

PACS numbers: 02.70.Ns, 61.20.Ja, 61.43.Bn, 61.46.Bc, 64.60.ah, 64.70.D-, 64.70.Nd

Исследование процессов плавления в алюминии

А. Б. Мельник, В. К. Сульженко

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

Представлены результаты моделирования плавления в объёмном алюминии и его частицах методом молекулярной динамики. Изучена зависимость температуры плавления от размера кластеров. Установлено, что понижение приведённой температуры плавления кластеров при уменьшении их размера носит нелинейный характер. Переход плавления описан как перколяционный, который завершается, когда доля атомов, потенциальная энергия которых соответствует твёрдому состоянию, становится меньше порога протекания.

Наведено результати моделювання топлення в об'ємному алюмінії та його частинках методою молекулярної динаміки. Вивчено залежність температури топлення від розміру кластерів. Встановлено, що пониження зведеної температури топлення кластерів при зменшенні їх розміру носить нелінійний характер. Перехід топлення описано як перколяційний, який завершується, коли частка атомів, потенціальна енергія яких відповідає твердому стану, стає меншою за поріг протікання.

Melting in nanoclusters and a bulk of aluminium is modelled by means of molecular dynamics method. The melting temperature is revealed nonlinearly dependent on the aluminium-cluster size. The melting transformation is described as a percolation transition, which is finished when the fraction of solid-state atoms passes down the percolation threshold.

Ключевые слова: кристалл, жидкость, кластер, молекулярная динамика, протекание.

Ключові слова: кристал, рідина, кластер, молекулярна динаміка, протікання.

Key words: crystal, liquid, cluster, molecular dynamics, percolation.

(Получено 5 июля 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Согласно классическим воззрениям, твёрдые тела, обладающие дальним порядком, при нагревании плавятся, если амплитуда колебаний атомов достигает определённой критической величины [1]. Плавление приводит к разрушению дальнего порядка и переходу вещества в жидкое состояние, которое характеризуется сохранением исключительно ближнего порядка. Важным моментом, который отличает жидкость от твёрдого тела, является равенство нулю статического модуля сдвига [2]. Следует отметить, что температура плавления T_m является динамической величиной; она зависит от скорости нагрева, а также от того, в каком виде находится материал: объёмном, поверхностном или кластерном. Установлено, что системы, обладающие большой удельной поверхностью, переходят в жидкое состояние при более низких температурах, чем аналогичные по составу объёмные. Об этом свидетельствуют экспериментальные данные по плавлению поверхности твёрдых тел [3] и частиц [4–6]. Развитие нанотехнологий актуализировало задачу предсказания фазовой стабильности частиц. Использование классических термодинамических подходов для описания кластеров имеет ограниченную область применения, поскольку сами понятия термодинамической фазы и фазового перехода теряют смысл при уменьшении до наноразмеров объекта исследования. Это обуславливает задействие методов компьютерного эксперимента для изучения структуры и свойств наночастиц. Следует отметить, что численные подходы могут применяться как для массивного материала, так и для частиц. Метод молекулярной динамики эффективен при моделировании фазовых переходов в металлических кластерах [7–11].

Из термодинамики можно получить обобщённую формулу Томсона, описывающую зависимость температуры плавления T_m частицы радиуса R , которая имеет вид [12]:

$$T_m = T_m^\infty [1 - \alpha/R], \quad (1)$$

где T_m^∞ — температура плавления массивного материала; α — константа, которая зависит от плотности, теплоты плавления материала и его поверхностной энергии.

Результаты МД показывают, что размерная зависимость температуры плавления частиц носит более сложный характер, чем $(T_m^\infty - T_m)/T_m^\infty \sim 1/R$ [11].

На наш взгляд актуальным является формулировка общего физического критерия плавления материала, как в объёмном состоянии, так и для частиц разных размеров.

