

from high-elasticity to glassy elastic-solid state under an external mechanical action at different frequencies. Shear elasticity and the transition of ordinary fluids to the elastic state, i.e., mechanical glass-transition, are observed at transition frequencies $\nu = 10^9\text{--}10^{11}$ Hz, since water and other fluids are characterized by relaxation time $\tau = 10^{-10}\text{--}10^{-12}$ s. This high-frequency relaxation process in fluids can be considered an α -relaxation process by analogy with polymers. Along with the α relaxation process, which proceeds during glass formation, a so called λ -transition or a group of λ -transitions is observed in amorphous polymers above the temperatures of glass formation. This relaxation process is not accompanied by variations in chemical structure (without the breaking of C–C and other chemical bonds). The nature of the λ -relaxation process is associated with the breakdown and recovery of a microvolume physical unit (λ unit) of a molecular network. We hypothesize that dynamic structural microinhomogeneity is a feature of both polymers and fluids, and not only highly viscous but also ordinary, less viscous fluids [5]. In our opinion, there is no fundamental difference between highly viscous and ordinary liquids. There is only a quantitative difference; i.e., the lifetime of clusters in ordinary low viscous fluids is much shorter than in highly viscous fluids. Within the cluster model, the low-frequency viscoelastic relaxation of fluids is due to the breakdown of relatively long-lived clusters (temporal ordered microregions of the structure). The nature of these clusters varies: they form and break down over time. Their lifetimes are short, not because of large particles but by the large number of linked molecules z in a cluster. The cluster breaks down via a linked molecule–free molecule transition that is similar to a water droplet breaking down as a result of the evaporation of individual molecules. This multistage process is characterized by short relaxation time τ . Let us consider the activation energy of a low-frequency viscoelastic relaxation process as temperature-independent by analogy with the λ -relaxation process in amorphous polymers, which characterizes the cohesive force between a cluster and the kinetic unit responsible for this process.

5. Conclusion

So, tested liquids possess the constant shear modulus at small angles of shear deformation. The low-frequency relaxation process in liquids concerns to low energy processes and explained by interactions of large molecule groups (clusters). The presented acoustical resonance method is proposed as the most convenient and precise method for determination the shear elasticity modulus for liquids of any viscosities.

6. Acknowledgement

Following work is supported by Russian Foundation of Basic Research (grants №15-02-08204a, №15-42-04319) and supported by Buryat State University (grant № 3822).

References

1. Bazon U.B., Derjaguin B.V., Bulgadaev A.V. Measurement of shear elasticity of liquids and their boundary layers of the resonance method// Dokl. AN SSSR, 1966, V.166. №3. P.639-646.
2. Bazon U.B., Derjaguin B.V., Budaev O.R. Measurement of the complex shear modulus of liquids// Dokl. AN SSSR, 1972, V.205. №6. P.1324–1327.
3. Bazon U. B., "Low frequency shear elasticity of liquids," Ulan-Ude: Sib. Div. Russ. Acad. Sci., 2000, 250 p.
4. Badmaev B.B., Damdinov B.B., Dembelova T.S. et al, Study of shear properties of nanoparticle suspensions// Procedia Chemistry, 2014, V.10. P.2–6.
5. Badmaev B.B., Dembelova T.S. Damdinov B.B., Viscoelastic relaxation in fluids// Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics, 2015, Vol. 79, No. 10, pp. 1301–1305

УДК53.086

doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-129-133

Дифференциация наночастиц диоксида кремния по размерам акустическим методом

Калашников С. В.¹, Номоев А. В.², Дзидзигури Э. Л.³

¹Лаборатория физики наносистем Бурятского государственного университета, г. Улан-Удэ, ул. Смолина 24а, e-mail: betch_kail@mail.ru

²Лаборатория физики наносистем Бурятского государственного университета, г. Улан-Удэ, ул. Смолина 24а, e-mail: NomoevAV@mail.ru

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Ленинский пр., 4, e-mail: avrore@gmail.com

Ключевые слова: электронный ускоритель, наночастицы, распределение по размерам, фигуры Хладни, фракционирование, ультразвук, сепарация.

Differentiation of Silica Nanoparticles by Sizes with Acoustic Method

Kalashnikov S.V., Nomoev A.V., Dzidziguri E.L.

