

УДК 546.82

А.Е. Бандин, С.А. Безносюк

Зависимость температуры плавления наночастиц от ее формы на примере наночастиц титана

A.E. Bandin, S.A. Beznosyuk

Dependence of the Melting Temperature of Nanoparticles on its Shape (on the Example of Titanium Nanoparticles)

Методом компьютерного эксперимента исследована температура плавления наночастиц титана в матрицах ванадия и никеля, а также показана зависимость температуры плавления наночастиц титана от их формы.

Ключевые слова: температура плавления, наночастица, термодинамическая модель плавления наночастиц, фононная модель плавления наночастиц, титан, никель, ванадий.

Наука о строении вещества переживает новый этап развития с начала 80-х гг. прошлого века. Поворотным моментом стало открытие функционального структурного уровня целостной организации наноматериалов в диапазоне нанометровых расстояний (10^{-10} – 10^{-7} м), лежащего над функциональным структурным уровнем атомов (пикометровый диапазон (10^{-12} – 10^{-10} м)).

Согласно определению, строение объекта – это целостная организация его функциональных структурных уровней. Каждый структурный уровень задается устойчивыми функциональными связями объекта, существенными для его целостности и тождественности с самим собой в специфических процессах взаимодействия с окружающим миром. Моноструктурный объект имеет целостную организацию на одном функциональном уровне. Строение мультиструктурного объекта задается двумя и более уровнями.

Мультиструктурные частицы имеют специфические физические, химические и информационные свойства. Кроме обычной способности к обмену энергией и веществом, мультиструктурные наноматериалы могут участвовать в информационных процессах. Они имеют функции памяти, самоорганизации и адаптации.

Пограничное положение мультиструктурных частиц позволяет предположить, что законы их строения должны быть более сложными, переходными между квантово-химическими законами атомного строения и физико-химическими законами фазового строения вещества.

Вместе с тем экспериментально обнаруженные уникальные свойства структур вещества в наномире

Melting temperature of titanium nanoparticles in the vanadium and nickel matrixes was investigated by computer simulation. It was shown that melting temperature of the titanium nanoparticles depends on their form.

Key words: Melting temperature, nanoparticle, thermodynamic model of fusion of nanoparticles, phonon model of fusion of nanoparticles, titan, nickel, vanadium.

указывают на то, что специфика их строения отличается от квантового строения молекул или классического строения фаз.

Рассмотрение экспериментальных данных и реакций атомов, кластеров и наночастиц различных элементов периодической системы позволяет сформулировать определение: размерные эффекты в химии – это явление, выражающееся в качественном изменении физико-химических свойств и реакционной способности в зависимости от количества атомов или молекул в частице вещества, происходящее в интервале менее 100 атомно-молекулярных диаметров.

Принято различать два типа размерных эффектов: собственный, или внутренний, и внешний. Внутренний эффект связан со специфическими изменениями в объемных и поверхностных свойствах как индивидуальных частиц, так и получаемых в результате их самоорганизации ансамблей. Внешний эффект является размерно зависимым ответом на внешнее поле или действие сил, независимых от внутреннего эффекта [1].

Температуру плавления нужно рассматривать как функцию размера частицы и ее геометрии.

Теоретические модели описания температуры плавления наносистем

Термодинамическая модель

С позиции термодинамики 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 взаимодействие жидкое-твердое и изменяющим энергию системы.

Рассмотрим сначала изолированную частицу малого размера. Строгое термодинамическое рассмотрение искривленной поверхности конденсированной фазы методом Гиббса приводит к уравнению Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа [2]:

$$\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln R} = \frac{\frac{2\delta}{R} \left(1 + \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{R^2} \right)}{1 + \frac{2\delta}{R} \left(1 + \frac{\delta}{R} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{R^2} \right)}, \quad (1)$$

где σ и R – поверхностное натяжение и радиус частицы; δ – постоянная Толмена, равная по порядку величины толщине поверхностного слоя. В общем случае уравнение (1) не разрешимо в явном виде. В теории для его решения принимается условие $R \gg \delta$, что позволяет в числителе и знаменателе правой части (1) избавиться от выражений в скобках [2–4]. В этом случае элементарное интегрирование приводит к следующей известной формуле

