

УДК 544.77.052.2+536.42

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОАЛЕСЦЕНЦИИ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, Т.Ю. Зыков,
В.А. Хашин

*Тверской государственной университет, 170002 Тверь, Садовый переулок, 35
nsdobnyakov@mail.ru*

Аннотация: Проведено моделирование процесса коалесценции металлических наночастиц золота методом Монте-Карло. Взаимодействие в наночастицах описывалось многочастичным потенциалом Гупта. Установлено, что в ряде случаев коалесценция наночастиц может происходить при более низкой температуре, чем температура фазового перехода кристалл-жидкость для данного размера наночастиц. Кроме того, при определенных расстояниях между наночастицами в начальной конфигурации коалесценция вообще не происходит.

Ключевые слова: *коалесценция, наночастицы золота, метод Монте-Карло, потенциал Гупта, фазовый переход, манжета.*

Известно [1], что важным фактором, определяющим распределение частиц по размерам, который приводит к увеличению среднего размера частиц и росту минимального размера частиц, является коалесценция частиц. Кроме того, коалесценция является одним из базовых процессов в порошковой металлургии. Соответственно, можно ожидать, что спекание порошков, представленных наноразмерными частицами, будет характеризоваться рядом специфических закономерностей. Сделанный вывод подтверждается имеющимися экспериментальными данными [2,3]. Исследование формы и размеров ультрадисперсных порошков металлов, например, с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, значительно усложняется именно из-за склонности их наночастиц к коалесценции. Явление коалесценции наночастиц металлов является следствием поверхностной диффузии мгновенно переводящей материал частиц в «квазирасплавленное» состояние. Эксперименты по спеканию наночастиц металлов показывают, что явление коалесценции является одной из причин огромной скорости и величины усадки, а также создания «разнозернистости» в структуре спекаемого материала на основе ультрадисперсных металлов [4].

В последние годы достигнут значительный прогресс, как в теории, так и в развитии соответствующих численных алгоритмов в физике конденсированных сред. Одним из направлений компьютерного моделирования свойств металлов, в том числе исследования фазового перехода кристалл ↔ расплав, является применение метода Монте-Карло (МК) с полуэмпирическими потенциалами, параметры которых подбираются по экспериментальным данным, как правило, относящимся к массивной фазе. Практическая значимость исследования фазовых

превращений в наночастицах, в частности фазового перехода кристалл \leftrightarrow расплав, связана с необходимостью разработки теоретических основ получения нанокристаллов и возможного их практического применения в нанoeлектронике. Исследование особенностей процесса плавления и кристаллизации нанокластеров позволяет прогнозировать интервал температур, оптимальный для нанокристаллических рабочих элементов.

