

СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТОЛКНОВЕНИЙ АТОМОВ ПРИ НУКЛЕАЦИИ ПАРА МЕТАЛЛА В СРЕДЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА¹

А.Е. Коренченко², А.Г. Воронцов³, Б.Р. Гельчинский⁴

Предпринята попытка динамической оценки вероятности роста кластеров в пересыщенной неравновесной среде на основании статистического анализа результатов молекулярно-динамических расчетов. Произведено моделирование конденсации пара меди в атмосфере аргона. Проверена возможность использования основных соотношений молекулярно-кинетической теории для таких условий. По результатам исследования предложен способ описания вероятности роста кластеров в пересыщенной неравновесной среде.

Ключевые слова: металлические кластеры; нуклеация; молекулярная динамика.

Введение

Модель газозафазного синтеза металлических порошков в любой установке, реализующей испарение металла в атмосферу инертного газа, представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных, дополненную начальными и граничными условиями в соответствии с конфигурацией установки. Уравнения содержат слагаемые, которые не могут быть вычислены из анализа движения парогазовой смеси. Это прирост массовой доли кластеров, происходящий из-за слияния или распада кластеров, и связанное с этим тепловыделение в уравнении теплопроводности [1]. Менее точный подход реализован, например, в работе [2], посвященной анализу формирования нанопорошков в потоке термической плазмы. В [2] зародышевая стадия не анализируется, а рост частиц рассматривается с появления частиц размером 1 нм.

При исследовании процессов нуклеации в среде пересыщенного металлического пара, смешанного с инертным газом, возникает необходимость вычисления вероятностей того, что частица, образованная при столкновении атомов или кластеров металла, будет продолжать расти. Термодинамический путь решения данной задачи заключается в рассмотрении термодинамического равновесия частицы в окружающей среде [3]. При этом используются равновесные параметры среды, а свойства частиц описываются свойствами объемного материала (поверхностное натяжение, химический потенциал и т.д.). Неоправданность указанных допущений для малых частиц, состоящих из нескольких атомов, стимулировала поиск новых методов.

Реалистичное моделирование роста частиц в среде можно осуществить с помощью молекулярной динамики. Однако в большинстве работ выполненных этим методом, например [4], не оцениваются вероятности результатов отдельных столкновений, а анализируется конечный результат – распределение частиц по размерам, появившихся к определенному моменту времени. Данный подход не позволяет выявить физические закономерности протекания процессов присоединения атомов к кластерам, которые позволили бы обобщить результаты моделирования на разные условия конденсации.

Непосредственное нахождение вероятности роста возможно, но оно сопряжено с необходимостью обрабатывать большое количество статистических данных, и поэтому было выполнено только для моделей одиночных кластеров. На примере аргона Брэди и др. исследовали вероятности образования комплексов A_{n+1} при столкновении комплекса A_n и мономера A [5]. В работе [6] с помощью молекулярной динамики рассматривались возможные механизмы димеризации атомов в пересыщенном паре железа.

¹ Работа поддержана программой президиума РАН.

² Коренченко Анна Евгеньевна – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра оптики и спектроскопии, Южно-Уральский государственный университет.
E-mail: korenchenko@physics.susu.ac.ru

³ Воронцов Александр Геннадьевич – кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра общей и теоретической физики, Южно-Уральский государственный университет.
E-mail: sas@physics.susu.ac.ru

⁴ Гельчинский Борис Рафаилович – доктор физико-математических наук, профессор, Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург.
E-mail: brg@fmp.ru

Работы, посвященные вычислению вероятностей образования устойчивых частиц в неравновесных условиях из статистической обработки данных молекулярно-динамических расчетов, появились относительно недавно. В [1] проблема нахождения вероятностей образования устойчивой частицы была решена через рассмотрение эволюции частицы от столкновения до распада на отдельные кластеры и атомы, вероятность оценивалась сравнением начального и конечного состояния всех фрагментов столкнувшихся объектов. В [7] была приведена оценка пересыщения в рабочем объеме камеры. Динамика протекания процессов не исследована. В [8] для вычисления этих вероятностей был проанализирован рост одного кластера. В работе удалось сделать несколько предположений касательно поведения больших кластеров ($n > 50$), однако динамика образования малых кластеров не рассматривалась.

