

УДК 519.711:53.072

**МАСШТАБНОЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ СМАЧИВАНИЯ В СИСТЕМЕ Pb-Cu¹**В.А. Тимошенко, В.Е. Боченков, П.В. Проценко*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова*

Влияние размерного фактора на механические и физико-химические свойства металлических частиц хорошо известно. Экспериментально подтверждено снижение температуры плавления, изменение теплоемкости, повышение прочности ультрадисперсных частиц по сравнению с макрофазой [1]. Теоретически вопрос влияния кривизны поверхности на поверхностную энергию был разработан Толменом, однако прямого экспериментального подтверждения получено не было. Наличие линейного натяжения и его влияние на краевой угол смачивания было изучено Шелудко и Платикановым на ряде низкотемпературных систем с относительно слабыми межмолекулярными взаимодействиями [2]. Интересные результаты по измерению линейного натяжения в системах ж1/ж2/тв были получены в работе [3]. Влияние размера капли на краевой угол, которое можно интерпретировать в рамках представлений о линейном натяжении, наблюдалось при смачивании графита расплавом свинца [6].

Целью работы было изучение влияния масштабного фактора на краевой угол смачивания с использованием молекулярно-динамического моделирования в модельной несмещающейся металлической системе – Pbж/CuТВ (при температуре плавления свинца растворимость меди в расплаве составляет примерно 0.2 ат%) и оценка параметров характеризующих масштабный эффект – линейного натяжения κ и параметра толщины поверхностного слоя δ [2]

Расчеты проводили с использованием свободно распространяемого молекулярно-динамического пакета программ LAMMPS на суперкомпьютере «СКИФ-МГУ». Для описания межатомного взаимодействия использовали многочастичный потенциал, полученный в рамках метода погруженного атома (EAM) [4]. В качестве начальной конфигурации рассматривалась сферическая капля свинца с начальным радиусом 1.5 нм (476 атомов Pb) на поверхности подложки Cu (001), толщи-

¹Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 08-08-01000-а. В работе использованы вычислительные мощности суперкомпьютера «СКИФ-МГУ».

ной 2 нм при температуре 600 К. Нижний слой атомов подложки был зафиксирован. Моделирование растекания капли происходило до тех пор, пока площадь межфазного контакта и краевой угол смачивания не переставали меняться.

Определение геометрических параметров капли по результатам молекулярно-динамического моделирования проводилось методом, предложенным в [5]. Для этого капля рассекалась на отдельные слои и проводилась выборка всех атомов свинца, попадающих в слой. Далее определялись положение центра масс выбранных атомов и диаметр окружности в которую вписано 98% атомов выбранного слоя. Полученный таким образом набор значений диаметров срезов капли на разных высотах использовался для построения профиля капли путем аппроксимации ее поверхности сегментом окружности.

Зависимость краевого угла смачивания и диаметра основания капли от времени представлены на рис. 1. Примерно через 6 нс после начала процесса краевой угол и диаметр основания капли перестают зависеть от времени, т.е. система при-

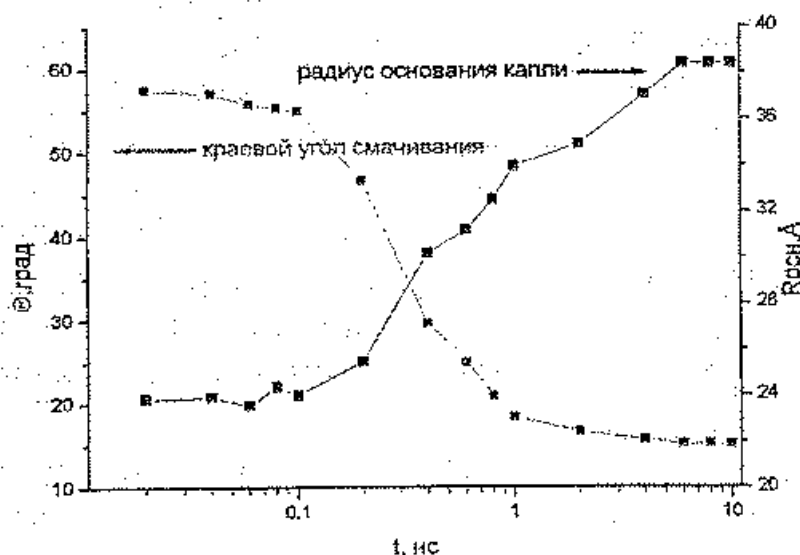


Рис. 1. Кинетика изменения краевого угла смачивания и радиуса основания капли свинца с начальным радиусом 1.5 нм

