образом, в нанодинамике вводится динамическое «квантование» времени неравновесного процесса эволюции стадиями неадиабатичности и адиабатичности движения. Соотношение между временами жизни адиабатических и неадиабатических неравновесных процессов меняется в зависимости от близости характера движения неравновесной наносистемы к активированной молекуле или к неравновесной микрочастице.

В работе рассматриваются наночастицы, содержащие порядка нескольких тысяч атомов. Это диапазон нуклеарности, близкий к активированным молекулам, поэтому для простоты реализации нами был выбран предельный случай нулевой длительности процессов молекулярной динамики. В этом «квантово-химическом» пределе нанодинамики

время неравновесного движения состоит из квантов времени жизни неадиабатических процессов. В ходе этих временных актов неравновесного квантового движения наносистема диссипирует запасенную энергию в термостатическую среду конденсированного состояния. Заметим, что фемтосекундный шаг по времени, используемый в методах молекулярной динамики, задает квант длительности адиабатического движения в противоположном пределе, когда длительность диссипации энергии в среду принята равной нулю и ее физический механизм сводится к мгновенной диссипации тепловой энергии в термостат. Используемый в нанодинамике расчет квантов времени неадиабатичности дает спектр длительностей в фемтосекундном или субфемтосекундном диапазоне, что согласуется с теоретическими оценками ритма временных процессов квантово-полевой динамики неравновесных наносистем [4; 5, с. 19].

Титан – аллотропный металл и имеет две модификации. Низкотемпературная модификация  $\alpha$ -Ti (в температурной области до 1155K) обладает плотной гексагональной упаковкой (ГПУ) и кристаллизуется в структурном типе магния (тип A3,  $a = 0,2950$  нм,  $b = 0,4673$  нм) [10]. Элементарная ячейка магния – гексагональная примитивная. Центры атомов располагаются по вершинам правильных шестиугольников: в трех вершинах, через одну, – атомы верхнего слоя, в трех других вершинах – атомы нижнего слоя. Элементарная ячейка построена на трех трансляциях, две из которых лежат в плотно упакованном слое атомов и составляют между собой угол  $\gamma = 120^\circ$ , третья перпендикулярна этому слою. Каждый атом окружен 12 ближайшими атомами: шестью в том же слое, тремя в соседнем слое сверху и тремя в соседнем слое снизу, координационное число равно 12, что служит признаком плотнейшей упаковки. Повышение температуры до 1155K приводит к образованию объемноцентрированной кубической (ОЦК) высокотемпературной модификации  $\beta$ -Ti (температурная область от 1155 до 1996K), кристаллизующейся в структурном типе вольфрама (тип A2,  $a = 0,3299$  нм) [11].

Известно, что основы кристаллохимического описания вещества получили обоснование в рамках теории квантовой топологии электронной плотности [4]. Геометрические кристаллохимические факторы и формы наносистем имеют значительное влияние на их дефектность, напряженность и стабильность. Построение геометрической модели наноструктур титана нами было проведено методом квантовой топологии электронной плотности. В этом методе атомы взаимодействуют между собой посредством потенциальных полей, задаваемых в виде функций пространственных координат атомов. Структуры исследуемых нами форм наночастиц (сфера, цилиндр и параллелепипед) приведены на рисунке 1.

