

Захват атома кластером аргона. Атомистическое моделирование

Д. Ю. Дубов¹⁾

Институт теплофизики им. Кутателадзе СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

Поступила в редакцию 26 августа 2011 г.

После переработки 20 сентября 2011 г.

В рамках метода классических траекторий выполнено молекулярно-динамическое моделирование процесса столкновения атома аргона с нейтральным кластером Ar_n ($n \leq 400$) в равновесной системе при температуре $T = 20\text{--}35$ К. Показано, что при данных условиях полное сечение захвата существенно превышает предельную величину, получаемую в модели твердых сфер, а с ростом n и T крайне медленно приближается к ней. В то же время результаты моделирования согласуются с ланжевенковским сечением захвата атома в потенциале Гшпана–Фольмара, особенно при учете зависимости вероятности захвата от скорости столкновения.

В процессах газофазного синтеза наночастиц (кластеров) важным параметром является скорость роста кластера, определяемая разностью прямого и обратного потоков мономеров между газовой фазой и кластером. Так, прямому потоку мономеров пропорциональна скорость формирования критических ядер – ключевая величина классической теории нуклеации [1]. При синтезе труднолетучих компонент в буферном газе [2] обратным потоком (после прохождения нуклеационного барьера) чаще всего можно пренебречь. В этом случае частоте захвата мономеров пропорциональна полная скорость роста частицы. Обычно поток мономеров на кластер в молекулярно-кинетической теории оценивают как произведение удельного (на единицу площади) потока (в случае достаточно разреженного газа это $(1/4)(\rho/m)v$) и площади поверхности кластера ($4\pi R_{cl}^2$). Здесь ρ , T – плотность и температура газа, v , m – средняя тепловая скорость и масса мономера, R_{cl} – радиус кластера. Критерием разреженности, или кинетического режима роста, является малость R_{cl} относительно длины свободного пробега, что заведомо выполняется для наночастицы в газовой среде. Оценки площади поверхности основаны на предположении о сферичности кластера, для радиуса которого принимается выражение

$$R_{cl}(n) = r_{WS}n^{1/3}, \quad r_{WS} = (3m/4\pi\rho)^{1/3}. \quad (1)$$

Здесь r_{WS} – радиус Вигнера–Зейтца (радиус шара с массой m и плотностью ρ , равной плотности конденсированного состояния). Подобное приближение, пришедшее из ядерной физики, носит название жидкокапельной модели, а при рассмотрении столкновительных процессов с участием кластера именуется

моделью твердых сфер [2]. Условиями его применимости являются следующие предположения [3]: а) каждый контакт налетающего атома с поверхностью кластера приводит к прилипанию атома; б) радиус действия атомных сил мал по сравнению с радиусом кластера, так что эта формула справедлива для больших кластеров. Однако вопрос о количественном согласии между оценкой по модели твердых сфер и истинным сечением захвата даже для простых леннард-джонсовских систем исследован слабо, несмотря на довольно многочисленные работы по моделированию столкновений атом–кластер. В работе [4] метод классических траекторий применен для исследования столкновений атома аргона с малыми кластерами Ar_{3-5} . В ней получены вероятности захвата P как функции прицельного параметра b и полное сечение захвата σ . Авторами [4] рассматривалась сильно неравновесная система: вначале кластер находился в глобальном минимуме поверхности потенциальной энергии с нулевыми скоростями атомов, а скорость налетающего мономера соответствовала распределению Максвелла при очень высокой температуре (до 500 К). При исследовании применимости потенциала Леннард–Джонса при моделировании кластеров никеля [5] получены сечения прилипания атома к кластеру Ni_{2-13} при температуре 1200 К. В работе [6] молекулярно-динамическое моделирование столкновений Ar с кластером Ar_n было расширено до размеров $n \leq 20$. Однако рассмотренные системы тоже не были равновесными: кластер имел небольшую внутреннюю энергию, а кинетическая энергия мономера соответствовала максвелловскому распределению при относительно высокой температуре. Сечение захвата в работе не определялось, поскольку авторов интересовало прежде всего время жизни конечного кластера относительно испарения атома. При ана-

¹⁾ e-mail: molebin@itp.nsc.ru

лизе конденсации аргона в сверхзвуковой струе [7] рассмотрен захват атома кластером Ag_n с замкнутой квазикристаллической структурой ($n = 13, 38, 55, 75$ и 147 атомов). Взаимодействие атома с кластером описывалось потенциалом средней силы, полученным из результатов моделирования леннард-джонсовских кластеров методом Монте-Карло. Авторы [7] указали на существенное превышение полученных ими сечений захвата над геометрическим сечением кластера в модели твердых сфер ($\sigma_{hs} = \pi R_{cl}^2$). В работе [8] методом классических траекторий для кластера аргона ($n \leq 1000$) оценен эффективный “столкновительный” радиус R_{col} как радиус, проявляемый при захвате налетающего атома или его отклонении на угол, больший 10° . Аппроксимирующая зависимость $R_{col}(n) = An^{1/3} + B$ была использована авторами [8] для уточнения жидкокапельной модели классической теории нуклеации при прямом статистическом моделировании конденсации аргона в сверхзвуковом потоке.

