УДК 544.77

МЕЗОСКОПИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ПАРА

© 2019 г. *А. Е. Коренченко*[a], *А. Г. Воронцов*[a, *], *Б. Р. Гельчинский*[b]

[a] *Южно-Уральский государственный университет, пр. Ленина, 76, Челябинск, 454080 Россия*

[b] *Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия*

**e-mail: vorontsovag@susu.ru*

Поступила в редакцию 27.07.2018
После доработки 05.08.2018
Принята к публикации 13.08.2018

Построена вычислительная схема для мезоскопического описания процесса нуклеации на основе статистического анализа результатов молекулярно-динамического моделирования пересыщенного металлического пара. Параметры, входящие в уравнения скорости роста кластеров и тепловыделения при конденсации, найдены прямым статистическим подсчетом в методе молекулярной динамики. Результаты скорости формирования кластеров, полученные методом молекулярной динамики, хорошо согласуются с разработанной численной моделью.

Ключевые слова: мультимасштабное моделирование, конденсация, металлические кластеры.

DOI: 10.1134/S0235010619010080

ВВЕДЕНИЕ

Изучение процесса конденсации пересыщенного металлического пара в инертной атмосфере представляет значительный интерес в связи развитием технологий получения ультрадисперсных порошков [1–4]. Для оптимизации технологических процессов требуется математическая модель, описывающая процессы с количественной точностью [5, 6], однако она до сих пор не построена, т.к. для этого требуется надежное определение вероятностей протекания различных процессов в парогазовой смеси, содержащей кластеры малых размеров [7]. Наибольшие затруднения возникают при описании начального этапа нуклеации металлических частиц [8, 9], т.к. отсутствуют не только экспериментальные методики определения свойств отдельных кластеров, состоящих из нескольких атомов, но и способы определения термодинамических условий, в которых они находятся. Было замечено, что должное внимание не уделяется вопросу обратного влияния конденсации на параметры среды [10]. Образование кластера приводит к локальному снятию пересыщения, что может на несколько порядков менять скорость нуклеации.

Молекулярно-динамическое (МД) моделирование [11] является эффективным методом исследования кластеров [12] и начального этапа конденсации (нуклеации) [13]. С его помощью в работе [14] было найдено, что причиной задержки нуклеации является неравновесность малых кластеров с окружающий парогазовой смесью, т.е. среднюю внутреннюю энергию кластеров необходимо рассматривать как дополнительный параметр, определяющий скорость нуклеации.

В настоящей работе решалась задача построения мезоскопической модели конденсации на основе статистического анализа результатов молекулярно-динамического моделирования ранней стадии нуклеации в пересыщенном металлическом паре.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Для разработки мезоскопической модели конденсации использовалась информация, полученная ранее при моделировании формирования наночастиц из пересыщенных паров металла методом молекулярной динамики (МД) [14–16].

МД моделирование проводилось для системы, содержащей атомы буферного газа (Ar) и атомы металла. Детали моделирования изложены в работах [14–16]. Для изучения столкновений разных фрагментов парогазовой смеси выполняется совместный анализ траекторий групп атомов (кластеров), расстояние между которыми не превышает некоторой фиксированной величины. Малый шаг сканирования траекторий позволил определить время жизни каждого кластера, значение его энергии в системе центра масс, последовательность изменения состояния и т.д.

Анализ результатов, проведенный в работах [14–16], позволил установить, что:

1. Количество столкновений фрагментов парогазовой смеси описывается классической формулой для числа столкновений молекул в газе.

2. Средние скорости теплового движения фрагментов парогазовой смеси соответствуют температуре буферного газа (среды).

3. Сечение рассеяния для кластеров малых размеров оказывается больше, чем при использовании распространенного приближения жидкой капли, на 20–35%.

4. Кинетическая энергия атомов кластера в системе его центра масс (Ц-системе) не находится в тепловом равновесии с энергией поступательного движения.

