

РОЛЬ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОРГАНИЗАЦИЮ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ НАНОКЛАСТЕРОВ МЕДИ И НИКЕЛЯ

Ю. Я. Гафнер, С. Л. Гафнер, И. В. Чепкасов*

Хакасский государственный университет им. Н. Ф. Катанова
655017, Абакан, Россия

Поступила в редакцию 25 марта 2010 г.

Методом молекулярной динамики с использованием потенциала сильной связи имитировалась конденсация 85000 атомов Cu и Ni из высокотемпературной газовой фазы. Для анализа влияния процессов дальнейшей термической обработки на форму и структуру синтезированных частиц был проведен их плавный нагрев в интервале температур от 100 К до 1200 К. Показаны некоторые тенденции, характерные для процесса теплового воздействия на произведенные из газовой фазы наночастицы. Был сделан вывод, что в результате кратковременного нагрева происходит значительное упорядочивание внутренней структуры 70 % агломерированных наночастиц с преимущественным формированием сферичной формы. Для объяснения такого результата исследованы основные механизмы формирования кластеров из газовой фазы и было определено, что температура агломерации играет основную роль при создании кластеров с единой формой и структурой. Таким образом, открывается принципиальная возможность производства кластеров Cu и Ni с ожидаемой формой и структурой и, следовательно, с определенными физическими свойствами.

1. ВВЕДЕНИЕ

Необходимость производства современных материалов, оптоэлектронных и других устройств стимулировала значительный интерес к развитию методов синтеза и обработки наночастиц. В общем случае синтез может быть произведен либо из газовой фазы (аэрозольные процессы), либо из жидкой (химические процессы). Оба варианта широко используются при промышленном производствеnanostructured порошков, к примеру, Si, Ti, C [1, 2].

Произведенные по какой-либо из методик нанокластеры являются неотъемлемой частью уже действующих нанотехнологий. К примеру, нанопорошки металлов нашли широкое применение в качестве многофункциональных присадок к различного рода маслам, смазкам, доводочно-притирочным пастам и суспензиям, а использование нанопорошков алюминия, никеля, железа и некоторых других веществ в качестве активаторов позволяет ускорить процесс спекания промышленных порошков [1]. Весьма перспективно использование нанопорошков

металлов в композиционных материалах, содержащих пластмассы и полимеры. В этом случае возможно изготовление пластиковых магнитов, электропроводящих резины, красок и клеев.

Очень важная и широкая область давнего и успешного применения малых частиц металлов — катализ химических реакций. Катализ на малых частицах играет исключительно важную роль в промышленной химии. Катализируемые реакции обычно протекают при пониженной температуре по отношению к некатализируемым и являются более селективными. Подробный список областей применения нанопорошков металлов можно найти, к примеру, в работах [1–7].

Однако коммерциализация производства и использования наночастиц наталкивается на серьезные ограничения, связанные с недостаточностью теории как формирования и роста частиц, так и образования их субструктуры. Имеющиеся на настоящий момент знания не могут удовлетворить все более возрастающие требования со стороны промышленности к свойствам, размерам и форме наночастиц (нанокластеров). Коммерчески производимые

*E-mail: ygafner@khsu.ru

частицы в подавляющем своем большинстве являются полидисперсными, несмотря на все попытки контроля их размера различными техническими способами. При этом полученные частицы могут быть как в виде кластеров с какой-либо одной, часто различной, кристаллической структурой, так и в поликристаллическом состоянии с самым широким спектром внешней формы [8].

В особенности это касается аэрозольных технологий производства наночастиц, которым остро необходима теоретическая оценка различных аспектов образования кластеров. Наличие такой теории может стать направляющей линией для реальных экспериментов по производству наночастиц с фиксированными размером, формой, структурой и физико-химическими свойствами, особенно сейчас при отсутствии четкого понимания происходящих при этом процессов.

Несомненно также то, что на настоящем этапе развития нанотехнологий основной проблемой при их внедрении в промышленность является уже не столько само получение новых материалов, сколько развитие методов их обработки с целью управления теми или иными техническими характеристиками. Наночастицы следующего поколения, необходимые для новейших применений, должны быть монодисперсными, с требуемыми кристаллической структурой, степенью дефектности и формой, однако производство таких наночастиц требует, в первую очередь, понимания базовых принципов формирования.

Так как методами прямого эксперимента все же затруднительно подробно изучать эволюцию отдельных нанокластеров, была проведена компьютерная имитация процессов синтеза наночастиц меди и никеля и их дальнейшей обработки. На сегодняшний день имеется целый ряд компьютерных методов, позволяющих подробно исследовать такие процессы. Наиболее перспективным, на наш взгляд, является метод молекулярной динамики (МД) на основе модифицированных потенциалов сильной связи, который дает возможность весьма точно определить влияние внешних условий на структуру и форму синтезированных наночастиц.

В качестве имитируемого метода получения сверхмелкодисперсных материалов был выбран метод конденсации из газовой фазы, так как данный метод играет важную роль при промышленном производстве различных наноматериалов [9]. С использованием такого рода синтеза теоретически возможно производство наночастиц с контролируемыми химическим составом, степенью дефектности,

внутренней структурой и фиксированным расположением кластеров по размеру [10]. Поэтому на первом, предварительном, этапе моделировались процессы конденсации наночастиц меди и никеля из высокотемпературной газовой фазы с целью физически и технологически корректного представления компьютерного образа синтезированных наночастиц. На втором, основном этапе исследований имитировались способы термической обработки полученных из газовой фазы кластеров с целью нахождения основных закономерностей теплового воздействия.

2. ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В данной части представляющей работы приведено краткое описание базовых положений проведенного нами МД-моделирования. Любая из имитационных методик, в первую очередь, не может обойтись без использования какого-либо потенциала межатомного взаимодействия. Выбор потенциала определяется характером поставленной задачи, временной шкалой, требуемой для моделирования, и уровнем достоверности полученных результатов. Поэтому после анализа различных видов представлений потенциальной энергии межатомного взаимодействия имитация процессов формирования нанокластеров Cu и Ni из высокотемпературной газовой среды была проведена с использованием хорошо зарекомендовавших себя модифицированных потенциалов сильной связи (*tight-binding*), изложенных в работе [11]. В этой модели потенциальная энергия системы вычисляется согласно следующему выражению:

$$E = \sum_i \left[- \left(\sum_{i \neq j} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left\{ -2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}^0} - 1 \right) \right\} \right)^{1/2} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} A_{\alpha\beta} \exp \left\{ -p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_{\alpha\beta}^0} - 1 \right) \right\} \right]. \quad (1)$$

В данной формуле r_{ij} представляет собой расстояние между атомами i и j , где α и β — различные типы атомов. Значения величин, определяющих параметры элементов системы, т. е. $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$, $r_{\alpha\beta}^0$ были взяты непосредственно из работы [11]. На наш взгляд, данный потенциал позволяет достаточно точно рассмотреть процессы формирования частиц на временных шкалах, характерных для про-

цессов зарождения, коагуляции и дальнейшего роста частиц, и учитывает основные особенности межатомного взаимодействия в никеле и меди.

Для анализа процессов конденсации и дальнейшего термического воздействия была использована компьютерная программа MDNTP, разработанную Dr. Ralf Meyer, Universität Duisburg, Germany. Расчеты проводились на рабочей станции DELL PE SC 1420.

Начальной точкой процесса конденсации были две конфигурации, содержащие 85000 атомов Cu или Ni равномерно распределенных в пространстве объемом $V = 42600 \text{ нм}^3$ с использованием периодических граничных условий. Во избежание преждевременного объединения атомов на самых ранних стадиях эволюции средние расстояния между ними задавались больше радиуса обрезания потенциала. Скорости атомов выбирались согласно распределению Максвелла–Больцмана при начальной температуре $T_i = 1000 \text{ К}$, достаточно характерной для процессов синтеза из газовой среды [12]. Такое высокое значение температуры и случайный характер распределения скоростей дают основания полагать, что моделируемая система очень быстро теряет память о своем первоначальном пространственном распределении.

Другим важным моментом моделирования является взаимодействие системы с тепловым резервуаром. Так как при формировании кластеров из атмосферы единичных атомов высвобождается значительная энергия связи, такое взаимодействие представляется необходимым для устранения существенного роста температуры, которая на самых ранних стадиях синтеза может достигать 5–6 тысяч кельвинов. В ситуации прямого эксперимента горячие атомы металла транспортируются в камеру синтеза потоком инертного газа, охлажденного до требуемой температуры. При проведенном нами моделировании для уменьшения кинетической энергии атомов Cu и Ni был применен термостат Андерсена [13] с использованием параметра регулировки W , где общая энергия системы вычисляется по формуле

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i^2 + E(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{W}{2} V^2 + P_0 V. \quad (2)$$

В данном стохастическом методе атомы металла испытывают случайные столкновения с некоторыми виртуальными частицами, имитирующими взаимодействие с атомами охлаждающего инертного газа, температура которого по условию проведенного эксперимента соответствовала температуре жидкого азота.

Более полное описание используемой нами методики имитации конденсационных процессов можно найти в работе [14].

При моделировании процессов термической обработки полученных из газовой фазы кластеров стабилизация температуры происходила с использованием термостата Нозе [15]. В этом случае общая энергия состоит из суммы кинетической и потенциальной энергии частиц и кинетической и потенциальной энергии теплового резервуара s :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{r}_i^2 + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + + \left(\frac{d \ln s}{dt} \right)^2 \frac{Q}{2} + (3N + 1) k_B T_0 \ln s, \quad (3)$$

где Q является параметром регулировки. Такой подход позволяет фиксировать значение температуры с точностью до одного градуса, что бывает очень важно, к примеру, при определении температуры плавления кластера [16].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве следующего логического этапа своего развития современным нанотехнологиям будет необходимо наличие производства в промышленных масштабах уже не просто любых нанокластеров, а нанокластеров с заранее заданными формой и структурой. Все эти величины в значительной мере являются результатом процесса роста наночастиц. В зависимости от технических особенностей синтеза, процессы образования могут сильно отличаться друг от друга, что является особенно характерным для производства металлических нанокластеров [17].

Образование кластера в метастабильной газовой фазе начинается с гомогенной нуклеации [18]. После завершения этого процесса возможны различные механизмы дальнейшего роста кластеров. Наиболее важными из них являются агломерация и коалесценция. 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.

Проведенный нами ранее компьютерный анализ процессов конденсации наночастиц никеля [14] показал, что коалесценция играет существенную роль на ранних стадиях синтеза, а именно при наличии высокой температуры в системе. Однако из-за масштабированного охлаждения инертным газом в камере

синтеза происходит быстрое падение температуры, вследствие чего основным сценарием роста частиц становится агломерация. Именно из-за значительного преобладания таких процессов произведенные частицы обладают самой причудливой формой и широким набором сегментов разных кристаллических структур. В связи с этим представляется актуальным вопрос о методике дальнейшей обработки синтезированных наночастиц с целью получения у них фиксированных формы и структуры.

Таким образом, на втором этапе исследований изучалась эволюция структуры и внешней формы наночастиц Cu и Ni, полученных методом свободной конденсации из высокотемпературной газовой среды под влиянием кратковременного термического воздействия. Для этого был смоделирован постепенный нагрев от $T = 77$ К до $T = 1200$ К образующихся при конденсации наночастиц. Температура в процессе моделирования определялась посредством средней кинетической энергии атомов, которая рассчитывалась на основе скоростного алгоритма Верлете [19] с шагом по времени $h = 2$ фс. В процессе моделирования температура системы ступенчато повышалась в среднем на 50 К и при каждом ее фиксированном значении кластеры выдерживались около 2 нс.

Исследуемые кластеры выбирались таким образом, чтобы максимально полно отразить различия в размерах, исходной форме и структуре. В результате проведенной процедуры термической обработки, несмотря на большое значение температуры, существенно облегчающей процессы массопереноса, только 70 % кластеров приобрело сферичную форму с наличием единой кристаллической структуры. В остальных случаях такая перестройка не происходила и даже наблюдалось частичное разъединение, казалось бы, единых наночастиц. С целью объяснения такого противоречивого поведения синтезированных из газовой фазы нанокластеров подробно рассматривалась их эволюция как в процессе самого синтеза, так и при последующем термическом воздействии. Особый интерес представляло выяснение вопроса о том, влияет ли температура агломерации на дальнейший вид и структуру синтезированных из газовой среды частиц? Для ответа рассмотрим несколько типичных примеров перестройки внешнего и внутреннего строения полученных наночастиц.