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется нанообъектам, наноструктурам и наночастицам, при этом возникает естественная проблема экспериментального их разделения. В первую очередь это необходимо при решении задач современного материаловедения, микроэлектроники, биохимии и др. Важно, например, определение наиболее оптимального размера наночастиц для модифицирования полимеров, эмалей и резин.

Добавки на основе наночастиц диоксида кремния позволяют улучшить физико-механические свойства полимерных материалов, бетонов, керамик, что позволяет использовать получаемые материалы для решения новых прикладных задач.

Ранее были получены ультрадисперсные порошки диоксида кремния высокопроизводительным методом газофазного синтеза. Источник нагрева монолитного кремнезема – релятивистский ускоритель электронов непрерывного действия ЭЛВ-6, с выводом пучка электронов в воздушную атмосферу.

Если говорить о существующих методах разделения наночастиц, то следует отметить следующие: седиментация, фильтрование, аэродинамическое разделение, центрифугование. Все эти методы, за исключением аэродинамического, давно известны. Аэродинамический метод, как правило, пока используется только для разделения изотопов урана.

Что касается рассматриваемого акустического разделения, то оно является новым и перспективным методом, однако использование этого способа для наноразмерных систем еще недостаточно изучено. Физически метод Хладни основан на аэродинамическом воздействии потоков газа (или жидкости) на частицы порошка. Сила воздействия потоков (сила Стокса) зависит от размера частиц, поэтому происходит их пространственное разделение.

Теоретическая часть

Метод акустического разделения частиц основан на инверсных фигурах Хладни, то есть таких фигур порошка на колеблющейся поверхности, при которых он сосредотачивается не только в узлах, но и в пучностях колебаний. Инверсные фигуры Хладни отмечались достаточно давно различными исследователями.

В 2007 г. были проведены первые эксперименты с использованием фигур Хладни на микроуровне для наноразмерных частиц. Было обнаружено, что на узлах концентрируются частицы малых размеров, а на пучностях – больших. Оказалось, известные положения теории видоизменяются при приближении к микромасштабам, где гравитационные силы уже не выполняют центральную роль, как в классических экспериментах Фарадея, а определяющее значение имеет приповерхностное к колеблющейся пластине гидродинамическое течение. В соответствии с которым частицы с большим размером перемещаются в пучность колебаний (линия наибольшей амплитуды стоячей волны) пластины.

На *рис. 1*, показана колеблющаяся пластина 1, на которой находятся частицы 2 и 4 разных размеров. Ширина рисунка соответствует половине длины волны колебаний. При колебании поверхности пластины над ней образуются верхний 3 и нижний 5 циркуляционные течения (вихри) газа или жидкости, окружающих пластину. Вихри имеют разную пространственную плотность энергии, благодаря чему равнодействующая сил обоих вихрей при взаимодействии с частицами движет мелкие частицы 4 к узловым линиям колебаний, а крупные 2 – к пучностям. Итак, причиной пространственного перераспределения частиц разного размера являются циркулярные течения (вихри) газа или жидкости, окружающие пластину.

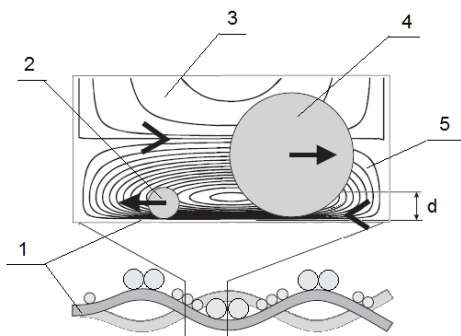


Рис. 1. Циркуляция газа или жидкости над колеблющейся пластиной.
Подписи см. в тексте

В настоящей работе проведены исследования разделения нанопорошков диоксида кремния акустическим методом. Отличие проведенных экспериментов состоит в том, что нанопорошки диоксида кремния обладают широким распределением по размерам и использовались более низкие частоты для возбуждения колебаний.

Экспериментальная часть

Для экспериментов с использованием пьезоэлементов использовался нанопорошок диоксида кремния таркосил марок Т-05 и Т-20, отличающиеся удельной поверхностью и средним размером частиц. Для Т-05 средний размер частиц по данным производителя составляет 50 нм (удельная поверхность – 59 м²/г), для Т-20 – 25 нм (удельная поверхность – 140 м²/г). Структура частиц аморфная.

