

УДК 536.63

# МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ВНЕДРЕННОГО АТОМА

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

Проведено молекулярно-динамическое моделирование плавления наночастиц алюминия с использованием пакета DL-POLY и двух параметризаций потенциала внедренного атома. Дано сравнение полученных значений температуры плавления с опубликованными экспериментальными и численными данными. Отмечается значительный разброс этих данных (зависимости температуры плавления от размера наночастиц). Обоснована ранее предложенная полуэмпирическая модель молекулярной динамики для описания тепловой истории наночастицы алюминия. Найденные теплоемкости качественно верно передают их зависимость от температуры и размера ребра кристалла.

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

DOI 10.15372/FGV20150308

## ВВЕДЕНИЕ

Известно, что термодинамические свойства наноразмерных и массивных объектов существенно отличаются. В частности, температура плавления металлических наноразмерных частиц значительно меньше температуры плавления массивного образца металла. В работе [1] предложена и верифицирована полуэмпирическая модель молекулярной динамики с использованием склеивающего потенциала [2], позволившая определить тепловую историю нагрева наночастицы алюминия, в том числе описать экспериментальную зависимость температуры плавления алюминия от размера частиц. Эта модель основана на естественном предположении о зависимости плотности частицы от температуры:  $\rho = aT^m + b$ ,  $\rho_l \leq \rho \leq \rho_s$ ,  $T_{init} \leq T \leq T_{fin}$ ,  $m = 1/2, 1, 2$ . Здесь  $\rho_l$ ,  $\rho_s$  — плотности жидкой и твердой фаз, принимаемые при нормальной температуре инициализации  $T_{init}$  и некоторой конечной температуре  $T_{fin}$ ,  $m$  — эмпирический параметр. Нами было показано, что с помощью входящих в эту зависимость произвольных констант  $a$ ,  $b$  можно удовлетворительно описать экспериментальные данные по температуре плавления

алюминия в зависимости от размера частиц [1]. В настоящей работе моделирование плавления наночастиц алюминия проведено в рамках полной модели молекулярной динамики, не использующей аналитической зависимости плотности от температуры. Тем самым обоснована предложенная нами ранее полуэмпирическая модель молекулярной динамики плавления частицы [1].

## ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Итак, рассмотрим нанокристалл алюминия, нагревающийся 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. Получаемые в результате решения таких модифицированных уравнений характеристики близки к каноническим средним значениям  $NVT$ -ансамбля или отличаются на величину порядка  $O(1/N)$ , где  $N$  — число атомов в системе [3]. В настоящей работе использовался термостат Эванса, для которого уравнения движения записываются в виде [4]

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

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-08-00144а).

© Фёдоров А. В., Шульгин А. В., 2015.

$$i = 1, \dots, N,$$

где

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

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

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

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 [5], состоящий из двух слагаемых — энергии парного взаимодействия атомов и энергии взаимодействия каждого атома с электронной плотностью, создаваемой другими атомами. В общем виде потенциал записывается как

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

Здесь  $V(r_{ij})$  — парный потенциал,  $F(\rho_i)$  — функция внедрения  $i$ -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 внедренного атома не существует, он задается таблично во входном файле TAVEAM пакета DL\_POLY Classic [6], используемого при молекулярно-динамическом моделировании.

## ПРОЦЕДУРА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Перед началом расчета строится начальная равновесная кристаллическая границенрированная решетка, а именно совокупность атомов, находящихся на известном заданном расстоянии. Для алюминия при  $p = T = 0$  это расстояние равно 4.032 Å [2, 7]. Начальный размер частицы определяется в соответствии с числом атомов, привлекаемых для моделирования. Границы частицы свободные, сама частица считается неподвижной, испарение атомов с поверхности не учитывается, поскольку в наших численных экспериментах температура частицы не очень высока.

