

Научная статья
УДК 538.9
DOI 10.18101/2306-2363-2022-2-3-22-30

**ВЫЧИСЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ
НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА ОТ РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦЫ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ
ПОГРУЖЕННОГО АТОМА**

© **Цыдыпов Д. Г.**
младший научный сотрудник
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
научный сотрудник
Бурятский государственный университет
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
damdinkatsydyrov@gmail.com

© **Номоев А. В.**
доктор физико-математических наук
заведующий лабораторией физики композитных материалов
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
nomoevav@mail.ru

Аннотация. Наночастицы серебра являются одним из самых важных наноматериалов среди металлических наночастиц благодаря своим превосходным физико-химическим свойствам. Такие наночастицы применяют в чернилах, микроэлектронике и медицине. В этой работе изучена термическая стабильность наночастиц серебра с помощью моделирования методом молекулярной динамики. В ходе данной работы рассчитаны и проанализированы зависимости потенциальной энергии на атом от температуры в процессе нагрева для разных размеров наночастиц серебра, зависимости температуры плавления от размера наночастицы с использованием различных потенциалов погруженного атома.

Ключевые слова: термическая стабильность, размер наночастиц, наночастицы серебра, метод молекулярной динамики, потенциал погруженного атома, температура плавления, потенциальная энергия наночастиц

Благодарности

Работа выполнена по проекту государственного задания № 0270-2021-0002 «Физические характеристики, особенности строения, фазовые диаграммы и функциональные свойства композитных структур и материалов»

Для цитирования

Цыдыпов Д. Г., Номоев А. В. Вычисление зависимости температуры плавления наночастицы серебра от размера наночастицы с использованием различных потенциалов погруженного атома // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2022. С. 22–30.

Введение

Как правило, наночастицы серебра имеют размер от 1 до 100 нм и обладают уникальными свойствами, которые отличаются от свойств объемного серебра. Такое изменение свойств у наночастиц связано с высокой удельной площадью поверхности и большой долей поверхностных атомов [1]. Наночастицы серебра обладают отличительными физико-химическими свойствами, такими как поверхностный плазмонный резонанс, высокие электро- и теплопроводность, улучшенное комбинационное рассеяние света на поверхности, химическая стабильность, каталитическая активность. Такие наночастицы применяют в чернилах, микроэлектронике и медицине [2].

Метод молекулярной динамики — это метод, в котором временная эволюция системы взаимодействующих атомов или частиц отслеживается интегрированием их уравнений движения [3].

Сила взаимодействия любых двух атомов зависит только от расстояния между ними. Тогда полная потенциальная энергия системы U , состоящей из N атомов, определяется суммой энергий двухатомных взаимодействий:

$$U = \sum_{i < j = 1}^N u(r_{ij}),$$

где $u(r_{ij})$ — энергия взаимодействия двух атомов с номерами i и j $r_{ij} = |r_i - r_j|$ — расстояние между этими атомами.

Одной из наиболее употребительных формул для $u(r_{ij})$ является потенциал Леннарда-Джонса:

$$u(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

где σ и ε — это некоторые размерные параметры, определяемые исходя из экспериментальных данных или квантовомеханических результатов. Первая часть в выражении отвечает за отталкивание между атомами, а вторая — за притяжение.

Модель погруженного атома используется для приближенного описания энергии взаимодействия между атомами. Эта модель подходит для описания свойств металлов. В модели погруженного атома энергия системы определяется следующим образом [4]:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} u_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i),$$

где u_{ij} — это энергия парного взаимодействия между атомами i и j , разделенными расстоянием r_{ij} , F_i — это энергия внедрения атома i , и ρ_i — это электронная плотность, рассчитанная с помощью теории функционала плотности.

