

УДК 536.63

## МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ И ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАГРЕВА НАНООБЪЕКТА АЛЮМИНИЯ

А. В. Фёдоров, А. В. Шульгин

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН, 630090 Новосибирск  
fedorov@itam.nsc.ru, shulgin@itam.nsc.ru

Выполнено молекулярно-динамическое моделирование плавления наночастиц алюминия с использованием пакета DL\_POLY и потенциала внедренного атома для определения коэффициента теплопроводности. Даны аналитические аппроксимации найденных зависимостей теплопроводности и теплоемкости от температуры и размера частиц. На основе полученных теплофизических параметров решена задача о плавлении наночастицы в рамках феноменологического подхода.

Ключевые слова: молекулярная динамика, наночастицы, плавление, теплоемкость, теплопроводность.

DOI 10.15372/FGV20160306

### ВВЕДЕНИЕ

Проблема физико-математического моделирования различных процессов, протекающих в наноразмерных объектах при их нагреве, представляет значительный интерес в силу определенных уникальных свойств, которые они проявляют. Существует несколько подходов к моделированию поведения таких объектов при различных способах нагружения (тепловом, силовом и др.). Мы остановимся только на двух из них: метод молекулярной динамики и феноменологический метод механики гетерогенных сред. Представляется интересным получить с помощью метода молекулярной динамики необходимые для феноменологических моделей характерные термодинамические параметры наносистем, которые отражают их зависимости от параметров состояния и размера, чтобы в последующем использовать их в менее вычислительно затратных феноменологических моделях.

В работе [1] предложена физико-математическая модель плавления наноразмерных частиц металла в рамках феноменологического подхода однофазной задачи Стефана с учетом экспериментально установленного факта снижения температуры плавления с уменьшением радиуса частиц. Показано

удовлетворительное соответствие динамики температурных полей при плавлении наночастиц алюминия и золота, рассчитанных при однофазном и двухфазном подходах. Определены зависимости времени плавления наночастиц алюминия и золота от радиуса и температуры окружающей среды. В последующем для описания процесса плавления наночастицы алюминия в [2] предложена и верифицирована полуэмпирическая модель молекулярной динамики с использованием склеивающего потенциала, удовлетворительно представляющая тепловую историю частиц размером  $2 \div 8$  нм. На ее основе также определены зависимости теплоемкости частицы и теплоты фазового перехода от размера частицы и температуры. Установлено, что при увеличении размера частицы данная зависимость стремится к предельной функции, описывающей теплоемкость частицы в объемной фазе. Сопоставление расчетных характеристик плавления наночастицы алюминия, полученных методом молекулярной динамики и по феноменологической модели, показало их удовлетворительное соответствие по времени плавления. В [3] представлен расчет процесса плавления нанокристалла алюминия с размером ребра  $2 \div 7$  нм в рамках метода молекулярной динамики с использованием потенциала внедренного атома пакета DL\_POLY Classic [4] и в параметризации Чена (H. Sheng) [5]. Здесь, помимо прочего, была обоснована предложенная нами ранее полуэм-

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-18-01947-а).

пирическая модель молекулярной динамики [2] для описания зависимости температуры плавления кристалла от его размера. Найденные теплоемкости качественно верно передают их зависимость от температуры и размера ребра кристалла.

Целью настоящей работы является определение влияния зависимости теплопроводности и теплоемкостей наноразмерных объектов от их температуры и размера, характерных для данных масштабов, на картину плавления в одномерном случае.

### МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассмотрим нанокристалл алюминия в некотором тепловом поле. Кристалл помещается в термостат с целью получить среднюю температуру системы, близкую к требуемой. В этом случае классические уравнения движения молекулярной динамики модифицируются и система уже не является микроканоническим ансамблем. Характеристики, получаемые в результате решения таких модифицированных уравнений движения, близки к каноническим средним  $NVT$ -ансамбля или отличаются на величину порядка  $O(1/N)$ , где  $N$  — число атомов в системе [6]. В настоящей работе использовался термостат Эванса, в котором уравнения движения записываются в виде [7]

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \mathbf{v}_i(t), \quad \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} - \chi(t)\mathbf{v}_i(t),$$

$$i = 1, \dots, N, \quad (1)$$

где

$$\chi(t) = \frac{\sum_i \mathbf{v}_i(t) \mathbf{f}_i(t)}{\sum_i m_i \mathbf{v}_i^2}.$$