Эксперименты с использованием пьезоэлементов проводились следующим образом. Использовался гомогенный порошок Таркосил разных марок, в качестве среды использовалась дистиллированная вода. Суспензия с высокой концентрацией порошка в воде наносилась на поверхность пьезоэлемента, имеющего бурт по периметру. При колебании пьезоэлемента на резонансной частоте около 2 кГц суспензия концентрируется в двух областях – по периферии и в центре пьезоэлемента. Из пучности и узловых линий были взяты пробы в виде суспензии порошка в воде. Далее эти пробы были исследованы на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 фирмы Jeol (Япония).

По результатам микроскопии строились диаграммы распределения наночастиц по размеру следующим образом. С помощью программного обеспечения ScopePoto 3.1 замерялись диаметры частиц относительно масштаба на снимках, полученных с помощью микроскопа. Далее по полученному массиву размеров строились диаграммы распределения наночастиц по размеру. Для каждой диаграммы измерялось не менее 1000 частиц, что необходимо для гарантированной достоверности результатов исследования.

Результаты и их обсуждения

На рис. 2 (вверху) показано распределение частиц по размерам образца, взятого из пучности колебаний поверхности пьезоэлемента. Для этого образца средний диаметр частиц (использовался порошок Т-05) составляет 44,0 нм. Само распределение стало более узким, оно занимает интервал не 140 нм, как в исходном материале, а 75 нм, т. е. ширина распределения сократилась практически вдвое.

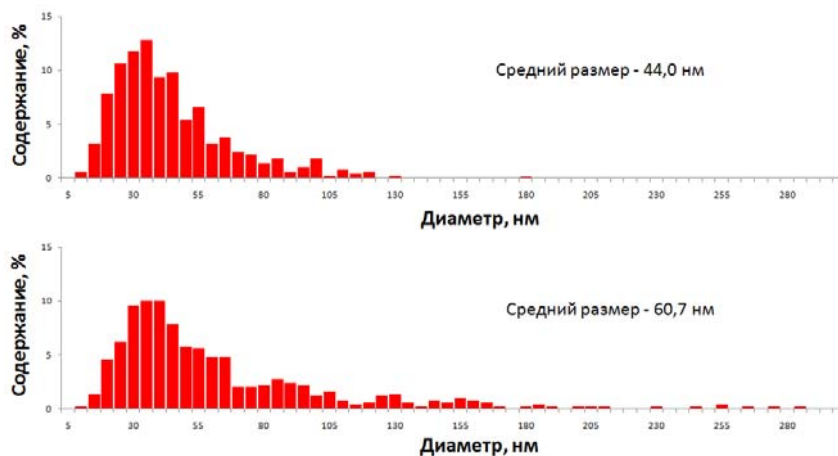


Рис. 2. Распределение нанопорошка т-05, взятого из пучности (вверху) и узла (внизу) колебаний поверхности пьезоэлемента

На рис. 2 (внизу) приведено распределение частиц по размерам для образца, взятого из узла колебаний поверхности пьезоэлемента. Средний размер частиц составляет 60,7 нм. Это значение много больше, чем у предыдущего образца. Ширина распределения составляет 280 нм, на 105 нм больше чем у образца, взятого из пучности.

На рис. 3 мы видим сходную картину для нанопорошка Т-20, обработанного-аналогично порошку Т-05. На рис. 3 (вверху) показано распределение частиц по размерам у образца, взятого из пучности колебаний. Для этого образца средний диаметр частиц составляет 29,4 нм. На рис. 3 (внизу) приведено распределение частиц по размерам для образца, взятого из узловой линии колебаний. Средний размер частиц составляет 44,7 нм. Это значение на 15,3 нм больше, чем у образца, взятого из пучности волны. Ширина распределения у последнего образца вдвое шире, так же в нем содержится меньшее число мелких частиц.