На рис. 1 представлены «мгновенные снимки» эволюции кластера Cu₁₃₂₄. Видно, что на начальной стадии (рис. 1a) частица состояла из 3 мелких, объединившихся между собой кластеров разной преимущественно аморфной структуры. Но уже при

$T = 300$ К (рис. 1b) отчетливо наблюдаются процессы изменения внешней формы и внутреннего строения моделируемого кластера. В результате нагрева до $T = 400$ К кластер Cu₁₃₂₄ полностью принял сферичную форму и порядок укладки атомных слоев стал соответствовать правильному декаэдрическому построению (рис. 1g). При дальнейшем нагревании изменения в структуре кластера не наблюдались примерно до $T = 900$ К, далее начались процессы плавления, вследствие чего произошло разрушение дальнего порядка с завершением процесса при $T = 1100$ К, и структура кластера вновь стала аморфоподобной (рис. 1e).

Такое поведение не представляется чем-то сложным, так как причиной объединения в единое целое и формирования общей структуры агломерированной наночастицы было наличие большой разупорядоченной области, захватывающей практически весь кластер. Аналогичный результат был получен как при компьютерном моделировании процессов образования пятичастичной симметрии в металлических частицах [20], так и при прямых экспериментах [21] с синтезированными из газовой фазы кластерами (рис. 2). На приведенном рис. 2 видно, что с ростом температуры кластер диоксида титана также приобретает упорядоченную внутреннюю структуру и правильную внешнюю огранку, сопоставимую с рис. 1g. Отметим, что большие значения температур на рис. 2 связаны с существенно более высокой температурой плавления диоксида титана по сравнению с медью и на порядок большим размером наночастицы.

В качестве второго типичного примера был выбран кластер меди размером в 1834 атома. После завершения процесса синтеза данный кластер имел четко выраженную цепочечную (червеподобную) структуру (рис. 3a), часто наблюдавшую в реальных экспериментах по синтезу металлических кластеров из высокотемпературной газовой фазы [22]. Такая внешняя форма является прямым следствием процессов агломерации, происходящих при низкой температуре окружающей среды. В нашем случае агломерировали четыре первичных кластера с разным типом кристаллической организации атомов: аморфной, ГЦК и икосаэдрической. На рис. 3g отчетливо видно, что при нагреве примерно до температуры 600 К вид кластера сильно меняется, и он стремится принять форму, отвечающую минимуму поверхностной энергии. Кроме этого серьезные изменения коснулись и внутренней структуры. Так, на рис. 3g уже имеется единый кластер с общей икосаэдрической структурой, сохраняемой вплоть до темпера-

