

УДК 544.77

**СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭНЕРГООБМЕНА
ДЛЯ ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ МЕДИ В СРЕДЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА**© 2020 г. А. Е. Коренченко^{a, b}, Б. Р. Гельчинский^b, А. Г. Воронцов^{c, *}, А. А. Жукова^a^a*Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,
Москва, Россия*^b*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*^c*Южно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия***e-mail: vorontsovag@susu.ru*

Поступила в редакцию 01.11.2019 г.

После доработки 15.11.2019 г.

Принята к публикации 02.12.2019 г.

В рамках статистического анализа результатов молекулярно-динамических расчетов газофазной “самосборки” нанокластеров при конденсации паров металла выявлены закономерности передачи энергии между кластерами и атомами инертного газа. Предложена модель, основанная на усредненных молекулярно-динамических данных о взаимодействиях между малыми кластерами и атомами аргона, позволяющая определять параметры теплообмена между кластерами и окружающей средой на начальной стадии конденсации. Численно определены параметры, позволяющие перенести информацию из молекулярной динамики в макроскопическую модель конденсации. Результаты могут быть использованы при описании нуклеации для прогнозирования распределения наночастиц по размерам в промышленном производстве металлических нанопорошков.

Ключевые слова: моделирование, конденсация, металлические кластеры, энергообмен

DOI: 10.31857/S0235010620020085

1. ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы металлов находят широкое применение в промышленности, в медицине, в быту [1], поэтому проблема оптимизации технологических процессов для получения наночастиц с заданными размерами и свойствами сейчас актуальна. Одним из методов получения химически чистых ультрадисперсных порошков является “самосборка” металлических наночастиц из пара в среде инертного газа [2–5]. При этом энергия, необходимая для испарения материала, может подводиться традиционными нагревательными элементами [2], лазерным излучением [3, 4] или передаваться при электрическом взрыве проводников [5].

Перспективным направлением оптимизации производственных процессов является создание “цифровых двойников” – математических моделей, описывающих протекание всех процессов в производственной установке с целью изучить влияние различных управляющих воздействий на окончательный результат. Такая модель позволит задавать условия, необходимые для получения наперед заданного распределения наночастиц по размерам, однако для ее создания необходимо решение целого ряда научных и технических задач.

Существует большое число работ, предлагающих решение отдельных задач, возникающих при конденсации металлического пара. Ряд работ направлен на уточнение микроскопических моделей роста кластеров. Например в работах [6, 7] проведен ана-

лиз результата столкновений и вероятности присоединения атома металла к кластерам Au, Mg и Cu, в работе [8] выполнен анализ одиночных актов взаимодействия атомов аргона и кластеров железа, найден коэффициент термической аккомодации, т.е. интенсивность отвода энергии от кластеров, в [9] изучена форма частиц меди, получающихся при коагуляции кластеров, в [10] систематизированы аналитические модели роста кластеров и т.д. Другое направление исследований связано с решением задач теплопереноса. В работе [11] рассмотрено изменение концентрационных и температурных полей при протекании конденсации, в работах [12, 13] предложены модели столкновений и переноса для двухфазной среды, в [14] опробована методика решения уравнений переноса для парогазовой смеси с учетом протекания конденсации и т.д.

Не смотря на большое количество работ, описание всего комплекса процессов в рамках единого подхода еще не найдено. На наш взгляд, возможным решением является построение многомасштабной численной модели, в которой данные переносятся между различными уровнями моделирования. Такой подход был предложен в [14] и последовательно реализуется в работах [7, 15–17]. В [15] рассмотрены процессы столкновения и найдены сечения рассеяния кластеров разного размера, в [16, 7] описаны процесс появления устойчивых димеров и кластеров большего размера, в [17] построена модель обмена энергией при столкновении атома металла и кластера. Цель настоящей работы – построение численной модели охлаждения кластеров меди при столкновении с атомами аргона, позволяющей описать процессы энергообмена, происходящие в паро-газовой смеси.

2. ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ СТОЛКНОВЕНИЙ КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛА И АРГОНА

2.1. Схема МД эксперимента

Исследование формирования наночастиц проводилось методом молекулярной динамики (МД) в пакете LAMMPS [18]. Система состояла из атомов буферного газа (Ar) и атомов меди. Взаимодействие атомов меди описывалось потенциалами погруженного атома (EAM) [19]. EAM потенциал меди хорошо описывает энергию и длину связи двухатомной молекулы Cu_2 , погрешности составляют ~15% для энергии и ~5% для межатомного расстояния [20], поэтому можно ожидать, что он также приемлемо описывает малые кластеры меди. Детали расчетов, связанные с особенностями потенциалов взаимодействия, шагом по времени, геометрией ячейки и выбором величины межатомного расстояния Δ , на котором атомы рассматриваются как принадлежащие одному кластеру, обсуждаются в [15–17].

Температура аргона выбиралась в интервале $300 \leq T_{\text{Ar}} \leq 1500$ К, размеры ячейки подбирались так, чтобы плотность пара металла находилась в диапазоне $0.1 \text{ кг/м}^3 \leq \rho \leq 0.3 \text{ кг/м}^3$. Термостатирование системы происходило только для атомов инертного газа. В начальный момент времени температура аргона и атомарного металлического пара были одинаковы, атомы имели равномерное распределение по пространству и максвелловское – по скоростям. Эволюция атомной системы рассматривалась в течение времен порядка 500 нс с шагом, равным 3 фс. В процессе моделирования выделялась информация о столкновениях кластеров с атомами аргона, которая позволила получить данные для последующей статистической обработки. При взаимодействии кластеров с атомами аргона в первую очередь анализировались соотношение между составляющими полной энергии до и после взаимодействия, причем рассмотрение проводилось как в лабораторной системе отсчета (ЛСО), так и в системе центра масс кластера (Ц-системе).

