

КИНЕТИКА И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ В НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ ПРОЦЕССА ГОМОГЕННОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПРИ ВЫСОКИХ СТЕПЕНЯХ ПЕРЕСЫЩЕНИЯ

А. Г. Воронцов^{a*}, Б. Р. Гельчинский^b, А. Е. Коренченко^b

^a Южно-Уральский государственный университет
454080, Челябинск, Россия

^b Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук
620016, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 5 февраля 2012 г.

С помощью метода молекулярной динамики изучена конденсация пара металла в среде инертного газа. Исследованы два режима конденсации: с поддержанием парциального давления пара металла и с фиксированным числом атомов металла в системе. Основное внимание уделено изучению распределения энергии кластеров по степеням свободы и механизмам установления теплового равновесия. Показано, что внутренняя температура кластера существенно выше, чем температура буферного газа и что установление теплового баланса осуществляется за время, значительно превышающее время нуклеации. Найдено, что при концентрациях пара металла больше, чем 0.1 от концентрации аргона, реализуется процесс роста кластеров, при котором они обладают максимально возможной внутренней энергией, при этом скорость конденсации определяется только скоростью отвода от них тепла.

1. ВВЕДЕНИЕ

Ультрадисперсные и нанопорошки металлов широко применяются в качестве катализаторов в химической промышленности и являются перспективным материалом для улучшения потребительских свойств лакокрасочной продукции, смазок, защитных покрытий и др. [1]. Одна из технологий для их получения основана на методе конденсации металлических частиц из пересыщенного пара. Предложены установки (см. [2–5]), в которых металлический пар поступает в камеру с инертным (буферным) газом с низкой температурой и, охлаждаясь, достигает высоких степеней пересыщения. Для снижения температуры кипения металла давление газа в камере установки поддерживается ниже атмосферного, обычно 10^2 – 10^4 Па. Пересыщенные пары металла конденсируются, формируя нано- и микрочастицы, которые осаждаются на охлаждаемых стенках камеры. Несмотря на то что подобные реакторы реально работают в промышленных условиях уже не один

год, комплекс процессов, происходящих внутри них, не имеет единого теоретического описания. Это обусловлено тесной связью между микроскопическими процессами испарения — конденсации и макроскопическими процессами тепло- и массопереноса, которые не могут быть описаны в рамках единой теории. Управление свойствами конечного продукта (металлического нанопорошка) в подобных установках возможно через регулирование температурного режима нагрева металла и параметров охлаждающего буферного газа (температура, давление, состав). Поэтому исследование влияния этих параметров на процесс возникновения кластеров в среде парогазовой смеси и динамику их роста представляет наибольший интерес.

Описание процесса конденсации пара (гомогенной нуклеации) было получено при использовании равновесной термодинамики в работах Фольмера [6], Бэккера и Деринга [7], Зельдовича [8] и Френкеля [9]. В классической теории гомогенной нуклеации считается, что кластер это жидкая однородная капля, энергия образования которой из атомов пара

*E-mail: sas@physics.susu.ac.ru

(изменение энергии Гиббса) находится по формуле

$$\Delta G = \gamma A + \Delta g V. \quad (1)$$

Здесь γ — поверхностное натяжение соответствующего расплава, A — площадь поверхности кластера, $\Delta g = -\rho_l k_B T \ln(\rho/\rho_s)$ — энергия Гиббса для одного атома жидкости в сравнении с атомом пара, V — объем кластера. В формуле для энергии Гиббса за ρ_l , ρ_s и ρ приняты соответственно плотность жидкости, плотность насыщенного пара и плотность пересыщенного пара. Поскольку кластер при этом рассматривается как сферическая капля, можно вычислить ее площадь поверхности и объем через радиус. Получим, что энергия образования кластера имеет максимум, соответствующий числу частиц:

$$n^* = \frac{32\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(k_B T \ln S)^2 \rho_l^2}, \quad (2)$$

который равен

$$\Delta G_{n^*} = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(k_B T \ln S)^2}, \quad (3)$$

где $S = \rho/\rho_s$ — степень пересыщения.

Таким образом, n^* является размером критического зародыша, т. е. все кластеры меньшего размера являются термодинамически неустойчивыми и распадаются, а все кластеры большего размера — устойчивы и растут. Эта теория позволяет найти зависимость времени нуклеации от пересыщения, которая качественно повторяет данные эксперимента, однако количественные различия могут составлять несколько порядков [10, 11]. Развитие классической теории гомогенной нуклеации заключалось в поиске более корректных зависимостей поверхностного натяжения и объемной энергии малых кластеров от размера, что, однако, не дало значительного увеличения ее точности [11].

Еще одним недостатком классической теории нуклеации было представление о том, что кластеры растут путем присоединения отдельных мономеров. Однако еще Френкель [9] заметил, что рост больших кластеров происходит в среде, в которой уже присутствуют кластеры докритических размеров. Их концентрация определяется распределением Гиббса:

$$c_n = c_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где c_n и c_1 — концентрация кластеров соответственно из n молекул и мономеров, ΔG_n — энергия образования кластера размера n из пара мономеров.