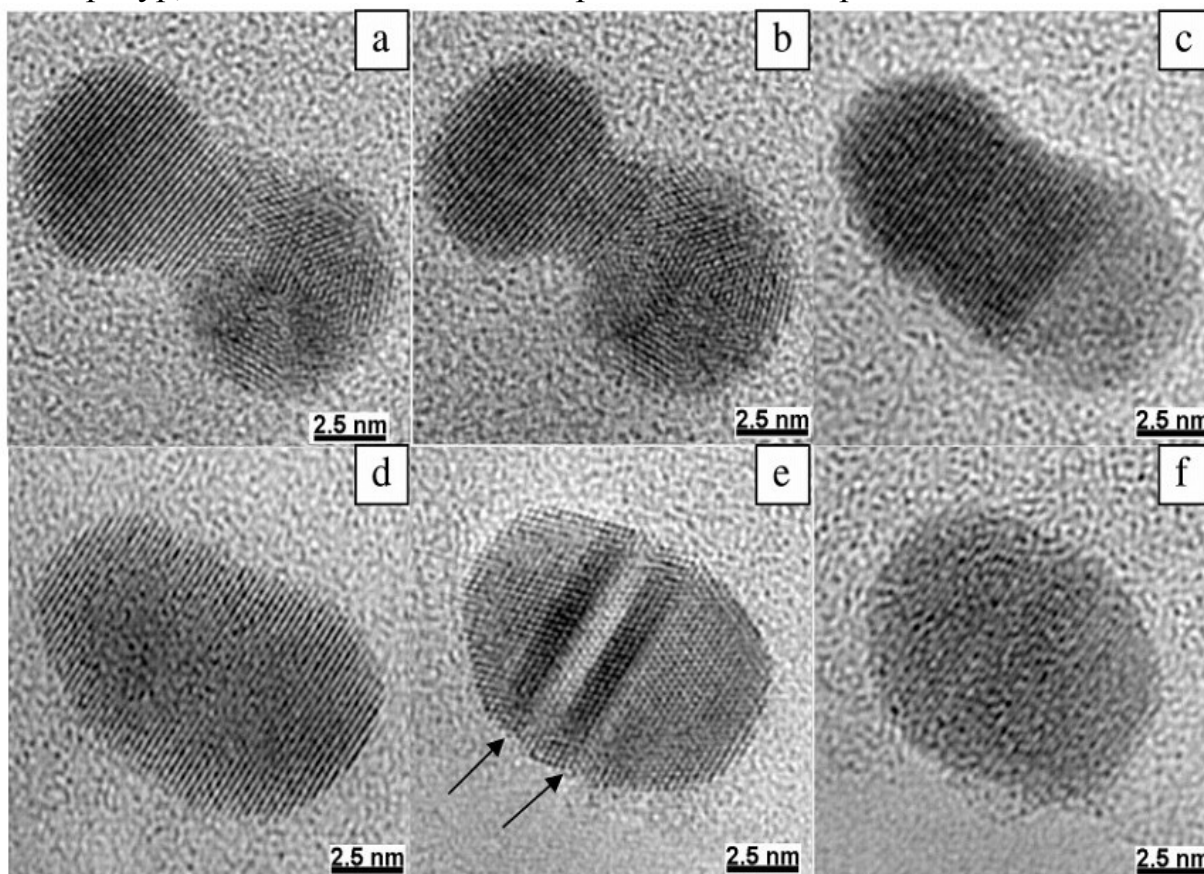


Рис. 1 Коалесценция между наночастицами *Au* с различной кристаллической структурой. (a,b) формирование перешейка на контактных поверхностях, наблюдается выравнивание плоскостей в прямоугольнике. (c) плоскости выравниваются между этими частицами и перешеек (манжета) расширяется. (d) плоскости полностью выровнялись и «пустоты», образованные перешейком, исчезают. (e) начинают появляться дефекты плоскости в результате напряжения в новой структуре. (f) в сформированной структуре напряжения уменьшились, структурные дефекты не наблюдаются

При исследовании методами компьютерного моделирования систем, содержащих нейтральные атомы металлов и металлические наночастицы, в частности для определения термодинамических характеристик, необходимо использовать потенциал, адекватно описывающий их взаимодействие. К настоящему времени выполнено достаточно большое число работ посвященных решению задачи восстановления металлического потенциала [5-7]. Обычно для этого используются

экспериментальные данные по энергии когезии атомов. В настоящее время, в расчетах свойств металлических нанокластеров наиболее часто используется потенциал Гупта [8]. Как и другие металлические потенциалы, он является многочастичным и зависит от локальной плотности.

В данной работе для исследования процесса коалесценции нанокластеров металлов, взаимодействие в которых описывается многочастичным потенциалом Гупта [8], был применен метод Монте-Карло. Для построения атомистической модели наночастиц металла диаметра D был использован следующий алгоритм:

- сначала строится гранецентрированная кубическая решетка большого размера с заданной длиной ребра элементарной ячейки и углом между ребрами 90° ;
- далее выбираются координаты тех атомов, которые целиком принадлежат сфере диаметра D .

Значение полной потенциальной энергии наночастиц, содержащей A атомов металла в случае использования потенциала Гупта дается выражением:

$$U = \sum_{i=1}^A \left(\sum_{j=1, i \neq j}^A \mathcal{G} \exp(-P(\frac{r_{ij}}{D} - 1)) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^A \zeta^2 \exp(-2 \cdot Q(\frac{r_{ij}}{D} - 1))} \right), \quad (1)$$

где r_{ij} – расстояние между парой атомов с номерами i и j . Для атомов золота параметры потенциала $\mathcal{G}, P, D, \zeta, Q$ взяты из работы [8].

Для моделирования эволюции наночастиц при изменении их температуры и диаметра была использована расчетная схема, применявшаяся нами ранее [9], построенная на основе алгоритма Метрополиса [10]. Изложим кратко основные детали построения случайных конфигураций наночастиц. В большом каноническом ансамбле случайное смещение, выбранного случайным образом i -го атома золота, из некоторого «старого» положения \mathbf{O} в «новое» \mathbf{N} определяется вероятностью перехода

$$\mathcal{P}(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min \{1, \exp(\Delta U / k_B T)\}, \quad (2)$$

где ΔU – разность полных энергий, соответствующих двум положениям \mathbf{O} и \mathbf{N} . Периодические граничные условия к ячейке моделирования не применялись. Для каждого выбранного набора параметров расчета было выполнено как минимум 10^5 МК – макрошагов расчетной схемы (отнесенных на каждый силовой центр) для плавления, после того как система переходила в равновесное состояние. Переход в равновесное состояние определялся по стабилизации полной энергии системы. Фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один

атом) внутренней энергии $U(T)$ системы наночастица - пар. Кроме того, своеобразным аналогом определения температуры плавления и кристаллизации можно считать подход, в рамках которого вместо скачка (излома) потенциальной части удельной внутренней энергии исследуется пик на температурной зависимости удельной теплоемкости $c_v = (\partial U / \partial T)$ [11]. Возрастание теплоемкости происходит в очень узкой температурной области вокруг точки фазового перехода, что позволяет с достаточной точностью определять температуру плавления и кристаллизации кластера. Кроме того, для идентификации фазового перехода возможно изучение такой важной структурной характеристики как первое координационное число Z_1 , скачок которого непосредственно связан со скачком удельного объема v . Для нанокластеров имеет смысл находить среднее значение данной величины по всем N атомам, содержащихся в нанокластере. Для этого вычисляется количество соседей в первой координационной сфере a_i , а далее используя соотношение $\langle Z_1 \rangle = \sum_{i=1}^N a_i / N$, вычисляется среднее значение первого координационного числа. Очевидно, что среднее значение координационного числа должно, как и потенциальная часть внутренней энергии, в момент фазового перехода испытывать скачек.

Для исследования внутренней структуры кластера, а также для определения характера перехода, нами были рассчитаны корреляционные радиальные функции до и после точки плавления кластеров, а так же после коалесценции. Как видно из рисунка 2 (черная кривая) до плавления система обладала высокой степенью упорядочения, что характеризуется серией узких, ярко выраженных пиков, положения которых отвечает характерным расстояниям гранецентрированной кристаллической решетки. После плавления (красная кривая на рис. 2), в корреляционной функции сохраняется положение только первого пика. Остальные пики при этом «размываются» и $g(r)$ демонстрирует поведение характерное для жидкого состояния, когда наблюдается серия быстро затухающих максимумов, что отвечает ближнему порядку.

