

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ КОНДЕНСАЦИИ НАНОЧАСТИЦ Ni ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

*С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер**

*Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова
655000, Абакан, Россия*

Поступила в редакцию 16 апреля 2008 г.

Процесс конденсации из газовой среды 8000 атомов Ni исследован методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи. Подробно изучена эволюция моделируемой системы при охлаждении с фиксированной скоростью от температуры 1000 К до 77 К. На основе полученных данных идентифицированы четыре различные стадии развития системы из состояния горячего газа отдельных атомов в состояние небольшого числа синтезированных частиц. Из анализа возможных механизмов образования сделан вывод о том, что агломерация является основным сценарием роста наночастиц. Проведенное моделирование показало, что по отношению к процессам агломерации имеются две основные стадии формирования кластеров. На первой стадии происходит образование жидких сферических кластеров с наличием однородного распределения частиц по размеру. Вторая стадия характеризуется четко различимой сменой однородного распределения на двухмодальное, причиной которого является объединение кластеров достаточно большого размера. Синтезированные из газовой фазы частицы были исследованы с помощью СНА-анализа [25] и был сделан вывод, что полученные при моделировании нанокластеры имели в большинстве случаев либо икосаэдрическую структуру, либо совокупность ГПУ- и ГЦК-структур.

PACS: 61.46.Bc, 64.60.A-, 64.60.Ej, 64.60.qe, 64.70.dg

1. ВВЕДЕНИЕ

Конденсация из газовой фазы играет важную роль при промышленном производстве различных наноматериалов. С использованием такого рода синтеза теоретически возможно создание наночастиц с контролируемым химическим составом [1], степенью дефектности, внутренней структурой и фиксированным распределением по размеру. Кроме этого, при синтезе из газовой среды легче осуществляется контроль основных параметров экспериментальных установок [2].

Несомненным является то, что производство наночастиц с заранее определенным размером, видом и структурой может стать еще одним важным шагом в направлении более полного их технического применения. Но, как известно, подготовка кластеров определенной величины и формы является трудной технической задачей. Проблема производства макроскопического количества (несколько мил-

лиграмм) кластеров заданного размера решена только для нескольких сортов наночастиц. Примером могут служить кластеры C₆₀ или другие фуллерены, а также некоторые кластеры золота, например Au₅₅, получаемые химическим путем. В отличие от благородных металлов синтез наночастиц Ni химическими методами представляется все же довольно затруднительным [3]. Поэтому развитие индустриально востребованных технологий производства нанокластеров требует подробного изучения систем нанометрового диапазона и, в особенности, поведения и эволюции свободных кластеров.

Отметим, что металлические наночастицы уже широко используются в самых различных областях нанотехнологий: от катализа [4, 5] до наноэлектронных устройств [6] и накопителей энергии. Однако техническое применение кластеров предъявляет очень серьезные требования к размеру частиц, их внешнему виду, внутреннему строению и степени дефектности. Хорошо известно, что именно размер частиц, их вид и кристаллическая структура опреде-

*E-mail: ygafner@khsu.ru

ляют физические и химические свойства составленных из них объемных материалов.

Частицы никеля представляют особый интерес для исследования благодаря своим электронным, ферромагнитным и каталитическим свойствам [7]. Использование единичных металлических нанокристаллов Ni также может быть очень широким: от дискретных блоков магнитных накопителей информации до высоко избирательного нанокатализа.

Применение нанокристаллических материалов в качестве катализаторов оправдано в первую очередь наличием большой величины поверхности, благодаря чему имеется значительное число атомов с пониженным координационным числом. Именно эти атомы могут стать центрами различных химических реакций. В результате наличия большого числа таких активных центров нанокатализаторы имеют существенные преимущества по активности реакций, селективности, времени длительности и выходу готовой продукции по отношению к традиционным объемным катализаторам.

В последнее время развитие получает аэрозольный катализ с использованием свободных наночастиц никеля, синтезированных при конденсации из газовой среды [5, 8]. В этом случае каталитическая активность возрастает более, чем в 50 раз по сравнению с аналогичными наночастицами на подложке [8]. В работе [8] также показано, что каталитическая активность частиц Ni в газовой среде в реакциях образования метана $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ приходится на 14 нм, в то время как для кластеров на SiO_2 -подложке максимум активности наблюдается при диаметре кластера $D = 25$ нм. Изменяя средний размер кластеров Ni, можно контролировать скорость протекания данной химической реакции, имеющей огромное значение в проблемах экологии и индустрии.

Для производства наночастиц используется довольно много методик, но, к сожалению, приходится констатировать, что проблема подготовки кластеров с определенным размером, структурой и физическими свойствами технически все же не решена. Некоторые из методов промышленного производства наночастиц поддаются непосредственному компьютерному моделированию, в частности, синтез нанокластеров из газовой фазы способом конденсации. Несмотря на принципиальную возможность, работ по компьютерному анализу такого синтеза известно очень мало, что связано со сложностью происходящих процессов [9]. Нами используется методика компьютерной имитации формирования нанокластеров из высокотемпературной газовой среды, позволяю-

щая с большой степенью достоверности прогнозировать возможные результаты синтеза [10].

Таким образом, целью работы является оптимизация условий синтеза нанодисперсных порошков металлов, образующихся в процессе конденсации из высокотемпературной газовой фазы при испарении исходных веществ с целью производства наночастиц фиксированного размера, формы и структуры.

2. МЕХАНИЗМЫ РОСТА КЛАСТЕРОВ

Как известно, свойства наночастиц во многом определяются их структурой, которая, 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 [11].

С целью исследования формирования металлических наночастиц рассмотрим методику производства нанокластеров Ni при конденсации из газовой среды. При конденсации из газовой фазы насыщенные пары металла разбавляются атмосферой инертного газа, причем роль инертного газа сводится, главным образом, к охлаждению паров металла и контролю его температуры. При используемом нами подходе [10] влияние окружающей среды очень мало и заключается только в удалении избыточного тепла из моделируемой области. Компьютерный анализ начинается со стадии поступления перенасыщенного металлического пара в область конденсации.

В зависимости от плотности пара и температуры окружающего пространства возможны различные механизмы роста кластеров. При малой степени перенасыщения в метастабильной газовой фазе образование кластера начинается с гомогенной нуклеации [11]. Под этим термином понимается случайный процесс образования малого кластера критического размера (зародыша). В области перенасыщенного пара возможны колебания плотности в достаточно широких пределах, что и приводит к формированию зародышей, которые могут либо продолжить свой рост до уже стабильной частицы в жидким состоянии, либо вновь испариться в газовую fazу.

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. 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.

3. ПОТЕНЦИАЛ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ

При используемом нами молекулярно-динамическом рассмотрении численно решаются уравнения движения Ньютона для каждого из атомов, находящегося в силовом поле остальных атомов. Для вычисления действующих между ними сил необходимо использовать потенциал взаимодействия какого-либо вида. Существует множество различных приближений, отличающихся как уровнем сложности математического аппарата, так и степенью учета особенностей взаимодействия. При компьютерных вычислениях используются межатомные потенциалы различного вида: от потенциалов для первоосновных методов (*ab initio*) до простых эмпирических потенциалов ленард-Джонсовского типа.