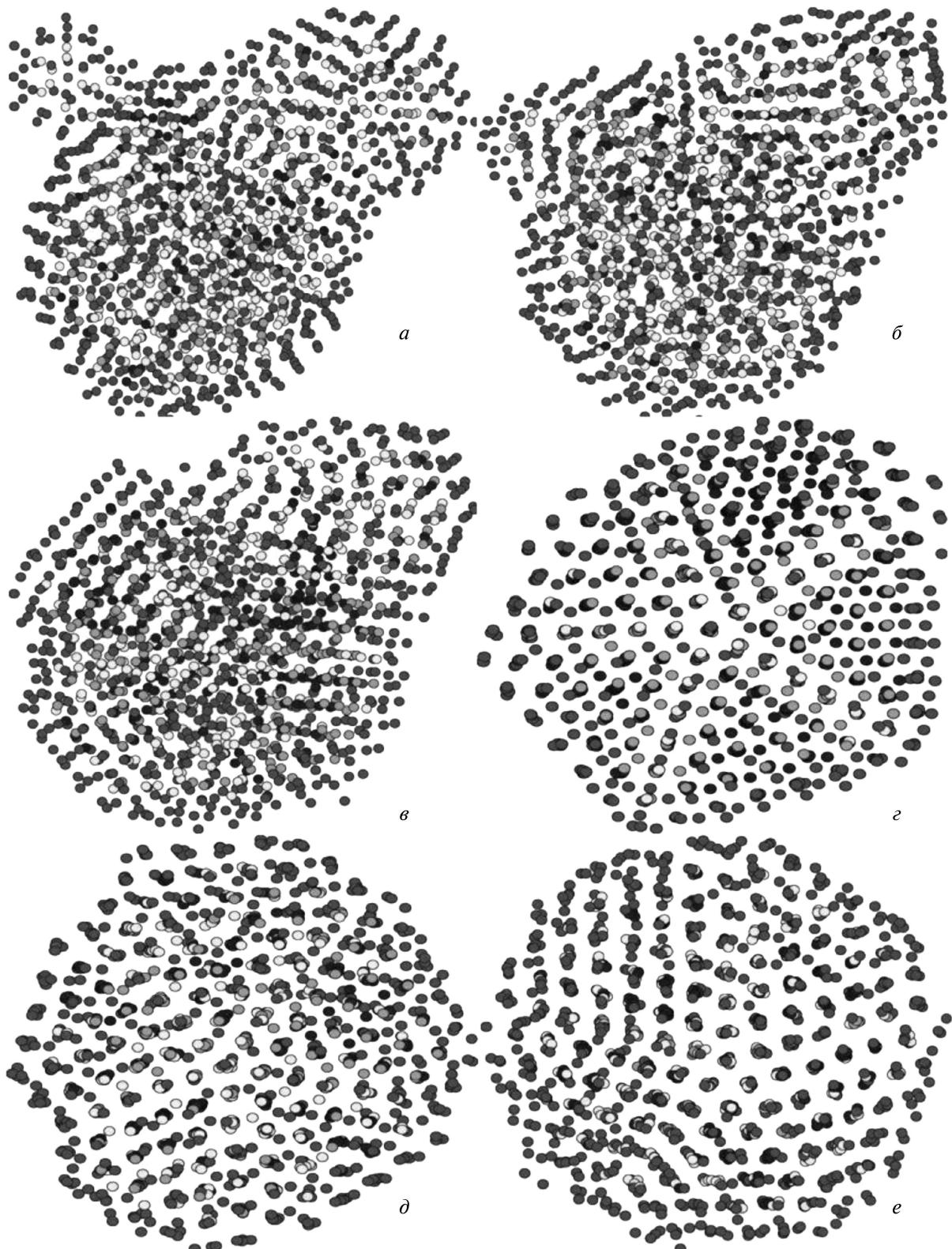


Рис. 1. Эволюция кластера Cu₁₃₂₄ в зависимости от температуры нагрева: $a - T = 100\text{ K}$, $b - 200\text{ K}$, $c - 300\text{ K}$, $d - 400\text{ K}$, $e - 1000\text{ K}$

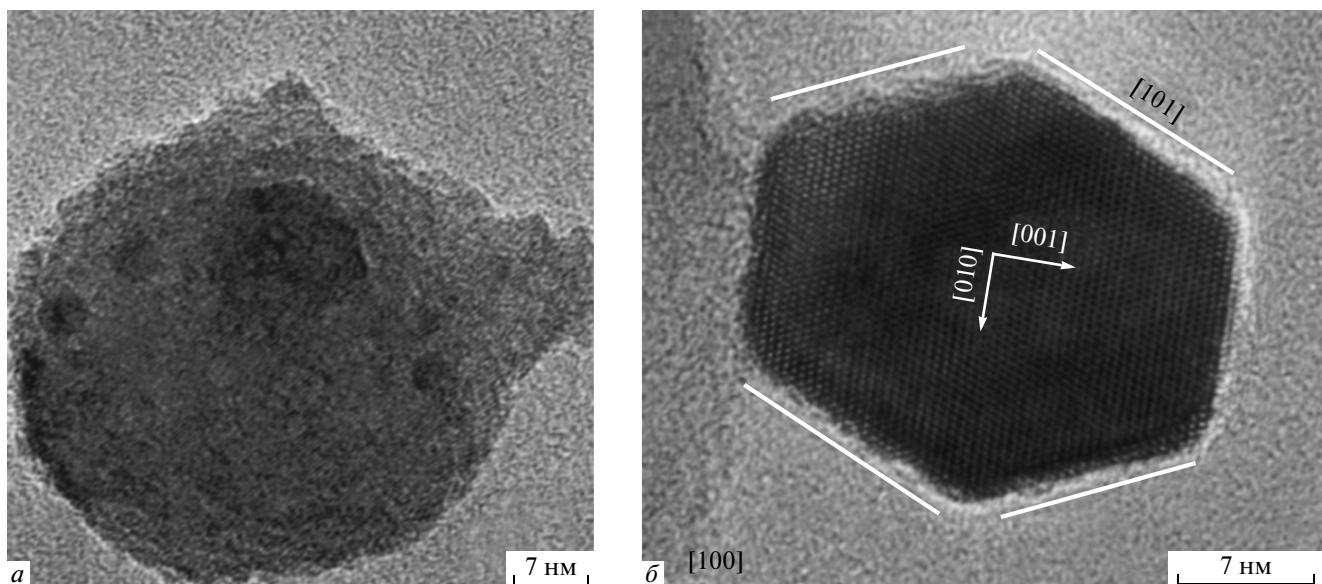


Рис. 2. Синтезированный из газовой фазы кластер диоксида титана: а — $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, б — $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [21]

туры плавления. С дальнейшим повышением температуры до 1000 К процессы перестройки продолжаются, вследствие чего форма кластера из овальной переходит в сферическую (рис. 3е).

Рассмотренный кластер Cu_{1834} существенно отличался от Cu_{1324} как по внешней форме, так и по внутреннему строению, так как он обладал большими фрагментами с различными типами кристаллического строения. Но главной причиной объединения и в этом случае стало наличие достаточно значительной аморфной области между двумя самыми большими первичными кластерами. Наличие такой разупорядоченной «прослойки» между агломерированными частицами облегчает согласование типов кристаллической решетки. В результате этого при термодинамической конкуренции выигрывает структура, обеспечивающая минимальное значение энергии, в данном случае — икосаэдрическая. Доказательством подобного утверждения может служить и тот факт, что при прогреве кластера Cu_{1834} даже до $T = 200\text{ K}$ в первую очередь происходит перестройка именно аморфной области и именно это преобразование приводит, в конечном итоге, к перестройке всего кластера.

Таким образом, приведенные примеры показывают, что термически обусловленные процессы оказывают значительное влияние на формирование внешнего вида кластера и его структуры. Несмотря на то что рассмотренные выше частицы меди имели различную форму и внутреннее строение, при более вы-

соких температурах наблюдалось существенное нивелирование такого различия.

Процессам термической обработки было подвергнуто несколько десятков различных кластеров, и все объединившиеся в единую частицы можно разделить на следующие группы:

а) первую составляют примерно 25 % наночастиц, все первичные кластеры которых агломерировали при температурах не ниже 400–500 K. Такое высокое значение температуры соответствует значительной кинетической энергии всего кластера. В результате при соударении кластеры сплавляются между собой (рис. 4а), при этом кристаллическая структура, какого-либо одного из кластеров разрушается в большей степени, что и дает возможность согласования кристаллических структур всей наночастицы в целом при последующем тепловом воздействии (рис. 4б);

б) вторую группу составили примерно 50 % наночастиц, у которых большинство из первичных кластеров также агломерировали при высоких температурах, создав массивное кристаллическое ядро, а дальнейший рост наночастицы происходил путем постепенного поглощения значительно более мелких кластеров, находящихся в газовой среде в состоянии хаотического движения. В этом случае структура кластера определялась характером укладки атомных слоев основного кристаллического ядра;

в) в последнюю третью группу вошли наночастицы, которые окончательно сформировались при

