

Ордена Ленина  
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ  
им. М.В.Келдыша  
Российской академии наук

**В.И. Мажукин, А.В. Шапранов.**

**Молекулярно-динамическое моделирование  
процессов нагрева и плавления металлов.  
Часть II. Вычислительный эксперимент**

Москва – 2012

**В.И. Мажукин, А.В. Шапранов**

Молекулярно-динамическое моделирование процессов нагрева и плавления металлов. II. Вычислительный эксперимент.

**Аннотация.** Рассматривается молекулярно-динамическое (МД) моделирование физических свойств чистого металлического алюминия (*Al*) с целью исследования его поведения при фазовых превращениях плавление – кристаллизация, т.е. при переходе твердое тело – жидкость. Часть I содержит математическое описание рассматриваемой проблемы и разработку вычислительного алгоритма. В части II представлены результаты вычислительного эксперимента, в котором получены температурные зависимости ряда теплофизических характеристик металла. Подтверждена возможность образования сильно перегретых метастабильных состояний твердой фазы при быстром нагреве *Al*.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, потенциал взаимодействия, термостат, баростат, параметр порядка, температура, давление, фазовые превращения, плавление, кристаллизация.

**V.I. Mazhukin, A.V. Shapranov**

Molecular-dynamic modeling of processes of heating and melting of metals. Part II. Computational experiment.

**Abstract.** Molecular-dynamic modeling of physical properties of pure metallic Aluminum is considered. The aim of investigation is the behavior during melting-crystallization phase transformations i.e. during solid-liquid transition. Part I contains mathematical description of the considered problem and development of computational algorithm. Part II contains the results of the computational experiment with the obtained temperature dependencies of several thermo-physical properties of metal. The possibility of formation of highly overheated metastable states of solid phase during rapid heating of Al is confirmed.

**Key words:** molecular dynamics, the interaction potential, thermostat, barostat, the order parameter, temperature, pressure, phase transitions, melting, crystallization.

---

**Работа поддержана Отделением математических наук РАН (проект 3-ОМН), Российским фондом фундаментальных исследований. (проекты №№ 10-07-00246, 12-07- 00436).**

## 1. Введение

Математическое моделирование и вычислительный эксперимент применяются в ситуациях, когда постановка натурального эксперимента невозможна, очень сложна или очень дорога. Молекулярно-динамический (МД) подход является одним из направлений математического моделирования и нашел широкое распространение в исследованиях структурных, динамических, термодинамических и кинетических свойств молекулярных или атомарных систем. Суть метода молекулярной динамики (МД) состоит в прямом нахождении траекторий атомов (молекул) в соответствии с заданными свойствами межмолекулярного взаимодействия [1-21]. В настоящей работе рассматривается применение этого метода для исследования нагрева, кинетики плавления и кристаллизации металла, а также для исследования сильно перегретых метастабильных состояний в твердой фазе.

## 2. Вычислительный эксперимент

В этом разделе рассматривается МД моделирование физических свойств чистого металлического алюминия (*Al*) с целью исследования его поведения при фазовых превращениях плавление – кристаллизация, т.е. при переходе твердое тело – жидкость.

### 2.1 Оценка качества потенциала

Эмпирические и полуэмпирические потенциалы являются хорошим вариантом для систем в определенном диапазоне условий, когда, имея некоторое число подгоночных параметров модели, можно весьма точно воспроизвести всю совокупность измеренных экспериментально величин, таких как энергия связи атомов, поверхностная энергия, энергия дефектов структуры, упругие модули, теплофизические характеристики. Однако параметризация потенциала для системы в одном состоянии может оказаться неудачной для той же системы в другом состоянии. Поэтому для эмпирических и полуэмпирических потенциалов всегда остается открытым вопрос о пределах их применимости в конкретных ситуациях.

В основу математической модели положены уравнения движения Ньютона для взаимодействующих атомов (4). В качестве потенциала использовался полуэмпирический потенциал “погруженного атома”, представленный в работе [30]. Модель дает реалистичное описание нагрева, плавления и кристаллизации *Al*. Для управления температурой и давлением применяются термостат и баростат Берендсена.

Численное интегрирование уравнений движения осуществляется с помощью скоростной схемы Верле (5) с шагом по времени  $\Delta t = (1 \div 2) \cdot 10^{-15}$  с. Большой временной шаг используется для отжига образцов, а меньший – для измерений

В качестве парной части потенциала авторы [30] использовали полиномиальную зависимость:

$$\varphi(r) = \begin{cases} 0, & r \geq r_c \\ \left( \frac{1}{a_1 r^2} - a_2 \right) (a_1 r^2 - a_1 r_c^2)^{10} \left[ (a_1 r^2 - a_1 r_c^2)^6 + a_3 (a_1 r^2)^6 \right], & r < r_c \end{cases} \quad (1a)$$

Для функций “погружения” и одноэлектронной плотности предложены следующие аналитические выражения:

$$f(\rho) = \frac{b_1 \rho \cdot [b_2 + (b_3 + \rho)^2]}{1 + b_4 \rho}, \quad n(r) = \begin{cases} 0, & r \geq r_c \\ \frac{c_1 \cdot (r^2 - r_c^2)^2}{1 + (c_2 r^2)^3}, & r < r_c \end{cases} \quad (1б)$$

Здесь  $r_c = 0.6875$  нм – радиус обрезания потенциала. Параметризацию данного потенциала авторы выполнили, проводя минимизацию суммарных отклонений от компонент холодного тензора давлений и экспериментальных свойств алюминия при низких температурах. Также в процессе минимизации большой вес имели следующие реперные точки: при температуре  $T = 0$  К постоянная решетки алюминия  $a_0 = 0.4032$  нм, энергия когезии  $E_c = -324.19$  кДж/моль и объемный модуль упругости  $K = 80.9$  ГПа. В результате, в работе предложены следующие значения параметров:

$a_1$	2.9275228176598036
$a_2$	5.1028014804162156
$a_3$	111.37742236893590

$b_1$	8.1106000931637006
$b_2$	-334.57493744623503
$b_3$	14.868297626731845
$b_4$	1.6080953931773090

$c_1$	0.58002942432410864
$c_2$	8.2981185422063639

Таким образом, параметризация данного потенциала была выполнена на основе механических характеристик алюминия. Для оценки его применимости к решению теплофизических задач полезно сравнить с реальными тепловые характеристики, получающиеся с его помощью, такие как: температура плавления, удельная теплота плавления, теплоемкость, коэффициент теплового расширения.

### 2.1.1. Равновесная температура плавления.

Для расчета температуры плавления проведем следующий численный эксперимент. Расчетная область в форме параллелепипеда заполнена 8000 частиц, взаимодействующих посредством потенциала (1). На начальном этапе все частицы расположены в узлах ГЦК-кристаллической решетки. Размеры области  $20 \times 10 \times 10$  элементарных ячеек решетки. Во всех трех пространственных направлениях на границы расчетной области налагаются периодические граничные условия, т.е. моделируемый объект – бесконечный монокристалл алюминия. Задаем начальные скорости частицам, соответствующие Максвелловскому распределению при температуре 600 K. Затем запускаем релаксационный расчет с включенным баростатом (с целевым давлением 0 бар) на время 20 пс с шагом интегрирования 1 фс. Температура кристалла за 5-10 пс упадет примерно до 300 K, и установится термодинамическое равновесие в системе. Далее включаем термостат и с его помощью вначале нагреем всю расчетную область до 900 K (продолжая поддерживать баростатом нулевое давление), а затем расплавим половину кристалла в расчетной области, плавно подняв в этой половине температуру до 1600 K, а затем вновь опустив ее до 900 K. После этих подготовительных действий мы получаем исходный образец для проведения последующих экспериментов по определению равновесной температуры плавления (рис.2). Он содержит жидкую и кристаллическую фазы в контакте при температуре 900 K и нулевом давлении. На рисунке 1 хорошо видны кристаллические плоскости примерно в половине расчетной области, в другой половине – хаотическое расположение частиц (жидкость).