Выбор потенциала конкретного вида определяется характером поставленной задачи и теми свойствами, которые необходимо изучить. От выбора потенциала зависит также временная шкала, доступная для моделирования и уровень достоверности полученных результатов. В случае *ab initio* вычислений расчет сил взаимодействия занимает очень много времени. Использование данного метода позволяет проводить вычисления только в пикосекундном диапазоне, что дает хорошее описание свойств, связанных с электронной структурой атомов или молекул. Парные потенциалы Ленард-Джонса рассчитывают-

ся намного быстрее и позволяют проводить вычисления до десятков и сотен наносекунд.

В случае инертных газов, таких как аргон, потенциал данного типа является приближением, дающим грамотное описание макроскопических свойств и структуры. В случае металлов при моделировании используют потенциалы с фиксированным радиусом обрезания, что позволяет использовать потенциалы с малым радиусом взаимодействия. Однако потенциал Ленард-Джонса не может использоваться, так как не учитывает многочастичный характер взаимодействия, характерный для металлов.

На основе всего сказанного выше моделирование процессов формирования нанокластеров Ni из газовой среды было проведено с использованием потенциалов сильной связи (tight-binding), описанных в работе [12] и применяемых для вычисления сил межатомного взаимодействия. На наш взгляд, это позволяет достаточно аккуратно рассмотреть процессы формирования частиц на временных шкалах, характерных для процессов нуклеации и дальнейшего роста частиц, и учесть основные особенности межатомного взаимодействия в никеле [10].

Хотя более сложные модели, подобные методу *ab initio*, более реалистичны, была использована более простая и эффективная компьютерная программа для имитации эволюции системы, состоящей из нескольких тысяч атомов, до интервала времени в несколько наносекунд. Даже при современном уровне развития компьютерной техники такое моделирование оказывается невозможным при использовании методов *ab initio*. С другой стороны, потенциалы, разработанные Клери и Розато [12], были успешно применены в целом ряде кластерных исследований [13–21]. Для определения скорости движения атомов использовался скоростной алгоритм Верледа [22] с шагом по времени $h = 2$ фс.

4. ТЕХНИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Основным ансамблем для молекулярно-динамических исследований является микроканонический или NVE-ансамбль. Во время моделирования в таком ансамбле сохраняются постоянными число N имитируемых частиц, объем V системы и ее полная энергия E . Такой ансамбль применим для однородной системы, но плохо работает в случае фазовых изменений. При формировании конденсированного зародыша из газовой фазы потенциальная энергия трансформируется в кинетическую. Если эта кине-

тическая энергия не удаляется из системы, то она увеличивает скорость атомов зародыша, и он вновь испаряется. Следовательно, выделяющееся при объединении атомов тепло должно быть каким-либо образом выведено из имитируемого пространства, для чего используются различного рода термостаты.

Основной идеей предлагаемого моделирования конденсации наночастиц из газовой фазы было уменьшение до минимального уровня скорости процессов образования первичных частиц из перенасыщенного пара атомов металла. Если этого не сделать, то уже отдельные атомы или очень малые кластеры будут захвачены собирающей поверхностью. Для предупреждения подобной ситуации необходимо использовать в зоне конденсации некий инертный газ, столкновения с атомами которого понижает интенсивность диффузионных процессов атомов вне источника перенасыщенного пара.

Начальной точкой процесса конденсации наночастиц из газовой фазы была конфигурация, содержащая 8000 атомов Ni, распределенных в простой кубической решетке с параметром решетки $15a_B$, где a_B — радиус Бора, с периодическими граничными условиями. Выбор для моделирования простой кубической решетки может показаться несколько неожиданным. Однако расстояние между атомами в такой решетке оказывается больше радиуса обрезания, который для используемого потенциала взаимодействия составил $r_c = 11.1a_B$.

Кроме того, начальная скорость атомов соответствовала случайному распределению Максвелла–Больцмана при начальной температуре $T_i = 1000$ К [23]. Все это дает основания полагать, что имитируемая система очень быстро теряет память о своем первоначальном распределении. Такое значительное падение корреляции происходит также из-за того, что уже на самой начальной фазе моделирования температура рассматриваемой системы резко повышается из-за процессов формирования димеров, тримеров и малых кластеров, в результате чего высвобождающаяся энергия связи трансформируется в кинетическую энергию.

Во время моделирования охлаждения системы с некоторой фиксированной скоростью использовался термостат Андерсона для удаления избыточной энергии из системы [24]. В этом стохастическом методе атомы испытывают случайные столкновения с некими виртуальными частицами. Эффект этих столкновений проявляется в том, что скорость реальных частиц понижается случайным образом по сравнению с распределением Максвелла–Больцмана при предыдущей температуре. В на-

шем случае такие столкновения имитируют взаимодействие с инертным газом, применяемым в реальных экспериментах по синтезу нанокластеров из газовой среды. Используя данный метод при частоте столкновений частиц $U = 0.025$ пс⁻¹, удалось охладить моделируемую систему до конечной температуры $T_f = 77$ К.

Анализ процессов конденсации был выполнен с помощью компьютерной программы MDNTP, разработанной Р. Майером (Ralf Meyer, Universität Duisburg, Germany). Расчеты проводились на рабочей станции DELL PE SC 1420 на базе двух двуядерных 64-разрядных процессоров Intel Xeon с тактовой частотой 3.2 ГГц и объемом оперативной памяти 2 Гб в операционной среде Linux SuSE версии 10.0.

5. ОБЩИЙ АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ СИСТЕМЫ

Во время моделирования конденсации наночастиц из газовой фазы конфигурация системы сохранялась через интервал времени 1.0 пс. Кроме прямого визуального исследования эволюции моделируемой системы, такие конфигурации дают нам возможность провести два вида анализа:

- а) анализ синтезированных кластеров по отношению к их числу и размеру;
- б) так называемый анализ ближайших соседей (CNA — common-neighbor analyse), основанный на работе [25] и дающий нам информацию о кристаллической структуре кластера.

Заметим, что общая структура всей моделируемой системы может быть получена при вычислении функции радиального распределения $g(r)$, показывающей среднее расстояние до первых, вторых и т. д. соседей. Это, однако, будет некоторым обобщенным свойством всех локальных структур всех атомов во всех образованных при конденсации частицах. Для того чтобы определить структуру каждой синтезированной частицы по отдельности, был использован CNA-метод [25]. Этот метод определяет число ближайших, вторых, третьих и т. д. соседей каждого из атомов в кластере в пределах определенных расстояний, полученных на основе анализа функции радиального распределения.

С помощью анализа так называемых «мгновенных снимков», сделанных во время процесса моделирования, можно идентифицировать четыре различные стадии развития системы при ее эволюции из состояния горячего газа отдельных атомов в состояние небольшого числа синтезированных частиц (рис. 1).

