

Исследование эволюции химических связей в системе NiAl с помощью квантовой и классической молекулярной динамики

Э. С. Карчевская^{1,2}, Д. В. Минаков^{1,2} и П. Р. Левашов^{1,2}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

² Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: minakovd@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 29 ноября 2018 г.

Аннотация. Смеси никеля и алюминия составляют важный подкласс высокоплотных реактивных материалов, которые используются для получения быстрой экзотермической реакции без образования газовых компонентов при механическом или термическом воздействии. Атомистическое моделирование методами классической и квантовой молекулярной динамики может предоставить подробную фундаментальную информацию о реакционных процессах, происходящих в смесях никеля и алюминия при сжатии или нагреве. В данной работе приводится анализ времени жизни химических связей в расплаве NiAl как функции температуры и давления, а также сравнение результатов моделирования этими двумя подходами. <https://doi.org/10.33849/2019107>

1. ВВЕДЕНИЕ

Твердые недетонирующие вещества, которые могут формировать сложные соединения в результате экзотермической реакции, составляют класс высокоплотных реактивных материалов (ВПРМ). Среди таких материалов выделяют чистые металлы, интерметаллиды, композиты металл–полуметалл и т.д. Обычно ВПРМ представляет собой механоактивированную смесь микро- или наночастиц двух или более материалов, в которой инициируется химическая реакция путем нагрева или ударного сжатия. Несомненным преимуществом таких систем является то, что источники и продукты реакции находятся в конденсированном состоянии, что делает их особенно полезными в анаэробных условиях или когда наличие газовых продуктов нежелательно. Поэтому в целом ряде областей такие соединения уже находят применение в настоящее время или их использование планируется в ближайшем будущем, в том числе при сварке, в качестве термических инициаторов и взрывчатых веществ, как корпуса боеприпасов для усиления воздействия традиционных взрывчатых материалов и, конечно, для получения новых материалов. Теоретические исследования, несомненно, расширяют перспективы практических применений [1, 2].

Соединения никеля и алюминия составляют важный подкласс ВПРМ, так как формирование интерметаллической фазы этих металлов происходит с большим тепловым выходом, а кроме того, соединения этих металлов обладают уникальными высокотемпературными и механическими свойствами и высокой стойкостью к образованию оксидов. Именно необычность свойств и перспективы применения ВПРМ, а в особенности соединений Ni–Al, объясняют пристальное внимание к ним со стороны исследователей в последние годы, как с точки зрения экспериментальных, так и теоретических работ.

Образование интерметаллических соединений — это чрезвычайно сложный процесс, сопровождающийся кинетическими явлениями на границах частиц, а также фазовыми переходами. Поэтому молекулярная динамика, несомненно, является наиболее подходящим инструментом для исследования физики данных процессов.

Развитие классических молекулярно-динамических (МД) подходов, а также разработка удовлетворительных межатомных потенциалов обусловили значительный рост научных исследований, выполненных с использованием данного подхода в последние годы [3–9]. Тем не менее, вопрос о термодинамических свойствах интерметаллических соединений, а также кинетике происходящих в них процессов все еще остается слабо изученным.

В этой связи использование первопринципных методов [10] может позволить существенно продвинуться в решении данной задачи. Отсутствие необходимости использования эмпирических данных, а также калибровки межатомных потенциалов обеспечивает большую предсказательную силу таких методов. Первопринципные исследования динамических и структурных свойств NiAl проводятся в течение последних пятнадцати лет: для кристаллической интерметаллической фазы [11, 12] — с помощью метода функционала плотности (МФП), а для жидкой фазы — с использованием метода квантовой молекулярной динамики (КМД) [13–15].

Перспективным направлением исследований является изучение физико-химических процессов, возникающих в реагирующей смеси никеля и алюминия в результате ударного или термического воздействия. Однако размеры моделируемых систем в первопринципных расчетах ограничены сотнями атомов, что, несомненно, недостаточно для исследования смесей металлических наночастиц. Таким образом, на текущий момент классическая молекулярная динамика остается единственным методом, способным справиться с данной задачей. В этой связи встает вопрос о применимости имеющегося МД-потенциала для удовлетворительного описания физико-химических процессов в условиях высоких температур и давлений.

В данной работе будет произведена верификация имеющего потенциала Ni–Al [16], построенного на основе модели погруженного атома (EAM — embedded atom model) и применяющегося для классического молекулярно-динамического моделирования, путем сравнения с результатами первопринципных расче-

тов. Также будет выполнен анализ времени жизни химических связей в расплаве NiAl при некоторых температурах и давлениях.

2. ПАРАМЕТРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

В данной работе был использован метод молекулярной динамики для определения свойств NiAl в диапазоне температур 1800–3000 К. Проводилось сравнение методов классической и квантовой молекулярной динамики путем исследования радиальной функции распределения для системы NiAl и нормированного распределения количества связей Ni–Al от их времени жизни. Для анализа зависимости количества связей от их времени жизни был написан программный код, анализирующий выходные данные вычислительных кодов VASP (квантовое молекулярно-динамическое моделирование) и LAMMPS (классическое молекулярно-динамическое моделирование) и представляющий результат в виде гистограммы. При определении допустимых областей применения EAM потенциала [16] проводились вычисления холодных кривых с помощью указанного потенциала, результат сравнивался с расчетом МФП.

Как для первопринципных, так и для классических расчетов методом МД применялись периодические граничные условия по всем направлениям. Для всех расчетов, проводившихся из упорядоченного состояния, использовалась гранцентрированная кубическая решетка (ГЦК) в случае Ni и Al, кристаллическая фаза NiAl описывалась решеткой типа B2 (CsCl). Плотность вещества задавалась через параметр решетки и в процессе моделирования не изменялась. Для моделирования разупорядоченного состояния кристалл сначала нагревался до температуры выше температуры плавления, вследствие чего кристаллическая структура разрушалась, а затем охлаждался до требуемой температуры, в том числе ниже температуры плавления NiAl. Система NiAl при этом оставалась в расплавленном состоянии. Во всех молекулярно-динамических расчетах использовался канонический ансамбль (NVT).

Для всех КМД-расчетов в данной работе применялся PAW псевдопотенциал, обобщенно-градиентное приближение (GGA) с коррективками Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [17] и одна Г-точка в зоне Бриллюэна. В рамках метода функционала плотности рассматривались 10 валентных электронов для Ni и 3 для Al. Как показало сравнение с полноэлектронным методом, использование псевдопотенциального подхода в рассматриваемом диапазоне параметров не вносит дополнительной погрешности [18, 19]. Энергия обрезания плоских волн бралась равной 350 эВ. Радиус неизменного кодра ядра (RCORE) для Ni составлял $2.3 a_B$ (1.217 Å) и для Al $1.9 a_B$ (1.005 Å), a_B — радиус Бора. Электронная температура T_e фиксировалась согласно распределению Ферми–Дирака, а ионная T_i поддерживалась термостатом Нозэ–Гувера [20], во всех КМД расчетах было установлено $T_e = T_i = T$. Термодинамические свойства NiAl были рассчитаны в кубической суперячейке, содержащей 64 атома Ni и 64 атома Al. Временной шаг был равен 2 фс; во всех расчетах поведение системы моделировалось в течение как минимум 10 000 временных шагов. Для МД-расчетов использовался EAM-потенциал Мишина [16], временной шаг варьировался от 0.5 до 2 фс.

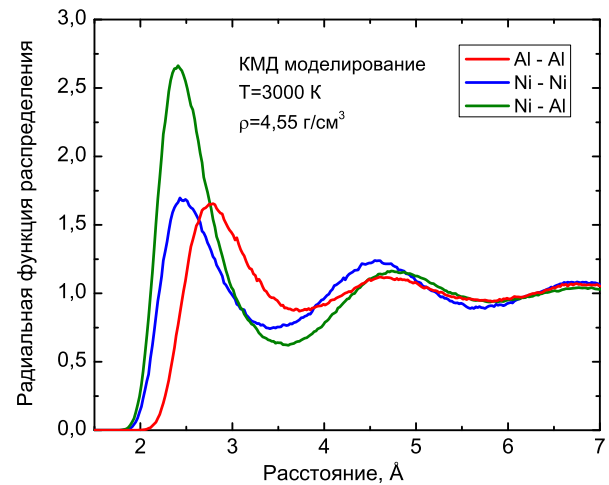


Рисунок 1. Радиальные функции распределения для Al–Al (красная линия), Ni–Ni (синяя линия), и Ni–Al (зеленая линия) при температуре $T = 3000$ К и плотности $\rho = 4.55$ г/см³.