Учет столкновений кластеров разных размеров приводит к модели, которая слишком сложна для акуратного теоретического изучения, поэтому для ее реализации используются методы компьютерного моделирования, основным из которых является метод молекулярной динамики (МД) [12]. На сегодняшний день метод МД является самым продуктивным способом исследования процессов конденсации на стадии формирования малых кластеров. Методами компьютерного моделирования были изучены их равновесные геометрические параметры [13–15], процессы плавления и рекристаллизации при термическом отжиге [16, 17], процессы их формирования из газовой фазы [18–20], влияние начального давления пара на процесс конденсации [21] и т. д. Сравнение зависимостей скорости гомогенной нуклеации от начальных параметров парогазовой смеси, полученных из результатов моделирования и данных эксперимента, является самым распространенным способом оценки качества используемых моделей. Результаты сравнения показали, что метод молекулярной динамики воспроизводит экспериментальные данные, зачастую количественно [10, 11, 20], что определяет необходимость дальнейшего совершенствования методик моделирования и теоретических основ интерпретации результатов. Одной из возможных причин несоответствия экспериментальных и модельных данных является недостаточная точность воспроизведения условий конденсации при моделировании. Например, должное внимание не уделяется вопросу отвода теплоты, выделяющейся при росте кластеров, т. е. деталям процесса передачи энергии от кластеров к буферному газу. Необходимость рассмотрения этого вопроса определяется большой величиной энергии, выделяющейся при конденсации пара, в сравнении с тепловой энергией движения атомов парогазовой смеси. Для металлов энергия, выделяющаяся при конденсации 1 атома из пара в конденсированную фазу, составляет 2–4 эВ/атом, что на 1–2 порядка выше, чем энергия теплового движения ($3/2k_B T$), которая для температур 300–1500 К равна соответственно 0.04–0.2 эВ/атом.

Стоит отметить, что существуют теоретические работы, в которых подчеркивается важность присутствия буферного газа для процесса формирования кластеров [10, 19, 22–25]. В них рассмотрены реалистичность описания процесса отвода энергии от единичного кластера малого размера через соударения с атомами буферного газа [22], влияние потенциала взаимодействия газ–кластер [23, 24], молярной массы газа [24], концентрации буферного газа [25]

на процесс конденсации, влияние атомов буферного газа на процесс формирования димеров и тримеров металла [19]. Однако в перечисленных выше работах, за исключением, пожалуй, работы [22], не рассматривались энергетические состояния отдельных кластеров и аспекты отвода теплоты, связанные с перераспределением энергии по степеням свободы кластера. Целью данной работы является изучение энергетического состояния кластеров металлического пара при конденсации, анализ и обсуждение механизмов отвода теплоты от кластеров и выявление причин расхождения теоретических и экспериментальных результатов по скорости нуклеации.

2. МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование формирования наночастиц из пересыщенных паров металла проводилось методом молекулярной динамики, реализованном в пакете для многопроцессорных вычислений LAMMPS [26]. Для корректного применения этого метода моделирования необходимо верно определить взаимодействия атомов и термодинамические условия в системе. Мы изучали систему, состоящую из атомов буферного газа (инертная атмосфера Ar) и атомов металла (Cu). Взаимодействие атомов меди описывалось потенциалом погруженного атома (EAM-потенциалом) [27], в котором учитываются парные и непарные взаимодействия. Данный EAM-потенциал приемлемо описывает конденсированную фазу меди [27], и уже успешно применялся для исследования конденсации пара металла [21], поэтому мы считаем его достаточно корректным. Взаимодействия Ar–Ar и Cu–Ar описывались потенциалом типа Леннард–Джонса с параметрами $\epsilon = 0.0123$ эВ, $\sigma = 3.76$ Å.

Задание термодинамических условий в системе является очень важной частью моделирования. Особенно это относится к поддержанию в ней определенной температуры. Несмотря на то что для метода молекулярной динамики предложено множество способов поддержания постоянной температуры, к которым в первую очередь относятся термостаты Андерсона [28], Нозье [29], и др., данные методы оказываются неприменимы для неравновесных неоднородных систем, в которых происходит выделение или поглощение теплоты. Причина проста: эти термостаты отводят тепло от всей системы, а не от того места, в котором оно выделяется, поэтому наблюдается нефизичное «замораживание» частей системы, в которых не происходит выделения

энергии [30]. В случае формирования кластеров из пара в работе [10] было предложено максимально точно воспроизвести условия охлаждения, используемые в эксперименте, т. е. поддерживать постоянной только температуру буферного газа. Такой процесс охлаждения отвечает условиям получения кластеров, когда скрытая теплота отводится только от поверхности кластера посредством столкновения с холодными атомами буферного газа. Радиационный способ отвода теплоты от кластеров в литературе не обсуждается и в молекулярной динамике не учитывается, хотя он возможен при большой разнице температур между стенками камеры и кластерами. Проведенная оценка скорости радиационного способа охлаждения показала, что он существенно менее эффективен, чем охлаждение буферным газом, поэтому нами не рассматривался.