В настоящей работе выполнено молекулярно-динамическое моделирование захвата налетающего атома аргона кластером, содержащим до 400 атомов Ag . Метод классических траекторий применен для получения равновесных значений средней вероятности захвата в зависимости от прицельного параметра столкновения, а также полного сечения захвата в зависимости от размера кластера и температуры системы.

Расчеты проводились с использованием пакета программ молекулярно-динамического моделирования GROMACS [9] в парном потенциале Леннард-Джонса. Параметры потенциала соответствовали аргону ($\epsilon = 120$ К, $\sigma_0 = 0.3405$ нм). Отметим, что данная параметризация соответствует эффективно парному потенциалу аргона именно в конденсированном состоянии и отличается от потенциала парного взаимодействия атомов Ag в газовой фазе. Тем самым неявным образом учитывается вклад трехчастичных взаимодействий [10]. Ньютоновские уравнения движения интегрировались в схеме “с перешагиванием” (leap-frog) с шагом по времени 2 фс. Метод классических траекторий в применении к исследованию неупругих столкновений в равновесных условиях состоит в случайном выборе начальной конфигурации системы сталкивающихся частиц из канонического ансамбля, соответствующего заданной температуре, с последующим расчетом траектории столкновения [11]. Начальная конфигурация кластера бралась случайным образом из равновесного ансамбля кластеров в термостате Нозе-Хувера. Абсолютное значение скорости налетающего атома отно-

сительно кластера соответствовало максвелловскому распределению. Направление вектора скорости было случайным. Начальное расстояние от атома до центра масс кластера составляло 10 нм. Само рассеяние атома кластером моделировалось в микроканоническом NVE-ансамбле. Время расчета каждой траектории зависело от начальной скорости атома и составляло от 100 до 200 пкс. Для задания прицельного параметра столкновения b использовался метод стратифицированной выборки [11, 12], в котором величина b берется из интервала значений $[b_{min}; b_{max}]$ как

$$b^2 = b_{min}^2 X + b_{max}^2 (1 - X), \quad (2)$$

где X – случайное число, равномерно распределенное на отрезке $[0; 1]$. В каждом интервале моделировалось такое число траекторий, которое обеспечивало заданную статистическую погрешность средней вероятности захвата P . Сначала полагалось $b_{min} = 0$. На каждом следующем шаге b_{min} и b_{max} увеличивались так, чтобы площадь нового кольца, ограниченного радиусами b_{min} и b_{max} , оставалась неизменной.

Считалось, что атомы составляют кластер, если расстояние от каждого из них до ближайшего соседа не превышает $r_{max} = 0.5$ нм. Используя такой геометрический критерий, захват атома можно наблюдать как: 1) увеличение размера конечного кластера; 2) принадлежность налетающей частицы конечному кластеру. Вероятность захвата, определенная способом 1, может быть ниже, чем в случае 2, если после захвата атома кластер нагревается так, что за время моделирования успевает испарить другой атом. Для простоты мы ограничились диапазоном сравнительно низких температур, до 35 К (что соответствует приведенной температуре $T/\epsilon \leq 0.3$). Здесь испарение других атомов из конечного кластера происходило настолько редко, что вероятности P , полученные способами 1 и 2, различались менее чем на 0.003. Кроме того, при таких температурах кластеры были стабильными и компактными, поэтому варьирование r_{max} от 0.3 до 1 нм практически не влияло на идентификацию кластера.

