

ОЦЕНКА ВЕРОЯТНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ДОЛГОЖИВУЩЕГО ДИМЕРА МЕДИ В ДВУХЧАСТИЧНОМ СТОЛКНОВЕНИИ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Г.П. Санников, А.Е. Коренченко

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация
E-mail: sannikovgrigi@gmail.com

Знание механизмов зарождения, роста и дальнейшего развития наночастиц важно для оптимизации методов их производства. Большинство методов производства наночастиц подразумевает самосборку из жидкой или газообразной фазы. Начальный этап гомогенной нуклеации из атомарного пара в значительной степени определяет конечное распределение частиц по размерам, что обуславливает актуальность его исследования. В данной работе проведен статистический анализ результатов молекулярно-динамического моделирования нуклеации паров металла (Cu) в атмосфере инертного газа (Ar). Рассмотрены особенности начальной стадии нуклеации с целью оценки вероятности роста двухатомных молекул (Cu_2) в пересыщенной неравновесной среде. Показано, что в результате столкновения двух атомов металла может образоваться неустойчивый димер, время существования которого сравнимо со временем между соударениями атомов металла. По результатам статистического анализа оценена дифференциальная вероятность образования долгоживущего неустойчивого димера в двухчастичных взаимодействиях в зависимости от значения энергии сталкивающихся частиц в системе их центра масс. Интегрирование дифференциальной вероятности по всем энергиям с учетом теоретического распределения атомов меди по энергии при заданной температуре позволило получить интегральную оценку вероятности образования долгоживущего димера в столкновении Cu-Cu. Обнаружилось, что при увеличении температуры в диапазоне 300–1500 К вероятность образования уменьшается от 0,86 % до 0,16 %.

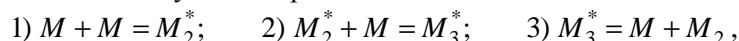
Ключевые слова: металлические наночастицы; газофазный синтез; гомогенная нуклеация.

Введение

Поиск новых материалов и методов их производства является актуальной задачей современного материаловедения. Особое внимание привлекают нанопорошки и материалы на их основе. В последнее время стали активно изучаться свойства металлических нанопорошков, которые можно использовать как электропроводящую пасту, катализатор, магнитную жидкость и даже как биодобавку [1–5].

Знание механизмов зарождения, роста и дальнейшего развития наночастиц важно для оптимизации методов производства наночастиц. Известно несколько способов изготовления металлических наночастиц, но более распространена конденсация наночастиц из газа соответствующего металла. При этом в рабочей камере формируется среда, состоящая из пересыщенного пара металла и инертного газа, и создаются условия для протекания гомогенной нуклеации. Изучение начального этапа гомогенной нуклеации из атомарного пара представляет значительный интерес, так как это стадия, особенности протекания которой определяют дальнейший рост кластеров и, таким образом, конечное распределение по размерам.

В работах, посвященных начальной стадии гомогенной нуклеации [6–8], часто указывается, что двухатомные молекулы металла M_2 (димеры) образуются в результате трехчастичных взаимодействий в соответствии со следующими реакциями:



где звездочкой отмечены частицы в нестабильных короткоживущих состояниях (время жизни $\sim 10^{-12}$ с). В результате столкновения $M + M$ не может образоваться стабильная молекула (димер), так как ее энергия в системе центра масс будет положительной. Однако время существова-

ния димера может быть достаточным ($\sim 10^{-9}$ с), чтобы он успел столкнуться с другими атомами или кластерами металла. Такой нестабильный долгоживущий димер может продолжать расти. Статистический анализ появления долгоживущих димеров в двухчастичных столкновениях ранее не проводился.

Целью данной статьи является исследование образования долгоживущего димера при двухчастичном взаимодействии и выявление зависимости вероятности этого события от температуры при помощи статистического анализа результатов молекулярно-динамических (МД) расчетов конденсации пара меди в среде аргона.