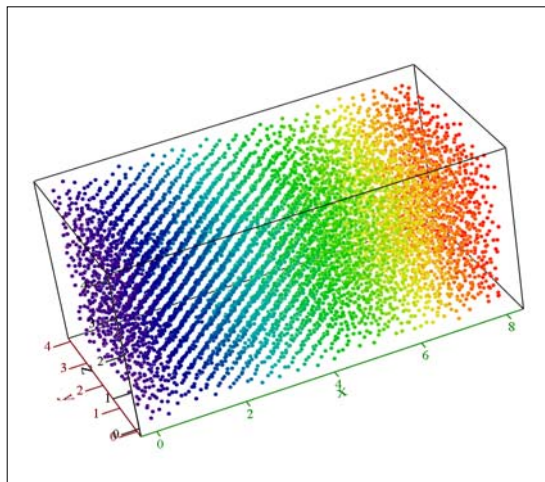


Рис.1. Исходный образец для проведения экспериментов по определению равновесной температуры плавления

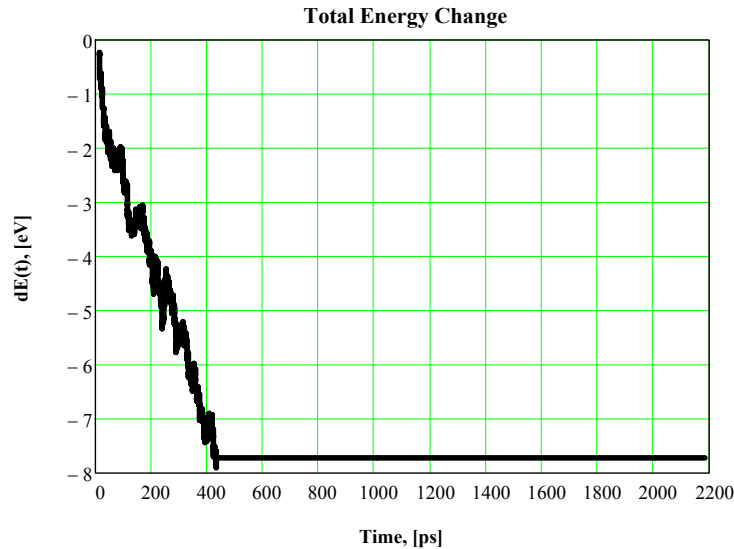


Рис.2. Изменение полной энергии системы из 8000 частиц во времени.

Далее выполняем моделирование для определения равновесной температуры плавления. Выключаем термостат и запускаем расчет с включенным баростатом примерно на 430 *ps*, после чего отключаем баростат и продолжаем расчет до установления фазового равновесия. За счет кристаллизации в системе происходит выделение теплоты фазового перехода, в результате чего образец нагревается. По достижении фазового равновесия процесс останавливается, и температура образца флуктуирует вокруг равновесной температуры плавления.

На рисунке 2 показано изменение полной энергии моделируемого образца за все время эксперимента.

Уменьшение энергии системы на небольшую величину (примерно 8 эВ) на начальном участке расчета 0–430 *ps* обусловлено работой баростата, корректирующего флуктуации давления (рис.3). После его выключения алгоритм Верле, как уже выше и отмечалось, обеспечивает вполне удовлетворительное сохранение энергии в системе. При этом среднее значение давления выходит на уровень 200 *бар* (на рис.3 показан горизонтальной линией) и флуктуирует в дальнейшем вокруг этой величины со стандартным отклонением 250 *бар*.

Графики температуры и параметра порядка, рассчитываемого по формулам (19) для всей системы, приведены на рис. 4, 5. Обе величины достаточно быстро вышли на стационарный уровень, вокруг которого и флуктуируют. Можно заметить, что работа баростата мало повлияла на их поведение.

Таким образом, в численном эксперименте достигнуто стационарное состояние с равновесием жидкой и кристаллической фаз. Равновесная

температура плавления, рассчитанная методом наименьших квадратов (горизонтальная линия на рис.4, оказалась равной  $925 \pm 6$  K.

Аналогичный эксперимент, проведенный с исходным образцом со стартовой температурой 950 K, показал такое же значение равновесной температуры плавления.

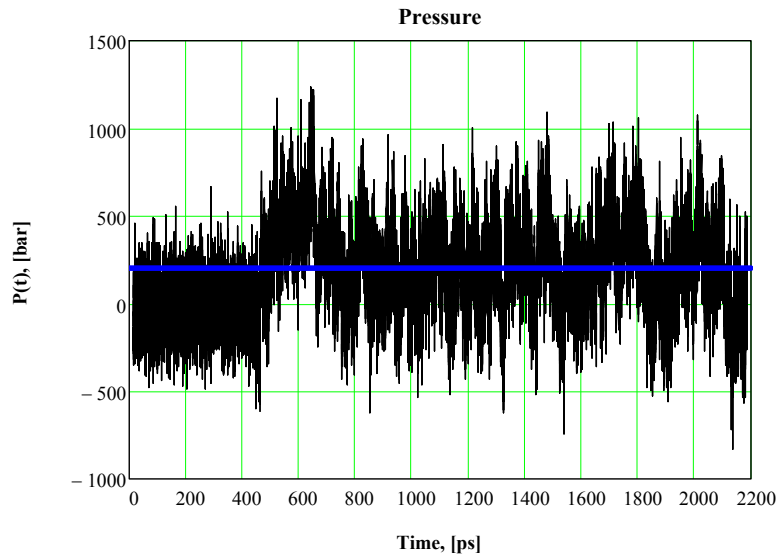


Рис.3. Давление в системе с включенным (0 – 430 пс) и выключенным баростатом.

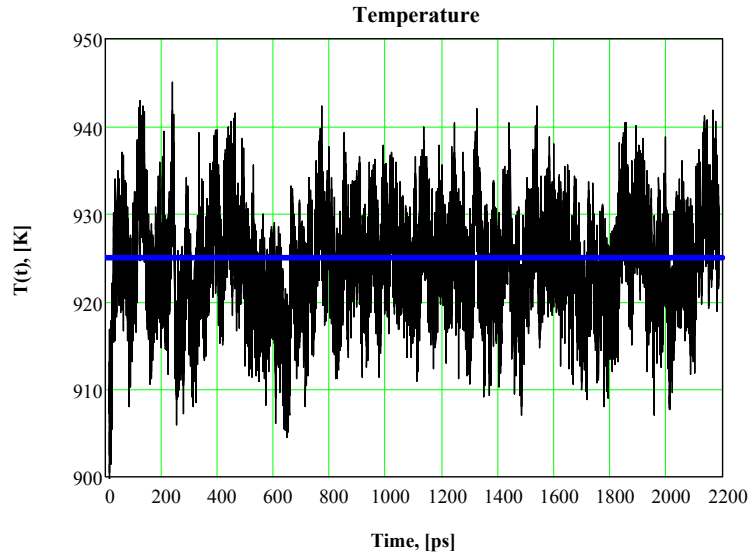


Рис.4. Флуктуации температуры вокруг равновесной температуры плавления.

Кроме того, для проверки влияния периодических граничных условий на результат был проведен эксперимент с исходным образцом, содержащим 64000 частиц (все линейные размеры увеличены в 2 раза).