5. Энергия кластера в Ц-системе ε_n является ключевым параметром, определяющим вероятность присоединения новых атомов к кластеру.

На основе приведенных данных была выбрана изложенная ниже модель описания нуклеации. Мы рассматривали только столкновения кластеров с отдельными атомами $Me_n + Me$ и $Me_n + Ar$, т.к. на начальной стадии нуклеации концентрации кластеров малы. В каждой вычислительной ячейке сохранялись два набора данных: число кластеров, имеющих определенный размер N_n, и распределение кластеров такого размера по кинетической энергии и энергии в Ц-системе ε_n. Эти данные позволяют находить эволюцию системы и описывать рост кластеров. Эволюция системы включала следующие шаги:

– Вычисление количества столкновений атомов металла и кластеров разных размеров в соответствии с пунктами 1, 2, 3, приведенными выше. Использовались сечения рассеяния, найденные в методе молекулярной динамики.

– Для столкновения $Me_n + Me = Me_{n+1}$ вычислялось значение энергии ε_{n+1} исходя из кинетической энергии фрагментов до взаимодействия и ε_n.

– Из данных, полученных ранее в молекулярной динамике, определялась вероятность того, что этот кластер не распадется.

• Для нераспавшихся кластеров вносились изменения в массивы размеров и энергий кластеров.

• Для распавшихся кластеров в массив размеров изменений не вносилось, но отлетающий атом изменял энергию кластеров этого размера и, следовательно, температуру системы. Коэффициент передачи энергии в зависимости от ε_n определялся из данных, полученных в молекулярной динамике.

– Рассматривались столкновения с аргоном $Me_n + Ar$ при этом в массиве размеров изменений не было, но отлетающий атом Ar изменял энергию кластеров этого размера и, следовательно, температуру системы. Коэффициент передачи энергии в зависимости от ε_n определялся из данных, полученных в молекулярной динамике.

Таким образом из метода МД необходимо перенести зависимости от ε_n для вероятности того, что этот кластер с такой энергией продолжит рост, коэффициента передачи энергии от кластера в среду при столкновении с атомом металла и атомом буферно-

