

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ КОНДЕНСАЦИИ ИЗ ПЕРЕСЫЩЕННОГО ПАРА

А.Г. Воронцов

Проведено моделирование методом молекулярной динамики процессов зарождения и роста кластеров меди в аргоновой среде для ряда температур и плотностей. Получена картина процессов, протекающих при зарождении и росте кластеров из пересыщенного металлического пара. Приведены зависимости времени образования критического зародыша и скорости дальнейшего роста кластеров от концентрации мономеров и температуры. Были проверены основы классической теории нуклеации и выработаны рекомендации по использованию результатов молекулярно-динамического моделирования для использования в методах динамики сплошной среды.

Ключевые слова: металлические наночастицы, конденсация, численный эксперимент.

Введение

Одной из задач, требующей многомасштабного подхода, является задача моделирования процесса формирования металлических нанопорошков методом испарения-конденсации [1]. Данный метод имеет высокий КПД и часто используется для получения нанопорошков в промышленных масштабах. Установка для получения металлических наночастиц представляет собой вакуумированную камеру, через которую продувается инертный газ, обычно Ar, и поддерживается давление около 100 Па. На дне камеры установлена ванна с расплавом требуемого металла, которая разогревается до температур 800-2300 К. Частицы испаряющегося металла уносятся мощными конвективными потоками и, охлаждаясь молекулами инертного газа, активно конденсируются в объеме и осаждаются на стенках, крышке и дне камеры. Для оптимизации режимов работы подобной установки необходимо учитывать как макропараметры, связанные с конвективными течениями, потоками теплоты и диффузией компонентов, так и микропараметры (скорости образования, роста, агрегатное состояние кластеров).

Параметрами, необходимыми для выполнения моделирования методами газодинамики, являются скорость образования и роста кластеров в пересыщенном металлическом паре. К сожалению, эти параметры имеют сложную зависимость от размеров кластеров и параметров среды, а классическая теория зародышеобразования, предложенная Беккером и Дорингом [2], только качественно может описать данные зависимости. Более общие теории - теория гетерогенных флуктуации Френкеля [3] и динамическая теория нуклеации Зельдовича [4] требуют для применения таких параметров, которые относятся к вероятностным процессам столкновения кластеров различных размеров и, следовательно, не могут быть получены с количественной точностью в эксперименте. Один из возможных выходов - использование метода молекулярной динамики, т.е. непосредственного моделирования роста кластеров в пересыщенном паре.

Целью работы является получение методом молекулярной динамики параметров зарождения и роста нанокластеров для дальнейшего их использования при моделировании процессов газофазной конденсации методами динамики сплошной среды. Одна из серьезных проблем при достижении данной цели заключается в невозможности получить микроскопические (атомные) параметры непосредственно для условий в рабочей камере, т.к. для реальных плотностей металлического пара ($\approx 0,02 \text{ кг/м}^3$) процессы зарождения кластеров проходят за время порядка десятков - сотен микросекунд, что превосходит вычислительные возможности метода молекулярной динамики (МД) даже при использовании мощных многопроцессорных вычислительных кластеров.

В связи с этим нами решались две задачи: **первая** - изучение динамики формирования и роста кластеров, их структуры и свойств для приемлемых, с точки зрения МД моделирования, плотностей, при которых возможно получение статистически достоверных результатов; **вторая** - описание закономерностей процессов зарождения и роста кластеров в зависимости от температуры и плотности мономеров для построения реалистичного прогноза в области низких плотностей металлического пара.

Метод

При моделировании использовался пакет LAMPS [5], разработанный в лаборатории Сандиа (США). Система состояла из атомов металла (Cu) и атомов буферного газа (Ar). Взаимодействие атомов меди описывалось БЭМ потенциалом [6], учитывающим парные и непарные взаимодействия в металле. Взаимодействия Ag-Ag и Cu-Ag описывались потенциалом типа Леннарда-Джонса.