Статистический анализ результатов МД-моделирования позволил выявить, что металлические кластеры существуют в определенном диапазоне внутренних энергии, зависящем от числа атомов, например, возможные значения энергии димеров меди

Cu_2 составляют (-1.2 эВ/ат.; 0.4 эВ/ат.), тримеров Cu_3 – (-1.6 эВ/ат.; -0.5 эВ/ат.), 7-ми атомных кластеров (-2.0 эВ/ат.; -1.2 эВ/ат.) и т.д. [7]. На нижней границе диапазона располагаются стабильные кластеры, столкновения которых с атомом аргона приводят только к внесению энергии в кластер, на верхней границе диапазона – место “перегретых” кластеров, которые могут расти, присоединя атомы, а могут распасться на меньшие кластеры, это зависит от того, насколько интенсивно от них отводится избыточная энергия.

2.2. Основные параметры модели

Так как инертный газ не образует химического соединения с атомами металла, то взаимодействие кластер–атом аргона происходят по схеме:



Здесь M_k – кластер, содержащий k атомов металла, штрихи означают, что и атом, и кластер могут изменить свое энергетическое состояние при столкновении. Реакция (1) показывает, что единственным результатом столкновений аргона с кластером является обмен энергией между ними. Этот механизм является основным для диссипации энергии, накопленной в кластерах, а эффективность теплоотвода, в свою очередь, является одним из ключевых параметров, определяющих скорость роста кластеров.

Статистическая модель столкновений должна описывать только самые общие закономерности, которые оказывают влияние на макроскопические свойства рассматриваемой системы. Исходя из этого, делалось предположение о случайном характере столкновений в реакции (1), что позволяет считать, что:

1) направление скоростей центра масс кластера и атома аргона непосредственно перед взаимодействием – независимы, т.е. угол φ между скоростями в лабораторной системе отсчета распределен в интервале $[0, \pi]$ с вероятностью

$$P(\varphi, \varphi + d\varphi) = \frac{\sin \varphi}{2} d\varphi, \quad (2)$$

2) прицельный параметр столкновения b распределен случайно, т.е. вероятность того, что b заключен в интервале $(b, b + db)$, составляет

$$P(b, b + db) = 2b \cdot db / R^2, \quad b \leq R, \quad (3)$$

где R – эффективный радиус сечения взаимодействия кластера и атома аргона [15]. Под прицельным параметром понимается расстояние между параллельными прямыми, одна из которых проходит через центр масс атома аргона и содержит вектор его скорости, а другая проходит через центр масс кластера.

Исход отдельного столкновения (1) может зависеть от множества факторов: распределения энергии внутри кластера, формы кластера, влияния окружающих частиц, и т.д., однако при макроскопическом описании процессов эти факторы должны быть усреднены и оставлены только макроскопически значимые параметры. В нашем случае анализ эволюции системы проводился на основе законов сохранения, поэтому состояние компонентов системы описывалось следующими величинами (здесь и далее величины, отмеченные верхним индексом, вычислены в лабораторной системе отсчета (ЛСО), величины без индекса вычислены в системе центра масс кластера (Ц-системе)):

1) кинетической энергией поступательного движения k -атомного кластера в лабораторной системе отсчета $T^{\text{ЛСО}}$;

2) внутренней энергии k -атомного кластера – ϵ , которая представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергии всех атомов кластера, вычисленную в системе центра масс кластера и поделенную на количество атомов, так что полная энергия кластера в ЛСО равна $T^{\text{ЛСО}} + k\epsilon$;

3) одиночные атомы металла и аргона характеризуются только их кинетической энергией: T_1 и T_{Ar} соответственно. Возможным изменением состояния атома – возбуждением электронных уровней или ионизацией – пренебрегается.

2.3. Описание энергообмена

Взаимодействия (1) рассмотрены в Ц-системе, где центр масс кластера покоится, поэтому $T^{LCO} = 0$, а атом аргона налетает на него с кинетической энергией T_{Ar} и прицельным параметром b . Для количественного описания энергообмена в столкновениях (1) необходимо определить значения величин ϵ' , T' , T'_{Ar} после взаимодействия (штрихами помечены величины, приобретенные компонентами смеси после столкновения). Параметром, представляющим особый интерес, является энергия, которая передается атомам аргона от кластеров металла при взаимодействиях, т.е. $\Delta T = T'_{Ar} - T_{Ar}$. Отметим, что при конденсации кластеры являются “перегретыми” и предпочтительным является процесс передачи энергии от кластера к атому аргона. Однако в столкновении атома аргона и металлического кластера при любом наборе значений исходных переменных b , ϵ и T_{Ar} наблюдаются как случаи, когда атом аргона забирает энергию у кластера, т.е. $\Delta T = T'_{Ar} - T_{Ar} > 0$, так и когда атом вносит ее в кластер, т.е. $\Delta T < 0$. Анализ, проведенный ниже, показал, что зависимости $\Delta T(k, \epsilon, b, T_{Ar})$ имеют разный вид для положительных и отрицательных значений ΔT . Поэтому данные для положительных $\Delta T_+(k, \epsilon, b, T_{Ar})$ и отрицательных $\Delta T_-(k, \epsilon, b, T_{Ar})$ значений $\Delta T = T'_{Ar} - T_{Ar}$ анализировались отдельно. Исходя из этого, появляется необходимость определить в единичном акте столкновения атома и кластера вероятность появления положительной разницы энергии $P_{\Delta T > 0}(k, \epsilon, b, T_{Ar})$. По-видимому, разные зависимости ΔT при разном направлении передачи энергии определяются индивидуальными особенностями столкновений для этих ситуаций, однако детальный анализ причин такого поведения не проводился.

3. ВЕРОЯТНОСТЬ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ОТ КЛАСТЕРА К АТОМУ АРГОНА

3.1. Зависимость $P_{\Delta T > 0}(k, T_{Ar})$ энергии атома аргона

Средние вероятности того, что атом аргона при разлете заберет часть энергии у металлического кластера, показаны на рис. 1 в зависимости от начальной кинетической энергии атома аргона. При построении графика проводилось усреднение по всем возможным значениям внутренней энергии кластера и значениям прицельного параметра. Интервалы ошибок, показанные на рисунке, соответствуют разбросу усредненных данных.

