

Научная статья  
УДК 538.91; 51-73.  
DOI 10.18101/2306-2363-2022-2-3-31-36

## РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

### © Хартаева Э. Ч.

научный сотрудник,  
Институт физического материаловедения СО РАН  
670047, г. Улан-Удэ, Сахьяновой, 6  
erzhena.har@mail.ru

### © Номоев А. В.

доктор физико-математических наук,  
заведующий лабораторией физики композитных материалов,  
Институт физического материаловедения СО РАН  
670047, г. Улан-Удэ, Сахьяновой, 6  
Бурятский государственный университет  
670000, Улан-Удэ, Смолина, 24а,  
nomoevav@mail.ru

### © Батуева Е. В.

кандидат физико-математических наук  
Институт физического материаловедения СО РАН  
670047, г. Улан-Удэ, Сахьяновой, 6  
elizavlad@mail.ru

**Аннотация.** Обоснована необходимость исследования теплофизических свойств наноразмерных частиц меди. Проведено моделирование частицы меди из 369 атомов методом молекулярно-динамического моделирования с использованием межатомного потенциала взаимодействия исследуемых атомов. Получены изменения структуры частицы при нагреве ее до 1500 К и последующем охлаждении до 300 К. Определена зависимость температуры плавления и кристаллизации наночастицы меди. Обнаружен гистерезис плавления — кристаллизации для частицы с размером 1 нм с гранецентрированной кубической решеткой. Изучены особенности структурных изменений наночастицы меди при ее нагревании и охлаждении.

**Ключевые слова:** функциональные материалы, наночастицы меди, метод молекулярной динамики, межатомный потенциал, термостат Нозе-Гувера, температура фазовых переходов, гистерезис.

### Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ СО РАН, тема № 0270-2021-0002.

**Для цитирования:** Хартаева Э. Ч., Номоев А. В., Батуева Е. В. Расчет температуры плавления и кристаллизации наночастицы меди молекулярно-динамическим методом // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2022. Вып. 2–3. С. 31–36.

### Введение

Экспериментальные исследования структурных превращений наночастиц являются сложными и дорогостоящими. Поэтому структурные превращения наночастиц, вызванные вариациями температуры, исследуют методом атомистического моделирования. Развитие теоретических методов изучения наночастиц ограничены возможностями построения прогнозов. Применение молекулярно-динамического (МД) моделирования наряду с другими расчетными методами становится актуальным для изучения плавления и кристаллизации, которые относятся к структурным превращениям в наночастицах.

Необходимо изучить механизмы и закономерности гистерезиса подобных структурных превращений, исходя из неравновесности процессов кристаллизации и плавления наночастиц. Интересным является также возможность уменьшения или устранения гистерезиса плавления — кристаллизации. Чтобы разработать методы нанотехнологии для практического применения наноструктур нужно знать законы кристаллизации и плавления наночастиц, а также кинетические особенности этих структурных превращений [1].

В. Томсон в 1871 г. вывел формулу (1) для температуры плавления  $T_m$  малых частиц.

$$\lambda \frac{T_0 - T_m}{T_0} = \frac{2\gamma_{sl}}{r_0} v_s, \quad (1)$$

где  $\lambda_0$  — макроскопическая теплота плавления,  $T_0$  — макроскопическая температура фазового перехода первого рода, т.е. точка плавления,  $\gamma_{sl}$  — межфазное натяжение на границе между кристаллом и собственным расплавом,  $r_0$  — радиус частицы,  $v_s$  — удельный объём твёрдой фазы. Формула (1) предсказывает уменьшение  $T_m$  с ростом обратного радиуса частицы  $r^{-1}$  по линейному закону. Следует также отметить, что в (1) включено межфазное натяжение  $\gamma_{sl}$  на границе между кристаллом и собственным расплавом. Для некоторых металлов есть экспериментальные данные [2, 3], но эту величину достаточно сложно измерить. Поэтому, изучение зависимости температур плавления и кристаллизации от размеров нанокластеров является актуальной задачей.

### Методика расчета и результаты

В данной работе исследовались температуры плавления и кристаллизации наноразмерной частицы меди с использованием атомистического моделирования. Вычисления производились методом МД. Моделирование МД не требует дополнительных параметров, кроме знания межатомного потенциала взаимодействия исследуемых атомов и обеспечивает один из потенциальных путей для прямого вычисления теплофизических характеристик наночастиц, включая теплопроводность.

Исследовалась частица, состоящая из 369 атомов меди с ГЦК решеткой, параметром решетки  $a = 3,615 \text{ \AA}$ , размером 1 нм и представляющая собой усечённый правильный многогранник (рис. 1).

Исследуемая частица подвергается релаксации для более точного выведения макроскопических параметров в начальные значения, а также установления стационарного состояния системы. Поскольку постоянная решетки  $a$  задается в начальных условиях одинаковой для всей среды, а моделируемый объект часто имеет конечный размер, по крайней мере, в одном направлении (например,

нанопленка), то в этом направлении в начальный момент времени на частицы в окрестности границ объекта действуют нескомпенсированные силы [4].

