

УДК 544.032.4

A.E. Бандин, С.А. Безносюк, Т.М. Жуковская

К вопросу о моделях описания температуры плавления наноматериалов

A.E. Bandin, S.A. Beznosyuk, T.M. Zhukovskaya

Actual Models to Describe the Melting Temperature of Nanomaterials

Приведены базовые модели описания температуры плавления наноматериалов, основанные на различных представлениях о механизмах процесса плавления наночастиц. Перечислены общие недостатки данных моделей. Методами компьютерного эксперимента изучено влияние природы матрицы и формы наночастицы на температуру плавления.

Ключевые слова: температура плавления, наночастица, термодинамическая модель плавления наночастиц, квантово-статистическая модель плавления наночастиц, железо, титан.

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 др. Одним из таких внутренних параметров вещества служит температура плавления. Описание температуры плавления массивных образцов не составляет особых сложностей, чего нельзя сказать о температуре плавления наночастиц. В современной мировой литературе представлены различные модели описания температуры плавления наноматериалов. В данной статье мы рассмотрим наиболее часто применяемые модели плавления наносистем. В этих моделях используются различные параметры, численные значения которых необходимо определять эмпирически или на основании теоретических расчетов. Именно величина этих параметров обуславливает ценность каждой модели в описании процессов плавления малых наночастиц, особенно в условиях заданной матрицы окружающей наночастицу материала, ее собственной формы. В работе использованы методы нелокального функционала плотности для расчета характеристик межатомных потенциалов внутри и в трансграничной области наночастиц. Они позволяют оценить численные значения величин критических параметров известных моделей. Расчет проведен для наночастиц железа в инертной среде и в матрице титана. Дана сравнительная характеристика приемлемости моделей в случае описания

The article shows the basic model for describing the melting temperature of nanomaterials based on different conceptions of the nanoparticles melting mechanism and structure of matter. General deficiencies of these models are shown. Methods of computer experiment were applied to study the effect of the matrix nature and nanoparticles' form on the melting temperature.

Key words: melting temperature, nanoparticle, thermodynamic model of melting of nanoparticles, quantum-statistical model of melting of nanoparticles, iron, titan.

влияния матрицы и формы наночастицы на ее температуру плавления.

Модели описания температуры плавления наночастиц материалов

Модели описания температуры плавления наноматериалов можно разделить на две большие группы, в основе которых лежат различные представления о механизмах плавления и строении наночастиц. Первая группа — это феноменологические термодинамические модели, ко второй группе можно отнести квантово-статистические модели.

Основная задача термодинамических моделей заключается в рассмотрении наночастицы как двухфазной системы, находящейся в тепловом равновесии, а именно твердого ядра наночастицы и окружающей оболочки — его же расплава.

Основы термодинамической модели изложены в статье [1]. Рассмотрим их.

Переход из твердого состояния ядра в жидкое с увеличением температуры начинается с появления на поверхности наночастицы бесконечно малого жидкого слоя, когда ее ядро еще остается твердым. Плавление обусловлено в модели поверхностным натяжением в расплаве, отражающим взаимодействие жидкое-твердое, изменяющим энергию системы.

Рассмотрение начинается с описания изолированной частицы малого размера. Термодинамическое описание искривленной поверхности конденсированной фазы методом Гиббса приводит к уравнению Гиббса-Толмена-Кенига-Баффа:

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

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 модели для его решения принимается условие $R \gg \delta$, что позволяет в числителе и знаменателе правой части (1) избавиться от выражений в скобках. 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 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 показали, что по сравнению с (3) приближенная формула (2) дает чрезмерно завышенные значения. После проведенных вычислений авторы модели предположили, что решение (3) без существенной потери точности можно заменить 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 превышают 5%. Поверхностное натяжение твердого тела определяется потенциалами межатомных связей и пропорционально температуре плавления. В связи с этим для температуры плавления авторы получили

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

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

Выражение (5) по форме совпадает с выражением, полученным в модели Дебая. Константу Толмена δ 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

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

Таким образом, константа δ является критическим эмпирическим параметром в данной модели. Что касается знака эмпирической константы δ , то в (7) он может быть как положительным, так и отрицательным в зависимости от того, понижается или возрастает температура плавления (поверхностное натяжение) с уменьшением размера частицы. Вместе с тем геометрическая трактовка отрицательного знака константы δ вызывает логические противоречия.