Как видно из рис. 1, вероятность уменьшается с увеличением кинетической энергии атома, т.е., ожидаемо, эффективно отводят энергию только “медленные” атомы. Вероятности, соответствующие энергии атома аргона, большей 0.3 эВ, имеют большие погрешности, т.к. атомы с такими кинетическими энергиями соответствуют “хвосту” распределения Максвелла, где выборка имеет меньший объем. Отметим также, что при одной и той же кинетической энергии атома Ar, вероятность “охлаждения” тем больше, чем крупнее кластер, причем, если разность вероятностей для кластеров, содержащих 2 и 3 атома велика и составляет более 60%, то для кластеров, содержащих 11 и 21 атомов не превышает 5%. Это позволяет ожидать, что для “крупных” ($k > 20$) кластеров кривая $P(T_{Ar})$ будет универсальной. Таким образом, вероятность отвода энергии от малых металлических кластеров при взаимодействии с атомом аргона является величиной тем большей, чем крупнее кластер и убывает с увеличением кинетической энергии атома.

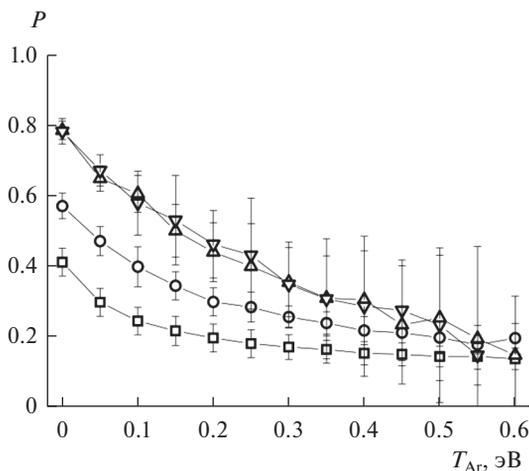


Рис. 1. Зависимость вероятности отвода энергии от кластера при взаимодействии с атомом аргона от кинетической энергии атома в Ц-системе для кластеров меди различных размеров. □ – димеры; ○ – 3-атомные; △ – 11-атомные; ▽ – 21-атомные кластеры.

3.2. Зависимость $P_{\Delta T > 0}(k, b)$ от прицельного параметра

Вероятность отвода энергии от кластера в реакции (1) зависит также от значения прицельного параметра. На рис. 2 показаны зависимости указанной вероятности от прицельного расстояния для различных значений кинетической энергии атома аргона для димеров и 11-ти атомных кластеров. Прицельный параметр выражен в долях от радиуса кластера R , определенных в [15] для кластеров разного размера. Интервалы ошибок соответствуют границе разброса данных, полученных при усреднении по остальным параметрам. Они оказываются велики для кластеров, что связано с большим влиянием на результат усреднения параметров, которые не учитываются. Сильный разброс данных здесь и в дальнейшем, показывает, что представленная зависимость не может быть сведена к функции одного переменного. Для малого кластера общая закономерность очевидна и заключается в том, что чем больше прицельное расстояние, тем выше вероятность отвода энергии от кластера, тогда как попадание в “центр” кластера чаще приводит к внесению энергии в кластер.

На графиках для димеров выделяется деталь: при значениях прицельного параметра, близких к величине радиуса кластера ($b/R = 1$), вероятность отвода энергии при столкновении падает, на графиках, полученных для кластеров других размеров, такой особенности нет. Вероятность отвода энергии для кластеров, содержащих 3 и более атомов меди, монотонно увеличивается с увеличением прицельного параметра, причем кривые $P_{\Delta T > 0}(k, b)$, полученные для различных значений энергии атома аргона, сближаются между собой.

3.3. Зависимость $P_{\Delta T > 0}(k, \epsilon)$ от внутренней энергии кластера

Графики зависимостей вероятности отвода энергии от кластера от его внутренней энергии изображены на рис. 3. Вероятности показаны для различных значений прицельных параметров для димеров (рис. 3а) и 11-атомных кластеров меди (рис. 3б). По кинетической энергии атома аргона проводится усреднение. Как отмечалось в п. 1.2, кластеры характеризуются определенным интервалом внутренней энергии, в котором они могут существовать. Так, например, нижняя граница энергетического интервала существования димеров меди равна -1.2 эВ и соответствует значению энергии связи

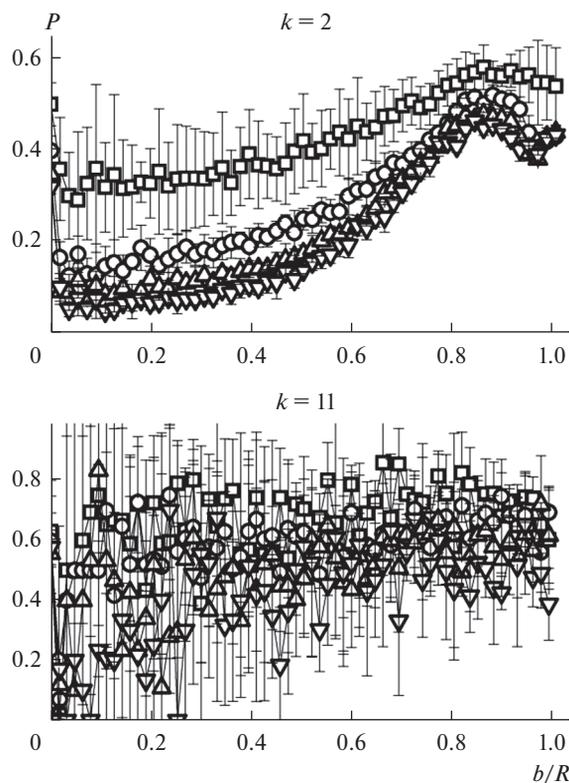


Рис. 2. Зависимость вероятности отвода энергии при взаимодействии с атомом аргона от прицельного параметра b/R для кластеров меди ($k = 2$ и $k = 11$) для различной кинетической энергии атома аргона. \square – $0 \leq T_{Ar} < 0.1$ эВ; \circ – $0.1 \text{ эВ} \leq T_{Ar} < 0.2$ эВ; Δ – $0.2 \text{ эВ} \leq T_{Ar} < 0.3$ эВ; ∇ – $0.3 \text{ эВ} \leq T_{Ar} < 0.4$ эВ.