1. Моделирование формирования наночастиц

Исследование формирования наночастиц из пересыщенных паров металла проводилось МД методом, реализованном в пакете для многопроцессорных вычислений LAMMPS [9]. Система состояла из 5 000 атомов буферного газа (Ar) и 5 000 атомов металла (Cu). Взаимодействие атомов меди описывалось потенциалом погруженного атома (EAM потенциалом) [10]. Этот потенциал зависит от положения других атомов и плотности электронного облака. EAM потенциал достаточно хорошо описывает конденсированную фазу меди и успешно применялся для исследования конденсации пара металла [11, 12]. Взаимодействия Ar-Ar и Cu-Ar, так же, как и в работе [12], описывались потенциалом Леннарда-Джонса с параметрами $e = 0,0123$ эВ, $a = 3,76$ Å. Радиус отсечки потенциалов составлял 10 Å.

Атомы помещались в кубическую ячейку с периодическими граничными условиями. Начальное распределение атомов по пространству было равномерным, а начальное распределение по скоростям соответствовало распределению Максвелла при заданной температуре.

Термостатирование системы происходило только для атомов инертного газа для большего соответствия реальной системе. Временной шаг был выбран равным 3 фс. Выбор такого малого шага гарантировал, что на каждом шаге молекулярной динамики в рассмотренной атомной системе происходило либо объединение двух частиц, либо распад кластера на две части. Эволюция атомной системы рассматривалась в течение времен порядка 500 нс.

Для получения статистического материала, достаточного для обобщений, расчеты проводились при различных конфигурациях атомов и внешних условиях. Температура аргона выбиралась в интервале $300 \text{ K} \leq T_{\text{Ar}} \leq 1500 \text{ K}$, размеры ячейки подбирались так, чтобы плотность пара меди находилась в диапазоне $0,1 \text{ кг/м}^3 \leq \rho_{\text{Cu}} \leq 0,3 \text{ кг/м}^3$. Парциальное давление металлического пара при этом составляло $3 \cdot 10^3 \text{ Па} < p < 5 \cdot 10^4 \text{ Па}$, такое давление вполне реалистично и наблюдается в установках для газофазного синтеза с испарителем [13, 14].

Анализировались следующие величины и соотношения между ними: время жизни кластера t , значение энергии кластера в системе центра масс в расчете на один атом ε , значение прицельного параметра b (только для димеров, образованных в двухчастичном столкновении). Таким образом, в любой момент времени существования атомной системы было известно распределение кластеров по количеству атомов n , по энергии ε_n , по времени жизни t_n , и по прицельному параметру b .

2. Интегральная оценка вероятности образования долгоживущего димера при столкновении двух атомов меди

Расчеты, проведенные при использовании потенциала Леннарда-Джонса и EAM потенциала, как и предполагалось, показали, что в результате двухчастичного столкновения может образоваться нестабильный долгоживущий димер, длительность жизни которого (~ 1 нс) во много раз превосходит часто наблюдаемую длительность взаимодействия частиц (~ 1 пс). Далее будем называть нестабильный долгоживущий димер, просто долгоживущим димером. Среднее время между столкновениями атомов в моделируемой системе также порядка 1 нс, поэтому велика вероятность того, что долгоживущий димер столкнется с третьим атомом и станет основой для зарождающейся частицы.

Зависимость вероятности образования долгоживущего димера при столкновении двух атомов меди от температуры можно определять как отношение числа взаимодействий, приведших к образованию долгоживущего димера, к общему числу столкновений двух атомов меди $P^+(T) = N^+ / N$ при различных значениях температуры системы.

В этом случае для каждой температуры необходимо проводить свою серию расчетов и каждый раз отслеживать эффективную температуру свободных атомов меди в системе, отличающуюся от температуры термостата инертного газа.

Зависимость вероятности образования долгоживущего димера при столкновении двух атомов меди от температуры может быть получена более рациональным способом. Если на основе МД моделирования получить зависимость дифференциальной вероятности этого события от энергии столкновения ε (энергия сталкивающихся частиц в системе их центра масс) $p^+(\varepsilon)$ и проинтегрировать ее по всем энергиям с учетом теоретического распределения атомов меди по энергии при заданной температуре, то можно получить интегральную оценку вероятности образования долгоживущего димера:

$$P^+(T) = \int_0^\infty p^+(\varepsilon) \cdot f_T(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (1)$$

Эта оценка корректна при условии, что дифференциальная вероятность $p^+(\varepsilon)$ не зависит от внешних условий.

