

<u>ИПМ им.М.В.Келдыша РАН</u> • <u>Электронная библиотека</u> <u>Препринты ИПМ</u> • <u>Препринт № 33 за 2020 г.</u>



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

<u>Демин М.М., Королева О.Н.,</u> Алексашкина А.А., <u>Мажукин В.И.</u>

Атомистическое моделирование характеристик фононной подсистемы меди в широком температурном диапазоне

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Атомистическое моделирование характеристик фононной подсистемы меди в широком температурном диапазоне / М.М.Демин [и др.] // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2020. № 33. 22 с. <u>http://doi.org/10.20948/prepr-2020-33</u> URL: <u>http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2020-33</u>

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

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

Атомистическое моделирование характеристик фононной подсистемы меди в широком температурном диапазоне

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

Атомистическое моделирование характеристик фононной подсистемы меди в широком температурном диапазоне

В широком температурном диапазоне $300 K \le T \le 5800 K$ с использованием метода молекулярной динамики (МД) получены температурные зависимости теплофизических свойств фононной подсистемы меди. МД моделирование осуществлялось с использованием потенциала погруженного атома (ЕАМ). В число исследуемых характеристик были включены температурные зависимости удельной теплоемкости, энтальпии, теплопроводности и плотности. В расчётах особое области плавления-кристаллизации внимание уделяется И околокритической области, в которой происходят кардинальные изменения теплофизических свойств вещества. Результаты вычислений сравнивались с результатами экспериментов и альтернативных вычислений. Сравнение показало хорошее совпадение. Полученные результаты вычислений были аппроксимированы полиномами невысоких степеней.

Ключевые слова: молекулярно–динамическое моделирование, потенциал погруженного атома (EAM), теплофизические свойства меди, околокритическая область.

Mikhail Mikhailovich Demin, Olga Nikolaevna Koroleva, Anna Andreevna Aleksashkina, Vladimir Ivanovich Mazhukin

Atomistic modeling of the characteristics of the phonon subsystem of copper in a wide temperature range

Using the molecular dynamics method (MD), we obtained the temperature dependences of the thermophysical properties of the phonon subsystem of copper in a wide temperature range of $300 \ K \le T \le 5800 \ K$. MD modeling was carried out using the potential of the embedded atom method (EAM). The temperature dependences of specific heat, enthalpy, thermal conductivity, and density were included in the number of studied characteristics. In the calculations, special attention is paid to the region of melting–crystallization and the near–critical region, in which cardinal changes in the thermophysical properties of the substance occur. The calculations. Comparison of the results with experimental results and alternative calculations showed good agreement. The obtained calculation results are approximated by low degree polynomials.

Key words: Molecular–dynamic modeling, Potential of the embedded atom method (EAM), Termophysical characteristics of the phonon subsystem of copper, Near–Critical Region

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-07-01001

Введение

Медь, являясь благородным металлом, занимает важное место среди материалов по значимости и распространенности во многих отраслях научных исследований и инновационных технологических приложениях [1 – 5]. Таким сравнительно новым, быстро развивающимся направлением является производство наноматериалов на основе металлов, в том числе меди, привлекающее общее внимание своей обширной применимостью [5 – 8]. Одним из быстро развивающихся способов производства наноматериалов является импульсная лазерная абляция металлов (PLA) [5 – 9]. Благодаря возрастающим возможностям PLA в производстве наночастиц это направление становится все более привлекательным и для фундаментальных исследований, основным инструментом которых является математическое моделирование. Для математического описания быстрых и сильно неравновесных процессов, металлических мишенях индуцируемых ультракороткими лазерными В импульсами, используются континуальные, атомистические И комбинированные модели [9 – 15]. Для континуальных и комбинированных моделей свойства вещества являются входными параметрами. Поэтому одной из наиболее важных проблем математического моделирования является необходимость определения для каждой из подсистем теплофизических, оптических и термодинамических характеристик в широком диапазоне температур – от комнатной $T_0 = 300 \ K$ до критической T_{cr} .

Важнейшими теплофизическими свойствами, характеризующими теплоперенос в металлах, являются плотность $\rho(T)$, энтальпия H(T), удельная теплоемкость Cp(T) и теплопроводность $\kappa(T)$.

Теплоемкость металлов при температуре $T > 300 \ K$ в основном определяется колебаниями решетки. Вклад электронной подсистемы в теплоемкость заметен только при низкой температуре $T < 10 \ K$ [16].

В отличие от теплоемкости, вклад электронной составляющей в теплопроводность меди значителен. По оценке [17] вклад электронной составляющей в полную теплопроводность составляет ≈ 95%.

Получение количественных оценок теплофизических характеристик фононной подсистемы металлов необходимо для более глубокого понимания механизмов термического переноса при неравновесной передаче энергии в ряде приложений, например, [18, 19].

В силу ограниченных возможностей инструментального измерения теплофизических характеристик исследуемого материала в области высоких температур ($T > T_m$, где T_m – температура плавления), актуальными становятся вычислительные подходы.

Значительный прогресс, в первую очередь в развитии (численных) методов атомистического моделирования (и вычислительных алгоритмов), позволяет определять теплофизические характеристики (фононную теплоемкость, фононную теплопроводность и др.) в широком температурном диапазоне для большинства металлов [20 – 30] и полупроводников [24, 25, 31 – 34] с достаточной степенью точности.

Целью настоящей работы является получение в широком диапазоне температур $T_0 \leq T \leq T_{cr}$ решёточных теплофизических характеристик ($\rho(T)$, H(T), Cp(T), $\kappa(T)$) меди методом молекулярной динамики с использованием ЕАМ потенциала [21].

2. Методы и подходы

Определение теплофизических свойств фононной подсистемы меди в настоящей работе основано на атомистическом подходе. Атомистические модели опираются на метод молекулярной динамики (МД). В основе метода МД модельное представление о многоатомной молекулярной системе, в которой все атомы представлены материальными точками, а движение описывается в классическом случае уравнениями Ньютона. В силу этого атомистические модели представляют собой систему дифференциальных уравнений, для интегрирования которой требуется знание координат и скоростей в начальный момент времени t = 0 всех частиц. Полученная система ОДУ решается с помощью конечно-разностной схемы Верле [35].