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{1 + \frac{2\delta}{R}}, \quad (2)$$

где $\sigma^{(\infty)}$ – поверхностное напряжение плоской поверхности. Можно, однако, показать, что общее решение уравнения (1), когда δ не зависит от R , представимо в виде

$$\sigma = \frac{\sigma^{(\infty)}}{\delta} \exp \left(- \sum_{k=1}^3 \frac{x_k^2 \ln(R/\delta - x_k)}{3x_k^2 + 4x_k + 2} \right), \quad (3)$$

где $x_k = \{-0.558; -0.721 + i0.822; -0.721 - i0.822\}$ – корни кубического уравнения $3x^3 + 6x^2 + 6x + 2 = 0$.

Численные оценки показывают, что по сравнению с формулой (3) приближенная формула (2) дает чрезмерно завышенные значения. Из проведенных вычислений следует, что решение (3) без существенной потери точности может быть заменено асимптотическим выражением

$$\sigma = \sigma^{(\infty)} \exp \left(- \frac{4\delta}{\delta + 2R} \right). \quad (4)$$

Формула (4) является достаточно точной; в худшем случае отклонения от формулы (3) при малых радиусах ($R \sim \delta$) не превышает 5%. Для сравнения отметим, что при тех же условиях для формулы (2) отклонение составляет более 20%. Поверхностное натяжение твердого тела определяется межатомными связями и пропорционально температуре плавления [5–6]. В связи с этим для температуры плавления получим:

$$T_m = T_m^{(\infty)} \exp \left(- \frac{4\delta}{\delta + 2R} \right), \quad T_m^{(\infty)} = \frac{\sigma^{(\infty)} V}{C_p L}, \quad (5)$$

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

Выражение (5) по форме совпадает с выражением, полученным в модели Дебая [7]. По аналогии с [7] константу Толмена можно оценить из условия

$$4\pi \left(\frac{\delta}{2} \right)^2 d = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\delta}{2} \right)^3, \quad (6)$$

где d – высота атомного монослоя. Данное условие устанавливает критический размер, при котором частица состоит только из одного поверхностного слоя атомов. Из него следует

$$\delta = 6d. \quad (7)$$

Что касается знака константы δ , то в формуле (7) он может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, уменьшается или возрастает температура плавления (или поверхностное натяжение) с уменьшением размера частицы [8–9].

Фононная модель

Зависимость температуры плавления наночастиц металлов от размера объясняется также на основе критериев, предложенных Линдеманом [10]. 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 [11–14]. 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 нее $\langle\langle u_v^2 \rangle\rangle$. 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 работе [7]. Для описания свойств наночастиц предложено уравнение

$$\frac{T_m(r)}{T_m^{(\infty)}} = \exp \left[-(\alpha - 1) \left(\frac{r}{3d} - 1 \right)^{-1} \right], \quad (8)$$

где $T_m(r)$ и $T_m^{(\infty)}$ – температуры плавления (К) нанокристалла и компактного металла соответствен-

но; d – высота монослоя атомов в кристаллической структуре; r – радиус частицы; α – отношение среднеквадратичных смещений на поверхности и в объеме наночастицы (значения α в большинстве случаев меняется от 2 до 4).

Некоторые нанокристаллические частицы являются материалами, в которых один металл включен 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 (8) можно применять для описания процессов, связанных с увеличением температуры плавления при уменьшении размера частицы, если значение параметра $\alpha < 1$.

В соответствии с равенством $\alpha = \frac{\langle\langle u_s^2 \rangle\rangle}{\langle\langle u_v^2 \rangle\rangle}$ это имеет

место тогда, 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.