Модель имела форму куба с ребром 109.8 нм и первоначально содержала 5000 атомов (мономеров) металла. Исследовались два режима конденсации, в одном из которых количество атомов металла в системе оставалось постоянным, а в другом — увеличивалось, для поддержания постоянным парциального давления пара. Интенсивное испарение металла с открытой поверхности идет, когда парциальное давление металла совпадает с парциальным давлением буферного газа, поэтому в большинстве работ [19, 21] количество атомов металла и атомов пара в системе выбирается равным. Однако мы при исследовании заметили, что при таком соотношении кластеры охлаждаются недостаточно эффективно и использовали соотношения количества атомов металла и буферного газа 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4. Параметры моделей приведены в табл. 1. Данные о парциальном давлении пара меди взяты из работы [31]. Для формирования в модели случайного начального состояния системы, в котором отсутствуют кластеры, была использована следующая процедура: сначала система перемешивалась при высокой температуре (более 3000 К), исключающей появление кластеров, а затем скорости всех частиц уменьшались до значений, соответствующих требуемой температуре, в нашем случае 300 К. Полученная модель давала начальное состояние системы с известным пересыщением и гарантировано содержала только мономеры металла и атомы буферного газа. Непосредственно процесс моделирования конденсации заключался в наблюдении самопроизвольного объединения атомов металла в кластеры, в также регулировании температуры буферного газа и количества мономеров металла через некоторые интервалы времени. В процессе конденсации нами поддерживалась посто-

Таблица 1. Параметры используемых моделей

	Cu	Ag (модель 1)	Ag (модель 2)	Ag (модель 3)	Ag (модель 4)
Температура, К	300 (начальная)	300	300	300	300
Число атомов	5000 (начальное)	5000	10000	15000	20000
Парциальное давление*, 10^4 Па	1.56 (начальное)	1.56	3.12	4.68	6.24
Концентрация, 10^{23} м ⁻³	37.72	37.72	75.44	113.17	150.89
Плотность, кг/м ³	0.398 (начальная)	0.25			
Логарифм пересыщения**, $\ln S$	10.2 (начальное)	—	—	—	—

Примечание. * — давление вычислено по формуле для идеального газа, ** — давление насыщенного пара из работы [31].

янной только температура буферного газа, энергия атомов металла принудительно не регулировалась. Шаг интегрирования по времени составлял 0.004 пс, моделирование проводилось 30–80 миллионов шагов или 120–300 пс. Для выделения кластеров использовался геометрический критерий Стиллинджера [32]. Считалось, что атомы металла принадлежат одному кластеру, если расстояние между ними было менее 2.7 Å, что на 10 % больше, чем равновесное расстояние в кристаллической меди и на 20 % больше, чем в молекуле Cu₂. Данный выбор позволил применить этот критерий к кластерам, находящимся в сильно возбужденном состоянии, в которых межатомные расстояния могут быть сильно увеличены в сравнении с равновесными.

Нами использовались два режима поддержания давления пара металла и кластеров в системе.

1. Первый — пар металла добавлялся в систему по мере конденсации. Для этого каждые 10000 шагов моделирования определялось полное число металлических частиц (мономеров, димеров, тримеров и т. д.) в системе. При необходимости свободные участки системы добавлялись мономеры со случайными скоростями, отвечающими температуре 300 К. Полное число кластеров и мономеров поддерживалось постоянным, при этом количество атомов металла в системе за время моделирования возрастало от 5 тысяч до 10–20 тысяч. Данный режим отвечает

поддержанию постоянного парциального давления пара посредством притока мономеров за счет диффузии в область моделирования. Этот режим конденсации может реализовываться на пути потоков металлического пара на достаточном удалении от поверхности расплава (зона начала конденсации).

2. Второй — концентрация атомов металла в системе остается постоянной, т. е. парциальное давление металла падает по мере образования кластеров. Данный режим конденсации и отвода тепла осуществляется в частях установки, которые находятся на пути потоков буферного газа. Обновление буферного газа обеспечивает постоянство его температуры при отводе выделяющейся теплоты, в то время как притока мономеров пара недостаточно для поддержания парциального давления металлических частиц.

На практике нужно ожидать, что каждый из этих режимов не реализуется в чистом виде, так как конечная скорость диффузии атомов пара и атомов буферного газа не позволит поддерживать идеальное постоянство парциального давления и температуры.

Для анализа энергетических характеристик кластеров были найдены: энергия поступательного движения кластера, вращательного движения кластера и кинетическая часть внутренней энергии кластера как единого тела. Эти величины могут

быть найдены, если известны скорости всех атомов, составляющих кластер. Введем обозначения: V — скорость центра масс кластера, N — количество атомов в кластере, m_i , v_i — масса и скорость одного атома, L — мгновенный момент импульса кластера и J — момент инерции относительно оси, совпадающей с моментом импульса. Энергию поступательного движения кластера можно найти как:

$$E_{tr} = \frac{Nm_i V^2}{2}. \quad (5)$$

Энергия вращательного движения кластера

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2J} \quad (6)$$

получается, если перейти в систему координат, связанную с центром масс кластера, и найти мгновенный момент импульса

$$\bar{L} = \sum_i m_i [\bar{r}_i \times \bar{v}'_i]$$

и момент инерции

$$J = \sum_i m_i (r_i^2 - r_{i-L}^2).$$

Здесь r_i и r_{i-L} — радиус-вектор атома относительно центра масс кластера и его проекция на направление момента импульса. Среднюю энергию теплового движения атомов в кластере, в системе отсчета в которой он покоится ($P = 0$, $L = 0$), находим как

$$E_{cl} = \frac{1}{N} \left(\sum_i \frac{m_i v_i^2}{2} - E_{tr} - E_{rot} \right). \quad (7)$$

Эта величина является кинетической частью внутренней энергии кластера в расчете на один атом, и характеризует его термодинамическое состояние.

