

какого-либо из видов. Выбор потенциала определяется характером поставленной задачи, временной шкалой, доступной для моделирования и уровнем достоверности полученных результатов. Поэтому моделирование процессов формирования нанокластеров Cu из высокотемпературной газовой среды было проведено с использованием хорошо зарекомендовавшего себя модифицированного потенциала сильной связи (*tight-binding*), разработанного Клери (*Cleri*) и Розато (*Rosato*) [5].

Для анализа процессов конденсации была использована компьютерная программа MDNTP, разработанная Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg Germany. Расчеты проводились на сервере Sun Fire 4150 на базе двух четырехядерных 64 – разрядных процессоров Intel Xeon с тактовой частотой 3,2 ГГц и объемом оперативной памяти 8 Гб в операционной среде Linux SuSE версии 11.2. Начальной точкой процесса конденсации была конфигурация, содержащая 85000 атомов Cu равномерно распределенных в пространстве объемом $V = 42600 \text{ нм}^3$ с использованием периодических граничных условий. Во избежание преждевременного объединения атомов на самых ранних стадиях эволюции средние расстояния между ними задавались больше радиуса обрезания потенциала. Скорость атомов выбиралась согласно распределению Максвелла-Больцмана при начальной температуре $T_i = 1000 \text{ К}$. Для удаления этой избыточной энергии из системы использовался термостат Андерсена [6].

Результаты и обсуждения

Как известно, свойства наночастиц во многом определяются их структурой, ко-

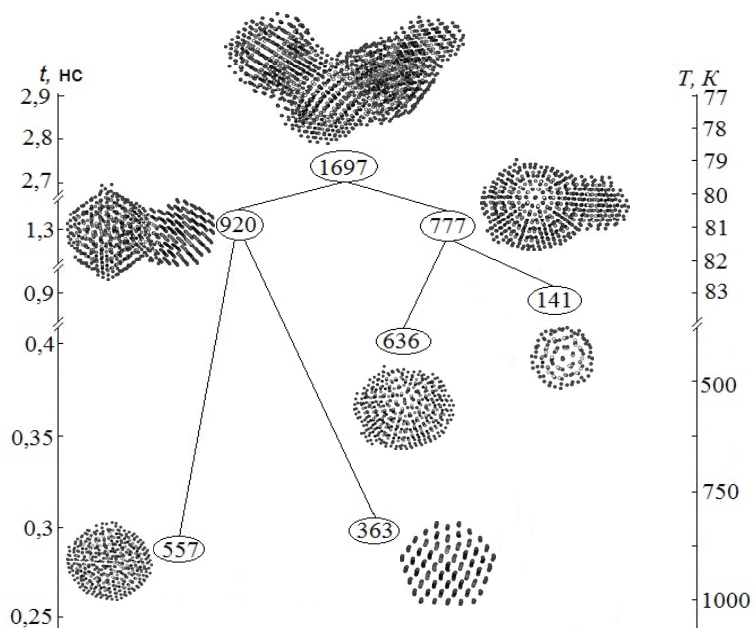


Рис. 1. Конечный этап формирования кластера Cu_{1697} при конденсации из газовой фазы.

торая, в свою очередь, является результатом процесса роста наночастиц. В зависимости от технических особенностей синтеза частиц процессы их образования могут сильно отличаться друг от друга, что является особенно характерным для производства металлических нанокластеров [3]. В данной работе мы рассмотрим стадии и механизмы образования наночастицы меди, при синтезе из газовой фазы. Образование кластера в метастабильной газовой фазе начинается с гомогенной нуклеации [7]. После завершения процессов нуклеации возможны различные механизмы дальнейшего роста кластеров. При поверхностном росте единичные

атомы газовой фазы присоединяются к поверхности кластера, вызывая его постепенный рост.