При использовании атомистических моделей для исследования различных свойств веществ важнейшую роль играет выбор потенциалов взаимодействия между частицами, поскольку от него непосредственно зависит достоверность получаемых результатов. При молекулярно-динамическом моделировании свойств металлов в качестве потенциала межчастичного взаимодействия используются в основном эмпирические и полуэмпирические потенциалы "погруженного атома" EAM [22, 23]. Поскольку в потенциалах EAM учитываются парные и коллективное взаимодействия, потенциальная энергия металла представляет сумму потенциала погружения і-го атома, зависящего от эффективной электронной плотности в области нахождения центра атома и парного потенциала. Однако потенциалы ЕАМ не учитывают фононэлектронного взаимодействия, что является их недостатком. К недостаткам этих потенциалов относится также большое число входящих В них подгоночных параметров (до двух десятков). При выборе потенциала для атомистического моделирования необходимо тщательное тестирование используемого потенциала, так как не все используемые потенциалы ЕАМ позволяют хорошо описывать одновременно и кристаллическую и жидкую металла. В настоящей работе использовался потенциал фазы EAM. разработанный и протестированный для меди в работе [21].

Из всех теплофизических свойств особое место занимает определение фононной теплопроводности в рамках классической молекулярной динамики, являясь сложной проблемой.

В качестве подхода для определения температурной зависимости фононной теплопроводности меди с использованием молекулярной динамики

(МД) был выбран прямой метод (ПМ), как наиболее простой и экономичный с вычислительной точки зрения.

Прямой метод (ПМ) [24 – 26] – один из наиболее распространенных методов расчета теплопроводности. ПМ является неравновесным методом молекулярной динамики (НРМД), он основан на наложении градиента температуры на ячейку моделирования, за что и получил свое название Благодаря «источник тепла-сток». этому прямой метод аналогичен экспериментальной ситуации. Одним из достоинств ПМ является экономия вычислительных ресурсов, что является очень важным, порой определяющим для выбора метода моделирования. Например, как отмечается в [24], для прямого метода время моделирования продолжительностью в 1 нс оказывается достаточным для получения плавного профиля температуры, а значение к сходится с точностью до ±10%. Метод демонстрирует эффекты конечного Эффекты возникают, если что является недостатком. размера, длина свободного пробега фононов сопоставима с размером ячейки моделирования. В связи с этим необходимый размер расчетной области для достижения сходящегося значения вне полностью к может быть досягаемости необходимость атомистического моделирования И возникает налагать ограничение на наименьшую длину расчетной области. В связи с чем, теплопроводность меди может быть получена прямым методом ИЗ моделирования систем разного размера и экстраполяции результатов в систему бесконечного размера.

Широкий температурный диапазон 300 $K \le T \le 5800 K$, в котором в данной работе определяются теплофизические свойства меди, охватывает фазовый переход первого рода (плавление-кристаллизация) и околокритическую область, в которой происходят кардинальные изменения теплофизических свойств вещества. Поэтому расчеты свойств меди в этом диапазоне не могут осуществляться без знания таких важнейших характеристик, как температура плавления T_m и критические параметры: температура T_{cr} , плотность ρ_{cr} , давление P_{cr} .

Равновесная температура плавления, используемая в вычислениях, была получена из молекулярно-динамических вычислений в [27] с потенциалом EAM [21], который также используется в данной работе, двухфазным методом [28]. Использовалась система с ансамблем частиц, равным 8000. Полученное значение – T_m =1330 K, несколько ниже справочного (T_m =1356 K) [37] и экспериментального (T_m =1357.7 K) [38] значений и отклоняется от этих значений на 1.9% и 2.06% соответственно. Погрешность вполне приемлема для моделирования. В данной работе были приняты следующие значения критических параметров меди: $T_{cr} \approx 6550$ K, $\rho_{cr} \approx 1.895$ g/cm³, $P_{cr} \approx 0.16$ GPa, полученные в [30] с использованием кривой сосуществования жидкость-пар.

Теплоемкость и теплопроводность фононной подсистемы, а также плотность меди, характеризующие перенос тепла, моделировались в диапазоне значений температуры $300 \ K \le T \le 5800 \ K$ с использованием широко

распространенного пакета приложений LAMMPS (крупномасштабный атомномолекулярный массивно-параллельный симулятор) [39]. Он реализует поддержку многих парных и многочастичных потенциалов, возможность сохранения атомарных конфигураций в текстовом файле, а также встроенные термостаты и баростаты. Скорость и давление для ансамбля частиц регулировались с помощью термостата и баростата Берендсена [40].

Результаты вычислений для удобства дальнейшего использования аппроксимированы многочленами степени *m*

$$P_{\rm m}({\bf x}) = \sum_{k=0}^{m} a_k x^k \,, \tag{1}$$

где a_k – коэффициенты многочлена.

Погрешность аппроксимации вычислялась по критерию наименьших квадратов [41]

$$\Delta\left(P_m(t_j), y_j\right) = \sqrt{(1/n+1)\sum_{j=0}^n \left(P_m(t_j) - y_j\right)^2} \to \min,$$
(2)

где y_j – значения показателя по результатам вычислений для аргументов t_j (j=0,...,n).

3. Расчет энтальпии, фононной теплоемкости и плотности меди

Плотность, энтальпия и удельная теплоемкость меди в твердом и жидком состояниях измерялась в экспериментах многими авторами. Измерения плотности, энтальпии и теплоемкости кристаллической меди при T > 298.15 K проведены во многих работах [42 – 48]. Для жидкой меди были получены данные по энтальпии и теплоемкости в широком интервале температур в работах [47] (1386 K – 1887·К) и [48] (1428 K – 2007·К). Результаты тщательного анализа экспериментальных данных из большого количества работ приводятся в справочниках Халтгрина [46] и JANAF [38]. Плотность меди получена в эксперименте [42] в широком диапазоне температуры 300 K ≤ T ≤ 5000 К. Однако экспериментальный подход имеет ограничения из-за трудностей измерения при температурах значительно превышающих температуру плавления. Наблюдается также разброс значений в различных экспериментах, что отмечалось в [44].