двухатомной молекулы Cu_2 . Верхняя граница не может быть определена точно, т.к. соответствует короткоживущим соединениям двух атомов с большим возможным разбросом энергии. Как видно из рис. 3а, вероятность передачи энергии от стабильных димеров меди близка к 0 и возрастает с увеличением внутренней энергии. Все данные характеризуются большим разбросом ($>100\%$), что показывает влияние параметров по которым проводилось усреднение, на P . Для 11-атомных кластеров вероятности отвода энергии от кластера ведет себя аналогично и возрастает от 0 на левой границе интервала энергии до ~ 0.5 на правой.

Таким образом, вероятность отвода энергии от кластеров меди $P_{\Delta T > 0}(k, \epsilon, T_{Ar}, b)$ зависит одновременно от всех предложенных в модели параметров: внутренней энергии кластера, кинетической энергии атома аргона и прицельного параметра, и невозможно исключить какой либо из них.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ΔT

Разделение на отрицательные и положительные приращения энергии атома аргона в столкновении с металлическими кластерами имеет смысл, т. к. при анализе выяснилось, что они реализуются разными механизмами и описываются различными законами. Определим величины энергий $\Delta T_-(k, \epsilon, T_{Ar}, b)$, подводимой к кластеру ($\Delta T < 0$), и $\Delta T_+(k, \epsilon, T_{Ar}, b)$, отводимой от кластера ($\Delta T > 0$), в зависимости от количества атомов

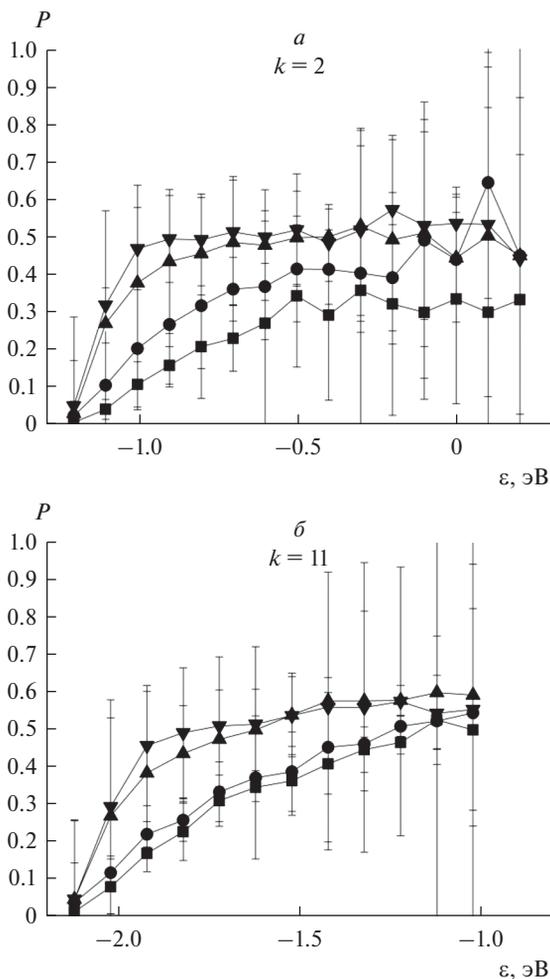


Рис. 3. Зависимость вероятности того, что атом аргона при разлете заберет часть энергии у димера (а) и у 11-атомного кластера меди (б) от внутренней энергии кластера для различных значений прицельного параметра. ■ – $b = 0.2R$; ● – $b = 0.6R$; ▲ – $b = 0.8R$; ▼ – $b = R$.

в кластере k , величины внутренней энергии кластера ε , кинетической энергии атома аргона в Ц-системе T_{Ar} и прицельного параметра взаимодействия b .

4.1. Определение величины вносимой в кластер энергии $\Delta T_-(k, \varepsilon, T_{Ar}, b)$

На рис. 4 показаны зависимости средней энергии, перешедшей от атома аргона к кластеру меди при столкновении (1), от внутренней энергии кластера меди для различных значений кинетической энергии атома аргона. Данные на рис. 4 усреднены по значениям прицельного параметра. Разброс данных в каждой точке достигает 70% (на рис. не показаны).

Как видно из рис. 4, зависимости представляют собой прямые, параллельные оси абсцисс, для кластеров всех рассмотренных размеров. Можно считать это указанием на то, что величина энергии, передаваемой от атома аргона кластеру, не зависит от

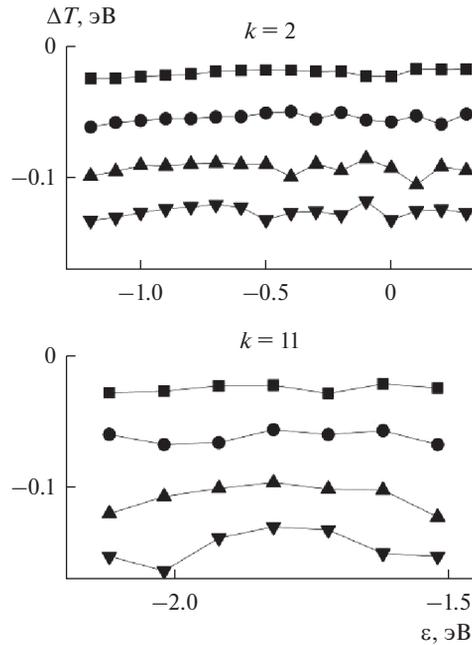


Рис. 4. Зависимость средней энергии, переданной атомом аргона кластерам меди, ($k = 2$ и $k = 11$) от внутренней энергии кластера при различных значениях кинетической энергии атома. ■ — $0 \leq T_{Ar} < 0.1$ эВ; ● — $0.1 \leq T_{Ar} < 0.2$ эВ; ▲ — $0.2 \leq T_{Ar} < 0.3$ эВ; ▼ — $0.3 \leq T_{Ar} < 0.4$ эВ.