Моделирование плавления выполнялось следующим образом. Наночастицы подвергались процессу нагревания, который состоит из ряда моделирований при постоянной температуре начиная с начальной  $T_0$ . Каждый шаг моделирования при текущей температуре  $T$  включал в себя стадию уравнивания и стадию накопления статистических данных. На первой стадии применялась известная процедура масштабирования скоростей [3, 8], на второй она не использовалась. После завершения моделирования при температуре  $T$  запускался новый расчет с возрастающей температурой  $T + \Delta T$ . Для автоматического перезапуска расчета при новой температуре была написана управляющая программа (скрипт). Такой подход позволяет лучше моделировать уравнивание при каждой температуре и медленный нагрев, чем в случае, когда температура постоянно меняется в пределах одного запуска моделирования [9]. Шаг интегрирования по времени задавался равным  $\Delta t = 1$  фс ( $10^{-15}$  с), а температура системы изменялась с шагом  $\Delta T = 0.01$  К. При каждой температуре наночастица уравнивалась по температуре в течение 10 пс и еще 10 пс занимало накопление статистических данных. То есть для каждого  $\Delta T$  проводилось  $10\,000 + 10\,000$  шагов интегрирования. Таким образом, скорость нагрева  $v_h = \Delta T / (\Delta t N_{eq})$  составляла  $10^9$  К/с,  $N_{eq}$  — число шагов уравнивания. Как отмечалось в [9], такая скорость нагрева высока по сравнению с экспериментальной, однако температура плавления получалась хорошо согласующейся с экспериментом.

Для определения момента фазового перехода в процессе счета строилась калорическая кривая, а именно зависимость полной энергии от температуры  $E(T)$ . Полная энергия по ме-

ре разогрева частицы возрастает до определенной величины, при которой наблюдается скачок энергии. Он (скачок) происходит при значении температуры, равном температуре плавления. Это является одним из способов отслеживания наличия фазовых переходов (например, плавления).

## РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1, *a* представлены расчетные и экспериментальные данные по зависимости температуры плавления частиц алюминия от их размера в диапазоне 2 ÷ 120 нм, а на рис. 1, *б* — более детальная картина этих же зависимостей для частиц малого размера в диапазоне 2 ÷ 10 нм [6, 10–16]. Видно несоответствие экспериментальных данных между собой, особенно в диапазоне 10 ÷ 20 нм. Отметим, что

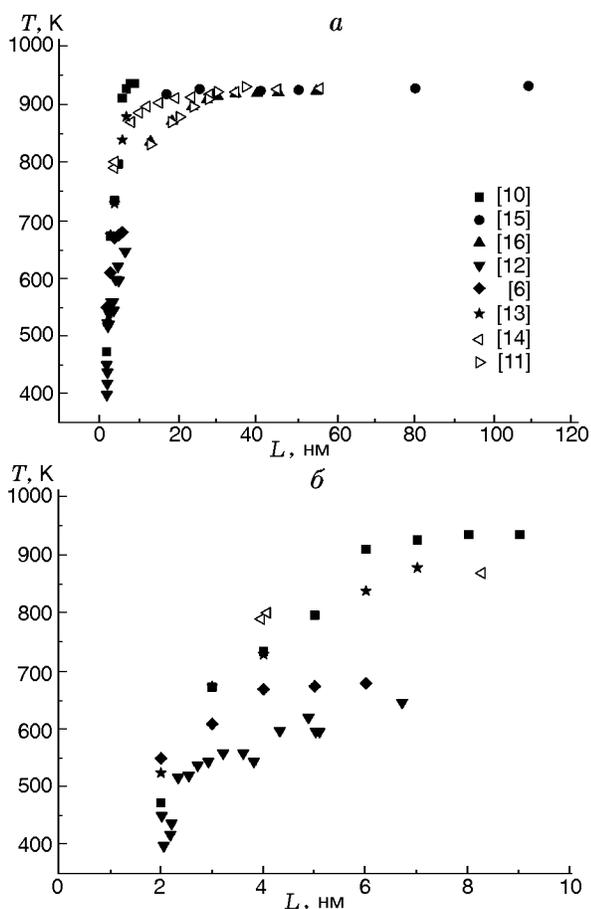


Рис. 1. Зависимость температуры плавления частиц алюминия от их размера в диапазонах 2 ÷ 120 нм (*a*) и 2 ÷ 10 нм (*б*):

темные значки — расчет, светлые — эксперимент

в доступной авторам литературе экспериментальных данных по зависимости температуры плавления частиц алюминия от размера (меньше 10 нм) практически нет.