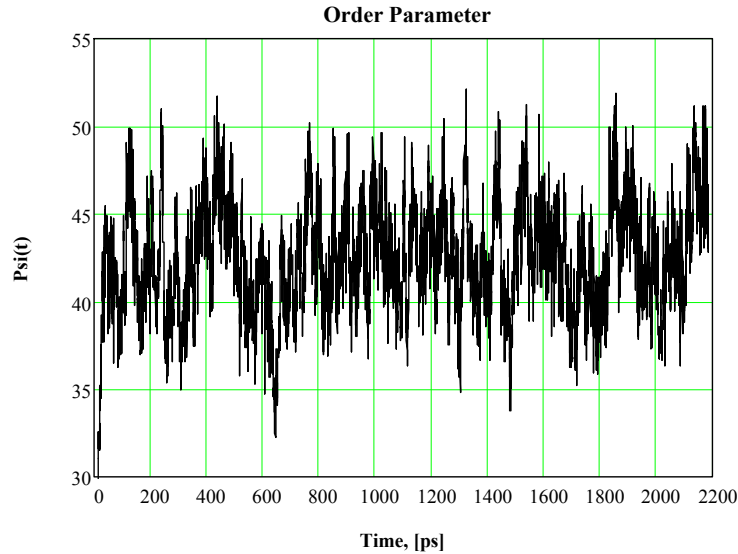


Рис.5. Поведение параметра порядка (19) во времени.

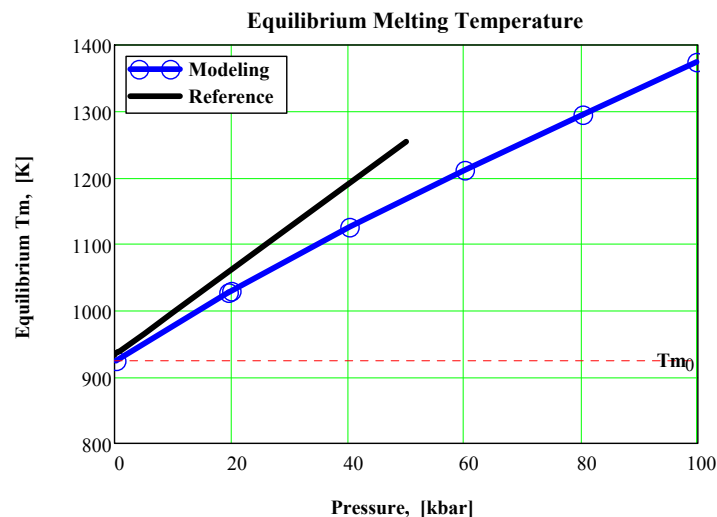


Рис.6. Сравнение зависимости равновесной температуры плавления алюминия от давления со справочными данными [31].

Полученное значение температуры плавления также лежит в указанных пределах.

Таким образом, потенциал (1) обеспечивает достаточно хорошее воспроизведение равновесной температуры плавления алюминия при низких давлениях (справочное значение для алюминия 933.4 K [31]).

Проведя подобное моделирование для других значений давления, может быть получена зависимость равновесной температуры плавления алюминия от давления. На рис. 6 показано ее сравнение со справочными данными. Можно видеть, что при хорошем совпадении в области низких давлений, расхождение со справочными значениями нарастает по мере роста давления и достигает 86 K (примерно 6.9 %) при 50 кбар. Это расхождение обуславливает различие и в значении коэффициента



зависимости температуры плавления от давления (производной  $dT_{melt}/dP$ ). Полученное в результате моделирования его значение в области низких давлений составило  $5.3 \pm 0.5$  К/кбар, в то время как справочное значение 6.41 К/кбар (различие 18%).

### 2.1.2. Удельная теплота плавления.

Расчет равновесной удельной теплоты плавления можно осуществлять двумя способами: используя уравнение Клапейрона-Клаузиуса, либо как разность энтальпий жидкой и твердой фаз при равновесной температуре плавления.

Для получения значений параметров, необходимых для расчета  $L_{melt}$ , подготавливаем начальные условия в виде двух независимых расчетных областей кубической формы, каждая из которых содержит по 13500 частиц. По всем трем пространственным направлениям накладываем периодические граничные условия на каждый куб. В первой расчетной области из частиц сформируем ГЦК-кристалл (размером  $15 \times 15 \times 15$  элементарных ячеек решетки). Во второй – такой же кристалл расплавим (с использованием термостата), т.е. вторая область содержит жидкость. Далее отдельно для каждой области проведем релаксационный расчет, установив с помощью баростата нулевое среднее давление, и с помощью термостата среднюю температуру 925 К. Теперь можно снять необходимые для расчета  $L_{melt}$  значения параметров.

Для использования уравнения Клапейрона-Клаузиуса

$$L_{melt} = \mu \frac{T_{melt}}{dT_{melt}/dP} \left( \frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right) \quad (2)$$

определяем плотности твердой и жидкой фаз при равновесной температуре плавления  $T_{melt} = 925$  К для нулевого давления:

$$\rho_s = 2.5507 \pm 0.0002 \text{ г/см}^3$$

$$\rho_l = 2.4278 \pm 0.0003 \text{ г/см}^3$$

В формуле (2)  $\mu$  – есть молярная масса. Значение производной  $dT_{melt}/dP$  было рассчитано в предыдущей серии экспериментов по определению зависимости температуры плавления от давления. В результате получаем  $L_{melt} = 9.3 \pm 0.9$  кДж/моль, что отличается от справочного значения 10.75 кДж/моль на 13.5%. Отметим, что погрешность определения удельной теплоты плавления таким способом довольно велика. Это обусловлено большой погрешностью значения производной  $dT_{melt}/dP$ .

Расчет  $L_{melt}$  как разности энтальпий жидкой и твердой фаз оказывается более точным из-за меньших погрешностей определения необходимых для него значений параметров. Значение удельной теплоты  $L_{melt} = H_l - H_s = 8.9 \pm 0.3$  кДж/моль, полученное этим способом, отличается от справочного на 17.2%.

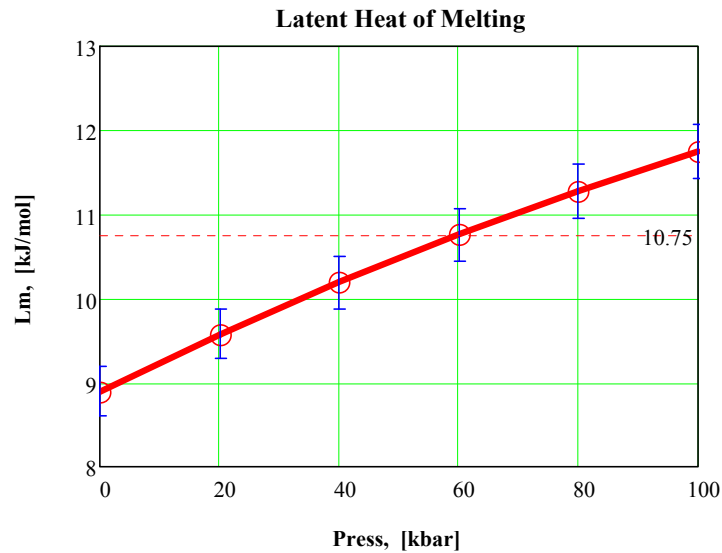


Рис.7. Зависимость равновесной удельной теплоты плавления от давления.