Если кластер находится в термодинамическом равновесии со средой, то его энергии поступательного и вращательного движения должны иметь максвелловское распределение со средним значением $(3/2)k_B T$, при этом кинетическая часть внутренней энергии кластера в расчете на один атом должна быть порядка средней кинетической энергии атома в твердом теле $(3/2)k_B T$. Изучение распределений кластеров по разным составляющим полной энергии (формулы (5)–(7)) делает возможным определение эффективной температуры, отвечающей разным степеням свободы кластеров (поступательным, вращательным или колебательным). Возможность введения разных температур для разных степеней свободы обсуждается, например, в книге Алена и

Тилдесли [33], однако при моделировании вопрос о равномерном распределении энергии (или равенстве соответствующих температур) для степеней свободы обычно не рассматривается, так как система заведомо считается равновесной. В нашем случае для разных степеней свободы кластеров средние значения энергии оказались различными, т. е. полного теплового равновесия в системе не наблюдается. Это обстоятельство может повлиять на скорости роста кластеров и поэтому заслуживает более детального изучения. Мы исследовали как энергию единичного кластера и ее изменение с течением времени, так и распределение кластеров определенного размера по энергии, позволяющее получить статистическую картину для всех кластеров данного размера, появляющихся в системе в разные моменты времени.

3. ЭНЕРГИЯ КЛАСТЕРОВ

В предыдущих работах [34–36] были исследованы системы с начальной плотностью металлического пара 0.1–0.4 кг/м³ и температурами буферного газа 300, 500, 750, 1000 и 1500 К. Было обнаружено [36], что вероятность объединения кластеров при столкновениях с мономерами и друг с другом оказалась слабо зависящей от температуры термостата (буферного газа) и плотности системы. Таким образом, количество столкновений в единицу времени зависит от плотности и температуры, а результат единичного столкновения (объединение атомов или упругое соударение) — нет. Возможное объяснение этого заключается в большой величине потенциальной энергии взаимодействия атомов металла, например, энергия диссоциации димера Cu_2 составляет 2.05 эВ [31], что в 10–50 раз больше, чем энергия теплового движения атомов в рассматриваемых системах. Перед столкновением потенциальная энергия переходит в кинетическую, при этом небольшие кластеры и мономеры разгоняются (за счет сил притяжения) до скоростей много больших, чем скорости их теплового движения. Вследствие этого в момент удара относительные скорости атомов пара и малых кластеров определяются только величиной межатомного потенциала и практически не зависят от тепловых скоростей, т. е. результат столкновений не зависит от температуры термостата. Для применения подобных рассуждений к кластерам, которые, в отличие от отдельных атомов, обладают внутренними степенями свободы, необходимо проанализировать, как избыток потенциальной энергии, появляющийся при сближении кластеров, распределяется

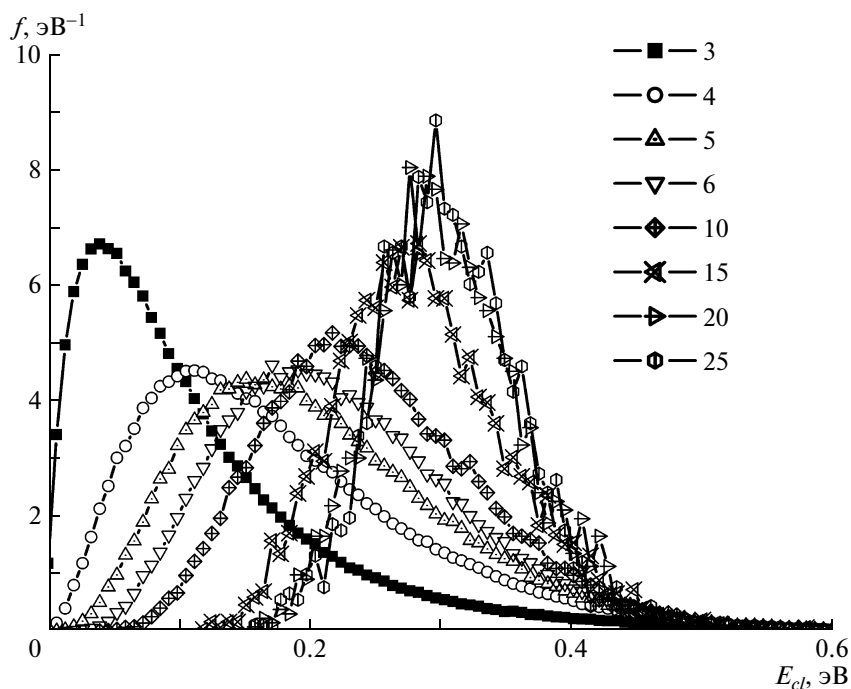


Рис. 1. Плотности вероятности (f) распределения кластеров по средней энергии теплового движения атомов в них (E_{cl}). Цифрами от 3 до 25 обозначено количество атомов в кластерах

между кинетической энергией их поступательного движения и внутренней энергией. Стоит ожидать, что если потенциальная энергия в основном переходит в кинетическую энергию движения кластеров, то результаты их столкновений также будут слабо зависеть от температуры термостата.