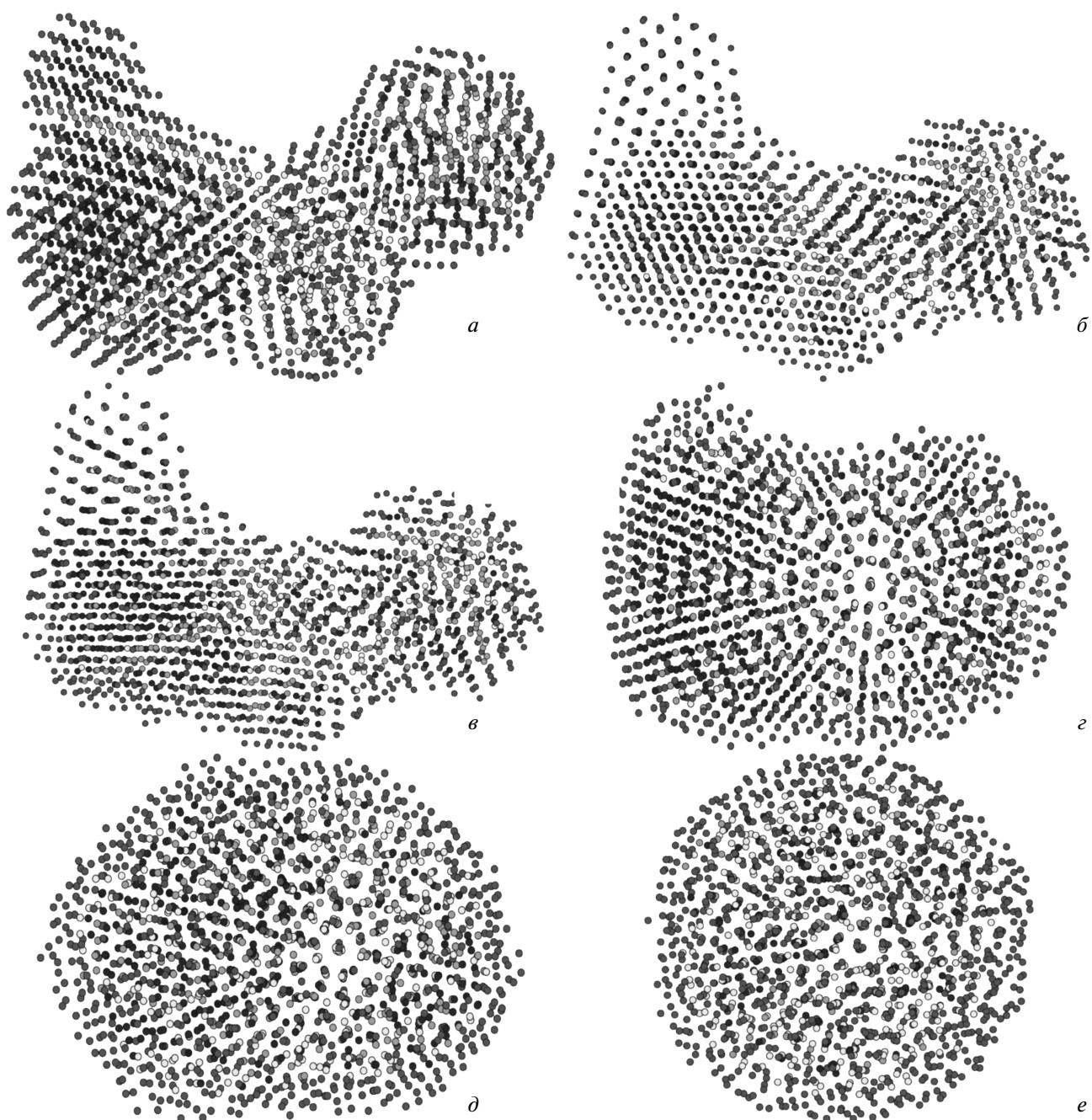


Рис. 3. Эволюция кластера Cu_{1834} в зависимости от температуры нагрева: $a - T = 100 \text{ K}$, $b - 300 \text{ K}$, $c - 400 \text{ K}$, $d - 600 \text{ K}$, $e - 1000 \text{ K}$

температурах примерно 77–80 К путем агломерации кластеров примерно одинакового размера. Для того чтобы понять механизмы объединения в этом случае, необходимо учесть тот факт, что для малых нанокластеров меди и никеля энергетически наиболее выгодной является икосаэдрическая структура,

обеспечивающая минимум поверхностной энергии. Поэтому при условии свободного формирования высокодисперсных частиц Ni или Cu из газовой среды примерно половина кластеров обладает именно икосаэдрическим построением, а около 13 % — декаэдрическим [14], из-за чего процессы столкновения

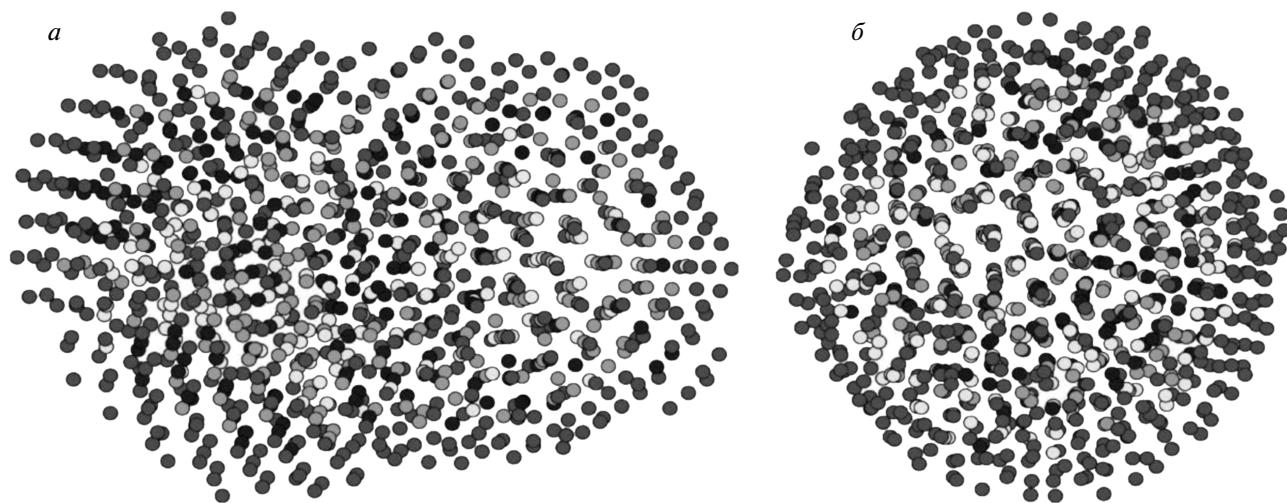


Рис. 4. Кластер меди, состоящий из 1098 атомов, при температурах: *а* — $T = 100$ К, *б* — 800 К

частиц с пятичастичной симметрией имеют превалирующий характер.