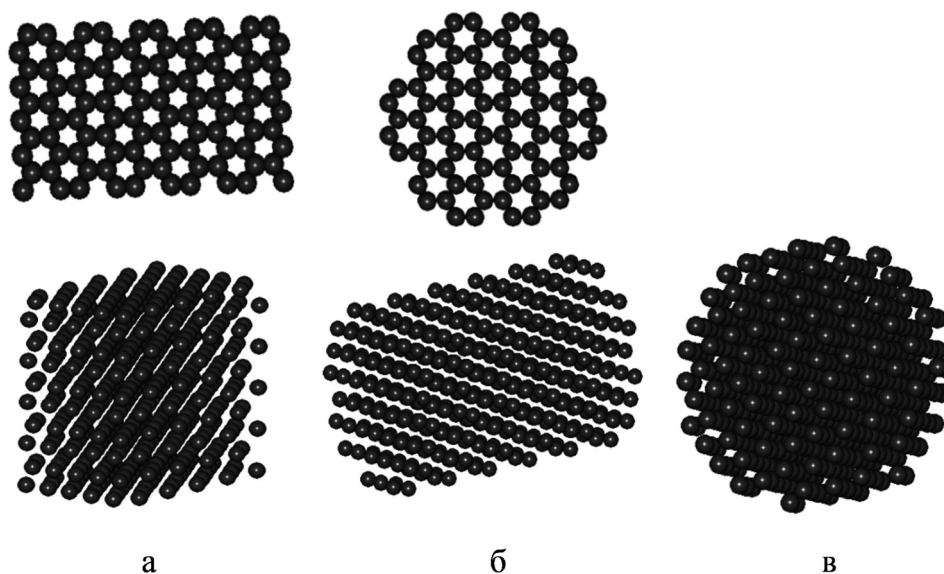


Рис. 1. Кристаллохимическая модель наночастиц титана  $\alpha\text{-Ti}_N$  с  $N = 500$  различной геометрической формы: а – параллелепипед; б – цилиндр; в – сфера

Исследование достижения стационарных состояний наночастицами титана проведено методом квантовой нанодинамики с использованием программного пакета «Компьютерная нанотехнология» КомпНаноТех [12] и параметризации, предложенной в [13, с. 21].

**Результаты и обсуждение.** В работе [13, с. 21] уже рассматривалось влияние числа атомов в кластере на устойчивость и энергетическую насыщенность слоевых и объемных наночастиц титан. Для полного представления о влиянии нуклеарности и морфологии

наночастицы на ее устойчивость на рисунке 2 дана зависимость энергии связи на атом для трех геометрических форм кластеров титана (сфера, параллелепипед и цилиндр) с ростом числа атомов от 32 до 2100. Резкое нарастание удельной энергии связи в области от нескольких десятков до нескольких сотен атомов обусловлено падением доли активных атомов на поверхности кластера. В области свыше 500 атомов эта тенденция еще сохраняется. Однако свыше 900 атомов зависимость роста энергии связи на атом выходит на плавную кривую, которая в пределе бесконечного

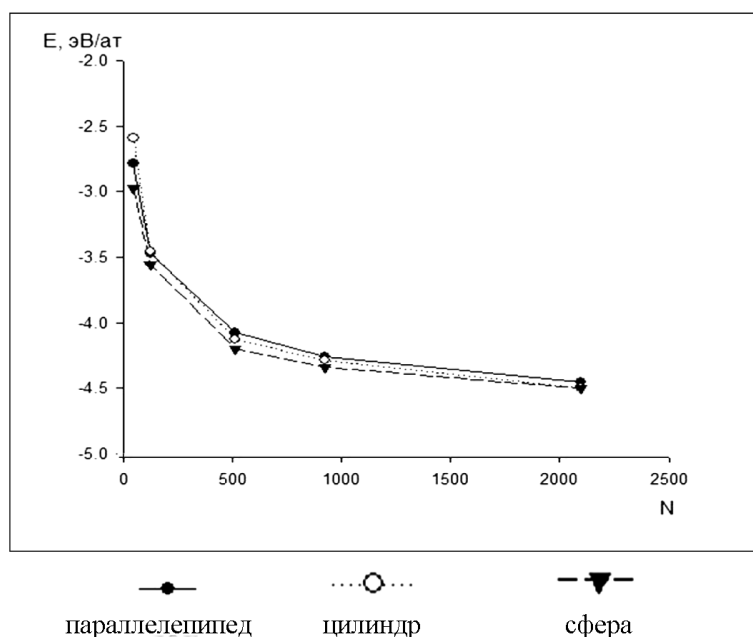


Рис. 2. Зависимость энергии связи в наночастице титана от ее геометрической формы и нуклеарности

числа атомов экстраполируется к значению 5.04 эВ/ат, что совпадает с экспериментальным значением для кристалла Ti [14, с. 54]. Из рисунка 2 видно, что во всем исследованном диапазоне нуклеарностей от 32 до 2100 атомов сферическая форма устойчивее по энергии, чем две другие анизотропные формы: параллелепипеда и цилиндра. При этом с ростом

числа атомов свыше 900 заметно сближение энергии связи всех трех форм, что связано с падением вклада поверхностных атомов в полную энергию связи наночастицы. Представляет интерес смена предпочтительности в устойчивости при малых нуклеарностях анизотропных форм. Параллелепипед устойчивее цилиндра в диапазоне от 32 до 100 атомов, при даль-