Однако при моделировании процессов лазерной абляции происходит заход в более высокотемпературную область, в том числе в область критической точки, поэтому известных данных становится недостаточно. К тому же для работы с математическими моделями актуальным является получение температурных зависимостей в широком диапазоне параметров. С этим связано использование теоретического подхода для получения температурных зависимостей характеристик меди.

В данной работе из серии молекулярно–динамических расчетов в рамках одного вычислительного эксперимента определялись температурные зависимости плотности $\rho(T)$ и энтальпии H(T) меди, из значений энтальпии определялась удельная теплоемкость $C_p(T)$. Наличие обширного экспериментального и справочного материала позволит оценить полученные из моделирования результаты.

Для молекулярно-динамических вычислений использовалась кубическая расчетная область $30 \times 30 \times 30$ элементарных ячеек, содержащая ГЦК-кристалл из 108 000 частиц (при меньших размерах возникают слишком большие флуктуации). Задавались периодические граничные условия. Процедура релаксации, предшествующая моделированию, осуществлялась при температуре 300 К и нулевом давлении. После чего медленный нагрев образца с постоянной скоростью, равной примерно 0.5 K/ps, продолжался до температуры 6000 К. В ходе МД расчетов фиксировались температурные зависимости: плотности $\rho(T)$ и энтальпии H(T). Эксперимент проводился при постоянном нулевом давлении P = 0.

3.1. Плотность меди

Температурная зависимость плотности меди $\rho(T)$ получена в результате МД вычислений в диапазоне 300 K < T < 5620 K. После дополнительной статистической обработки зависимость представлена на рисунке 1. Маркерами на этом рисунке показаны данные эксперимента [42]. Вертикальными пунктирными линиями отмечены температура плавления T_m [27] и критическая температура T_{cr} [30] меди. На рисунке 1 видны изменения плотности меди при равновесной температуре плавления ($T_m=1330 K$). Плотность расплава меди оказывается меньше, чем плотность кристалла, при одной и той же температуре T_m , т.е. медь плавится с уменьшением плотности, подобно тому, как это наблюдалось в экспериментах [42, 43]. При равновесной температуре плавления T_m изменение плотности происходит скачкообразно. Величина перепада плотности, разделяющего твердую и жидкую фазы, в расчетах составляет 5.2%, а в эксперименте [42] – 4.4%, что показывает достаточно хорошее совпадение результатов.

Хорошо заметно также уменьшение плотности до $\rho(T) \approx 8 \ g/cm^3$ при перегреве твердой фазы в диапазоне температур $T_m < T < 1.2T_m$ (зеленая пунктирная линия на рисунке 1). В жидкой фазе с увеличением температуры $T > T_m$ плотность меди уменьшается. Полученные результаты показывают хорошее совпадение с результатами эксперимента [42]. При $T \approx 3000 \ K$ значение плотности в данной работе составляет $\rho(T) = 6.678 \ g/cm^3$, в эксперименте – $\rho(T) = 6.675 \ g/cm^3$, значения различаются на 0.04%. При $T \approx 5000 \ K$ в данной работе $\rho(T) \approx 4.956 \ g/cm^3$, в эксперименте – $\rho(T) \approx 5.03 \ g/cm^3$, различие составляет 1.49%. При $T \approx 5620 \ K$, температуре

достаточно близкой к критической $T_{cr} = 6550 \ K$ [30], получено значение плотности $\rho(T) = 4.207 \ g/cm^3$. На рисунке 1 пунктирной линией показано продолжение функции $\rho(T)$, экстраполирующее плотность меди в критическую точку. При $T_{cr} = 6550 \ K$ значение плотности $\rho_{cr} \approx 1.895 \ g/cm^3$ было получено в работе [30].



Рис. 1. Температурная зависимость плотности меди. Маркерами показаны данные эксперимента [42].

Полученные результаты в расчетах удобнее использовать в виде аналитической зависимости вида (1). Для твердой и жидкой фаз получены зависимости третьей степени

$$\rho(T) = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3.$$

Для твердой фазы (300 $K \le T \le T_m$), $T_0 = 300 K$, для жидкой фазы ($T_m \le T \le 5620 K$), $T_0 = T_m$. Значения коэффициентов a_k и погрешностей аппроксимации по критерию наименьших квадратов (2) представлены в таблице 1.

Таблица 1

Значения коэффициентов a_k функции, аппроксимирующей результаты вычислений плотности меди $\rho(T)$ g/cm³

k	Твердая фаза	Жидкая фаза
0	8.81	7.89
1	-4.28×10 ⁻⁴	-7.96×10 ⁻⁴
2	-6.12×10 ⁻⁸	8.69×10 ⁻⁸
3	-2.77×10^{-11}	-2.383×10 ⁻¹¹
$\Delta(P(x_j), y_j)$	0.001	0.014

3.2. Энтальпия и удельная теплоемкость меди

Температурная зависимость энтальпии H(T) получена в результате МД вычислений в диапазоне 300 K < T < 5800 K при постоянном давлении *P*. Результаты после дополнительной обработки представлены на рис. 2. Для лучшего сравнения с экспериментальными данными [38] представлены значения $\Delta H(T) = H(T) - H(298^{\circ}K)$, полученные по результатам МД вычислений.



Рис. 2. Температурная зависимость энтальпии $\Delta H(T)$ меди по результатам вычислений (сплошная линия). Маркеры: результаты экспериментов [38]

Маркерами на рис. 2 показаны данные эксперимента [38]. Вертикальными пунктирными линиями отмечены температура плавления T_m [27] и критическая температура T_{cr} [30] меди.

