



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 81 за 2021 г.



ISSN 2071-2898 (Print)
ISSN 2071-2901 (Online)

**В.И. Мажукин, О.Н. Королева,
А.В. Шапранов,
А.А. Алексашкина, М.М. Демин**

Молекулярно-динамическое
моделирование
термического гистерезиса
золота

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Молекулярно-динамическое моделирование термического гистерезиса золота / В.И. Мажукин [и др.] // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2021. № 81. 11 с. <https://doi.org/10.20948/prepr-2021-81>
<https://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2021-81>

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

В.И. Мажукин, О.Н. Королева, А.В. Шапранов,
А.А. Алексашкина, М.М. Демин

**Молекулярно-динамическое
моделирование
термического гистерезиса золота**

Москва — 2021

***В.И. Мажукин, О.Н. Королева, А.В. Шапранов, А.А. Алексахкина,
М.М. Демин***

Молекулярно-динамическое моделирование термического гистерезиса золота

Рассматривается молекулярно-динамическое моделирование термического гистерезиса чистого металлического золота (Au) с целью исследования неравновесных процессов при фазовых превращениях плавление–кристаллизация, т.е. при переходе твердое тело–жидкость. Представлены результаты альтернативных вычислений, в которых получен термический гистерезис. Получены предельные температуры перегрева твердой фазы при плавлении и переохлаждения жидкой фазы при кристаллизации золота. Подтверждена возможность образования сильно перегретых метастабильных состояний твердой фазы при быстром нагреве Au.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, термический гистерезис, фазовые переходы, плавление-кристаллизация

V.I. Mazhukin, O.N. Koroleva, A.V. Shapranov, A.A. Aleksashkina, M.M. Demin
Molecular dynamic modeling of thermal hysteresis of gold

Molecular dynamics (MD) modeling of the thermal hysteresis of pure metallic gold (Au) is considered in order to study nonequilibrium processes during melting - crystallization phase transformations, i.e. in the transition from solid to liquid. The results of alternative calculations are presented, in which the thermal hysteresis is obtained. The limiting temperatures of overheating of the solid phase during melting and supercooling of the liquid phase during the crystallization of gold have been obtained. The possibility of the formation of highly superheated metastable states of the solid phase upon rapid heating of Au has been confirmed.

Key words: molecular dynamics modeling, thermal hysteresis, phase transitions, melting-crystallization

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект 18-11-00318.

Введение

Явление плавления–кристаллизации металлов, представляющее фазовое превращение первого рода, играет важнейшую роль в материаловедении и инженерии. В последние годы обширные экспериментальные [1-10] и теоретические исследования в сочетании с моделированием плавления–кристаллизации твердых тел [11-21] значительно расширили понимание природы этого явления. Наиболее изучены процессы плавления–кристаллизации, протекающие квазиравновесно [22,23,24]. Траектория процессов плавления–кристаллизации в фазовом пространстве проходит через равновесные состояния только в предельном случае бесконечно медленного нагрева/охлаждения. При этом температуры начала и окончания плавления, а также начала и окончания кристаллизации будут совпадать как между собой, так и с равновесной температурой плавления. Изменение режимов нагрева мишени может привести к неравновесному течению процессов плавления–кристаллизации, проявляющихся в явлении термического (теплового) гистерезиса. Тепловой гистерезис характеризуется несовпадением температур плавления и кристаллизации, а также термодинамических характеристик материала (энтальпии, плотности) при нагреве и охлаждении. Изучение теплового гистерезиса проводилось многими исследователями как экспериментально [1-4], так и теоретически [17-21]. Исследования проводились в основном с целью анализа размерного эффекта и влияния межфазной структуры на процессы плавления [2,4,5,7,17,21], изучения степени перегрева–переохлаждения металлов [1-3,18-20], влияния термического гистерезиса на свойства металлов [2,17,18].