2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для вычисления межатомной связи применялся метод погруженного атома [13], в котором полная потенциальная энергия системы, состоящей из N атомов, представляется в виде суммы энергий погружения и парного взаимодействия:

$$U = \sum_{i=1}^N F_i(\rho_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \varphi_{ij}(r_{ij}); \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}).$$

При расчёте энергии погружения для i -го атома определяется суммарная электронная плотность ρ_i , которая наводится соседними атомами j в точке r_i , затем вычисляется величина $F(\rho_i)$. Парное взаимодействие i -го и j -го атомов задаётся потенциалом $\varphi_{ij}(r_{ij})$, где r_{ij} — расстояние между ними. Значения функций F , f , φ для алюминия взяты из [14].

В качестве объёмной, рассматривалась система, содержащая $N = 4000$ атомов в кубической ячейке, на которую накладывались периодические граничные условия. Система находилась при постоянном давлении $P = 1000$ Па. Постоянное давление обеспечивалось изменением объёма ячейки согласно алгоритму [15]. В начальный момент при $T = 0$ К атомы размещались в виде ГЦК-решётки. Затем производилось нагревание до 1500 К. Для изменения температуры использовалось масштабирование скоростей атомов. Интегрирование уравнений движения атомов проводилось методом Верле [16] с шагом по времени $5 \cdot 10^{-16}$ с. Скорости масштабировались каждые 200 шагов, с интервалом 800 шагов анализировались параметры системы. Нагрев осуществлялся со скоростью $1,5 \cdot 10^{13}$ К/с.

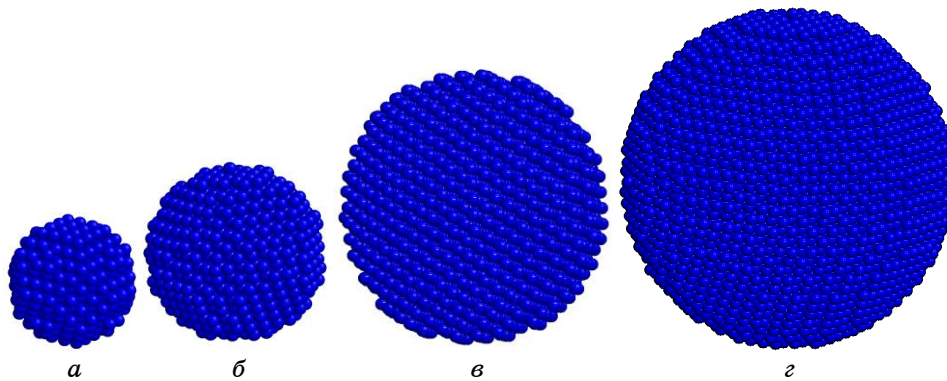


Рис. 1. Кристаллические частицы алюминия (a — 429 атомов; $б$ — 1058 атомов; $в$ — 3568 атомов; $г$ — 8586 атомов).¹

Для изучения плавления в наночастицах алюминия начальная конфигурация в виде сферы (429, 1058, 3568, 8586 атомов; рис. 1), вырезанной из ГЦК-монокристалла алюминия, помещалась в центр кубической ячейки, размеры которой значительно превышали диаметр кластера. Моделирование проводилось в рамках NVT -ансамбля с фиксированным объёмом ячейки. Термический режим был аналогичен случаю объёмного материала. Эффективный радиус кластера определялся выражением $R = \sqrt{5\mathfrak{I}/2/\sum_i m_i}$, где m_i — атомная масса, $\mathfrak{I} = \sum_i m_i r_i^2$ — момент инерции кластера относительно его центра инерции.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В силу вычислительных ограничений в компьютерном эксперименте задаётся большая скорость нагрева, которая влияет на температуру фазового перехода модели; поэтому нас будет интересовать относительное изменение T_m для различных систем.

Во время фазового перехода первого рода меняется порядок в расположении атомов, что приводит к скачку первых производных термодинамических потенциалов по температуре. На рисунке 2 приведены зависимости потенциальной энергии от температуры при нагреве для объёмного алюминия и частиц.