Здесь  $m_i$  — масса  $i$ -го атома,  $\mathbf{r}_i = (r_{ix}, r_{iy}, r_{iz})$  — его радиус-вектор,  $\mathbf{v}_i$  — скорость движения  $i$ -го атома,  $\mathbf{f}_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{f}_{ij}$  — сила, действующая на этот атом. Сила взаимодействия двух атомов  $\mathbf{f}_{ij}$ , находящихся на расстоянии  $r_{ij}$ , определяется соотношением

$$\mathbf{f}_{ij}(r_{ij}) = -\frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}}, \quad (2)$$

где  $U(r_{ij})$  — потенциал взаимодействия,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| = \sqrt{r_{ijx}^2 + r_{ijy}^2 + r_{ijz}^2}$ ,  $r_{ijx} = r_{ix} - r_{jx}$ ,  $r_{ijy} = r_{iy} - r_{jy}$ ,  $r_{ijz} = r_{iz} - r_{jz}$ .

В качестве потенциала взаимодействия в настоящей работе использовался полуэмпирический потенциал внедренного атома [7], состоящий из двух слагаемых — энергии парного взаимодействия атомов и энергии взаимодействия каждого атома с электронной плотностью, создаваемой другими атомами. В общем виде он записывается как

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N V(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(\rho_i). \quad (3)$$

Здесь  $V(r_{ij})$  — парный потенциал,  $F(\rho_i)$  — функция «погружения»  $i$ -го атома, описывающая вклад в энергию произвольно расположенных ядер от взаимодействия с электронами,  $\rho_i$  — суммарная электронная плотность  $i$ -го атома, создаваемая сферически-симметричными функциями одноэлектронной плотности  $\rho_{ij}(r_{ij})$  других атомов:

$$\rho_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N \rho_{ij}(r_{ij}).$$

Явного математического выражения для потенциала (3) не существует, он задается таблично во входном файле TABEAM пакета DLPOLY Classic, с использованием которого осуществлялось молекулярно-динамическое моделирование. Детали организации расчетов, методика определения температуры плавления и теплоемкости наночастиц алюминия изложены в [3].

**Аппроксимация теплоемкости.** Как было сказано выше, для проведения расчетов наноразмерных объектов необходимо иметь зависимости теплоемкости  $c$  таких частиц от их размера и температуры. Аппроксимируем полученные ранее в [3] данные двумя зависимостями  $c = c(T, L)$  и  $c = c(T, x)$ ,  $0 \leq x \leq L$ , вида

$$c = \alpha_2 + \beta_2 \exp(-\gamma_2(T - T_*)^2), \quad (4)$$

$$c = \alpha_2 + \beta_2(x) \exp(-\gamma_2(x)(T - T_*(x))^2), \quad (5)$$

где  $L$  — переменный, вообще говоря, начальный размер частицы, параметр аппроксимации

Таблица 1  
 Параметры для расчета  
 коэффициента теплоемкости по формулам (4), (5)  
 в зависимости от размера частицы

$L$ , нм	$\beta_2$ , Дж/(К·кг)	$\gamma_2$ , К <sup>-2</sup>	$T_*$ , К
3	2760.27	$2.92 \cdot 10^{-4}$	652.62
4	2195.17	$1.13 \cdot 10^{-4}$	748.38
5	1592.41	$8.78 \cdot 10^{-5}$	813.19
6	1318.39	$8.56 \cdot 10^{-5}$	835.54
7	1173.25	$8.42 \cdot 10^{-5}$	851.39

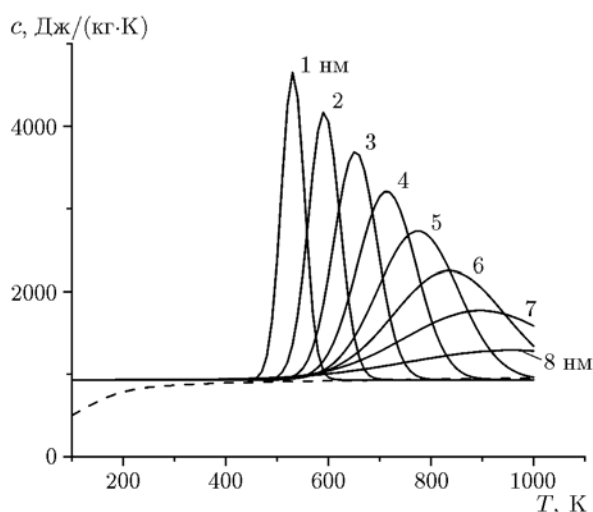


Рис. 1. Аппроксимация (5) зависимости теплоемкости от температуры и размера частицы:

