

УДК 669

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМОСБОРКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ

© 2022 г. А. Е. Коренченко^а, А. Г. Воронцов^б, Р. А. Окулов^{с, *}, Б. Р. Гельчинский^с

^аМИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

^бЮжно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия

^сИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: okulov.roman@gmail.com

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 24.01.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Для производства нанопорошков металлов с заданными размерами необходим анализ связи между физическими условиями в промышленных установках и геометрическими свойствами наночастиц. Предсказательное математическое моделирование – одна из возможностей исследования этой связи. Использование термодинамических моделей нуклеации не позволяет добиться количественного согласия с экспериментом, так что данные могут различаться на порядки. Популярными в последние десятилетия кинетические методы Монте-Карло позволяют приблизиться к масштабам реального эксперимента, однако, представляют начальное состояние среды как заранее сформированные и равномерно распределенные в пространстве идеальные кристаллические зародыши, на поверхности которых идут процессы адсорбции и десорбции, а в среде протекает диффузия мономеров к их поверхности. Скорости этих процессов определяются коэффициентами, значения которых можно подобрать так, чтобы наилучшим образом описать экспериментальные данные, или вычислить из МД-симуляции. Стадия зародышеобразования, как и детальное описание нуклеации, в этих методах не рассматривается, поэтому нет возможности учесть, например, появление устойчивых изомерных форм, “магических” кластеров и т.д. В данной работе выполнено мультимасштабное моделирование нуклеации медных наночастиц в камере для газофазной конденсации. Данные для математического описания атомистического уровня нуклеации получены при анализе результатов молекулярно-динамических расчетов конденсации пара меди различной степени пересыщения. Результаты микроописания использованы в макроскопической модели, включающей систему уравнений движения, теплопроводности и диффузии. Анализ включает описание зародышеобразования, процесс унимолекулярного роста и коагуляцию. Учет концентраций кластеров различных размеров проведен в логарифмической шкале. Сделан вывод о том, что в областях с температурой, близкой температуре кипения меди, рост кластеров происходит, в основном, присоединением мономеров, тогда как в областях с низкой температурой преимущественным путем роста является коагуляция.

Ключевые слова: гомогенная нуклеация, металлические наночастицы, самосборка, мультимасштабное моделирование

DOI: 10.31857/S0235010622030045

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия во всем мире быстрыми темпами развиваются технологии получения и использования наночастиц металлов [1–3]. Распространенный метод

производства таких наночастиц включает термическое испарение металла с последующим образованием металлических нанокластеров в газовой фазе за счет самоорганизации исходных атомов – самосборки. Промышленное производство металлических наночастиц нуждается в механизме, регулирующем распределение частиц по размерам в зависимости от условий в камере для газофазной конденсации и эффективный и недорогой способ решения этой задачи – математическое моделирование.

Настоящая работа посвящена мультимасштабному моделированию промышленного производства наночастиц меди. Цель исследования – анализ зависимости между функцией распределения наночастиц по размерам и условиями в камере. Исследованию предшествовало изучение закономерностей нуклеации на примере молекулярно-динамического (МД) моделирования, выполненного для смеси пара меди различной степени пересыщения и аргона. В [4] был введен термин “долгоживущий кластер” и обнаружено, что появление такого кластера определяется его внутренней энергией в расчете на атом. В [5] на основании анализа данных МД моделирования проведено исследование формирования димеров меди и показано, что долгоживущие димеры могут появиться в результате взаимодействия двух атомов при выполнении определенных условий, наложенных на относительную скорость движения атомов и прицельный параметр столкновения. В [6] на основе анализа данных МД моделирования были рассчитаны газокинетические диаметры кластеров меди, содержащие различное количество атомов. В [7] исследованы характеристики взаимодействия “кластер–мономер” и получены значения энергии центра масс и внутренней энергии получившегося кластера в зависимости от параметров столкновения. В [8] изучены столкновения кластер–атом аргона и получены усредненные характеристики теплообмена. В [9] предпринята попытка “макроскопического” описания нуклеации в микроскопической ячейке и проведено сравнение результатов с данными МД моделирования. В [9] обнаружено, что моделирование сохраняет основные закономерности функций распределения кластеров по энергии и воспроизводит временную эволюцию количества кластеров в ячейке с удовлетворительной точностью. Указанная методика дает возможность описать как зародышеобразование, так и рост кластеров, и имеет погрешность меньшую, чем классические унимолекулярные теории [10, 11]. Ожидается, что осуществление многомасштабного моделирования поднимет количественное описание взаимодействия между микро- и макропроцессами на новый уровень по сравнению с термодинамической теорией нуклеации [12–14].