Также возможны столкновения отдельных кластеров между собой по сценарию агломерации или коалесценции. При агломерации кластеры слипаются друг с другом практически без изменения своей формы. При коалесценции кластеры сплавляются друг с другом и образуют единую частицу с формой, отличной от той, что была у первичных кластеров до столкновения. Проведенный нами ранее компьютерный анализ процессов конденсации наночастиц никеля [8] показал, что коалесценция играет существенную роль на ранних стадиях синтеза, а именно при наличии высокой температуры в системе. Однако из-за массивованного охлаждения инертным газом, в камере синтеза происходит быстрое падение температуры, вследствие чего основным сцена-

рием роста частиц становится агломерация. Именно из-за значительного преобладания таких процессов, произведенные частицы обладают самой причудливой формой и широким набором сегментов разных кристаллических структур.

В дальнейшем полученные частицы могут изменить свою форму в результате изменения положений отдельных атомов. В случае металлического пара высокой плотности энергетический барьер для объединения атомов понижается, и возможен спонтанный переход в стадию формирования наночастиц минуя стадию нуклеации. Конечная структура частиц зависит от вклада всех этих различных механизмов. Таким образом, представляется очень важным исследование процессов роста кластеров и их вклад в состояние всей системы в целом. Понимание особенностей роста наночастиц может помочь при производстве кластеров с фиксированными заранее размером, формой и структурой и, следовательно, фиксированными физическими и химическими свойствами.

На Рис. 1 представлен конечный этап формирования кластера Cu_{1697} при конденсации из газовой фазы. Из рисунка видно, что данная частица окончательно была сформирована результате объединения при $t = 2.75$ нс двух частиц, содержащих 920 и 777 атомов. Частица Cu_{1697} и исходные для неё частицы Cu_{920} и Cu_{777} были сформированы в процессе агломерации более мелких первичных кластеров при низких температурах, близких к конечной температуре охлаждения ($T = 77\text{K}$), поэтому данные частицы имеют неоднородную форму и различную внутреннюю структуру. Неоднородность форм формирующихся при низких температурах кластеров, связана с тем, что в процессе формирования частицы кинетической энергии столкновения оказывается уже недостаточно для того, что бы сплавить первичные частицы и происходило простое «слипание» частей кластера в основном за счет сил межатомного взаимодействия.

Так же в данной работе методом компьютерной имитации были исследованы процессы возникновения наночастиц Cu из газовой фазы относительно размера синтезированных частиц и формирующиеся при этом структуры. Для изучения влияния скорости охлаждения и конечной температуры на физические параметры наночастиц было смоделировано охлаждения системы с тремя различными скоростями $U = 0,05 \text{ пс}^{-1}$, $U = 0,025 \text{ пс}^{-1}$ и $U = 0,005 \text{ пс}^{-1}$ и двумя конечными температурами ($T = 373\text{K}$ и $T = 77\text{K}$). Выбор конечных температур был вызван тем, что на промышленно - экспериментальных установках по получению нанопорошков металлов используют в качестве охлаждающей жидкости как жидкий азот, с температурой 77 К, так и обычную воду с температурой кипения 373 К. И очень важно, с точки зрения эффективности промышленных производств понимать как различные экспериментальные методики влияют на размер и структуры получаемых наночастиц.

Таблица 1

Структуры и формы нанокластеров Cu синтезированные из газовой фазы

Скорость охлаждения ($U, \text{ пс}^{-1}$)	Температура ($T, \text{ K}$)	Число кластеров	Структура				Форма	
			ГЦК (ГПУ)	Ih	Dh	Аморфная	Цепочечная	Сферичная
0.05	77	46	22.02%	45.83%	20.87%	11.28%	76.08%	23.92%
0.025	77	35	22.51%	41.93%	30.02%	5.54%	74.28%	25.72%
0.005	77	17	23.59%	26.82%	49.59%	0%	58.83%	41.17%
0.05	373	19	22.57%	31.38%	46.05%	0%	89.47%	10.53%
0.025	373	13	29.43%	30.07%	40.5%	0%	84.61%	15.39%
0.005	373	6	38.33%	26.67%	35%	0%	83.34%	16.66%

