

УДК 538.9 + 544.277.6

СТРУКТУРА АТОМНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

А.Г. Воронцов

Методами компьютерного моделирования проведено исследование формирования гетерофазных флуктуаций (атомных комплексов) при конденсации паров металла. По результатам анализа усредненных структурных характеристик установлена область размеров атомных комплексов, которые могут быть отнесены к конденсированной фазе.

Ключевые слова: конденсация; гетерофазные флуктуации.

Конденсация пара при гомогенной нуклеации качественно описывается в рамках классической термодинамической теории Гиббса. Однако один из практически важных случаев, реализующийся при конденсации металлических паров, – конденсация с очень высокими степенями пересыщения плохо описывается в рамках данной теории. Это происходит из-за того, что критический зародыш – ядро конденсированной фазы имеет размеры до сотни атомов и не может быть описан, как «фаза» в термодинамическом понимании этого слова. Таковую группу атомов, движущихся вместе время много большее среднего времени столкновений, будем называть атомным комплексом. Анализ литературы [1, 2] показал, что основное внимание уделяется описанию структуры и свойств стабильных групп атомов – кластеров, находящихся в твердом состоянии, при этом вопросам статистического описания возбужденных атомных комплексов практически не занимаются из-за чрезвычайной трудоемкости их рассмотрения. В последнее время появилась возможность использовать многопроцессорные суперкомпьютеры для моделирования процесса конденсации и получения большого объема статистических данных. Удастся проанализировать до 10^6 – 10^7 состояний атомных комплексов [3] и анализировать до 10^7 отдельных столкновений атомных комплексов с мономерами пара и друг с другом. В этой работе обсуждаются представления о процессе формирования атомного комплекса, который можно отнести к новой (конденсированной) фазе, в отличие от малых гетерофазных флуктуаций.

Метод моделирования

Моделирование проводилось методом молекулярной динамики, реализованном в пакете многопроцессорных вычислений LAMMPS. Система состояла из атомов металла (Cu), для которых изучалась конденсация, и атомов буферного газа (Ar), через которые осуществлялся теплоотвод [3]. Изучалась как динамика столкновений (вероятность присоединения дополнительного атома металла к атомному комплексу) так и структура атомных

комплексов разных размеров (20-3000 атомов) и разной степени возбуждения (температура газовой среды Ar - 1150 ... 1540 К). Под структурой понимается статистическая информация о взаимном расположении атомов в атомном комплексе. Взаимное расположение атомов в комплексе изучалась методом, основанным на разбиении Делоне [4]. Изучение более 105 конфигураций позволило установить послойную структуру атомных комплексов для сферических слоев, находящихся на разном расстоянии от его центра. Были получены данные для комплексов разных размеров, имеющих разные значения внутренней энергии.

Формирование комплексов и их структура

По результатам анализа структуры атомных комплексов разных размеров и состояний можно предложить следующий механизм их роста. На первоначальной стадии формируются димеры, тримеры, тетрамеры и т.д., атомы которых совершают сложное движение вокруг центра масс. При увеличении количества атомов до 10–15 время, проводимое атомами вблизи центра масс, увеличивается. В результате вблизи центра масс атомы начинают формировать тетраэдрические координации с межатомными расстояниями характерными для конденсированной фазы. Занимаемая ими область составляет 2–3 средних межатомных расстояния около центра масс. Указанные тетраэдрические координации характерны для икосаэдрического типа упорядочения и в отсутствие теплового движения являются энергетически выгодными для малых кластеров [5]. Увеличение числа частиц в комплексе до сотен приводит к возникновению в середине комплекса структуры, соответствующей объемной фазе материала, которая является комбинацией тетраэдрического и октаэдрического локального упорядочения. При этом вблизи поверхности сохраняется слой с тетраэдрической координацией частиц. Данный комплекс уже можно рассматривать как двухфазную систему, т.к. дальнейшее увеличение количества атомов приводит к росту центральной части комплекса (объемной фазы) при неизменных размерах и структуре граничного слоя. Это хорошо согласуется с результатами работы Томсона и др. [6], в которой показано, что зависимость свойств капель жидкости от размера можно описывать аналитически (с учетом поправок на кривизну поверхности) начиная с 50–100 атомов. В нашем случае 50–100 атомов это размер комплекса для которого центральная часть имеет радиус 2–3 межатомных расстояния.

Структура центральной части сформированного атомного комплекса соответствует объемной структуре вещества, но меняется в зависимости его размера и энергетического состояния (перегрева). Структура комплекса из 3200 атомов практически эквивалентна структуре объемной жидкости при тех же условиях [7], т.е. по структурным критериям такой комплекс уже является фрагментом жидкой фазы.

Заключение

Компьютерное моделирование методом молекулярной динамики и методика анализа локальной атомной структуры, основанная на разбиении Делоне, позволила изучить этапы формирования структуры конденсированной фазы вещества. Формирование структуры при увеличении размера комплекса проходит через следующие этапы: появление в «облаке» атомов плотного центра с тетраэдрической локальной структурой; расширение области тетраэдрической структуры и формирование из нее оболочки внутри которой растет область со структурой объемной жидкости. Центральная часть комплекса наблюдается у частиц с размером более 4-5 Å, а ее структура мало отличается от структуры объемной жидкости для комплексов более 10 Å.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 15-03-04182.

Библиографический список

1. Baletto, F. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects / F. Baletto, R. Ferrando // *Reviews of Modern Physics*. 2005. V. 77(1). Pp. 371–423.
2. Altavilla, C. *Inorganic Nanoparticles: Synthesis, Applications, and Perspectives* / C. Altavilla, E. Ciliberto. – London: CRC Press, 2010. – 546 p.
3. Воронцов А.Г. Кинетика и энергетические состояния нанокластеров в начальной стадии процесса гомогенной конденсации при высоких степенях пересыщения / А.Г. Воронцов, Б.Р. Гельчинский, А.Е. Коренченко // *ЖЭТФ*. – 2012. – Т. 142. – В. 5. – С. 897.
4. Воронцов, А.Г. Статистико-геометрический метод анализа структуры однокомпонентных систем / А.Г. Воронцов, Д.А. Куц // *Расплавы*. – 2008. – № 3. – С. 83–92.
5. Doye, J.P.K. Entropic effects on the structure of Lennard-Jones clusters / J.P.K. Doye, F. Calvo // *The Journal of chemical physics*. 2002. V. 116. Pp. 8307.
6. Thompson, S.M. A molecular dynamics study of liquid drops/ S.M. Thompson, K.E. Gubbins, J. Walton, R.A.R. Chantry, J.S. Rowlinson // *The Journal of Chemical Physics*. 1984. V. 81. P. 530.
7. Воронцов, А.Г. Изменение структуры металлических кластеров в процессе их получения / А.Г. Воронцов // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия «Математика. Механика. Физика»*. – 2013. – Т. 5. – № 2. – С. 94–98.

[К содержанию](#)