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ПАРАМЕТРЫ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Модель газофазного синтеза металлических порошков в любой установке, реализующей самосборку в атмосфере инертного газа, представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho \mathbf{V}}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{V} \times \mathbf{V}) = -\nabla P + \nabla(\eta(\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^T)) + \rho \mathbf{g}, \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{V}) = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho C_p T}{\partial t} + \nabla(\rho C_p \mathbf{V} T) = \nabla(\kappa \nabla T) + Q, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho C_{Ar}}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{V} C_{Ar}) = \nabla(\rho D_{Ar} \nabla C_{Ar}), \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho C_{M_n}}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{V} C_{M_n}) = -\nabla(\rho D_{M_n} \nabla C_{M_n}) + \rho R_{M_n}, \quad n = 1, N, \quad (5)$$

Здесь (1), (2) – уравнения сохранения импульса и массы, (3) – уравнение конвективной теплопроводности, (4) – уравнение диффузии аргона, (5) – уравнение диффузии атомов ($n = 1$) и кластеров металла, N – количество учитываемых групп кластеров, определяет наибольший размер кластера, подробнее обсуждается далее. Систему (1)–(5) замыкают уравнение состояния газовой смеси и граничные условия, соответствующие конфигурации установки

$$p = \frac{\rho R_g T}{M}, \quad M = \left(\frac{C_{Ar}}{M_{Ar}} + \sum_{i=1}^N \frac{C_{M_n}}{M_{M_n}} \right)^{-1}, \quad n = 1, N. \quad (6)$$

Здесь p , ρ и M – давление, плотность и молярная масса газовой смеси; V и g – поле скоростей и ускорение свободного падения; M_{M_n} , C_{M_n} – молярная масса и массовая доля кластеров, содержащих n атомов металла; M_{Ar} , C_{Ar} – молярная масса и массовая доля инертного газа; R_g – универсальная газовая постоянная. Коэффициенты диффузии атомов и кластеров металла в аргоне D_{M_n} вычислялись по формулам, полученным для смеси твердых сфер [15]:

$$D_{M_n} = \frac{2}{3} \left(\frac{k}{\pi} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{2M_{Ar}} + \frac{1}{2M_{M_n}} \right)^{1/2} \cdot \frac{T^{3/2}}{p} \cdot \frac{1}{(d_{Ar} + d_{M_n})^2}.$$

В модели использовано предположение, что кластеры увлекаются течением и не влияют на движение газовой смеси.

Самая простая схема испарителя – цилиндр, на дне которого расположен испаритель – сосуд с кипящим металлическим расплавом (рис. 1). Атомы металла вырываются из кипящего расплава и попадают в камеру, где могут взаимодействовать между собой, образуя кластеры. Кластеры могут распадаться или продолжать расти, присоединяя атомы или кластеры металла, и могут изменять свое энергетическое состояние, сталкиваясь с атомами аргона. Отметим, что если рост кластеров происходит в результате присоединения атомов металла по одному, то процесс называется унимолекулярной нуклеацией, в случае, если рост происходит вследствие слияния кластеров металла – коагуляцией. Ввиду симметричности схемы относительно оси z , все вычисления и иллюстрации проводятся в диапазоне $0 < z < R$. Размеры камеры $H = 0.2$ м, $R = 0.2$ м, $R_c = 0.05$ м.