На рис. 3,4 представлены зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров золота одинакового размера в процессе коалесценции при различных значениях расстояния между ними. Анализ показывает, что в случае, когда нанокластеры в начальной конфигурации соприкасаются (см. рис. 3 нижняя кривая), формирование манжеты при коалесценции начинается сразу, о чем свидетельствует падение (по абсолютной величине) и в дальнейшем, при некоторой температуре, наблюдается фазовый переход кристалл – жидкость, при этом если первоначальное расстояние между нанокластерами составляет 1,2 нм

(см. рис. 3 верхняя кривая), то коалесценция не происходит, а наблюдается только фазовый переход кристалл – жидкость, положение которого определяется числом атомов в кластере с учетом размерной зависимости температуры плавления [12,13]. Для расстояния между наночастицами 0,6 нм и 0,9 нм (см. рис. 4) сначала наблюдается фазовый переход кристалл – жидкость, дальше происходит коалесценция наночастиц с формированием манжеты.

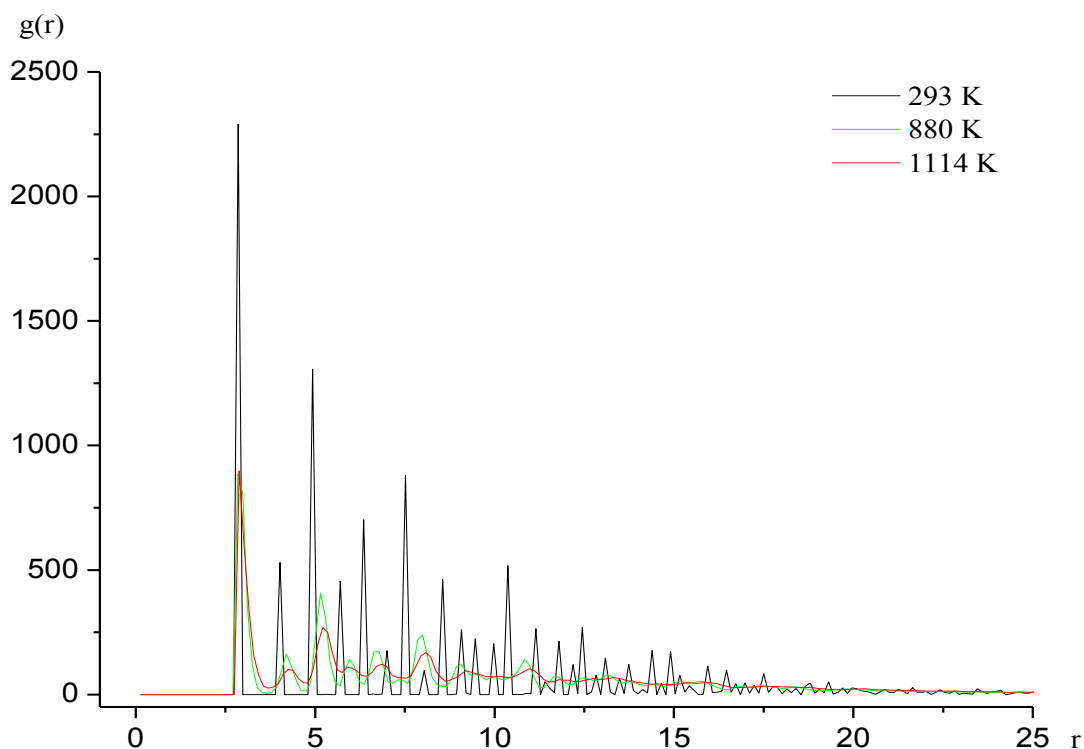


Рис. 2. Корреляционные радиальные функции нанокластера Au_{381} , (до плавления – черная кривая, после коалесценции – зеленая кривая, после плавления – красная кривая). Дистанция между наночастицами 0,0 нм

В Таблице 1 представлены данные для температур плавления и коалесценции золота с различным количеством частиц и расстояниями между ними. Проведенный анализ показывает, что при начальных расстояниях между нанокластерами в диапазоне от 0,0–0,3 нм процесс коалесценции происходит до начала процесса плавления. В тоже время как при начальных расстояниях, лежащих в диапазоне от 0,6 до 1,2 нм, процесс коалесценции одинаковых по размеру частиц происходит уже после процесса плавления. Практически для всех исследованных нами систем, при начальном расстоянии между наночастицами 1,2 нм коалесценции не происходит вплоть до значений, существенно превышающих температуру плавления, отвечающую данному размеру наночастиц.

