

01.1

Молекулярно-динамическое моделирование растекания нанокapель меди по поверхности никеля

© В.М. Самсонов, Т.Е. Самсонов, А.Г. Бембель

Тверской государственный университет
E-mail: samsonoff@inbox.ru

Поступило в Редакцию 10 июля 2014 г.

С использованием метода молекулярной динамики и потенциала сильной связи исследовалось растекание нанокapель расплава Cu по грани Ni (100). Построенные нами кинетические зависимости для радиусов четырех нижних монослоев, а также кинетическая зависимость для динамического контактного угла, хорошо согласуются с результатами другого, независимо выполненного исследования [8]. Найденное нами значение равновесного краевого угла смачивания, приблизительно равного 0.35 rad (20°), также хорошо согласуется с результатом указанной работы. Вместе с тем в отличие от нее, нами не обнаружено признаков образования прекурсионного монослоя, т.е. признаков псевдочастичного смачивания.

Растекание жидкости по поверхности твердого тела является важной составной частью ряда технологических процессов, включая пайку, сварку, нанесение покрытий, получение композиционных материалов. Вместе с тем это явление представляет интерес и с фундаментальной точки зрения, прежде всего в связи с явным противоречием между движением линии трехфазного контакта (периметра смачивания) и принятым в гидродинамике условием прилипания.

Обычно [1–3] кинетика растекания макроскопических осесимметричных капель характеризуется степенными законами для их геометрических характеристик, прежде всего для радиуса периметра смачивания r_p :

$$r_p = At^n,$$

где A и n — постоянные, характерные для каждого режима смачивания; t — время растекания. В процессе растекания малой, но макроскопической капли размером порядка 1 mm , т.е. капли, для

которой можно пренебречь влиянием гравитационного поля, последовательно сменяются три режима растекания: кинетический ($n = 1$), инерционный ($n = 0.5$) и вязкий. Последний режим является наиболее продолжительным и важным с практической точки зрения. В случае ограниченного (частичного) смачивания (равновесный краевой угол смачивания $\theta_e > 0$) вязкий режим обычно характеризуется значением $n = 0.1$, тогда как неограниченному смачиванию отвечает $n = 0.25$. Каждому режиму растекания соответствует линейный участок зависимости $\lg r_p$ от $\lg t$.

Как отмечено в нашем обзоре [4], компьютерное моделирование процессов растекания было стимулировано примечательными эллипсометрическими экспериментами А.М. Казабат (Cazabat А.М.) [5]. В соответствии с результатами этих экспериментов, для области периметра смачивания наноразмерных по толщине капель олигомерных жидкостей — полидиметилсилоксантов характерно явление динамического расслоения. При этом для радиуса r_1 первого (нижнего) монослоя наблюдается диффузионный закон $r_1 \sim t^{1/2}$, не характерный для вязкого режима растекания макроскопических капель. В дальнейшем (см. обзор [4]), следуя А.М. Казабат (Cazabat А.М.), большинство исследователей предполагало, что этот закон должен выполняться для всех случаев растекания наноразмерных капель, включая осесимметричные, первоначально сферические нанокapли диаметром порядка 1 нм.

В нашей работе [6] на основе молекулярно-динамического (МД) моделирования леннард-джонсовских наноразмерных капель было достаточно убедительно показано, что диффузионный закон не является универсальным, хотя он действительно часто наблюдается в компьютерных экспериментах.

С фундаментальной и прикладной точек зрения особый интерес представляет растекание в металлических системах, т.е. растекание капель расплава одного металла (Me1) по поверхности другого (Me2). В частности, в некоторых металлических системах наблюдается явление псевдочастичного смачивания [7], когда на поверхности Me2 (подложке) образуется монослой из атомов Me1, по которому проходит дальнейшее растекание капли, завершающееся частичным смачиванием ($\theta_e > 0$), при условии, что не происходит дальнейшего распространение прекурсионного монослоя.

Работа [8] была посвящена экспериментальному изучению растекания капель расплава меди по поверхности тугоплавкого металла —

молибдена. В этой же работе растекание нанокapель меди изучалось методом МД. Однако, учитывая, что надежные многочастичные потенциалы для Mo не известны, в [8] было предложено заменить в компьютерном эксперименте поверхность Mo поверхностью жесткого Ni, т.е. монокристаллом Ni с жестко закрепленными атомами, расположенными, разумеется, с учетом его кристаллической структуры.