Существует другая термодинамическая модель плавления нанокластеров, предложенная в работе [2]. Рассмотрим ее.

Состояние кластеров определяется свободной энергией $G = f(\alpha, \mu, R)$. Разность свободных энергий кластера в жидком и твердом состояниях —

$$\Delta G = 4\pi R^2 \Delta\alpha + \frac{4}{3} \pi R^3 \rho \Delta\mu. \quad (8)$$

Здесь $\Delta\alpha = (\alpha_l - \alpha_s)$ — разность поверхностных энергий; $\Delta\mu = (\mu_l - \mu_s)$ — разность химических потенциалов для жидкого и твердого состояний кластера, размер которого задается радиусом R . Естественно, что при плавлении $\Delta\alpha < 0$, а $\Delta\mu > 0$. Типичная зависимость $\Delta G = f(R)$ представлена на рисунке 1.

Критический размер кластера, отвечающий переходу из твердого состояния в жидкое ($\Delta G = 0$), определяется по формуле

$$R_{cr} = \frac{3\Delta\alpha}{\rho\Delta\mu}. \quad (9)$$

При $R < R_{cr}$ кластер находится в жидком состоянии. Из уравнения (9) следует, что переходное состояние «твердое тело — жидкость» не может реализоваться для отдельных атомов в матрице (при $\Delta\alpha = 0$), когда кластер еще не образовался. В то же время величина $\Delta\alpha$ должна быть максимальной для свободного кластера. Любые межкластерные взаимодействия будут приводить к уменьшению этой величины, а следовательно, и самой величины R_{cr} — радиуса, определяющего область возможных флуктуаций твердого и жидкого состояний.

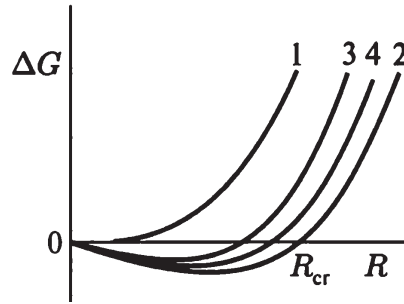


Рис. 1. Изменение свободной энергии Гиббса для ансамбля отдельных атомов в твердом теле (1), для изолированного кластера (2) и системы взаимодействующих кластеров (3, 4), находящихся в твердом и жидком состояниях, в зависимости от размера кластера; 3 — взаимодействующие кластеры; 4 — кластеры после действия сурфактантов (ПАВ)

Стабильность кластера можно характеризовать соответствующим данной разности химического потенциала $\Delta\mu = f(p, T)$ изменением давления $\delta p = p_0 - p$ или температуры $\delta T = T_0 - T$, которое приводит фазы в равновесие при заданном размере кластера (p_0 и T_0 — давление в среде и температура плавления массивного тела).

Если заменить функцию $\Delta\mu = f(p, T)$ ее разложением в ряд по δp в точке p_0 , то с учетом того, что

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial p} = V_i, \quad \frac{\partial \mu_s}{\partial p} = V_s \quad (V_i \text{ и } V_s \text{ — молекулярные объемы}$$

кластера в жидком и твердом состояниях), получено

$$\Delta\mu \approx -(V_i - V_s)\delta p. \quad (10)$$

Воспользовавшись формулой Клапейрона-Клаузиуса

$$\frac{\delta p}{\delta T} = \frac{q}{T_0} * (V_i - V_s), \quad (11)$$

где q — скрытая теплота фазового перехода, получаем

$$\Delta\mu \approx q\delta T / T_0. \quad (12)$$

Подстановка уравнения (12) в (9) дает гиперболическую зависимость изменения температуры фазового перехода в кластере от его радиуса:

$$\frac{\delta T}{T_0} \approx - \frac{3\Delta\alpha}{\rho q R} \quad (13)$$

Зависимость (13) свидетельствует о понижении температуры плавления при уменьшении размера кластера. Представленная на рисунке 1 зависимость позволяет заключить, что при заданных величинах температуры и давления среды исходно стабильная структура кластера ($\Delta\mu > 0$) становится метастабильной по отношению к жидкой фазе при $R < R_{cr}$.

На основании формулы (13) в работе [2] дано объяснение эффекту понижения температуры плавления вплоть до комнатной с уменьшением размера кластеров на примере наночастиц золота, олова и др.