Результат взаимодействия двух частиц определяется энергией столкновения ε и прицельным параметром b . Эти величины независимы, поэтому функции от этих величин также можно рассматривать независимо.

Величина $p^+(\varepsilon)$ определялась следующим образом. Система рассматривалась в течение времени $\Delta t = 100$ нс, отслеживалось число всех образовавшихся димеров $N_{\varepsilon; \varepsilon + \Delta\varepsilon}$ с энергиями от ε до $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ и число долгоживущих димеров $N_{\varepsilon; \varepsilon + \Delta\varepsilon}^+$. Вероятность образования долгоживущего димера $p^+(\varepsilon, \Delta\varepsilon)$ в интервале энергий от ε до $\varepsilon + \Delta\varepsilon$ определялась отношением:

$$p^+(\varepsilon, \Delta\varepsilon) = N_{\varepsilon; \varepsilon + \Delta\varepsilon}^+ / N_{\varepsilon; \varepsilon + \Delta\varepsilon}. \quad (2)$$

Расчеты проводились в области энергий $0 - 0,5$ эВ, интервал $\Delta\varepsilon$ выбирался в диапазоне $10^{-3} - 10^{-2}$ эВ. Рассчитанную таким образом зависимость $p^+(\varepsilon, \Delta\varepsilon)$ можно было использовать в выражении (1), преобразованном в сумму:

$$P^+(T) = \sum_{\varepsilon, \Delta\varepsilon} p^+(\varepsilon, \Delta\varepsilon) \cdot f_T(\varepsilon) \Delta\varepsilon. \quad (3)$$

Функцию плотности вероятности энергии в системе центра масс $f_T(\varepsilon)$ можно найти, используя распределение проекций скорости атома меди в системе центра масс двух частиц $v'_x = (v_{x1} - v_{x2})/2$. Распределения проекций скоростей – это четные функции, поэтому распределение $(v_{x1} - v_{x2})/2$ совпадает с распределением величины $(v_{x1} + v_{x2})/2$, являющейся проекцией скорости центра масс димера с массой $2m$, и имеет следующий вид [15]:

$$f(v'_{x,y,z}) = \sqrt{\frac{2m}{2\pi kT}} \exp\left(-\frac{2mv'^2_{x,y,z}}{2kT}\right). \quad (4)$$

Функция распределения энергии ε атома в системе центра масс с учетом выражения (4) имеет следующий вид:

$$f_T(\varepsilon) = 2\pi(\pi kT/2)^{-3/2} \sqrt{\varepsilon} \exp(-2\varepsilon/kT) \quad (5)$$

Таким образом, МД моделирование позволяет получить интегральную оценку вероятности образования долгоживущего димера в двухчастичном столкновении атомов меди.

3. Полученные вероятности образования долгоживущих димеров

Для получения зависимости вероятности образования долгоживущего димера при столкновении частиц от их энергии в системе центра масс было проведено несколько серий расчетов при температурах 300 К и 1500 К при различных давлениях металлического пара. На рис. 1 маркерами представлены полученные значения вероятности образования долгоживущего димера в различных интервалах энергии $(\varepsilon, \Delta\varepsilon)$, полученные при различных внешних условиях, а сплошной линией – результат их усреднения. Для полученных результатов погрешности усреднения не пре-

превышают 13 %, хотя плотности металлического пара ρ и температуры T могли отличаться в 3–5 раз. Таким образом, полученная зависимость вероятности от энергии $p^+(\varepsilon, \Delta\varepsilon)$ не зависит от температуры и плотности пара.