В области фазового перехода в меди при равновесной температуре плавления T_m увеличение энтальпии происходит скачкообразно. Величина перепада энтальпии, разделяющего твердую и жидкую фазы, в расчетах составляет 26.65% (рис. 2), по данным JANAF [38] перепад энтальпии составляет 30.7%, что показывает достаточно хорошее совпадение результатов. На фрагменте рис. 2 представлено поведение температурной зависимости энтальпии при перегреве твердой фазы в диапазоне температур $T_m < T < 1.2T_m$

линия). Энтальпия (зеленая пунктирная увеличивается ДО $\Delta H(T) \approx 38.56734 \text{ kJ/mol}$. Эта энергия расходуется в основном на тепловые колебания решетки. При этом происходит уменьшение плотности меди (рис. 1), что свидетельствует о происходящих структурных изменениях твердой фазы, после которых происходит плавление. С ростом температуры *T* > *T_m* энтальпия увеличивается. При $T = 5800 \ K$ значение $\Delta H(T) = 190.57 \ kJ/mol$. На рисунке 2 пунктирной линией показано продолжение функции $\Delta H(T)$, экстраполирующее энтальпию меди в критическую точку (T_{cr} = 6550 K). Полученные из МД вычислений $\Delta H(T)$ сравнивались с данными известного справочника JANAF [38]. Сравнение показало достаточно хорошее совпадение результатов вычислений с данными эксперимента. Различие значений составило от 1.5% при 400 К до 3.9 % при 2800 К. Значения энтальпии, полученные в результате МД вычислений, были аппроксимированы отдельно для твердой и жидкой фаз полиномами $\tilde{H}(T)$ (1) невысоких степеней $m = 3 \div 5$.

Температурная зависимость теплоёмкости решетки $C_p(T)$ в температурном диапазоне 300 K < T < 5800 K при постоянном давлении P для каждой фазы определялась дифференцированием соответствующей зависимости $\tilde{H}(T)$:

$$C_p(T) = \left(\frac{\partial \tilde{H}(T)}{\partial T}\right)_p.$$
(3)

Результаты вычислений показаны на рис. 3, маркерами показаны справочные и экспериментальные результаты [37, 38]. Вертикальными пунктирными линиями отмечены температура плавления T_m и критическая температура T_{cr} меди. Область фазового перехода твердое тело-жидкость с увеличением показана на фрагменте рис. 3. Видно, что при равновесной плавления Т_т происходит незначительное, температуре составляющее ~ 3.128%, скачкообразное уменьшение теплоемкости меди, по данным эксперимента [38] эта величина составляет ~ 1.529%. На фрагменте рис. 3 также хорошо заметно увеличение теплоемкости до $C_p(T) \approx 39 \ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ при перегреве твердой фазы в диапазоне температур $T_m < T < 1.2T_m$ (зеленая пунктирная линия на рисунке 3). С ростом температуры $T_m < T < 2.63T_m$ в жидкой фазе значение теплоемкости почти постоянно и составляет $C_p(T) \approx 31.0 \ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, что на 8% меньше значения $C_p(T) \approx 33.84 \ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ [38]. При температуре T > 4000 K теплоемкость меди увеличивается. При T = 5800 Kее значение составляет $Cp(T) = 47.698 \ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. В околокритической области 2 пунктирной линией показана экстраполяция температурной на рис. зависимости теплоемкости в критическую точку.

Для использования в дальнейших расчетах полученные результаты удобнее использовать в виде аналитической зависимости вида (1). Для твердой и жидкой фаз полученные результаты были аппроксимированы степенными зависимостями 4-й степени

$$C_p(T) = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3 + a_4(T - T_0)^4$$

где $T_0 = 300$ К для твердой фазы ($300 \ K \le T \le T_m$), $T_0 = T_m$ для жидкой фазы ($T_m \le T \le 5800 \ K$). Значения коэффициентов a_k и погрешностей аппроксимации по критерию наименьших квадратов (2) представлены в таблице 2.



Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости C_p(T) меди по результатам вычислений (сплошная линия). Маркеры: (1), (2) – результаты экспериментов [37, 38]

Таблица 2

Значения коэффициентов a_k функции, аппроксимирующей результаты вычислений теплоемкости меди $C_p(T)$ J·mol⁻¹·K⁻¹

k	твердое тело	жидкость
a_0	24.27	31.0018
a_1	1.23×10 ⁻²	3.28×10 ⁻³
a_2	-2.05×10 ⁻⁵	-2.91×10 ⁻⁶
a_3	1.53×10 ⁻⁸	7.06×10^{-10}
a_4	-2.88×10 ⁻¹²	-4.68×10^{-15}
$\Delta(P(x_j), y_j)$	0.021	0.038

4. Расчет теплопроводности меди

Из серии расчетов на основе молекулярно-динамического моделирования была получена теплопроводность фононной подсистемы меди. Определение фононной теплопроводности проводилось с использованием прямого метода (ПМ) [24, 25], при использовании которого создаются области источника тепла и стока в ячейке моделирования для наложения постоянного теплового потока вдоль интересующего направления.

Для определения теплопроводности меди рассматривалась область моделирования в виде параллелепипеда. Начальные размеры области составляли 10×10×20 элементарных ячеек (постоянная решетки 0.361 nm), соответствующая 8000 частицам. Задавались периодические граничные условия по трем осям. В качестве потенциала взаимодействия использовался потенциал Скорости частиц задавались случайные EAM [21]. как величины С распределением Максвелла, соответствующие удвоенной температуре 600 К, после чего образец уравновешивался при 300 К с использованием термостата и баростата.