Реализация моделирования молекулярно-динамическим методом

Моделирование методом молекулярной динамики — это метод моделирования движения атомов и молекул в заданных условиях, таких как температура, давление, напряжение, внешние силы [5]. Таким образом, моделирование методом молекулярной динамики может использоваться для изучения динамических

процессов на наноуровне и для расчета широкого спектра свойств, например, фазовых диаграмм, коэффициентов диффузии или различных функций отклика, а также статических величин, таких как функции радиального распределения, координационные числа, модули упругости и т.д. Известны работы для определения структурных и теплофизических свойств нанокластеров металлов различных размеров [6] и композитных наночастиц типа ядро/оболочка и янус-подобных [7–9].

В ходе моделирования в качестве потенциалов для описания взаимодействий между атомами серебра использовались: высоко оптимизированный потенциал погруженного атома для металлов с гранцентрированной кубической кристаллической решеткой, рассчитанный Шенгом и соавторами в 2011 г. [10]; потенциал погруженного атома для системы медь/серебро (можно применять для наночастицы серебра), рассчитанный Уильямсом и соавторами в 2006 г. [11]; потенциал погруженного атома, рассчитанный Чжоу и соавторами в 2004 г. [12].

Для уравнивания и нагрева системы до требуемой температуры использовался термостат Нозе-Гувера (канонический ансамбль NVT, для которого количество атомов, объем и температура постоянны). При таком методе моделирования система может обмениваться энергией с окружающей средой (термостатом). Временной шаг был установлен равным 1 фс.

Сначала выполнялось уравнивание наночастицы при 300 К в течение 10 пс. Затем был произведен нагрев наночастицы серебра от 300 до 1400 К со скоростью нагрева 2,2 К/пс, для чего потребовалось моделирование длительностью в 500 пс, что является достаточным для наблюдения за поведением структурных и фазовых изменений наночастицы.

В ходе работы были рассчитаны зависимости потенциальной энергии наночастиц серебра от температуры при изменении размера наночастицы и обработаны в компьютерной программе Origin методом Лесса для сглаживания зависимостей. Температура, при которой потенциальная энергия резко возрастает, рассматривалась как температура плавления. В этой работе использовалась потенциальная энергия на атом вместо потенциальной энергии, чтобы лучше понять влияние размера на термическую стабильность наночастиц серебра.

Результаты и обсуждение

Рассмотрим термическую стабильность наночастиц серебра для разных размеров. Сначала были рассчитаны зависимости потенциальной энергии наночастицы от температуры в диапазоне температур от 300 до 1400 К,

используя потенциал погруженного атома 2011 г. [10]. На рис. 1 показана зависимость потенциальной энергии наночастицы серебра от температуры в процессе нагрева в случае, когда диаметр наночастицы $d = 5$ нм.

На рис. 1 видно, что сначала потенциальная энергия наночастицы линейно увеличивается с температурой перед плавлением; такая зависимость наблюдается, когда наночастица находится в твердом состоянии. Когда температура принимает определенное значение в процессе нагрева, потенциальная энергия системы демонстрирует ступенчатую реакцию, указывающую на то, что происходит предварительное плавление, соответствующее температуре плавления наночастицы.

Д. Г. Цыдыпов, А. В. Номоев. Вычисление зависимости температуры плавления наночастицы серебра от размера наночастицы с использованием различных...

На рис. 2 представлены рассчитанные зависимости потенциальной энергии на атом от температуры для различных размеров наночастицы серебра, для расчета которых был использован потенциал погруженного атома 2011 г. [10].