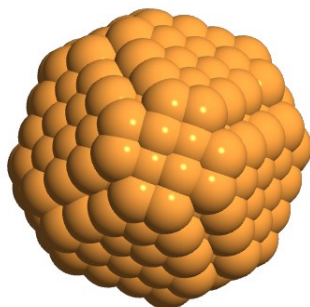


Рис. 1. Частица, состоящая из 369 атомов меди с ГЦК решеткой, параметром решетки  $a = 3,615 \text{ \AA}$ , размером 1 нм

В расчетах использовался высоко оптимизированный потенциал взаимодействия методом встроенного атома (ЕАМ) для ГЦК меди, рассчитанный в 2011 г. Х. В. Шэн, М. Дж. Крамер, А. Кадиен, Т. Фуджита и М. В. Чен [5]. Потенциал был разработан путем подгонки поверхности потенциальной энергии (ППЭ), полученной в результате высокоточных расчетов из первых принципов. Полученные поверхности потенциальной энергии были сдвинуты и масштабированы, чтобы соответствовать экспериментальным эталонным данным. При построении ППЭ учитывались различные свойства элемента, в том числе динамика решетки, механические свойства, тепловое поведение, энергетика конкурирующих кристаллических структур, дефекты, пути деформации, жидкие структуры и т.д. Построенный потенциал ЕАМ был проверен на соответствие экспериментальным данным, относящимся к тепловому расширению, плавлению и динамике жидкости, с помощью компьютерного МД моделирования. Разработанный В. Шэн и др. потенциал демонстрирует высокую точность и надежность. Благодаря повышенной точности и широкой применимости потенциал подходит для качественного атомистического компьютерного моделирования и практических приложений [5].

Время релаксации наночастицы в термостате Нозе-Гувера (NVT Nose Hoover) при  $T = 300 \text{ K}$  составляло 10 пс. Последовательно поднимали температуру системы до 1500 К и снижали до 300 К со скоростью 0,75 К/пс для определения температуры плавления и кристаллизации наноразмерной частицы меди. На рис. 2 представлено изображение частицы при температуре 1500 К.

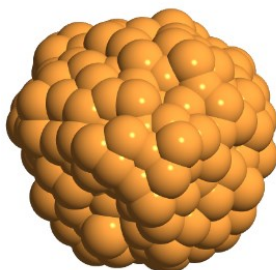


Рис. 2. Изображение структуры частицы из атомов меди при температуре 1500 К

Плавление частицы наблюдается при 894 К. Как видно на рис. 3, плавление начинается на поверхности частицы с постепенным разрушением ее кристаллической упорядоченности.

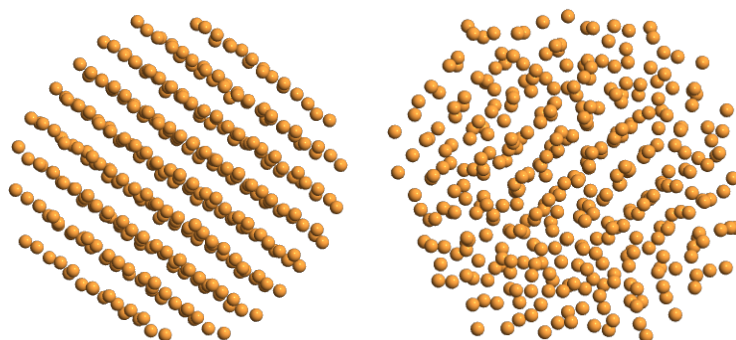


Рис. 3. Изображение частицы меди;  
а) начало нагрева, температура 300 К, б) начало плавления, температура 894 К

Плавление начинается с поверхности частицы, так как поверхностное натяжение расплава меньше, чем поверхностное натяжение кристалла.

Кристаллизация наночастицы меди завершается при  $T = 642$  К и образуется ГЦК решетка. С охлаждением частицы меди наблюдается перестроение атомов, образование дефектов, отличное от начальной структуры (рис. 4).

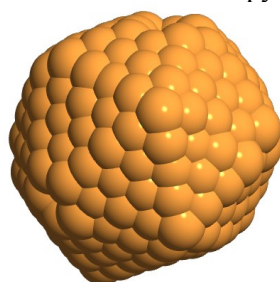


Рис. 4. Изображение частицы меди после охлаждения с 1500К до 300К

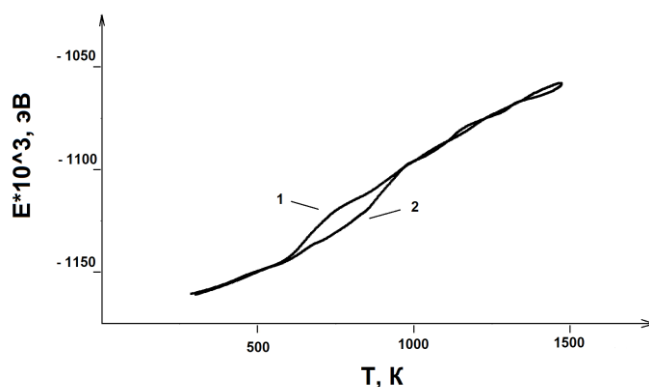


Рис. 5. Зависимость потенциальной энергии наночастицы меди от температуры размером 1 нм с ГЦК решеткой при охлаждении — 1, нагреве — 2

При этом во всех частях капли могут образовываться зародыши кристалла. Поэтому температура кристаллизации наночастицы меньше температуры ее плавления [6]. Это является причиной наблюдения гистерезиса плавления — кристаллизации. В работе [6] показано, что наблюдается термодинамический эффект в виде размерной зависимости температуры плавления, и он может выражаться сильнее. Наблюдается также кинетический эффект — размерная зависимость температуры кристаллизации, которая будет выражаться слабее.