Между тем, наблюдение за движением частиц в парогазовой смеси, содержащей кластеры, методами молекулярной динамики показывает, что малые частицы, образованные при столкновениях, не успевают достичь равновесного состояния путем передачи излишней кинетической энергии атомам буферного газа. Более того, частицы чаще всего распадаются вскоре после столкновения, так ни разу и не столкнувшись с атомом инертного газа. Возможность роста в таких условиях реализуется следующим образом: если атомы и мелкие частицы в ходе развития процесса накопятся в достаточном количестве в малой области пространства, то излишняя тепловая энергия распределяется по внутренним колебательным степеням свободы. Переход в равновесное состояние путем столкновений с атомами аргона происходит медленно по сравнению с внутренней релаксацией. Если пересыщение таково, что столкновение на какой-то стадии запаздывает, то кластеры с необходимостью распадаются.

В настоящей работе предпринята попытка динамической оценки вероятности роста кластеров в пересыщенной неравновесной среде, а также проверка выполнения статистических закономерностей молекулярно-кинетической теории газов на основании статистического анализа результатов молекулярно-динамических расчетов.

Исследование формирования наночастиц из пересыщенных паров металла проводилось методом молекулярной динамики, реализованном в пакете для многопроцессорных вычислений LAMMPS [9]. Система состоит из атомов буферного газа (инертная атмосфера Ar) и атомов металла (Cu). Взаимодействие атомов меди описывается потенциалом погруженного атома (EAM-потенциалом), в котором учитываются парные и непарные взаимодействия. Данный EAM-потенциал приемлемо описывает конденсированную фазу меди, и уже успешно применялся для исследования конденсации пара металла [10]. Взаимодействия Ar–Ar и Cu–Ar описывались потенциалом типа Леннарда-Джонса с параметрами $e = 0,0123$ эВ, $a = 3,76$ А.

Проверка выполнения молекулярно-кинетических соотношений в газовой смеси «пар металла – инертный газ»

В программах расчета динамики газа в камере как сплошной среды используются приближения молекулярно кинетической теории газов для вычисления коэффициентов переноса и числа столкновений [1], следовательно, возникает вопрос, насколько оправданы эти приближения для описания газовой смеси в неравновесном состоянии. С целью ответа на него в работе было проведено сравнение данных, полученных из молекулярно-динамических расчетов и результатов аналитических формул молекулярно-кинетической теории [11]. Помимо проверки возможности использования основных положений кинетической теории газов, в тестовой задаче можно отрабатывать методы для статистического анализа данных МД расчетов.

На рис. 1 изображена зависимость количества столкновений между атомами Ar от их концентрации. График был получен из следующих данных: проведены и проанализированы молекулярно-динамические расчеты для кубической ячейки со стороной 174,08 нм, в которой находились 5 000, 10 000, 15 000 и 20 000 атомов аргона. На графике приведена зависимость от плотности аргона количества столкновений Ar–Ar за одно и то же время. Как видно из рисунка, зависимость представляет собой параболу. На графике сплошной линией показана аппроксимация функцией $y = Cx^2$ и приведено значение параметра C . Аналогичные квадратичные зависимости получаются для столкновений Cu–Cu и Cu–Ar. Зная коэффициент C параболы, можно вычислить эффективное сечение столкновений по формуле [11]:

$$\sigma = \frac{CM^2}{\langle u \rangle \tau N_A^2 V},$$

где M – молярная масса аргона, $\langle u \rangle$ – средняя скорость теплового движения атома, τ – время, за которое производится подсчет числа столкновений для графика и V – объем ячейки. Полученное значение сечения рассеяния $6,5 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$ хорошо согласуется с теоретическим $7,8 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$, что подтверждает правомерность использования в модели соотношений кинетической теории газов [11]. Аналогичные квадратичные зависимости получаются для столкновений Cu–Cu и Cu–Ar. Как показали расчеты, дифференциальные сечения столкновений Cu–Cu для температур $T = 300 \text{ К}$ и $T = 1500 \text{ К}$ отличаются не более, чем на 10 %. Таким образом, доказана возможность применения кинетической теории газов для получения данных о количестве столкновений между атомами и кластерами в смеси.

