

Алмазная кубическая решетка в EAM-LJ потенциале

Никитюк Борис

1 Введение

Для описания взаимодействия в металлах и расплавах необходим учет многочастичных взаимодействий, в частности взаимодействий частиц металла с электронным газом. Одним из способов учета таких взаимодействий является потенциал погруженного атома, разработанный Daw и Baskes [1]. Для описания взаимодействий помимо парных взаимодействий вводится функция погружения, описывающая взаимодействие атома с некой обобщенной конфигурацией системы. Baskes представил вариант такого потенциала, основанный на потенциале Леннарда-Джонса [2]. В этом проекте представлена реализация этого потенциала и изучение некоторых свойств алмазной кубической решетки в нем.

2 Методы и техника расчета

2.1 Теория

Для однокомпонентной схемы ЕАМ потенциал задается тремя функциями - погружения $F(\rho)$, парного взаимодействия $\phi(r)$ и плотностью электронных облаков $\rho(r)$. Потенциальная энергия в нем выражается, как

$$E = \sum_i \left[F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) \right] \quad (1)$$

В работе [2] предлагается ввести функции основываясь на потенциале Леннарда-Джонса:

$$F(\rho) = \frac{AZ_0}{2} \rho [\ln(\bar{\rho}) - 1] \quad (2a)$$

$$\phi(r) = \phi_{LJ}(r) - \frac{2}{Z_0} F(\rho(r)) \quad (2b)$$

$$\rho_i = \frac{1}{Z_0} \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) \quad (2c)$$

$$\rho(r) = \exp[-\beta(r - 1)] \quad (2d)$$

Для получения сил, необходимо продифференцировать полную энергию по координате соответствующего атома (для удобства перенесем нормировочную константу Z_0 в функцию погружения).

$$\begin{aligned}
\vec{F}_i &= -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} E = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \sum_i E_i = -\vec{\nabla}_{\vec{r}_i} \left[F_i(\rho_i) + \sum_{j \neq i} F_j(\rho_j) + \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) \right] = \\
&= -\sum_{j \neq i} \left[\frac{\partial F_i(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_i} \frac{\partial \rho_{ji}(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_j} + \frac{\partial F_j(\rho)}{\partial \rho} \Big|_{\rho=\rho_j} \frac{\partial \rho_{ij}(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_j} + \frac{\partial \phi_{ij}(r)}{\partial r} \Big|_{r=r_j} \right] \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{r_{ij}} = \\
&= -\sum_{j \neq i} \left[\frac{\partial F_i(\rho_i)}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_{ji}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial F_j(\rho_j)}{\partial \rho_j} \frac{\partial \rho_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right] \frac{(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}{r_{ij}}
\end{aligned} \tag{3}$$

Таким образом, для расчета сил так же как и в случае обычного потенциала Леннарда-Джонса, достаточно расстояния между двумя частицами. Подставляя в выражения для силы и энергии можно получить выражения для них в явном виде:

$$\vec{F}_i = \vec{F}_{LJ} + \sum_{j \neq i} \left[\frac{A\beta}{2} e^{-\beta(r_{ij}-1)} \ln(\rho_i \rho_j) + A\beta^2 e^{-\beta(r_{ij}-1)} (r_{ij} - 1) \right] \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} \tag{4}$$

$$E_i = E_{LJ} - \frac{A}{2} e^{-\beta(r_{ij}-1)} (-\beta(r_{ij} - 1) - 1) + \frac{AZ_0}{2} \rho_i (\ln(\rho_i) - 1) \tag{5}$$

Таким образом взаимодействие частиц зависит от двух констант A и β , где A описывает силу взаимодействия, а β - размеры электронных облаков, то есть длину на которой взаимодействие существенно.

2.2 Практическая реализация

Заметим, что при вынесении расчета плотности электронных облаков в отдельный цикл, алгоритм расчета сохраняет асимптотику $O(N^2)$.

Важно так же отметить, что формулы, полученные в предыдущем параграфе из предложенных в [2], получены для r выраженных в $2^{1/6}\sigma$. Поэтому при реализации кода была учтена соответствующая нормировка.

Все расчеты были произведены без обрезки потенциала. Число частиц, шаг интегрирования указан в каждом конкретном случае.

Для проверки корректности выведенных выражений и из практической реализации можно проверить сохранение полной энергии.