В данной работе растекание в той же системе, т.е. растекание нанокapель расплава Cu по грани (100) жесткой решетки Ni с тем же периодом, отвечающим значению, представленному в [9], моделировалось с использованием другого многочастичного потенциала — потенциала сильной связи [10] и разработанной нами компьютерной программы, описанной в [11]. Для МД-моделирования растекания первоначально сферическая нанокapля расплава Cu помещалась вблизи поверхности монокристалла Ni (с зазором порядка эффективного атомного диаметра), и под действием силового поля подложки начиналось ее растекание. Обычно [4,6] при компьютерном моделировании растекания радиус нижнего монослоя отождествляют с радиусом периметра смачивания r_p . Однако такое отождествление будет физически адекватным только в том случае, когда при растекании не формируется выраженный прекурсионный слой [1], в частности прекурсионный монослой, характерный для псевдочастичного смачивания. С учетом этого, следуя [12], мы определяли радиусы четырех нижних монослоев, полагая, что радиус четвертого монослоя r_4 можно отождествить с радиусом периметра смачивания капли. Вместе с тем в отсутствие прекурсионного слоя и динамического расслоения r_i значения для всех четырех нижних монослоев ($i = 1, 2, 3, 4$) будут близки по величине.

На рис. 1 представлена зависимость $\lg r_i$ от $\lg t$ для трех нижних монослоев ($i = 1, 2, 3$), полученных в наших компьютерных экспериментах. Видно, что все три кинетические зависимости действительно близки друг к другу и, в некотором приближении, конгруэнтны. Это означает, что при растекании в рассматриваемой системе прекурсионный слой не наблюдается. Следует также отметить, что рис. 1 демонстрирует наличие двух последовательных режимов растекания, которым, в некотором приближении, отвечают линейные участки на зависимости $\lg r_i$ от $\lg t$. Вторая (завершающая) стадия растекания характеризуется значением $n = 0.23$. При представлении результатов значения радиусов монослоев измерялись в метрах, а время в секундах. Однако следует отметить, что вид зависимостей $\lg r_i$ от $\lg t$, а также

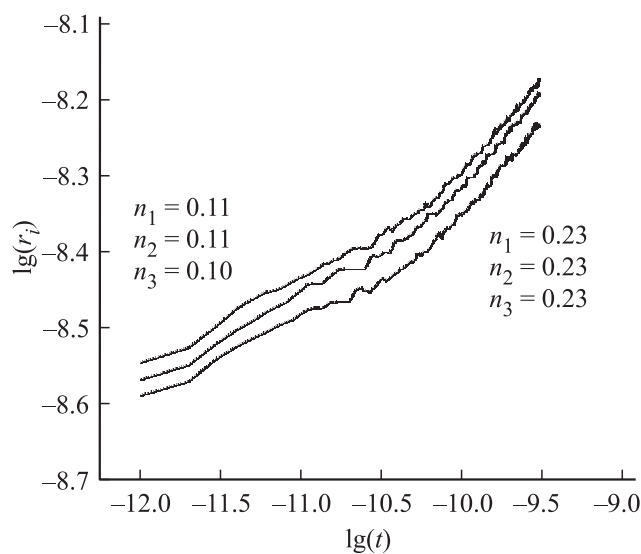


Рис. 1. Кинетика растекания трех нижних монослоев капли расплава Cu, содержащей 10 000 атомов по грани Ni(100). $T = 1500$ К. Верхняя кривая отвечает первому (нижнему) монослою, нижняя — третьему.

значения показателей степени n_i от выбора единицы измерения не зависят.

На рис. 2 кинетическая зависимость для радиуса четвертого монослоя сравнивается с кинетической зависимостью для радиуса капли r_p , рассчитанного по данным из работы [8]. К сожалению, в [8] не указано, как конкретно находилась величина r_p . Однако вполне ясно, что она не соответствует r_1 , так как в [8] при МД-моделировании наблюдалось растекание по механизму псевдочастичного смачивания, т. е. с образованием выраженного прекурсионного монослоя. Как видно из рис. 2, найденное нами значение показателя степени $n_4 = 0.14$ хорошо согласуется со значением $n_p = 0.13$, полученным по данным для r_p как функции времени, взятым из работы [8].