Одним из режимов термического воздействия, при котором возникает явление теплового гистерезиса металлов, является быстрое воздействие мощных концентрированных потоков энергии на мишень. При таком воздействии процессы плавления–кристаллизации становятся неравновесными, а фазовые переходы сопровождаются возникновением метастабильных перегретых–переохлаждённых состояний в исходной фазе [20,25]. Величина теплового гистерезиса, являясь характеристикой степени перегрева–переохлаждения конденсированной фазы, связана со скоростью движения фазового фронта [12, 26]. Величина энергетических затрат при разрушении связей дальнего порядка во время плавления дает представление о степени неравновесности процесса плавления. Поэтому гистерезисные свойства представляют особый интерес для исследования неравновесного плавления–кристаллизации. Исследование этого явления способствует решению такой фундаментальной проблемы, представляющей как теоретический, так и практический интерес, как степень перегрева твердого тела и переохлаждения жидкости. Экспериментальный подход исследования термического гистерезиса материалов, являющийся традиционным, имеет ряд ограничений, прежде всего по диапазону условий измерений, особенно в области плавления. Известно, что эксперименты по исследованию переохлаждения металлов [10] хорошо

описаны в литературе, в отличие от исследований перегрева. В силу этого актуально использование теоретического подхода [11-17, 19-21, 26, 27] в исследовании процессов плавления-кристаллизации, основным инструментом которого является метод молекулярной динамики (МД).

В настоящей статье рассматриваются особенности неравновесного плавления и кристаллизации золота на основе термического гистерезиса энтальпии и плотности в температурном диапазоне $0.60 \leq T \leq 2.00$ кК. Термический гистерезис, получен для золота из молекулярно-динамического моделирования. В качестве потенциала межчастичного взаимодействия использовался потенциал “погруженного атома” ЕАМ, разработанный и протестированный в работе [27] для золота.

1. Методы и подходы

В настоящей работе получение термического гистерезиса энтальпии и плотности для золота основано на атомистическом подходе. Для численного решения атомистических моделей широкое распространение получил метод молекулярной динамики (МД). В основу атомистического подхода положено модельное представление о многоатомной молекулярной системе, в которой все атомы представлены материальными точками, движение которых описывается классическими уравнениями Ньютона. Атомистические модели представляют собой систему дифференциальных уравнений, для интегрирования которой задаются начальные условия в виде значений координат и скоростей всех частиц в начальный момент времени $t = 0$. Полученная система ОДУ решается с помощью конечно-разностной схемы Верле [28].

В МД моделировании важнейшую роль играет выбор потенциала взаимодействия между частицами, поскольку от него непосредственно зависит достоверность получаемых результатов. Для моделирования свойств металлов используются в основном потенциалы из группы “погруженного атома” ЕАМ. В потенциалах ЕАМ учитываются парные и коллективное взаимодействия, потенциальная энергия металла представляет собой сумму потенциала погружения i -го атома, зависящего от эффективной электронной плотности в области нахождения центра атома, и парного потенциала. При МД моделировании термического гистерезиса золота также использовался потенциал из группы ЕАМ, разработанный и протестированный в работе [27] для золота, позволяющий хорошо описывать одновременно и кристаллическую и жидкую фазы металла.

Моделирование проводилось в диапазоне значений температуры $0.60 \leq T \leq 2.00$ кК с использованием распространенного пакета LAMMPS (крупномасштабный атомно-молекулярный массивно-параллельный симулятор) [29]. Он реализует поддержку многих парных и многочастичных потенциалов ближнего действия, возможность записи атомарных конфигураций в текстовый файл, а также имеет встроенные термостаты и

баростаты. Температура и давление для ансамбля частиц регулировались с помощью термостата и баростата Берендсена [30].