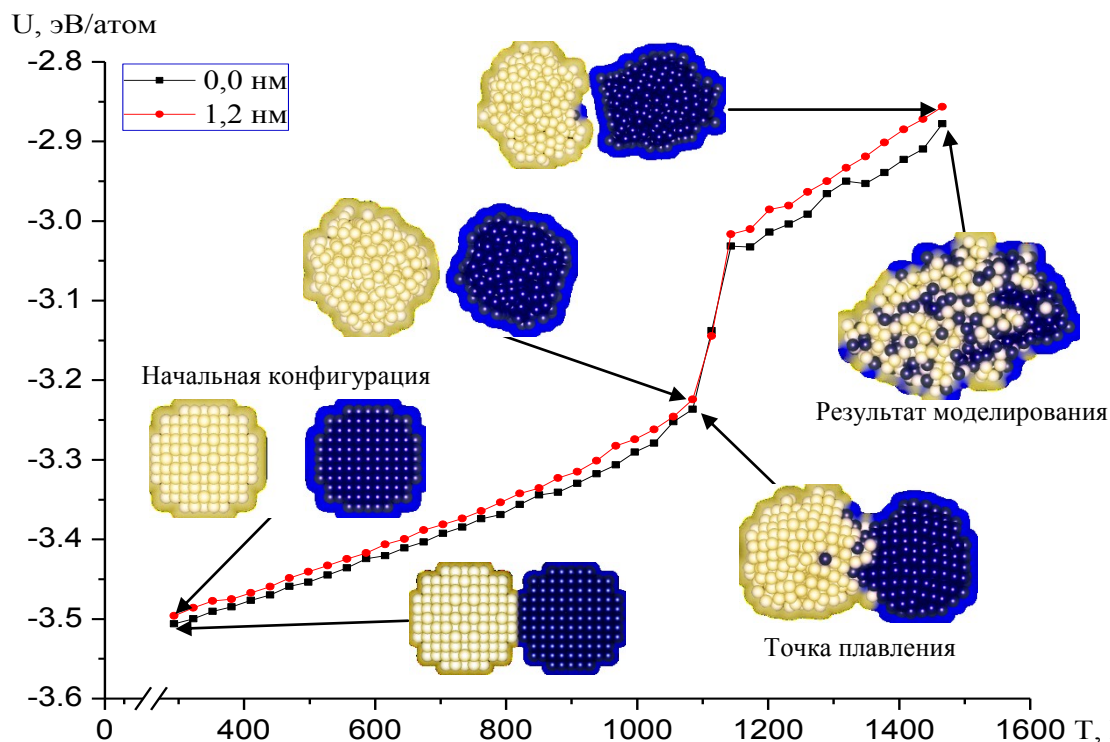


Рис. 3. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров Au_{381} , для различных значений первоначального расстояния между частицами. На рисунке показаны мгновенные конфигурации атомов

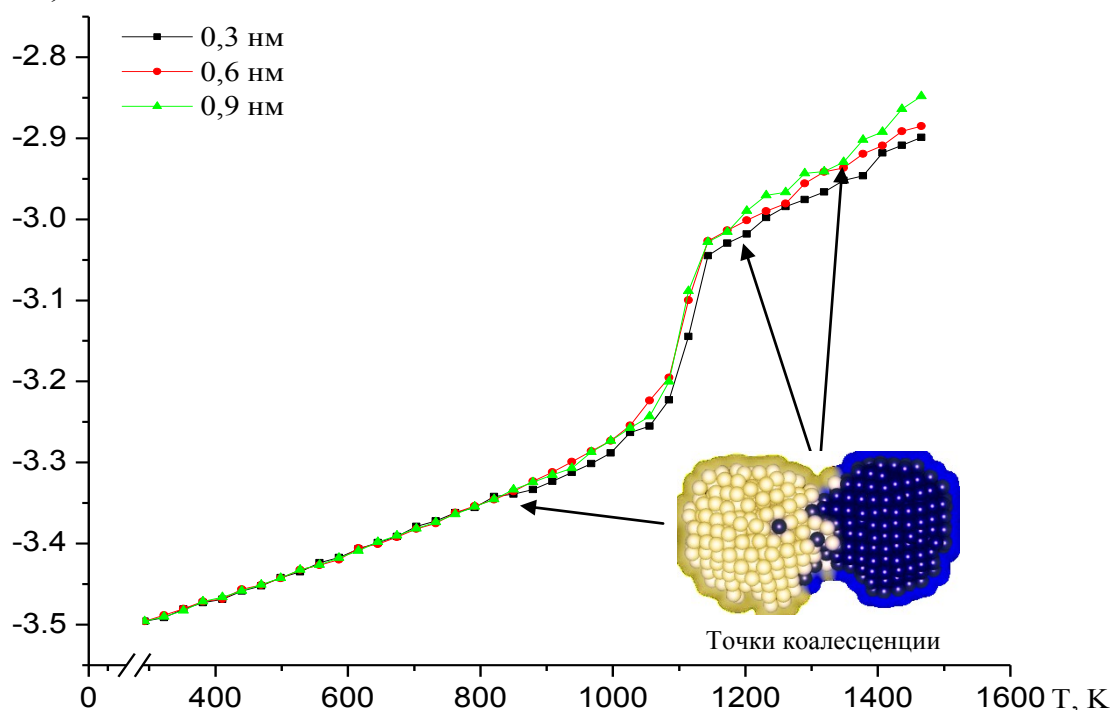


Рис. 4. Калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии нанокластеров Au_{381} , для различных значений первоначального расстояния между частицами. На рисунке показаны мгновенные конфигурации атомов