Размеры ячейки подбирались для задания начальной плотности металлического пара (0,72-0,09 кг/м³) в расчете на 10 000 атомов металла. Первоначально система перемешивалась при высокой температуре, а затем температура уменьшалась. Дальнейшее регулирование температурного режима осуществлялось только через столкновения с атомами буферного газа (10 000 атомов Ar), которые постоянно поддерживались при определенной температуре. Такой процесс охлаждения отвечает условиям получения кластеров, когда скрытая теплота отводится только от поверхности кластера посредством столкновения с холодными атомами буферного газа. Нами были изучены модели, буферный газ в которых поддерживался при температурах 300 К, 1000 К, 1500 К, 2000 К, так как эти температуры полностью покрывают диапазон температур в рабочей камере производственной установки.

Для задания условий нуклеации и роста кластеров были испробованы **2 режима** поддержания числа частиц в системе: **постоянное число атомов металла** в модельной ячейке и **атомы металла добавляются в ячейку** по мере образования кластеров. Начальная стадия нуклеации проходит в первом и втором случаях одинаково, однако в первом случае процесс после стадии нуклеации очень быстро выходит на насыщение, когда все атомы металла формируют один или несколько кластеров и дальнейший их рост прекращается. Во втором случае после стадии нуклеации следует стадия роста кластеров за счет газа из мономеров, что является предпочтительным для целей данной работы.

Нуклеация и рост кластеров

На основании кривых зависимости потенциальной энергии от времени (рис. 1), зависимости числа кластеров от времени (рис. 2) и зависимости размера максимального кластера от времени (рис. 3) можно сделать следующие выводы.

1. Уже на молекулярном уровне существует разделение между нуклеацией (зарождением кластеров) и их ростом. В первом процессе зависимость потенциальной энергии от времени описывается выражением $E_{pot}(t) \sim -\exp(t/\tau)$, а во втором - линейной зависимостью вида $E_{pot}(t) \sim -kt$.

2. Поведение системы в области нуклеации (от 0 до 52 нс, рис. 4, а, б, в) соответствует представлениям Френкеля [3] о наличии гетерофазных флуктуации в пересыщенном паре, которые приводят к распределению кластеров по размерам $c_n \sim \exp(-\Delta G_n/kT)$, где ΔG_n - изменение энергии Гиббса при образовании кластера размера n из газовой фазы. Это положение полностью соответствует графикам рис. 2, 3, на которых видно, что за первые 40 нс число кластеров растет по экспоненциальному закону (рис. 2), а размер максимального кластера практически не изменяется (рис. 3).

Из того, что потенциальная энергия любого кластера меньше чем энергия пара и переход системы к статистически равновесному распределению сопровождается постоянным уменьшением потенциальной энергии, можно заключить, что количество связей в системе постоянно увеличивается, т.е. в системе идет направленная кластеризация. При этом скорость кластеризации до момента образования критического зародыша определяется потенциальным барьером свободной энергии $\Delta G_{n(крит)} > 0$, удерживающим систему от лавинной кластеризации. Наличие этого барьера определяет тепловую неустойчивость малых кластеров и целиком связано с энтропийным вкладом в свободную энергию. Преодоление энергетического барьера происходит постепенно, в соответствии с динамической теорией нуклеации Зельдовича [4] (рис. 4, б, в, г), а дальнейший рост кластеров идет из частично кластеризованной системы. Эти результаты подтверждают теорию Френкеля [3] и показывают возможность образования большого числа зародышей (рис. 4, д) и более интенсивной нуклеации в сравнении с классической теорией, в которой считается, что рост кластеров идет из одноатомного газа.

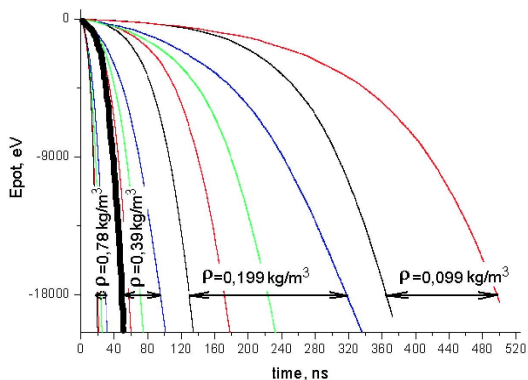


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии системы от времени с начала моделирования для различных плотностей системы и различных температур (300 К, 1000 К, 1500 К, 2000 К). Жирной линией выделена система ($T = 300 \text{ К}$, $\rho = 0,39 \text{ кг/м}^3$), для которой построены рис. 2–4