На полученном в результате моделирования графике зависимости потенциальной энергии от температуры наночастицы меди размером 1 нм, с ГЦК решеткой при нагреве и охлаждении частицы, наблюдается петля гистерезиса (рис. 5).

### Выводы

Методом молекулярной динамики исследована зависимость температуры плавления и кристаллизации наночастицы меди в диапазоне температур 300–1500 К. Определены температура плавления наночастицы меди размером 1 нм, равная ~ 894 К, температура кристаллизации равна ~ 642 К. При расчетах использовался термостат Нозе-Гувера, релаксация нанокластера происходила в течение 10 пс, скорость нагрева 0,75 К/пс. Гистерезис плавления — кристаллизации для частицы с размером 1 нм с ГЦК решеткой и параметром 3,615 Å обусловлен разницей в поверхностном натяжении меди в кристаллическом и жидком состояниях. Изучены особенности структурных изменений наночастицы меди при ее нагревании и охлаждении — плавление начинается с поверхности частицы.

### Литература

1. Самсонов В. М., Васильев С. А., Талызин И. В., Рыжков Ю. А. О причинах гистерезиса плавления и кристаллизации наночастиц // Письма в ЖЭТФ. 2016. Т. 103, вып. 2. С. 100–105. Текст: непосредственный.
2. Eustathopoulos N. Energetics of solid/liquid interfaces of metals and alloys // International metals reviews. 1983. V. 28, № 4. P. 189–210.
3. Шебхузова М. А. Межфазное натяжение кристаллической наночастицы в жидкой материнской фазе в однокомпонентной металлической системе // Физика твердого тела. 2012. Т. 54, Вып. 1. С. 173–181. Текст: непосредственный.
4. Мажукин В. И., Шапранов А. В. Молекулярно-динамическое моделирование процессов нагрева и плавления металлов. I. Модель и вычислительный алгоритм. Москва: Наука, 2012. 127 с. Текст: непосредственный.
5. Sheng H., Kramer M., Cadien A., Fujita A. and Chen M. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals // Physical Review B. 83. 2011. P. 134118.
6. Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Москва: Наука, 1984. 232 с. Текст: непосредственный.

*Статья поступила в редакцию 9.09.2022; одобрена после рецензирования 14.10.2022; принята к публикации 17.10.2022*

CALCULATION OF THE MELTING AND CRYSTALLIZATION TEMPERATURE  
OF A COPPER NANOPARTICLE BY THE MOLECULAR DYNAMICS METHOD

*Khartaeva E. Ch.*

Research Associate  
Institute of Physical Materials Science SB RAS  
Sakhyanovoy 6, Ulan-Ude, Russia, 670047  
erzhena.har@mail.ru

*Nomoev A. V.*

Doctor of Physical and Mathematical Sciences  
Head of the laboratory of Physics of Composite Materials  
Institute of Physical Materials Science SB RAS  
Sakhyanovoy 6, Ulan-Ude, Russia, 670047  
Buryat State University  
Smolina 24a, Ulan-Ude, Russia, 670000  
nomoevav@mail.ru

*Batueva E. V.*

Candidate of Technical Sciences  
Institute of Physical Materials Science SB RAS  
Sakhyanovoy 6, Ulan-Ude, Russia, 670047  
elizavlad@mail.ru

*Abstract.* The necessity of studying the thermophysical properties of nanoscale copper particles is substantiated. A copper particle consisting of 369 atoms was modeled by the method of molecular dynamic modeling using the interatomic interaction potential of the studied atoms. Changes in the structure of the particle were obtained when it was heated to 1500 K and then cooled to 300 K. The dependence of the melting temperature and crystallization of a copper nanoparticle is determined. A melting–crystallization hysteresis was detected for a particle with a size of 1 nm with a face-centered cubic lattice. The features of structural changes of a copper nanoparticle during its heating and cooling are studied.

*Keywords:* functional materials, copper nanoparticles, molecular dynamics method, interatomic potential, Noze-Hoover thermostat, phase transition temperature, hysteresis.

The work was carried out within the framework of the state task of the IFM SB RAS, topic No. 0270-2021-0002.

*For Citation*

*Khartaeva E. Ch., Nomoev A. V., Batueva E. V.* Calculation of the melting and crystallization temperature of a copper nanoparticle by the molecular dynamics method // Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics. 2022; 2-3:31-36 (In Russ.)

*The article was submitted 9.09.2022; approved after reviewing 14.10.2022; accepted for publication 17.10.2022*