Граничные условия для схемы, показанной на рис. 1, запишутся следующим образом:

1) поверхность расплава считается плоской, на ней выполнены условия постоянства температуры, непроницаемости для атомов аргона (неконденсирующийся газ) и отсутствия кластеров с размерами более 1 атома, то есть над поверхностью расплава находится только атомарный металлический пар

$$T|_{z=0} = T_k, \quad \left. \frac{\partial C_{Ar}}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad C_{M_1}|_{z=0} = 1, \quad C_{M_n}|_{z=0} = 0, \quad n = 2, N, \quad (7)$$

2) для скоростей на поверхности расплава выполнены условия

$$V|_{z=0} = 0, \quad U|_{z=0} = 0. \quad (8)$$

Первое выражение из (8) есть условие прилипания и является обычным физическим приближением, тогда как второе условие не имеет достаточного обоснования, однако его использование можно объяснить следующим образом: скорость потоков гравитационной конвекции, сформированных в камере, намного больше скорости вырываю-

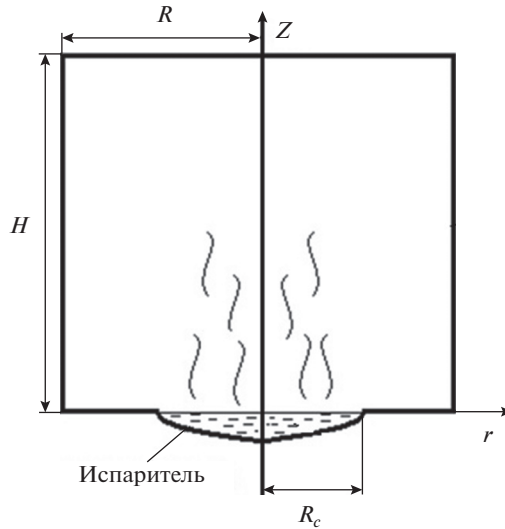


Рис. 1. Схема установки для получения металлических наночастиц.

шегося из испарителя пара, поэтому можно считать, что скорость пара над поверхностью равна 0;

3) на стенках камеры выполнены условия непроницаемости для атомов аргона и условия, согласно которому концентрации атомов и кластеров металла равны 0.

$$\left. \frac{\partial C_{Ar}}{\partial n} \right|_{z=0, z=H, r=R} = 0, \quad C_{M_n}|_{z=H, r=R} = 0, \quad C_{M_n}|_{\substack{z=0 \\ r \geq R_c}} = 0, \quad n = 1, N. \quad (9)$$

Это означает, что при соприкосновении со стенками металлические кластеры прилипают к ним и выбывают из потока.

4) температура верхней и боковой стен камеры поддерживается равной T_{Ar} , а на дне линейно убывает от T_k вблизи испарителя до T_{Ar} на боковой стенке:

$$T|_{z=H \text{ или } r=R} = T_{Ar}, \quad T|_{\substack{z=0 \\ r \geq R_c}} = T_k - \frac{T_k - T_0}{R - R_c}(r - R_c). \quad (10)$$

Система (1)–(10) не является замкнутой. Уравнения (3) и (5) содержат слагаемые Q и ρR_{M_n} , которые не могут быть вычислены из анализа движения газопаровой смеси: это тепловыделение в расчете на единицу объема, происходящее в результате столкновений с атомами инертного газа в уравнении (3) и прирост массовой доли кластеров в (5). Присутствие этих переменных приводит к тому, что состав газовой смеси и ее температура изменяются не только в результате диффузионных и конвективных процессов, но также из-за процессов объединения атомов металла в кластеры и обратных процессов их распада, а также взаимодействий с атомами инертного газа.

При исследованиях нанопорошков необходим учет количества кластеров, радиусы r которых варьируются в пределах 0–100 нм. Однако кластер радиуса 100 нм содержит более 10^8 атомов, поэтому для эффективного учета следует разбить кластеры на небольшое число групп, содержащих близкое, но не одинаковое число атомов. Учет количества кластеров различных размеров в работе был проведен следующим образом: для каждой ячейки вычислительного объема вводилась трехмерная матрица $N_{i,j}^k$, k ха-

рактирует размеры частиц, такая, что значения элементов матрицы $N_{i,j}^k$ представляют собой концентрации k -ой группы кластеров с внутренней энергией $\epsilon_k = j\delta$ и кинетической энергией центра масс кластера, равной $T_k = i\delta$. Разбиение кластеров на группы по размерам проводилось в логарифмической шкале. Кластеры, содержащие от 1 до 100 атомов учитывались индивидуально, т.е. группа с номером k , где $k = 1-100$, – это кластеры, содержащие k атомов. Это позволяет учесть тонкие кинетические эффекты на начальных стадиях нуклеации. Кластеры, содержащие от 101 до 1000 атомов, учитывались в 90 группах с номерами $k = 101-190$ и содержали по 10 атомов. Далее, аналогично, 90 групп с номерами от 191 до 280 содержали по 100 мономеров, с номерами от 281 до 370 – по 1000 атомов и т.д. Этот способ позволил в разумных объемах памяти учесть кластеры, содержащие до 10^8 атомов.