В работе [10] проведено молекулярно-динамическое моделирование плавления частиц алюминия размером 2 ÷ 9 нм с использованием изобарно-изоэнтальпийного ансамбля (т. е. при постоянных давлении и энтальпии), предложенного в [17]. Полученные численные результаты авторы сравнивали с экспериментальными данными [11]. Однако корректность такого сравнения вызывает определенное сомнение, поскольку минимальный размер частицы в работе [11] составлял 12 нм и авторы [10], видимо, каким-то образом экстраполировали экспериментальные данные. Отметим также, что в то время как экспериментальная температура плавления частицы размером 12 нм, согласно [11], равна 832 К, численный результат [10] для частицы размером 9 нм почти на 100 К больше — 937 К. В работе [12] при молекулярно-динамическом моделировании плавления частиц алюминия использовался потенциал Стрейтца — Минтмайра, и, как видно из данных рис. 1, *б*, результаты этой работы для частиц размером больше 3 нм существенно (на 100 К и более) отличаются от результатов [10].

Таким образом, имеющиеся в литературе экспериментальные и численные данные по зависимости температуры плавления от размера частиц имеют значительный разброс.

Нами проведена серия расчетов температуры плавления частиц алюминия размерами 2 ÷ 7 нм с двумя вариантами табличного представления потенциала внедренного атома: входящего в состав пакета DL\_POLY (см. рис. 1, *б*, символы  $\blacklozenge$ ) и в параметризации Г. Шенга [13] (символы  $\star$ ). Температуры плавления, полученные в [1], практически совпадают с данными [10] и на рис. 1, *б* не приведены. В верхней части рисунка находятся данные, полученные с использованием пакета DL\_POLY с потенциалом внедренного атома в представлении [13], численные результаты [10] и экспериментальные данные [14]. В нижней части представлены результаты расчета с использованием пакета DL\_POLY с включенным в него табличным потенциалом внедренного атома и результаты расчета [12].

Проведенные расчеты с потенциалом внедренного атома показывают, что, как и в слу-

чае ранее предложенной модели со склеивающим потенциалом [1], значения полной энергии  $E$  и энтальпии  $H = E + PV$  практически совпадают, поэтому теплоемкости при постоянном объеме  $c_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$  и постоянном давлении  $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  также практически не отличаются. Область температуры  $[0, 1000]$  К разбивалась на интервалы  $[T_{k-1}, T_k]$ ,  $k = 1, \dots, N_I$ , на каждом из которых зависимость  $E = E(T)$  аппроксимировалась прямой линией  $E_{appr,k} = a_k + c_k T$  и за значение теплоемкости принималось значение  $c_k = \frac{\partial E_{appr,k}}{\partial T}$ . Далее по полученной совокупности точек  $c_k$  строилась аппроксимация В-сплайном, которая и определяла приближенную зависимость теплоемкости от температуры  $c = c(T)$ . Такие зависимости были построены для  $N_I = 50, 75, 100$ , и они практически совпадают.

На рис. 2 приведены зависимости теплоемкости от температуры для частиц размером 3 и 6 нм (кривые 3, 4 соответственно), полученные с использованием потенциала внедренного атома. Для сравнения на рисунке представлены зависимости из работы [1], полученные с использованием склеивающего потенциала и полиномиальной аппроксимации, для частиц размером 3.25 и 6.25 нм (кривые 1, 2 соответ-

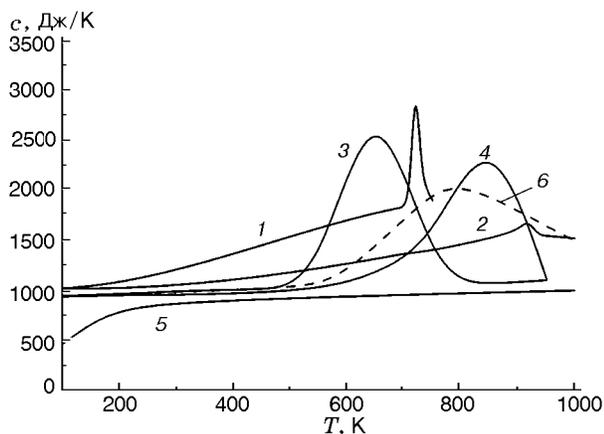


Рис. 2. Зависимость теплоемкости от температуры:

1, 2 — результаты работы [1] для частиц размером 3.25 и 6.25 нм соответственно; 3, 4 — результаты настоящей работы для частиц размером 3 и 6 нм соответственно; 5 — результаты [18] для объемного образца алюминия, 6 — результаты работы [19] для частицы алюминия размером 2.5 нм

ственно). Как видно, основной результат, заключающийся в том, что теплоемкость наночастиц больше теплоемкости макроскопических частиц из того же материала, причем теплоемкость увеличивается с уменьшением размера наночастиц, остается справедливым и в рамках точной рациональной модели. Определенное различие результатов настоящей работы и [1] обусловлено различием моделей.