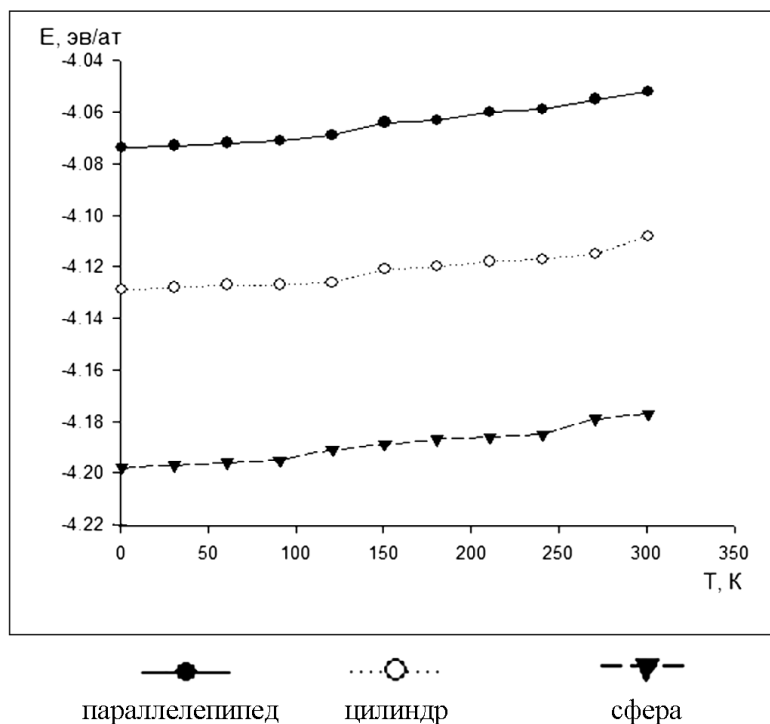


Рис. 3. Зависимость энергии связи в стационарном неравновесном состоянии  $Ti_{500}$  от геометрической формы наночастицы и температуры термостата

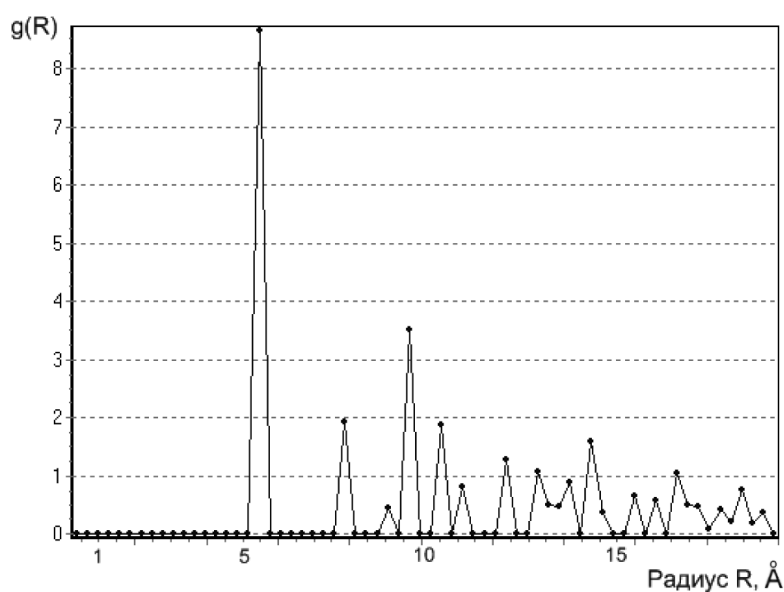


Рис. 4. Парная корреляционная функция сферического нанокластера  $Ti_{500}$  при температуре 0 K