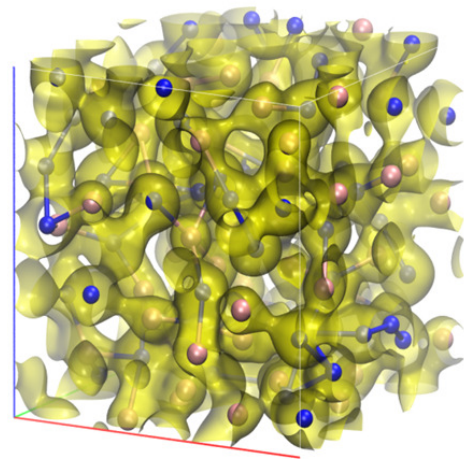


Рисунок 2. Снимок одной из расчетных конфигураций NiAl при $T = 3000$ К и $\rho = 4.55$ г/см³. Показаны ионы Ni (синие сферы), Al (розовые) и изоповерхность электронной плотности (полупрозрачная желто-зеленая поверхность). Вследствие наложения цветов, ионы Ni и Al под изоповерхностью получают серый и желтый оттенок соответственно. Связь Ni–Al длиной 2.4 Å отмечена сине-розовой линией, соединяющей соответствующие ионы.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1. Исследование структурных свойств NiAl в жидкой фазе

Для исследования наличия химической связи мы проанализировали радиальную функцию распределения $g(r)$:

$$g(r) = \frac{Vn(r)}{4\pi r^2 \delta r N}, \quad (1)$$

где V — объем расчетной ячейки, N — число частиц в ячейке, $n(r)$ — плотность частиц на расстоянии r от частицы в шаровом слое толщиной δr . Постоянная решетки выбиралась так, чтобы при соответствующей плотно-

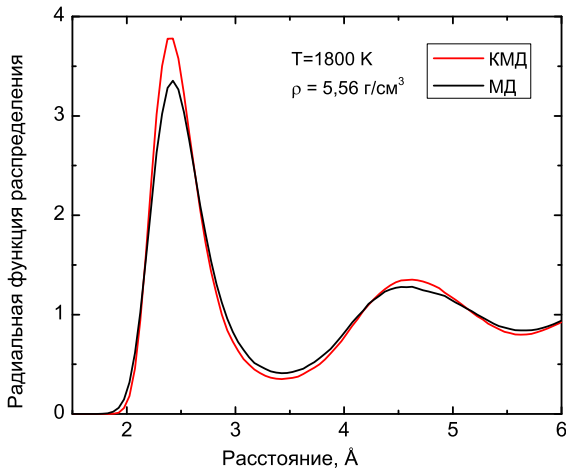


Рисунок 3. Радиальные функции распределения для пар Ni–Al, полученные методами КМД (красная кривая) и классической МД (черная кривая) для разупорядоченного состояния при $T = 1800$ K and $\rho = 5.56$ г/см³.

сти вещество находилось при давлении, близком к нулевому.

На рисунке 1 можно увидеть радиальные функции распределения для пар атомов Ni–Ni, Al–Al и Ni–Al при $T = 3000$ K и $\rho = 4.55$ г/см³, полученные на основе КМД-моделирования. Наличие только ближнего порядка указывает на то, что система находится в неупорядоченном состоянии. Можно также отметить, что максимум радиальной функции распределения Ni–Al значительно выше, чем два других, что можно рассматривать как свидетельство наличия химической связи между атомами Ni и Al длиной $r = 2.4$ Å.

Чтобы наглядно продемонстрировать этот факт, на рисунке 2 показан снимок одной из вычисленных конфигураций при $T = 3000$ K и $\rho = 4.55$ г/см³, где изображена изоповерхность электронной плотности и связи Ni–Al длиной 2.4 Å. Отчетливо видна локализация электронной плотности вокруг пар Ni–Al. Следует отметить, что связи между Ni и Al являются короткоживущими: они формируются и разрываются во время моделирования. Анализ времени жизни химической связи Ni–Al при различных условиях, будет представлен в разделе 3.3.

3.2. Исследование границ применимости ЕАМ-потенциала

В работе было проведено исследование пригодности имеющегося ЕАМ-потенциала Ni–Al [16] для описания структурных и термодинамических свойств системы NiAl, в том числе при высоких давлениях, путем сравнения результатов расчетов с более точным первопринципным методом. На рисунке 3 приведено сравнение радиальных функций распределения, полученных методом КМД и классической МД с межатомным потенциалом ЕАМ [16]. Как видно из рисунка, формы функций практически совпадают, за исключением более высокого первого максимума для метода КМД. Таким образом, было подтверждено, что потенциал ЕАМ подходит для описания химической связи Ni–Al.