цифры около кривых — размер наночастицы, штриховая линия — теплоемкость объемного материала

$\alpha_2 = 930$  Дж/(К·кг) для всех размеров частиц, значения остальных параметров аппроксимации  $\beta_2$ ,  $\gamma_2$ ,  $T_*$  (4) приведены в табл. 1. В формуле (4) значение параметра  $x$  заморожено.

Результаты расчета по аппроксимационной формуле (5) для теплоемкости представлены на рис. 1. Видно, что с увеличением размера частиц пик теплоемкости, соответствующий температуре плавления, уменьшается и теплоемкость стремится к значению, соответствующему объемному образцу.

**Определение и аппроксимация теплопроводности.** Для определения теплопроводности  $\lambda$  в настоящей работе использовался равновесный метод, основанный на формализме Грина — Кубо [8, 9]:

$$\lambda = \frac{1}{3k_BVT^2} \int_0^\infty \langle \mathbf{S}(t)\mathbf{S}(0) \rangle dt. \quad (6)$$

Здесь  $V$  — объем,  $T$  — температура системы,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\mathbf{S}$  — вектор текущего теплового потока:

$$\mathbf{S} = \sum_i E_i \mathbf{v}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (\mathbf{F}_{ij} \mathbf{v}_i) \mathbf{r}_{ij}, \quad (7)$$

где  $\mathbf{v}_i$  — скорость  $i$ -й частицы,  $\mathbf{F}_{ij}$  — воздействие на атом  $i$  от его соседа  $j$ ,  $E_i$  — полная энергия атома  $i$ , которая согласно [10] определяется выражением

$$E_i = \frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} U(r_{ij}) - \langle E \rangle.$$

Бесконечный интеграл в (6) заменяется конечным, но, поскольку формула Грина — Кубо справедлива только при большом времени, для каждого значения текущей температуры необходимо сделать достаточно большое число шагов по времени. В наших расчетах оно равнялось  $10^5$  при шаге по времени 1 фс.

На рис. 2 представлены результаты наших расчетов зависимости коэффициента теплопроводности от температуры для алюми-

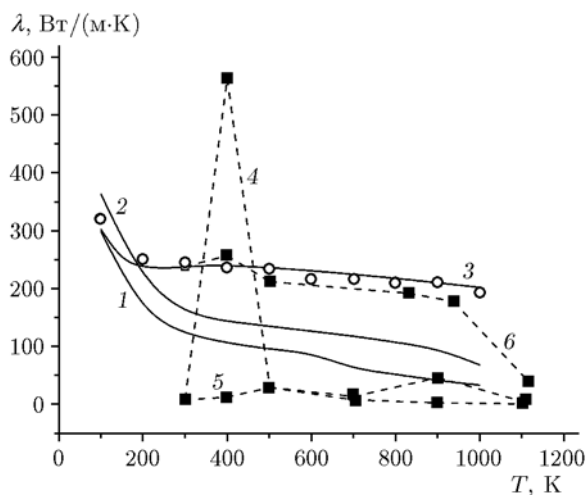


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплопроводности от температуры:

1-3 — данные авторов для частиц размером 3 (1) и 7 нм (2) и для объемного образца (3), 4-6 — данные [12] для кластеров из 500 (4), 256 частиц (5) и для объемного образца (6)

Таблица 2  
 Параметры для расчета  
 коэффициента теплопроводности по формуле (8)  
 в зависимости от размера частицы

$L$ , нм	$\lambda_0$ , Вт/(м·К)	$\beta_1$	$\gamma_1$ , К <sup>-1</sup>
3	51.1729639	8.074829	0.00565738551
4	63.520202	6.848598	0.00601769214
5	78.9706435	6.378751	0.00709453907
6	90.1648888	5.689071	0.00707262273
7	102.96422	5.061537	0.0071846628

ниевых наночастиц размером 3 и 7 нм (кривые 1, 2), а также для объемного образца (кружки). Объемный образец моделировался частицей с периодическими граничными условиями. С ростом температуры теплопроводность имеет тенденцию к снижению, что объясняется рассеянием фононов в металлах [11]. С другой стороны, с увеличением размера наночастиц теплопроводность приближается снизу к значению, которое характерно для объемного вещества. Результаты моделирования коэффициента теплопроводности объемного вещества хорошо согласуются с экспериментальными данными (кривая 3).