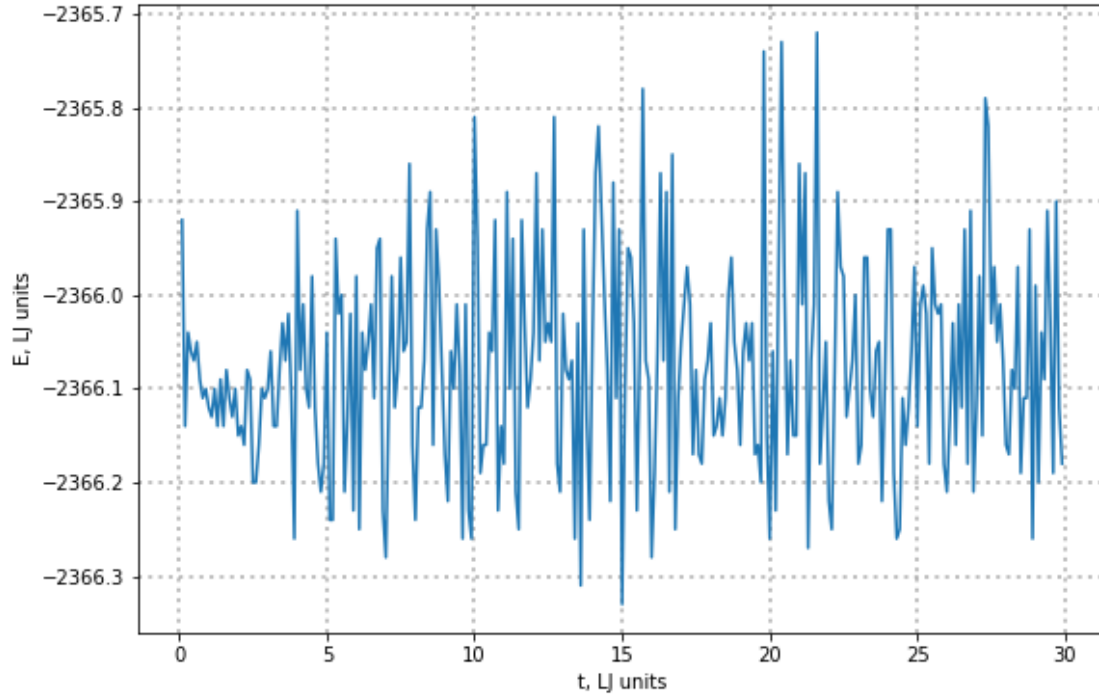


Рис. 1: Полная энергия от времени, $N=512$, $\Delta t = 10^{-3}$, $T=0.5$

Флуктуация энергии: $\langle \Delta E^2 \rangle / E = 5 \times 10^{-5}$. Отсюда, энергия сохраняется. Большая часть расчетов в этом проекте производится при меньших температурах, где энергия флуктуирует еще меньше.

При температурах близких к 0 для этой же системы флуктуация энергии значительно падает: $\langle \Delta E^2 \rangle / E = 2 \times 10^{-6}$.