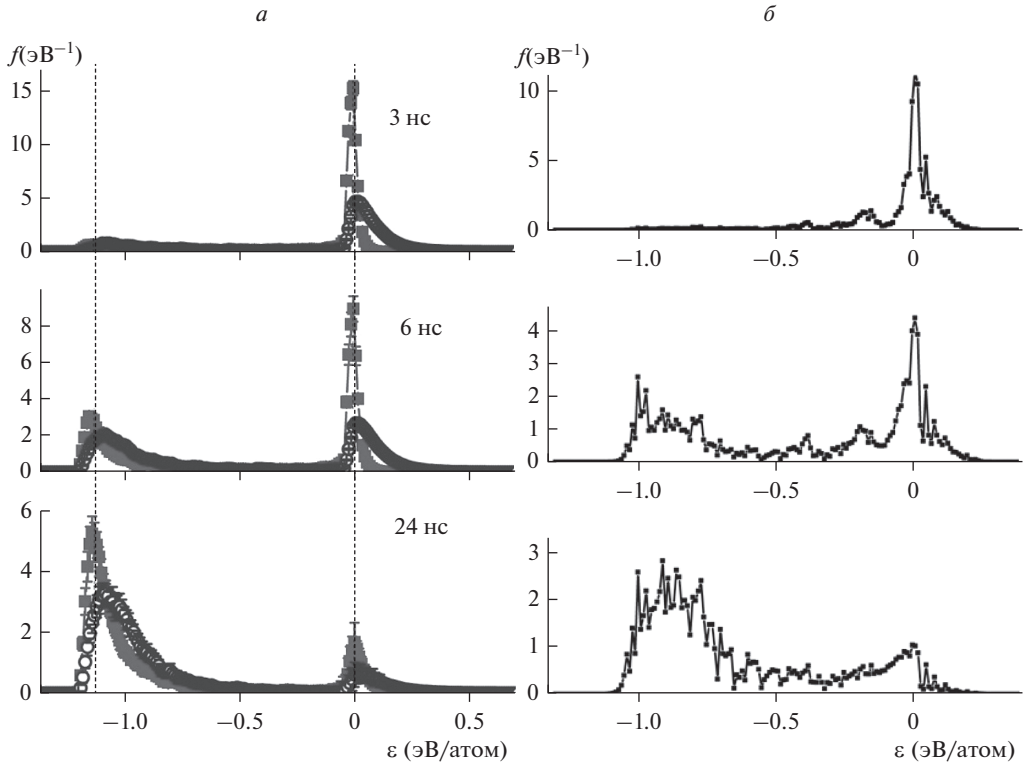

Рис. 1. Временна́я эволюция функций распределения димеров титана Ti_2 (*а*) по энергии, приходящейся на один атом в системе центра масс. ○ – 1500 K; ■ – 300 K. То же, полученное в мезоскопической модели. $T = 500$ K.

го газа. Дополнительно из метода МД определяется сечения рассеяния кластеров разных размеров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1*а* показана эволюция распределения димеров титана по мере конденсации, полученная методом МД. Стоит отметить, что формирование малых кластеров – это процесс, включающий несколько стадий: добавление атома и постепенный отвод избыточной энергии при нескольких последующих столкновениях. Правый пик распределения отвечает кластерам, полученным после добавления атома, а левый пик – кластерам с пониженной энергией. Таким образом при конденсации кластеры “дрейфуют” из правого пика в левый. На рис. 1*б* приведены данные для аналогичной эволюции, полученной в мезоскопической модели. Как видно из рисунка, графики похожи. В качестве сходных признаков отметим существование двух максимумов ФР и соотношения между ними в различные моменты времени. Различия заключаются в больших величинах полуширины пиков и незначительном сдвиге левого пика.

На рис. 2 приведена временная эволюция числа 2-х атомных и 20-ти атомных кластеров, полученных в методе МД и мезоскопической модели. Кривые нормированы так, что максимальное значение функции было равно 1, чтобы их можно было сравнивать.

Можно отметить хорошее описание эволюции системы на начальном этапе конденсации. Резкое возрастание количества 20-ти атомных кластеров начинается в обе-

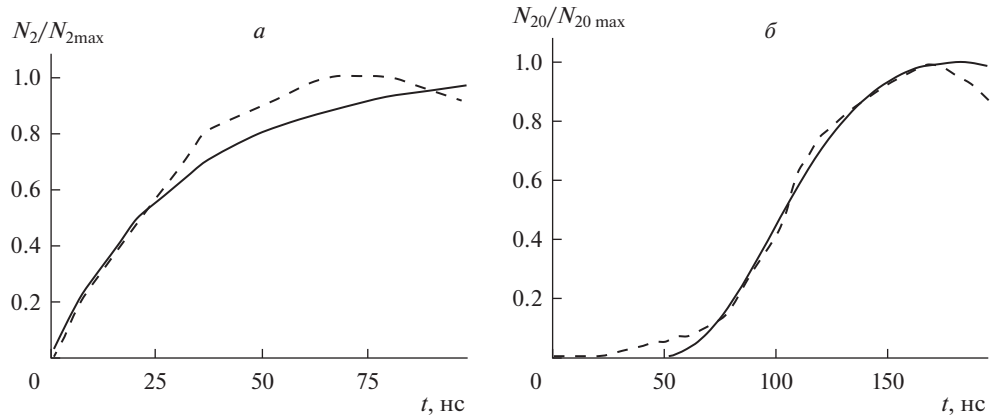

Рис. 2. Зависимости количества 2-х атомных (*а*) и 20-ти атомных (*б*) кластеров от времени. - - - – результаты МД; — – расчет в мезоскопической модели.