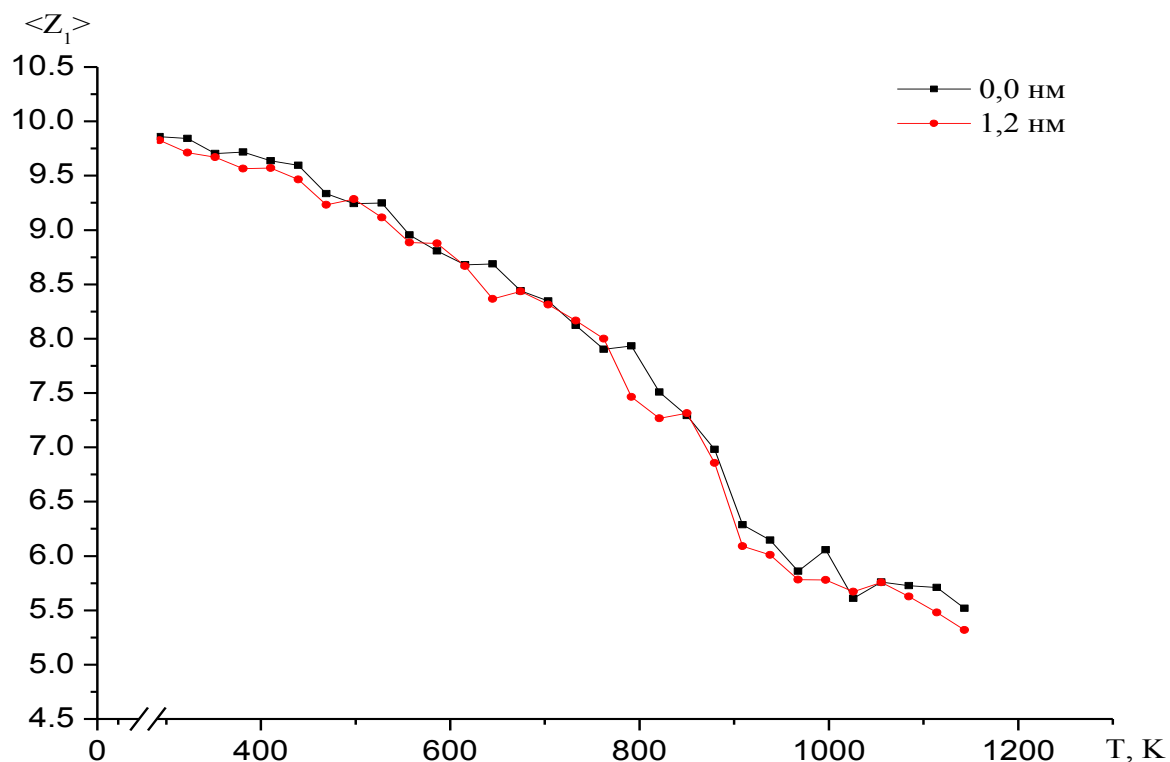


Рис. 5а. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа кластеров Au_{381} при различных значениях расстояния между частицами

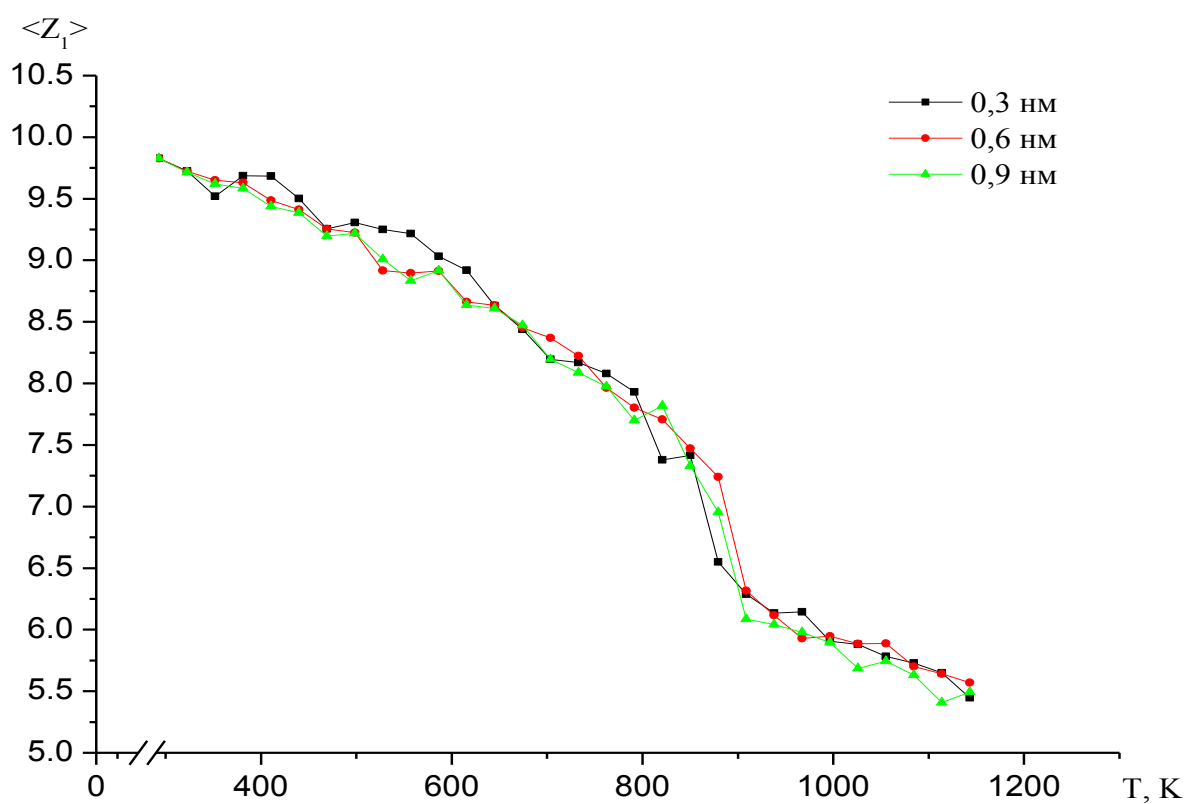


Рис. 5б. Температурная зависимость среднего значения первого координационного числа кластеров Au_{381} при различных значениях расстояния между частицами

Таблица 1. Расчетные данные для температуры плавления и температуры коалесценции золота с разным количеством частиц и расстоянием между ними