внутренней энергии кластера. Предположительно, это происходит потому, что при передаче энергии кластеру, атом аргона взаимодействует не со всей совокупностью атомов металла, а лишь с одним из них, при этом направления и величины скоростей взаимодействующей пары атом аргона — атом металла могут быть распределены в широких пределах, поэтому зависимость от внутренней энергии кластера теряется. Второй вывод очевиден: атом аргона отдает кластеру, в среднем, тем больше энергии, чем больше его кинетическая энергия.

Зависимость средней переданной кластеру при взаимодействии (1) энергии ΔT от значения прицельного параметра показана на рис. 5. Кривые получены при различных значениях кинетической энергии атома. Разброс данных в каждой точке составляет $\approx 70\%$ (на рис. не показаны). Как видно из рис. 5, величина средней отданной кластеру энергии тем больше по абсолютной величине, чем меньше прицельный параметр и больше кинетическая энергия атома аргона.

Таким образом, в реакции (1) возможны исходы, когда атом аргона передает металлическому кластеру часть ΔT своей кинетической энергии. Эта энергия, в среднем, не зависит от внутренней энергии кластера, т.е. имеет вид $\Delta T_-(k, T_{Ar}, b)$. Она приближается к 0 при увеличении прицельного параметра и увеличивается (по абсолютной величине) при увеличении кинетической энергии атома аргона.

4.2. Определение значений отводимой от кластера энергии $\Delta T_+(k, \epsilon, T_{Ar}, b)$

Если $\Delta T > 0$, то часть энергии кластера уносится атомом аргона, и это случай, когда аргон выполняет свою функцию — отводит избыток энергии от “перегретых” кластеров. На рис. 6 показаны зависимости энергии ΔT_+ от значения внутренней энергии ϵ

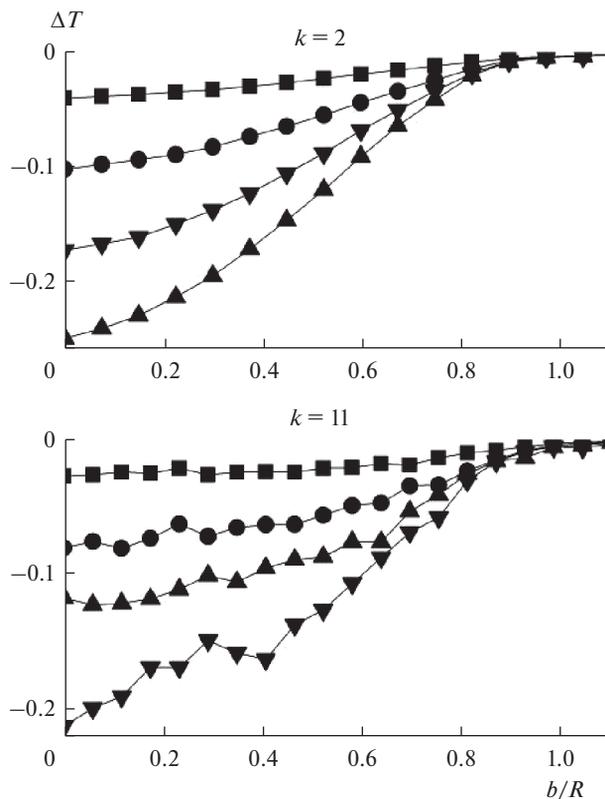


Рис. 5. Зависимость величины средней энергии, переданной кластерам меди ($k = 2$ и $k = 11$), от прицельного параметра взаимодействия для различных значений кинетической энергии атома аргона в Ц-системе. Прицельный параметр отложен в долях от радиусов кластеров R . ■ — $0 \leq T_{\text{Ar}} < 0.1$ эВ; ● — $0.1 \text{ эВ} \leq T_{\text{Ar}} < 0.2$ эВ; ▲ — $0.2 \text{ эВ} \leq T_{\text{Ar}} < 0.3$ эВ; ▼ — $0.3 \text{ эВ} \leq T_{\text{Ar}} < 0.4$ эВ.

для кластеров, содержащих 2 и 11 атомов. Кривые, показанные пустыми символами, построены для различных значений кинетической энергии атома аргона, закрашенные круги показывают среднее значение. Как видно из рисунка, средняя отведенная энергия ΔT_+ стремится к 0 для минимально возможных значений ϵ , так как от равновесного кластера энергия отводиться не может. Вблизи минимально возможных значений ϵ (левый участок графика), данные для ΔT_+ демонстрируют слабую зависимость от других параметров (T_{Ar} , b) на что указывает малый разброс данных для каждой точки в этой области графика. Левый участок каждого графика был аппроксимирован линейной зависимостью, и выяснилось, что угловые коэффициенты этих зависимостей, полученные для кластеров, содержащих различное количество атомов, мало отличаются. Например, для димера меди угловой коэффициент равен 0.097, для 11-ти атомного кластера — 0.099. Правые части зависимостей получены для сильно “перегретых” кластеров и, как можно судить из графиков, статистическому анализу не поддаются из-за малости выборки.

Таким образом, можно заключить, что средняя отведенная энергия слабо зависит от кинетической энергии атома аргона, а ее зависимость от внутренней энергии можно определить как приблизительно линейную, причем угловой коэффициент равен ~ 0.1 и не зависит от количества атомов в кластере. Свободный член этой линейной за-