Для определения границ применимости потенциала ЕАМ по давлению были вычислены холодные кри-

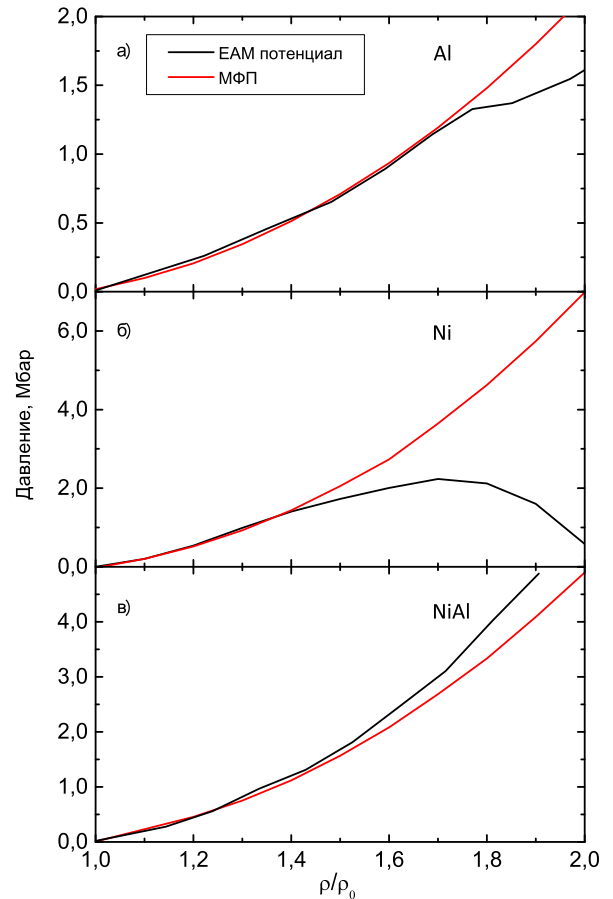


Рисунок 4. Сравнение холодных кривых, рассчитанных с использованием метода функционала плотности (МФП) (красная кривая) и полученных для ЕАМ-потенциала (черная кривая) для (а) Al (ГЦК решетка), (б) Ni (ГЦК решетка), (в) NiAl (решетка типа B2).

вые Al, Ni и NiAl до высоких степеней сжатия. Для сравнения были проведены первопринципные расчеты для тех же систем. Как видно из рисунков 4(а–в), потенциал ЕАМ для чистых Al и Ni хорошо согласуется с данными расчета МФП, если плотность не превышает нормальное значение более чем в 1.7 раза в случае Al и 1.4 раза в случае Ni. При более высоких сжатиях холодная кривая Al, полученная с использованием потенциала ЕАМ, претерпевает излом, а для Ni давление в системе падает, что противоречит физическому смыслу. Для холодной кривой NiAl, рассчитанной обоими методами, в качестве ρ_0 бралась такая плотность, при которой давление в системе становится нулевым. В расчете МФП экспериментальная плотность кристаллического NiAl 5.85 г/см³ [21], воспроизводится с ошибкой в 1%, для ЕАМ-потенциала отличие составляет 5%. Для степеней сжатия до 1.5 методы хорошо согласуются друг с другом, далее наблюдается завышение значений давлений для ЕАМ-потенциала, которое достигает примерно 0.7 Мбар при степени сжатия 1.9, см. рисунок 4(в). Таким образом, можно отметить ограниченную применимость выбранного ЕАМ-потенциала для описания физико-химических процессов в ударных волнах.

