

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИСПАРЕНИЯ ФУЛЛЕРИТА

М.А. Брич¹, К.В. Доброго¹, Л.И.Красовская²

¹Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова, Минск,
Беларусь; mabritch@hmti.ac.by

²Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования процесса испарения нанокристалла фуллерита и продемонстрировано их использование при моделировании макрокинетики испарения порошка фуллерита.

Разработана методика и выполнено молекулярно-динамическое моделирование процесса испарения нанокристалла фуллерита. Полученные данные используются для расчета макрокинетики испарения порошка фуллерита.

Выбор фуллерита как объекта исследования обусловлен хорошо изученной его структурой, что важно при отработке расчетных методик. Испарение фуллерита является одним из этапов в технологии формирования композитных материалов и пленок. Кроме того, фуллерены могут быть использованы как основа для активных компонентов наноэлектронных устройств [1]. При создании таких устройств могут понадобиться как характеристики процесса испарения фуллерита (как исходного сырья), так и полученные на его основе данные о межмолекулярных взаимодействиях для фуллеренов.

Молекулярно-динамическое моделирование термической декомпозиции нанокристалла фуллерита. Фуллерит является молекулярным кристаллом, образованным фуллеренами, размещенными в узлах гранцентрированной кубической решетки с периодом $a = 1,417$ нм. Между атомами углерода в кристалле

фуллерита имеют место два существенно различных типа связей: 1) жесткие ковалентные связи внутри молекул фуллеренов, и 2) дальнедействующие слабые ван-дер-ваальсовы связи между атомами, принадлежащими разным фуллеренам.

Для определения интенсивности испарения фуллерита в зависимости от температуры T проведена серия молекулярно-динамических расчетов. Расчеты базируются на численном интегрировании уравнений движения атомов, выполнявшемся с помощью разработанной нами программы с использованием аппроксимирующих выражений для потенциалов межатомных взаимодействий из [2, 3]. Методика апробирована нами ранее для ряда углеродных наноструктур, например, в [4, 5]. Исходное состояние системы представляет собой кристалл фуллерита C_{60} (рис. 1, а). Динамика этой системы рассчитывалась при постоянной заданной температуре в диапазоне 500–1000 К. Расчеты показали, что через какое-то время кристаллическое строение фуллерита нарушается и образец принимает сфероидальную форму (рис. 1, б). С макроскопической точки зрения это можно интерпретировать как плавление и формирование капли за счет действия сил поверхностного натяжения.

У некоторых фуллеренов кинетическая энергия достаточна для их отрыва и удаления с поверхности фуллерита. Процессы осаждения из газовой фазы в расчетах не рассматриваются (это условие соответствует, например, испарению в вакуум). Если регистрировать зависимость от времени числа фуллеренов N_F , оставшихся в кластере, то мы получаем набор кривых (рис. 2), характеризующих динамику испарения при различных заданных температурах. По этим кривым можно оценить среднюю плотность потока испаряющихся фуллеренов и соответственно плотность потока массы испаряющегося углерода j в зависимости от температуры T (рис. 3).

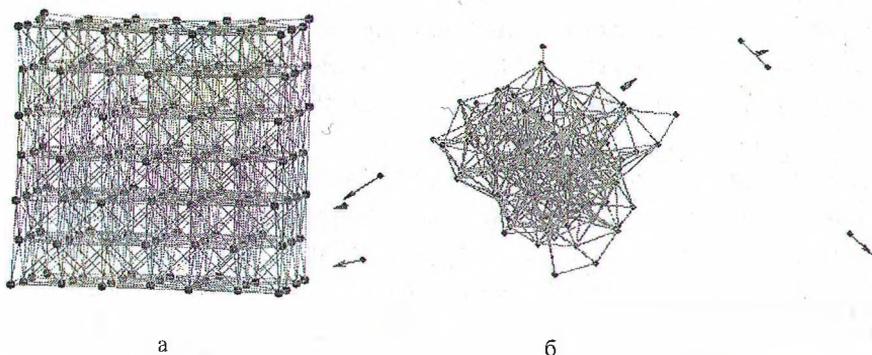


Рис. 1. Исходное состояние моделируемой системы (а), соответствующее нанокристаллу фуллерита, состоящего из 172 молекул фуллеренов (10320 атомов углерода) при $T = 300$ К; длина ребра кристалла $\approx 4,5$ нм; отдельные молекулы фуллеренов условно обозначены тёмными кружками, и состояние системы, соответствующее $T = 1000$ К, $t = 180$ пс (б)