Для описания процесса кластерообразования необходимо знать количество столкновений кластеров различных размеров между собой. Частота столкновений кластеров, содержащих n и m атомов на единицу объема рассчитывалась по формуле [15].

$$Z_{M_n M_m} = \sigma_{M_n M_m} v_{M_n M_m} C_{M_n} C_{M_m},$$

где $\sigma_{M_n M_m}$ – эффективное газокинетическое сечение взаимодействия, было вычислено в [6] с использованием формул МКТ [16]; C_{M_n} , C_{M_m} – концентрация кластеров; $v_{M_n M_m}$ – среднее значение их относительной скорости. Энергетические характеристики столкновений между кластерами определялись согласно методике, изложенной в [7, 8]. Рост кластеров может происходить присоединением атома и слиянием 2-х кластеров (коагуляция). Распад в модели предусмотрен только путем отделения мономера.

Решение системы (1)–(10) проводилось методом конечных разностей в осесимметричном приближении. Расчеты были выполнены для расплава меди, испаряющегося в аргон. В начальный момент времени в камеру закачан инертный газ с температурой T_{Ar} и давлением P_{Ar} , температура стенок камеры также равна T_{Ar} , расплав имеет температуру T_k , такую, что давление насыщенного пара металла при этой температуре равно P_{Ar} , $T_k = 2100$ К, $P_{Ar} = 625$ Па, $T_{Ar} = 300$ К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В течение переходного интервала скорости конвективных потоков достигают 150 м/с. После переходного интервала длительностью ~ 10 мс, устанавливаются распределения температуры и скоростей, мало изменяющиеся со временем. В камере формируется поток гравитационной конвекции, течения в котором направлены вверх вдоль оси z и растекаются вдоль боковых стенок, формируя вихрь (рис. 2а). На этапе установившегося процесса наибольшая скорость в потоке достигалась на оси и составила ≈ 30 м/с. Распределение температуры в камере повторяет особенности формы вихря, над испарителем формируется столб газа с высокой температурой, на месте вихря формируется высокотемпературная область. На рис. 2б области с высокой температурой (“горячие”) обозначены черным цветом. Ближе к боковой стенке под вихрем расположена “холодная” область, на рисунке показана светло-серым. Особый интерес представляет прогноз распределения частиц по размерам. К сожалению, ограниченность современных компьютерных ресурсов не позволила провести сравнение с экспериментальными результатами [17], т.к. самый успешный расчет, который удалось осуществить, длился несколько месяцев, но содержит результаты лишь первых 21 мс с начала процесса. Однако это позволило изучить начальный этап нуклеации и провести анализ особенностей кластерообразования в различных точках камеры.

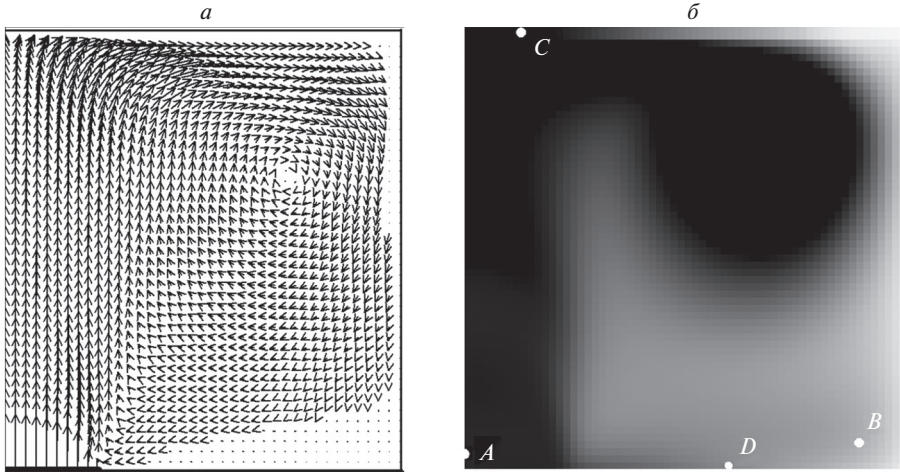


Рис. 2. Распределение скоростей (а) и температуры (б) в камере.