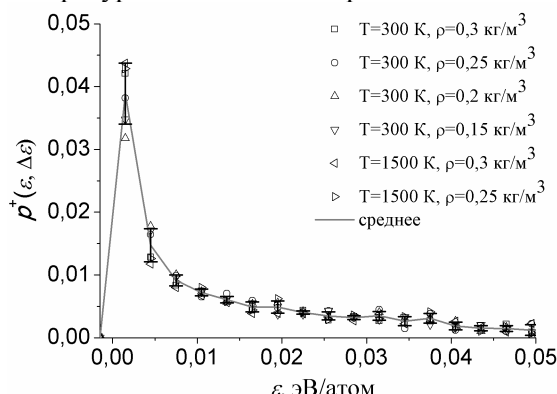


Рис. 1. Вероятность образования долгоживущего димера при столкновении частиц в зависимости от их энергии ($\Delta\varepsilon = 3 \cdot 10^{-3}$ эВ) в системе центра масс

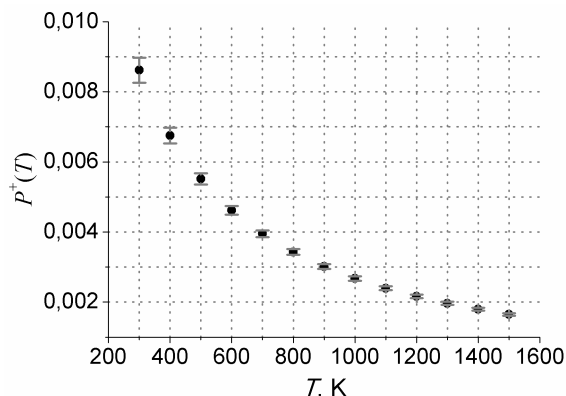


Рис. 2. Вероятность образования долгоживущей системы при столкновении двух свободных атомов меди в зависимости от температуры

На рис. 1 видно, что образование устойчивого димера более вероятно, если сталкивающиеся частицы имеют малую энергию в системе центра масс. Высота и ширина пика вероятности зависят от выбора величины шага по энергии $\Delta\varepsilon$. Чем меньше этот интервал, тем точнее описывается теоретическая зависимость $p^+(\varepsilon)$. Однако, уменьшение интервала $\Delta\varepsilon$ приводит к уменьшению объема выборки и, тем самым, к потере статистической достоверности. Поэтому расчеты интегральной оценки вероятности $P^+(T)$ были проведены для различных $\Delta\varepsilon$ (от 10^{-3} эВ до 10^{-2} эВ), а результаты были усреднены.

На рис. 2 представлены результаты интегральной оценки вероятности (3) образования долгоживущей системы при столкновении двух свободных атомов меди в зависимости от температуры $P^+(T)$, полученных с помощью усредненных данных для $p^+(\varepsilon, \Delta\varepsilon)$. Как и ожидалось, понижение температуры делает более вероятными низкоэнергетические столкновения, которые приводят к образованию долгоживущего кластера.

Отметим, что использование в выражении (3) функции распределения Максвелла по энергии требует соблюдение принципа детального равновесия. Нуклеация представляет собой лавинообразный процесс в неравновесной многофазной среде и возможность применения положений молекулярно-кинетической теории в условиях нуклеации требует специального исследования.

Заключение

На основе компьютерного моделирования показано, что в результате столкновения двух атомов металла может образоваться неустойчивый димер, время существования которого сравнимо со временем между соударениями атомов металла ($\sim 10^{-9}$ с). Вероятность этого события определяется энергией столкновения и не зависит от температуры и плотности паров металла. Температура атомов металла влияет на распределение атомов по энергии: при понижении температуры от 1500 К до 300 К интегральная вероятность образования долгоживущего димера в двухчастичном взаимодействии растет от 0,16 % до 0,86 %.

Авторы выражают благодарность проф. Н. Д. Кундиковой за полезные обсуждения.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку, грант РФФИ № 15- 03-04182.

Литература

1. Synthesis of ferrofluid based nanoarchitected polypyrrole composites and its application for electromagnetic shielding / S. Varshney, A. Ohlan, V. K. Jain *et al.* // *Materials Chemistry and Physics.* – 2014. – Vol. 143, no. 2. – P. 806–813.
2. Copper-Zinc Alloy Nanopowder: A Robust Precious-Metal-Free Catalyst for the Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural / G. Bottari, A.J. Kumalapatni, K.K. Krawczyk *et al.* // *ChemSusChem.* – 2015. – Vol. 8, Issue 8. – P. 1323–1327.