В данной работе из серии молекулярно-динамических расчетов в рамках одного вычислительного эксперимента определялись энтальпия и плотность золота в изобарическом процессе нагрева и охлаждения, включающем фазовые переходы. Для вычислительного эксперимента выбиралась расчетная область в виде куба с размерами $30 \times 30 \times 30$ элементарных ячеек, содержащая ГЦК-кристалл из 108 000 частиц. По всем направлениям задавались периодические граничные условия. Скорости частиц задавались в соответствии с распределением Максвелла при температуре 0.60 кК. Процедура релаксации, предшествующая моделированию, осуществлялась при температуре 0.30 кК и нулевом давлении. Далее производился нагрев образца с постоянной скоростью, равной примерно $V \sim 0.56 \times 10^{12}$ К/с. Нагрев продолжается до температуры 2.0 кК, при которой образец был полностью расплавлен, что позволяло снимать температурные зависимости плотности $\rho(T)$ и энтальпии $H(T)$ в процессе нагрева. В то же время образец был подготовлен для охлаждения и последующей регистрации зависимостей плотности $\rho(T)$ и энтальпии $H(T)$ при охлаждении. Охлаждение, как и нагрев, образца проводились с той же постоянной скоростью V . Эксперименты проводились при постоянном нулевом давлении $P = 0$.

2. Результаты моделирования

Результаты МД моделирования представлены на рис.1,2. На рис.1 представлена петля термического гистерезиса энтальпии, которая представлена общепринятыми значениями приращения $\Delta H(T) = H(T) - H(0.298 \text{ кК})$. Гистерезис плотности золота показан на рис.2. Вертикальными пунктирными линиями на рисунках отмечены равновесная температура плавления T_m , температура окончания плавления T_{sl} , температура окончания кристаллизации T_{cr} , предельные температуры перегрева твердой фазы T^+ и переохлаждения жидкой фазы T^- , которые являются температурами начала плавления и начала кристаллизации, соответственно. Эти температуры определяют вершины контура гистерезиса, который на рисунках 1, 2 обозначен буквами ABCDEF.

Петля термического гистерезиса (рис. 1,2) формируется при совмещении кривых нагрева (красный цвет) и охлаждения (синий цвет) с учетом прямого (плавление) и обратного (кристаллизация) фазовых переходов. Направления процессов нагрева и охлаждения показаны на рисунках 1,2 стрелками.

В рассматриваемом температурном диапазоне нагрев золота происходит с поглощением теплоты (эндопроцесс), что выражается в перегреве твердой фазы. По мере нагрева кристалла происходит его тепловое расширение. Предельная температура перегрева твердой фазы, нормированная на равновесную температуру плавления $T_m = 1.332$ кК, составила $T^+ \approx 1.235 T_m$.