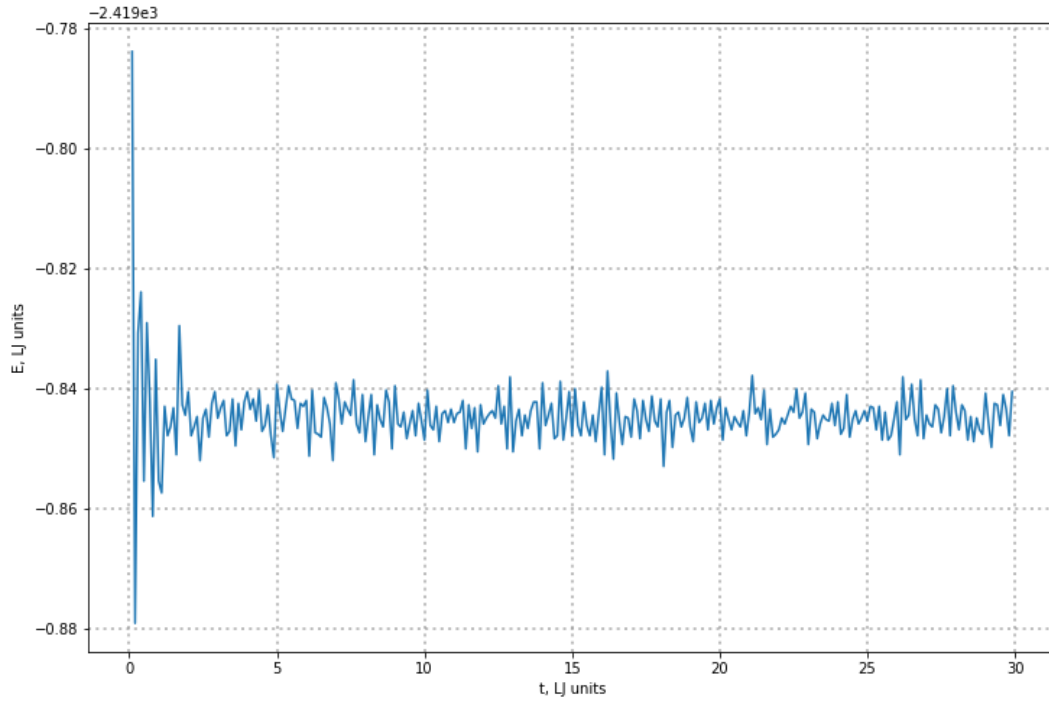


Рис. 2: Полная энергия от времени, $N=512$, $\Delta t = 10^{-3}$, $T=0.015$

3 Результаты и анализ

3.1 Образование решеток

Одним из преимуществ ЕАМ потенциала является возможность получения различных типов решеток в зависимости от заданных параметров A и β . Baskes в работе [2] приводит диаграмму устойчивых состояний:

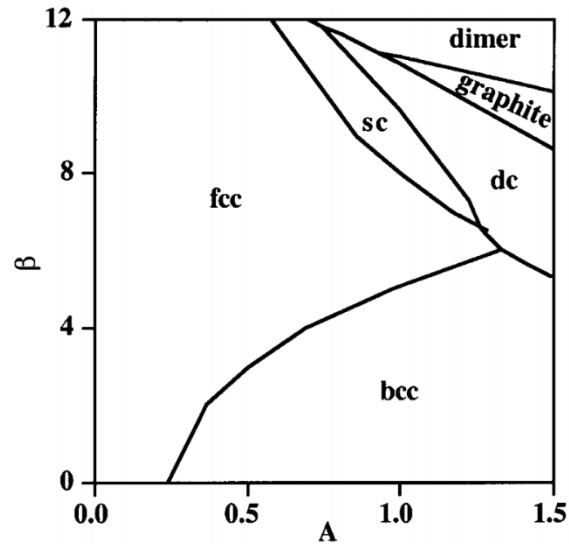


Рис. 3: Устойчивые решетки, Фазовая диаграмма системы в зависимости от параметров A и β из статьи Baskes, “Many-Body Effects in fcc Metals”.

Мне удалось получить соответствующие решетки:

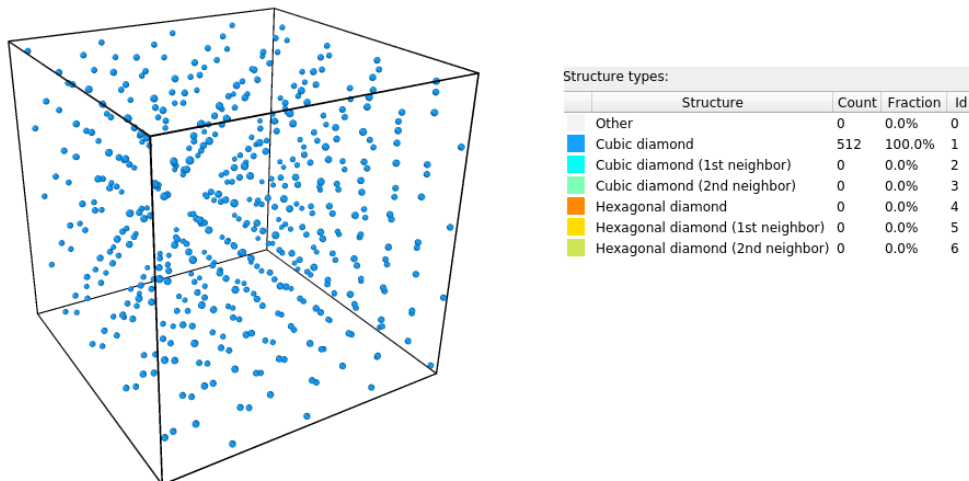
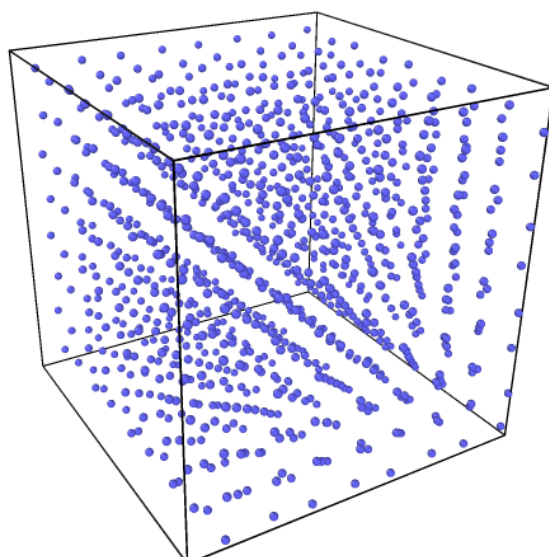