При нагреве таких агломерированных кластеров объединение происходило только по двум сценариям: объединялись кластеры с декаэдрическим построением, либо два икосаэдрических кластера соединялись через третий декаэдрический кластер (рис. 5). В этом случае декаэдрический кластер играет роль псевдоаморфной прослойки между энергетически более выгодными икосаэдрическими кластерами, роль которой была рассмотрена нами выше.

Далее изучим эволюцию структуры и морфологии тех 30 % синтезированных из газовой среды кластеров, термическое воздействие на которые не привело ни к образованию единой структуры, ни к формированию сферической формы. В качестве одного из типичных примеров рассмотрим кластер никеля с $N = 4467$ атомов. Данный кластер в своей окончательной форме был получен при столкновении двух частиц ($N = 2384$ и $N = 2082$) при $t = 2.5$ нс, когда температура окружающей среды уже примерно в течение 1 нс составляла 77 К. После этого кластер Ni₄₄₆₇ был прогрет при температурах $T = 600$ К и 900 К в течение 10 нс. Окончательные результаты проведенного моделирования представлены на рис. 6. Один из первичных кластеров с $N = 2082$ обладал зародышем икосаэдрической фазы. Проведенный анализ показал, что при температуре 600 К достаточно быстро, примерно за 1.5 нс, этот зародыш стал проявляться и в кластере «хозяине», но только в той его части, которая соответство-

вала положению первоначального кластера Ni₂₀₈₂.

Вторая, основная, часть кластера Ni₄₄₆₇ соответствовала первичному кластеру Ni₂₃₈₄, обладающему достаточно правильным ГЦК-построением атомов. На рис. 6 хорошо видно, что и этот порядок укладки атомов был сохранен. Таким образом, можно сделать вывод о том, что даже при прогреве до температуры $T = 600$ К в течение длительного интервала времени кластер Ni₄₄₆₇ не стал единым целым, а фактически, представлял собой соединение минимум трех различных частей с различными структурами (ГЦК и икосаэдрической) и формой (сферической у икосаэдрической структуры и овальной у ГЦК).

Далее рассмотрим ситуацию нагрева кластера Ni₄₄₆₇ до температуры $T = 900$ К (нижняя часть рис. 6). Видно, что объединение не происходит и в этом случае, а внешний вид кластера претерпевает дальнейшие изменения. Теперь уже все три составляющие его части приобрели практически сферическую форму с одновременным сокращением площади соприкосновения между собой. Таким образом, при дальнейшем повышении температуры, казалось бы, единый кластер Ni₄₄₆₇ начинает разделяться на различные сегменты, обладающие разной структурой.

Возможно, именно наличие в кластере больших областей с разным порядком укладки атомных слоев является причиной преобразования кластера из звездообразной формы в явно различимую червеобразную. Отметим, что червеобразный кластер, полу-

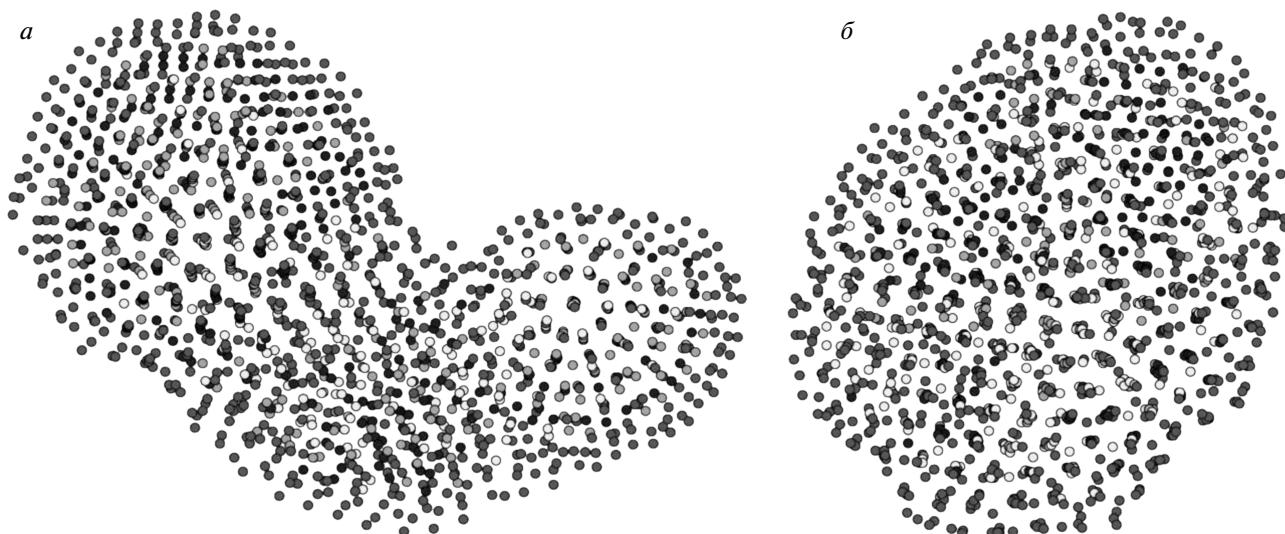


Рис. 5. Кластер меди, состоящий из 1555 атомов, при температурах: *a* — $T = 100$ К, *б* — 900 К

ченный в прямых экспериментах по конденсации из газовой фазы [22], также обладал сегментом с икосаэдрической структурой.