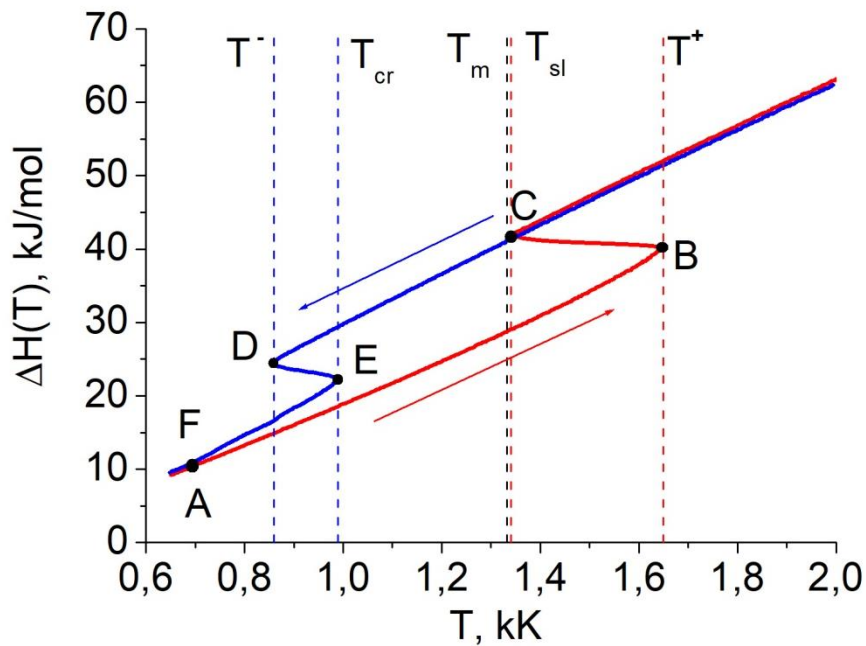


Рис. 1. Тепловой гистерезис энтальпии золота.

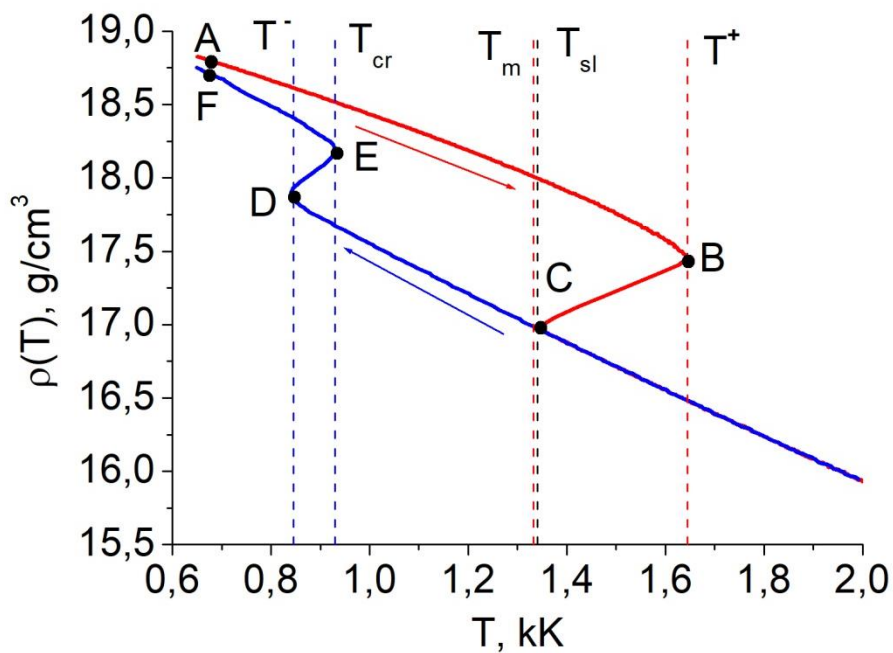


Рис. 2. Тепловой гистерезис плотности золота.

По достижении этой температуры (точка В в контуре гистерезиса на рис. 1, 2) начинает образовываться перегретое метастабильное состояние твердой фазы, которое характеризуется началом образования устойчивых зародышей жидкой фазы, интенсивным разрушением кристаллической решетки. Поэтому температура предельного перегрева T^+ является температурой начала плавления. Образование метастабильного состояния сопровождается

дальнейшим падением плотности твердой фазы (рис. 2). В ходе процесса плавления в температурном диапазоне $T_{sl} < T < T^+$ (прямая ВС контура гистерезиса на рис.1, 2) часть кинетической энергии хаотического движения частиц расходуется на разрушение кристаллической решетки. Температура окончания плавления T_{sl} (рис.1, рис.2) в нашем расчете при скорости нагрева $V \sim 0.56 \times 10^{12}$ К/с практически совпадает с равновесной температурой плавления $T_m^* \approx T_m$, отличие составляет ~ 8 К. При более высокой скорости нагрева отличие этих температур может быть значительным [32,33]. При дальнейшем нагреве происходит уже тепловое расширение жидкости. Относительный перегрев твердой фазы, который наблюдается в гистерезисе энтальпии (рис.1) и плотности (рис.2), по результатам МД моделирования составил $\theta^+ = (T^+ - T_m)/T_m \approx 0.235$. В работе [20] получены значения относительного перегрева золота со скоростью нагрева $V = 10^{12}$ К/с из МД вычислений (нижний индекс *md*) $\theta_{md}^+ \approx 0.3$ и из расчета с использованием классической теории гомогенного зародышеобразования (нижний индекс *ns* - *nucleation in the solid phase*) $\theta_{ns}^+ \approx 0.2$. В [31] также был получен относительный перегрев твердой фазы золота, который составил $\theta_{ns}^+ \approx 0.184$. Сравнение показывает, что полученные результаты находятся в хорошем соответствии с результатами работ [20, 31]. По оценкам [17, 20], металлы могут быть перегреты до температуры начала массивного гомогенного превращения $T^+ \approx 1.3T_m$, что также согласуется с результатами для золота в настоящей работе.