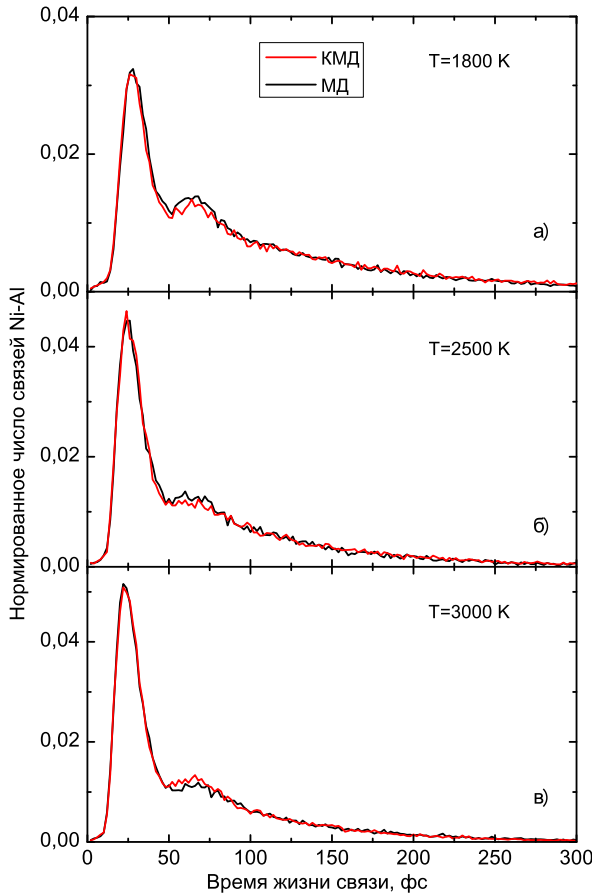


Рисунок 5. Зависимость нормированного количества связей Ni–Al от их времени жизни для температур расплава (а) $T = 1800$ К, (б) $T = 2500$ К, (в) $T = 3000$ К, черная линия – МД-моделирование, красная – КМД-моделирование.

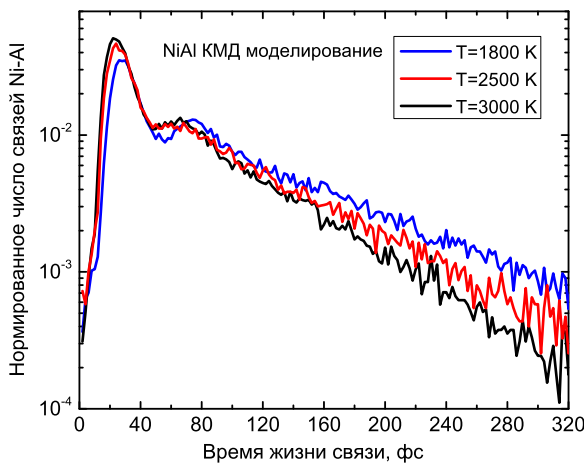


Рисунок 6. Зависимость нормированного количества связей Ni–Al от их времени жизни для КМД-моделирования при температурах расплава $T = 1800$ К (синяя линия), $T = 2500$ К (красная линия), $T = 3000$ К (черная линия) и постоянном давлении.

3.3. Исследование времени жизни химической связи Ni–Al в классическом и квантовом МД-моделировании

Также нами была изучена зависимость времени жизни связи Ni–Al от различных условий. В качестве

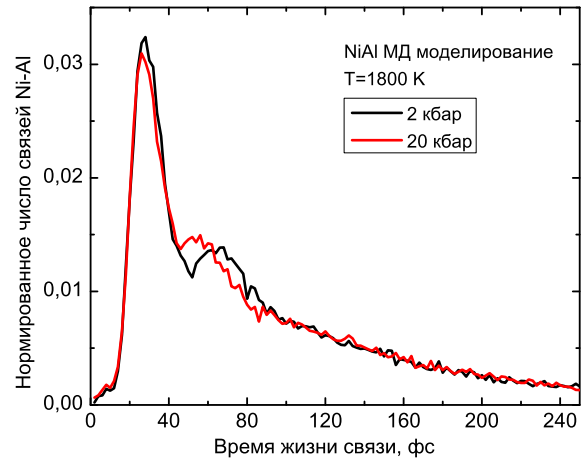


Рисунок 7. Зависимость нормированного количества связей Ni–Al от их времени жизни для МД-моделирования при давлениях $p = 2$ (черная линия) и 20 кбар (красная линия) при $T = 1800$ К.

критерия существования химической связи было выбрано взаимное расположение атомов Ni и Al на расстоянии длины связи 2.4 \AA определенном ранее, с возможным смещением относительно этой величины на половину полуширины первого максимума радиальной функции распределения для Ni–Al. На рисунках 5(a–в) представлено сравнение распределения времени жизни связи Ni–Al в расплаве для методов квантовой и классической молекулярной динамики при температурах $T = 1800, 2500, 3000$ К. Как видно из рисунков, формы нормированных распределений времени жизни практически одинаковы для обоих методов, поэтому в этой части работы можно сделать вывод о согласованном описании процессов образования и распада химической связи Ni–Al методами классического моделирования с ЕАМ-потенциалом и квантового МД-моделирования до температуры 3000 К.