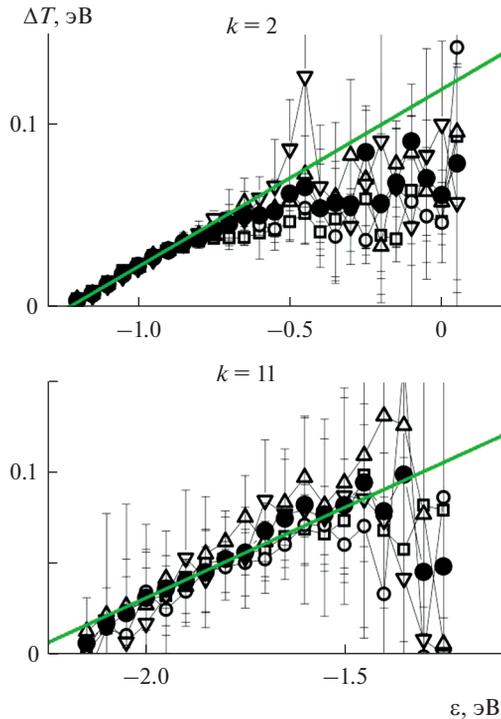


Рис. 6. Зависимости энергии, отведенной от кластеров меди ($k = 2$ и $k = 11$), от внутренней энергии кластера для различных значений T_{Ar} . Прямые линии – аппроксимации начального участка линейной функции. \square – $0 \leq T_{Ar} < 0.1$ эВ; \circ – 0.1 эВ $\leq T_{Ar} < 0.2$ эВ; Δ – 0.2 эВ $\leq T_{Ar} < 0.3$ эВ; ∇ – 0.3 эВ $\leq T_{Ar} < 0.4$ эВ; \bullet – среднее; — — линейная аппроксимация.

зависимости таков, чтобы ΔT обращалось в нуль для равновесных кластеров, то есть на левой границе энергетического интервала, на котором существует кластер.

На рис. 7 показаны зависимости средней энергии, переданной атому аргона от кластера при взаимодействии (1), от значения прицельного параметра столкновения. Зависимости показаны для димеров меди при различных значениях внутренней энергии и усреднены по значениям кинетической энергии атома аргона. Разброс данных для каждой точки достигает 60% (на графиках не показаны). Можно отметить, что величина средней отведенной энергии слабо зависит от прицельного параметра. На это указывает факт, что для фиксированной внутренней энергии кластера графики усредненной энергии представляют собой линии, параллельные оси абсцисс. Гладкий спад значений ΔT до нуля при возрастании прицельного расстояния, связанный с тем, что атомы аргона, пролетающие на большем, чем радиус кластера, расстоянии, с кластером не взаимодействуют.

Таким образом, величина средней отводимой атомом аргона от металлического кластера энергии определяется внутренней энергией кластера и слабо зависит от значения кинетической энергии атома аргона и прицельного параметра взаимодействия, т.е. зависимость имеет вид: $\Delta T_+(k, \epsilon)$. Предположительная причина этого явления заключается в том, что в ситуации, когда имеет место отвод энергии от кластера, атом аргона взаимодействует с кластером, как с единым цельным объектом и, находясь внутри кластера, обменивается энергией с несколькими атомами кластера.

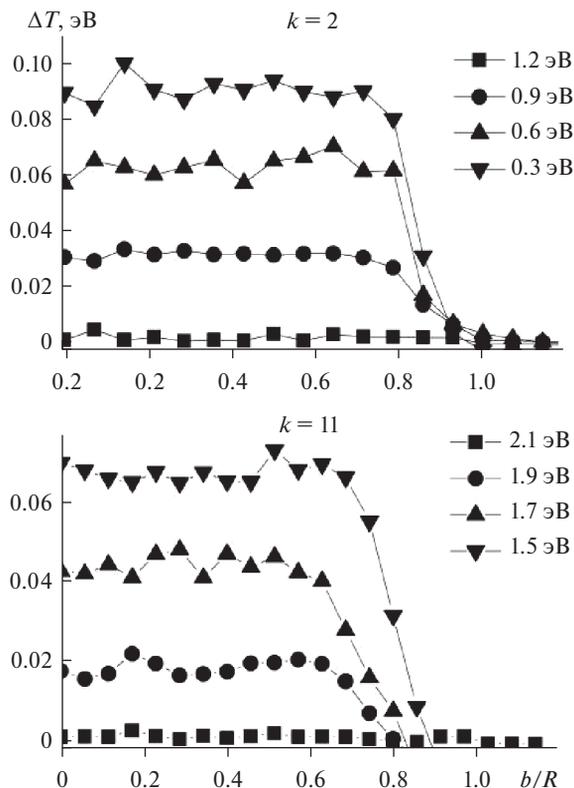


Рис. 7. Зависимость энергии, отведенной от кластера меди ($k = 2$ и $k = 11$) атомом аргона, от прицельного параметра взаимодействия при различных значениях внутренней энергии кластера.

4.3. Статистическая модель передачи энергии

Данные, полученные в разделах 3.1–3.3, 4.1 и 4.3, были сохранены в массивах. Для этого произведена дискретизация параметров: $n = [\epsilon/\delta]$ – значение внутренней энергии кластера, $m = [T_{Ar}/\delta]$ – значение кинетической энергии атома аргона в Ц-системе и $l = [b/\delta_b]$ – прицельный параметр столкновения. Получены массивы $P(k, n, m, l)$ – вероятности отвода тепла при взаимодействии, $\Delta T_-(k, m, l)$ – среднее значение переданной кластеру энергии, $\Delta T_+(k, n)$ – среднее значение отведенной от кластера энергии. Шаг по энергии выбран равным $\delta = 0.01$ эВ, шаг по прицельному параметру $\delta_b = R_1/10 \approx 0.495 \text{ \AA}$, R_1 – радиус атома меди [15].

Опираясь на собранные в массивах $P(k, n, m, l)$, $\Delta T_-(k, m, l)$, $\Delta T_+(k, n)$ данными, можно описать как среднюю энергию, отведенную от кластеров атомами аргона, так и количество энергии, внесенной ими в кластеры для некоторого интервала времени. В макроскопической модели кластер характеризуется количеством атомов k , значением внутренней энергии $n = [\epsilon/\delta]$ и энергией перемещения в ЛСО $p = [T^{ЛСО}/\delta]$, однозначно связанной со скоростью центра масс кластера. Атом аргона характеризуется значением кинетической энергии в ЛСО $q = [T_{Ar}^{ЛСО}/\delta]$, а взаимодействие атом–кластер – прицельным параметром, распределенным, согласно (2) и углом между скоростями кластера и атома в ЛСО, распределенным по (3).