В Табл. 1 представлены результаты анализа структур и форм кластеров, сконденсированных из газовой фазы при различных конечных температурах и скоростях охлаждения. Были рассмотрены результаты 6 компьютерных экспериментов с различ-

ными значениями скорости охлаждения и конечной температуры. В первую очередь, из представленных результатов следует, что скорость охлаждения газовой смеси напрямую влияют на количество получаемых частиц при неизменной численности атомов (85000 атомов) на начальном этапе моделирования. При уменьшении скорости охлаждения в 10 раз количество получаемых частиц уменьшалось в 2,7 раза при конечной температуре 77 К и в 3,1 раза при 373 К. Такая зависимость вполне закономерна, так как при медленном охлаждении в системе достаточно кинетической энергии для того, чтобы частицы хаотично двигались и сталкивались между собой, формируя довольно большие кластеры. Размер таких частиц в данных компьютерных экспериментах превышал 10 нм, и синтезированные при таких условиях частицы могли быть образованы объединением между собой более 20 мелких кластеров.

Подробно рассмотрим изменения структур частиц в зависимости от режима охлаждения. При понижении скорости охлаждения наблюдается переход кластеров в область плотноупакованных структур вне зависимости от конечных температур охлаждения. Такой результат был ожидаем, однако, при детальном сравнении структур было выявлено, что при высокой конечной температуре процентное соотношение декаэдров с уменьшением скорости охлаждения падает, в отличие от показателей для этой структуры при $T = 77$ К. Это связано с тем, что декаэдрическая структура является промежуточной между икосаэдрической и плотноупакованной (ГЦК, ГПУ) и в условиях, когда в системе достаточно кинетической энергии, частицы используют её для перестройки своей внутренней структуры. Из Табл. 1 можно сделать вывод, что наиболее благоприятные условия для образования кластеров с плотноупакованной ГЦК или ГПУ структурой возникают при установившейся в системе скорости охлаждения равной $U = 0.005$ пс⁻¹ и конечной температуре $T = 373$ К. Для синтеза наночастиц с икосаэдрической структурой наиболее благоприятные условия создаются при скорости охлаждения $U = 0,05$ пс⁻¹ и конечной температуре $T = 77$ К.

Вывод

В представленной работе методом молекулярной динамики было смоделирован процесс синтеза наночастиц меди с тремя различными скоростями охлаждения и двумя конечными температурами. Было показано что структура, форма и размер получаемых частиц зависит в равной степени как от скорости, с которой происходит отвод тепла из системы, так и от конечной температуры охлаждающего вещества. Так, если необходимо получать плотноупакованные частицы большего размера со значительной площадью поверхности, то в экспериментально-промышленных установках необходимо использовать водяное охлаждение. Это позволит достаточно эффективно отводить энергию из системы, не внося значительный вклад в механизмы столкновения и объединения кластеров, что позволит им формировать большие конгломераты. В случае технической необходимости производства более мелкодисперсных частиц в качестве охлаждающего вещества более обоснованным будет использование жидкого азота.

Представляемая работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, номера грантов 11-02-98006-р_сибирь_a.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидовинова С.В., Золотухина Л.В., Гельчинский Б.Р. / Металлы. 2010, №5, с.21-26.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд., испр. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007, 416 с.
3. Meyer R., Gafner J.J., Gafner S.L. et al. // Phase Transitions. 2005. V. 78. P.35-46.
4. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Екатеринбург: УрО РАН, 2011, 461с.
5. Cleri F. and Rosato V. // Phys. Rev.1993. v. 48, p. 22.
6. Andersen H.C. //J. Phys. Chem. 1980. v. 72, p. 2384-2392.
7. Смирнов Б.М. // УФН 2003. т.173, с.609 .
8. Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. // ЖЭТФ. 2008. т. 134, № 4(10), с.831.