Фазовый переход плавления при температуре окончания плавления T_{sl} четко идентифицируется большой разностью энтальпий жидкой и твердой фаз на $\Delta \tilde{H}_{melt}(T_{sl}) \approx 45.8\%$ (рис.1). Увеличение энтальпии сопровождается уменьшением плотности, при этом разность плотности жидкой и твердой фаз составляет $\Delta \rho_{melt}(T_{sl}) \approx 6\%$ (рис.2).

Охлаждение мишени, в отличие от нагрева, происходит с выделением теплоты и является экзопроцессом. Кристаллизация оказывается значительно чувствительнее к скорости охлаждения. Предельная температура T^- переохлаждения жидкой фазы золота является температурой начала кристаллизации, нормированной на температуру плавления T_m , составляет $T^- \approx 0.646T_m$. Окончание кристаллизации происходит при температуре $T_{cr} = 0.983$ кК (точка Е в контуре гистерезиса на рис. 1, 2). Слишком большая скорость охлаждения $V \sim 0.56 \times 10^{12}$ К/с в нашем расчете привела к тому, что плотность вещества при температуре T_{cr} оказалась меньше плотности кристалла на 1.7%. Плотность новой фазы несмотря на постоянное увеличение остается меньше кристаллической (прямая ЕF контура гистерезиса на рис. 2).

Относительное переохлаждение жидкой фазы, которое наблюдается в гистерезисе энтальпии (рис.1) и плотности (рис.2), по результатам МД моделирования составило $\theta^- = (T_m - T^-)/T_m \approx 0.354$. Сравнение с результатами [20], полученными из МД вычислений и из расчета с использованием

классической теории гомогенного зародышеобразования, соответственно $\theta_{md}^- \approx 0.44$, $\theta_{ns}^- \approx 0.25$, показывает хорошее соответствие.

Максимальная величина гистерезиса в настоящей работе составила $\Delta T_{Hyst} = T^+ - T^- \approx 0.589T_m$, что согласуется с оценкой ширины гистерезиса для металлов, составляющей $0.66T_m$ [17].

Полученный гистерезис энтальпии и плотности золота демонстрирует образование метастабильных областей и неравновесный характер процессов плавления–кристаллизации золота.

3. Заключение

Из серии молекулярно-динамических расчетов в рамках одного вычислительного эксперимента был получен гистерезис энтальпии и плотности золота в диапазоне $0.6 \text{ kK} \leq T \leq 2.0 \text{ kK}$. Полученный гистерезис демонстрирует образование метастабильных областей и неравновесный характер процессов плавления–кристаллизации золота. Анализ величины теплового гистерезиса при скорости нагрева и охлаждения $V \sim 0.56 \times 10^{12} \text{ K/c}$ позволил оценить степень перегрева–переохлаждения конденсированной фазы. Полученные предельная температура перегрева метастабильного состояния твердой фазы и относительный перегрев, а также предельная температура переохлаждения и относительное переохлаждение жидкой фазы золота находятся в хорошем соответствии с результатами альтернативных вычислений [17,20,31]. Максимальная величина гистерезиса, составляющая $\Delta T_{Hyst} \approx 0.589T_m$, согласуется с оценкой ширины гистерезиса для металлов, составляющей $0.66T_m$ [17].