На рис. 1 точками показаны вероятности захвата P в зависимости от величины прицельного параметра b , полученные с погрешностью ± 0.01 для кластеров Ag_{15} и Ag_{75} при $T = 35$ К. Рассмотрены случаи, когда энергия столкновения равна средней тепловой энергии относительного движения при температуре T (темные треугольники) или имеет равновесное максвелловское распределение (светлые символы). Для сравнения стрелками A и B показаны радиусы этих кластеров в модели твердых сфер при

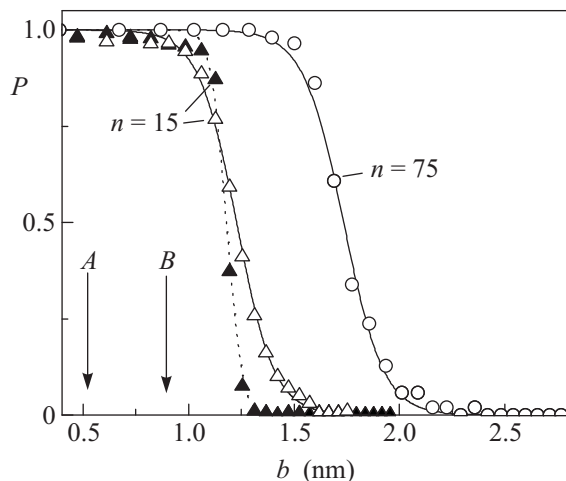


Рис. 1. Средняя вероятность захвата атома аргона кластером Ar_n в зависимости от прицельного параметра столкновения при температуре 35 К

$r_{\text{WS}} = 0.208 \text{ нм}$ [13]. Обращают на себя внимание две особенности зависимостей $P(b)$. Во-первых, вероятность захвата атома кластером остается близкой к единице для прицельных параметров, заметно превышающих радиус кластера. Во-вторых, широкое распределение атомов по скоростям в тепловом равновесии дополнительно увеличивает диапазон прицельных параметров, в котором происходит захват. Полученные значения $P(b)$ могут быть аппроксимированы зависимостью вида

$$P(b) = \left[\exp\left(\frac{b-b_1}{b_2}\right) + 1 \right]^{-1} \quad (3)$$

с константами b_1 и b_2 , равными, соответственно, прицельному параметру, при котором вероятность захвата P уменьшается до $1/2$, и характерной ширине интервала, где происходит сильное падение P от единицы до нуля. Такие аппроксимации показаны на рис. 1 сплошными линиями. С ростом размера кластера n от 10 до 400 величина b_1 увеличивается от 1.12 до 2.55 нм, тогда как b_2 практически не растет, колеблясь в интервале от 0.08 до 0.11 нм.

Полное сечение захвата σ находилось из соотношения

$$\sigma = \pi \sum_i (b_{\text{max},i}^2 - b_{\text{min},i}^2) P_i. \quad (4)$$

Здесь i – индекс соответствующего интервала прицельных параметров. При заданной точности вероятностей P_i погрешность определения сечения σ задается числом интервалов и для результатов, изложенных ниже, не превышает 2%. На рис. 2 приведены размерные зависимости сечения σ при $T = 35 \text{ К}$, а

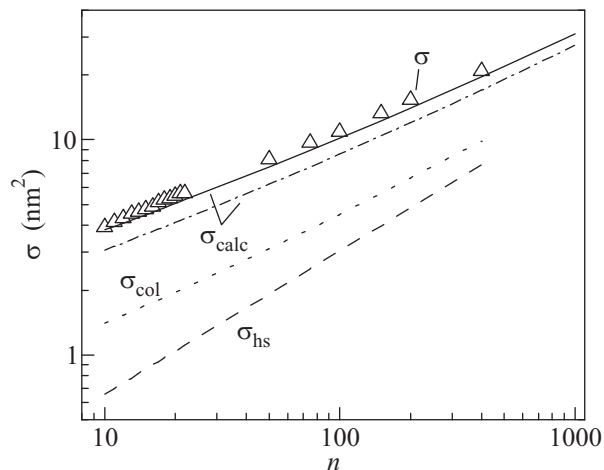


Рис. 2. Полные сечения захвата в зависимости от размера кластера при $T = 35 \text{ К}$

также следующие из модели твердых сфер геометрическое сечение кластера σ_{hs} и сечение столкновения $\sigma_{\text{col}} = \pi(R_{\text{cl}} + r_{\text{WS}})^2$. Отличие реальных сечений захвата от модели твердых сфер оказывается весьма большим, несмотря на слабое притяжение атомов в короткодействующем потенциале Леннарда-Джонса. Фактически оцененная по модельному потенциалу Гшпанна–Фольмара (см. ниже) энергия взаимодействия атома с кластером при расстоянии между их центрами масс $r \approx b_1$ не превышает единиц кельвинов, т.е. она много меньше кинетической энергии столкновения. Однако это взаимодействие вовсе не должно компенсировать кинетическую энергию столкновения. Его “роль” при торможении налетающего атома – помочь преодолеть центробежный барьер, т.е. искривить траекторию атома и привести его к соприкосновению с поверхностью кластера. Потеря кинетической энергии, сопровождаемая захватом, происходит уже при неупругом отталкивательном взаимодействии с “мягкой” поверхностью кластера. Уменьшение температуры системы, а следовательно, и энергии столкновения уменьшает высоту центробежного барьера, что приводит к сильному росту сечений. Это иллюстрируют температурные зависимости $\sigma(T)$ для двух размеров кластера, показанные символами на рис. 3.