Образец по оси x разбивался на число ячеек, соответствующее количеству частиц. На каждом шаге по времени в область нагрева вкладывалось фиксированное количество тепла dQ_N и такое же количество забиралось из области стока. Через некоторое время (для маленьких образцов 5 ns, для больших 10 ns) после установления стационарного равновесия вычислялась разница температур на 0.8 от всей длины между источником подачи тепла и стоком за последние 0.5 ns и усреднялась. Тепловой поток W рассчитывался как

$$W = dQ/(SNdt)/2, \tag{4}$$

где $dQ = N \times dt \times \delta Q_N$ — полная выделенная энергия, здесь δQ_N — энергия, выделяющаяся за 1 шаг, N — число шагов, dt — размер шага по времени, S — площадь поперечного сечения области. Выбор шага по времени зависел от температуры и принимал значения от 3 fs при 300 K до 1 fs при 4000 K и выше. Деление на 2 используется из-за периодических граничных условий, т.е. распространение тепла идет в 2 стороны. Затем рассчитывается результирующий градиент температуры, и коэффициент теплопроводности κ_{lat} определялся по известному тепловому потоку из закона Фурье [16]

$$W = -\kappa_{lat} \frac{\partial T}{\partial x},\tag{5}$$

где *W* – тепловой поток, *x* – координата в направлении потока.

Трудность применения прямого метода к твердым телам заключается в том, что размер области моделирования должен быть значительно больше длины пробега фононов в веществе. Для кристалла это условие является трудно выполнимым, т.к. требуется очень большой размер расчетной области и, соответственно, очень большое число атомов. Поэтому при расчете с небольшим числом атомов коэффициент теплопроводности оказывается зависимым от длины области из-за рассеяния фононов на границе. Для ограничения размера области моделирования используется процедура масштабирования, при которой теплопроводность определяется для нескольких длин области моделирования L_n (n – количество элементарных ячеек в расчетной области) вдоль направления x. Затем строится обратная зависимость теплопроводности $1/\kappa_{lat}$, по отношению к обратной величине длины области моделирования, $1/L_n$, и теплопроводность определяется путем экстраполяции данных $1/L_n \rightarrow 0$ [24 – 26].

4.1. Результаты моделирования теплопроводности

Для вычисления теплопроводности из закона Фурье (5) необходимо величину теплового потока W (4) из пространственного определить распределения температуры, получаемого из МДМ. На рис. 4 показан усредненный по времени пространственный профиль температуры для средней температуры, составляющей 300 К. В небольшой области (~ 6 nm) в к источнику наблюдается очень непосредственной близости сильный нелинейный температурный профиль. Такой же сильный нелинейный температурный профиль наблюдается и вблизи стока в середине расчетной области. В промежуточной области характер температурного профиля близок к линейной зависимости. Промежуточная область на рис. 4 отмечена пунктирными линиями, на этом интервале между источником и стоком тепла, измерялся градиент температуры. Наличие источника тепла и теплоотвода, применение периодических граничных условий создает ток В двух противоположных направлениях.

Для преодоления эффектов конечного размера ПМ в соответствии с процедурой масштабирования тепловой поток определялся по результатам серии расчетов для различных размеров расчетной области. Количество расчетных областей и их размеры зависели от температуры, для которой теплопроводность. Чем температура, вычислялась ниже тем больше выбиралось областей. Для диапазона 300 $K \le T \le 900 K$ расчеты проводились для 8 областей разных размеров L_n: 20, 40, 80, 160, 240, 320, 480, 560 единичных ячеек, соответствующих числу частиц. Для диапазона 1200 $K \le T \le 2000 K$ проводилось 3 расчета для размеров области L_n: 80, 160, 240 ячеек, а для $T \ge 4000 \ K$ проводился только один расчет для размера области $L_n = 80$ ячеек (для большего размера результаты были одинаковые). Поперечное сечение области было постоянным: $S = 10 \times 10$ ячеек. Тепловой поток определялся из разницы температур между областями нагрева и стока тепла, для чего мгновенная разница температур усреднялась по всему времени расчета после установления стационарного распределения. Для повышения точности расчетов разница температур рассчитывалась не на всем интервале между источником и стоком, а на его центральной части длиной 0.8 от полной длины L_n .







Рис. 5. Зависимость обратной величины теплопроводности от обратной величины размера области для температуры *T* = 300 *K*

После серии расчетов для каждой температуры из диапазона 300 К < T < 5700 К проводилась процедура масштабирования и рассчитывалась теплопроводность. Рассмотрим процедуру масштабирования на примере вычисления теплопроводности меди для 300 К. На рис. 5 показана зависимость обратной величины теплопроводности от обратной величины размера области для температуры 300 К. Результаты вычислений на графике показаны черными линиями с маркерами.

Пять значений обратной теплопроводности, соответствующие наибольшим длинам расчетной области, были аппроксимированы линейной зависимостью (1)

$$\frac{1}{\kappa_{lat}}(x) = 0.086 + 6.13x , \qquad (6)$$

где $x = 1/L_n$. Погрешность аппроксимации, согласно критерию наименьших квадратов (2), составила $\Delta = 0.972$. При $x = 1/L_n = 0$ из зависимости (6) было получено значение обратной величины теплопроводности $1/\kappa_{lat} = 0.086$, по которой получено значение теплопроводности меди $\kappa_{lat}(T = 300 \text{ K}) = 11.627 \text{ W/mK}$, соответствующее бесконечной длине области L_n . На рис. 5 линейная зависимость (6) показана красной линией с маркерами.

Результаты вычисления теплопроводности меди представлены на рис. 6. Вертикальными пунктирными линиями отмечены температура плавления T_m и критическая температура T_{cr} меди. При температуре 300 K, согласно приведенным выше вычислениям, значение фононной теплопроводности составляет $\kappa_{lat} = 11.627$ W/mK. С увеличением температуры теплопроводность меди уменьшается. Область фазового перехода твердое тело-жидкость, в увеличенном виде показана на фрагменте рис. 6. Видно, что при равновесной

температуре плавления $T_m = 1330 \ K$ значение теплопроводности скачкообразно уменьшается. В твердой фазе значение теплопроводности составляет $\kappa_{lat} = 1.55 \ W/mK$, а в жидкой фазе при той же температуре теплопроводность имеет значение $\kappa_{lat} = 1.29 \ W/mK$. Величина перепада теплопроводности между твердой и жидкой фазами составляет 16.77%. Расчет проводился до температуры $T = 5700 \ K$, при которой значение теплопроводности составляет $\kappa_{lat} = 0.647 \ W/mK$. Такое изменение фононной теплопроводности с ростом температуры не противоречит представлениям о поведении фононной теплопроводности металлов. В околокритической области на рис. 6 пунктирной линией показана экстраполяция температурной зависимости теплопроводности в критическую точку.