Для проверки такого предположения были исследованы другие необъединившиеся кластеры. Оказалось, что в подавляющем большинстве они представляли собой совокупность нескольких икосаэдрических кластеров, агломерированных при очень низких температурах, менее 100 К (рис. 7 α). В этом случае кинетической энергии столкновения оказывалось уже недостаточно для того, чтобы сплавить первичные частицы и происходило простое «слипание» частей кластера в основном за счет сил межатомного взаимодействия. Так как икосаэдрическая структура соответствует минимально возможному значению энергии, при дальнейшем нагреве первичные, слабо объединенные между собой икосаэдрические кластеры сохраняли такое построение своих атомов с одновременным превращением своей формы в максимально возможную сферу (рис. 7 β). В результате такие икосаэдрические кластеры формируют гантелеобразную структуру, так же наблюдавшуюся в прямых экспериментах (рис. 8).

Таким образом, на основе проведенного компьютерного анализа процессов нагрева синтезированных из высокотемпературной газовой фазы кластеров меди и никеля можно выделить следующий основной момент, а именно то, что температура агломерации частиц имеет достаточно большое значение. Если процесс объединения происходил на на-

чальных стадиях развития системы, то наличие высокой температуры окружающей среды приводило к соединению первичных кластеров в практически единое целое. Если же процесс агломерации происходил при низких температурах, то кинетической энергии столкновения оказывалось уже недостаточно для объединения и происходило «слипание» кластера за счет сил межатомного взаимодействия. В этом случае при дальнейшем повышении температуры кластер утрачивал свою первоначальную форму, образуя цепочечную или червеобразную структуру.

Следовательно, для того чтобы иметь возможность получения в больших количествах сферических металлических наночастиц с единой кристаллической структурой, необходимо ограничить температуру охлаждения газовой смеси величиной порядка 400–500 К. Если же использовать в качестве охлаждения широко применяемый сейчас жидкий азот, то будет образована значительная фракция слабо связанных между собой икосаэдрических кластеров, которые при повышении температуры сформируют червеобразные кластеры часто с сегментами разных кристаллических структур.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наночастицы находят самое широкое применение вnanostructured металлах, керамиках и композитах. Повышенный интерес промышленности к созданию новых технических устройств при-



Рис. 6. Изображение синтезированного из газовой фазы кластера Ni_{4467} при температурах: *a* — $T = 600$ К, *б* — 900 К. Время выдержки t составляет 10 нс

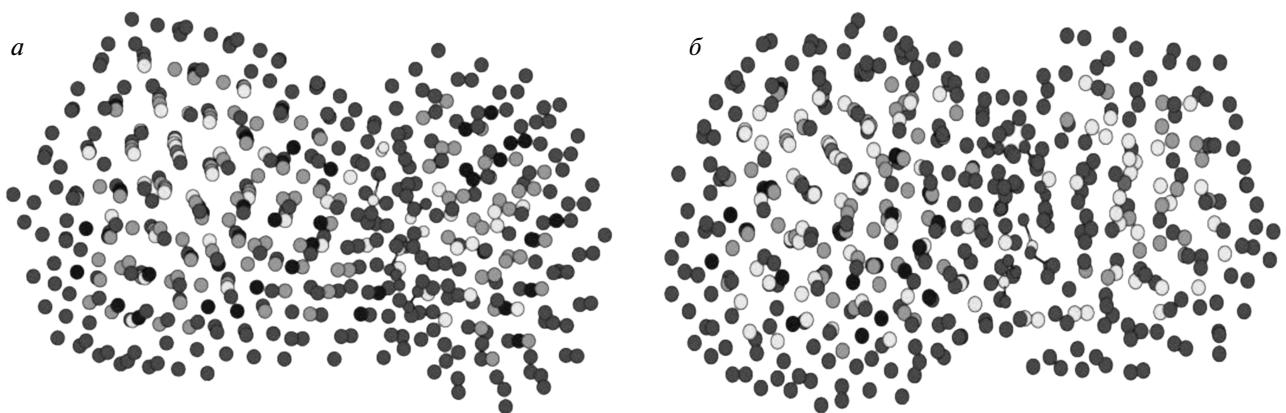


Рис. 7. Икосаэдрический кластер меди из 503 атомов при температурах: *а* — $T = 100$ К, *б* — 700 К