Штриховыми линиями на рис. 2 показаны результаты работы [12] для алюминиевых кластеров из 500 (кривая 4), 256 частиц (кривая 5) и для объемного образца (кривая 6). Различие наших результатов и [12] может быть объяснено тем, что в [12] использовался потенциал Саттона — Чена, который, как показано в [13], неудовлетворительно описывает зависимость температуры плавления от размера частиц.

Полученные значения коэффициента теплопроводности были аппроксимированы аналитическими формулами в двух вариантах —  $\lambda = \lambda(T)$  и  $\lambda = \lambda(T, x)$ ,  $0 \leq x \leq L$ :

$$\lambda = \lambda_0[1 + \beta_1 \exp(-\gamma_1 T)], \quad (8)$$

$$\lambda = \lambda_0(x)[1 + \beta_1(x) \exp(-\gamma_1(x)T)]. \quad (9)$$

Значения  $\lambda_0$ ,  $\beta_1$  и  $\gamma_1$  для (8) приведены в табл. 2, по ним построена аппроксимация (9), а именно:  $\lambda_0(x)$  приближенно описывалась прямой линией, а  $\beta_1(x)$ ,  $\gamma_1(x)$  — формулами типа Ленгмюра  $abx/(1+ax)$ ,  $a, b = \text{const}$ .

## ЗАДАЧА О ПЛАВЛЕНИИ НАНОЧАСТИЦЫ В ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ ПОСТАНОВКЕ

В [1] для описания процесса плавления наночастицы предложена неклассическая однофазная задача Стефана, основанная на использовании объемных параметров частицы, там же приведена библиография по этой теме. В рамках данного подхода сделаны определенные заключения об особенностях изучаемого явления. Ниже мы остановимся на этой задаче в рамках модели, использующей параметры частицы, соответствующие ее наносостоянию, и выясним, каково влияние данных зависимостей на динамику фазовых превращений. Отметим, что теплота фазового перехода неявно учитывается зависимостью теплоемкости от температуры и размера частицы, которые получены дифференцированием полной энергии частицы по температуре. Итак, перейдем к изложению постановки задачи о нагреве наночастицы (пластины), которая испытывает фазовый переход.

Запишем уравнение теплопроводности наночастицы

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right), \quad (10)$$

где плотность  $\rho$  считается постоянной, а коэффициенты теплоемкости  $c$  и теплопроводности  $\lambda$  задаются формулами (4), (8) или (5), (9),  $T$  — температура частицы,  $x$  — пространственная переменная. Граничные и начальные условия взяты в виде

$$\frac{\partial T(0, t)}{\partial x} = 0, \quad T(L, t) = T_1, \quad (11)$$

$$T(x, 0) = T_0, \quad 0 \leq x < L, \quad T(L, 0) = T_1 > T_0. \quad (12)$$

Задача (10)–(12) сводится к системе обыкновенных дифференциальных уравнений методом прямых, которая далее решается методом обратного дифференцирования [14].

Рис. 3 иллюстрирует процесс разогрева частицы размером 6 нм при использовании двух видов аппроксимации коэффициентов теплоемкости и теплопроводности.

Будем считать, что границей фазового перехода является точка в пространстве  $(x, T)$ ,  $0 \leq x \leq L$ ,  $100 \leq T \leq 1000$ , где кривая плавления  $T_m(x)$  пересекается с термограммой  $T(x, t_i)$  в некоторый момент времени  $t_i$ . Тогда,