Для проверки этой гипотезы были проанализированы кинетические энергии атомов, составляющих кластеры малого размера. Модель 1 (соотношение Cu:Ar–1:1) рассматривалась на интервале времени 300 нс, включающем стадию нуклеации и фазу роста кластеров. Атомы металла добавлялись в систему по мере нуклеации. Усреднение проводилось по всем кластерам определенного размера, встречающимся в системе за время моделирования. Были обработаны около 7000 мгновенных конфигураций системы. Для кластеров до 25 атомов данная методика позволяет получить плавные кривые распределения. Для кластеров большего размера статистической информации оказывается не достаточно. Результаты исследования показали, что поступательная и вращательная энергии кластеров очень хорошо описываются распределением Максвелла со средним значением энергии около $(3/2)k_B T$, что может считаться признаком термодинамического равновесия в системе по поступательным и вращательным

степеням свободы. Распределения кластеров по величине средней энергии теплового движения атомов в них (кинетическая составляющая внутренней энергии кластера в расчете на один атом (7)) для кластеров разных размеров, показаны на рис. 1. Можно заметить, что для кластеров очень малого размера (до 10 атомов) распределение напоминает распределение Максвелла, а для кластеров размером 10 и более атомов оно близко к нормальному распределению. На графиках видно, что средняя энергия теплового движения атомов в кластере повышается с увеличением его размера. Для кластеров меди из 25 атомов и больше она составляет 0.3–0.4 эВ/атом, что на порядок выше, чем тепловая энергия движения пара мономеров (около 0.04 эВ), но значительно меньше, чем энергия испарения для объемного материала (около 3 эВ/атом). Повышение средней энергии теплового движения атомов в кластере, т. е. внутренней температуры кластера, при увеличении его размера можно объяснить влиянием двух факторов: различной устойчивостью больших и малых кластеров и различной скоростью их охлаждения. Малые кластеры менее устойчивы и имеют меньшее время релаксации, следовательно, избыточная энергия, запасенная в них, меньше и она быстрее передается в остальную систему. Кластеры большого размера, на-

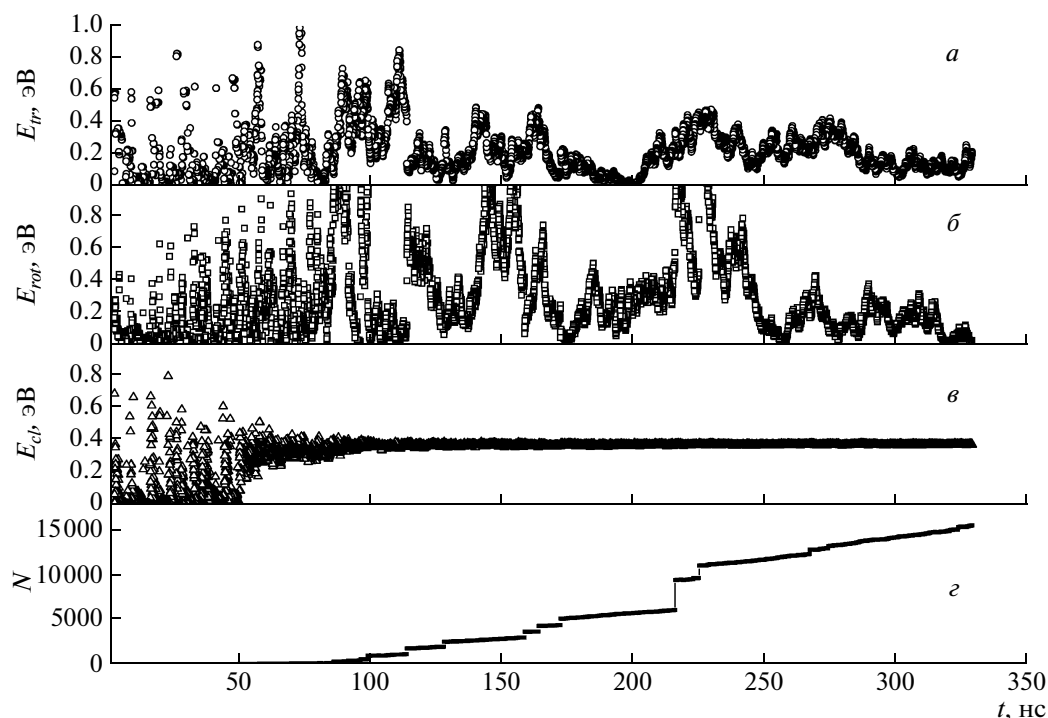


Рис. 2. Зависимости от времени: *a* — энергии поступательного движения кластера (E_{tr}), *б* — энергии вращательного движения кластера (E_{rot}), *в* — средней энергии теплового движения атомов в кластере (E_{cl}), *г* — числа атомов в кластере (N)

против, более устойчивы и имеют большее время релаксации, что совместно с процессом их роста будет давать большую среднюю энергию теплового движения атомов в них, что и видно на рис. 1.

Таким образом, кластеры разных размеров в системе имеют разные распределения по величине средней энергии теплового движения атомов в них, т. е. разные температуры. Это не учитывается в современных теориях, но, безусловно, отражается на характере процесса гомогенной нуклеации.