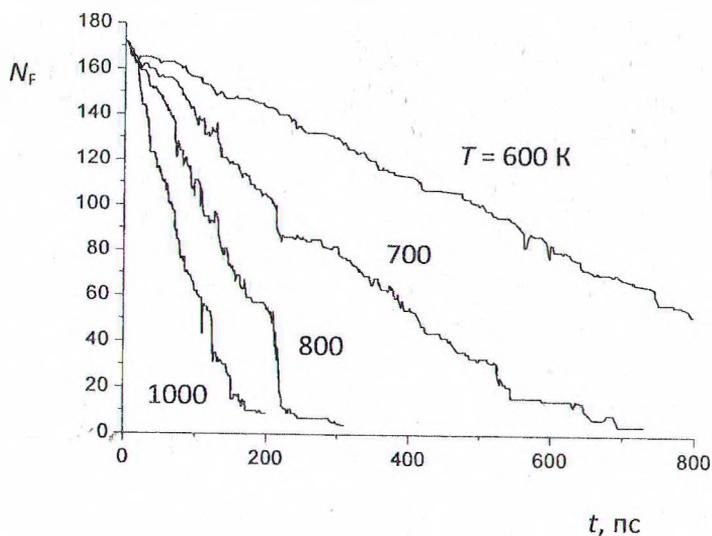


Рис. 2. Зависимость от времени и температуры числа фуллеренов в кластере

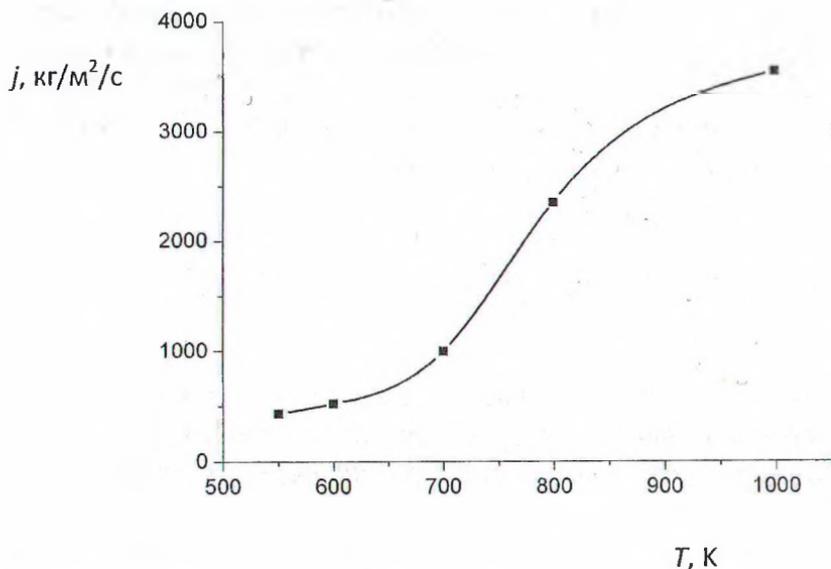


Рис. 3. Зависимость массовой плотности потока фуллеренов от температуры

Полученные данные можно использовать для моделирования кинетики испарения углеродного материала (в данном случае – фуллерита) в макромасштабах (в условиях эксперимента либо в каком-то технологическом процессе).