Библиографический список

1. Xu Q., Sharp I. D., Yuan C. W., Yi D. O., Liao C. Y., Glaeser A. M., Minor A. M., Beeman J.W., Ridgway M. C., Kluth P., Ager J. W., Chrzan D. C., and Haller E. E. Large melting point hysteresis of Ge nanocrystals embedded in SiO₂ // PRL, 2006, v.97, №13, 155701.
2. Christenson Hugo K. Confinement effects on freezing and melting // J. Phys.: Condens. Matter, 2001, v.13, R95–R133.
3. Pirozerski A.L., Smirnova O.I., Nedbai A.I., Pirozerskaya O.L., Grunina N.A., Mikushev V.M. Peculiarities of melting and crystallization of n-decane in a porous glass // Phys. Let. A, 2019, №383 125872.
4. Nanda K.K. Bulk cohesive energy and surface tension from the size-dependent evaporation study of nanoparticles // Appl. Phys. Lett., 2005, v.87, 021909.
5. Александров В.Д., Постников В.Д. Зависимость предкристаллизационного переохлаждения расплава висмута от массы образцов // Письма в ЖТФ, 2003 т.29, №7, 48-54.

6. Järvi T.T., Kuronen Antti, Meinander Kristoffer, Nordlund Kai, Albe Karsten. Contact epitaxy by deposition of Cu, Ag, Au, Pt, and Ni nanoclusters on (100) surfaces: Size limits and mechanisms // *Phys. Rev. B*, 2007, v.75, №11, 115422. doi: 10.1103/PhysRevB.75.115422.
7. Borel J-P. Thermodynamical size effect and the structure of metallic clusters // *Surf. Sci.*, 1981, №106, 1-9.
8. Uhlmann D.R. On the internal nucleation of melting // *J. Non-Crystalline Solids*, 1980, v.41, 347-357.
9. Kofman R., Cheyssac P., Aouaj A., Lereah Y., Deutscher G., Ben-David T., Penisson J. M., Bourret A. Surface melting enhanced by curvature effects // *Surf. Sci.*, 1994, v.303, №1-2, 231–246. doi: [10.1016/0039-6028\(94\)90635-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90635-1)
10. Kelton K.F. Crystal Nucleation in Liquids and Glasses // *Solid State Physics*, 1991, v.45, 75-177.
11. Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Demin M.M., and Kozlovskaya N.A. Temperature Dependence of the Kinetics Rate of the Melting and Crystallization of Aluminum // *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, 2016, v.43, №9, 283–286. doi: 10.3103/S1068335616090050
12. Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Perezhigin V.E., Koroleva O.N., Mazhukin A.V. Kinetic Melting and Crystallization Stages of Strongly Superheated and Supercooled Metals // *Mathematical Models and Computer Simulations*, 2017 v.9, №4, 448–456. doi: 10.1134/S2070048217040081
13. Wu Lingkang, Zhu Yiyang, Wang Hao, Li Mo. Crystal/melt coexistence in fcc and bcc metals: a molecular-dynamics study of kinetic coefficients // *IOP: Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2021, v.29, №6, 065016.
14. Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Mazhukin A.V., Koroleva O.N. Mathematical formulation of a kinetic version of Stefan problem for heterogeneous melting/crystallization of metals // *Math. Montis.*, 2016, v.36, 58-77.
15. Liu Zhong-Li, Sun Jun-Sheng, Li Rui, Zhang Xiu-Lu, Cai Ling-Cang. Comparative Study on Two Melting Simulation Methods: Melting Curve of Gold // *Commun. Theor. Phys.*, 2016, v.65, 613–616.
16. Rethfeld B., Sokolowski-Tinten K., von der Linde D., Anisimov S. I. Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation. *Phys. Rev. B*, 65, 092103 (2002).
17. Боряняк Л.А., Чернышев А.П. Температурный гистерезис при плавлении и кристаллизации нанообъектов // *Научный вестник НГТУ*, 2014, №1(54), 172-179.
18. Александров В.Д., Покинтелица Е.А., Соболев А.Ю. Термический гистерезис при плавлении и кристаллизации макрообъектов // *Журнал технической физики*, 2017, т. 87, вып. 5.
19. Lewis Laurent J., Jensen Pablo, and Barrat Jean-Louis. Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters // *Phys. Rev. B*, 1997, v.56, №4, 1-12. doi: [10.1103/PhysRevB.56.2248](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.2248)