4. ПРОЦЕСС РОСТА ОДНОГО КЛАСТЕРА

Для определения энергетического состояния одного кластера в процессе роста мы наблюдали за изменением трех составляющих его кинетической энергии (формулы (5)–(7)) с течением времени. Данные представлены для модели, которая рассматривалась в предыдущем разделе (модель 1, атомы добавлялись в систему). Для кластера, который вырос за время моделирования до максимального размера, на рис. 2 показаны зависимости от времени его размера (рис. 2*г*) и составляющих его кинети-

ческой энергии (рис. 2*а–в*). По оценкам из наших предыдущих работ время нуклеации (время образования зародыша критического размера) в данной системе составляло 50 нс, а размер критического зародыша около 30–50 атомов [34]. По графику зависимости размера кластера от времени (рис. 2*г*) можно отметить, что рост кластера после достижения критического размера происходит как посредством присоединения мономеров и мелких кластеров (наклонные участки), так и объединением с крупными кластерами (скачки графика). По графикам зависимости разных видов энергии от времени можно заключить, что

1. Энергия поступательного и вращательного движения кластера, хоть и претерпевает скачки в моменты столкновений и сильно флуктуирует, но достаточно быстро уменьшается до величин, сопоставимых с энергией теплового движения атомов пара и буферного газа. Это соответствует заключению о высокой степени равновесности этих степеней свободы и буферного газа.

2. Кинетическая энергия атомов внутри кластера, напротив, не стремится к термодинамическому значению (0.04 эВ), т. е. внутренние степени свобо-

ды не находятся в тепловом равновесии с остальной системой.

3. Значение средней энергии теплового движения атомов в кластерах меди большого размера (более 100 атомов) составляет величину 0.37 эВ, что, по-видимому, является максимальным значением энергии, при котором он не распадается. Наблюдение за эволюцией кластеров в процессе моделирования показало, что если энергия превышает указанное значение, то какие-то атомы отрываются от кластера и уносят избыток энергии

Таким образом, в кластере накапливается максимальная внутренняя энергия, при которой он остается стабильным. Понятно, что данное обстоятельство является следствием избыточного подвода тепла к кластеру при присоединении мономеров и недостаточного его отвода через столкновения с атомами буферного газа. Для выяснения влияния этих двух факторов были рассмотрены модели с увеличенной плотностью атомов буферного газа (для увеличения отвода тепла) и модели без добавления мономеров при конденсации (для уменьшения тепловыделения в системе).

На рис. 3 показаны зависимости внутренней энергии кластера от времени для систем с различными концентрациями аргона и разными условиями поддержания парциального давления пара металла. Приведены данные для кластеров, которые выросли в соответствующей модели до максимального размера. Из графиков легко заметить, что

1. При режиме поддержания парциального давления пара металла имеющееся количество аргона оказывается недостаточным для снижения температуры кластера, поэтому рост кластера в этом режиме всегда происходит по механизму, описанному выше, который можно условно назвать режимом «максимальной энергии». При данном режиме средняя энергия теплового движения атомов в кластере составляет постоянную величину около 0.37 эВ, которая, по-видимому, является максимально допустимой.

2. Если мономеры металла не добавляются, то кластер может остывать. При этом процесс остывания занимает достаточно длительное время. При максимальной концентрации аргона средняя энергия теплового движения атомов в кластере падает в три раза (с 0.37 эВ до 0.13 эВ) за время 80 нс, что превышает время нуклеации (при данных условиях около 30 нс). При этом температура кластера все еще в несколько раз превышает температуру буферного газа (300 К или 0.04 эВ), т. е. тепловое равновесие не может считаться достигнутым.

Для систем с постоянным количеством атомов металла нужно отметить, что существенное остывание кластеров между столкновениями их с мономерами и друг с другом может происходить только после того, как большинство атомов сформировали кластеры и количество частиц (кластеров и атомов) металла становится на порядок меньше, чем количество атомов (мономеров) металла в начальном состоянии.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Строгое объяснение величины предельной энергии атомов в кластере находится за рамками данной работы, однако некоторые заключения сделать можно. Для качественного анализа этого вопроса в табл. 2 приведены характерные энергетические параметры меди, полученные в эксперименте и относящиеся к нашей модели. По всей видимости, максимальное значение средней кинетической энергии атомов кластера, при которой кластер сохраняет стабильность, связана с поверхностным натяжением меди в жидком состоянии. Действительно, если энергия движения атомов превышает поверхностное натяжение жидкости, то кластер (капля) под действием внутренних сил легко изменяет свою форму, т. е. становится неустойчивым. Судя по рис. 1 и 2в, средняя энергия теплового движения атомов в кластерах, имеющих размер больше 25 атомов, формируется на уровне 0.3–0.37 эВ/атом. Для кластеров с размером более 500 атомов распределение стано-

Таблица 2. Энергетические параметры меди. Эксперимент и моделирование

	Эксперимент	Моделирование
Энергия сублимации, эВ/атом	3.5 [37]	3.4*
Поверхностное натяжение, эВ/атом	0.48** [31]	0.4*
Энергия диссоциации молекулы Cu_2 , эВ	2.03 [31]	2.4*

Примечание. * — оценка из моделирования методом молекулярной динамики (наши данные), ** — пересчет для температуры 1423 К, плотности 7.97 г/см³.