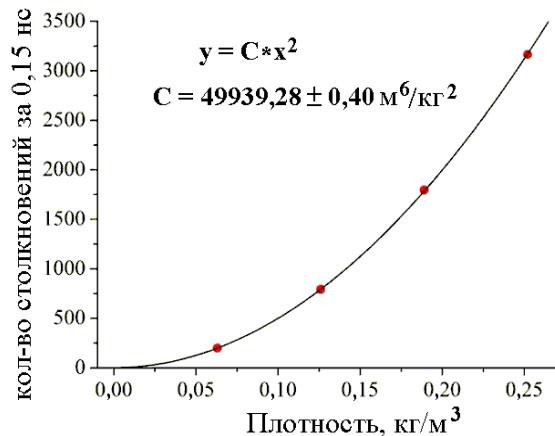


Рис. 1. Зависимость числа столкновений Ar–Ar за 0,15 нс от плотности атомов аргона в ячейке. Маркеры – данные моделирования

Определение времени жизни кластеров

Наблюдения за процессами образования кластеров методами молекулярной динамики позволяют утверждать, что образование устойчивых групп вместе движущихся атомов в сильно неравновесных условиях существенно отличается от равновесной картины. Предоставленные самим себе кластеры через некоторое время обязательно распадаются. Среднее время от столкновения до распада выбрано в модели в качестве количественного критерия «выживаемости». Этот критерий можно сформулировать так: если образованная в результате столкновения малая частица на протяжении указанного среднего времени столкнется с атомом металла или кластером, то полученная новая частица будет способна к дальнейшему росту (с тем же условием). Если частица не сталкивается на протяжении интервала большего, чем среднее время, то она распадается на составляющие.

Таким образом, зная значения средних времен жизни малых кластеров от столкновения до распада, можно определить вероятность «выживания» и дальнейшего роста кластера. Она численно равна вероятности столкновения за это время с другим атомом металла, которую можно рассчитать из кинетической теории газов по формуле [11]:

$$P = 1 - \exp(-\langle u \rangle t_c n \sigma), \quad (1)$$

где t_c – среднее время жизни, n – концентрация атомов металла, σ – эффективное сечение столкновений.

На гистограмме (рис. 2) по оси абсцисс отложено время, прошедшее от образования димера из двух мономеров до его распада, по оси ординат – число димеров с таким временем жизни. Расчет проведен для температуры 300 К. На рис. 2 видно, что среднее время жизни димера составляет около 0,6 пс. На гистограмме обнаружались пики, расположенные на одинаковом расстоянии друг от друга при $t > t_c$ (см. вставку на рис. 2). Происхождение этих пиков можно объяснить следующим образом: при образовании димера могут происходить вращение или колебания атомов друг относительно друга и отрыв происходит в момент наибольшего удаления атомов. Тогда каждый следующий пик соответствует 2, 3 и т.д. полным оборотам.

Оказалось, что среднее время жизни кластеров мало зависит от количества инертного газа в объеме и уменьшается с увеличением температуры. Зависимость среднего времени жизни димера от момента столкновения атомов до распада от температуры показана на рис. 3. Плавная сплошная линия на графике представляет собой экспоненциальную аппроксимацию функцией