Расчет температуры плавления наночастиц по термодинамическим моделям из «первых принципов» существенно осложняется тем, что в формулы вхо-

дят трудно определяемые физико-химические параметры наночастиц, такие как поверхностная энергия, химический потенциал, поверхностное натяжение, теплоемкость. В связи с этим возникают ограничения на применение этих моделей. Кроме того, обе термодинамические модели плавления наночастиц описывают изменение температуры плавления с уменьшением размера наночастицы, но при этом не учитывают форму наночастицы и влияние окружающей матрицы материала на эту величину.

В то же время влияние матрицы и формы наночастицы на ее температуру плавления достаточно просто описывают квантово-статистические модели.

Квантово-статистические модели основаны на критерии Линдемана. Согласно данной модели кристалл плавится, когда среднеквадратичное смещение атомов $\langle\langle u^2 \rangle\rangle$ в кристалле становится больше определенной доли равновесных длин связей атомов. Рост температуры ведет к возрастанию среднеквадратичных смещений групп атомов относительно узлов кристаллической решетки. При некоторой температуре доля подвижных атомов становится больше заданной доли, что разрушает кристаллическую структуру твердого тела, которое начинает плавиться.

Так как атомы поверхности связаны слабее, в реальных условиях это может приводить к большим амплитудам колебаний при той же температуре, чем у атомов, находящихся в объеме наночастицы. Этот эффект можно описать как отличие среднеквадратичного смещения атомов на поверхности $\langle\langle u_s^2 \rangle\rangle$ и внутри наночастицы $\langle\langle u_v^2 \rangle\rangle$. Доля поверхностных атомов в сферических наночастицах увеличивается с уменьшением их размеров. Она достигает 50% для наночастиц размером в 3 нм. С уменьшением размера кластера вклад амплитуд смещений поверхностных атомов в среднеквадратичные смещения растет и критерий Линдемана выполняется для плавления малых наночастиц при более низких температурах. Это обстоятельство 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 [3]. Для описания свойств наночастиц предложено уравнение

$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \exp\left[-(\alpha - 1)\left(\frac{f}{3d} - 1\right)^{-1}\right], \quad (14)$$

где $T_m(r)$ и $T_m(\infty)$ — температуры плавления (К) нанокристалла радиуса r и металлического макрокристалла соответственно; d — высота монослоя атомов в кристаллической структуре; f — параметр, учитывающий форму наночастицы; α — отношение среднеквадратичных смещений на поверхности и в объеме наночастицы (значения α в большинстве случаев меняются от 2 до 4). Оба параметра (f , α) позволяют учесть влияние на температуру плавления частицы ее формы и природы связей с матрицей окружающего материала.

Некоторые нанокристаллические частицы являются материалами, в которых один металл включен в другой. Влияние матрицы на температуру плавления наночастиц индия, например, показано в работе [4].

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 (14) 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, когда

амплитуды колебаний атомов на границе с матрицей окружающей среды меньше, чем в объеме. Такое положение может возникнуть в случае более сильного взаимодействия атомов, расположенных на поверхности наночастицы, с материалом основной матрицы, чем с атомами объемного ядра частицы [4; 5].

Если среднеквадратичное смещение атома в кристалле имеет вид [2; 6]

$$\langle\langle u^2 \rangle\rangle = \frac{\hbar}{2M\omega_E} \text{cht}\left(\frac{\hbar\omega_E}{2kT}\right), \quad (15)$$

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

$$\langle\langle u_s^2 \rangle\rangle = \frac{\hbar}{2M(\omega_E)_S} \text{cht}\left(\frac{\hbar(\omega_E)_S}{2kT}\right), \quad (16)$$

а в объеме наночастицы оно принимает следующий вид:

$$\langle\langle u_v^2 \rangle\rangle = \frac{\hbar}{2M(\omega_E)_V} \text{cht}\left(\frac{\hbar(\omega_E)_V}{2kT}\right). \quad (17)$$

Согласно формулам (15)–(17) параметр α будет иметь вид

$$\alpha = \frac{(\omega_E)_V \text{cht}\left(\frac{\hbar(\omega_E)_S}{2kT}\right)}{(\omega_E)_S \text{cht}\left(\frac{\hbar(\omega_E)_V}{2kT}\right)}. \quad (18)$$

Расчет температуры плавления наночастиц железа в матрице титана по квантово-статистической модели с использованием параметров (f , α), полученных из неэмпирических межатомных потенциалов

Расчет температуры плавления проводился для наночастиц железа в инертной среде и в матрице титана. Для расчета выбрана квантово-статистическая модель, основанная на критерии Линдемана. Она учитывает влияние среды и формы наночастиц железа на температуру плавления наночастиц. Кроме того, нами ранее показано, что при использовании неэмпирических потенциалов термодинамические модели дают значительную ошибку в случае расчета даже сферических наночастиц с металлическим типом связи [7]. Ошибка связана с принципиальной неадекватностью в случае малых наночастиц.