Сравним наши результаты с захватом в модельном потенциале атом–кластер, известном для леннард-джонсовских частиц. Гшпанн и Фольмар предложили простой аналитический вид потенциала, рассмотрев кластер как однородный шар равномерно распределенных леннард-джонсовских “зарядов” [13]. Позже в расчетах методами молекулярной динамики [14] и Монте-Карло [7] были учтены тем-

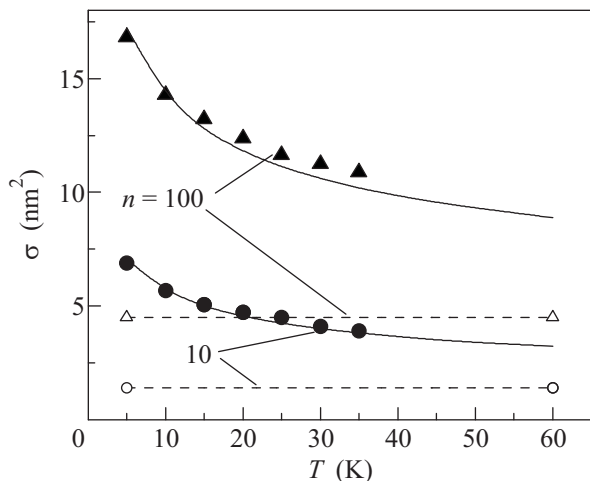


Рис. 3. Сечения захвата атома кластерами Ar_{10} и Ar_{100} в зависимости от температуры системы. Символы – молекулярно-динамическое моделирование; штриховые линии – сечения столкновения σ_{col} ; сплошные линии – ланжевенские сечения захвата в потенциале Гшпанна-Фольмара

пературные эффекты. Однако полученные потенциалы средних сил оказались очень близкими к потенциалу Гшпанна-Фольмара. Следуя подходу Ланжевена [7], добавим к этому потенциалу отталкивательный центробежный член $L^2/2\mu r^2$, где $L = \mu bv$ – угловой момент относительного движения, μ – приведенная масса. Полный потенциал имеет центробежный барьер, после преодоления которого атом достигает поверхности кластера. Отсюда для сечения контакта атома с поверхностью получаем $\sigma_{\text{calc}} = \pi b_{\text{max}}^2$, где b_{max} – максимальный прицельный параметр, при котором еще преодолевается барьер. Сечение σ_{calc} , рассчитанное для энергии столкновения, равной средней тепловой, показано на рис. 2 штрихпунктирной линией. Оно оказывается заметно выше, чем σ_{hs} и σ_{col} , хотя и не достигает величины сечения захвата, полученной при численном моделировании. Причиной расхождения является сильная зависимость σ от v (см. рис. 3). После усреднения сечения по равновесному максвелловскому распределению начальных энергий столкновения (сплошная линия на рис. 2) достигается практически полное совпадение расчетного сечения с молекулярно-динамическими результатами. Это означает, что в наших условиях при контакте с поверхностью атом эффективно передает свою кинетическую энергию (начальную и появляющуюся при ускорении в притягивающем поле) внутренним степеням свободы кластера и вероятность того, что он останется в кластере (коэффициент прилипания [8]), близка к единице. Тем самым первое из

условий применимости приближения твердых сфер является оправданным уже для кластеров из десятка атомов. Однако влияние даже короткодействующих атомных сил оказывается столь значительным, что в целом модель твердых сфер становится справедливой лишь при гораздо больших размерах. Например, при 35 К различие между σ_{calc} и σ_{col} уменьшается до 20% при $n \approx 10^6$ и до 10% при $n \approx 10^7$, т.е. при радиусах кластера аргона около 20 и 45 нм соответственно.