$$y = y_0 + A \cdot \exp(R_0 T) . \quad (2)$$

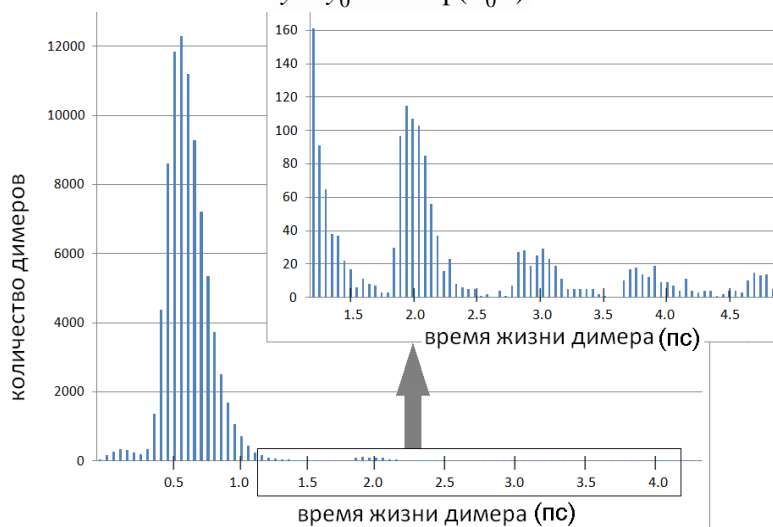


Рис. 2. Распределение димеров по времени их существования от момента столкновения до распада

Как видно из рис. 3, зависимость времени жизни димера от температуры хорошо описывается экспоненциальной функцией ($y_0 = 23,76$ пс, $A = 25,28$ пс, $R_0 = -1,53 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$). Такие же зависимости были получены для частиц, включающих до 15 атомов, их можно использовать для расчетов неизвестных параметров в уравнениях газодинамики.

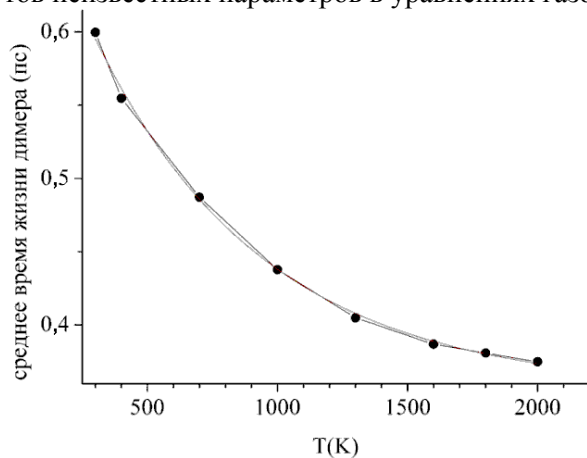


Рис. 3. Зависимость времени жизни димера от температуры среды

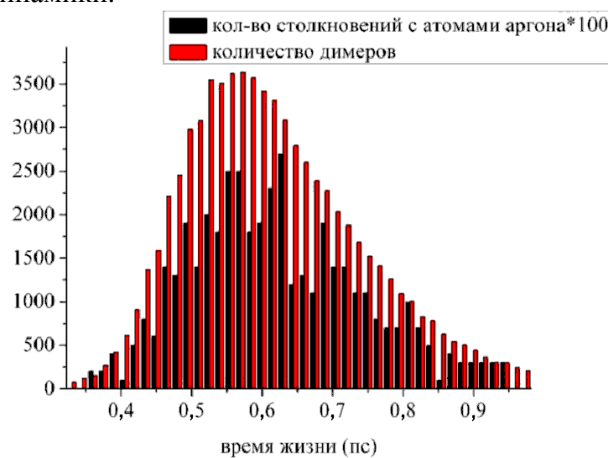


Рис. 4. Зависимость количества димеров с данным временем жизни

Столкновения с атомами инертного газа: эффективность отвода тепла от поверхности малых кластеров

Скрытая теплота должна отводиться от кластеров и рассеиваться в газовой среде путем столкновений с атомами инертного газа. На рис. 4 по оси абсцисс отложено время жизни димера от столкновения до распада, по оси ординат – количество димеров с этим временем (красным) и соответствующее полное количество столкновений с атомами аргона (черным), умноженное на 100. Расчет проделан для ячейки, содержащей 5 000 атомов Cu и 20 000 атомов Ag. Плотность меди составляла $0,3 \text{ кг/м}^3$. Как видно из рисунка, время жизни 0,6 пс наблюдалось приблизительно у 3 500 димеров, из них столкнулись за это время с аргоном около 25. Это означает, что только один димер из 140 успевает столкнуться с атомом аргона. С ростом количества атомов в кластере эта цифра растет из-за увеличения эффективного сечения столкновения, однако расчеты показали, что для кластеров с $n < 15$ число столкновений с аргоном за время существования в группе составляет в среднем 0,01 на кластер. Таким образом, для малых кластеров отвод теплоты столкновениями с атомами инертного газа неэффективен.