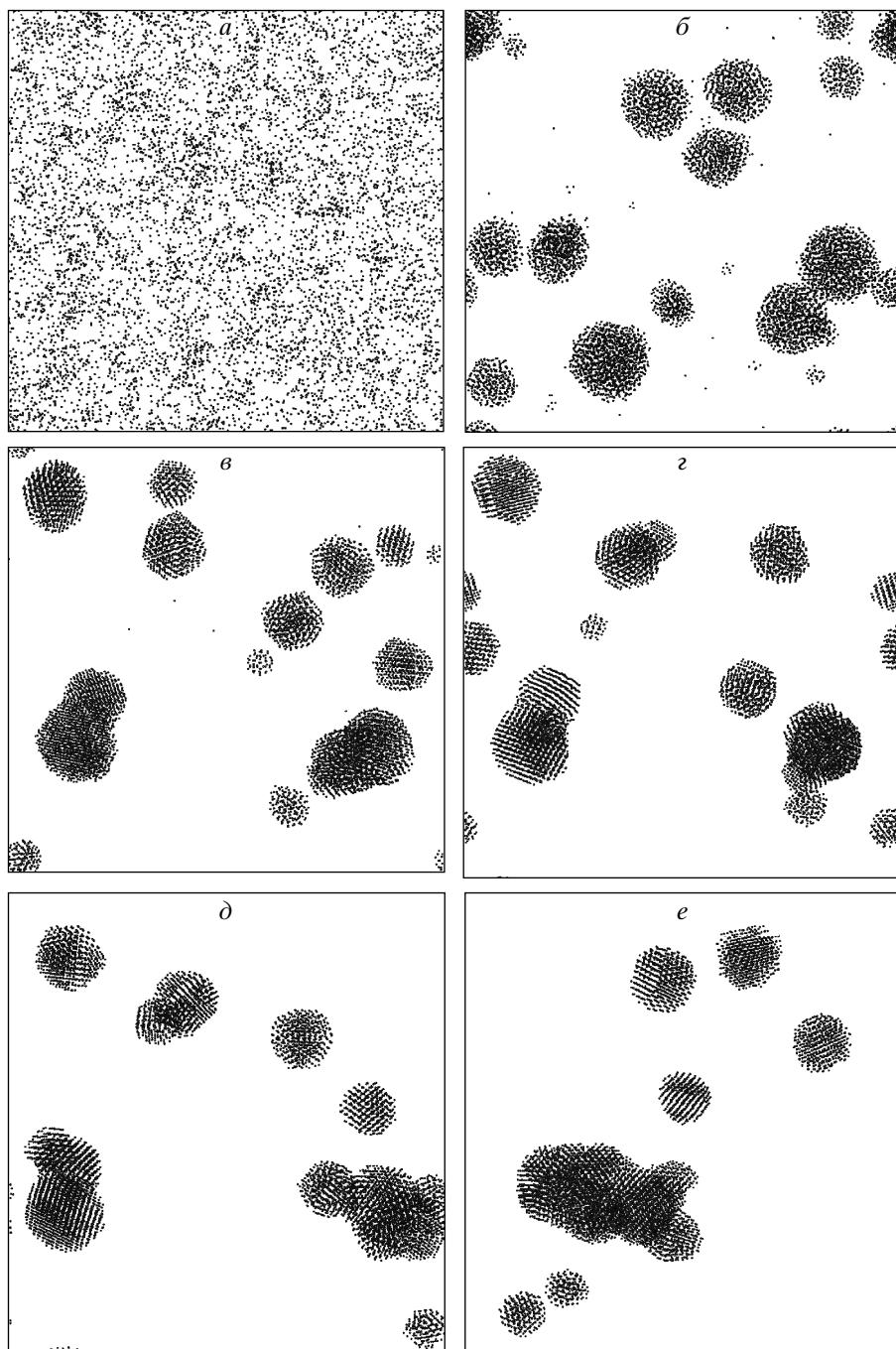


Рис. 1. Эволюция системы из 8000 атомов Ni от стадии горячего газа единичных атомов до стадии конденсированных наночастиц; $t = 5$ пс (*a*), 0.2 (*b*), 0.42 (*c*), 0.8 (*d*), 1.5 (*e*) нс; $T = 5850$ (*a*), 1300 (*b*), 300 (*c*), 80 (*e*) К, 77 (*d,e*) К

Как было сказано, высвобождение энергии связи во время начального формирования кластеров малого размера приводит к значительному повышению температуры до максимального значения $T = 5680$ К. Во время этой начальной фазы система может быть

описана как горячий газ атомов металла, что и показано на рис. 1*a*.

Использование термостата Андерсона плавно понижает температуру моделируемой системы, и атомы Ni начинают конденсироваться с образованием

горячих жидкых капель. В процессе моделирования также возможна ситуация, при которой в случае высоких температур и соответственно высоких кинетических энергий отдельные атомы достигают таких значительных скоростей, что притяжение кластера уже не является достаточным, чтобы удержать их. Таким образом, происходит испарение одного или нескольких атомов. Испаренный атом движется с постоянной скоростью и все дальше отдаляется от оставшейся ($N - 1$)-атомной наночастицы. Однако наличие периодических граничных условий приводит к тому, что эти испаренные атомы не покидают имитируемую область, а с течением времени попадают в зону притяжения какого-либо кластера, так что случайное движение сменяется дрейфом и происходит прилипание данных единичных атомов к уже сформированной жидкой наночастице. Аналогичный механизм объединения использовался и в случае жидких зародышей.

При времени $t = 0.2$ нс после начала моделирования температура уменьшается до значения $T = 1300$ К, практически все атомы никеля к этому времени сконденсировались в жидкие кластеры сферической формы (рис. 1б). Наибольший по размеру кластер, изображенный на этом рисунке, содержит 1172 атома, 96 % всех атомов оказались расположеными в кластерах с размером, превышающим 100 атомов, а 86 % — в кластерах с размером более 200 атомов. Хотя во время этой стадии многие кластеры подвержены процессам коагуляции (уплотнения), здесь уже можно говорить о коалесценции, так как объединяющиеся жидкие кластеры мгновенно теряют всякую информацию о своем предыдущем состоянии.

При дальнейшем понижении температуры большинство из первичных частиц агломерировали в большие кластеры уже не сферической формы, что и видно на рис. 1в,г. Отметим, что к времени $t = 0.74$ нс единичные свободные атомы никеля полностью исчезают, как и кластеры, содержащие менее 60 атомов. Именно на этой стадии происходит кристаллизация наночастиц с «замораживанием» образующейся формы кластера, хотя на самых ранних этапах этой стадии еще возможно некоторое ее изменение при объединении кластеров небольшого размера.