ходит к равновесию. Краевой угол при этом составляет 15° . В тоже время для капель, образованных макрофазой свинца, краевой угол при выбранной температуре составляет 43° [6].

Уменьшение краевого угла при уменьшении размера капли может происходить из-за уменьшения поверхностного натяжения на сильно искривленной поверхности. Такая интерпретация предложена Толменом [2]. Согласно уравнению Толмена поверхностное натяжение сильно искривленной поверхности определяется как $\sigma_r = \sigma_0 / (1 + 2\delta / R)$, где R - радиус кривизны поверхности, а δ - эмпирический параметр, имеющий смысл толщины поверхностного слоя.

Подставляя значение поверхностного натяжения жидкость-газ в уравнение Юнга, получаем зависимость краевого угла от радиуса кривизны капли:

$$\cos(\theta_r) = \cos(\theta_0)(1 + 2\delta/R)$$

(рис.2).

Полученное в результате моделирования значение краевого угла для наноразмерной капли свинца и значение краевого угла для макрока-

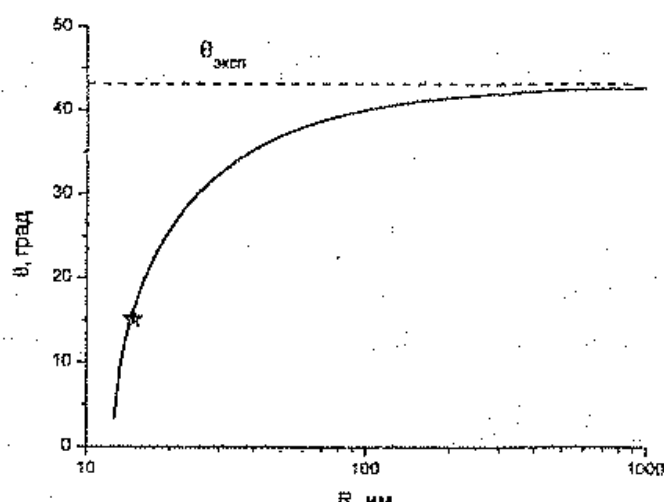


Рис.2. Зависимость краевого угла смачивания от радиуса кривизны поверхности

пель свинца позволяют оценить значение параметра в уравнении Толмена $\delta = 2$ нм. Эта величина примерно на порядок выше, чем обычно обсуждается для металлических систем значение. Так рассчитанное для золота значение δ составило 0.275 нм [7].

Другой причиной, которая может приводить к снижению краевого угла при уменьшении размера капли, является наличие отрицательного линейного натяжения на линии трехфазного контакта капля-подложка-вакуум [2]. Тогда зависимость краевого угла от радиуса кривизны частицы оказывается: $\cos(\theta_r) = \cos(\theta_0) - \kappa/(\sigma r)$, где r — радиус основания капли и σ — поверхностное натяжение расплава (462 мДж/м²). Оценка величины линейного натяжения по представленным на рис. 1 данным ($r = 3,8$ нм) дает значение $\kappa = -4.1 \cdot 10^{-10}$ Дж/м или 57 кДж/моль атомов свинца, находящихся на тройной линии.

Для теоретической оценки избыточной энергии атомов свинца, находящихся на линии тройного стыка, предлагается использовать простую модель, учитывающую взаимодействие атомов только с ближайшими соседями без учета энтропийных эффектов в пренебрежении разницей в упаковке атомов подложки и расплава. В простейшем случае можно считать, что атомы расплава и подложки упакованы плотнейшим образом. Тогда избыточную энергию атома Pb на тройной линии по сравнению с атомом Pb на поверхности расплава свинца можно приблизительно оценить как $\Delta E = (3\epsilon_{\text{Pb-Cu}} + 6\epsilon_{\text{Pb-Pb}}) - 9\epsilon_{\text{Pb-Pb}} = 3(\epsilon_{\text{Pb-Cu}} - \epsilon_{\text{Pb-Pb}})$ (рис. 3).