их моделях практически одновременно. Правые части графиков отличаются: МД моделирование показывает более быстрое убывание числа кластеров в ячейке, т.е. переход кластеров к большим значениям размеров. Это различие можно объяснить тем, что в мезоскопической модели мы не учитывали отвод энергии атомами аргона, а также столкновения кластеров друг с другом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена численная мезоскопическая модель для описания нуклеации металлического пара в среде инертного газа. Ее отличительной особенностью является использование текущей внутренней энергии кластеров в качестве параметров, управляющих процессом присоединения последующих атомов. Модель показала хорошее согласие с данными молекулярной динамики на этапе нуклеации, однако расхождение результатов для больших времен указывает на необходимость ее доработки для описания процессов роста.

Работа выполнена при поддержке Правительства РФ (Постановление № 211 от 16.03.2013 г.), соглашение № 02A03.21.0011, а также частично поддержана в рамках выполнения госзадания ИМЕТ УрО РАН тема № 0396-2017-0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фришберг И.В., Кватер Л.И., Кузьмин Б.П., Грибовский С.В. Газофазный метод получения порошков. Москва: Наука. 1978. 223 с.

2. Granqvist C.G., Buhrman R.A. Ultrafine metal particles // J. of Applied Physics. 1976. **47**. № 5. P. 2200–2219.

3. Sattler K., Muhlbach J., Recknagel E. Generation of metal clusters containing from 2 to 500 atoms // Phys. Rev. Lett. 1980. **45**. № 10. P. 821–824.

4. Simchi A., Ahmadi R., Reihani S.M.S., Mahdavi A. Kinetics and mechanisms of nanoparticle formation and growth in vapor phase condensation process // Materials and Design. 2007. **28**. № 3. P. 850–856.

5. Коренченко А.Е., Гельчинский Б.Р. Математическое моделирование процесса образования металлических наночастиц при конденсации паров расплавленного металла // Расплавы. 2011. № 1. С. 60–67.

6. Flagan R.C., Lunden M.M. Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase // Materials Science and Engineering: A. 1995. **204**. № 1. P. 113–124.

7. Лушников А.А., Сутугин А.Г. Современное состояние теории гомогенной нуклеации // Успехи химии. 1976. **45**. № 3. С. 385–415.

8. Анисимов М.П. Нуклеация: теория и эксперимент // Усп. хим. 2003. **72**. № 7. С. 664–705.

9. Wedekind J., Reguera D., Strey R. Finite-size effects in simulations of nucleation // The Journal of Chemical Physics. 2006. **125**. P. 214505.

10. Фисенко С.П. Микроструктура поля пересыщения при гомогенной нуклеации в парогазовой смеси // ЖТФ. 2013. **83**. № 5. С. 35–40.

11. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press, Oxford. 1987. 385 p.

12. Замулин И.С., Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л. Исследование устойчивости строения кластеров Pd–Pt при тепловом воздействии // Расплавы. 2017. № 1. С. 31–42.

13. Diemand J., Angelil R., Tanaka K.K., Tanaka H. Large scale molecular dynamics simulations of homogeneous nucleation // The Journal of chemical physics. 2013. **139**. № 7. P. 074309.

14. Воронцов А.Г., Гельчинский Б.Р., Коренченко А.Е. Кинетика и энергетические состояния нанокластеров в начальной стадии процесса гомогенной конденсации при высоких степенях пересыщения // ЖЭТФ. 2012. **142.** № 11. С. 897–907.

15. Коренченко А.Е., Воронцов А.Г., Гельчинский Б.Р. Статистический анализ образования и релаксации атомных кластеров по данным молекулярно-динамического моделирования газофазной нуклеации металлических наночастиц // ТВТ. 2016. **54**. № 2. С. 243–248.

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: Statistical Mechanics and its Applications. 2018. **496.** P. 147–155.