При внимательном изучении распределений фракций с малым размером частиц можно заметить, что их средний размер больше, чем у исходного нанопорошка. Это можно объяснить тем, что частицы с малым размером (до 15-20 нм) образуют конгломераты, которые при разделении попадают во фракцию с большим размером. Затем, при подготовительных операциях перед исследованием на просвечивающем электронном микроскопе конгломераты могли быть разбиты ультразвуковой кавитацией. Действительно, если внимательно посмотреть на распределения фракции с большим размером частиц, то в них находятся частицы с размером до 20 нм, которые предположительно попали туда по рассмотренной схеме. В наших предыдущих экспериментах по дифференциации наночастиц в поле центробежных сил такое явление не наблюдалось. Частицы малого размера во фракциях с большим размером частиц обнаружены небыли. Во всяком случае, фракция с малыми частицами имеет существенно суженное распределение по сравнению с исходным порошком, что положительно сказывается на применении нанопорошков, например, для модифицирования полимеров.

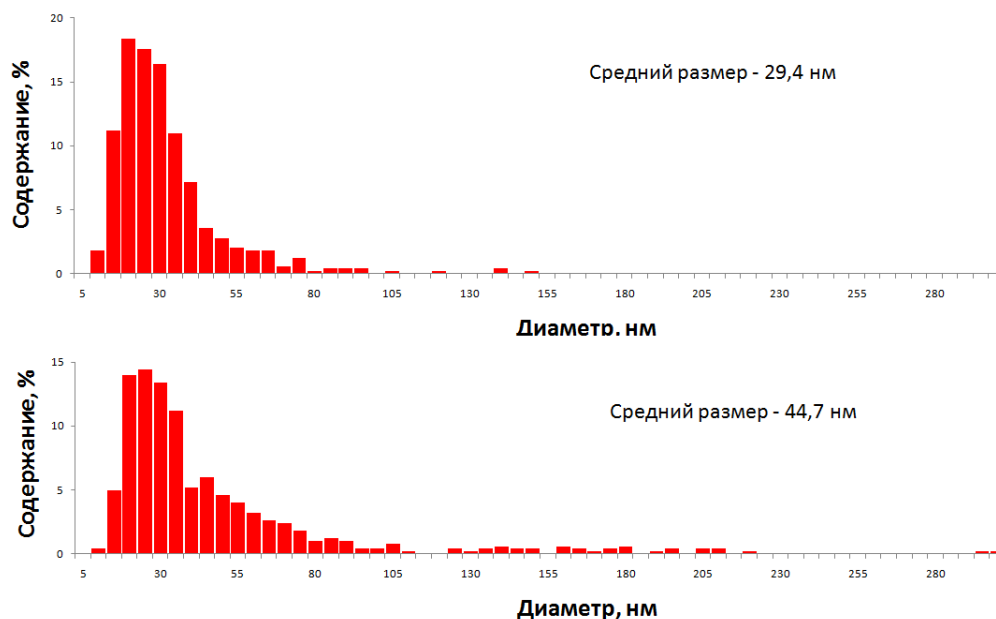


Рис. 3. Распределение нанопорошка т-20, взятого из пучности колебаний (вверху) и из узла 9 внизу) поверхности пьезоэлемента

Таким образом, из результатов эксперимента следует, что при низких частотах возбуждения (до 2 кГц) макроскопической пластины происходит движение частиц нанопорошка диоксида кремния в воде следующим образом – более крупные наночастицы порошка концентрируются на узлах, а более мелкие – на пучностях. Наблюдается увеличение среднего размера нанопорошка диоксида кремния как для порошка Т-05, так и для Т-20.

Выводы

Итак, с помощью проведенных экспериментов удалось осуществить разделение наночастиц по размерам с помощью описанного акустического метода. В результате колебаний пьезопластины, на ее поверхности происходит движение наночастиц порошка диоксида кремния в воде к узлам и пучностям колебаний. При этом нанопорошок разделяется на две части, отличающиеся существенно по своим средним размерам наночастиц.

Для практического использования этого метода необходимы дальнейшие исследования в этой области, которые позволят повысить эффективность разделения, позволят изменением параметров установки управлять размером сортируемых частиц, автоматизировать установки для разделения в больших количествах. Необходимо снизить ширину распределений, установить связь между параметрами экспериментальной установки и размером получаемых порошков.