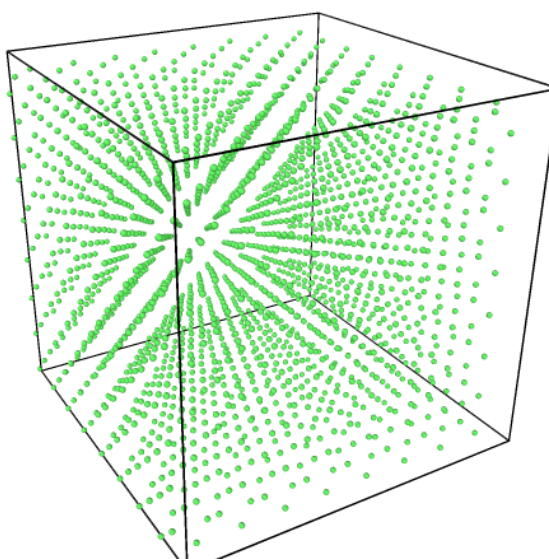
Рис. 4: dc-решетка. $A = 1.5$ $\beta = 6$



Structure types:

	Structure	Count	Fraction	Id
<input checked="" type="checkbox"/>	Other	0	0.0%	0
<input checked="" type="checkbox"/>	FCC	0	0.0%	1
<input checked="" type="checkbox"/>	HCP	0	0.0%	2
<input checked="" type="checkbox"/>	BCC	1024	100.0%	3
<input checked="" type="checkbox"/>	ICO	0	0.0%	4

Рис. 5: bcc-решетка. $A = 1$ $\beta = 2$



Structure types:

	Structure	Count	Fraction	Id
<input checked="" type="checkbox"/>	Other	0	0.0%	0
<input checked="" type="checkbox"/>	FCC	2048	100.0%	1
<input checked="" type="checkbox"/>	HCP	0	0.0%	2
<input checked="" type="checkbox"/>	BCC	0	0.0%	3
<input checked="" type="checkbox"/>	ICO	0	0.0%	4

Рис. 6: fcc-решетка. $A = 0.5$ $\beta = 6$

Для анализа типа решетки были использованы функции "Common neighbor analysis"[3] и "Identify diamond structure"[4] OVITO.

Так же, возможен выбор значений постоянных вне графика на рисунке 3.

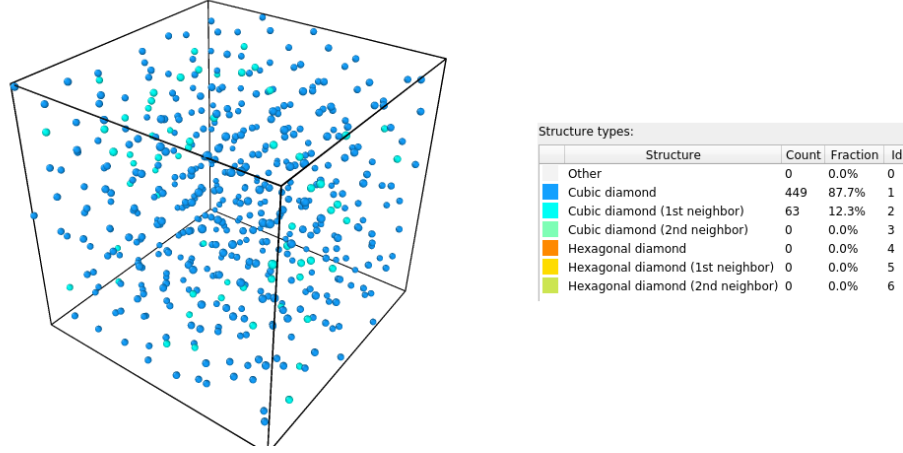


Рис. 7: dc-решетка. $A = 10$ $\beta = 7$ $T = 0.15$

Другим способом анализа структуры является функция радиального распределения. Построим ее для алмазной кубической решетке, изучаемой в дальнейшем. Отношение координат пиков: $1.63 = \sqrt{8/3}$, что соответствует dc-решетке [2].