Рис. 6. Температурная зависимость фононной теплопроводности меди. Маркерами [1] показаны результаты вычислений из работы [36]. На фрагменте – скачкообразное уменьшение теплопроводности на фазовом переходе твердое тело-жидкость

Сравнение альтернативными ab-inito расчетами в диапазоне С $300 \ K \le T < 1000$ Κ, обобщенной сделанными методом градиентной аппроксимации (GGA) в работе [36], показало хорошее совпадение. При низких температурах (300 $K \le T < 600 K$) полученная теплопроводность больше всего отличается от результатов [36] при 300 К (Дк ~ 14%). С повышением температуры различие результатов становится меньше. При $T = 600 \ K$ различие составляет $\Delta \kappa \sim 4\%$, а при $T = 1000 \ K$ полученные результаты и результаты [36] практически полностью совпадают (Дк ~ 2%). В температурном диапазоне

T > 1000 *K* для сравнения данных нет. В целом такие результаты сравнения дают основания полагать, что выбранный метод и потенциал с хорошей точностью описывают модель и применимы для дальнейших исследований.

Для использования в дальнейших расчетах полученные результаты удобнее использовать в виде аналитической зависимости вида (1). Для твердой фазы полученные результаты были аппроксимированы степенной зависимостью 4-й степени, для жидкой фазы – полиномом 3-й степени

$$\kappa_{lat,sol}(T) = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3 + a_4(T - T_0)^4,$$

$$\kappa_{lat,liq}(T) = a_0 + a_1(T - T_0) + a_2(T - T_0)^2 + a_3(T - T_0)^3,$$

где $T_0 = 300$ К для твердой фазы ($300 \ K \le T \le T_m$), $T_0 = T_m$ для жидкой фазы ($T_m \le T \le 5700 \ K$). Значения коэффициентов a_k и погрешностей аппроксимации по критерию наименьших квадратов (2) представлены в таблице 3.

Таблица 3

Значения коэффициентов a_k функции, аппроксимирующей результаты вычислений теплопроводности меди $\kappa_{lat}(T) W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$

k	твердое тело	жидкость
a_0	11.627	1.29
a_1	-4.2781×10 ⁻²	-5.01×10 ⁻⁴
a_2	9.2403×10 ⁻⁵	1.31×10^{-7}
a_3	-9.6577×10 ⁻⁸	-1.2×10^{-11}
a_4	3.686×10 ⁻¹¹	
$\Delta(P(x_j), y_j)$	1.201×10 ⁻¹¹	0.021

5. Заключение

С помощью молекулярно-динамического моделирования с потенциалом ЕАМ [21] были получены температурные зависимости теплофизических характеристик меди: фононная теплопроводность, энтальпия, теплоемкость и плотность. Широкий температурный диапазон 300 $K \le T \le 5800 K$, в котором в данной работе определялись теплофизические свойства меди, охватывает первого фазовый переход рода (плавление-кристаллизация) И околокритическую область, в которой происходят кардинальные изменения теплофизических свойств вещества. Результаты вычислений были аппроксимированы полиномами невысоких степеней.

Температурные зависимости плотности $\rho(T)$, энтальпии H(T) и удельной теплоемкости $C_p(T)$ меди определялись из серии молекулярно–динамических расчетов в рамках одного вычислительного эксперимента. При моделировании использовался потенциал EAM [21].

Температурная зависимость плотности меди $\rho(T)$ получена в диапазоне 300 K < T < 5620 K. В точке плавления плотность вычислена для двух

состояний вещества: твердого и жидкого. По результатам моделирования получен температурный диапазон перегрева твердой фазы $T_m < T < 1.2T_m$ и значения плотности в этом диапазоне. Полученные результаты показывают хорошее совпадение с результатами эксперимента [42].

Температурные зависимости энтальпии H(T) и теплоемкости меди $C_p(T)$ получены в диапазоне 300 K < T < 5800 K. В области фазового перехода твердое тело-жидкость при равновесной температуре плавления T_m увеличение энтальпии происходит скачкообразно, величина перепада составляет 26.65% (в эксперименте [38] – 30.7%). В области фазового перехода теплоемкость меди скачкообразно уменьшается. Величина перепада, разделяющего твердую и жидкую фазы, составляет ~ 3.128% (по данным эксперимента [38] ~ 1.529%). В температурном диапазоне перегрева твердой фазы $T_m < T < 1.2T_m$ получены значения энтальпии и теплоемкости. В диапазоне температуры $T_m < T < 2.63T_m$ теплоемкости постоянно жилкой фазе значение И составляет в $C_p(T) \approx 31.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$, что на 8% меньше, чем в [38]. При температуре выше 4000 К теплоемкость меди увеличивается и при T = 5800 К ее значение составляет $Cp(T) = 47.698 \ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Полученные результаты показывают хорошее совпадение с результатами эксперимента [37, 38].

Из серии расчетов на основе молекулярно-динамического моделирования с использованием прямого метода, была получена температурная зависимость фононной теплопроводности меди в интервале температур 300 < T < 5700 K. При моделировании использовался потенциал ЕАМ [21]. В области фазового перехода твердое тело-жидкость при равновесной температуре плавления $T_m = 1330 \ K$ значение теплопроводности скачкообразно уменьшается. Величина перепада теплопроводности между твердой и жидкой фазами составляет 16.77%. Расчет проводился до температуры T = 5700 K, при которой значение теплопроводности составляет $\kappa_{lat} = 0.647 \ W/mK$. Такое изменение фононной теплопроводности с ростом температуры не противоречит представлениям о поведении фононной теплопроводности металлов. Сравнение с альтернативными расчетами ab-inito в диапазоне $300 \le T < 1000 K$, сделанными методом обобщенной градиентной аппроксимации (GGA) в работе [36], показало хорошее совпадение.