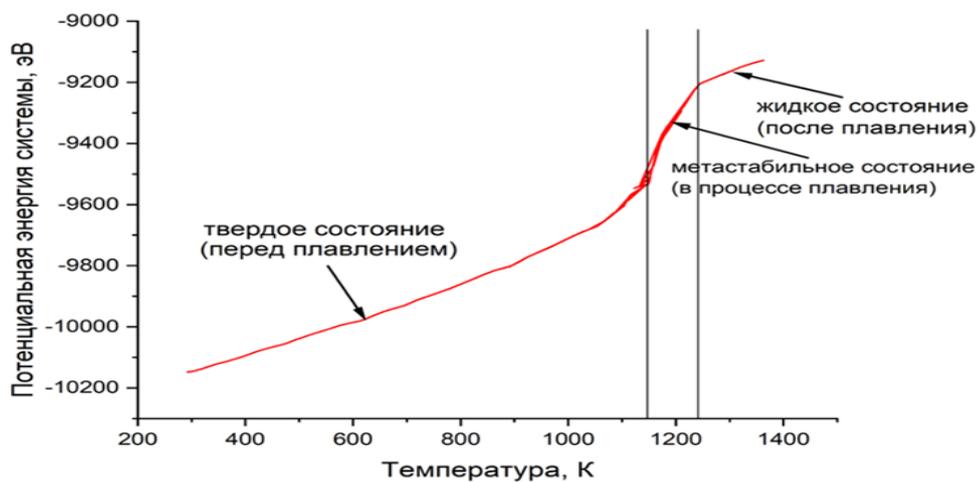


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии наночастицы с диаметром $d = 5$ нм от температуры в процессе нагрева

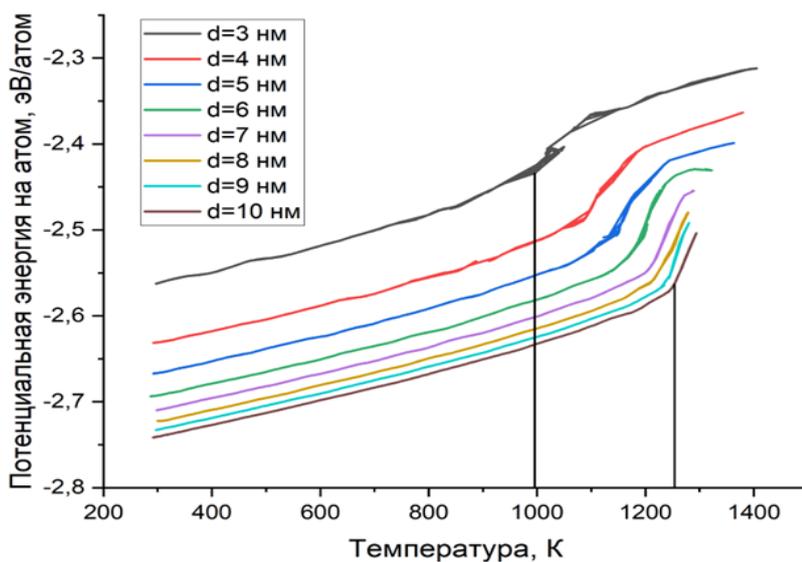


Рис. 2. Зависимости потенциальной энергии на атом от температуры для разных диаметров наночастицы (от 3 до 10 нм) для потенциала погруженного атома 2011 г.

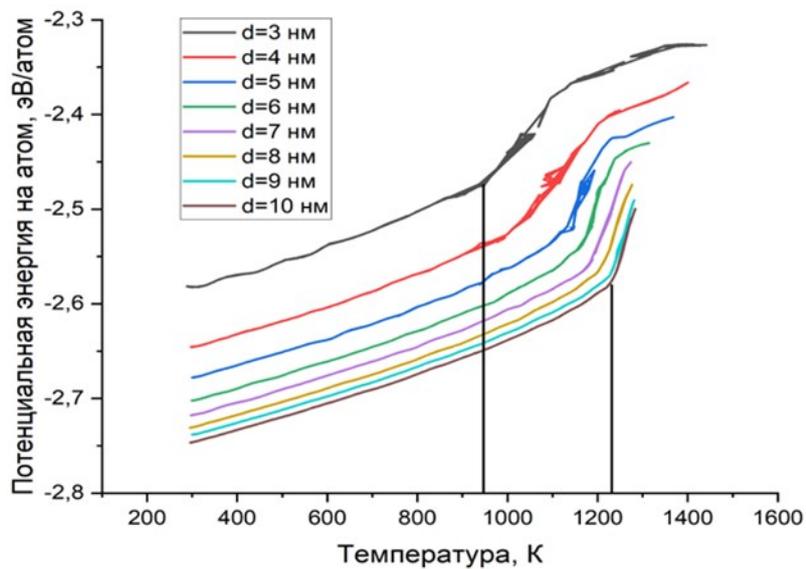


Рис. 3. Зависимости потенциальной энергии на атом от температуры для разных диаметров наночастицы (от 3 до 10 нм) для потенциала погруженного атома 2006 г.