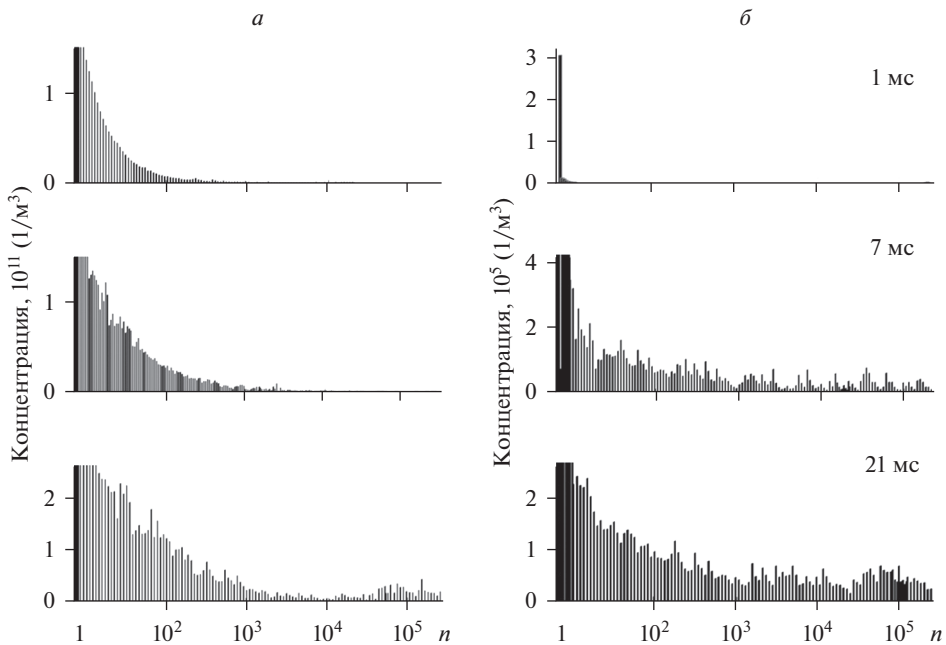


Рис. 3. Распределение кластеров по размерам в точках А и В (положение точек см. рис. 2).

На рис. 3а показаны гистограммы концентраций кластеров в зависимости от числа атомов в них для точки А (см. рис. 2б), расположенной на оси камеры вблизи испарителя. Приведены гистограммы, полученные в различные моменты времени. Как видно из рисунка, формы распределений кластеров по размерам, полученные для $t = 1$ мс и $t = 7$ мс отличаются незначительно. В обоих случаях наблюдается зависимость концентрации кластеров с ростом количества атомов в них, близкая к экспоненциальной.

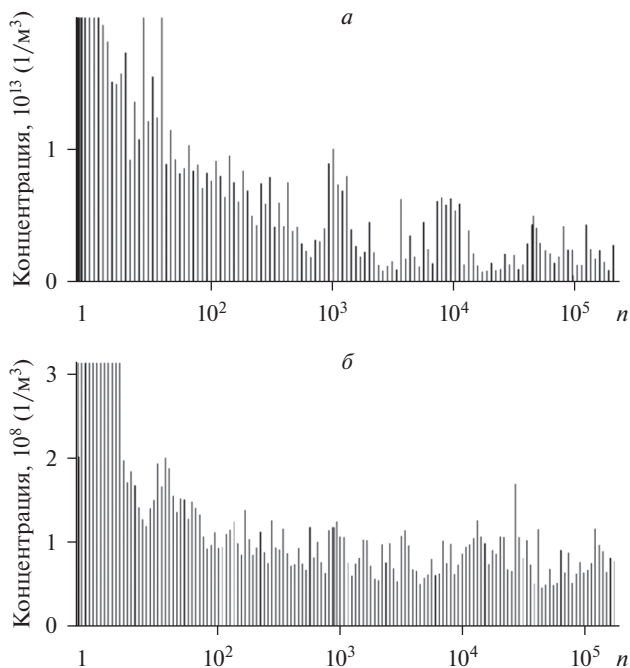


Рис. 4. Распределения по размерам кластеров меди, осажденных в различных точках камеры.