Вещество	N	T_{melt}, K	$d, \text{Å}$	T_{coal}, K
<i>Au</i>	158	938	0	293
			3	850
			6	850
			9	-
			12	-
	531	1026	0	323
			3	967
			6	792
			9	1143
			12	-
	762	1085	0	850
			3	850
			6	1114
			9	1349
			12	-
	918	1114	0	880
			3	1085
			6	1173
			9	-
			12	-

По-видимому, это связано с тем, что в зону контакта входят те наночастицы, расстояние между которыми не превышает радиуса насыщения металлического потенциала ($< 6 \text{ Å}$ [14]). Заметим, что благодаря своему короткодействующему характеру металлическое взаимодействие проявляется в зоне непосредственного контакта наночастиц и отвечает только за их слипание. Последнее означает, что вид металлического потенциала не влияет на особенности взаимного упорядочения наночастиц. В частности, в работе [9] потенциальная энергия взаимодействия двух наночастиц в первом приближении представлена в виде простой формулы, куда входит среднее число атомов N на поверхности наночастиц в зоне контакта и расстояние между поверхностями наночастиц Δr :

$$U(\Delta r) = N(N-1)g \exp\left(-P \frac{\Delta r}{D}\right) - N \sqrt{(N-1)\zeta^2 \exp\left(-Q \frac{\Delta r}{D}\right)}. \quad (3)$$

Число N может быть легко установлено из отношения площадей, приходящихся на зону соприкосновения наночастиц. Расстояние между поверхностями определяется как дистанция между ближайшими внешними атомами, принадлежащими разным частицам.

Наночастицы могут обладать широким спектром свойств, которые могут быть использованы в различных областях науки и техники. Например, наночастицы, которые рассматриваются для использования в качестве средств доставки лекарств, как материалов непроницаемых для излучения и в качестве катализаторов в химических реакциях. Тем не менее, в процессе обработки или использования, наночастицы имеют сильную тенденцию к агломерации и сливаются, что приводит к значительным изменениям в их поведении и свойствах. Для того чтобы понять процесс формирования манжеты, авторы [15] предположили, что на ранней стадии, рост манжеты происходит за счет уменьшения химического потенциала в точке контакта частиц (см. рис. 6). Возможными механизмами переноса массы для роста манжеты являются межзеренная диффузия, поверхностная диффузия и диффузия решетки, а также деформация наночастиц. При этом авторы [15] сфокусировали свое внимание на механизмах диффузии, так как именно она, вероятно, играет основную роль в росте манжеты. В самом деле, маловероятно, что процесс пластической деформации внесет существенный вклад в рост манжеты ГЦК наночастиц, с учетом достаточно большого напряжения, необходимого для пластической деформации в такой наночастице [16].

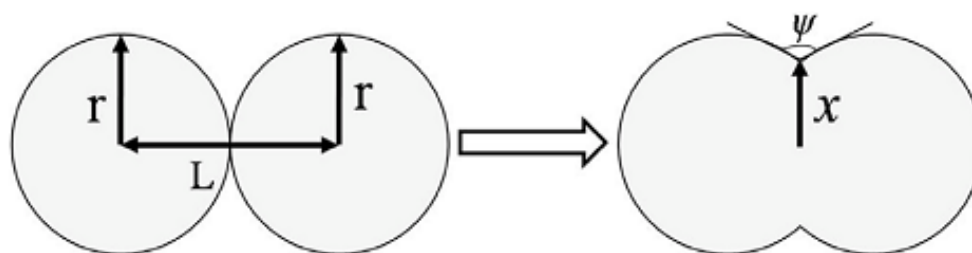


Рис. 6. Схема спекания двух сферических частиц, r – радиус частиц, L – расстояние от центра до центра, x – радиус манжеты, ψ – двугранный угол

Измерение двугранного угла манжеты позволяет рассчитывать движущую силу при коалесценции и определяет начало укрупнения частиц. В состоянии равновесия, выражение для двугранного угла имеет вид

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_s \cos \frac{\psi}{2}, \quad (4)$$

где γ_{gb} – энергия границы кристалла, γ_s – поверхностная энергия. Очевидно, что рост манжеты происходит до тех пор, пока $\psi < \psi_{eq}$, тогда как укрупнение при движении границы кристалла будет происходить до тех пор, пока двугранный угол не достигнет своего равновесного значения, что происходит на последних стадиях спекания (см. рис. 7).

В Таблице 2 представлены параметры двух наночастиц Au_{381} в процессе коалесценции. Видно, что с ростом относительного размера манжеты отношение энергии границы кристалла к поверхностной энергии уменьшается, а при определенном расстоянии между частицами формирование манжеты, как результата коалесценции, не происходит.

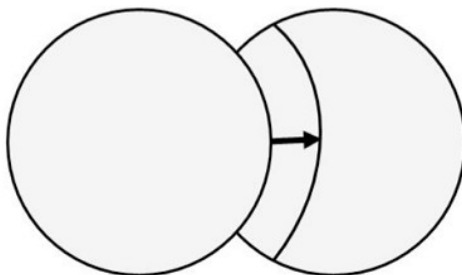


Рис. 7. Схематическое изображение искривления управляемой движением границы во время более поздней стадии спекания.