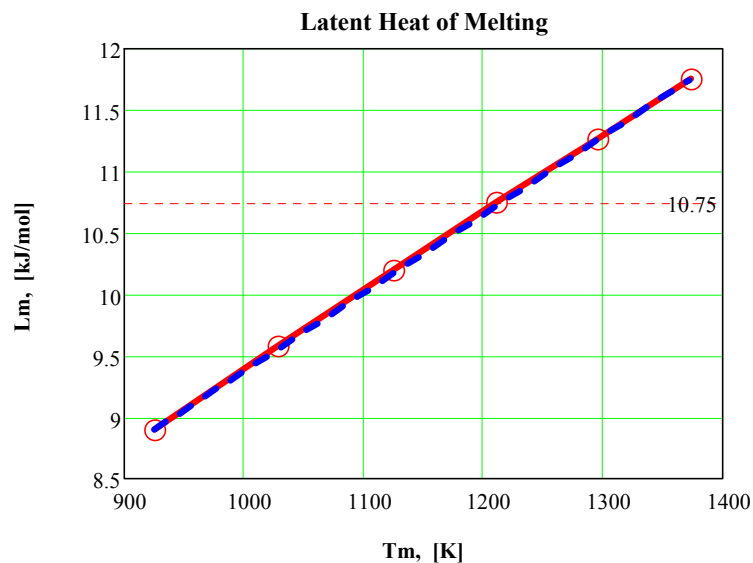


Рис.8. Сравнение зависимости скрытой теплоты от равновесной температуры плавления с линейной функцией (пунктирная линия).

Проведя подобный расчет для других значений давления (и соответственно температур плавления), может быть получена зависимость теплоты плавления от давления, представленная на рис. 7. Можно видеть, что  $L_{melt}$  растет примерно на 30% с ростом давления от 0 до 100 кбар. При

этом скорость роста несколько замедляется. Зависимость же от температуры плавления оказывается практически линейной (рис.8).

### 2.1.3. Удельная теплоемкость и температурный коэффициент линейного расширения.

Для снятия температурной зависимости теплоемкости и коэффициента линейного расширения воспользуемся кубической расчетной областью, содержащей ГЦК-кристалл из 13500 частиц, аналогичной предыдущему пункту (б). Также используем периодические граничные условия. Поддерживая термостатом нулевое среднее давление, будем нагревать расчетную область от 300 K до 2750 K со скоростью подачи энергии, соответствующей 0.5 K/nc (коэффициент пропорциональности  $3k_B$  – теплоемкость Дюлонга-Пти). На рисунке 9 показана диаграмма изменения энтальпии как функции температуры.

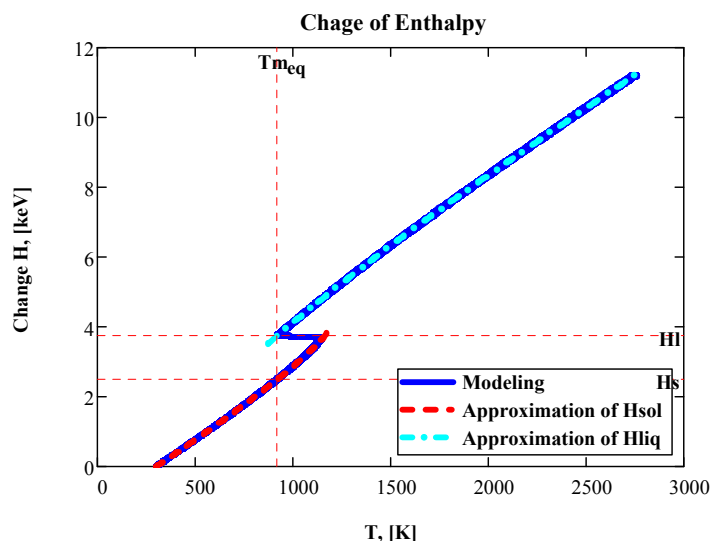


Рис.9. Изменение энтальпии в зависимости от температуры (сплошная синяя линия). Штриховыми линиями показаны полиномиальные аппроксимации.

Аппроксимировав полиномами отдельные участки, относящиеся к твердой и жидкой фазам, и продифференцировав по температуре, получим теплоемкость при постоянном давлении как функцию температуры (рис.10). Моделирование показывает качественно правильное поведение удельной теплоемкости в окрестности температуры равновесного плавления. Количественное расхождение с имеющимися справочными данными не превысило 9% в диапазоне температур от 300 K до 600 K.

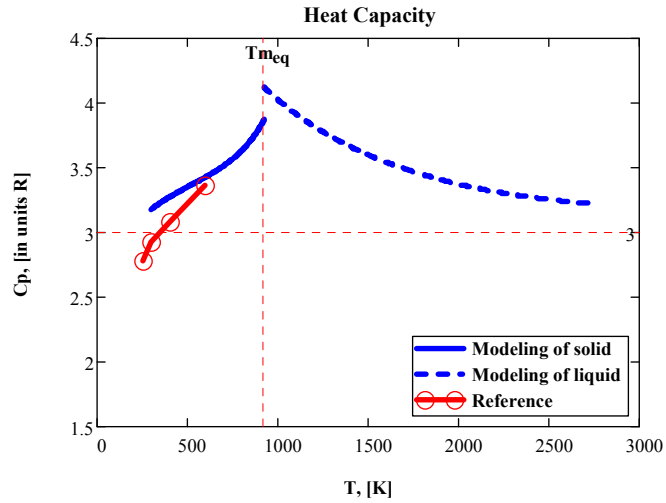


Рис.10. Удельная теплоемкость при постоянном (нулевом) давлении как функция температуры.

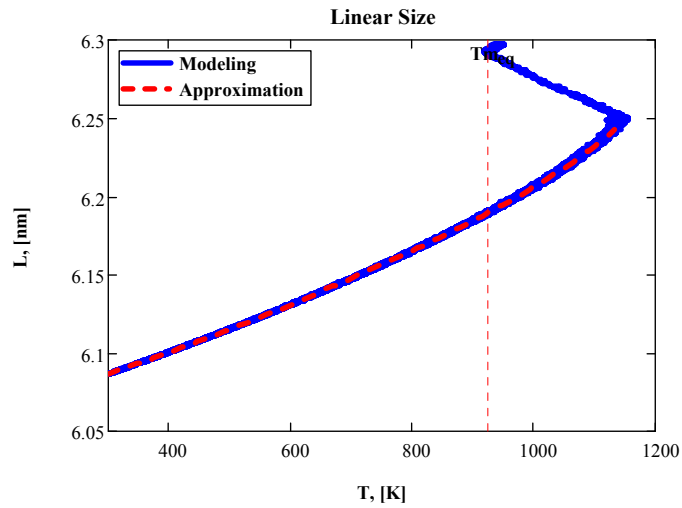


Рис.11. Зависимость линейного размера расчетной области от температуры.

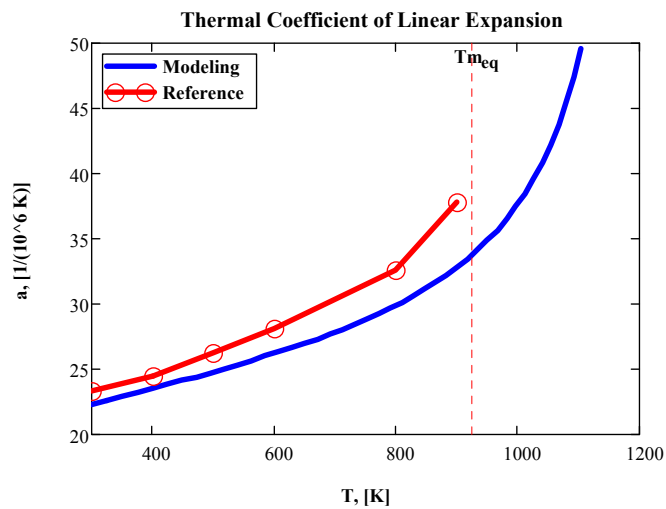


Рис.12. Сравнение температурного коэффициента линейного расширения со справочными данными [31].

Аналогично, обрабатывая зависимость линейного размера расчетной области от температуры (рис.11), получаем температурный коэффициент линейного расширения (рис.12). Его расхождение со справочными данными в диапазоне температур  $300 \div 900 \text{ K}$  растет от 4.4% до 13.3%.