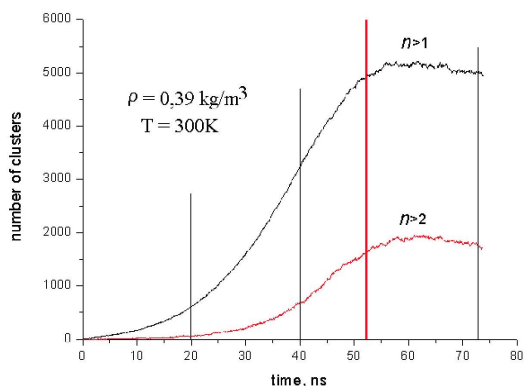


Рис. 2. Зависимость числа кластеров, состоящих из 2-х и более атомов ($n > 1$), и числа кластеров, состоящих из 3-х и более атомов ($n > 2$), от времени. Вертикальные линии соответствуют временам, для которых приведены снимки расположения атомов

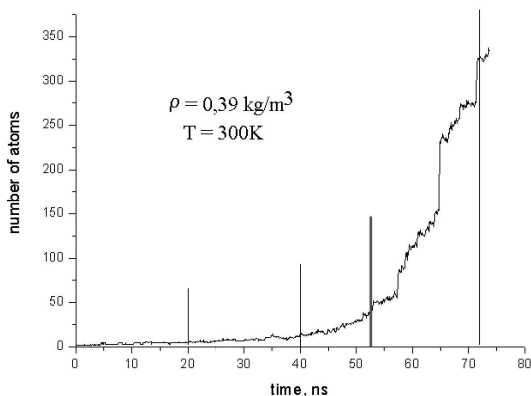


Рис. 3. Зависимость размера максимального кластера от времени. Вертикальные линии соответствуют временам, для которых приведены снимки расположения атомов