3. Hydrogen generation from water using Mg nanopowder produced by arc plasma method / M. Uda, H. Okuyama, T. S. Suzuki, Y. Sakka // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2012. – Vol. 13, Issue 2. – Article: 025009.
4. Air-stable, surface-oxide free Cu nanoparticles for highly conductive Cu ink and their application to printed graphene transistors / S. Jeong, S.H. Lee, Y. Jo *et al.* // *J. Mater. Chem.* – 2013. – Vol. 1, Issue 15. – P. 2704–2710.
5. Sharifi, I. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications / I. Sharifi, H. Shokrollahi, S. Amiri // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – Vol. 324, Issue 6. – P. 903–915.
6. Смирнов, Б.М. Генерация кластерных пучков / Б.М. Смирнов // *УФН*. – 2003. – Т. 173, № 6. – С. 609–648.
7. Гончаров, А.В. Моделирование процессов образования и роста кластеров при конденсации атомарного пара / А.В. Гончаров, П.В. Каштанов // *ТВТ*. – 2011. – Т. 49, № 2. – С. 187–195.
8. Смирнов, Б.М. Кластеры и фазовые переходы / Б.М. Смирнов // *УФН*. – 2007. – Т. 177, № 4. – С. 369–373.
9. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / S. Plimpton // *Journal of Computational Physics*. – 1995. – Vol. 117, no. 1. – P. 1–19.
10. Foiles, S.M. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys / S.M. Foiles, M.S. Daw, M.I. Baskes // *Phys. Rev. B*. – 1986. – Vol. 33, no. 12. – P. 7983–7991.
11. Kesälä, E. Molecular dynamics simulation of pressure dependence of cluster growth in inert gas condensation / E. Kesälä, A. Kuronen, K. Nordlund // *Phys. Rev. B*. – 2007. – Vol. 75, Issue 17. – P. 174121.
12. Korenchenko, A.E. Statistical analysis of formation and relaxation of atomic clusters based on data of molecular-dynamic modeling of gas-phase nucleation of metallic nanoparticles / A.E. Korenchenko, A.G. Vorontsov, B. R. Gel'chinskii // *High Temperature*. – 2016. – Vol. 54, no. 2. – p. 229–234.
13. Газофазный метод получения порошков / И.В. Фришберг, Л.И. Кватер, Б.П. Кузьмин, С.В. Грибовский. – М.: Наука 1978. – 223 с.
14. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. М.: Физматлит, 2007. – 416 с.
15. Матвеев, А.Н. Молекулярная физика / А.Н. Матвеев. – СПб.: Лань, 2010. – 364 с.

Поступила в редакцию 10 ноября 2016 г.

*Bulletin of the South Ural State University
Series "Mathematics. Mechanics. Physics"
2017, vol. 9, no. 2, pp. 72–77*

DOI: 10.14529/mmph170209

ESTIMATED PROBABILITY OF COPPER LONG-LIVED DIMER FORMATION IN TWO PARTICLE COLLISIONS BASED ON THE MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

G.P. Sannikov, A.E. Korenchenko

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

E-mail: sannikovgrigi@gmail.com

Knowing the mechanisms of birth, growth and development of nanoparticles is important for optimization of their production techniques. The majority of nanoparticles production methods implies self-assembly from the liquid or gas phase. The initial stage of homogeneous nucleation from atomic vapor to a considerable degree specifies the ultimate size distribution of particles, which determines the topicality of its study. The paper presents a statistical analysis of the results of molecular dynamics simulation of metal (Cu) vapor nucleation in the inert gas atmosphere (Ar). The peculiar features of the initial stage of nucleation to estimate probability of diatomic molecule growth (Cu₂) in the

supersaturated nonequilibrium medium are considered. It's shown that as a result of collision of two metal atoms an unstable dimer can be formed, which lifetime is comparable to time between metal atom collisions. Based on the results of the statistical analysis we assess the differential probability of forming the long-lived unstable dimer in two-particle interactions depending on the energy value of colliding particles in the system of their mass center. The integration of differential probability in terms of all energies with regard to theoretical energy distribution of copper atoms at the given temperature has allowed us to arrive at an integral estimate of the probability of forming the long-lived dimer in the Cu–Cu collision. It's been discovered that when increasing the temperature in the range of 300–1500 K the probability of formation is decreased from 0,86 % to 0,16 %.