Для расчета параметра α (отношение среднеквадратичных смещений на поверхности и в объеме наночастицы) использовали программный комплекс КомпНаноТех [8], позволяющий рассчитать потенциал взаимодействия атомов железа внутри объема и в трансграничной области поверхности наночастицы методом нелокального функционала плотности [9–11].

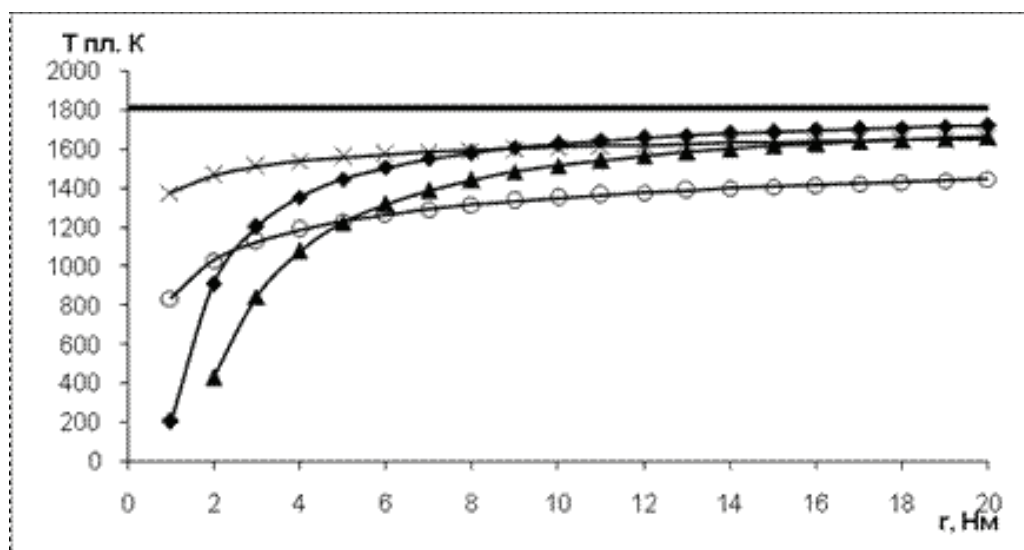
Результаты расчетов представлены на рисунках 2–3. На рисунке 2 показано влияние формы наночастицы железа на величину температуры плавления. Для данного случая наночастиц рассчитанное значение параметра — $\alpha = 2,88$.

На рисунке 3 изображено влияние матрицы титана на температуру плавления наночастиц железа. Для данного расчета параметр железа изменился — $\alpha = 3,92$.

Из рисунка 2 видно, что наиболее устойчивой является форма цилиндра. Менее устойчива наночастица, имеющая форму сферы. Значительное уменьшение температуры плавления наблюдается, когда радиус сферы равен 8 нм. Значительное понижение температуры плавления наночастиц, обладающих формой куба, начинает наблюдаться с 15 нм. Самые неустойчивые наночастицы, имеющие форму конуса. У формы конуса начало отклонения температуры плавления наночастиц от массивного образца отмечается с 120 нм, затем она изменяется незначительно. Это объясняется тем, что атомы, находящиеся в вершине и в основании конуса, имеют меньшее количество связей с наночастицей и плавление начинается в области

их локализации. После разрушения вершины и основания конуса наночастица начинает приобретать форму,