В целом результаты сравнения полученных теплофизических свойств фононной подсистемы меди: плотности, энтальпии, теплоемкости и теплопроводности с данными, полученными из экспериментов [37, 38] и аbinito вычислений [36], дают основания полагать, что выбранный потенциал межчастичного взаимодействия EAM [21] и методы вычисления фононных энтальпии, теплоемкости, теплопроводности, плотности меди показывают хорошую точность и применимы для дальнейших исследований.

Библиографический список

1. Fernández-Arias Mónica, Boutinguiza Mohamed, Jesús del Val, Riveiro Antonio, Rodríguez Daniel, Arias-González Felipe, Gil Javier and Pou Juan. Fabrication and deposition of copper and copper oxide nanoparticles by laser ablation in open air // Nanomaterials, **10**, 300(1-10) (2020). doi:10.3390/nano10020300

- Fernando S., Gunasekara T., Holto J. Antimicrobial Nanoparticles: applications and mechanisms of action // Sri Lankan Journal of Infectious Diseases, 8(1), 2-11 (2018)
- 3. Yetisen Ali K., Montelongo Yunuen, Vasconcellos Fernando da Cruz, et. al. Reusable, Robust, and Accurate Laser-Generated Photonic Nanosensor // Nano Lett., a-g, (2014).
- 4. Din Muhammad Imran, Rehan Rida. Synthesis, characterization, and applications of copper nanoparticles // Analytical Letters, (2016) doi: 10.1080/00032719.2016.117208
- 5. Sadrolhosseini Amir Reza, Mahdi Mohd Adzir, Alizadeh Farideh and Suraya Rashid Abdul. Laser Ablation Technique for Synthesis of Metal Nanoparticle in Liquid, Chapter 4 in Laser Technology and its Applications, Yufei Ma (Ed.), InTech (2020).
- 6. Barcikowski S., Hahn A., Kabashin A. V., and Chichkov B. N. Properties of nanoparticles generated during femtosecond laser machining in air and water // Appl. Phys. A, **87**, 47 (2007).
- Kazakevich P.V., Voronov V.V., Simakin A.V., Shafeev G.A. Production of copper and brass nanoparticles upon laser ablation in liquids" // Quantum Electronics, 34(10), 951-956 (2004)
- 8. Tsakiris N., Anoop K. K., Ausanio G., Gill-Comeau M., Bruzzese R., and Amoruso S. Ultrashort laser ablation of bulk copper targets: Dynamics and size distribution of the generated nanoparticles // J. Appl. Phys., **115**, 243301 (2014)
- Rouleau C.M., Shih C.-Y., Wu C., Zhigilei L.V., Puretzky A.A., and Geohegan D.B. Nanoparticle generation and transport resulting from femtosecond laser ablation of ultrathin metal films: Time-resolved measurements and molecular dynamics simulations // Appl. Phys. Lett., 104, 193106 (2014).
- 10.Foumani A. Amouye, Niknam A.R. Atomistic simulation of femtosecond laser pulse interactions with a copper film: Effect of dependency of penetration depth and reflectivity on electron temperature // J. of Appl. Phys. **123**, 043106 (2018)
- 11.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 // Mathematica Montisnigri, **36**, 58-77, (2016).
- 12.Samokhin A.A., Mazhukin V.I., Shapranov A.V., Demin M.M., Zubko A.E. Molecular dynamics modeling of nanosecond laser ablation: transcritical regime // Mathematica Montisnigri, **38**, 78-89 (2017)
- 13.Mazhukin V.I., Mazhukin A.V., Demin M.M., Shapranov A.V. Nanosecond laser ablation of target Al in a gaseous medium: explosive boiling // Applied Physics A: Material Science and Processing, **124** (3), 237(10), (2018)
- 14.Mazhukin V.I., Demin M.M., Shapranov A.V. High-speed laser ablation of metal with pico- and subpicosecond pulses // Applied Surface Science, **302**, 6–10 (2014).

- 15.Wu C. and Zhigilei L.V. Microscopic mechanisms of laser spallation and ablation of metal targets from large-scale molecular dynamics simulations // Appl. Phys. A, **114**, 11-32 (2014).
- 16. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела, том 2, М.: Мир, (1979).
- 17.Tong Z., Li S., Ruan X., and Bao H. Comprehensive first-principles analysis of phonon thermal conductivity and electron-phonon coupling in different metals // Physical review, B, **100**, 144306 (2019)
- 18.Mazhukin A.V., Mazhukin V.I., Demin M.M. Modeling of femtosecond laser ablation of Al film by laser pulses // Applied Surface Science, **257**, 5443–5446 (2011).
- 19.Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T. and Quinn B.O. Thin Film Thermoelectric Devices with High Room Temperature Figures of Merit // Nature, 413, 597-602 (2001). <u>http://dx.doi.org/10.1038/35098012</u>
- 20.Demin M.M., Mazhukin V.I., Aleksashkina A.A. Molecular dynamic calculation of lattice thermal conductivity of gold in the melting-crystallization region, Mathematical Montisnigri, **46**, 105-113 (2019). doi: 10.20948/mathmontis-2019-46-9
- 21.Mishin Y., Mehl M.J. and Papaconstantopoulos D.A., Voter A.F., Kress J.D. Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations // Phys. Rev. B, **63**, 224106 (2001)
- 22.Foiles S.M., Baskes M.I., and Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // Physical Review B, 33(12), 7983-7991 (1986). doi: <u>10.1103/physrevb.33.7983</u>.
- 23.Starikov S.V., Faenov A.Y., Pikuz T.A., Skobelev I.Y., Fortov V.E., Tamotsu S., Ishino M., Tanaka M., Hasegawa N., Nishikino M., Kaihori T., Imazono T., Kando M., and Kawachi T. Soft picosecond X-ray laser nanomodification of gold and aluminum surfaces // Applied Physics B, **116**(4), 1005-1016 (2014). doi 10.1007/s00340-014-5789-y.
- 24.Schelling P.K., Phillpot S.R., Keblinski P. Comparison of atomic-level simulation methods for computing thermal conductivity // Phys. Rev. B, **65**, 144306 (2002)
- 25.Hu L., Evans W.J., Keblinski P. One-dimensional phonon effects in direct molecular dynamics method for thermal conductivity determination // J. Appl. Phys., **110**, 113511 (2011)
- 26.Müller-Plathe Florian. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity, J. Chem. Phys., **106**, 6082 (1997).
- 27.Mazhukin V.I., Demin M.M., Aleksashkina A.A. Atomistic modeling of thermophysical properties of cooper in the region of the melting point, Mathematical Montisnigri, 41, 99-111 (2018). https://lppm3.ru/files/journal/XLI/MathMontXLI-Mazhukin.pdf
- 28.Dozhdikov V.S., Basharin A.Y., Levashov P.R. Two-phase simulation of the crystalline silicon melting line at pressures from -1 to 3 GPa // J. Chem. Phys., **137** (5), 054502 (2012)