В отличие от [8], при растекании в системе Cu/Ni (100) мы не наблюдали формирования прекурсионного монослоя, т. е. псевдочастичного смачивания. Этот результат согласуется с результатом прямых

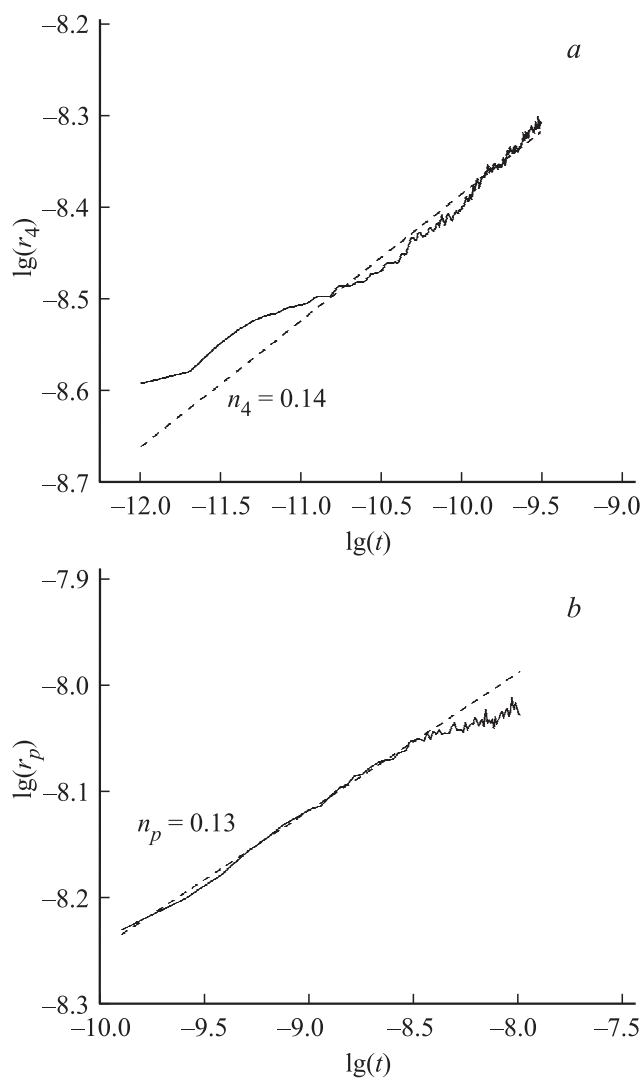


Рис. 2. Кинетическая зависимость для радиуса четвертого монослоя r_4 : a — наши результаты для наноклапни, содержащей 10 000 атомов; b — результат работы [8] для капли, состоящей из 36 982 атомов.

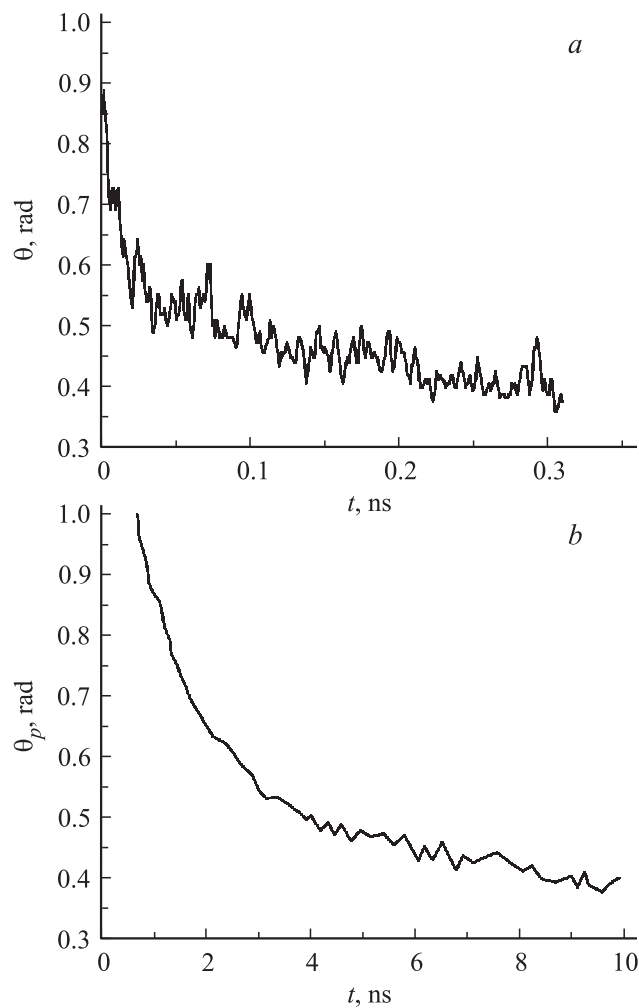


Рис. 3. Кинетическая зависимость для динамического контактного угла θ : *a* — наши результаты; *b* — результаты работы [8].