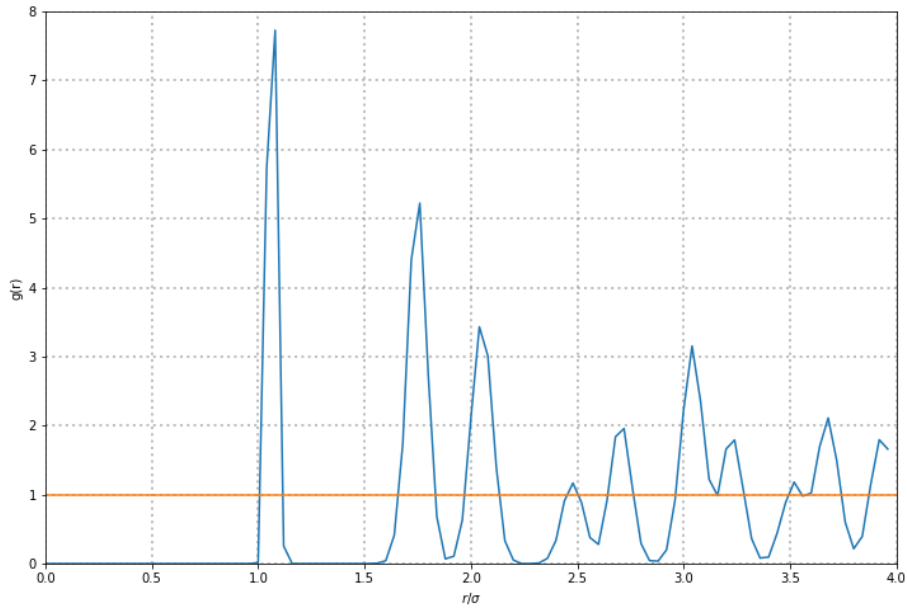


Рис. 8: RDF dc-решетки. $N = 512$, $A = 1.5$, $\beta = 6$, $\rho = 0.512$

3.2 Температура плавления

Baskes в работе [2] приводит зависимость температуры плавления от констант потенциала - она уменьшается с повышением обеих констант. Продолжая его на область, в которой стабильна dc-решетка, получаем, что при температурах отличных от 0, решетка должна плавиться.

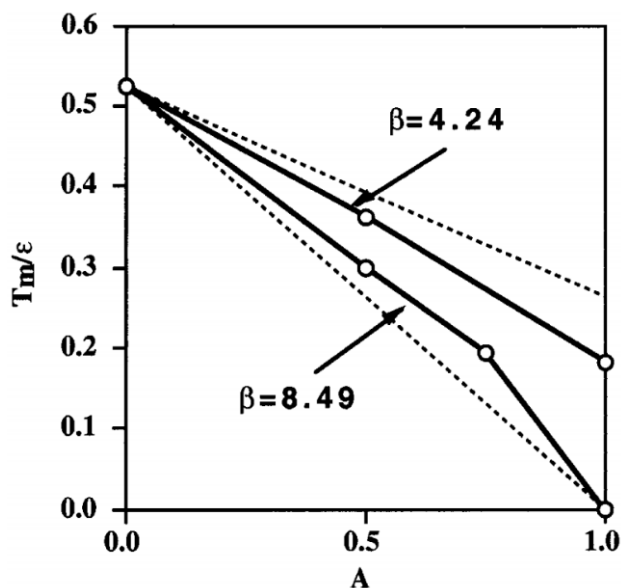


Рис. 9: Температура плавления в зависимости от A и β из статьи Baskes, “Many-Body Effects in fcc Metals”.

Для проверки этого была получена стабильная решетка температуры >0.01 при $A = 1.5$ $\beta = 6$. Затем в течении 10 единиц времени она приводилась к необходимой температуре strong-coupling термостатом, после чего симулировалась до 30 единиц времени в NVE конфигурации. Это было произведено для температур 0.010 - 0.022 с шагом 10^{-3} . Начиная с 0.019 в решетке появлялся центр плавления, после чего система быстро нагревалась, а ее функция радиального распределения принимала характерный вид для жидкости. Так же, был построен график критерия Линденманна, который дает такую же температуру плавления.