Рисунок 1д показывает систему при $t = 1.5$ нс, когда температура впервые уменьшается до своего конечного значения $T_f = 77$ К. К этому времени большинство из кластеров малого размера исчезло, и 95 % всех атомов находилось в кластерах с размером, превышающим 200 атомов, хотя самый боль-

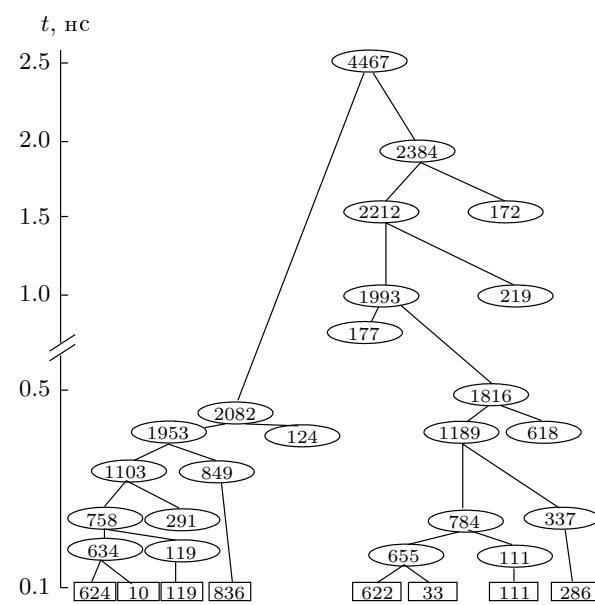


Рис. 2. Эволюция кластера, состоящего из 4467 атомов

шой из кластеров содержал уже 2212 атомов. На конечной стадии моделирования большинство из первичных частиц агломерировали в большие кластеры, что и видно на рис. 1е. Размер оставшихся на этой стадии 8 наночастиц варьируется от 183 до 4467 атомов.

Для того чтобы лучше понять формирование самого большого кластера, мы выделили из «мгновенных снимков» моделируемой системы процессы столкновений, приведшие к образованию этой частицы. История частицы показана на рис. 2. Окончательно данный кластер был сформирован при $t = 2.5$ нс, когда частица Ni_{2082} столкнулась с частицей Ni_{2384} (рис. 3). Последняя из этих частиц возникла в результате объединения при $t = 1.5$ нс двух частиц, содержащих 2212 и 172 атома. В конечном итоге кластер из 4467 атомов оказался результатом агломерации более 20 отдельных первичных частиц с типичным размером от 1 до 2 нм.

Некоторые из составивших данный кластер частиц были сформированы на самых ранних стадиях моделирования и точное время их образования не известно. Небольшое различие между размером объединяющихся кластеров и размером конечной частицы происходит из-за столкновений первичных частиц с единичными атомами или группами малых кластеров из шести или менее атомов, которые не учитывались при анализе.

В качестве сравнения с данными прямого эксперимента можно привести данные работы [26].

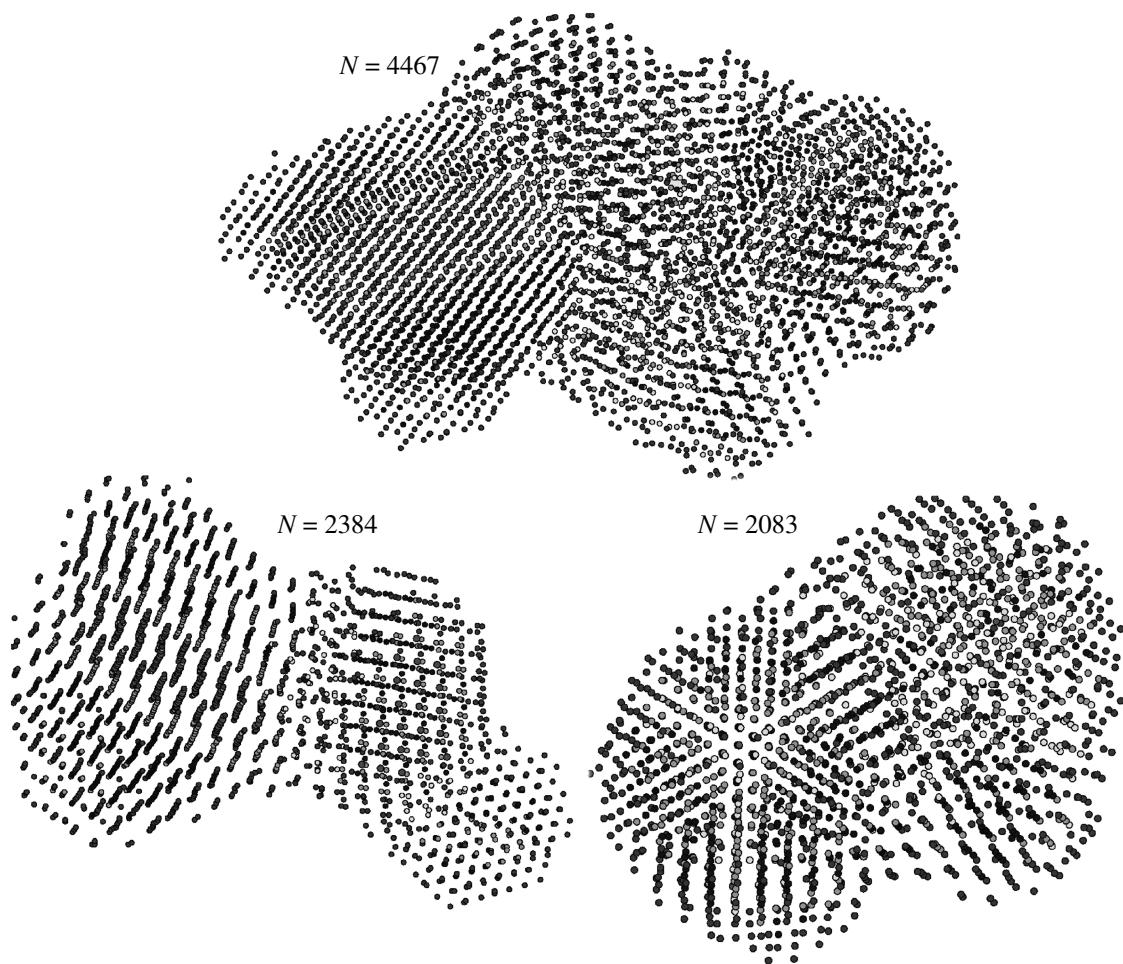


Рис. 3. Кластер Ni, состоящий из 4467 атомов, и две наночастицы, образовавшие его при $t = 2.5$ нс

Несмотря на то что полученные в ней частицы значительно больше синтезированного нами кластера с $N = 4467$, наблюдается достаточно неплохое соответствие внешнего вида рассматриваемых частиц.

Другим экспериментальным доказательством правильности проводимого исследования может стать работа [2], где изучалось формирование наночастиц никеля из газовой фазы в СО-атмосфере. В работе [2] было показано, что при малом времени проведения эксперимента (менее 1 с), температуре 300 °С и малом содержании СО-составляющей происходило образование единичных кристаллов чистого никеля размером от 4 до 15 нм. Размер смоделированного нами кластера с $N = 4467$ составляет примерно 4.6 нм, что хорошо укладывается в указанный выше диапазон.

Другой важной тенденцией, подтверждаемой работой [2], является тот факт, что с увеличением времени эксперимента наблюдался рост среднего раз-

мера кластера до некоторого предельного значения, что также имеет место и при нашем компьютерном моделировании синтеза наночастиц никеля из газовой среды.

Данная тенденция подтверждается и работой [8], где исследовались каталитические свойства полученных из газовой среды наночастиц Ni. Из нее следует, что при времени синтеза менее 0.1 с средний размер полученных частиц составляет порядка 2 нм, что также подтверждает правильность проводимого моделирования, несмотря на малое число (8000) атомов никеля и малый объем имитируемого пространства (5445 нм³).