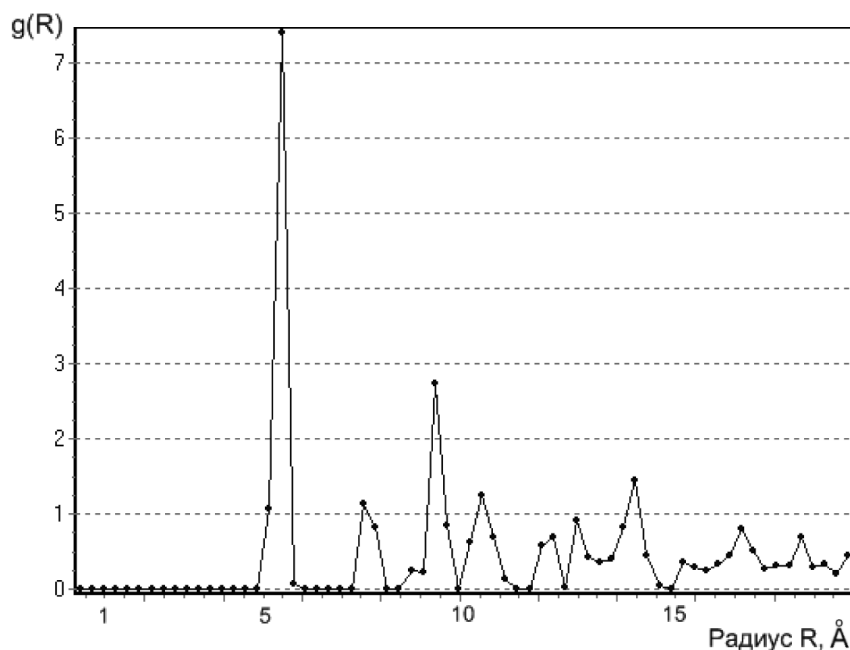


Рис. 5. Парная корреляционная функция сферического нанокластера  $Ti_{500}$  при температуре 300K

нейшем росте числа атомов соотношение меняется на обратное.

Для исследования температурной зависимости свойств наночастиц титана были выбраны наиболее типичные по основным физико-химическим свойствам кластеры, содержащие 500 и 900 атомов. Основные результаты компьютерных экспериментов методами квантовой нанодинамики с использованием пакета «КомпНаноТех» представлены на рисунке 3. Видно, что для выбранного интервала температур от 0 до 300K с ростом температуры обнаружено почти линейное уменьшение энергии связи на атом при заданной нуклеарности и форме наночастицы. Эта зависимость согласуется с полученными методами молекулярной динамики результатами расчетов аналогичных наночастиц меди и золота [15, с. 1731].

С целью исследования зависимости локальной структуры наночастиц от температуры с помощью

пакета «КомпНаноТех» был проведен расчет параметров ближнего порядка в стационарной структуре нанокластеров с 500 и 900 атомами. Оценить ближний порядок позволяют радиальные функции распределения пар атомов  $g(R)$ . Они показаны на рисунках 4 и 5, соответственно для температур 0 и 300K. Видно, что с ростом температуры пики первой и последующих координационных сфер, известные для кристаллического титана, идентифицируются и в наночастицах. Радиус первой координационной сферы ( $R_1 = 0.291$  нм) в наночастицах практически совпадает с кристаллической структурой ГПУ Ti [14, с. 54]. Форма и положение основных и сателлитных пиков, связанных с конечностью размеров неравновесных наночастиц, слабо зависят от температуры в диапазоне от 0 до 300K и существенных изменений в морфологии не наблюдается.

## Библиографический список

1. Металлография титана / под ред. С.Г. Глазунова. – М., 1980.
2. Валиев Р.З., Семенова И.П., Латыш В.В. Наноструктурный титан для биомедицинских применений: новые разработки и перспективы коммерциализации // Российские нанотехнологии. – 2008. – Т. 3, №9–10.
3. Brunette D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P. Titanium in Medicine // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2001. – №38.
4. Безносюк С.А., Потекаев А.И., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Фомина Л.В. Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества. – Томск, 2005.
5. Жуковский М.С., Безносюк С.А. Би-ионные и би-радикальные релятивистские субфемтосекундные квантовые флуктуации неравновесных наносистем // Ползуновский вестник. – 2009. – №3.
6. Важенин С.В., Жуковский М.С., Безносюк С.А. Эффекты бифуркаций и мультистабильности в квантовой химии металлических нанокластеров // Известия АлтГУ. – 2010. – №3/1(67).

7. Jiang Q. Thermal stability of crystalline thin films // *Thin Solid Films*. – 1998. – V. 312.
8. Рахвиашвили С.Ш. К вопросу о теплоемкости нанокристаллических веществ // *ПЖТФ*. – 2006. – Т. 30, №22.
9. Бандин А.Е., Безносюк С.А. Термодинамическая и фононная модели плавления сферических наночастиц 3d-переходных металлов // *НАНО 2009: Третья Всерос. конф. по наноматериалам*. – Екатеринбург, 2009.
10. Справочник химика / под ред. Б.Н. Никольского. – Л., 1973. – Т. 1.
11. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. – М., 1991.
12. Безносюк С.А., Жуковский М.С., Важенин С.В., Лерх Я.В. Компьютерная нанотехнология (КомпНаноТех): Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2009613043 от 10 июня 2009 г.
13. Жуковский М.С., Гаврусева Е.Ю., Безносюк С.А. Компьютерное моделирование устойчивости и энергетической насыщенности нанослоевых и объемных наночастиц титана // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2009. – Т. 6, №3.
14. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М., 1978.
15. Hanszen K.-J. Theoretische untersuchungen uber den schmelzpunkt kugelchen // *Ztschr. Phys. Bd.* – 2009. – V. 157, №5.