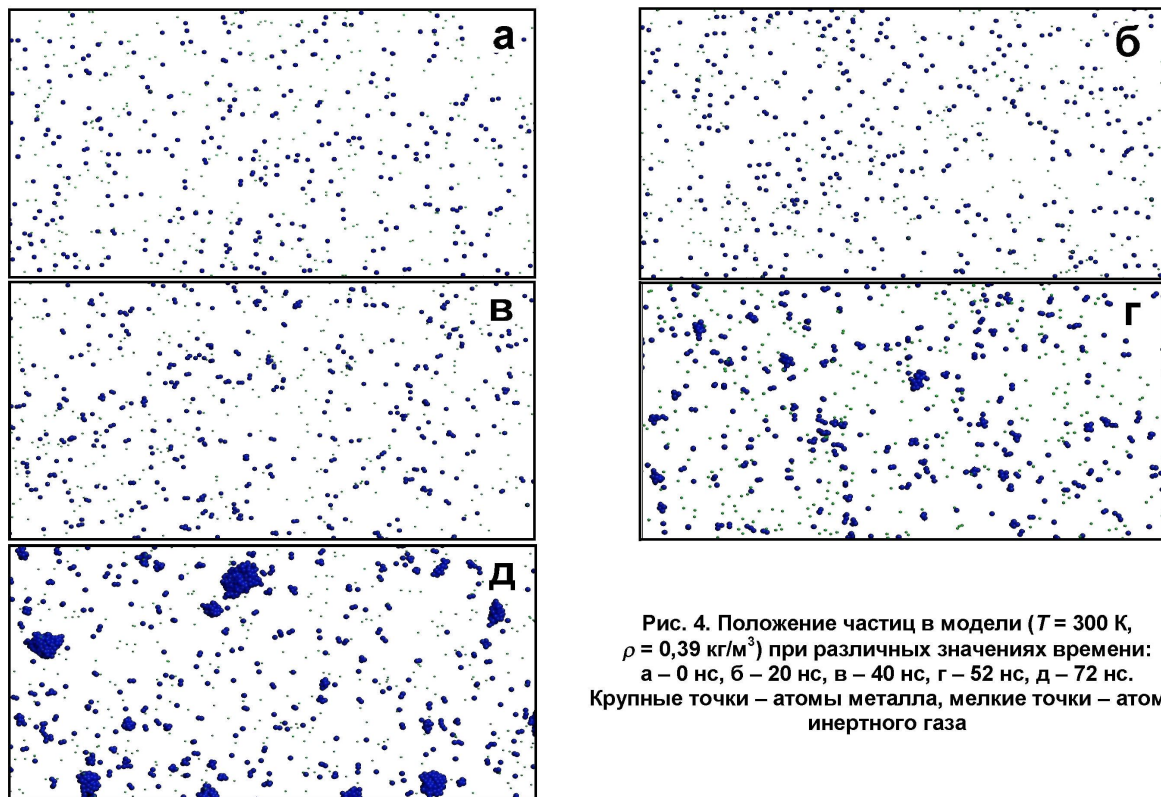


Рис. 4. Положение частиц в модели ($T = 300 \text{ К}$, $\rho = 0,39 \text{ кг/м}^3$) при различных значениях времени: а – 0 нс, б – 20 нс, в – 40 нс, г – 52 нс, д – 72 нс. Крупные точки – атомы металла, мелкие точки – атомы инертного газа

Сравнение с классической теорией

Оставляя за рамками вопрос о количественной точности классической теории и правомерности использования таких величин, как поверхностное натяжение и радиус кластера для кластеров из малого числа молекул можно сказать, что классическая теория нуклеации (см. например [7]) основана на нескольких предположениях, которые не подтверждаются при молекулярно-динамическом моделировании.

В классической теории пар считается одноатомным, и все реакции протекают путем присоединения или отделения мономера. Это обстоятельство опровергается наличием большого количества метастабильных димеров, потенциальный барьер образования которых существенно меньше, чем в классическом случае. На рис. 5 представлен график зависимости величины потенциального барьера ΔG_n от числа атомов в кластере, который был вычислен через квазиравновесное распределение кластеров по размерам: $\Delta G_n = C - kT \ln(c_n)$, где C - константа, определяющая начало отсчета энергии, а c_n - концентрация кластеров размера n . Для кластеров с размером больше критического используемый способ оценки свободной энергии не применим, т.к. распределение больших кластеров по размерам не является равновесным. Согласно полученной зависимости, разница в энергии между мономерами и димерами очень незначительная, а зависимость энергии кластера от числа частиц имеет классический вид $\Delta G_n = An^{2/3} - Bn$ [2], где A и B некоторые коэффициенты, только для кластеров с числом частиц большим 2. Полученные результаты хорошо описывается уравнением вида $\Delta G_n = A(n-2)^{2/3} - B(n-2)$

Так же оказывается под сомнением утверждение о том, что малые кластеры не участвуют в процессе роста. Это можно увидеть из сравнения формы теоретической кривой коэффициента роста β (отношение числа актов роста к числу актов распада) и экспериментально полученных результатов, представленных на рис. 6. Качественное сравнение показывает, что теоретическая кривая монотонно возрастает и имеет небольшую кривизну для кластеров малого размера, а экспериментальные результаты показывают подобную зависимость только для кластеров с размерами 4-15 атомов. Для кластеров больших размеров статистическая ошибка сильно увеличивается из-за малого их количества. В то же время для кластеров размера 2 и 3 атома вероятность увеличения размера кластера существенно выше, чем в классическом случае, что может говорить либо о повышенной стабильности кластеров (случай димеров), либо о значительной вероятности столкновения и поглощения кластера кластером больших размеров (случай тримеров).

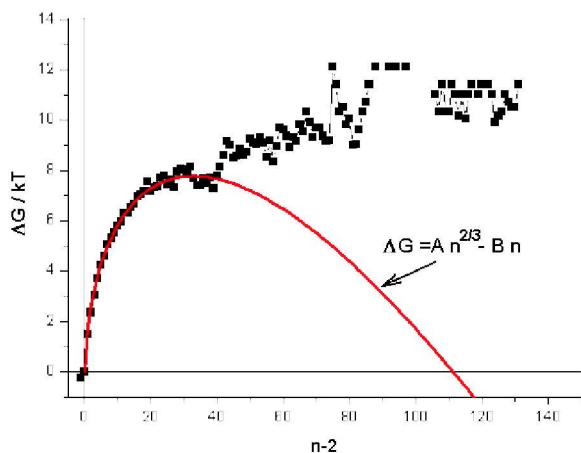


Рис. 5. Зависимость свободной энергии от размера кластера. За начало отсчета принята энергия димеров