Оценить значение ϵ_{Pb-Pb} можно исходя из теплоты испарения Pb:

$$\epsilon_{Pb-Pb} = \frac{2\Delta H_{исп}^{Pb}}{Z} = 29,6 \text{ кДж/моль},$$

а значение ϵ_{Pb-Cu} из теплот испарения свинца и меди (177.7 кДж/моль и 300.3 кДж/моль соответственно) и их теплоты смешения λ (23,1 кДж/моль [8]):

$$\epsilon_{Cu-Pb} = \frac{\lambda}{Z} + \frac{1}{2}(\epsilon_{Cu-Cu} + \epsilon_{Pb-Pb}) = 41,75 \text{ кДж/моль}$$

Полученное значение избыточной энергии связей атомов свинца на линии трехфазного контакта составило 36,4 кДж/моль относительно атомов в поверхностном слое, что по порядку величины согласуется с результатом моделирования (57 кДж/моль).

Таким образом, энергия связей атомов на линии трехфазного контакта оказывается выше энергии связей атомов в поверхности расплава, что объясняет отрицательное значение линейного натяжения. Анализ результатов моделирования влияния размерного фактора на краевой угол смачивания показал, что краевой угол уменьшается с уменьшением размера капли. Показано, что эффект можно объяснить наличием отрицательного линейного натяжения, а влиянием кривизны поверхности капли на поверхностное натяжение при радиусе кривизны равном 13 нм можно пренебречь. Этот фактор должен проявляться только для капель меньшего размера.

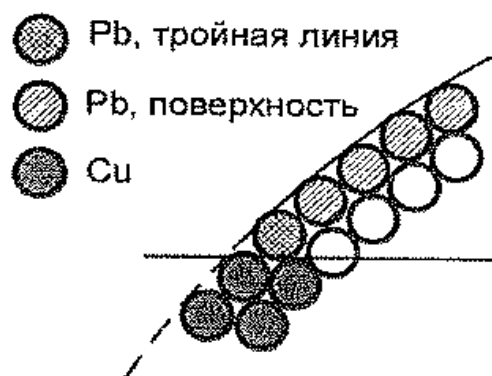


Рис. 3. Схематическое представление упаковки на линии трехфазного контакта

Литература

1. Sergeev, G.B. Nanochemistry / G.B.Sergeev. - Elsevier Pub., 2006 -249 p.
2. Сумм, Б.Д. Коллоиднохимические аспекты нанохимии – от Фарадея до Пригожина./ Б.Д. Сумм, Н.И. Иванова. //Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. - 2001. - Т. 42, № 5. – С. 300-305
3. Yongan, Gu. Drop size dependence of contact angles of oil drops on a solid surface in water./ Gu.Yongan //Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects. - 2001. - V. 181. –P. 215–224
4. Hoyt J.J., Garvin J.W., Webb E.B. III et al. //Model. Simul. Mater. Sci. Eng. -2003.- V. 11. – P.287.
5. Webb E. III, Grest G., Heine D. et al. // Acta Materialia. – 2005. -V. 53. - P. 3163.
6. Eustathopoulos, N. Wettability at high temperatures. / N.Eustathopoulos, M. Nicholas, B.Drevet. - Pergamon, Oxford. – 1999.
7. К расчету постоянной Толмена. / С.П.Рехвиашвили, Е.В. Кишпикова, Р.Ю. Кармокова и др.// Письма в ЖТФ. - 2007.- Т. 33, В.2. – С. 1-7.
8. Calculation of the solid-liquid interfacial tension in metallic ternary systems. / D. Chatain, D.Pique, L.Coudurier et al. // J. of Materials Science. -1985. -Vol. 20. – P. 2233-2244.