20. Luo S.-N., Ahrens T.J., Çağın T., Strachan A., Goddard W.A., & Swift D.C. Maximum superheating and undercooling: Systematics, molecular dynamics simulations, and dynamic experiments // *Phys. Rev. B*, 2003, v.68, №13, 134206. doi:10.1103/physrevb.68.134206
21. Mei Q.S., Lu K. Melting and superheating of crystalline solids: from bulk to nanocrystals // *Progr. Mater. Sci.*, 2007, v.52, №8, 1175–1262. doi: [10.1016/j.pmatsci.2007.01.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.01.001)
22. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Учебное пособие. Т.2. Термодинамика и молекулярная физика // М.: Физматлит. Изд-во МФТИ, 2005
23. Федотов А.К. Физическое материаловедение. Ч. 2. Фазовые превращения в металлах и сплавах. Минск: Выш. шк., 2012
24. Александров В.Д., Александрова В.Н., Баранников А.А., Добрица Н.В., Малиновская Н.Е., Фролова С.А. Плавление и кристаллизация капель меди, серебра и золота // *Письма в ЖТФ*, 2001, v.27, №6, 86-89.
25. Williamson S., Mourou G., Li J.C.M. Time-resolved laser-induced phase transformation in aluminum // *Phys. Rev. Lett.*, 1984, v.52, №26, 2364–2367. doi:10.1103/physrevlett.52.2364
26. Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Koroleva O.N. Atomistic modeling of crystal-melt interface mobility of fcc (Al, Cu) and bcc (Fe) metals in strong superheating/undercooling states // *Math. Montis.*, 2020, v.48, 70-85. doi: 10.20948/mathmontis-2020-48-7
27. Zhakhovskii V.V., Inogamov N.A., Petrov Yu.V., Ashitkov S.I., Nishihara K. Molecular dynamics simulation of femtosecond ablation and spallation with different interatomic potentials // *Appl. Surf. Sci.*, 2009, v.255, 9592-9596.
28. Verlet L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, 1967, *Phys. Rev.*, v. 159, 98-103.
29. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // *J. Comput. Phys.*, 1995, v.117, №1, 1-19.
30. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. Molecular dynamics with coupling to an external bath // *J. Chem. Phys.*, 1984, v.81, 3684 – 3690.
31. Lu K., & Li Y. Homogeneous nucleation catastrophe as a kinetic stability limit for superheated crystal // *Phys. Rev. Lett.*, 1998, v.80, №20, 4474–4477. doi:10.1103/physrevlett.80.4474
32. Mazhukin V.I., Lobok M.G., Chichkov B.N. Modeling of fast phase transitions dynamics in metal target irradiated by pico and femto second pulsed laser // *Appl. Surf. Sci.*, 2009, № 255, 5112-5115.
33. Мажукин В.И., Шапранов А.В., Пережигин В.Е. Математическое моделирование теплофизических свойств, процессов нагрева и плавления металлов методом молекулярной динамики // *Math. Montis.*, 2012, v.24, 47-65.

Оглавление

Введение	3
1. Методы и подходы	4
2. Результаты моделирования	5
3. Заключение	8
Библиографический список.....	8