В процессе нагрева сначала происходит равномерное увеличе-

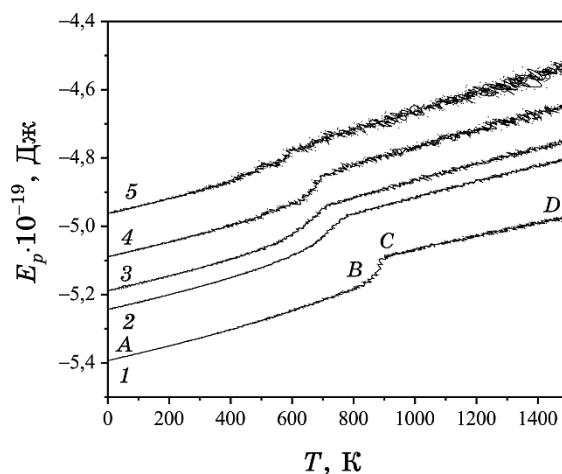


Рис. 2. Зависимость удельной потенциальной энергии на атом E_p от температуры T в процессе нагрева алюминия (1 — объёмный материал; 2 — 8586 атомов; 3 — 3568 атомов; 4 — 1058 атомов; 5 — 429 атомов).²

ние этой характеристики, что соответствует кристаллическому состоянию (интервал AB рис. 2), затем наблюдается резкое её изменение, вызванное плавлением (отрезок BC), далее монотонный участок (CD), отвечающий расплаву. На рисунке 3 показаны парные функции распределения атомов (ПФРА); для массивного алюминия ПФРА (a) для участка AB соответствует ГЦК-кристаллу; (b) для BC указывает на жидкостно-кристаллическое состояние; ПФРА (c) CD характерна для расплава. Кривые на рисунке 2 имеют похожий вид и несколько смещены по температуре. Следует отметить, что процесс плавления происходит в некотором температурном интервале BC (см. рис. 2), и при уменьшении размера частицы этот интервал размывается.

Нас будет интересовать точка окончательного перехода в жидкое состояние, что отвечает точке C . Будем считать, что температурная характеристика этой точки равна T_m . Процесс плавления в объёмном металле завершается, когда исчезает дальний порядок. Об этом свидетельствует рис. 3. На участке (BC) кривой нагревания сохраняется дальний порядок и исчезает при переходе через C . Это можно интерпретировать как разрушение бесконечного кристаллического образования, которое пересекает всю систему. Если разделить атомы на характерные для жидкости и кристалла, то в точке C существует перколяционный кластер, сформированный кристаллическими атомами. Минимальная доля атомов, формирующая такой бесконечный кластер, соответствует порогу протекания системы. Для ГЦК-решётки он равен 0,2 [17]. Атомы разделим по потенциальной энергии, считая атомы с $E_p < -5,1878 \cdot 10^{-19}$ Дж кристаллическими, а с $E_p > -5,1878 \cdot 10^{-19}$ Дж

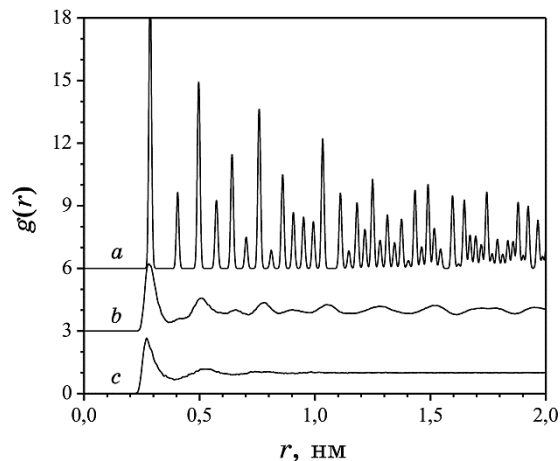


Рис. 3. ПФРА для различных состояний массивного алюминия: a — кристаллическое; b — жидкостно-кристаллическое; c — жидкое.³

— жидкостными. При этом будет выполняться условие протекания для массивного материала в точке C .

Рассмотрим, как меняются доли кристаллических атомов в объёме и кластерах при нагревании; они приведены на рис. 4.

Из рисунка 4 видно, что порог протекания 0,2 системы достигают при температурах, близких к температурам T_m , определённым из калориметрических кривых (рис. 2).