Mesoscopic Model for a Metal Vapor Condensation

A. E. Korenchenko[1], A. G. Vorontsov[1], B. R. Gelchinski[2]

[1]South Ural State University, Lenin Ave., 76, Chelyabinsk, 454080 Russia

[2]Institute of Metallurgy of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, st. Amundsena, 101, Yekaterinburg, 620016 Russia

We consider a way to transfer data from molecular dynamic simulation of metal vapor condensation to partial differential equations of continuous medium. To simulate condensation in mesoscale model we suppose that the chemical mixture changes with time according to series of reactions $Me + Me_n = Me_{n+1}$ and reaction rates are depended on the internal energies of Me_n clusters. The dependences were obtained from statistical data of molecular dynamics simulations. The results of molecular dynamics method and developed numerical model show a good agreement.

Keywords: multiscale simulation, condensation, metal clusters

REFERENCES

1. Frishberg I.V., Kvater L.I., Kuzmin B.P., Gribovsky S.V. Gas-phase method of obtaining powders [*Gazofaznii metod polucheniya poroshkov*]. Moscow, Nauka Publ., 1978, 223 p. [In Rus.].

2. Granqvist C.G., Buhrman R.A. Ultrafine metal particles // J. of Applied Physics. 1976. **47.** № 5. P. 2200–2219.

3. Sattler K., Muhlbach J., Recknagel E. Generation of metal clusters containing from 2 to 500 atoms // Phys. Rev. Lett. 1980. **45.** № 10. P. 821–824.

4. Simchi A., Ahmadi R., Reihani S.M.S., Mahdavi A. Kinetics and mechanisms of nanoparticle formation and growth in vapor phase condensation process // Materials and Design. 2007. **28.** № 3. P. 850–856.

5. Korenchenko A.E., Gelchinski B.R. Mathematical simulation of metal nanoparticles formation process at condensation of liquid metal vapors [*Matematicheskoe modelirovanie protsessa obrazovaniya*

metallicheskih nanochastits pri condensatsii parov rasplavlennogo metalla] // Rasplavi (Melts). 2011. № 1. С. 60–67. [In Rus.].

6. Flagan R.C., Lunden M.M. Particle structure control in nanoparticle synthesis from the vapor phase // Materials Science and Engineering: A. 1995. **204.** № 1. P. 113–124.

7. Lushnikov A.A., Sutugin A.G. Present State of the Theory of Homogeneous Nucleation // Russian Chemical Reviews. 1976. **45**. № 3. P. 197–212.

8. Anisimov M.P. Nucleation: theory and experiment // Russian Chemical Reviews. 2003. **72.** № 7. P. 591–628.

9. Wedekind J., Reguera D., Strey R. Finite-size effects in simulations of nucleation // The J. of Chemical Physics. 2006. **125**. P. 214505.

10. Fisenko S.P. Microstructure of the supersaturation field in homogeneous nucleation in a vapor-gas mixture Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics. 2013. **58.** № 5. P. 658–663.

11. Allen M.P., Tildesley D.J. Computer Simulation of Liquids. Clarendon Press, Oxford. 1987. 385 p.

12. Zamulin I.S., Gafner Yu.Ya., Gafner S.L. Research of Stability of the Structure of Clusters Pd–Pt at Thermal Influence [*Issledovanie ustoichivosti stroeniya clasterov Pd-Pt pri teplovom vozdeistvii*] // Rasplavi (Melts). 2017. № 1. С. 31–42. [In Rus.]

13. Diemand J., Angelil R., Tanaka K.K., Tanaka H. Large scale molecular dynamics simulations of homogeneous nucleation // The J. of chemical physics. 2013. **139**. № 7. P. 074309.

14. Vorontsov A.G., Gel'Chinskii B.R., Korenchenko A.E. Kinetics and energy states of nanoclusters in the initial stage of homogeneous condensation at high supersaturation degrees // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2012. **115.** № 5. P. 789-797.

15. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R. Statistical Analysis of Formation and Relaxation of Atomic Clusters Based on Data of Molecular-Dynamic Modeling of Gas-Phase Nucleation of Metallic Nanoparticles // High Temperature. 2016. **54**. № 2. P. 229–234.

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: Statistical Mechanics and its Applications. 2018. **496**. P. 147–155.