Макрокинетическая модель испарения монодисперсного порошка. Скорость изменения массы монодисперсного порошка (m) определяется потоком пара с поверхности частиц порошка (J):

$$\frac{dm}{dt} = -J$$

Поток пара можно представить как произведение плотности потока пара (j) на эффективную площадь поверхности испарения (S)

$$J = j(T)S$$

Для N сферических или близких к ним по форме частиц можно выразить суммарную площадь их поверхности через массу частиц в соответствии с формулами: По мере испарения вещества будет изменяться и площадь поверхности и, в принципе, если известна геометрия объекта, то её можно выразить через массу. В частности, для монодисперсного порошка

$$S = k_F 4\pi r_1^2 N, \quad N = \frac{m_0}{m_{10}}, \quad m_{10} = \frac{4}{3}\pi\rho r_0^3, \quad r_1^2 = r_0^2 \left(\frac{m}{m_0}\right)^{2/3},$$

где k_F – коэффициент формы, учитывающий несферичность поверхности частицы, r_1 – радиус одной частицы, N – число частиц, m_0 – начальная масса порошка, m_{10} – начальная масса одной частицы, r_0 – начальный радиус частицы. Зависимость плотности потока пара от температуры $j(T)$ определена нами методом моделирования молекулярной динамики (рис. 3).

Рассмотрим режим линейного нарастания температуры образца со временем (типичный, например, при гравиметрических измерениях), т. е. примем

$$T = T_0 + Bt.$$

На рис. 4 показана полученная в результате интегрирования приведенной выше системы уравнений зависимость относительной массы образца от температуры. Практически весь процесс испарения происходит в узком диапазоне температур в области 670 К.

Описанные выше подходы (в частности, молекулярно-динамическое моделирование) могут быть использованы также для исследования устойчивости различных углеродных структур, что может потребоваться при конструировании наноструктур.

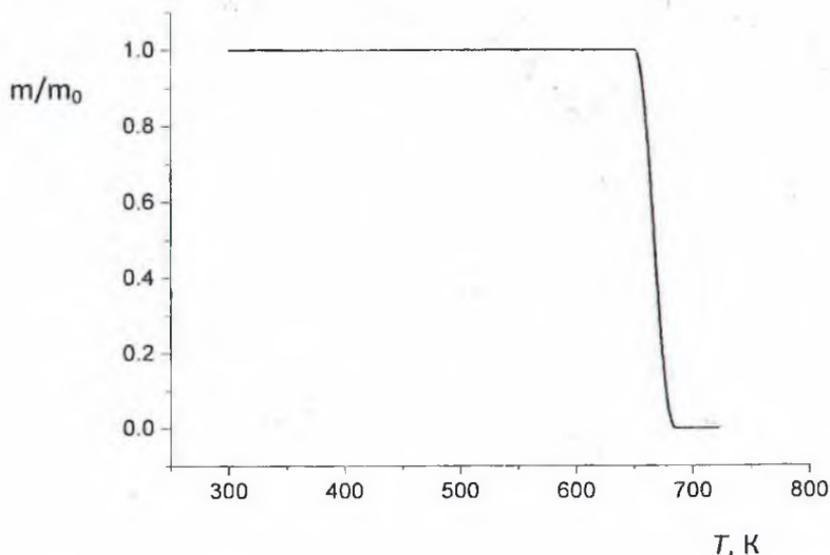


Рис. 4. Зависимость от времени относительной массы образца

Литература

1. Britch M.A., Dobrego K.V., Krasovskaya L.I. Numerical analysis of the electrical conduction in carbon nanostructures // J. Nanophotonics. 2013. Vol. 7, No.1, 073098 (10 pp)
2. Brenner D.W. et al. A second generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. Vol. 14, P. 783–802.
3. Sinnott S. D. et al. // Carbon. 1998. Vol. 36. P. 1–9.
4. Britch M.A. Kinetic model of the interstitial defect dynamics in a carbon nanotube wall structure. Physical Review B 72. 2005. 085428(5)
5. Britch M.A., Borovik F.N., Dobrego K.V., Krasovskaya L.I. Evaluation of the effective cross sections and reaction rates for carbon atom – nanotube interactions // Carbon. 2007. Vol. 45. P. 471–476.

MODELLING OF THE FULLERITE EVAPORATION KINETICS

¹Britch M.A., ¹Dobrego K.V., ²Krasovskaya L.I.

¹Heat and Mass Transfer Institute, Minsk, Belarus

²Belarussian State Technological University, Minsk, Belarus

The modelling of the fullerite evaporation has been performed on two levels of description. The molecular dynamics modelling has been used to investigate evaporation of the fullerite nanocrystal. As a result, vapour flux density as a function of temperature has been obtained. Then, these data was used in the macrokinetics model for the evaporation of the fullerite dust calculation.