На гистограмме, построенной для момента $t = 21$ мс, обнаруживается новая деталь: увеличение концентрации кластеров, содержащих 10^5 ($r \approx 1$ нм) и более атомов. Этот пик связан с конвективным притоком крупных кластеров из “холодных” областей.

На рис. 3б показана эволюция распределения кластеров по размерам для точки B (рис. 2б), расположенной в “холодной” области. Скорость конвекции в точке B составляет ~ 10 см/с, а диффузионная длина в расчете на единицу времени для мелких кластеров составляет несколько сантиметров, например, для димера $\overline{\Delta s} = \sqrt{6Dt} \approx 3$ см. Поэтому, наряду с конвективным механизмом переноса атомов и кластеров металла в эту область, существенную роль выполняет диффузия. Как видно на рисунке, в момент $t = 1$ мс в окрестности точки B находится небольшое количество мономеров и малых ($n < 10$) кластеров. К моменту $t = 7$ мс к точке B конвективным течением приносит атомы металла из основного потока. Процесс роста кластеров сопровождается активным теплообменом при столкновении с атомами аргона, частота таких столкновений на 2 порядка превышает частоту столкновений с атомами металла. В этой области нуклеация происходит как путем атомного присоединения, так и коагуляцией. Распределение кластеров по размерам в моменты $t = 7$ мс и $t = 21$ мс имеют сходные черты: большое количество малых кластеров ($n < 50$) и длинный “хвост” почти равномерного распределения при $n > 100$.

Таким образом, можно заключить, что в высокотемпературных областях преобладает унимолекулярная нуклеация, тогда как в “холодных” значительная роль принадлежит коагуляции, что объясняет особенности распределений по размерам: экспоненциальное убывание (в точке A) и равномерное распределение (в точке B).

В установках типа показанной на рис. 1, после окончания процесса прилипшие частицы сметаю со стенок, поэтому интерес представляет анализ распределений по размерам накопленных на стенках частиц. Поток частиц к стенке определяется по

формуле $J = -\rho D_{M_n} \frac{dC_{M_n}}{dn}$, где $\frac{dC_{M_n}}{dn}$ – производная по направлению нормали к стенке.

На рис. 4 показаны распределения по размерам кластеров, отложенных на потолке камеры (точка *C*, рис. 4а) и на дне (точка *D*, рис. 4б) за 21 мс с начала процесса. В точку *C* атомы и кластеры металла доставляются преимущественно конвективными течениями.

Высокая концентрация атомов металла приводит к тому, что рост кластеров происходит, в основном, путем присоединением мономера. Высокая температура среды делает отвод энергии взаимодействием с атомами аргона неэффективным, и кластеры распадаются с отделением мономера. Распределение по размерам имеет экспоненциальный вид и сильно зашумлено.

Как видно из рис. 4б, распределение в точке *D* повторяет основные характеристики распределения в “холодной” области: пик в районе малых кластеров и равномерное распределение для $n > 100$. Эти особенности распределения по размерам характерны для нуклеации, протекающей с преобладанием коагуляции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены численные исследования процесса самосборки металлических кластеров в среде инертного газа в цилиндрической камере с испарителем. Применялось микроскопическое описание взаимодействий кластеров металла с атомами металла и аргона, полученное при анализе результатов МД-моделирования.

Получены распределения температуры, плотности и скоростей газопаровой смеси, концентраций частиц и кластеров в рабочей камере. Над испарителем формируется вертикальный поток гравитационной конвекции, переходящий в вихрь в верхней части камеры. Области с развитым течением являются высокотемпературными – “горячими”. В нижней части камеры, прилегающей к боковой стенке находится область с низкой температурой и малыми скоростями конвекции – “холодная” область.