Полученные для захвата в модельном потенциале температурные зависимости $\sigma_{\text{calc}}(T)$ в случае кластеров Ar_{10} и Ar_{100} показаны на рис. 3 сплошными линиями. Они также хорошо согласуются с результатами атомистического моделирования. Увеличение сечения захвата с понижением энергии столкновения приводит к еще одному интересному эффекту – преимущественной конденсации на кластере более медленных атомов. На рис. 4 показано распределение

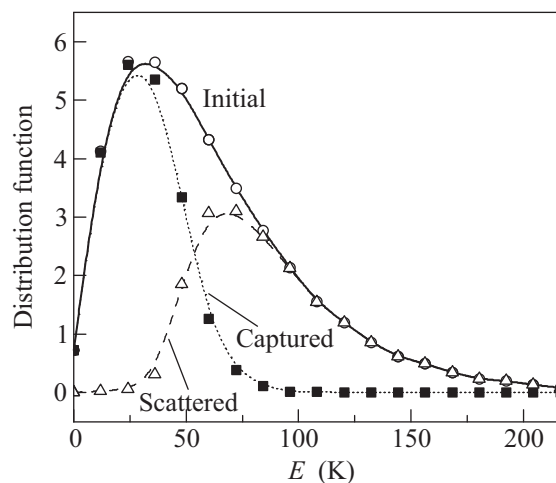


Рис. 4. Распределения начальной кинетической энергии относительного движения при столкновении атома с кластером Ar_{20} ($T = 35$ К, $b = b_1$). Приведены распределения для всех столкнувшихся, отдельно захваченных и незахваченных атомов

по кинетическим энергиям всех налетающих атомов (естественно, равновесное) и отдельно захваченной и рассеянной долей при $b = b_1$, т.е. в случае равной вероятности захвата и рассеяния. Средняя кинетическая энергия захваченных атомов оказывается в 3 раза ниже, чем рассеянных. Это соотношение остается примерно постоянным для всего исследованного диапазона размеров и температуры. Как следствие для кластеров размером от 10 до 400 атомов средняя тепловая энергия всех захватываемых атомов составляет только 0.6–0.75 от средней энергии исходных атомов газовой фазы.

Таким образом, проведенное методом классических траекторий моделирование и анализ его результатов в рамках классической теории рассеяния показали, что приближение твердых сфер неприменимо для оценки сечений и констант скорости равновесного захвата атома (молекулы) кластером с размером нанометрового диапазона. Даже короткодействующий потенциал ван-дер-ваальсовского притяжения может в несколько раз увеличивать сечение захвата σ и, соответственно, скорость роста наночастицы. Конечно, сечение в модели твердых сфер, σ_{hs} , является предельной величиной, к которой приближается σ с увеличением размера кластера и температуры системы. Однако результаты работы показывают, что это приближение происходит крайне медленно. Эффект существенного увеличения сечения захвата и скорости роста нанокластера, несомненно, должен учитываться при развитии классической теории нуклеации, а также в моделях, описывающих газофазный синтез наночастиц различного типа.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 09-03-00454).

1. F. F. Abraham, *Homogeneous Nucleation Theory*, Academic Press, N.Y., 1974.

2. Б. М. Смирнов, УФН **181**, 713 (2011).
 3. Б. М. Смирнов, УФН **173**, 609 (2003).
 4. J. W. Brady, J. D. Doll, and D. L. Thompson, *J. Chem. Phys.* **73**, 2767 (1980).
 5. R. Venkatesh, W. H. Marlow, R. R. Lucchese, and J. Schulte, *J. Chem. Phys.* **104**, 9016 (1996).
 6. I. Napari, H. Vehkamäki, and K. Laasonen, *J. Chem. Phys.* **120**, 165 (2004).
 7. J. Vigué, P. Labastie, and F. Calvo, *Eur. Phys. J. D* **8**, 265 (2000).
 8. J. Zhong, M. I. Zeifman, and D. A. Levin, *J. Thermophys. Heat Transfer* **20**, 41 (2006).
 9. B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, and E. Lindahl, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 435 (2008).
 10. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford University Press, N.Y., 1991.
 11. A. I. Maergoiz, E. E. Nikitin, J. Troe, and V. G. Ushakov, *J. Chem. Phys.* **105**, 6263 (1996).
 12. D. G. Truhlar and J. T. Muckerman, in *Atom-Molecule Collision Theory: A Guide for the Experimentalist* (ed. R. B. Bernstein), Plenum, N.Y., 1979, p. 505.
 13. J. Gspann and H. Vollmar, in *Rarefied Gas Dynamics, 11th Symposium*, (ed. R. Campargue), CEA, Paris, 1979, v. II, p. 1193.
 14. S. Weerasinghe and F. G. Amar, *J. Chem. Phys.* **98**, 4967 (1993).