Дополнительно было исследовано, меняется ли зависимость нормированного количества связей от их времени жизни при разных температурах и давлениях. Результаты КМД-расчётов одной и той же начальной конфигурации для трех разных температур $T = 1800, 2500, 3000$ К при околонулевом давлении приведена на рисунке 6. Как видно из этого рисунка, число долгоживущих химических связей уменьшается с повышением температуры, а максимум распределения смещается в сторону меньшего времени жизни связей. Также было проведено МД-моделирование для двух разупорядоченных конфигураций с одинаковым количеством атомов Ni и Al при температуре $T = 1800$ К, но разных давлениях $p = 2$ и 20 кбар. Как видно из рисунка 7, графики практически совпадают, за исключением незначительного смещения второго пика распределения в сторону меньшего времени жизни связей при увеличении давления. Таким образом, можно сделать вывод об ограниченном влиянии давления на зависимость распределения количества связей от времени жизни связи при умеренном сжатии.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе было продемонстрировано, что методы классической и квантовой молекулярной динамики воспроизводят наличие химической связи между ионами никеля и алюминия в расплаве NiAl. Оба метода демонстрируют одинаковую динамику образования и распада химической связи Ni–Al в диапазоне температур 1800–3000 К. Таким образом, была продемонстрирована пригодность потенциала ЕАМ [16] для описания физико-химических процессов в смеси Ni и Al при термическом инициировании реакции. Однако, было обнаружено существенное расхождение в описании кривых холодного сжатия при увеличении плотности исходных и конечных веществ более чем в 1.4 раза, что ограничивает применение данного межчастичного потенциала для моделирования процессов при ударно-волновом сжатии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа поддержана грантом НШ-5922.2018.8. Результаты, представленные в данной работе, были получены с использованием оборудования ЦКП «Суперкомпьютерный Центр ОИВТ РАН», ЦКП «Дальневосточный вычислительный ресурс» ИАПУ ДВО РАН и ЦКП МСЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогачев А С 2008 *Успехи химии* **77** 22–38
2. Duszczuk J, Zhou J, Marvina L and Zhuang L Z 1999 *J. Mater. Sci.* **34** 3937–3950
3. Delogu F 2007 *Nanotechnology* **18** 065708
4. Evteev A V, Levchenko E V, Hagel F A, Belova I V and Murch G E 2011 *Intermetallics* **19** 934–941
5. Evteev A V, Levchenko E V, Belova I V and Murch G E 2012 *Phys. Met. Metallogr.* **113** 1202–1243
6. Sandoval L, Campbell G H and Marian J 2014 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **22** 025022
7. Cherukara M J, Weihs T P and Strachan A 2015 *Acta Mater.* **96** 1–9
8. Cherukara M J, Germann T C, Kober E M and Strachan A 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 6804–6813
9. Jung G Y, Jeon W C, Lee S, Jung S H, Cho S G and Kwak S K 2018 *J. Ind. Eng. Chem. (Amsterdam, Neth.)* **57** 290–296
10. Kresse G and Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
11. Wang Y, Liu Z K and Chen L Q 2004 *Acta Mater.* **52** 2665–2671
12. Fu H, Li D, Peng F, Gao T and Cheng X 2008 *Comput. Mater. Sci.* **44** 774–778
13. Asta M, Ozoliņš V, Hoyt J J and van Schilfgaarde M 2001 *Phys. Rev. B* **64** 020201
14. Zhu J B, Wang S, Qiao M H, Wang W N and Fan K N 2007 *J. Non-Cryst. Solids* **353** 2638–2645
15. Karчевская Е С, Минаков Д В и Левашов П Р 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* **946** 012090
16. Pun G P and Mishin Y 2009 *Philos. Mag.* **89** 3245–3267
17. Perdew J P, Burke K and Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
18. Levashov P R, Sin'ko G V, Smirnov N A, Minakov D V, Shemyakin O P and Khishchenko K V 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 505501
19. Sin'ko G, Smirnov N, Ovechkin A, Levashov P and Khishchenko K 2013 *High Energy Density Phys.* **9** 309–314
20. Nosé S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511–519
21. Miracle D B 1993 *Acta Metall. Mater.* **41** 649–684