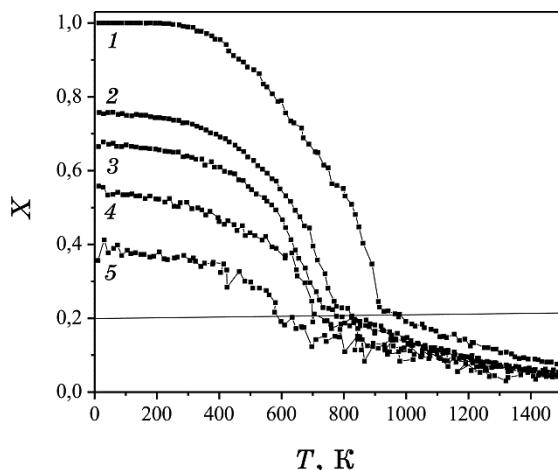


Рис. 4. Зависимость доли кристаллических атомов X в системе от температуры T в процессе нагрева алюминия (1 — объёмный материал; 2 — 8586 атомов; 3 — 3568 атомов; 4 — 1058 атомов; 5 — 429 атомов).⁴

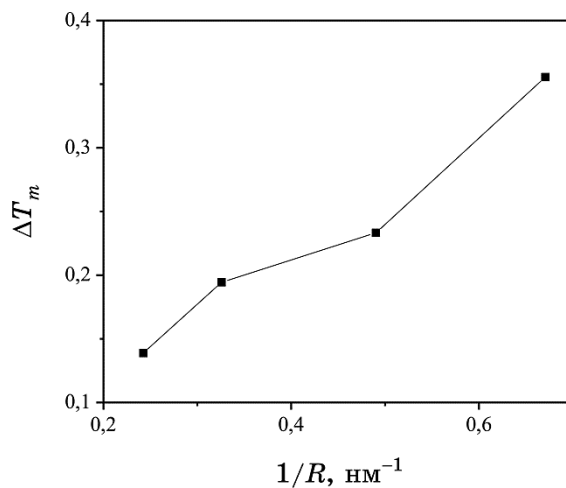


Рис. 5. Зависимость изменения температуры плавления $\Delta T_m = (T_m^\infty - T_m)/T_m^\infty$ от обратного радиуса ($1/R$) частиц алюминия.⁵

Зависимость $(T_m^\infty - T_m)/T_m^\infty$ от размера кластеров изображена на рис. 5, она имеет нелинейный вид. Выражение (1) выводится из предположения, что поверхностная энергия пропорциональна площади поверхности частицы. На самом деле, если учесть межатомное взаимодействие для атомов, лежащих не только на поверхности, но и близких к ней, то размерная зависимость температуры плавления имеет более сложный характер.

Фазовый переход второго рода стеклования при закалке из жидкого состояния также можно интерпретировать как протекание твёрдой фазы в материале [18].

4. ВЫВОДЫ

С помощью МД исследованы процессы плавления в массивном алюминии и его частицах. Получена зависимость приведённой температуры плавления от размера кластеров. Показано, что в точке плавления исчезает единый перколяционный кластер, сформированный кристаллическими атомами и пересекающий всё исследуемое тело. Это достигается, когда доля кристаллоподобных атомов становится ниже порога протекания для решётки.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. Lindemann, *Z. Phys.*, **14**: 609 (1910).
2. M. Born, *J. Chem. Phys.*, **7**: 591 (1939).
3. J. W. M. Frenken and J. F. Van der Veen, *Phys. Rev. Lett.*, **54**: 134 (1985).
4. R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereach, and A. Stella, *Eur. Phys. J. D*, **9**: 441 (1999).
5. K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Xhang, and D. Meisel, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 2312 (2002).
6. Y. Lereach, R. Kofman, J. M. Penisson et al., *Philosophical Magazine B*, **81**: 1801 (2001).
7. Б. М. Смирнов, *Успехи физических наук*, **164**: 1165 (1994).
8. В. М. Самсонов, С. С. Харечкин, С. Л. Гафнер и др., *Кристаллография*, **54**: 530 (2009).
9. С. Л. Гафнер, Л. В. Редель, Ж. В. Головенько и др., *Письма в ЖЭТФ*, **89**: 425 (2009).
10. Yue Qi, T. Cagin, W. L. Johnson, and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.*, **114**: 385 (2001).
11. S. L. Gafner, J. J. Gafner, I. S. Zamulin, and L. V. Redel, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, **9**: 993 (2012).
12. А. И. Гусев, А. А. Ремпель, *Нанокристаллические материалы* (Москва: ФИЗМАТЛИТ: 2001).
13. M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.*, **50**: 1285 (1983).
14. A. F. Voter and S. P. Chen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **82**: 175 (1987).
15. H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **72**: 2384 (1980).