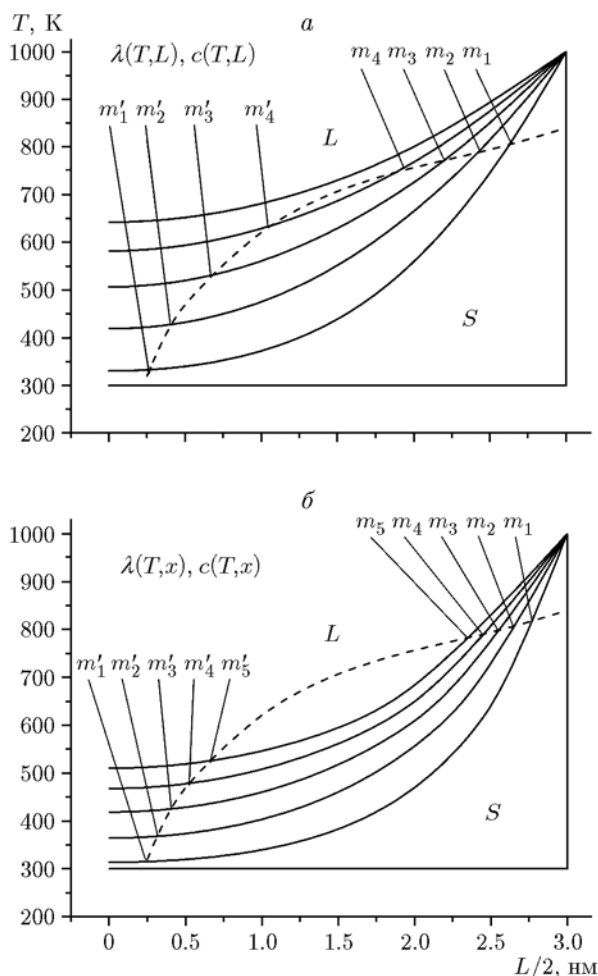


Рис. 3. Распределение температуры в частице при аппроксимациях (4), (8) (см. а) и (5), (9) (см. б):

сплошные линии — распределение температуры в частице с шагом по времени  $1.85 \cdot 10^{-13}$  с, штриховая линия — зависимость [3]

как следует из рис. 3, объем частицы разбивается на три области. В области  $L_1$  (правее точки  $m_1$ ), прилегающей к правой границе частицы, где температура высока и превышает температуру плавления, возникает расплавленный слой алюминия. Если температура некоторого объема частицы ниже, чем на кривой плавления  $T_m(x)$ , то этот объем частицы находится в твердом состоянии и занимает область  $S$ .

Дальнейшее продвижение по пространству по первой термограмме приводит к точке второго ее пересечения  $m'_1$  с кривой плавления. За этой точкой (влево от нее) расположена область  $L_2$ , занятая жидким алюминием. Причинами возникновения подобного «сло-

еного пирога» является бесконечная скорость распространения тепловых возмущений в параболической модели теплопроводности, когда за конечное время частица вблизи оси симметрии прогревается до температуры выше температуры плавления, а также вид кривой плавления, представляющей собой выпуклую функцию своего аргумента. Заметим, что ее свойства вблизи оси симметрии с точки зрения физики изучены слабо. Здесь мы экстраполировали кривую плавления в область малых размеров. При этом точность данной экстраполяции пока выходит за пределы наших познаний о предмете исследования. Кроме того, мы проводили расчеты с температурами нагружения значительно выше нуля.

С последующим ростом времени нагрева в процессе продвижения фронта плавления найдется термограмма, которая ограничит сверху кривую плавления и, возможно, коснется ее или пересечет в бесконечно близких точках по пространственной переменной. До этого по частице распространялись два фронта плавления. Один из них шел слева направо, от оси симметрии к правой границе частицы, второй — в противоположном направлении. После смыкания фронтов твердая часть  $S$  частицы перейдет в жидкое состояние, и частица расплавится полностью. Таким образом, наличие выпуклой кривой плавления, зависящей от пространственной переменной, приводит к двухфронтному механизму плавления, получившему название «слоеный пирог».

Выявим, какое влияние оказывает масштабный фактор, т. е. зависимость теплоемкости и теплопроводности частицы от пространственной переменной в дополнение к зависимости от температуры. Из сравнения картин тепловой истории частиц с данными параметрами, зависящими только от температуры или от температуры и размера частицы (см. рис. 3), видно, что учет зависимости коэффициентов теплоемкости и теплопроводности от размера приводит к более медленному разогреву частицы.