На рис. 2 приведены также данные наших расчетов по теплоемкости алюминиевой частицы в сопоставлении с результатами работы [19], в которой исследовалась частица размером 2.5 нм (штриховая линия 6). Отметим, что значения теплоемкости близки в обеих работах, особенно для твердой фазы. Вызывает сомнение температура плавления в [19], соответствующая пику на зависимости теплоемкости от температуры. Она оказалась больше у частицы меньшего размера. Это противоречит экспериментальной зависимости температуры плавления от радиуса. По данным экспериментов [10] температура плавления  $\approx 570$  К, а расчет по данным из [19] дает значение  $\approx 800$  К.

## ВЫВОДЫ

В работе выполнен расчет процесса плавления нанокристалла алюминия с размерами ребра  $2 \div 7$  нм в рамках метода молекулярной динамики с использованием ансамбля  $NVT$ , потенциала внедренного атома DL\_POLY и параметризации [13].

Расчеты подтвердили применимость предложенной нами ранее полуэмпирической молекулярно-динамической модели для описания зависимости температуры плавления кристалла от его размера. Найденные значения теплоемкости качественно верно передают их зависимость от температуры и размера ребра кристалла.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Федоров А. В., Шульгин А. В. Комплексное моделирование плавления наночастицы алюминия // Физика горения и взрыва. — 2013. — Т. 49, № 4. — С. 68–75.
2. Ercolessi F., Adams J. B. Interatomic potentials from first-principles calculations: the force-matching method // Europhys. Lett. — 1994. — V. 26, N 8. — P. 583–588.
3. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer Simulation of Liquids. — Oxford Univ. Press, 1991.

4. **Evans D. J., Morriss G. P.** Non-Newtonian molecular dynamics // *Comput. Phys. Rep.* — 1984. — V. 1, N 5. — P. 297–343.
5. **Finnis M. W., Sinclair J. E.** A simple empirical N-body potential for transition metals // *Philos. Mag. A.* 1984. — V. 50, N 1. — P. 45–66.
6. **Smith W., Forester T. R.** DL\_POLY\_2.0: A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package // *J. Mol. Graphics.* — 1996. — V. 14. — P. 136–141.
7. **Ercolessi F.** A molecular dynamics primer // Intern. School for Advanced Studies (SISSA-ISAS), Trieste, Italy, 1997.
8. **Rapaport D. C.** *The Art of Molecular Dynamics Simulation.* — Cambridge Univ. Press, 2004.
9. **Alavi S., Thompson D. L.** Simulations of melting of polyatomic solids and nanoparticles // *Mol. Simulation.* — 2006. — V. 32, N 12–13. — P. 999–1015.
10. **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.
11. **Eckert J., Holzer J. C., Ahn C. C., Fu Z., Johnson W. L.** Melting behavior of nanocrystalline aluminum powders // *Nanostruct. Mater.* — 1993. — V. 2, Iss. 4. — P. 407–413.
12. **Alavi S., Thompson D. L.** Molecular dynamics simulations of the melting of aluminum nanoparticles // *J. Phys. Chem. A.* — 2006. — V. 110. — P. 1518–1523.
13. <https://sites.google.com/site/eampotentials/Home>.
14. **Lai S. L., Carlsson J. R. A., Allen L. H.** Melting point depression of Al clusters generated during the early stages of film growth: Nanocalorimetry measurements // *Appl. Phys. Lett.* — 1998. — V. 72, N 9. — P. 1098–1100.
15. **Chauhan G.** Influence of alumina shell on nano aluminum melting temperature depression // *A Thesis in Mechanical Engineering.* — Texas Tech. Univ., 2007.
16. **Zhu Y. F., Lian J. S., Jiang Q.** Modeling of the melting point, Debye temperature, thermal expansion coefficient, and the specific heat of nanostructured materials // *J. Phys. Chem. C.* — 2009. — V. 113. — P. 16896–16900.
17. **Andersen H. C.** Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature // *J. Chem. Phys.* — 1980. — V. 72, N 4. — P. 2384–2393.
18. **Физические величины: справочник** / А. П. Баби́чев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский и др.; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991.
19. **Forsblom M., Grimvall G.** Anharmonic effects in the heat capacity of Al // *Phys. Rev. B.* — 2004. — V. 69. — P. 165106.

*Поступила в редакцию 3/XII 2013 г.*