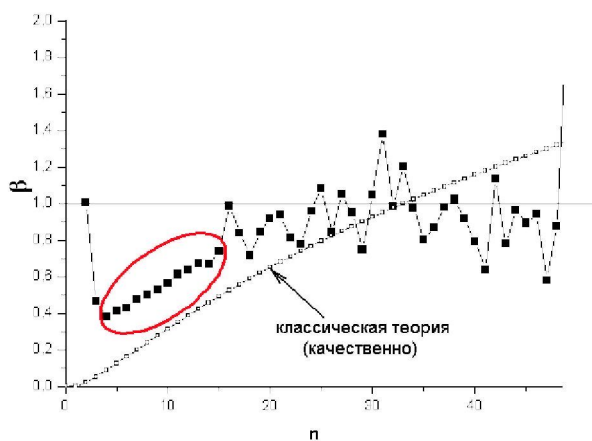


Рис. 6. Зависимость коэффициента роста от размера кластера. Плавная кривая – теоретическая зависимость (качественно)

Масштабируемость

На рис. 7 и 8 показаны зависимости скорости нуклеации (1/время образования критического зародыша) и скорости роста «кластерной массы» в системе, полученные по рис. 1. Время образования критического зародыша определяется как точка, в которой потенциальная энергия системы меняет вид с экспоненциального на линейный. Скорость роста получена как коэффициент ли-

нейной зависимости изменения потенциальной энергии в условиях стационарного роста и выражена в эВ/пс, что может быть переведено в обычные единицы (кг/с), если известна средняя энергия связи атома.

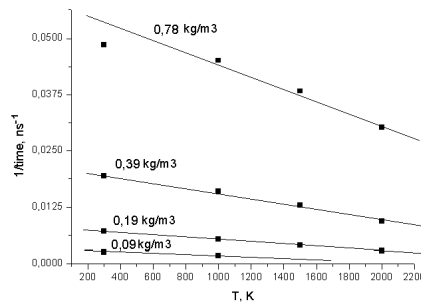
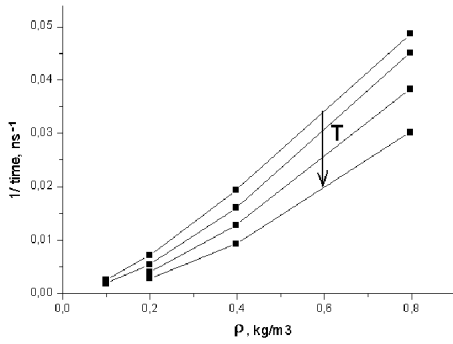


Рис. 7. Зависимость скорости нуклеации от плотности пара и температуры

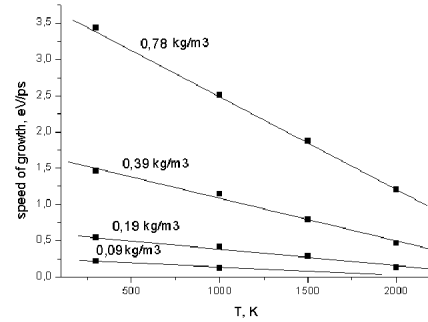
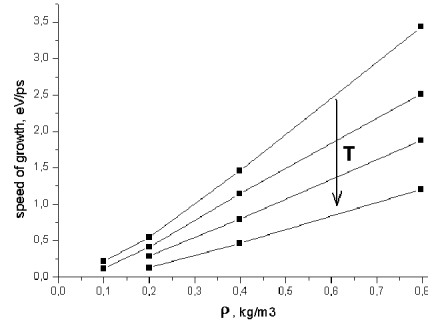


Рис. 8. Зависимость скорости роста «кластерной массы» от плотности пара и температуры

Можно отметить следующие особенности поведения системы при изменении плотности и температуры.