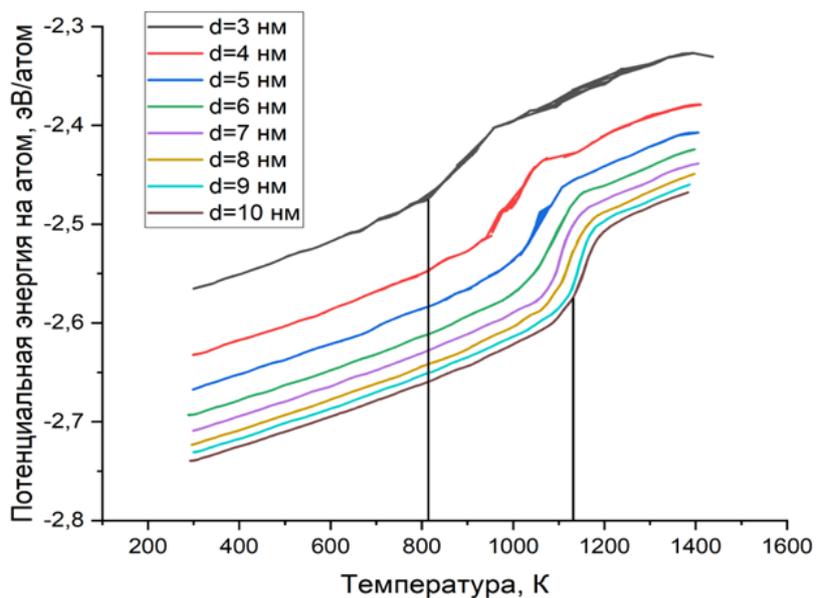


Рис. 4. Зависимости потенциальной энергии на атом от температуры для разных диаметров наночастицы (от 3 до 10 нм) для потенциала погруженного атома 2004 г.

На рис. 2 можно увидеть, что при уменьшении размера наночастицы снижается температура плавления. Такую зависимость можно объяснить тем, что с уменьшением размера наночастицы увеличиваются удельная площадь поверхности и удельная поверхностная энергия, и наночастица проявляет высокую активность и нестабильность; для разрушения нестабильной структуры требуется меньшая энергия, что отражает снижение температуры плавления при уменьшении размера. Также можно заметить, что с увеличением размера частицы наблюдается замедление роста температуры плавления

Температура плавления для наночастиц с малым размером, определенная из зависимости потенциальной энергии от температуры, намного ниже температуры плавления объемного серебра (1234 К). Наночастица с диаметром $d=3$ нм плавится при температуре 996 К, а частица с диаметром $d=10$ нм плавится при 1254 К. Высокая температура плавления для наночастицы с диаметром $d=10$ нм обусловлена тем, что при использовании потенциала погруженного атома 2011 г. зависимость потенциальной энергии от температуры была рассчитана с некоторой погрешностью относительно идеального случая, когда температура плавления объемного серебра равна 1234 К.

На рис. 3 показаны рассчитанные зависимости потенциальной энергии на атом от температуры для различных размеров наночастицы серебра, для расчета которых был использован потенциал погруженного атома 2006 г. [11].

На рис. 3 также видно, что при уменьшении размера наночастицы снижается температура плавления. Наночастица с диаметром $d=3$ нм плавится при температуре 947 К, а частица с диаметром $d=10$ нм плавится при 1233 К, что почти совпадает с температурой плавления объемного серебра.

На рис. 4 представлены рассчитанные зависимости потенциальной энергии на атом от температуры для различных размеров наночастицы серебра, для расчета которых был использован потенциал погруженного атома 2004 г. [12].