16. L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**: 98 (1967).
17. А. Л. Эфрос, *Физика и геометрия беспорядка* (Москва: Наука: 1982).
18. А. Б. Мельник, В. Я. Белошапка, В. К. Сульженко, *Наносистемы, наноматериали, нанотехнології*, **13**, вип. 3: 503 (2015).

REFERENCES

1. F. A. Lindemann, *Z. Phys.*, **14**: 609 (1910).
2. M. Born, *J. Chem. Phys.*, **7**: 591 (1939).
3. J. W. M. Frenken and J. F. Van der Veen, *Phys. Rev. Lett.*, **54**: 134 (1985).
4. R. Kofman, P. Cheyssac, Y. Lereach, and A. Stella, *Eur. Phys. J. D*, **9**: 441 (1999).
5. K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Xhang, and D. Meisel, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**: 2312 (2002).
6. Y. Lereah, R. Kofman, J. M. Penisson et al., *Philosophical Magazine B*, **81**: 1801 (2001).
7. B. M. Smirnov, *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **164**: 1165 (1994) (in Russian).
8. V. M. Samsonov, S. S. Kharechkin, S. L. Gafner et al., *Cristallografiya*, **54**: 530 (2009) (in Russian).
9. S. L. Gafner, L. V. Redel, Zh. V. Golovenko et al., *Pisma v ZhETF*, **89**: 425 (2009) (in Russian).
10. Yue Qi, T. Cagin, W. L. Johnson, and W. A. Goddard, *J. Chem. Phys.*, **114**: 385 (2001).
11. S. L. Gafner, J. J. Gafner, I. S. Zamulin, and L. V. Redel, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, **9**: 993 (2012).
12. A. I. Gusev and A. A. Rempel, *Nanokristallicheskie Materialy* [Nanocrystalline Materials] (Moscow: Fizmatlit: 2001) (in Russian).
13. M. S. Daw and M. I. Baskes, *Phys. Rev. Lett.*, **50**: 1285 (1983).
14. A. F. Voter and S. P. Chen, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **82**: 175 (1987).
15. H. C. Andersen, *J. Chem. Phys.*, **72**: 2384 (1980).
16. L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**: 98 (1967).
17. А. Л. Эфрос, *Физика и Геометрия Беспорядка* [Physics and Geometry of Disorder] (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
18. О. Б. Мельник, В. Я. Белошапка, and В. К. Сूलшенко, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, **13**, Iss. 3: 503 (2015) (in Russian).

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Crystalline aluminium particles (*a*—429 atoms; *b*—1058 atoms; *c*—3568 atoms; *d*—8586 atoms).

² Fig. 2. Temperature dependence of potential energy E_p (per atom) at heating of clusters and a bulk aluminium (*1*—bulk; *2*—8586 atoms; *3*—3568 atoms; *4*—1058 atoms; *5*—429 atoms).

³ Fig. 3. PFDA for various structure states of a bulk aluminium: *a*—crystalline; *b*—liquid-crystalline; *c*—liquid.

⁴ Fig. 4. Temperature dependence of crystalline atoms' fraction at heating of clusters and a bulk aluminium (*1*—bulk; *2*—8586 atoms, *3*—3568 atoms, *4*—1058 atoms, *5*—429 atoms).

⁵ Fig. 5. Temperature dependence of the melting-temperature change $\Delta T_m = (T_m^\infty - T_m) / T_m^\infty$ on the inverse radius ($1/R$) of an aluminium particle.