1. Зависимость скоростей нуклеации и роста от плотности является степенной, что позволяет утверждать, что рост кластеров можно описывать через броуновские столкновения, число которых в единицу времени пропорционально квадрату плотности. При этом коэффициенты прилипания атомов, слияния и разрушения кластеров, конечно, не могут считаться постоянными.

2. Линейный, с хорошей точностью, вид зависимости времени нуклеации и роста кластеров от температуры позволяет предположить, что коэффициенты регулирующие прилипание атомов, кластеров, и распад кластеров в процессе броуновских столкновений также имеют линейную зависимость от температуры. Это позволяет надеяться на построение модели для газодинамических расчетов, количественно описывающей процесс нуклеации и роста кластеров.

Выводы

Результаты, полученные в молекулярной динамике, показали, что теория нуклеации в представлении Френкеля [3] и Зельдовича [4] правильно определяет механизмы зарождения и роста кластеров, но количественные параметры для описания этих процессов не могут быть получены аналитически из-за большого числа факторов, оказывающих влияние на них.

Для использования результатов молекулярно-динамического моделирования в моделировании методами динамики сплошной среды необходимо построение количественно верной мезоскопической модели. В этой модели целесообразно считать, что:

1) все процессы (роста и распада) происходят при столкновении мономеров и/или кластеров. Кластеры могут считаться сферическими, при этом сечение рассеяния определяется классическим соотношением $\sigma = \pi \left(8 \frac{3v_{at}n}{4\pi} \right)^{2/3}$, где n - количество атомов в кластере, v_{at} - объем одного атома. Неточность этого представления корректируется параметрами прилипания, которые зависят от размеров кластера и условий в системе;

2. Для кластеров и мономеров учитываются столкновения «всех со всеми». При этом два кластера всегда слипаются (для небольшой концентрации кластеров этот процесс маловероятен, поэтому это допущение не влияет на процесс нуклеации). Кроме того, процесс слияния кластеров энергетически выгоден, что приводит почти к 100 % вероятности слипания.

3. Взаимодействие кластеров с мономерами и малых кластеров определяется коэффициентом роста $\beta_n = b(n)/a(n)$, получаемым из молекулярно-динамического моделирования. Здесь $b(n)$ - вероятность роста (коэффициент прилипания), $a(n)$ - вероятность распада кластера. Коэффициент роста определяет устойчивость ($\beta > 1$) или неустойчивость ($\beta < 1$) кластера.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 09-03-00069-а.

Литература

1. Granqvist, C.G. Ultrafine metal particles / Granqvist C.G., Buhrman R.A. // Journal of Applied Physics. -1976. - V. 47, № 5. - P. 2200.
2. Becker, R. The kinetic treatment of nuclear formation in supersaturated vapors / R. Becker, W. Doring // Ann. Phys. - 1935. - V. 24. - P. 719.
3. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей: Собр. избр. тр. / Я.И.Френкель - М.: Изд-во АН СССР, 1959. - Т. 3. - 460 с.
4. Зельдович, Я.Б. Теория образования новой фазы. Кавитация / Я.Б. Зельдович // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 1942. - Т. 12. - С. 525-538.
5. Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S.J. Plimpton // J Comp Phys. - 1995. - V. 117. - P. 1. (<http://lammmps.sandia.gov/index.html>)
6. Foiles, S.M. Embedded-atom-method functions for the fee metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys / S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw // Phys.Rev. B. - 1986. - V. 33. - P. 7983.
7. Петров, Ю.И. Кластеры и малые частицы / Ю.И. Петров - М.: Наука, 1986. - 368 с.

Поступила в редакцию 2 января 2009 г.

MODELING OF NUCLEATION AND GROWTH OF METAL NANOPARTICLES DURING THE CONDENSATION FROM VOPOUR PHASE

Modeling of nucleation and growth processes were performed by molecular dynamics method. Time of nucleation and speed of clusters growth were obtained for different densities and temperatures. The base of classical nucleation theory was tested and recommendations for multi scaling modeling of nucleation process was done.

Keywords: metal nanoparticles, condensation, computer simulation.

Vorontsov Alexander Gennadevich - Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

Воронцов Александр Геннадьевич - кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: sas@physics.susu.ac.ru