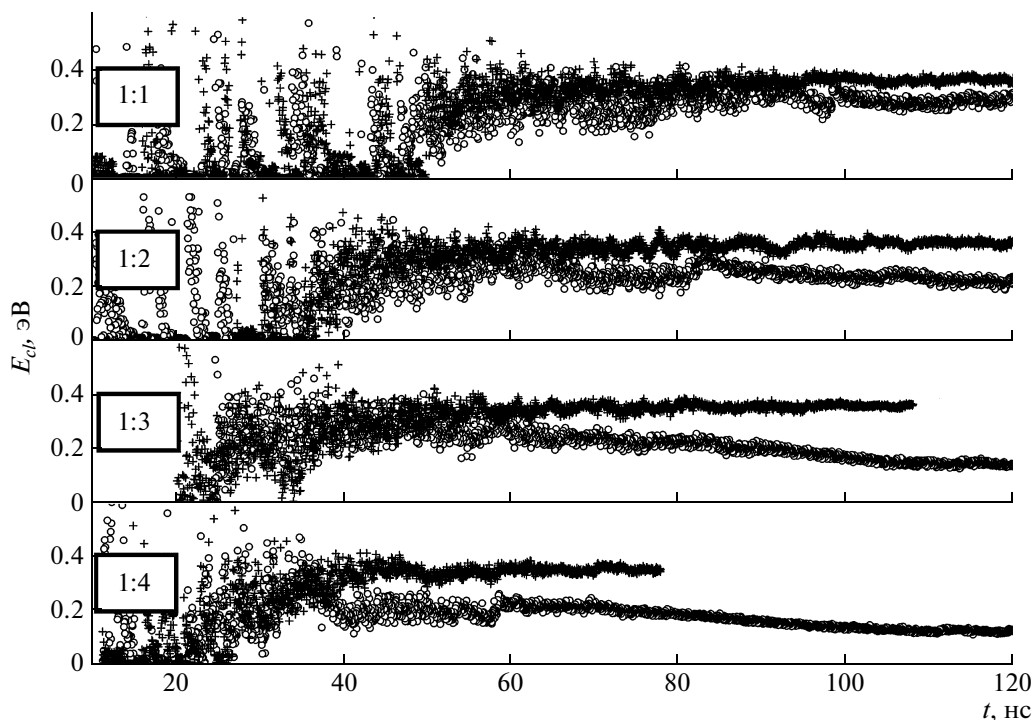


Рис. 3. Зависимость средней энергии теплового движения атомов в кластере от времени. Индексы 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 обозначают модели с указанным соотношением Cu:Ar. Точками обозначены данные для различных условий моделирования: + — атомы металла добавляются в систему, o — количество атомов металла постоянно

вится настолько узким, что можно сказать, что эта энергия точно равна 0.37 эВ/атом. Наши результаты, согласуются с работой Томсона [38], который показал, что поверхностное натяжение сверхмалых капель жидкости хорошо определяется по классической формуле Лапласа с поправкой Толмана на радиус кривизны поверхности уже для кластеров, содержащих более 50 атомов.

Описание процесса интенсивного роста кластеров, когда они находятся в состоянии с большой внутренней энергией, может быть выполнено в терминах баланса энергии. Выше отмечалось, что кластеры в процессе роста находятся в возбужденном состоянии, кинетическая энергия атомов в них составляет величину порядка энергии поверхностного натяжения (0.37 эВ/атом), а скрытая теплота испарения, т. е. энергия присоединения атома к объему материала составляет 3 эВ. Считая, что в процессе столкновения атома буферного газа с кластером успевают происходить перераспределение энергии между атомами кластера и буферного газа, для режима стационарного роста кластера можно записать:

$$Z_{Cu}\Delta E_s = Z_{Ar}(E_{cl} - E_0). \quad (8)$$

Здесь Z_{Cu} , Z_{Ar} — число столкновений кластера с атомами пара и атомами буферного газа в единицу времени, ΔE_s — теплота испарения, E_{cl} — энергия движения атомов в кластере, E_0 — кинетическая энергия теплового движения частиц в системе.

Если размер кластера много больше размера атома и средние скорости теплового движения Ar и Cu можно считать примерно одинаковыми, то отношение концентраций мономеров металла и атомов буферного газа при росте в режиме «максимальной энергии» равно:

$$\frac{Z_{Ar}}{Z_{Cu}} = \frac{n_{Ar}}{n_{Cu}} = \frac{\Delta E_s}{E_{cl} - E_0} \approx \frac{3}{0.37 - 0.04} \approx 9, \quad (9)$$

т. е. процесс охлаждения кластеров начинается, только при концентрациях аргона превышающих концентрацию пара металла на порядок. Это согласуется с результатами моделирования: кластеры начинали заметно остывать, когда их концентрация уменьшилась на порядок от начальной концентрации мономеров (рис. 3). В работе [25] получено, что начальное соотношение концентрации металла и буферного газа 1:10 при моделировании создает режим нуклеации, близкий к предельному для большого количества буферного газа. По всей ви-

димости, это означает, что кластеры, температура которых успевает уменьшаться между последовательными столкновениями с мономерами металла, растут по единообразному механизму, присоединяя к себе все подлетающие мономеры.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в процессе роста кластеры не находятся в состоянии теплового равновесия с окружающей средой (буферным газом), причем температура кластеров и среды может различаться на порядок, т. е. система является сильно неравновесной.