Таблица 2. Расчетные значения относительного размера манжеты, двугранного угла для двух наночастиц Au_{381} в окрестности температуры плавления

Величина	$d = 0\text{Å}$	$d = 3\text{Å}$	$d = 6\text{Å}$	$d = 9\text{Å}$	$d = 12\text{Å}$
x/r	0,6	0,61	0,64	0,68	-
ψ , (град)	117,69	120,33	142,1	143,77	-
γ_{gb} / γ_s	1,03	0,99	0,65	0,62	-

Нами также было проведено моделирование процесса коалесценции различных по размеру наночастиц золота ($N_1 = 43$, $N_2 = 675$). Результаты моделирования, а также значения двугранного угла представлено в Таблицах 3, 4. Анализируя мгновенные конфигурации, можно сделать вывод о том, что в случае если первоначальная конфигурация атомов соответствует отсутствию зазора между частицами, то первоначально формируется манжета с двугранным углом $\psi = 139^\circ$. При последующем увеличении температуры происходит «перетекание» вещества частицы с меньшим количеством атомов, двугранный угол в этом случае постепенно растет и достигает, по-видимому, своего максимального значения ($\psi = 173^\circ$). При температуре порядка 1140K и выше теряет смысл говорить о наличии манжеты между частицами, поскольку фактически произошло полное спекание частиц.

Для случая, когда в начальный момент времени конфигурация системы предполагает наличие зазора между наночастицами, манжета формируется при более высокой температуре. «Эффективная длина»

манжеты, будет несколько больше, чем в первом случае, а соответственно величина двухгранного угла, в момент формирования манжеты, несколько меньше $\psi = 113^\circ$. При этом, спекание частиц происходит при более высокой температуре, порядка $1090K$ и предельное значение двухгранного угла, для данного случая, имеет значение ниже, чем в первом случае $\psi = 154^\circ$.

Таблица 3. Мгновенные конфигурации процесса коалесценции двух различных по размеру наночастиц золота (начальная конфигурация – частицы соприкасаются друг с другом)

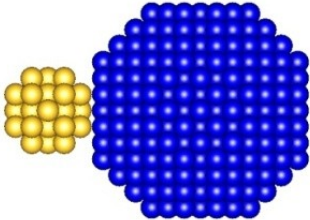
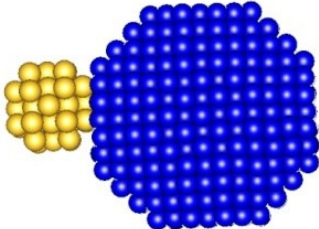
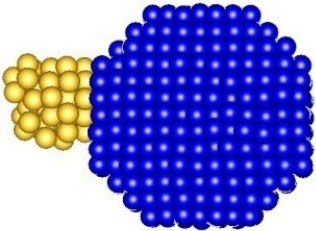
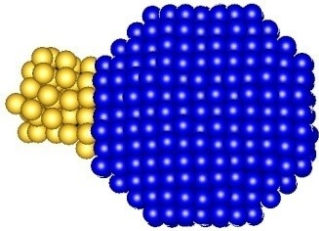
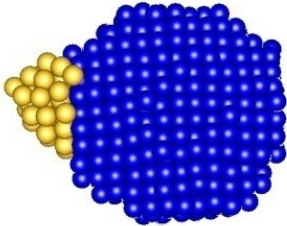
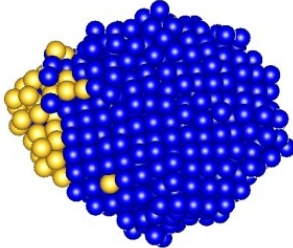
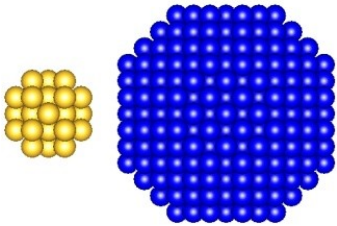
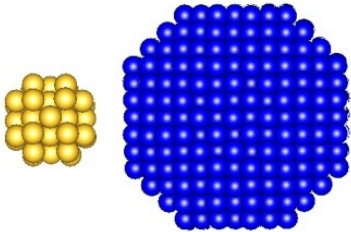
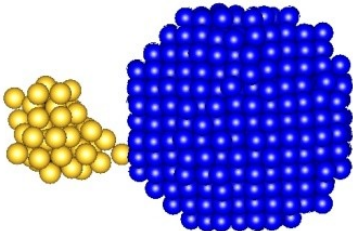
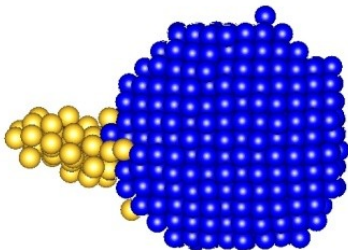
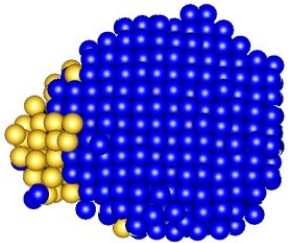
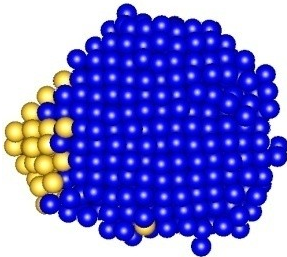
$T = 293K$	$T = 410K$
	
-	$\psi = 139^\circ$
$T = 762K$	$T = 880K$
	
$\psi = 132^\circ$	$\psi = 123^\circ$
$T = 1026K$	$T = 1143K$
	
$\psi = 173^\circ$	-

Таблица 4. Мгновенные конфигурации процесса коалесценции двух различных по размеру наночастиц золота (начальная конфигурация – расстояние между частицами равно 0,3 нм)

$T = 293K$  -	$T = 410K$  -
$T = 938K$  $\psi = 113^\circ$	$T = 997K$  $\psi = 154^\circ$
$T = 1085K$  -	$T = 1143K$  -

Необходимо также отметить, что в процессе плавления и коалесценции существенным образом меняется структура частицы с меньшим числом атомов, притом, что ядро более крупной частицы может оставаться достаточно упорядоченным вплоть до окончания процесса предплавления. При этом очевидным является тот факт, что восстановление структуры, в случае охлаждения, будет иметь иные

закономерности, нежели те, которые наблюдаются при плавлении и последующей кристаллизации одиночных наночастиц [17].