Зная эти величины, получим, что энергия, отведенная от кластера за единичный промежуток времени, находится по следующему алгоритму:

1) Из известных концентраций кластеров, обладающих определенным значением энергии и скорости, $C(k, n, p)$ и концентрации атомов аргона с заданным значением энергии $C_{Ar}(q)$ вычисляется количество столкновений кластер–атом за единичный промежуток времени $Z(k, n, p, q) = \sigma v C(k, n, p) C_{Ar}(q)$, где $\sigma = \pi(R_k + R_{Ar})^2$ – сечение взаимодействия, R_k – радиус кластера [15], $R_{Ar} = 3 \text{ \AA}$ – радиус атома аргона, $v = \sqrt{(V_k^{ЛСО})^2 + (V_{Ar}^{ЛСО})^2}$ – средняя относительная скорость, которая вычисляется через соответствующие энергии.

2) Подразумеваемая известным угол φ между скоростями кластера и атома аргона и значения скорости в ЛСО, вычисляется кинетическая энергия аргона T_{Ar} в Ц-системе и $m = [T_{Ar}/\delta]$.

3) Средняя энергия, отведенная от кластеров за единичный промежуток времени, в расчете на единицу объема вычисляется как

$$Q_+ = \sum_{\varphi} \sum_{k,n,p,q,m,l} \left(Z(k, n, p, q) \frac{2\pi l \delta_b^2}{R_k^2} P(k, n, m, l) \Delta T_+(k, n) \frac{\sin \varphi}{2} \delta_{\varphi} \right).$$

Аналогично вычисляется энергия, переданная кластерам от атомов аргона при взаимодействии:

$$Q_- = \sum_{\varphi} \sum_{k,n,p,q,m,l} \left(Z(k, n, p, q) \frac{2\pi l \delta_b^2}{R_k^2} (1 - P(k, n, m, l)) \Delta T_-(k, m, l) \frac{\sin \varphi}{2} \delta_{\varphi} \right).$$

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе данных МД-моделирования проведен анализ обмена энергией во взаимодействиях кластеров разного размера с атомами аргона и получены следующие результаты.

1. Предложено математическое описание взаимодействия между атомом аргона и металлическим кластером, пригодное для использования в макроскопической модели. В качестве параметров взаимодействия выбраны внутренняя энергия кластера, кинетическая энергия атома аргона в системе центра масс кластера и прицельный параметр (ϵ, T_{Ar}, b).

2. Показано, что в результате столкновения между кластером и атомом аргона, среднее приращение кинетической энергии атома аргона $\Delta T = T'_{Ar} - T_{Ar}$ при столкновении объектов с одинаковыми характеристиками (k, ϵ, T_{Ar}, b) может быть как положительной так и отрицательной величиной. Предположительно, внесение энергии в кластер ($\Delta T < 0$) происходит, когда атом аргона взаимодействует только с одним атомом кластера, тогда как при отборе энергии ($\Delta T > 0$) атом аргона успевает обмениваться энергией с несколькими атомами кластера. Знак ΔT , следовательно, определяется внутренней конфигурацией кластера и его ориентацией по отношению к налетающему атому аргона.

Получен массив вероятности исходов “энергия отводится от кластера ($\Delta T > 0$)” и “энергия вносится в кластер” в зависимости от значений параметров взаимодействия.

3. Получен массив значений приращения $\Delta T(k, \epsilon, T_{Ar}, b)$ в обоих случаях. Обнаружено, что величина ΔT при ($\Delta T < 0$) зависит от кинетической энергии атома аргона и прицельного параметра взаимодействия, тогда как величина ΔT при ($\Delta T > 0$) определяется только его внутренней энергией.

4. Показана теоретическая возможность вычисления теплоты конденсации, исходя их макроскопических величин: концентраций кластеров и атомов аргона и функций распределения по кинетической и внутренней энергиям.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты 20-03-00527 А, 20-03-00370 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2007.
2. Фришберг И.В., Кватер Л.И., Кузьмин Б.П., Грибовский С.В. Газофазный метод получения порошков. М.: Наука. 1978.
3. Иванов А.М., Хитрин А.В., Брюханов В.В. Получение наночастиц меди, латуни и серебра лазерной абляцией и исследование полученных структур оптическими методами // Естественные и технические науки. 2011. № 5. С. 26.
4. Локтионов Е.Ю., Овчинников А.В., Протасов Ю.С., Протасов Ю.Ю., Ситников Д.С. Газо-во-плазменные потоки при фемптосекундной лазерной абляции металлов в вакууме // Теплофизика высоких температур. 2014. 52. № 1. С. 141.
5. Домашенко В.В., Лернер М.И., Псахье С.Г. Синтез композиционных наночастиц металлов методом электрического взрыва проводников // Журн. структурной химии. 2004. 45. С. 112.
6. Yang H., Goudeli E., and Hogan C.J. Condensation and dissociation rates for gas phase metal clusters from molecular dynamics trajectory calculations // J. Chem. Phys. 2018. 148. P. 164304.
7. Воронцов А.Г., Коренченко А.Е., Гельчинский Б.Р. Анализ стабильности малых металлических кластеров при конденсации паров металла // Теплофизика высоких температур. 2019. 57. № 3. С. 404–407.
8. Ленев Д.Ю., Норман Г.Э. Молекулярное моделирование термической аккомодации атомов аргона на кластерах атомов железа // Теплофизика высоких температур. 2019. 57. № 4. С. 534–542.
9. Shepkasov I.V., Gafner Y.Y., and Gafner S.L. Synthesis of Cu nanoparticles by condensation from the gas phase // Phase Transitions. 2017. 90. № 6. P. 590–597.
10. Смирнов Б.М. Процессы с участием кластеров и малых частиц в буферном газе, // Успехи физических наук. 2011. Т. 181. № 7. С. 713–745.
11. Фисенко С.П. Микроструктура поля пересыщения при гомогенной нуклеации в парогазовой смеси // Журн. технической физики. 2013. Т. 83. № 5. С. 35–40.
12. Вараксин А.Ю. Кластеризация частиц в турбулентных и вихревых двухфазных потоках // Теплофизика высоких температур. 2014. 52. № 5. С. 777–789.
13. Вараксин А.Ю. Столкновения частиц и капель в турбулентных двухфазных потоках // Теплофизика высоких температур. 2019. 57. № 4. С. 588–608.
14. Коренченко А.Е., Гельчинский Б.Р. Математическое моделирование процесса образования металлических наночастиц при конденсации паров расплавленного металла // Расплавы. 2011. № 1. С. 60–67.
15. Коренченко А.Е., Воронцов А.Г., Гельчинский Б.Р., Жукова А.А. Определение радиусов малых кластеров меди на основе моделирования процесса газофазной конденсации // Теплофизика высоких температур. 2019. 57. № 2. С. 304–307.
16. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R., Sannikov G.P. Statistical analysis of dimer formation in supersaturated metal vapor based on molecular dynamics simulation // Physica A. 2018. 496. P. 147–155.
17. Коренченко А.Е., Воронцов А.Г., Жукова А.А. Макроскопическая модель нуклеации при конденсации паров меди в среде инертного газа // Расплавы. 2019. № 6. С. 601–609.
18. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // J. Computational Physics. 1995. 117. P. 1–19.
19. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // Phys. Rev. B. 1986. 33. P. 7983–7991.
20. Morse M.D. Clusters of transition-metal atoms // Chem. Revs. 1986. 86. P. 1049–1109.