Чтобы убедиться, что выбранный темп нагрева достаточно медленный для реализации локального равновесия и не влияет на результат, был проделан еще один расчет со скоростью подачи энергии  $0.1 \text{ K/ps}$ , который подтвердил это предположение.

#### 2.1.4. Объемный модуль упругости.

Снова используем кубическую расчетную область, содержащую ГЦК-кристалл из 13500 частиц, с периодическими граничными условиями по всем направлениям. Теперь с помощью термостата будем удерживать постоянной среднюю температуру  $300 \text{ K}$ , одновременно баростатом плавно поднимая давление от 0 до  $100 \text{ kbar}$  со средней скоростью  $160 \text{ bar/ps}$ . При этом следить будем за линейным размером расчетной области (рис.13).

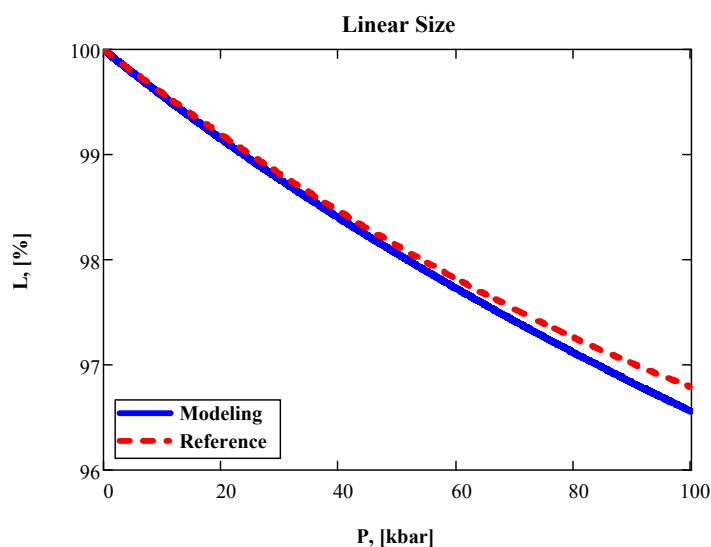


Рис.13. Изменение линейного размера расчетной области в зависимости от давления при постоянной температуре  $T = 300 \text{ K}$ .

Затем полученную зависимость (рис.13) аппроксимируем полиномиальной функцией и пересчитаем в зависимость объемного модуля упругости от давления (рис.14).

Итак, проведенное моделирование показало, что потенциал [30] с точностью 15-20% воспроизводит такие характеристики алюминия, как равновесные температура и скрытая теплота плавления, теплоемкость и температурный коэффициент линейного расширения, объемный модуль упругости.

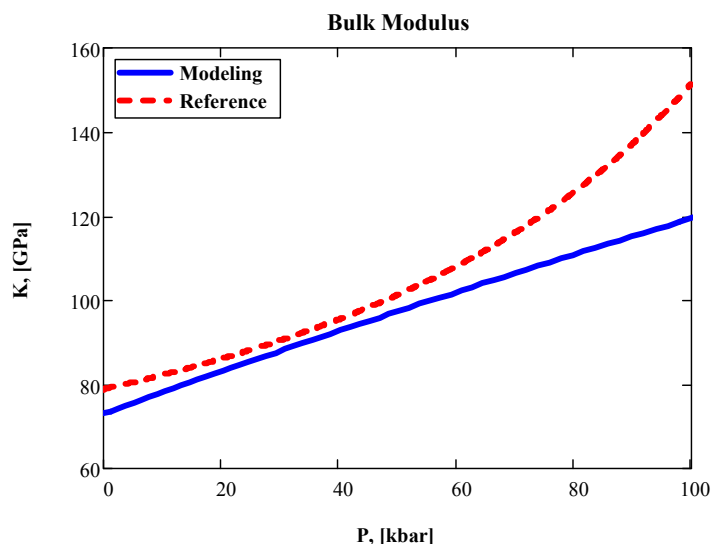


Рис.14. Сравнение рассчитанного объемного модуля упругости со справочными данными [31].

## 2.2 Моделирование явления перегрева твердой фазы.

Континуальное моделирование пикосекундного лазерного воздействия на металлы показывает, что процесс плавления сопровождается возникновением сильно перегретых метастабильных состояний в твердой фазе. Математическое моделирование пико- и фемтосекундных режимов воздействия с использованием континуальных моделей [32-35] позволило выявить в твердой фазе возникновение метастабильных сильно перегретых состояний  $\Delta T_s = T_s - T_m \approx (0.1 \div 9) \cdot 10^3 K$ , сопровождающих высокоскоростное плавление  $v_{sl} \approx (0.05 \div 4) \cdot 10^3 m/s$ . При таком воздействии, в конденсированной фазе нарабатываются значения давлений десятки и сотни *кбар*, а скорость нагрева кристаллической решетки достигает сотен и тысяч *К/нс*. Однако, применение континуальных моделей содержит существенное ограничение в виде предположения о неограниченной во времени устойчивости метастабильных состояний. Данное ограничение возникает из-за отсутствия в континуальном подходе моделей, описывающих гомогенные (объемные) механизмы фазовых превращений 1-го рода. Этому недостатка лишены модели молекулярной динамики. Их применение позволяет определить не только условия возникновения метастабильных состояний, но и время их существования и качественное влияние на общую картину процессов.

### **2.2.1. Исследование влияния темпа ввода энергии на степень перегрева кристаллического алюминия.**

В этом разделе исследуется влияние скорости нагрева кристаллической решетки на процесс плавления чистого алюминия.

Для последующих вычислительных экспериментов также как и ранее используется кубическая расчетная область с периодическими граничными условиями по всем направлениям, содержащая ГЦК-кристалл в начальный момент времени. Поддерживая баростатом нулевое среднее давление, проведем серию экспериментов, каждый раз осуществляя цикл нагрев-охлаждение с постоянной мощностью подачи энергии в/из системы. Эту мощность, как и ранее, будем выражать в  $K/nc$  (с коэффициентом пропорциональности  $3k_B$ ) и называть скоростью нагрева-охлаждения, или для краткости просто скоростью нагрева.

На рисунке 16 в координатах плотность-температура показано несколько типичных кривых нагрева-охлаждения с разными скоростями. Направление обхода – по часовой стрелке. По мере нагрева кристалла происходит его тепловое расширение. По достижении некоторой степени перегрева по отношению к равновесной температуре плавления (на рисунке  $Tm_0$ ) начинается образование устойчивых зародышей жидкой фазы. Затем происходит интенсивное разрушение кристаллической решетки, сопровождающееся дальнейшим падением плотности и в случае не очень высоких скоростей нагрева падением температуры. То есть часть кинетической энергии хаотического движения частиц расходуется на разрушение кристаллической решетки. При дальнейшем нагреве происходит уже тепловое расширение жидкости.

Процессы при охлаждении протекают аналогично, за тем исключением, что кристаллизация оказывается значительно чувствительнее к скорости охлаждения. Образование устойчивых зародышей твердой фазы существенно затрудняется с ростом скорости охлаждения. При скоростях охлаждения, превышающих  $5-10 K/nc$ , реализуются теоретические режимы аморфизации модельного алюминия.

Для более надежного определения моментов начала и окончания процесса плавления использовался параметр порядка (19, Ч.1), несколько примеров поведения которого показано на рис. 16. Обобщая результаты моделирования, могут быть получены зависимости температур и плотностей начала и окончания процесса плавления алюминия от скорости нагрева кристаллической решетки (рис.17,18).

При изменении скорости нагрева в диапазоне от  $0.2 K/nc$  до  $500 K/nc$  (включающем и пикосекундные режимы лазерного воздействия)

температура, при которой начинается разрушение кристаллической решетки алюминия, изменяется от 1140 К до 1340 К. Следует отметить, что это изменение температуры обусловлено только изменением темпа подачи энергии, т.к. все эксперименты проводились при поддержании нулевого среднего давления в системе.

