

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИВОЙ ПЛАВЛЕНИЯ ГРАФИТА С ПОМОЩЬЮ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Н.Д. Орехов, В.В. Стегайлов

*Объединенный институт высоких температур РАН,
Москва, 125412, Ижорская, д. 13, стр. 2*

Аннотация

В данной работе методом молекулярной динамики исследуется процесс плавления графита при больших давлениях. Измерение температуры плавления осуществляется методом двухфазного моделирования. Для описания взаимодействия атомов углерода используется эмпирический потенциал AIREBO. Получена кривая плавления графита для интервала давлений от 2 до 8 ГПа.

STUDING OF GRAPHITE MELTING LINE WITH MD SIMULATIONS

N.D. Orekhov, V.V. Stegailov

Joint institute for high temperatures of RAS, Russia, Moscow, 125412

Process of graphite melting was studied using molecular dynamics simulations with the semiempirical bond-order potential AIREBO. Melting temperatures were calculated from coexistence simulations. The graphite melting line was computed for pressures in the range up to 8 GPa.

1. ВВЕДЕНИЕ

Графит является стабильной аллотропной формой углерода при нормальных условиях. Он представляет анизотропный кристалл, состоящий из слоев sp^2 -гибридизованных атомов углерода, образующих гексагональную структуру. Из-за большого расстояния между слоями (более 3.3 Å) межслойные взаимодействия крайне слабы по сравнению с взаимодействиями между атомами внутри одного слоя, что во многом и обуславливает сильную анизотропию.

Графит относится к наиболее тугоплавким материалам, что предопределило его широкое распространение в промышленности. Физические свойства графита при высоких температурах активно изучаются в течение, по крайней мере, полувека, но, несмотря на большое число экспериментальных и теоретических исследований, знания о фазовой диаграмме углерода для давлений до 100 ГПа носят фрагментированный характер, поскольку эксперименты при таких условиях весьма трудноосуществимы.

В сфере экспериментальных работ к настоящему времени сформировались две основные тенденции, связанные с различными методами нагрева образцов графита. Для экспериментов с быстрой импульсной техникой нагревания характерны значения температуры плавления лежат в интервале 4500 ÷ 5000 К, тогда как при медленном нагревании (в течение нескольких минут) они лежат в интервале 3700 ÷ 4500 К. При этом, в обоих случаях отмечается, что температура плавления графита мало изменяется с давлением.

Подробный и последовательный анализ основных экспериментальных работ, связанных с изучением плавления графита, приведен в статье А.И. Савватимского [1]. В ней автор также проводит анализ возможных причин столь серьезного расхождения экспериментальных данных.

2. ОПИСАНИЕ РАСЧЕТА И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Метод двухфазного моделирования

Метод молекулярной динамики позволяет исследовать фазовые переходы на уровне динамики отдельных атомов. В данной работе были выполнены молекулярно-динамические расчеты по изучению кривой плавления графита с использованием метода двухфазного моделирования, подробно описанного в [2]. В этом методе используется техника совместного существования нескольких фаз, которая предполагает присутствие в моделируемой системе как жидкой, так и твердой фазы. Вблизи предполагаемой температуры плавления, часть вещества переводится в жидкую фазу, а последующее смещение равновесия между фазами позволяет делать выводы о величине температуры плавления относительно первоначальной температуры вещества. Данная методика позволяет строить кривую плавления в обход трудоемких вычислений свободной энергии Гиббса для частиц в системе.

В работе было важно выбрать потенциал взаимодействия, учитывающий как слабое дальнедействующее взаимодействие между слоями, так и короткодействующие эффекты в аморфной фазе. В нашем моделировании взаимодействие атомов углерода подчинялось эмпирическому потенциалу, учитывающему кратность связи AIREBO (adaptive intermolecular REBO potential) [3]. Этот потенциал был разработан на основе эмпирического потенциала REBO (Reactive Empirical Bond Order), успешно применявшегося в моделировании твердых фаз углерода и углеводородов [4]. Основным преимуществом модифицированного потенциала AIREBO является механизм межмолекулярных взаимодействий, отвечающих за короткодействующие эффекты в жидкой фазе углерода. Таким образом, данный потенциал позволяет проводить мо-

лекулярно-динамические расчеты для систем, включающих в себя сразу несколько фаз углерода.