На рис. 4 более наглядно показано несколько различных стадий развития кластера, содержащего 2384 атома. В дополнение к одной из первичных частиц, послужившей основой для формирования кластера ($N = 784$), показан кластер Ni₁₁₈₉ сразу после своего формирования при времени $t = 0.34$ нс, клас-

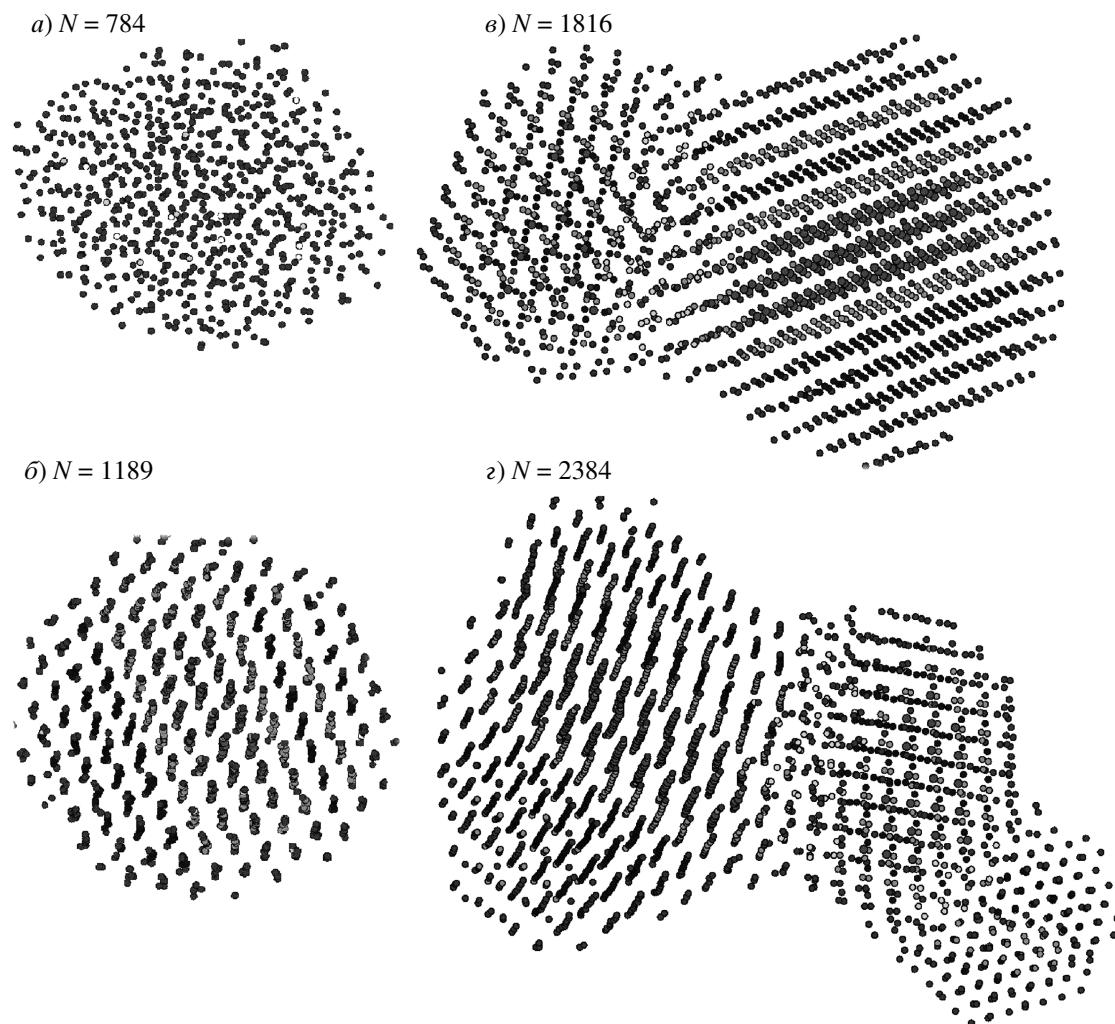


Рис. 4. Различные стадии роста кластера из 2384 атомов Ni

тер N_{1816} непосредственно перед его столкновением с частицей N_{177} при $t = 0.8$ нс, а также конечный кластер с $N = 2384$ в конце процесса формирования ($t = 2.0$ нс). Можно видеть, что первичная частица (рис. 4 b), образованная при кристаллизации жидкой капли (рис. 4 a), имела практически сферическую форму со слабо выраженнымими гранями.

В противоположность этому, агломерированная частица (рис. 4 c) имеет сильно выраженную фасетную структуру. На рис. 4 d очень хорошо видна червеподобная форма частицы, появившейся в результате объединения хорошо упорядоченных кристаллических сегментов. Анализ, проведенный с использованием CNA-метода, показал, что частица обладает симметрией, характерной для совокупности ГЦК-ГПУ-структур (рис. 4). По всей видимости, именно из таких кластеров возможно образование

экспериментально наблюдаемых структур цепочечного типа [2].

6. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОДЕЛИРУЕМЫХ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРУ

Одной из основных целей предлагаемой работы являлось исследование методом компьютерной имитации процессов возникновения наночастиц Ni из газовой фазы относительно размера синтезированных частиц и формирующуюся при этом структуры, а также нахождение зависимостей между различными физическими параметрами и процессами образования. При подобном моделировании была показана четкая зависимость между числом образующихся кластеров, их размером (рис. 5), структурой и време-