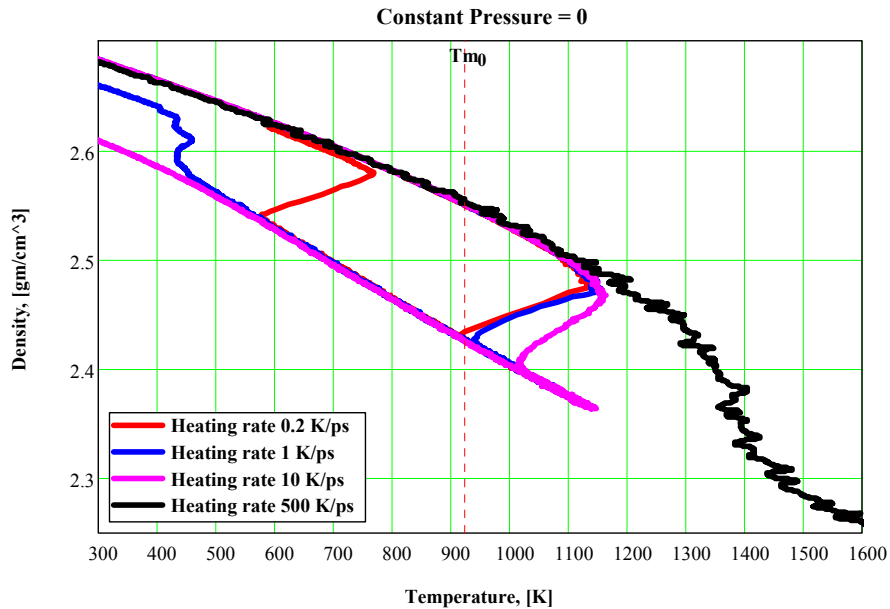


Рис.15. Диаграмма “плотность – температура” для разных скоростей нагрева (охлаждения) алюминия при постоянном (нулевом) давлении.

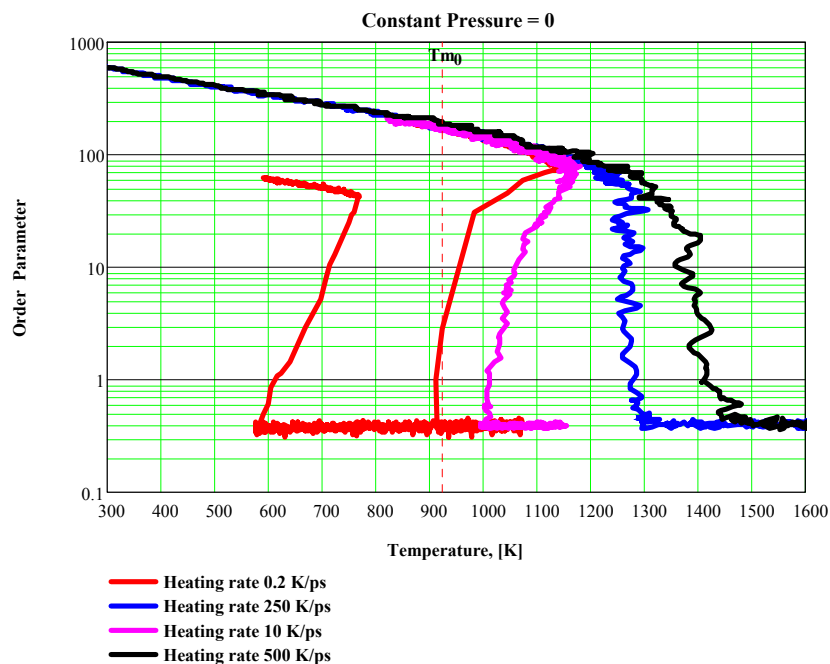


Рис.16. Диаграмма “параметр порядка (19, Ч.1) – температура” для разных скоростей нагрева (охлаждения) алюминия при постоянном (нулевом) давлении.



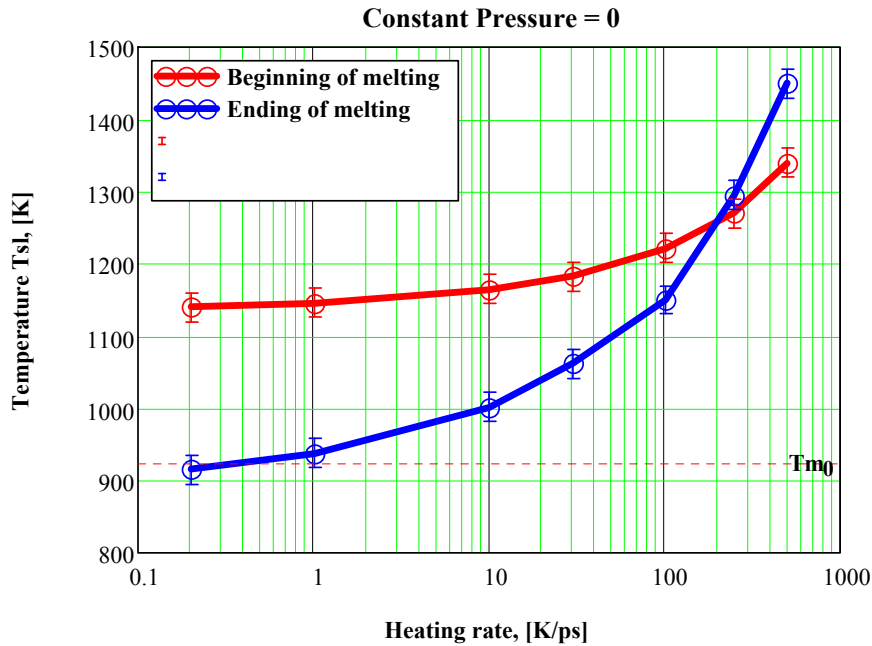


Рис.17. Зависимость температур начала и конца процесса плавления алюминия от скорости нагрева кристаллической решетки при  $P = 0$ .

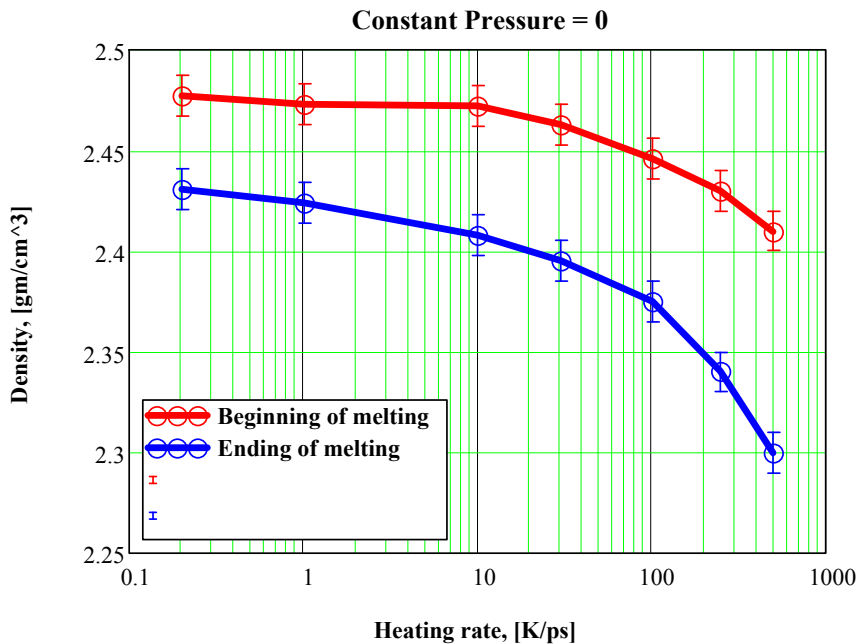


Рис.18. Зависимость плотностей, при которых начинается и заканчивается процесс плавления алюминия, от скорости нагрева кристаллической решетки при  $P = 0$ .