Заключение

По результатам исследования предлагается следующий алгоритм описания гомогенной нуклеации в неравновесных условиях:

1. Методами молекулярной динамики вычисляется среднее время жизни для малых кластеров ($n < 50$), т.е. время до распада кластера, не взаимодействующего с другими частицами. Как показали расчеты, это время не зависит от плотности паров металла, ни от плотности аргона, но зависит от температуры. Зависимость от температуры следует аппроксимировать функцией вида (2), что позволит вычислить среднее время для любой промежуточной температуры.

2. Количество столкновений N_{ij} частиц, содержащих i и j атомов металла, вычисляется из молекулярно-кинетической теории, зная концентрацию частиц и эффективное сечение столкновения.

3. Для образовавшихся кластеров рассчитывается вероятность P столкновения с атомами металла на временном интервале, равном среднему времени его жизни, используя (1). Тогда доля образованных кластеров, равная $P \cdot N_{ij}$, будет участвовать в дальнейшем росте, остальные распадутся на составляющие. На этом этапе исследования предполагается пренебречь столкновениями с другими малыми кластерами.

4. Отводом теплоты конденсации от поверхности малых кластеров на этом этапе предполагается пренебречь. Для оценки теплоотода от больших устойчивых кластеров следует провести дополнительное исследование.

Литература

1. Коренченко, А.Е. Математическое моделирование металлических наночастиц при конденсации паров расплавленного металла / А.Е. Коренченко, Б.Р. Гельчинский // Расплавы. – 2011. – № 1. – С. 60–67.

2. Моделирование процесса синтеза нанопорошков в плазменном реакторе струйного типа. I. Постановка задачи и проверка модели / А.В. Самохин, С.Н. Поляков, Н.В. Алексеев, Ю.В. Цветков // Физика и химия обработки металлов. – 2013. – № 6. – С. 40–46.

3. Becker, R. The kinetic treatment of nuclear formation in supersaturated vapors / R. Becker, W. Doring // Ann. Phys. – 1935. – Vol. 24. – P. 719.

4. Krasnochtchekov, P. Molecular dynamics simulations of cluster nucleation during inert gas condensation / P. Krasnochtchekov, R.S Averbach // The Journal of Chemical Physics. – 2005. – Vol. 122. – P. 044319.

5. Brady, J.W. Cluster dynamics: A classical trajectory study of $A + A_n \rightarrow A_{n+1}^*$ / J.W. Brady, J.D. Doll, D.L. Thompson // The Journal of Chemical Physics. – 1979. – Vol. 71, № 6. – P. 2467–2472.

6. Insepov, Z.A. The kinetics of condensation behind the shock front / Z.A. Insepov, E.M. Karatajev, G.E. Norman // Zeitschrift fur Physik D Atoms, Molecules and Clusters. – 1991. – Vol. 20. – P. 449.

7. Многомасштабное компьютерное моделирование процессов формирования металлических наночастиц / Б.Р. Гельчинский, А.Г. Воронцов, А.Е. Коренченко, Л.И. Леонтьев // Доклады Академии Наук. – 2011. – Т. 436, № 4. – С. 486–489.

8. Воронцов, А.Г. Кинетика и энергетическое состояние нанокластеров в начальной стадии процесса гомогенной конденсации при высоких степенях перенасыщения / А.Г. Воронцов, Б.Р. Гельчинский, А.Е. Коренченко // ЖЭТФ. – 2012. – Т. 142, № 5. – С. 897–911.

9. Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics / S. Plimpton // Journal of Computational Physics. – 1995. – Vol. 117. – P. 1–19.

10. Kesala, E. Molecular dynamics simulation of pressure dependence of cluster growth in inert gas condensation / E. Kesala, A. Kuronen, K. Nordlund // Physical Review B. – 2007. – Vol. 75. – P. 174121.