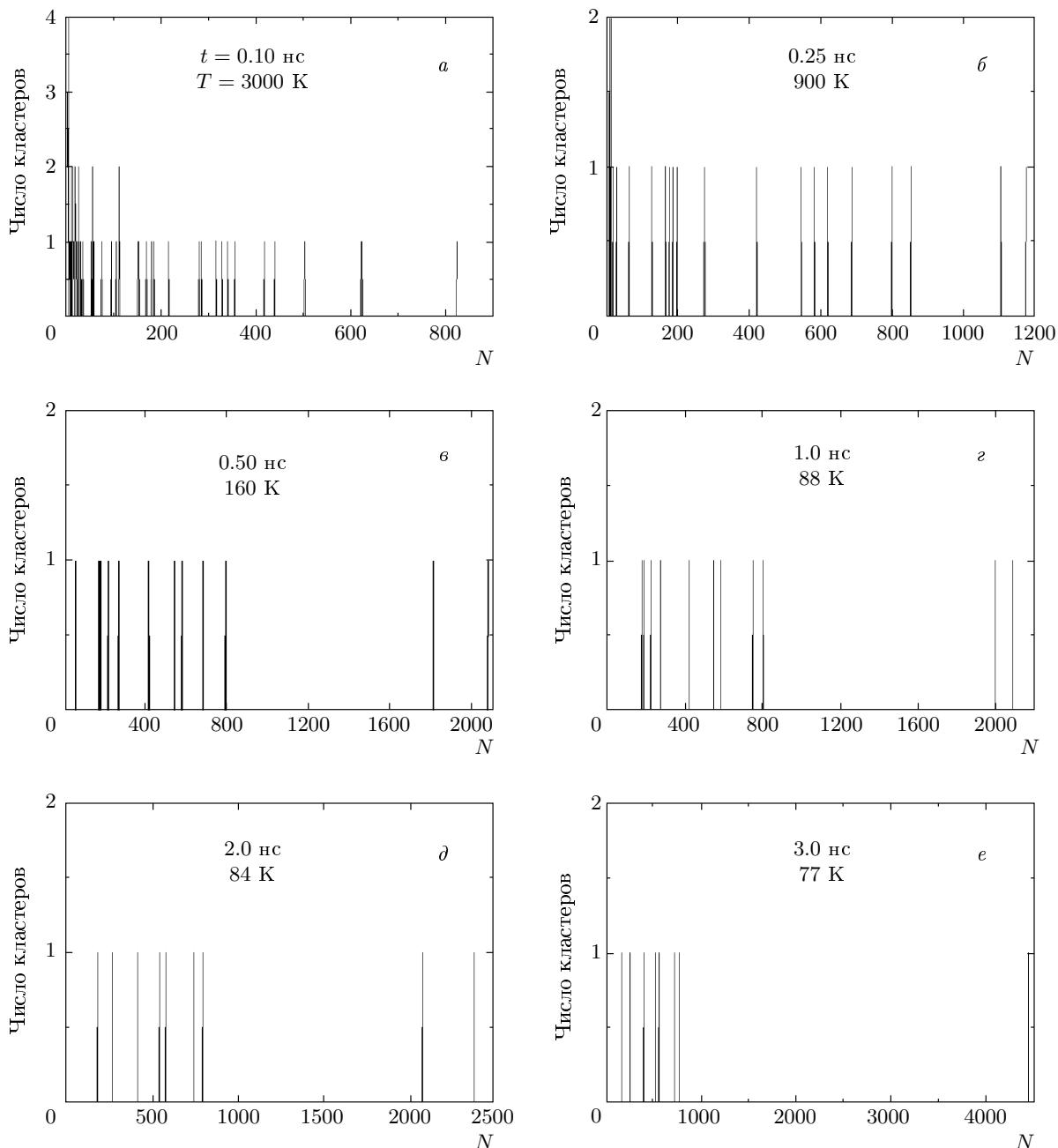


Рис. 5. Распределение кластеров по размеру для системы из 8000 атомов Ni в зависимости от времени протекания процесса; $V = 5445 \text{ нм}^3$, $U = 0.025 \text{ пс}^{-1}$

нем синтеза. Для большей наглядности из рис. 5a, б была убрана фракция единичных атомов и димеров.

Анализ рис. 5 показывает, что имеются две различные стадии формирования кластеров относительно их размера. Первая стадия протекает до времени порядка 0.25 нс. Рассмотрим ее более подробно. Из рис. 5a видно, что при времени $t = 0.10 \text{ нс}$, соответствующем температуре $T = 3000 \text{ К}$, уже воз-

можно формирование жидкких кластеров достаточно большого размера, порядка 800 атомов. Даже наличие в системе такой высокой температуры не приводит к процессам испарения кластера. Причиной этого, по всей видимости, является очень большая скорость охлаждения ($\sim 10^{-9} \text{ К/с}$), которая оказывается достижимой при современном уровне экспериментальной техники, правда не всегда в стабиль-

ном режиме. При такой скорости охлаждения первично испаренные атомы не могут удалиться от своего кластера на значительные расстояния и вновь попадают в зону его притяжения.

Второй и главной, на наш взгляд, особенностю рис. 5 a является достаточно однородное распределение полученных кластеров по размеру. Подобного рода распределение сохраняется до времени $t = 0.25$ нс, соответствующего температуре $T = 900$ К. Видно, что в результате агломерации многие первичные кластеры исчезли, из-за чего распределение по размеру стало более широким, до 1200 атомов, но по-прежнему равномерным.

Ситуация кардинально меняется при $t = 0.30$ нс ($T = 500$ К). Именно с этого момента начинается второй этап формирования моделируемой системы, продолжающийся до завершения всего времени имитации $t = 3.0$ нс. Из рис. 5 e хорошо видно, что первичное, однородное распределение кластеров по размеру сменяется четко различимым двухмодальным распределением, которое часто наблюдается в экспериментальных исследованиях островковых пленок [9], образующихся при осаждении на подложку газо-индуцированных кластеров.

Теоретические расчеты показывают, что даже небольшое различие в скоростях роста кластеров на начальной стадии конденсации должно приводить к двухмодальному распределению кластеров по размерам [9]. При отжиге ансамбля островков создаются условия для диффузационной коалесценции (оствальдовское созревание), в результате которой малые островки должны исчезать из распределения. Стабильность двухмодального распределения при высоких температурах отжига может быть следствием наличия электрического заряда определенной части островков, что дает эффект «стабилизации размера» при вакуумной конденсации на ионные кристаллы [9].

В дальнейшем область между двумя пиками распределения только увеличивается, что и видно на рис. 5 $g-e$. Отметим, что это происходит из-за объединения кластеров достаточно большого размера, при этом область с размером до 800 атомов представляется нам относительно стабильной.

В завершении этой части исследования рассмотрим рис. 6 a , на котором, в частности, изображена зависимость числа образованных при конденсации из газовой фазы кластеров от времени протекания процесса. При построении рис. 6 не учитывались единичные атомы и димеры (тримеры). Видно, что все основные процессы оказываются завершенными ко времени порядка $t = 0.30$ нс ($T = 160$ К). Дальней-

шее, очень незначительное, уменьшение числа кластеров происходило в результате редких процессов агломерации больших кластеров (см. рис. 5).

7. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОДЕЛИРУЕМЫХ ЧАСТИЦ ПО СТРУКТУРАМ

Используя описанный ранее CNA-анализ и следуя работе [11], мы провели компьютерное исследование окружения каждого моделируемого атома до пятой координационной сферы включительно. На основе полученных данных была прослежена эволюция всей системы в течение всего времени моделирования (рис. 6).

Из приведенного рис. 6 b можно видеть, что в формирующихся кластерах атомов с локальной ГЦК-структурой всегда наблюдается примерно в 1.4 раза меньше, чем с локальной ГПУ-структурой [27]. Это означает, что при условии свободной конденсации из газовой фазы плотноупакованные кластеры Ni имеют, по большей части, ГПУ-структуру или, правильней говоря, некоторую смесь из ГПУ- и ГЦК-структур. С увеличением времени моделирования наблюдается слабый рост количества атомов с локальными ГЦК- и ГПУ-структурами. Такой рост представляется вполне естественным, так как с течением времени происходит упорядочение структуры моделируемых кластеров на атомном уровне, но из-за низкой температуры окружающей среды такое упорядочение не может быть существенным.

Процесс упорядочения кластерной структуры можно отчасти связать с рассчитываемым нами параметром OT12, т. е. суммарным количеством атомов с координационным числом 12, которые нельзя соотнести с какой-либо определенной структурой. Так, при времени моделирования $t = 0.30$ нс OT12 был равен 14.185 %, при $t = 3.0$ нс — только 9.025 %. Небольшие колебания зависимости, видные на рис. 6 b , связаны, прежде всего, с процессами агломерации отдельных кластеров.