На рис. 4 также наблюдается снижение температуры плавления при уменьшении размера наночастицы. Наночастица с диаметром $d=3$ нм плавится при температуре 810 К, а частица с диаметром $d=10$ нм плавится при 1130 К, что значительно ниже, чем температура плавления объемного серебра. Таким образом, для потенциала погруженного атома 2004 г. также имеется некоторая погрешность при вычислении зависимостей потенциальной энергии от температуры относительно идеального случая.

На рис. 5 показаны зависимости температуры плавления наночастицы серебра от размера с использованием различных потенциалов погруженного атома.

На рис. 5 можно заметить, что при малых размерах наночастицы температура плавления резко возрастает с увеличением размера, а затем наблюдается замедление роста температуры плавления при приближении к температуре плавления объемного серебра. Наибольшая погрешность относительно идеального случая (температура плавления объемного серебра равна 1234 К) при вычислении зависимости температуры плавления от размера наночастицы наблюдается при использовании потенциала 2004 г., а наибольшая точность при вычислении наблюдается при использовании потенциала 2006 г.

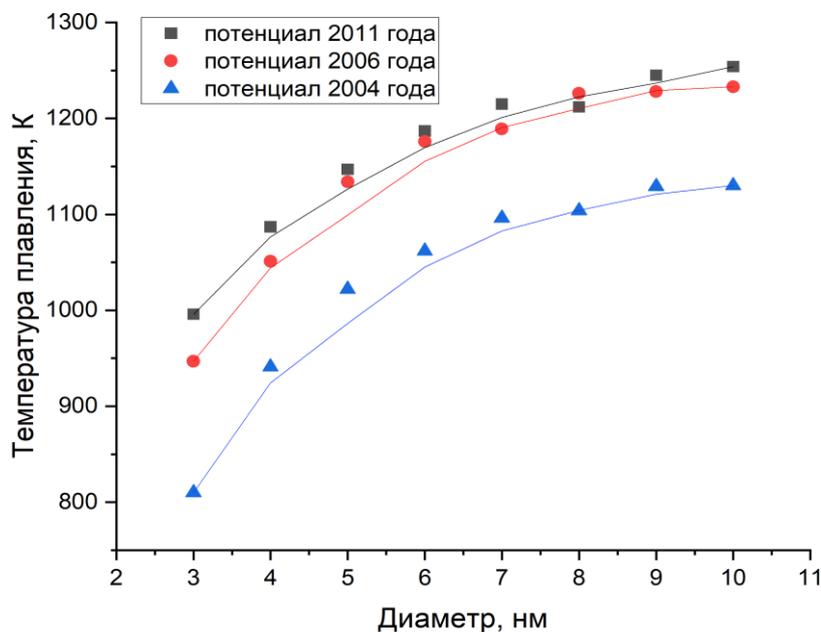


Рис. 5. Зависимости температуры плавления наночастицы от размера для различных потенциалов погруженного атома.

Заклучение

В данной работе была изучена термостабильность наночастицы серебра для разных размеров наночастицы с использованием различных потенциалов погруженного атома. В ходе работы рассчитаны зависимости потенциальной энергии на атом от температуры для разных размеров наночастиц серебра с использованием различных потенциалов погруженного атома, с помощью которых построены зависимости температуры плавления от размера наночастицы для разных потенциалов погруженного атома. По построенным зависимостям температуры плавления от размера наночастицы можно сделать вывод, что наибольшая погрешность при вычислении зависимости температуры плавления от размера частицы наблюдается при использовании потенциала 2004 г., а наибольшая точность при вычислении наблюдается при использовании потенциала 2006 г.

Для более точного определения температуры плавления объемного серебра при использовании различных потенциалов погруженного атома необходимо построить зависимость температуры плавления от обратного диаметра ($1/d$) наночастицы серебра. Это будет проведено в следующей работе.

Литература

I. Galatage S. T., Hebalkar A. S., Dhobale S. V., Mali O. R., Kumbhar P. S., Nikade S. V., Killedar S. G. Silver Nanoparticles: Properties, Synthesis, Characterization, Applications and Future Trends // IntechOpen. 2021. P. 2–3.