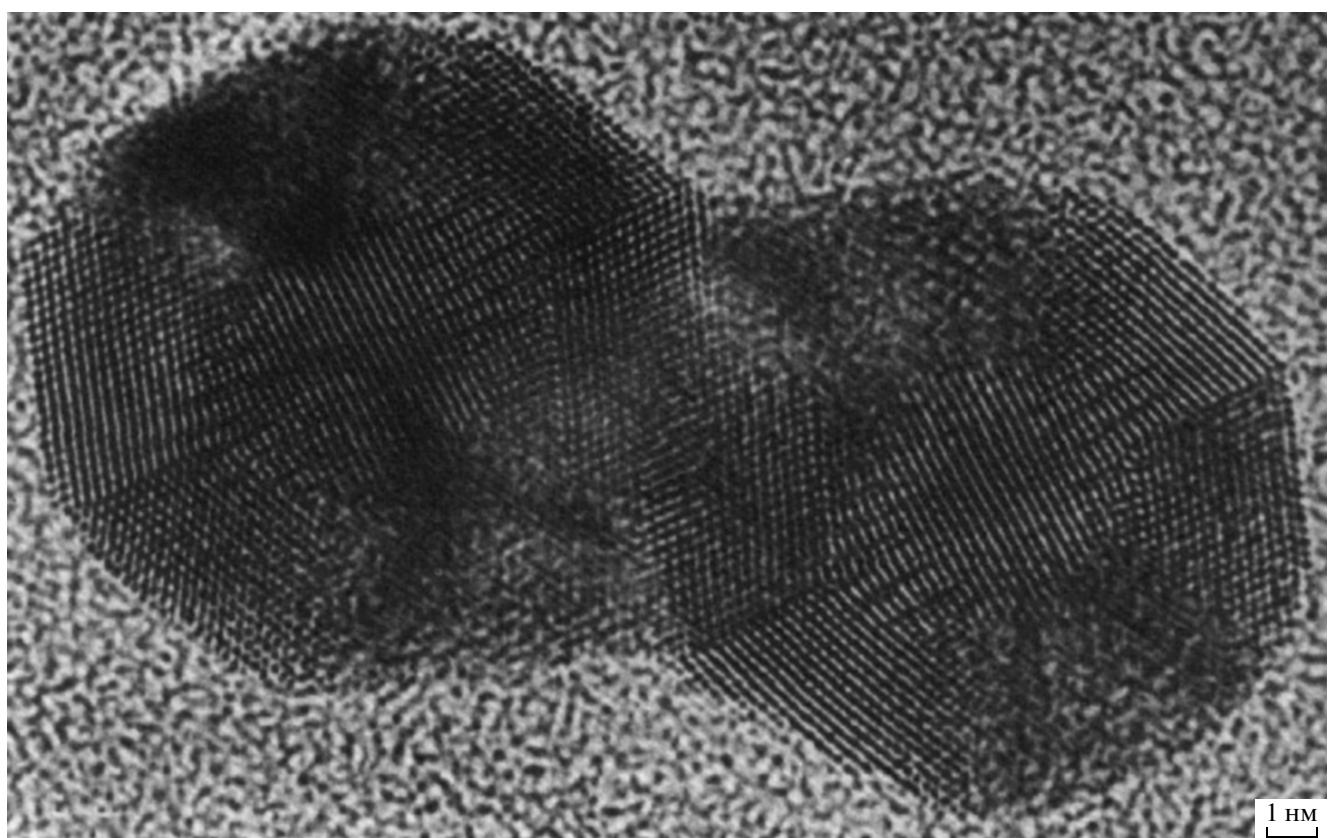


Рис. 8. Электронно-микроскопическое изображение нанокластера с икосаэдрической структурой [23]

вело к необходимости детального исследования малых металлических частиц. Этот интерес основан, прежде всего, на существенном различии свойств наночастиц и объемного материала. Например, наночастицы являются химически более активными,

что делает их очень привлекательными для применения в катализе или различного рода сенсорах. Развитие электронных устройств требует уменьшения базовых элементов до нанометрового диапазона. Однако для большинства материалов до сих пор

не существует методики производства наночастиц в больших количествах. Одним из способов получения наноматериалов может быть синтез из газовой или жидкой среды. Синтез из газовой среды имеет явные преимущества из-за возможности получения химически чистых наночастиц. Однако при такого рода синтезе серьезно затруднен контроль размера частиц, их формы и кристаллической структуры, т. е. параметров, являющихся базисными факторами, определяющими свойстваnanoструктурных материалов в целом.

Компьютерное моделирование является существенной частью процесса определения оптимальных условий контролируемого синтеза. Образование частиц, химические реакции между ними, процессы объединения определяют распределение частиц по размеру и их морфологию. Рассмотрение всех этих факторов представляет большие сложности, и часто с целью упрощения математических расчетов некоторые важные моменты просто опускаются. Поэтому с целью изучения процесса формирования наночастиц Cu и Ni из газовой фазы и изменения их структурных свойств мы провели ряд соответствующих компьютерных экспериментов. Основная задача заключалась в выявлении внешних параметров, управляющих формированием внутреннего строения и формы свободных кластеров в реальных соответствующих прямому эксперименту условиях. На базисе проведенного моделирования можно определить некоторые условия прямого эксперимента по производству наночастиц с фиксированным размером, формой и структурой и, следовательно, с определенными физическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-98000-р_сибирь_a) и гранта Президента РФ (№ МК-2207.2009.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Рыжонков, В. В. Лёвина, Э. Л. Дзидзигури, *Наноматериалы*, БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва (2008).
2. В. В. Старостин, *Материалы и методы нанотехнологии*, БИНОМ. Лаборатория знаний, Москва (2008).
3. A. P. Weber, P. Davoodi, M. Seipenbusch, and G. Kasper, J. Nanoparticle Res. **5**, 293 (2003).
4. A. P. Weber, M. Seipenbusch, C. Thanner, and G. Kasper, J. Nanoparticle Res. **1**, 253 (1999).
5. H. Fissan, M. K. Kennedy, T. J. Krinke, and F. E. Kruis, J. Nanoparticle Res. **5**, 299 (2003).
6. Н. Г. Рамбиди, А. В. Березкин, *Физические и химические основы нанотехнологий*, Наука, Москва (2008).
7. И. В. Суздалев, *Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов*, КомКнига, Москва (2006).
8. А. А. Викарчук, И. С. Ясников, *Структурообразование в наночастицах и кристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов*, Изд. ТГУ, Тольятти (2006).
9. T. Ohno, J. Nanoparticle Res. **4**, 255 (2002).
10. E. Kauffeldt and Th. Kauffeldt, J. Nanoparticle Res. **8**, 477 (2006).
11. F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
12. U. Backman, J. K. Jokiniemi, A. Auvinen, and K. E. J. Lehtinen, J. Nanoparticle Res. **4**, 325 (2002).
13. H. C. Andersen, J. Phys. Chem. **72**, 2384 (1980).
14. С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер, ЖЭТФ **134**, 831 (2008).
15. S. Nosé, J. Phys. Chem. **81**, 511 (1984).
16. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ю. Я. Гафнер, ЖЭТФ **135**, 899 (2009).
17. N. Luemann and T. Kraska, Nanotechnology **15**, 525 (2004).
18. Б. М. Смирнов, УФН **173**, 609 (2003).
19. Tao Pang, *An Introduction to Computational Physics*, University Press, Cambridge (2006).
20. И. Н. Кар्�кин, Ю. Н. Горностырев, Л. Е. Каркина, ФТТ **52**, 402 (2010).
21. P. P. Ahonen, A. Moisala, U. Tapper, P. D. Brown, J. K. Jokiniemi, and E. I. Kauppinen, J. Nanoparticle Res. **4**, 43 (2002).
22. R. Meyer, J. J. Gafner, S. L. Gafner, S. Stappert, B. Rellinghaus, and P. Entel, Phase Transitions **78**, 35 (2005).
23. L. D. Marks, Rep. Progr. Phys. **57**, 603 (1994).