Далее рассмотрим поведение икосаэдрической (Ih) составляющей (рис. 6 a). На начальной стадии процесса моделирования наблюдается устойчивый рост атомов с икосаэдрическим окружением. Структура с пятичастичной симметрией не может быть реализована в объемном образце никеля, но является энергетически наиболее выгодной для кластеров небольшого размера. Это положение подтверждается другими молекулярно-динамическими моделированиями, которые показывают, что для кластеров Ni с размером, по крайней мере, до 2–3 тысяч ато-

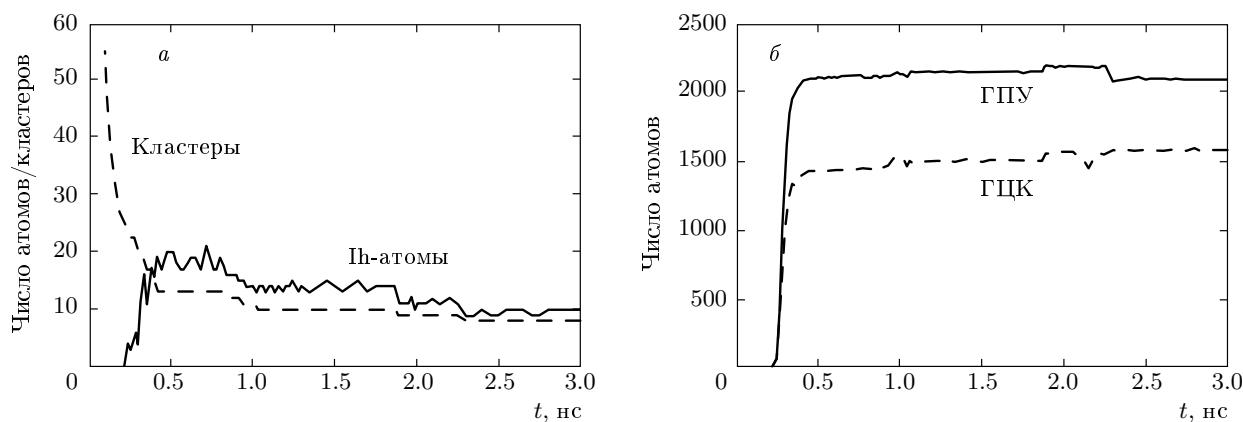


Рис. 6. Графики зависимостей числа кластеров и атомов с локальной икосаэдрической (Ih) (a) и ГЦК-, ГПУ-структурой (б) от времени моделирования во время процесса конденсации системы из 8000 атомов Ni при $V = 5445 \text{ нм}^3$, $U = 0.025 \text{ пс}^{-1}$

Таблица 1. Структура образующихся при конденсации нанокластеров Ni

Время, нс	Температура, К	Число кластеров	Структура			
			ГЦК(ГПУ)	Ih	Dh	Аморфная
0.30	500	16	30.19 %	40.65 %	13.34 %	15.82 %
0.42	300	13	30.64 %	56.02 %	13.34 %	—
0.60	100	13	30.65 %	53.83 %	13.34 %	2.15 %
3.00	77	8	61.05 %	25.61 %	13.34 %	—

мов при $T = 0$ в большинстве случаев энергетически выгодной является именно икосаэдрическая структура [28].

То, что количество атомов, соотнесенных с Ih-структурой, примерно в 10 раз меньше числа атомов, относящихся к ГЦК- или ГПУ-структурам, на самом деле не означает того, что икосаэдрическая фаза при заданных условиях конденсации практически не реализуется. Кластер, состоящий из сотен атомов, может иметь всего лишь один атом, соотнесенный с Ih-фазой, и десятки и сотни атомов, соотнесенных с ГЦК- или ГПУ-фазами, но обладать практически идеальной общей икосаэдрической структурой. Каждый такой Ih-атом более правильно рассматривать как зародыш икосаэдрической фазы в кластере, который, однако, может и не развиться в полноценную структуру. Более интересным является то, что с увеличением времени моделирования от $t = 0.5$ нс до $t = 3.0$ нс количество атомов с локальной Ih-структурой уменьшается практически в два раза.

Для того чтобы объяснить такое поведение Ih-составляющей достаточно вернуться к рис. 6a, на котором изображено число формирующихся кластеров и число атомов с локальным икосаэдрическим окружением. Видна очень хорошая корреляция между этими двумя числами. Уменьшение атомов, относящихся к Ih-структуре, прежде всего, связано с общим сокращением числа кластеров в моделируемом нами пространстве. Аналогичные тенденции развития структурных составляющих были найдены при моделировании в аргоновой атмосфере процессов конденсации нанокластеров железа [11].

Однако нельзя считать, что все образующиеся при конденсации кластеры обладают икосаэдрической структурой. Некоторые из кластеров имели сразу несколько Ih-зародышей, так что в действительности наблюдалось формирование кластеров с самыми различными типами симметрии (ГЦК, ГПУ, икосаэдрической Ih и декаэдрической Dh).

Далее был проведен анализ общей структуры

Таблица 2. Изменение внутренней структуры синтезированных из газовой фазы кластеров Ni при понижении температуры

<i>t</i> , нс	<i>T</i> , К	PFCC	GFCC	RHCP	GHCP	OT12	OTHR	Ih	Структура
<i>N</i> = 59 атомов									
0.30	500	0	0	0	0	10	48	1	Аморфная
0.42	300	0	0	0	0	5	49	5	Ih
0.60	100	0	0	0	0	8	49	2	Ih
<i>N</i> = 172 атомов									
0.30	500	0	0	0	1	30	141	0	Аморфная
0.42	300	0	0	0	2	52	117	1	Ih
0.60	100	0	0	0	3	46	120	3	Аморфная
<i>N</i> = 271 атомов									
0.30	500	0	18	0	46	32	175	0	Dh
0.42	300	0	31	0	65	16	159	0	Dh
0.60	100	0	31	0	65	16	159	0	Dh
3.00	77	0	31	0	65	16	159	0	Dh
<i>N</i> = 417 атомов									
0.30	500	0	104	0	58	21	234	0	ГЦК–ГПУ
0.42	300	0	119	0	71	3	224	0	ГЦК–ГПУ
0.60	100	0	119	0	71	3	224	0	ГЦК–ГПУ
3.00	77	0	119	0	71	3	224	0	ГЦК–ГПУ
<i>N</i> = 579 атомов									
0.30	500	0	18	0	127	131	303	0	Ih
0.42	300	0	26	0	178	105	266	4	Ih
0.60	100	0	26	0	179	106	265	3	Ih
3.00	77	0	26	0	179	105	265	4	Ih
<i>N</i> = 796 атомов									
0.30	500	10	153	0	133	92	408	0	Dh
0.42	300	17	205	0	187	27	360	0	Dh
0.60	100	17	205	0	187	27	360	0	Dh
3.00	77	17	205	0	187	27	360	0	Dh

Примечание. PFCC и RHCP — атомы соответственно с локальной ГЦК- и ГПУ-структурой, сохраняющейся минимум до пятой координационной сферы; GFCC и GHCP — атомы с ГЦК- и ГПУ-структурой, сохраняющейся до четвертой координационной сферы; OT12 — атомы с координационным числом 12, не относящиеся к какой-либо определенной структуре; OTHR — атомы с координационным числом, меньшим 12; Ih и Dh — атомы с локальной икосаэдрической и декаэдрической структурой.