### 2.2.2. Совместное влияние давления в системе и скорости нагрева кристаллической решетки на перегрев твердой фазы.

Как показало выполненное в п. 2.1.1 МД-моделирование, изменение равновесной температуры плавления алюминия с ростом давления от 0 до

100 кбар составляет от 925 К до 1374 К (рис.6). Рост скорости нагрева системы при нулевом давлении также повышает температуру, при которой начинается разрушение кристаллической решетки. Очевидно, оба этих фактора действуют в одну сторону, хотя их влияние и не аддитивно.

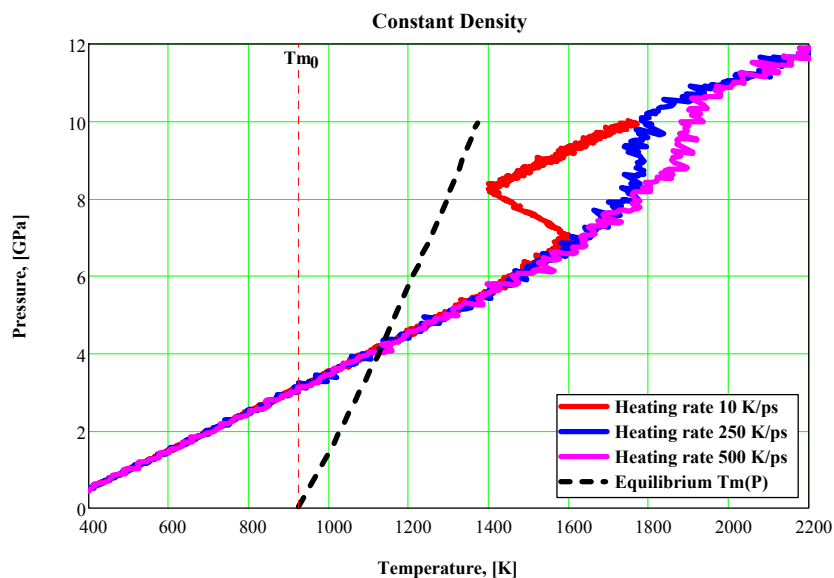


Рис.19. Диаграмма “давление – температура” для разных скоростей нагрева алюминия при постоянной плотности.

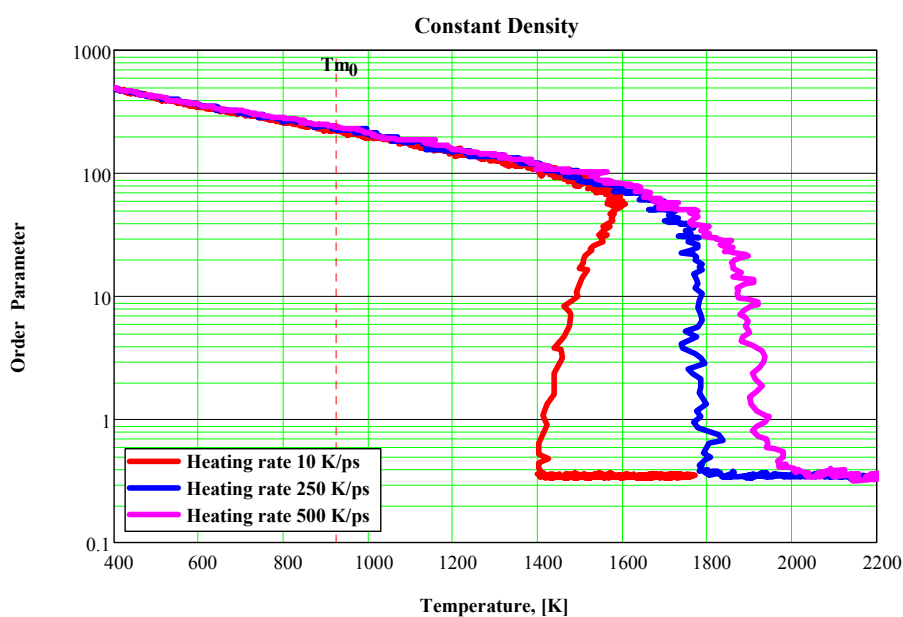


Рис.20. Диаграмма “ параметр порядка (19, Ч.1) – температура” для разных скоростей нагрева алюминия при постоянной плотности.

Для оценки их совместного действия была выполнена серия расчетов при постоянной плотности, моделирующая идеальную ситуацию, когда при пикосекундном лазерном воздействии на алюминиевую мишень не успевает произойти разгрузка наработанного давления к моменту начала плавления. На диаграмме давление-температура (рис.19) показано

несколько кривых нагрева с разными скоростями в сравнении с ранее полученной зависимостью равновесной температуры плавления от давления.

Можно видеть, что в этом случае достигаются значения перегрева твердой фазы порядка  $500\text{ K}$  над значением равновесной температуры плавления при соответствующем давлении, или  $900\text{ K}$  над значением  $T_{m_0} = 925\text{ K}$  при нулевом давлении.

Таким образом, выполненное МД моделирование подтверждает возможность появления сильно перегретых метастабильных состояний твердой фазы, наблюдавшихся при континуальном моделировании лазерного воздействия на металлы.

### 3. Приложение. Аппроксимации некоторых характеристик алюминия.

#### 3.1. Теплоемкость при постоянном давлении.

$$C_p(T) = \left( \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \frac{\alpha_4}{x} + \alpha_5 \right) \cdot R, \quad (3)$$

где  $x = \frac{\alpha_3 - T[\text{K}]}{1000\text{K}}$ ,  $R = 8.3145\text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ .

*Твердая фаза:*

$T_{\min}$ , [K]	300
$T_{\max}$ , [K]	1130
$\alpha_1$	2.484820391958783
$\alpha_2$	—
$\alpha_3$ , [K]	1387.313779799286
$\alpha_4$	0.83466592505291
$\alpha_5$ , [R]	1.17910455441566

*Жидкая фаза:*

$T_{\min}$ , [K]	870
$T_{\max}$ , [K]	2750
$\alpha_1$	0.18200746305048
$\alpha_2$	0.047291711705449
$\alpha_3$ , [K]	—
	313.5687973577906

$\alpha_4$	— 1.952559900482432
$\alpha_5, [R]$	2.698316332958806

### 3.2. Температурный коэффициент линейного расширения.

$$a(T) = \left( \alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \frac{\alpha_4}{x} + \alpha_5 \right) \cdot 10^{-6} [K^{-1}], \quad (4)$$

где  $x = \frac{\alpha_3 - T [K]}{1000K}$

Кристаллическая фаза:

$T_{\min}, [K]$	300
$T_{\max}, [K]$	1100
$\alpha_1$	— 2.720699644419017
$\alpha_2$	— 2.806589466893208
$\alpha_3, [K]$	1238.015497480286
$\alpha_4$	3.552790596407097
$\alpha_5, [10^{-6} K^{-1}]$	23.51865646873328

### 3.3. Модуль всестороннего сжатия (при температуре 300 К)

$$K_T(P) = (\alpha_1 x + \alpha_2 x^2 + \alpha_3 x^3 + \alpha_4 x^4 + \alpha_5) [ГПа], \quad (5)$$

где  $x = \frac{P [кбар]}{100кбар}$

Кристаллическая фаза:

$P_{\min}, [кбар]$	0
$P_{\max}, [кбар]$	100
$\alpha_1$	51.65970661361693
$\alpha_2$	-7.503114770352018
$\alpha_3$	3.060140541741574
$\alpha_4$	-0.784108510087574
$\alpha_5, [ГПа]$	73.05447592788579

### 3.4. Равновесная температура плавления как функция давления.

$$T_{melt}(P) = \left( 11720.492 \frac{1-\delta}{\delta^3} + 925 \right) [K], \quad (6)$$

где  $\delta = \exp\left(-\frac{1}{30} \int_0^P \frac{dp}{K_T(p)}\right)$

Здесь давление берется в *кбар*, интервал давлений, на котором строилась аппроксимация  $P = 0 \div 100$  *кбар*.