Если среднеквадратичное смещение атома имеет вид [15]:

$$\langle\langle u^2 \rangle\rangle = \frac{\hbar}{2M\omega_E} \text{cht} \left(\frac{\hbar\omega_E}{2kT} \right), \quad (9)$$

где \hbar – постоянная Планка; k – постоянная Больцмана, ω_E – эйнштейновская частота; M – масса атома; T – температура (К), тогда среднеквадратичное смещение атома на поверхности наночастицы имеет вид:

$$\langle\langle u_s^2 \rangle\rangle = \frac{\hbar}{2M(\omega_E)_s} \text{cht} \left(\frac{\hbar(\omega_E)_s}{2kT} \right), \quad (10)$$

а в объеме наночастицы выглядит так:

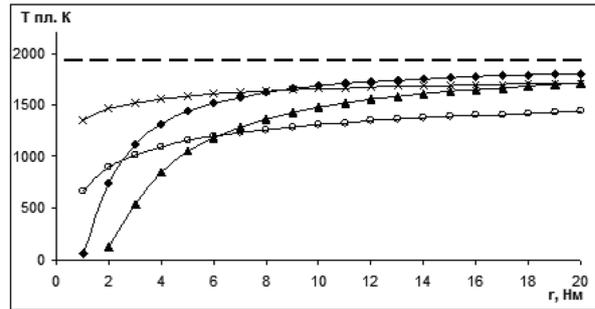
$$\langle\langle u_v^2 \rangle\rangle = \frac{\hbar}{2M(\omega_E)_v} \text{cht} \left(\frac{\hbar(\omega_E)_v}{2kT} \right). \quad (11)$$

Согласно формулам (9)–(11) параметр α будет иметь следующий вид:

$$\alpha = \frac{(\omega_E)_v \text{cht} \left(\frac{\hbar(\omega_E)_s}{2kT} \right)}{(\omega_E)_s \text{cht} \left(\frac{\hbar(\omega_E)_v}{2kT} \right)}. \quad (12)$$

Анализ результатов расчета температуры плавления наночастиц титана

Расчет производился на основе фоновой модели, так как термодинамическая модель дает значительную ошибку в случае расчета наночастиц с металлическим типом связи [16–17]. На рисунке 1 показано влияние формы наночастицы на величину температуры плавления. Для данного расчета параметр $\alpha = 3.1$.

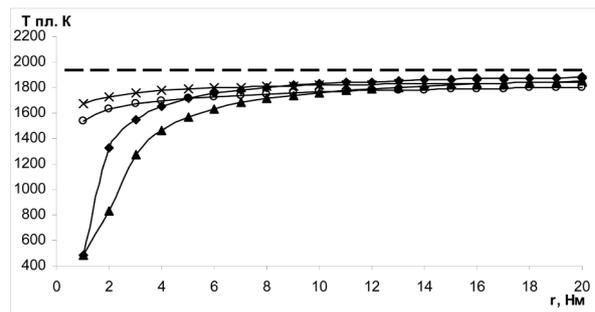


◆ сфера; ▲ куб; ○ конус; × цилиндр

Рис. 1. Зависимость температуры плавления наночастиц титана от формы: r – линейный размер, для сферы – радиус сферы, для куба – ребро куба, для конуса – высота конуса, для цилиндра – длина цилиндра

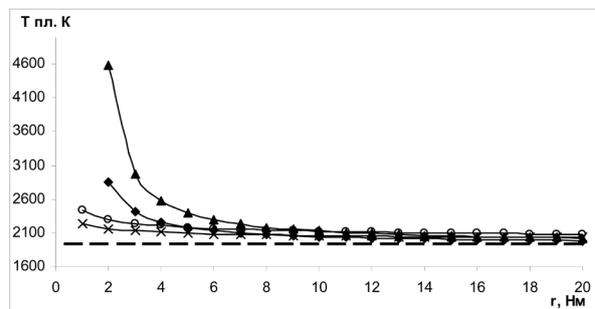
Расчет температуры плавления наночастиц титана в матрице ванадия

Существует практический интерес рассчитать температуру плавления наночастиц титана в матрицах ванадия и титана. Для расчета температуры плавления наночастиц титана мы воспользуемся фоновой моделью по причинам, указанным выше.