В горячих областях кластерообразование происходит преимущественно присоединением мономера – унимолекулярная нуклеация. Распределение кластеров по размерам имеет экспоненциальный вид: резкое убывание концентраций с ростом количества атомов в кластере.

Распределение кластеров по размерам в “холодной” области имеет пик в районе малых кластеров и близкое к равномерному распределение для кластеров, содержащих более 100 атомов, что характерно для нуклеации, протекающей с преобладанием коагуляции.

К сожалению, современный уровень доступной нам компьютерной техники не позволяет провести расчеты для реальных длительностей производственного процесса, поэтому анализ начальной стадии (первые $21 \cdot 10^{-3}$ с) нуклеации – все, что доступно для исследования на настоящий момент.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН при частичной поддержке гранта РФФИ № 20-03-00370. Расчеты проводились на суперкомпьютере “УРАН” Института математики и механики УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001.
2. Гонсалвес К., Хальберштадт К., Лоренсин К., Наир Л. Наноструктуры в биомедицине. М.: Бинум, 2020.
3. Богуславский Л.И. Методы синтеза наночастиц и их размерно-чувствительные физические параметры // Тонкие химические технологии. 2010. 5. С. 3–12.
4. Vorontsov A.G., Korenchenko A.E., Gelchinski B.R. // High Temperature. 2019. 57. P. 368–371. <https://doi.org/10.1134/S0018151X19030180>

5. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R., Sannikov G.P. // *Physica A*. 2018. **496**. P. 147–155.
<https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.12.083>
6. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R., Zhukova A.A. // *High Temperature*. 2019. **57**. P. 275–278.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X1902007X>
7. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Zhukova A.A. // *Russ. Metall*. 2020. **2020**. P. 150–154.
<https://doi.org/10.1134/S0036029520020093>
8. Korenchenko A.E., Gel'chinskii B.R., Vorontsov A.G. // *Russ. Metall*. 2020. **2020**. P. 877–884.
<https://doi.org/10.1134/S003602952008008X>
9. Korenchenko A.E., Gelchinski B.R., Vorontsov A.G. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2020. **32**. № 30. 304002.
<https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab7fd9>
10. Rice O.K., Ramsperger H.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 1928. **50**. № 3. P. 617–620.
<https://doi.org/10.1021/ja01390a002>
11. Weisskopf V. // *Phys. Rev.* 1937. **52**. P. 295–303.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.52.295>
12. Фисенко С.П. Микроструктура поля пересыщения при гомогенной нуклеации в парогазовой смеси // *ЖТФ*. 2013. **83**. № 5. С. 35–40.
13. Anisimov M.P. // *Russian Chemical Reviews*. 2003. **72**. № 7. P. 591–628.
<https://doi.org/10.1070/RC2003v072n07ABEH000761>
14. Kalikmanov V.I. *Nucleation Theory*. Springer, 2013.
15. Bird R., Stewart W., Lightfoot E. *Transport Phenomena*. N.Y.: Wiley, 2002.
16. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М.: Лань, 2010.
17. Субботина О.Ю. Механизм и кинетика образования ультрадисперсных порошков при интенсивном испарении в атмосферу инертного газа на примере системы медь–олово. Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2001.