Изучение процесса установления теплового равновесия показало, что поступательные и вращательные степени свободы кластера быстро приходят в состояние теплового равновесия с окружающей средой, а внутренние степени свободы кластера имеют время релаксации в несколько раз большее. Кроме того, время релаксации внутренних степеней свободы кластера определяется соотношением концентраций кластеров и буферного газа. На наш взгляд, эти обстоятельства являются основной причиной, по которой термодинамическая теория гомогенной нуклеации, использующая предположение о тепловом равновесии в системе, не может дать количественно верных результатов.

Процесс роста кластеров в условиях, когда в систему добавляются мономеры металла, происходит в режиме «максимальной энергии», т. е. кластеры всегда находятся в состоянии с предельной энергией, допускаемой требованием его стабильности. В этом случае скорость роста кластеров ограничивается только скоростью отвода теплоты. Таким образом, при данном режиме конденсации скорость отвода теплоты от кластеров является основным регулирующим фактором, который, впрочем, зависит от традиционно рассматриваемых параметров: температуры пара и газа, давления и степени пересыщения.

При моделировании без добавления мономеров удалось добиться снижения внутренней энергии кластера, т. е. в данном случае может реализоваться режим, в котором скорость роста ограничивается числом соударений с другими кластерами. Однако уменьшение энергии кластера даже в этом режиме конденсации происходит за время, значительно превышающее время нуклеации, т. е. процесс отвода теплоты и в этом случае играет существенную роль при определении скорости образования новой фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 11-08-00891-а, 10-07-96001-р_урал_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Inorganic Nanoparticles*, ed. by C. Altavilla and E. Ciliberto, CRC Press, New York (2011).
2. C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.* **47**, 2200 (1976).
3. K. Sattler, J. Muhlbach, and E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 821 (1980).
4. A. Simchi, R. Ahmadi, S. M. S. Reihani et al., *Materials and Design* **28**, 850 (2007).
5. И. В. Фришберг, Л. И. Кватер, Б. П. Кузьмин и др., *Газофазный метод получения порошков*, Наука, Москва (1978).
6. M. Volmer and A. Weber, *Z. Phys. Chem.* **119**, 227 (1926).
7. R. Becker and W. Doring, *Ann. Phys.* **24**, 719 (1935).
8. Я. Б. Зельдович, *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
9. Я. И. Френкель, *ЖЭТФ* **9**, 952 (1939).
10. K. Yasuoka and M. Matsumoto, *J. Chem. Phys.* **109**, 8451 (1998).
11. V. I. Kalikmanov, J. Wolk, and T. Kraska, *J. Chem. Phys.* **128**, 124506 (2008).
12. B. J. Alder and T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1960).
13. A. S. Barnard, *Rep. Progr. Phys.* **73**, 086502 (2010).
14. F. Baletto and R. Ferrando, *Rev. Mod. Phys.* **77**(1), 371 (2005).
15. С. Л. Гафнер, С. В. Костерин, Ю. Я. Гафнер, *ФТТ* **49**, 1484 (2007).
16. Y. Wang, S. Teitel, and C. Dellago, *J. Chem. Phys.* **122**, 214722 (2005).
17. Ю. Я. Гафнер, С. Л. Гафнер, И. В. Чепкасов, *ЖЭТФ* **138**, 687 (2010).
18. С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер, *ЖЭТФ* **134**, 831 (2008).
19. P. Krasnochtchekov and R. S. Averback, *J. Chem. Phys.* **122**, 044319 (2005).
20. F. Romer and T. Kraska, *J. Chem. Phys.* **127**, 234509 (2007).

21. E. Kesala, A. Kuronen, and K. Nordlund, *Phys. Rev. B* **75**, 174121 (2007).
22. J. Westergren, H. Grönbeck, S. G. Kim et al., *J. Chem. Phys.* **107**, 3071 (1997).
23. K. Yasuoka and X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **126**, 124320 (2007).
24. S. Braun, F. Römer, and T. Kraska, *J. Chem. Phys.* **131**, 064308 (2009).
25. N. Lümmer and T. Kraska, *Comput. Mater. Sci.* **35**, 210 (2006).
26. S. Plimpton, *J. Comp. Phys.* **117**, 1 (1995).
27. S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **33**, 7983 (1986).
28. H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1972).
29. S. Nose, *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
30. I. V. Maltsev, A. A. Mirzoev, D. A. Danilov et al., *Modelling Simulation Mater. Sci. Eng.* **17**, 055006 (2009).
31. *Физические величины*, под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991).
32. F. H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **38**, 1486 (1963).
33. M. P. Allen and D. J. Tildesly, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford, Clarendon Press (1990).
34. А. Г. Воронцов, Вестник ЮУрГУ, серия «Математика. Механика. Физика» **1**, 39 (2009).
35. Б. Р. Гельчинский, А. Г. Воронцов, А. Е. Коренченко и др., Доклады РАН **436**, 486 (2011).
36. А. Г. Воронцов, Б. Р. Гельчинский, А. Е. Коренченко, Вестник ЮУрГУ, серия «Математика. Механика. Физика» **4**, 61 (2011).
37. *Свойства элементов*, Ч. 1, *Физические свойства*, справочник под ред. Г. В. Самсонова, Металлургия, Москва (1976).
38. S. M. Thompson, K. E. Gubbins, J. Walton et al., *J. Chem. Phys.* **81**, 530 (1984).