Предлагаемое техническое решение позволит разделять высокодисперсные порошки самого различного элементного состава и с различной формой частиц. При работе прибора в газообразной среде порошки не подвергаются воздействию жидкостей, что характерно для существующих методов разделения. При высокой частоте колебаний пластины возможно разделение частиц с очень малым характерным размером, что для других методов разделения представляет большую сложность.

Сведения об авторах

Калашников С. В. Лаборатория физики наносистем Бурятского государственного университета, г. Улан-Удэ, ул. Смолина 24а, инженер, аспирант, электронный адрес betch_kail@mail.ru;

Номоев А.В. Лаборатория физики наносистем Бурятского государственного университета, г. Улан-Удэ, ул. Смолина 24а, в.н.с., д.ф.-м.н., доцент, электронный адрес NomoevAV@mail.ru;

Дзидзигури Э.Л. Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Ленинский пр., 4, с.н.с. кафедры высокотемпературных процессов, материалов и алмазов, к.т.н., электронный адрес avrore@gmail.com.

УДК 538.91

doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-133-135

Влияние скорости нагрева и охлаждения на структуру нанокластеров серебра

Н. В. Юмозжапова*, А. В. Номоев^{1**}

¹Бурятский государственный университет, 670000, Россия, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а,
tel.: +7(3012)216854, *e-mail: ynat81@bk.ru, ** e-mail: nomoevav@mail.ru

Аннотация На основе потенциала погруженного атома (EAM) проведено моделирование методом молекулярной динамики процессов плавления и кристаллизации наночастиц серебра и меди; исследовано влияние условий охлаждения на формирование конечной структуры нанокластеров серебра и меди в рамках канонического ансамбля.

Ключевые слова: молекулярная динамика, нанокластер, потенциал, медь, серебро.

Influence Heating and Cooling Rates on the Stucture of Ag Nanoclusters

N. V. Yumozhapova*, A. V. Nomoev^{1**}

¹Buryat state university, 24a Smolin Str., Ulan-Ude 670000, Russia
tel.: +7(3012)216854, *e-mail: ynat81@bk.ru, ** e-mail: nomoevav@mail.ru

Abstract On the basis of the capacity of the embedded atom (EAM) molecular dynamics simulations of melting and crystallization processes of silver nanoclusters consisting of 561 atoms have been performed. The influence of the heating and cooling conditions on the formation of Ag nanocluster structures within the canonical ensemble has been investigated.

Keywords: molecular dynamics, nanocluster, potential, silver

В настоящее время в технике и технологии все чаще применяют наноструктурированные материалы. Их широкое применение обусловлено не только уменьшением размеров новых устройств, сравнимых с атомным масштабом, но и необычными свойствами наноматериалов, которые в значительной мере зависят от особенностей составляющих их частиц. Наибольший интерес вызывают металлические наночастицы, в связи с их свойствами, которые обусловлены особенностями их электронной структуры. Однако изучение нанокластеров связано с определенными трудностями из-за малого размера частиц. В связи с этим, исследование кластеров наночастиц при помощи компьютерного моделирования является актуальным.

При использовании малых кластеров до 10 нм возникает проблема высокой лабильности их структурного состояния, которая получила экспериментальное подтверждение в [1]. В работе [2] был проведен компьютерный анализ процессов формирования различных структурных модификаций кластеров Ni в цикле плавление-кристаллизация с использованием многочастичного потенциала – потенциала сильной связи. При этом было показано, что в нанокластерах никеля с N=135 атомов уже при повышении температуры до T = 285 K происходит перестройка исходной ГЦК решетки в икосаэдрическую структуру, которая сохранялся до температуры плавления. При увеличении количества атомов до 201, данный переход уже не наблюдался.

С целью изучения влияния кинетики на формирование структуры кластеров серебра проводилось моделирование методом молекулярной динамики нагрева наночастиц данного металла с последующим их охлаждением в кристаллическую фазу. Для моделирования применялась компьютерная программа LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [3].

При проведении компьютерного анализа были использованы нанокластеры серебра, состоящие из 561 атома с первоначально идеальной ГЦК решеткой. Для вычисления сил, действующих между атомами, использовались модифицированные потенциалы [4] в рамках EAM (Embedded Atom Method) модели, которые были успешно применены в целом ряде исследований [5-7].