STATISTICAL MODEL OF ENERGY EXCHANGE FOR COPPER VAPOR CONDENSATION IN AN INERT GAS ATMOSPHERE

A. E. Korenchenko^{1, 2}, B. R. Gel'chinskii², A. G. Vorontsov³, A. A. Zhukova¹

¹Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia

²Institute of Metallurgy, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

³South Ural State University (NRU), Chelyabinsk, Russia

We performed a statistical analysis of the result of MD simulation of gas-phase “self-assembly” nanoclusters during condensation of metal vapor. We focused on the energy transfer between small clusters and argon atoms, which allowed us to determine the heat transfer parameters between clusters and the environment at the initial stage of condensation. A numerical model based on averaged molecular dynamics data is proposed. The model makes it possible to transfer information from molecular dynamics simulation to a macroscopic model of condensation. The results can be used in the multiscale simulation of nucleation to predict the size distribution of nanoparticles in their industrial production.

Keywords: simulation, condensation, metal clusters, exchange of energy

REFERENCES

1. Gusev A.I. Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies] M.: Fizmatlit 2007. (In Russian).
2. Frishberg I.V., Kvater L.I., Kuzmin B.P., Gribovsky S.V. Gazofaznyy metod polucheniya poroshkov [Gas-phase method for producing powders] M.: Nauka 1978. (In Russian).
3. Ivanov A.M., Khitrin A.V., Bruchanov V.V. Polucheniye nanochastits medi, latuni i serebra lazer-noy ablyatsiyey i issledovaniye poluchennykh struktur opticheskimi metodami [Obtaining nanoparticles of copper, brass and silver by laser ablation and the study of the obtained structures by optical methods] // Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki. 2011. № 5. P. 26. (In Russian).
4. Loktionov E.Yu., Ovchinnikov A.V., Protasov Yu.S., Protasov Yu.Yu., Sitnikov D. S. Gas-plasma flows under femtosecond laser ablation for metals in vacuum // High Temperature. 2014. **52**. P. 132–134.
5. Domashenko VV, Lerner M.I., Psahye S.G. Sintez kompozitsionnykh nanochastits metallov metodom elektricheskogo vzryva provodnikov [Synthesis of composite metal nanoparticles by the method of electric explosion of conductors] Zhurnal strukturnoy khimii. 2004. **45**. P. 112. (In Russian).
6. Yang H., Goudeli E., and Hogan C.J. Condensation and dissociation rates for gas phase metal clusters from molecular dynamics trajectory calculations // J. Chem. Phys. 2018. **148**. P. 164304.
7. Vorontsov A.G., Korenchenko A.E., Gelchinski B.R. Analysis of Stability of Small Metal Clusters during Metal Vapor Condensation // High Temperature. 2019. V. 57. P. 368–371.
8. Lenev D.Y. and Norman G.E. Molecular modeling of thermal accommodation of argon atoms on clusters of iron atoms // High Temperature. 2019. **57**. № 4. P. 490–497.
9. Chepkasov I.V., Gafner Y.Y., and Gafner S.L. Synthesis of Cu nanoparticles by condensation from the gas phase // Phase Transitions. 2017. 90. № 6. P. 590–597.
10. Smirnov B.M. Processes involving clusters and small particles in a buffer gas // Phys. Usp. 2011. **54**. P. 691–721.
11. Fisenko S.P. Microstructure of the supersaturation field in homogeneous nucleation in a vapor-gas mixture // Technical Physics. The Russian J. Applied Physics. 2013. **58**. № 5. P. 658–663.
12. Varaksin A.Y. Clusterization of particles in turbulent and vortex two-phase flows // High Temperature. 2014. **52**. P. 752–769.
13. Varaksin A.Y. Collision of Particles and Droplets in Turbulent Two-Phase Flows // High Temperature. 2019. **57**. P. 555–572.
14. Korenchenko A.E., Gel’chinskii B.R. Mathematical simulation of the formation of metallic nanoparticles during the condensation of molten metal vapors // Russian metallurgy. 2011. № 8. P. 723–728.
15. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel’chinskii B.R., Zhukova A.A. Determination of small copper clusters based on simulation of the process of gas phase condensation // High Temperature. 2019. **57**. № 2. P. 275–278.
16. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel’chinskii B.R., Sannikov G.P. Statistical analysis of dimer formation in supersaturated metal vapor based on molecular dynamics simulation // Physica A. 2018. 496. P. 147–155.
17. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Zhukova A.A. Macroscopic model of copper vapor condensation in an inert gas atmosphere // Russian metallurgy. 2019. № 6. P. 601–609.
18. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // J. Computational Physics. 1995. **117**. P. 1–19.
19. Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // Phys. Rev. B. 1986. **33**. P. 7983–7991.
20. Morse M.D. Clusters of transition-metal atoms // Chem. Revs. 1986. **86**. P. 1049–1109.