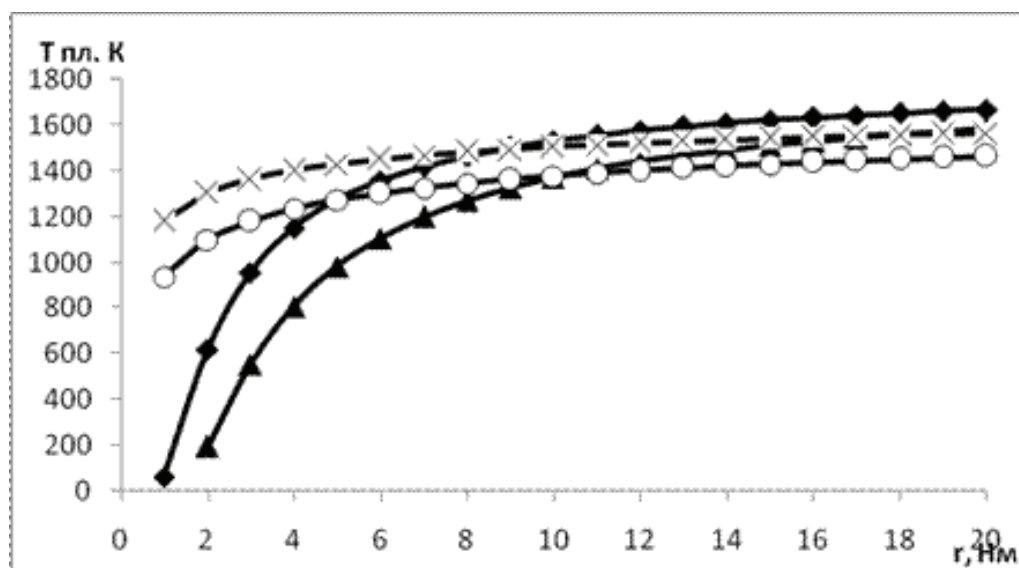
напоминающую цилиндр, и продолжает плавиться по сценарию цилиндрической наночастицы.



◆ сфера; ▲ куб; ○ конус; × цилиндр,

f — 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



◆ сфера; ▲ куб; ○ конус; × цилиндр,

f — линейный размер, для сферы — радиус сферы, для куба — ребро куба, для конуса — высота конуса, для цилиндра — длина цилиндра.

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

Из рисунка 3 видно существенное влияние матрицы титана на температуру плавления наночастиц железа. Температура плавления наночастиц, имеющих одинаковые линейные размеры и форму, снизилась в среднем на 100 К.

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

Квантово-статистические модели более адекватно учитывают влияние формы наночастицы и матрицы, в которой эта наночастица находится. Расчеты в рамках этой модели с использованием неэмпирических межатомных потенциалов показывают, что температура плавления наночастиц может как увеличиваться, так и понижаться с уменьшением размера наночастицы в зависимости от природы взаимодействия

в трансграничной области между атомами наночастицы и окружающей ее матрицей.

Термодинамические модели дают лишь качественное описание температуры плавления наноматериалов, не учитывая влияние ни формы наночастицы, ни природы матрицы, в которой эта наночастица находится. Строго говоря, температура плавления понижается с уменьшением размера наночастицы.

Библиографический список

1. Рехвишвили С.Ш., Кишტიкова Е.В. // Письма в ЖТФ. — 2006. — Т. 32, В. 10.
2. Суздаев И.П. Нанотехнология: физикохимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М., 2006.
3. Shi F.G. Size Dependent Thermal Vibrations and Melting in Nanocrystals // J. Mater. Res. — 1994. — V. 9, №5.
4. Сергеев Г.Б. Нанохимия. — М., 2003.
5. Бандин А.Е., Безносюк С.А. Зависимость температуры плавления наночастицы от ее формы на примере наночастиц титана // Известия Алтайского государственного университета. — 2011. — Т. 3. — №3/1.
6. Марадуин А. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении : пер. с англ. / под ред. М.И. Петрашень. — М., 1965.
7. Безносюк С.А., Бандин А.Е. Компьютерное моделирование плавления сферических наночастиц металлов // Полифункциональные химические материалы и технологии : сборник статей. — Томск, 2007. — Т. 1.
8. 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.
9. Beznosjuk S. A., Minaev B. F., Dajanov R. D., Muldakhmetov Z. M. Approximating Quasiparticle Density Functional Calculations of Small Active Clusters: Strong Electron Correlation Effects // Int. J. Quant. Chem. — 1990. — Vol. 38, №6.
10. Безносюк С.А., Важенин С.В., Жуковский М.С., Жуковская Т.М., Маслова О.А. Законы и закономерности движения частиц в наномире // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. — 2007. — Т. 4, №4.
11. Жуковский М.С., Безносюк С.А., Потекаев А.И., Старостенков М.Д. Теоретические основы компьютерного наноинжиниринга биомиметических наносистем. — Томск, 2011.