### 3.5. Скрытая теплота плавления.

$$L_m(P) = 6.374 \cdot (T_{melt}(P) - 925) + 8897 \text{ [Дж/моль]} \quad (7)$$

## 4. Заключение

Для исследования фазовых превращений твердое тело – жидкость чистого алюминия был выбран полуэмпирический потенциал “погруженного атома”, представленный в работе [30]. Выполненное с его использованием МД-моделирование физических свойств показало, что потенциал [30] с точностью 15-20% воспроизводит такие характеристики алюминия, как равновесные температура и скрытая теплота плавления, теплоемкость и температурный коэффициент линейного расширения, объемный модуль упругости.

МД-моделирование с использованием потенциала [30] быстрого нагрева алюминия позволяет сделать вывод, что совместное воздействие двух факторов – темпа нагрева кристаллической решетки и давления в системе – может приводить к образованию сильно перегретых метастабильных состояний твердой фазы. При скоростях нагрева  $\sim 500 \text{ K/нс}$  достигаются значения перегрева твердой фазы порядка  $500 \text{ K}$  над значением равновесной температуры плавления при давлении 80-90 *кбар*, или  $900 \text{ K}$  над равновесным значением при нулевом давлении.

## Литература

1. G. E. P. Box and Mervin E. Muller. A Note on the Generation of Random Normal Deviates. *The Annals of Mathematical Statistics.*, 1958, Vol. 29, No. 2, pp. 610-611.
2. Verlet L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.*, 1967, Vol. 159, pp. 98-103.
3. C.Schäfer, H.M.Urbassek, L.V.Zhigilei and B.J.Garrison. Pressure-transmitting boundary conditions for MD simulations. *Computational Materials Science*, 2002, 24, pp. 421-429.
4. Heitler W., London F. Wechselwirkung neutral Atome und homoopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Z. Phys.*, 1927, Bd 44, S. 455-472.
5. London F. Quantentheorie der homoopolaren Valenzzahlen. *Z. Phys.*, 1928, Bd 46, S. 455-478.
6. London F. Quantenmechanik der homoopolaren Valenzchemie. *Z. Phys.*, 1928, Bd 50, S. 24-52.
7. London F. Theorie und systematik der molekularkräfte. *Zeitschrift für Physik*, 1930, Bd 63, S. 245-279
8. London F. Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte. *Z. Phys. Chem. Abt.*, 1930, Bd 11; S. 222-251.
9. Лифшиц Е.М. Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами. *ЖЭТФ*, 1955, Т.29, №1, с. 94-112.
10. Jones J.E. On the Determination of Molecular Fields. *Proc. R. Soc. Lond.*, 1924, A 106 (738), pp. 463-477.
11. A Rahman. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Phys. Rev.* 1964, vol. 136, pp. A405-A411.
12. Buckingham R.A. The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon. *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A 168, pp. 264-283.
13. Morse P.M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Phys. Rev.*, 1929, Vol. 34, Issue 1, pp. 57-64
14. M. S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities and other defects in metals. *Phys Rev B*29, 6443 (1984).
15. S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Phys Rev B*33, 7983 (1986).
16. F.H.Stillinger, T.A.Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev.* 1985. v. B31, №8, p.5262-5271.

17. J.Tersoff Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys Rev B*. 1989, V.39, P.5566-5568.
18. J.Tersoff New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys Rev B*. 1989, V.37, P.6991-7000.
19. J.Tersoff Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B*. 1989, V.38, P.9902-9905.
20. M.I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Phys. Rev. B* 46, 2727-2742 (1992).
21. P.M.Gullet, G.Wagner, A.Slepoy. Numerical Tools for Atomistic Simulations, SANDIA Report SAND2003-8782 (2004).
22. W.J.Briels. An expansion of the intermolecular energy in a complete set of symmetry-adapted functions; convergence of the series for methane-methane and adamantane-adamantane interactions, *J. Chem. Phys.* 73, 1850 (1980).
23. A.S.Lemak and N.K.Balabaev. Molecular dynamics simulation of polymer chain in solution by collisional dynamics method. *J.Comput.Chem.*, 1996,17, 1685-1695.
24. A.S.Lemak and N.K.Balabaev. A comparison between collisional dynamics and Brownian dynamics. *Molecular Simulation*, 1995,15, 223-231.
25. M.Bercowitz, J.A.McCammon Molecular dynamics with stochastic boundary conditions. *Chem. Phys. Lett.*, 90, 215-217, 1982.
26. Andersen H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72, 2384-2393, 1980.
27. Nose S.A. molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molec. Phys.*, 52, 255-268, 1984.
28. H.J.C.Berendsen., J.P.M.Postma, W.F.van Gunsteren, A.DiNola, J.R.Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81, 3684-3690, 1984.
29. M.P.Allen and D.J.Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford: Clarendon Press, 2002.
30. V.V. Zhakhovskii, N.A. Inogamov, Yu.V. Petrov, S.I. Ashitkov, K. Nishihara. *Appl. Surf. Sci.*, 255(24), 9592-9596 (2009).
31. Физические величины. Справочник под ред. И.С.Григорьева, Е.З. Мейлихова. Москва, Энергоатомиздат, 1991.
32. V.I.Mazhukin, M.G.Lobok, B.N.Chichkov. Modeling of fast phase transitions dynamics in metal target irradiated by pico and femto second pulsed laser. *Applied Surface Science*. 2009, № 255, pp. 5112-5115.

33. V.I. Mazhukin, A.V. Mazhukin, M.G. Lobok. Comparison of Nano- and Femtosecond Laser Ablation of Aluminium. *Laser Physics*, 2009, vol. 19, № 5, pp. 1169 – 1178.
34. V.I. Mazhukin, A.V.Mazhukin, M.M.Demin, A.V.Shapranov. Mathematical modeling of short and ultrashort laser action on metals. *Surface Modification Technologies (STM 24)*. (ISBN 978-81-910571-2-6), Eds. T.S.Sudarshan, Eckhard Beyer, Lutz-Michael Berger, 2011, vol.24, pp. 201 -208.
35. В.И. Мажукин, А.В. Мажукин, М.М.Демин, А.В.Шапранов. Эффекты неравновесности при воздействии импульсного лазерного излучения на металлы. *Оптический журнал*. 2011, т.78 , № 8, с.29-37.



## Оглавление

1. Введение.....	3
2. Вычислительный эксперимент .....	3
2.1 Оценка качества потенциала .....	3
2.1.1. Равновесная температура плавления.....	5
2.1.2. Удельная теплота плавления.....	9
2.1.3. Удельная теплоемкость и температурный коэффициент линейного расширения. ....	11
2.1.4. Объемный модуль упругости.....	13
2.2 Моделирование явления перегрева твердой фазы. ....	14
2.2.1. Исследование влияния темпа ввода энергии на степень перегрева кристаллического алюминия.....	15
2.2.2. Совместное влияние давления в системе и скорости нагрева кристаллической решетки на перегрев твердой фазы. ....	17
3. Приложение. Аппроксимации некоторых характеристик алюминия. ....	19
3.1. Теплоемкость при постоянном давлении. ....	19
3.2. Температурный коэффициент линейного расширения.....	20
3.3. Модуль всестороннего сжатия (при температуре 300 К) .....	20
3.4. Равновесная температура плавления как функция давления. ....	21
3.5. Скрытая теплота плавления. ....	21
4. Заключение .....	21
Литература .....	22