экспериментов по растеканию малых, но макроскопических капель расплава Си по поверхности Мо, который, как было принято в [8], близок в энергетическом отношении к никелю. Согласно [8], в прямых

экспериментах после растекания Cu наблюдалось некоторое кольцо из атомов того же металла, однако экспериментаторы сделали заключение, что несколько выступающий фронт жидкости, образующийся при растекании, затем снова отступает, оставляя затвердевшее кольцо. Таким образом, в прямых экспериментах по растеканию малых капель меди прекурсионный монослой не наблюдается, как и в наших компьютерных экспериментах.

Помимо радиуса растекающейся капли, важным кинетическим параметром растекающейся капли является динамический контактный угол $\theta(t)$. Его предельное (равновесное) значение θ_e называется равновесным краевым углом смачивания. На рис. 3 кинетическая зависимость $\theta(t)$, найденная для нанокapли, состоящей из 10 000 атомов, сравнивается с зависимостью $\theta(t)$, представленной в [8] и полученной на основе МД-результатов для капель, состоящих из 36 982 атомов Cu. Хотя, как и следовало ожидать, растекание нанокapли меньшего размера происходит значительно быстрее, наши результаты и результаты [8] предсказывают близкие значения θ_e , приблизительно равные 0.35 rad (20°).

Таким образом, МД-моделирование той же системы, что и в работе [8], предсказывает близкое значение показателя степени n , характеризующего кинетику изменения радиуса периметра смачивания. Вместе с тем как наши значения показателей степени n_i ($i = 1, 2, 3, 4$), так и значения n , найденные нами по зависимости из [8], согласуются по величине со значением 0.1, характерным для малых, но макроскопических капель в случае частичного смачивания [1,13]. Вместе с тем значение $n = 0.5$, наблюдавшееся в [5] для квазипланарных капель молекулярной природы, не характерно для растекания в металлической системе Cu/Ni.

В экспериментальной части работы [8] растекание макроскопических капель Cu по поверхности Mo демонстрировало закон $r_1 \sim t^{1/2}$, который не наблюдался ни в наших компьютерных экспериментах, ни в МД-экспериментах [8]. Очевидно, это обуславливается тем, что сходство между закономерностями растекания в системах Cu/Mo и Cu/Ni является далеко не идеальным.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственных работ в сфере научной деятельности, а также при поддержке РФФИ (грант № 13-03-00119).

Список литературы

- [1] Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 232 с.
- [2] Быховский А.И. Растекание. Киев: Наук. думка, 1983. 191 с.
- [3] De Gennes P.G. // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. N 3. P. 827–863.
- [4] Samsonov V.M. // Current Op. in Colloid & Interface Sci. 2011. V. 16. P. 303–309.
- [5] Heslot F., Fraysse N., Cazabat A.M. // Nature. 1989. V. 338. P. 640–647.
- [6] Самсонов В.М., Жукова Н.А., Дронников В.В. // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. № 6. С. 817–828.
- [7] Humfeld K.D., Garoff S., Wynblatt P. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 2726–2729.
- [8] Benhassine M., Saiz E., Tomsia A.P., Coninck J.De. // Langmuir. 2009. V. 25. P. 11450–11458.
- [9] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 789 с.
- [10] Cleri F., Rosato V. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 22–33.
- [11] Бембель А.Г. Молекулярно-динамическое моделирование структурных и фазовых превращений в свободных нанокластерах и наночастицах на поверхности твердого тела: Дис... канд. физ.-мат. наук. Тверь, 2011. 173 с.
- [12] Webb III E.B., Grest G.S., Heine D.R. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 236 102 (1–4).
- [13] Sumt B.D., Samsonov V.M. // Colloids and Surfaces. 1999. V. 160. P. 63–78.