11. Матвеев, А.Н. Молекулярная физика / А.Н. Матвеев. – М.: Оникс, 2006. – 360 с.

Поступила в редакцию 15 сентября 2014 г.

STATISTICAL ANALYSIS OF ATOMIC COLLISIONS DURING METAL VAPOUR NUCLEATION IN NOBEL GAS MEDIUM¹

A.E. Korenchenko², A.G. Vorontsov³, B.R. Gel'chinskii⁴

The dynamic evaluation of cluster growth probability in supersaturated non-equilibrium medium by statistical analysis of molecular-dynamics calculations was made. The molecular dynamics simulation of copper vapour condensation in argon medium was performed. The possibility of using kinetic molecular theory relations for non-equilibrium conditions was tested. The results show that the number of collisions and scattering cross section agree well with classical values for Ar–Ar, Ar–Cu and Cu–Cu pairs. It was found that the mean lifetime of small clusters ($n < 15$) does not depend on density of Cu and Ar but it depends on temperature. The research resulted in a new algorithm of cluster growth probability.

Keywords: metal clusters; nucleation; molecular dynamics.

References

1. Korenchenko A.E., Gelchinski B.R. Matematicheskoe modelirovanie protsessa obrazovaniya metallicheskih nanochastits pri kondensatsii parov rasplavlennogo metalla (Mathematical simulation of metal nanoparticles formation process at condensation of liquid metal vapors). *Rasplavi*. 2011. no. 1. pp. 60–67. (in Russ.).
2. Samokhin A.V., Polyakov S.N., Alekseev N.V., Tsvetkov Yu.V. *Fizika i khimiya obrabotki metallov*. 2013. no. 6. pp. 40–46. (in Russ.).
3. Becker R. Doring W. The kinetic treatment of nuclear formation in supersaturated vapors. *Ann. Phys.* 1935. Vol. 24. p. 719.
4. Krasnochtchekov P., Averbach R.S. Molecular dynamics simulations of cluster nucleation during inert gas condensation. *The Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol. 122. p. 044319.
5. Brady J.W., Doll J.D., Thompson D.L. Cluster dynamics: A classical trajectory study of $A + A_n \rightarrow A_{n+1}$. *The Journal of Chemical Physics*. 1979. Vol. 71, no. 6. pp. 2467–2472. <http://dx.doi.org/10.1063/1.438653>
6. Insepov Z.A., Karatajev E.M., Norman G.E. The kinetics of condensation behind the shock front. *Zeitschrift fur Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1991. Vol. 20, no. 1. pp. 449–451.
7. Gel'chinskii B.R., Vorontsov A.G., Korenchenko A.E., Leont'ev L.I. *Doklady Acad. Nauk*. 2011. Vol. 436, no. 4. pp. 486–489. (in Russ.).
8. Vorontsov A.G., Gel'Chinskii B.R., Korenchenko A.E. Kinetics and Energy States of Nano-clusters in the Initial Stage of Homogeneous Condensation at High Supersaturation Degrees. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2012. Vol. 115, no. 5. pp. 789–797. DOI: 10.1134/S1063776112100160
9. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *Journal of Computational Physics*. 1995. Vol. 117. pp. 1–19.
10. Kesala E. Kuronen A., Nordlund K. Molecular dynamics simulation of pressure dependence of cluster growth in inert gas condensation. *Physical Review B*. 2007. Vol. 75, no. 17. pp. 174121.
11. Matveev A.N. *Molekulyarnaya fizika* (Molecular Physics). Moscow: Onics Publ. 2006. 360 p. (in Russ.).

Received 15 September 2014

¹ Work is supported by program of presidium of RAS.

² Korenchenko Anna Evgenevna is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Optic and Spectroscopy Department, South Ural State University.

E-mail: korenchenko@physics.susu.ac.ru

³ Vorontsov Alexander Gennadevich is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor, General and Theoretical Physics Department, South Ural State University.

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

⁴ Gel'chinskii Boris Rafailovich is Dr. Sc. (Physics and Mathematics), Professor, Institute of Metallurgy, Ural Branch of RAS, Ekaterinburg.

E-mail: brg@fmp.ru