Д. Г. Цыдыпов, А. В. Номоев. Вычисление зависимости температуры плавления наночастицы серебра от размера наночастицы с использованием различных...

2. Tran Q. H., Nguyen V. Q., Le A. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2018. V. 9. P. 1–2.

3. Аксенова Е. В., Кшевецкий М. С. Вычислительные методы исследования молекулярной динамики. Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУ. 2009. 50 с. Текст: непосредственный.

4. Daw M. S., Baskes M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // *Physical Review B*. 1984. V. 29. P. 6443–6453.

5. Молекулярная динамика: основы / Quantum ATK T-2022.03 Документация. URL: https://docs.quantumatk.com/tutorials/md_basics/md_basics.html. Текст: электронный.

6. Редель Л. В. Анализ процессов формирования структурных модификаций нанокластеров никеля. Красноярск: СибГТУ, 2007. 19 с. Текст: непосредственный.

7. Yumozhapova N. V., Nomoev A. V., Gafner Y. Y. Computer Modeling of the Formation Process of Core-Shell Nanoparticles Cu@Si // *Solid State Phenomena*. 2018. V. 271. P. 47–50.

8. Gafner Y. Y., Gafner S. L., Ryzkova D. A., Nomoev A. V. The role of gold atom concentration in the formation of Cu–Au nanoparticles from the gas phase // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2021. V. 12. P. 72–81.

9. Yumozhapova N. V., Nomoev A. V., Romanov N. A., Khartaeva E. C. Effect of temperature on the structure of Cu/Si composite Janus nanoparticles // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2021. V. 1198. P. 4.

10. Sheng H., Kramer M. J., Cadien A., Fujita T., Chen M. W. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals // *Physical Review B*. 2011. V. 83. P. 134118.

11. Williams P. L., Mishin Y., Hamilton J. C. An embedded-atom potential for the Cu–Ag system // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2006. V. 14. P. 817–830.

12. Zhou X. W., Johnson R. A., Wadley H. N. G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers // *Physical Review B*. 2004. V. 69. P. 144113.

Статья поступила в редакцию 9.09.2022; одобрена после рецензирования 14.10.2022; принята к публикации 17.10.2022

CALCULATION OF THE DEPENDENCE OF THE MELTING POINT TEMPERATURE OF A SILVER NANOPARTICLE ON THE NANOPARTICLE SIZE USING DIFFERENT EMBEDDED ATOM POTENTIALS

Tsydyпов D. G.

Junior researcher

Institute of Physical Materials Science SB RAS

670047, Ulan-Ude, Sakhyanova, 6,

Researcher

Buryat State University

670000, Ulan-Ude, Smolina, 24A

damdinkatsydyпов@gmail.com

Nomoev A. V.

Doctor of Physical and Mathematical Sciences

Head of the laboratory of Physics of Composite Materials

Institute of Physical Materials Science SB RAS

670047, Ulan-Ude, Sakhyanova 6

nomoevav@mail.ru

Abstract. Silver nanoparticles are one of the most important nanomaterials among metallic nanoparticles due to their excellent physicochemical properties. Such nanoparticles are used in ink, microelectronics and medicine. In this work, the thermal stability of silver nanoparticles was studied using molecular dynamics modeling. In the course of this work, the dependences of the potential energy per atom on the temperature during heating for different sizes of silver nanoparticles, the dependence of the melting temperature on the size of the nanoparticle using different potentials of the submerged atom are calculated and analyzed.

Keywords: thermal stability, nanoparticle size, silver nanoparticles, molecular dynamics method, submerged atom potential, melting point, potential energy of nanoparticles

Acknowledgments

The work was carried out according to the draft state task No. 0270-2021-0002 «Physical characteristics, structural features, phase diagrams and functional properties of composite structures and materials»

For Citation

Tsydyrov D. G., Nomoev A. V. Calculation of the dependence of the melting point temperature of a silver nanoparticle on the nanoparticle size using different embedded atom potentials // Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics. 2022; 2–3:22–30 (In Russ.)

The article was submitted 9.09.2022; approved after reviewing 14.10.2022; accepted for publication 17.10.2022