Keywords: metal nanoparticles; gas-phase synthesis; homogeneous nucleation.

References

1. Varshney S., Ohlan A., Jain V.K., Dutta V.P., Dhawan S.K. Synthesis of ferrofluid based nanoarchitected polypyrrole composites and its application for electromagnetic shielding. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, Vol. 143, no. 2, pp. 806–813. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2013.10.018
2. Bottari G., Kumalapatni A.J., Krawczyk K.K., Feringa B.L., Heeres H.J., Barta K. Copper-Zinc Alloy Nanopowder: A Robust Precious-Metal-Free Catalyst for the Conversion of 5-Hydroxymethylfurfural. *ChemSusChem*, 2015, Vol. 8, Issue 8, pp. 1323–1327. DOI: 10.1002/cssc.201403453
3. Uda M., Okuyama H., Suzuki T.S., Sakka Y. Hydrogen generation from water using Mg nanopowder produced by arc plasma method. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2012, Vol. 13, Issue 2, Article: 025009. DOI: 10.1088/1468-6996/13/2/025009
4. Jeong S., Lee S.H., Jo Y., Lee S.S., Seo Y.H., Ahn B.W., Choi Y. Air-stable, surface-oxide free Cu nanoparticles for highly conductive Cu ink and their application to printed graphene transistors. *J. Mater. Chem. C*, 2013, Vol. 1, Issue 15, pp. 2704–2710. DOI: 10.1039/C3TC00904A
5. Sharifi I., Shokrollahi H., Amiri S. Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, Vol. 324, Issue 6, pp. 903–915. DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.10.017
6. Smirnov B.M. Generation of Cluster Beams. *Physics–Uspekhi*, 2003, Vol. 46, no. 6, pp. 589–628. DOI: 10.1070/PU2003v046n06ABEH001381
7. Goncharov A.V., Kashtanov P.V. Modeling of Cluster Formation and Growth under Atomic Vapor Condensation. *High Temperature*, 2011. Vol. 49, no. 2, pp. 178–186. DOI: 10.1134/S0018151X11010068
8. Smirnov B.M. Clusters and phase transitions. *Physics–Uspekhi*, 2007, Vol. 50, no. 4, p. 354–358. DOI: 10.1070/PU2007v050n04ABEH006235
9. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*, 1995, Vol. 117, Issue 1. P. 1–19. DOI: 10.1006/jcph.1995.1039
10. Foiles S.M., Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Phys. Rev. B*, 1986, Vol. 33, no. 12, pp. 7983–7991. DOI: 10.1103/PhysRevB.33.7983
11. Kesälä E., Kuronen A., Nordlund K. Molecular dynamics simulation of pressure dependence of cluster growth in inert gas condensation. *Phys. Rev. B*, 2007, Vol. 75, Issue 17, p. 174121. DOI: 10.1103/PhysRevB.75.174121
12. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R. Statistical analysis of formation and relaxation of atomic clusters based on data of molecular-dynamic modeling of gas-phase nucleation of metallic nanoparticles. *High Temperature*, 2016, Vol. 54, no. 2, pp. 229–234. DOI: 10.1134/S0018151X16020103
13. Frishberg I.V., Kvater L.I., Kuz'min B.P., Gribovskiy S.V. *Gazofaznyy metod polucheniya poroshkov* (Gas-phase method of powder formation). Moscow, Nauka Publ., 1978, 223 p. (in Russ.).
14. Gusev A.I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii* (Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies). Moscow, Fizmatlit Publ., 2007, 416 p. (in Russ.).
15. Matveev A.N. *Molekulyarnaya fizika* (Molecular physics). Spb, Lan' publ., 2010, 364 p. (in Russ.).

Received November 10, 2016