◆ сфера; ▲ куб; ○ конус; × цилиндр

Рис. 2. Зависимость температуры плавления наночастиц титана в матрице ванадия от формы: r – линейный размер, для сферы – радиус сферы, для куба – ребро куба, для конуса – высота конуса, для цилиндра – длина цилиндра



◆ сфера; ▲ куб; ○ конус; × цилиндр

Рис. 3. Зависимость температуры плавления наночастиц титана в матрице никеля от формы: r – линейный размер, для сферы – радиус сферы, для куба – ребро куба, для конуса – высота конуса, для цилиндра – длина цилиндра

Рассчитав параметр α по формуле (3), получим, что параметр α для наночастиц титана в матрице ванадия равен 1,84, а для наночастиц титана в матрице никеля 0,14. Сделав соответствующие расчеты по формуле (2), полученные результаты мы представили на рисунках 2 и 3.

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 10 нм. Значительное уменьшение температуры плавления наночастиц, имеющих форму куба, наблюдается с 18 нм. Самыми неустойчивыми являются наночастицы, имеющие форму конуса. У конуса начало отклонения температуры плавления наночастиц от массивного образца наблюдается с 70 нм, затем она изменяется незначительно. Это объясняется тем, что атомы, находящиеся на вершине и в основании конуса, слабее связаны с наночастицей. После разрушения вершины и основания конуса наночастица начинает иметь форму, напоминающую цилиндр, и продолжает плавиться по тем же механизмам, что и наночастицы, имеющие форму цилиндра.

На рисунке 2 видим, что при размере в 1 нм наночастицы, имеющие формы куба и сферы, плавятся при одинаковой температуре. Можем предположить, что процесс плавления куба начинается с разрушения ребер и углов куба, а далее постепенно происходит превращение куба в сферу. Менее интенсивно идет уменьшение температуры плавления у частиц, имеющих форму цилиндра и конуса.

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

Итак, на температуру плавления наночастиц существенное влияние оказывает форма наночастицы. Наиболее инертной к температурным изменениям является форма цилиндра.

Знание влияния формы наночастицы на температуру плавления позволит указывать температурные интервалы эксплуатации микропроцессоров, контактов в печатных платах. При использовании в сварочных работах оно дает возможность снизить энергозатраты, изготовлении нанороботов – спроектировать его так, чтобы они были устойчивы к влиянию агрессивных сред.

Библиографический список

1. Безносюк С.А. [и др.] Многоуровневое строение, физико-химические и информационные свойства вещества. – Томск, 2005.
2. Оно С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. – М., 1963.
3. Роулинсон Дж. Молекулярная теория капиллярности. – М., 1986.
4. Помогайло А.Д. Наночастицы металлов в кластерах. – Харьков ; М., 2000.
5. Schmid G. Preparation and characterization of Langmuir monolayers and Langmuir – Blodgett films of nanosized Au55-clusters // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998.
6. Базулев А.Н. Применение термодинамической теории возмущений к расчету межфазного натяжения малых объектов // Журнал физической химии. – 2002. – Т. 76. – Вып. 11.
7. Shi F.G. Size dependent thermal vibrations and melting in nanocrystals // J. Mater. Res. 1994. V. 9. №5.
8. Ниженко В.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. – М., 1981.
9. Гиббс Дж. Термодинамика. Статистическая механика. – М., 1982.
10. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М., 2007.
11. Мокроусов Г.М. Перестройка твердых тел на границах раздела фаз. – Томск, 1990.
12. Лозовик Ю.Е. Исследование ориентационного плавления и термодинамических свойств наночастицы методом молекулярной динамики // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – Вып. 1.
13. Коротков П.К. Размерный эффект контактного плавления металлов // ПЖТФ. – 2006. – Т. 32. – Вып. 2.
14. Безносюк С.А. Квантовая реология и конфайнмент электронов в наноструктурах конденсированного состояния // Изв. вузов. Физика. – 1994. – Т. 37. – №8.
15. Марадудин А. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении : пер. с англ. / под ред. М.И. Петрашень. – М., 1965.
16. Безносюк С.А., Бандин А.Е. Компьютерное моделирование плавления сферических наночастиц металлов // Полифункциональные химические материалы и технологии : сб. статей. – Томск, 2007. – Т. 1.
17. Бандин А.Е., Безносюк С.А. Термодинамическая и фононная модели плавления сферических наночастиц 3d-переходных металлов // Третья Всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2009. Екатеринбург, 20–24 апреля 2009 г. – Екатеринбург, 2009.