- 29.Zou Yang Chun, Xiang Shi Kai, Dai Cheng Da. Investigation on the efficiency and accuracy of methods for calculating melting temperature by molecular dynamics simulation // Computational Materials Science, **171**, 109156(1-11) (2020).
- 30.Demin M.M., Koroleva O.N., Shapranov A.V., Aleksashkina A.A. Atomistic modeling of the critical region of copper using a liquid-vapor coexistence curve", Mathematical Montisnigri, 46, 61-71 (2019). doi: 10.20948/mathmontis-2019-46-6
- 31.Koroleva O.N., Demin M.M., Mazhukin V.I., Mazhukin A.V. Modeling of thermal conductivity of Si in the range from the normal to near-critical conditions // Mathematical Montisnigri, 45, 85-94 (2019). doi: 10.20948/mathmontis-2019-45-7
- 32.Volz Sebastian G., Chen Gang. Molecular-dynamics simulation of thermal conductivity of silicon crystals // Phys. Rev. B, **61**(4), 2651-2656 (2010)
- 33.Sellan D. P., Landry E. S., Turney J. E., McGaughey A. J. H., and Amon C. H. Size effects in molecular dynamics thermal conductivity predictions // Phys. Rev. B, 81, 214305 (2010)
- 34.Howell P.C. Comparison of molecular dynamics methods and interatomic potentials for calculating the thermal conductivity of silicon // J. Chem. Phys. **137**, 224111 (2012)
- 35.Verlet L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamically Properties of Lennard-Jones Molecules // Phys. Rev., 159, 98-103 (1967).
- 36.Wang Y., Lu Z., and Ruan X. First principles calculation of lattice thermal conductivity of metals considering phonon-phonon and phonon-electron scattering // Journal of applied physics, **119**, 225109 (2016)
- 37. Физические величины. Справочник. Ред. И.С. Григорьев, Е.З. Мелихов // Москва, Энергоатомиздат (1991)
- 38.Chase M. W., Davies Jr., C. A., Downey J. R., Frurip Jr., D. J., McDonald R. A., and Syverud A.N. JANAF Thermochemical Tables, Third Edition // J. Phys. Chem. Ref. Data, **14**(1), (1985)
- 39.Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // J. Comput. Phys., 117(1), 1-19 (1995)
- 40.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., 81 (1984) 3684-3690.
- 41.Самарский А.А., Гулин А.И. Численные методы // М., Физматлит (1989)
- 42.Cahill J.A., Kirshenbaum A.D. The density of liquid copper from its melting point (1356K) to 2500K and an estimate of its critical constants // J. Phys. Chem., **66**, 1080–1082 (1962)
- 43.Nasch P.M. and Steinemann S.G. Density and thermal expansion of molten manganese, iron, nickel, copper, aluminum and tin by means of the gamma-ray attenuation technique // Phys. Chem. Liq., **29**, 43 (1995).

- 44.Assael M.J., Kalyva A.E., Antoniadis K.D., Banish R.M., Egry I., Wu J., Kaschnitz E., Wakeham W.A. Reference Data for the Density and Viscosity of Liquid Copper and Liquid Tin // J. of Phys. and Chem. Reference Data, **39**, 033105 (2010)
- 45.Furukawa G.T., Saba W.G., Reilly M.L. Critical analysis of the heat-capacity data of the literature and evaluation of thermodynamic properties of copper, silver, and gold from 0 to 300 K // No. NSRDS-NBS 18 Washington, **18**, 1-49 (1968)
- 46.Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K., and Wagman D.D. Selected values of the thermodynamic properties of the elements // Metals Park, Ohio.: Amer. Soc. for Metals., 1-636 (1973).
- 47.Chaudhuri A.K., Bonnell D.W., Ford L.A., Margrave J.L. Thermodynamic properties by levitation calorimetry. I. Enthalpy increments and heats of fusion for copper and platinum // High Temp. Sci., **2**(3), 203-212 (1970)
- 48.Stephens H.P. Determination of the enthalpy of liquid copper and uranium with a liquid argon calorimeter // High Temp. Sci., 6(2), 156-166 (1974).

Оглавление

Введение	3
2. Методы и подходы	4
3. Расчет энтальпии, фононной теплоемкости и плотности меди	6
3.1. Плотность меди	7
3.2. Энтальпия и удельная теплоемкость меди	9
4. Расчет теплопроводности меди	12
4.1. Результаты моделирования теплопроводности	13
5. Заключение	16
Библиографический список	17