всех формирующихся при конденсации кластеров, результаты которого даны в табл. 1. Из табл. 1 видно, что основные процессы формирования кластерной структуры заканчиваются ко времени $t = 0.30$ нс. Процент кластеров с декаэдрическим построением оказывается неизменным, несмотря на длительность проведенного моделирования. Имеющиеся при $t = 0.30$ нс кластеры с аморфной структурой при имеющейся скорости охлаждения практически полностью переходят в икосаэдрическую фазу. Отметим, что если бы при $t = 2.50$ нс не произошло формирование кластера с $N = 4467$, то все структурные характеристики кластеров вряд ли претерпели бы какие-либо существенные изменения.

Рассмотрим изменение структуры нескольких синтезированных кластеров Ni, происходящее при понижении температуры от 500 К до 77 К. Верхний предел температуры ограничен 500 К из-за того, что при более высоких температурах в кластерах наблюдается частичное разрушение дальнего порядка, из-за чего преобладающей структурой становится аморфная. Кластеры были подобраны таким образом, чтобы максимально полно отразить различия в размерах ($N = 59\text{--}796$ атомов) и образованных структурах.

Из анализа табл. 2 можно сделать вывод, что при понижении температуры в указанных выше пределах в течение 2.70 нс в большинстве случаев никакой перестройки кластерной структуры не происходит. Исключение составляют только кластеры малого размера, не превышающего примерно 200 атомов. Здесь заметна перестройка структуры между аморфной и икосаэдрической фазами, носящая флуктуационный характер. Кластеры большего размера при такой скорости охлаждения уже не способны на существенную перестройку атомного расположения. В интервале температур от 500 К до комнатной проведенный СНА-анализ дает некоторое улучшение внутренней структуры рассмотренных кластеров, из-за чего происходит уменьшение составляющих ОTHR и OT12.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе методом компьютерного моделирования исследовался процесс конденсации наночастиц Ni из газовой фазы. При этом наблюдалась конденсация жидких капель из горячего газа высокой плотности, которые затем кристаллизовались в первичные частицы нанометрового размера и да-

лее объединялись между собой в более крупные формирования. Взяв в качестве примера большую из полученных при моделировании частиц, мы показали, что она образовалась в результате агломерации примерно двадцати первичных кластеров. Исходя из факта, что эти двадцать первичных частиц составляют 99 % массы конечной частицы и эта частица составляет около половины массы всей моделируемой системы, был сделан вывод о том, что именно агломерация является основным сценарием роста нанокластеров. Отметим, что эффект формирования наночастиц слой за слоем, методом присоединения отдельных атомов после процесса кристаллизации, является незначительным.

Сравнение синтезированных нами кластеров с реально полученными наночастицами Ni доказывает то, что наиболее важные физические особенности роста кластеров из газовой фазы были учтены правильно. Кроме этого, структура и внешний вид полученных нами частиц хорошо согласуются с результатами по имитации процесса конденсации частиц железа и меди [11, 29]. Анализ структуры синтезированных частиц показал, что при условии свободной конденсации кластеры Ni имеют, по большей части, либо икосаэдрическую структуру ($\approx 54\%$), либо смесь из ГПУ- и ГЦК-структур ($\approx 30\%$).

По результатам моделирования можно также сделать вывод о том, что несмотря на различное внутреннее строение первичных частиц при их агломерации в наночастицы сравнительно большого размера происходит упорядочение структуры в пределах значительного объема кластера. Такое упорядочение может быть следствием как высокой температуры окружающей среды, так и высвобождения энергии связи частиц, происходящего при процессе агломерации, что приводит к существенному локальному повышению температуры, значительно усиливающему процессы перестройки внутренней структуры кластера.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-90103-Монг_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Ohno, J. Nanoparticle Res. **4**, 255 (2002).
2. E. Kauffeldt and Th. Kauffeldt, J. Nanoparticle Res. **8**, 477 (2006).
3. Kan-Sen Chou and Kuo-Cheng Huang, J. Nanoparticle Res. **3**, 127 (2001).

4. A. P. Weber, P. Davoodi, M. Seipenbusch, and G. Kasper, *J. Nanoparticle Res.* **5**, 293 (2003).
5. A. P. Weber, M. Seipenbusch, C. Thanner, and G. Kasper, *J. Nanoparticle Res.* **1**, 253 (1999).
6. H. Fissan, M. K. Kennedy, T. J. Krinke, and F. E. Kruis, *J. Nanoparticle Res.* **5**, 299 (2003).
7. K. P. Wang, *Chinese J. Phys.* **20** (3–4), 63 (1982).
8. A. P. Weber, P. Davoodi, M. Seipenbusch, and G. Kasper, *J. Nanoparticle Res.* **8**, 445 (2006).
9. В. М. Иевлев, Е. В. Шведов, *ФТТ* **48**, 133 (2006).
10. R. Meyer, J. J. Gafner, S. L. Gafner et al., *Phase Transitions* **78**, 35 (2005).
11. N. Luemmen and T. Kraska, *Nanotechnology* **15**, 525 (2004).
12. F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
13. M. J. López, P. A. Marcos, and J. A. Alonso, *J. Chem. Phys.* **104**, 1056 (1995).
14. M. Celino, F. Cleri, G. D. D'Agostino, and V. Rosato, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2495 (1996).
15. F. J. Palacios, M. P. Iñiguez, M. J. López, and J. A. Alonso, *Phys. Rev. B* **60**, 2908 (1999).
16. H. Q. Sun, Y. Ren, Y. H. Luo, and G. H. Wang, *Physica B* **293**, 260 (2001).
17. S. Darby, T. V. Mortimer-Jones, R. L. Johnston, and C. Roberts, *J. Chem. Phys.* **116**, 1536 (2002).
18. K. Michaelian, M. R. Beltran, and I. L. Garzon, *Phys. Rev. B* **65**, 041403 (2002).
19. E. F. Rexer, J. Jellinek, E. B. Krissinel et al., *J. Chem. Phys.* **117**, 82 (2002).
20. F. Aguilera-Granja, J. L. Rodrigues-López, K. Michaelian et al., *Phys. Rev. B* **66**, 224410 (2002).
21. R. Meyer, L. J. Lewis, S. Prakash, and P. Entel, *Phys. Rev. B* **68**, 104303 (2003).
22. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon Press, Oxford (1987).
23. U. Backman, J. K. Jokiniemi, A. Auvinen, and K. E. Lehtinen, *J. Nanoparticle Res.* **4**, 325 (2002).
24. H. C. Anderson, *J. Phys. Chem.* **72**, 2384 (1980).
25. J. D. Honeycutt and H. C. Anderson, *J. Chem. Phys.* **91**, 4950 (1987).
26. А. А. Викарчук, А. П. Воленко, *ФТТ* **47**, 339 (2005).
27. P. M. Derlet, R. Meyer, L. J. Lewis et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 205501 (2001).
28. K. Mannien and M. Mannien, *Europ. Phys. J. D* **20**, 243 (2002).
29. P. Krasnechtchekov, K. Albe, and R. S. Averback, *Z. Metallkunde* **94**, 1098 (2003).