2.2. Параметры расчетной ячейки

Расчетная ячейка, с периодическими граничными условиями, имела размеры: по оси OX – 17 Å, по оси OY – 24.5 Å, по оси OZ – 29.5 Å, (в процессе моделирования размеры варьировались для разных давлений). В двухфазном моделировании использовалось 1280 атомов углерода. Половину расчетной ячейки занимал кристалл графита, другую половину заполняли атомы аморфного углерода. В используемой модели поверхность раздела фаз располагалась перпендикулярно слоям графита.

Для того чтобы отличить упорядоченную фазу от неупорядоченной, в качестве параметра порядка использовался статический структурный фактор:

$$S = \left\langle \cos(xk_x + yk_y + zk_z) \right\rangle^2 + \left\langle \sin(xk_x + yk_y + zk_z) \right\rangle^2,$$

где x, y, z – координаты атома; k_x, k_y, k_z – векторы обратной решетки, соответствующие кристаллической структуре графита. Усреднение ведётся по всем атомам, лежащим в области, в которой вычисляется структурный фактор. В случае аморфной фазы значение S близко к нулю, в то время как для упорядоченной – сравнимо с единицей.

2.3. Проведение расчета и полученная кривая плавления

С помощью структурного фактора в работе отслеживалось положение поверхности раздела фаз и выявлялось, какая из фаз является преобладающей для выбранной температуры при соответствующем давлении.

На рис. 1 представлена расчетная ячейка, содержащая две фазы углерода, и график зависимости величины статического структурного фактора от продольной координаты.

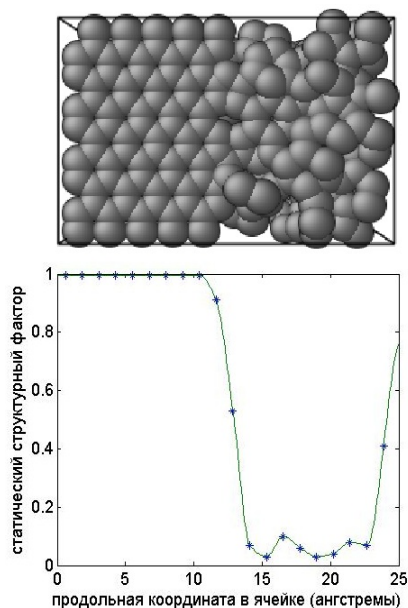


Рис. 1. Расчетная ячейка, содержащая графит (левая часть) и аморфный углерод (правая часть), и соответствующее ей распределение величины статического структурного фактора

Время одного расчета составляло 200 пс. Из них 40 пс отводилось на установление равновесия в отдельных фазах. Шаг интегрирования уравнений движения атомов был равен 0.00005 пс. Выведение системы к нужным параметрам происходило при помощи термостата Ланжевена и варьирования размеров ячейки. Энергия и объем в ходе расчета сохранялись.

На рис. 2 представлены результаты вычисления температуры плавления для четырех значений давления.

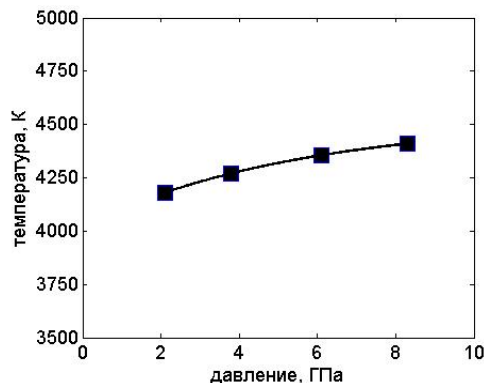


Рис. 2. Рассчитанная кривая плавления графита

Полученные значения температуры плавления для давлений 2 ÷ 8 ГПа лежат в достаточно узком диапазоне 4200 ÷ 4500 К, что согласуется с общими представлениями о поведении кривой плавления графита.

СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

S – статический структурный фактор;
 k_x, k_y, k_z – векторы обратной решетки

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савватимский А.И. Плавление графита и жидкий углерод // УФН, том 173, №12 (2003).
2. Morris J.R., Wang C.Z., Ho K.M. and Chan C.T., Melting Line of Aluminum from Simulations of Coexisting Phases // Phys. Rev. B., **49**, 3109 (1994).
3. Steven J. Stuart, Alan B. Tutein, and Judith A. Harrison, J. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // Chem. Phys. **112**, 6472 (2000).
4. Brenner D. W. The Art and Science of an Analytic Potential // Phys. Stat. Sol. (b) **217**, 23 (2000).