На основе моделирования процесса коалесценции методом Монте-Карло, с использованием потенциала Гупта, для нанокластеров золота получены калорические зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии процессов плавления и коалесценции, анализ которых позволил получить соответствующие размерные зависимости для температур плавления и коалесценции, при различных значениях расстояния между нанокластерами. Были установлены температурные границы коалесценции нанокластеров золота в зависимости от расстояния между частицами, при этом отмечено, что с увеличением расстояния между частицами температура коалесценции растет. Для идентификации фазового перехода, также были получены температурные зависимости среднего первого координационного числа. При этом температуры фазового перехода, найденные по калорическим зависимостям потенциальной части удельной внутренней энергии и по температурным зависимостям среднего первого координационного числа, совпадают.

Полученные зависимости двугранных углов манжеты от величины расстояния между нанокластерами в начальной конфигурации позволяют оценить размерную зависимость энергии границы нанокластера к поверхностной энергии. С ростом относительного размера манжеты, отношение энергии границы кристалла к поверхностной энергии уменьшается, а при определенном расстоянии между частицами формирование манжеты, как результата коалесценции, не происходит.

Характер коалесценции существенно различных по размеру частиц показывает, что геометрические размеры манжеты (двугранный угол, «эффективная длина») зависят от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации. Кроме того, от расстояния между наночастицами в начальной конфигурации зависит температура, при которой формируется манжета, а также температура, при которой происходит полное спекание наночастиц.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы и при поддержке РФФИ (грант № 12-03-31593).

Библиографический список:

1. Дзидзигури, Э.Л. Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием / Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, В.В. Ленина, Е.Н. Сидорова // Перспективные материалы. – 2000. – № 6. – С. 87-92.

2. **Olynick, D.L.** In-situ ultrahigh vacuum transmission electron microscopy studies of nanocrystalline copper / D.L. Olynick, J.M. Gibson, R.S. Averback // *Material Science and Engineering*. – 1995. – V. A204. – P. 54-58.
3. **Stowell, M.J.** Epitaxial growth / M.J. Stowell, J.M. Matthews. – New York: Academic Press. – 1975. – V. 1. – P. 437.
4. **Андриевский, Р.А.** Изменение физических свойств при спекании / Р.А. Андриевский // *Процессы массопереноса при спекании*. – Киев: Наукова Думка. – 1987. – С. 100-106.
5. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – № 1. – P. 22-33.
6. **Guevara, J.** Model potential based on tight-binding total-energy calculations for transition-metal systems / J. Guevara, A.M. Llois, M. Weissmann // *Physical Review B*. – 1995. – V. 52. – № 15. – P. 11509-11516.
7. **Chamati, H.** Second-moment interatomic potential for gold and its application to molecular-dynamics simulations / H. Chamati, N.I. Papanicolaou // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2004. – V. 16. – P. 8399-8407.
8. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // *Physical Review B*. – 1981. – V. 23. – № 12. – P. 6265-6270.
9. **Жеренкова, Л.В.** Моделирование процесса металлизации фрагмента молекулы дезоксирибонуклеиновой кислоты наночастицами золота / Л.В. Жеренкова, П.В. Комаров, П.Г. Халатур // *Коллоидный журнал*. – 2007. – Т. 69. – № 6. – С. 753-765.
10. **Metropolis, N.** Equation of State Calculations by Fast Computing Machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller, E. Teller // *Journal of Chemical Physics*. – 1953. – V. 21. – № 16. – P. 1087-1092.
11. **Yu, X.** Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters / X. Yu, P.M. Duxbury // *Physical Review B*. – V. 52. – № 3. – P. 2102-2106.
12. **Соколов, Д.Н.** Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Д.Н. Соколов, П.В. Комаров, Н.Ю. Сдобняков // *Физика металлов и металловедение*. – 2011. – Т. 111. – № 1. – С. 15-22.
13. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров // *Металлы*. – 2012. – № 2. – С. 48-54.
14. **Komarov, P.V.** Computer simulation of the assembly of gold nanoparticles on DNA fragments via electrostatic interaction / P.V. Komarov, L.V. Zherenkova, P.G. Khalatur // *Journal of Chemical Physics* – 2008. – V. 128. – № 15. – P. 124909-1-124909-11.
15. **Asoro, M.A.** Coalescence and sintering of Pt nanoparticles: *in situ* observation by aberration-corrected HAADF STEM / M.A. Asoro // *Nanotechnology*. – 2010. – V. 21. – P. 025701-1-025701-6.
16. **Shan, Z.W.** Mechanical annealing and source-limited deformation in submicrometre-diameter Ni crystals / Z.W. Shan, R.K. Mishra, S.A.S. Asif, O.L. Warren, A.M. Minor // *Nature Materials*. – V. 7. – P. 115-119.
17. **Соколов, Д.Н.** Изучение нанокластеров меди в процессе плавления и кристаллизации / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров; под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр.* – Тверь: Твер. гос. ун-т. – 2010. – Вып. 2. – С. 129-138.