Представляет интерес сравнить движение фронта плавления  $\xi$ , полученного нами ранее в рамках решения задачи Стефана [1], с аналогичным параметром по модели (10)–(12). На рис. 4 в безразмерных величинах для частиц размером 6 и 7 нм представлены данные [1] и наши данные, полученные при использовании аппроксимаций (5), (9) и (4), (8). Как видим,

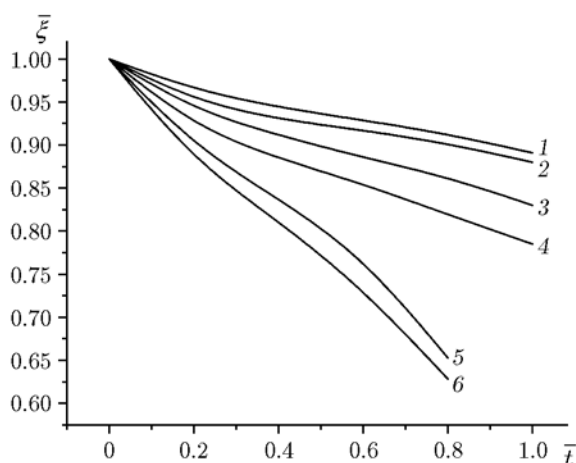


Рис. 4. Зависимость положения первого фронта плавления:

1, 3, 5 — размер частиц 7 нм, 2, 4, 6 — 6 нм; 1, 2 — данные [1], 3, 4 — аппроксимация (5), (9), 5, 6 — аппроксимация (4), (8)

во всех постановках задачи фронт плавления для частицы меньшего размера продвигается быстрее.

## ВЫВОДЫ

Методом молекулярной динамики в рамках формализма Грина — Кубо найдены коэффициенты теплопроводности наночастиц алюминия размером  $2 \div 8$  нм при температуре  $100 \div 1000$  К. Приведены аппроксимационные формулы для коэффициентов теплопроводности и теплоемкости в тех же интервалах.

На основе феноменологического подхода определена тепловая история плавящейся частицы в рамках модели с теплофизическими параметрами, зависящими от  $x$ ,  $T$ . Выявлено влияние зависимости теплофизических параметров от температуры и масштабного фактора на динамику нагрева и фазового перехода. В том числе определен двухфронтный режим плавления («слоеный пирог») наночастицы, обусловленный масштабным фактором.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров А. В., Шульгин А. В. Математическое моделирование плавления наноразмерных частиц металла // Физика горения и взрыва. — 2011. — Т. 47, № 2. — С. 23–29.
2. Федоров А. В., Шульгин А. В. Комплексное моделирование плавления наночастицы алюминия // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 4. — С. 68–75.
3. Федоров А. В., Шульгин А. В. Молекулярно-динамическое моделирование плавления наночастиц алюминия методом внедренного атома // Физика горения и взрыва. — 2015. — Т. 51, № 3. — С. 55–59.
4. Smith W., Todorov I. T. A short description of DL\_POLY // Mol. Simul. — 2006. — V. 32. — P. 935–943.
5. <https://sites.google.com/site/eampotentials/Home>.
6. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer Simulation of Liquid. — Clarendon; Oxford, 1997.
7. Finnis M. W., Sinclair J. E. A simple empirical N-body potential for transition metals // Phil. Mag. A. — 1984. — V. 50. — P. 45–66.
8. Green M. S. Markoff random processes and the statistical mechanics of time-dependent phenomena. II. Irreversible processes in fluids // J. Chem. Phys. — 1954. — V. 22. — P. 398–413.
9. Kubo R. Statistical-mechanical theory of irreversible processes. I. General theory and simple applications to magnetic and conduction problems // J. Phys. Soc. Jpn. — 1957. — V. 12. — P. 570–586.
10. Rapaport D. C. The art of molecular dynamics simulation. — Cambridge Univ. Press, 2004.
11. McGaughey A. J. H., Kaviani M. Phonon transport in molecular dynamics simulations: formulation and thermal conductivity prediction // Adv. Heat Transfer. — 2006. — V. 39. — P. 169–255.
12. Taherkhani F., Rezaia H. Temperature and size dependency of thermal conductivity of aluminum nanocluster // J. Nanopart. Res. — 2012. — V. 14. — P. 1222.
13. Puri P., Yang V. Effect of particle size on melting of aluminum at nano scales // J. Phys. Chem. C. — 2007. — V. 111. — P. 11776–11783.
14. Современные численные методы решения обыкновенных дифференциальных уравнений / ред. Дж. Холл, Дж. Уатт. — М.: Мир, 1979.

Поступила в редакцию 21/V 2015 г.,  
в окончательном варианте — 30/VI 2015 г.