MODELING THE PROCESS OF SELF-ASSEMBLY OF METAL NANOCLUSTERS

A. E. Korenchenko¹, A. G. Vorontsov², R. A. Okulov³, B. R. Gelchinsky³

¹*MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia*

²*South Ural State University (NRU), Chelyabinsk, Russia*

³*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

For the production of metal nanopowders with given sizes, it is necessary to analyze the relationship between the physical conditions in industrial plants and the geometric properties of nanoparticles. Predictive mathematical modeling is one of the possibilities to study this relationship. The use of thermodynamic models of nucleation does not allow quantitative agreement with experiment, so the data may differ by orders of magnitude. The kinetic Monte Carlo methods popular in recent decades make it possible to approach the scale of a real experiment, however, they represent the initial state of the medium as ideal crystalline nuclei pre-formed and uniformly distributed in space, on the surface of which adsorption and desorption processes take place, and in the medium diffusion of monomers to their surfaces. The rates of these processes are determined by coefficients, the values of which can be chosen to best describe the experimental data, or calculated from MD simulations. The nucleation stage, as well as a detailed description of nucleation, are not considered in these methods; therefore, it is not possible to take into account, for example, the appearance of stable isomeric forms, “magic” clusters, etc. In this work, we performed a multiscale simulation of the nucleation of copper nanoparticles in a chamber for gas-phase condensation. Data for the mathematical description of the atomistic level of nucleation were obtained by analyzing the results of molecular dynamics calculations of copper vapor condensation of various degrees of supersaturation. The results of the microdescription are used in a macroscopic model that includes a system of equations of motion, heat conduction, and diffusion. The analysis includes a description of nucleation, the process of unimolecular growth and coagulation. The concentrations of clusters of various sizes were taken into account on a logarithmic scale. It is concluded that in regions with a temperature close to the boiling point of copper, the growth of clusters occurs mainly by the addition of monomers, while in regions with a low temperature, coagulation is the predominant growth path.

Keywords: homogeneous nucleation, metal nanoparticles, self-assembly, multiscale modeling

REFERENCES

1. Gusev A.I., Rempel A.A. Nanokristallicheskiye materialy [Nanocrystalline materials]. M.: FIZMATLIT, 2001. [In Russian].
2. Gonsalves K., Halberstadt K., Lorensin K., Nair L. Nanostruktury v biomeditsine [Nanostructures in biomedicine]. M.: Binom, 2020. [In Russian].
3. Boguslavsky L.I. Metody sinteza nanochastits i ikh razmerno-chuvstvitel'nyye fizicheskiye parametry [Methods for the synthesis of nanoparticles and their size-sensitive physical parameters] // Fine Chemical Technologies. 2010. **5**. P. 3–12. [In Russian].
4. Vorontsov A.G., Korenchenko A.E., Gelchinski B.R. // High Temperature. 2019. **57**. P. 368–371. <https://doi.org/10.1134/S0018151X19030180>
5. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R., Sannikov G.P. // Physica A. 2018. **496**. P. 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.12.083>
6. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R., Zhukova A.A. // High Temperature. 2019. **57**. P. 275–278. <https://doi.org/10.1134/S0018151X1902007X>
7. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Zhukova A.A. // Russ. Metall. 2020. **2020**. P. 150–154. <https://doi.org/10.1134/S0036029520020093>
8. Korenchenko A.E., Gel'chinskii B.R., Vorontsov A.G. // Russ. Metall. 2020. **2020**. P. 877–884. <https://doi.org/10.1134/S003602952008008X>
9. Korenchenko A.E., Gelchinski B.R., Vorontsov A.G. // J. Phys. Condens. Matter. 2020. **32**. № 30. 304002. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab7fd9>
10. Rice O.K., Ramsperger H.C. // J. Am. Chem. Soc. 1928. **50**. № 3. P. 617–620. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01390a002>
11. Weisskopf V. // Phys. Rev. 1937. **52**. P. 295–303. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.52.295>
12. Fisenko S.P. Mikrostruktura polya peresyshcheniya pri gomogennoy nukleatsii v parogazovoy smesi [Microstructure of the supersaturation field during homogeneous nucleation in a gas-vapor mixture] // ZHTF. 2013. **83**. № 5. P. 35–40. [In Russian].
13. Anisimov M.P. // Russian Chemical Reviews. 2003. **72**. № 7. P. 591–628. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2003v072n07ABEH000761>
14. Kalikmanov V.I. Nucleation Theory. Springer, 2013.
15. Bird R., Stewart W., Lightfoot E. Transport Phenomena. N.Y.: Wiley, 2002.
16. Matveev A.N. Molekulyarnaya fizika [Molecular physics]. M.: Lan', 2010. [In Russian].
17. Subbotina O.Yu. Mekhanizm i kinetika obrazovaniya ul'tradispersnykh poroshkov pri intensivnom isparenii v atmosferu inertnogo gaza na primere sistemy med'–olovo [Mechanism and kinetics of formation of ultrafine powders during intensive evaporation of an inert gas into the atmosphere on the example of a copper-tin system]. Dis. ... Ph.D. chem. Sciences. Yekaterinburg, 2001. [In Russian].