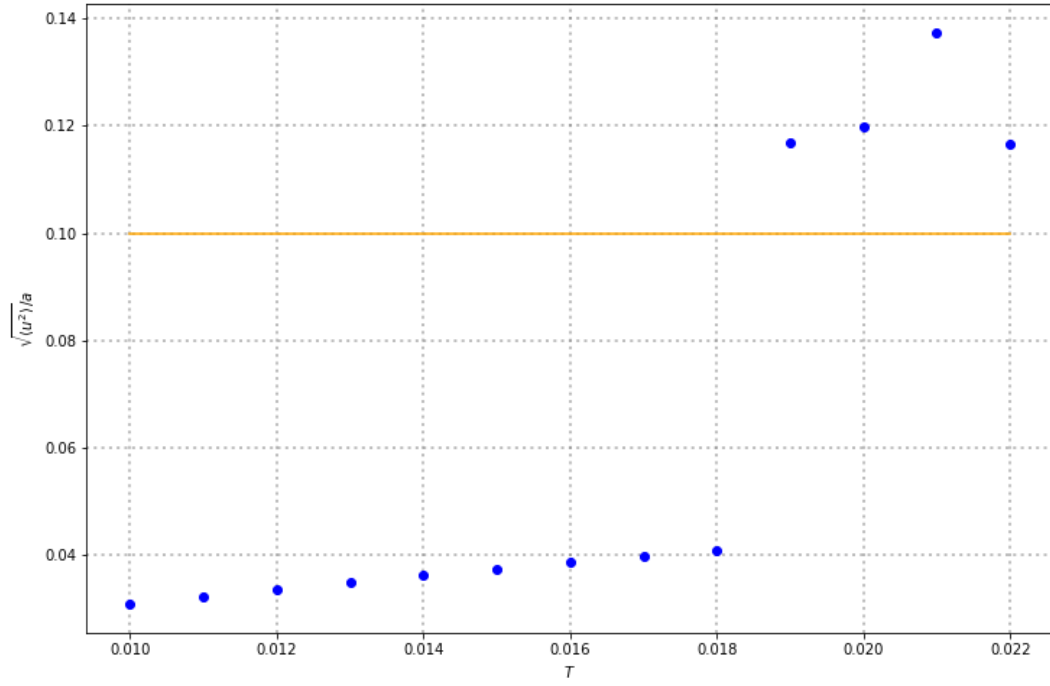


Рис. 10: Критерий Линденманна $N = 512, A = 1.5, \beta = 6, \rho = 0.512$

Таким образом, ЕАМ-LJ потенциал не позволяет получить стабильную dc-решетку при температурах, существенно отличных от 0.

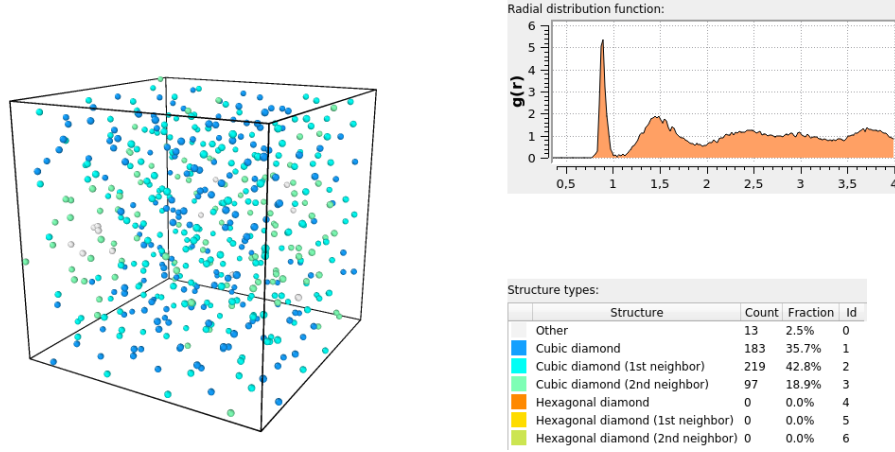


Рис. 11: dc(?)-решетка $N = 512$, $A = 10$, $\beta = 7$, $\rho = 1$, $T = 0.65$

Интересно рассмотреть dc-решетки при больших A на больших температурах. Можно увидеть, что вещество сохраняет структуру, не смотря на то, что RDF напоминает скорее жидкость, а колебания атомов вокруг положения равновесия превышают 10% от расстояния до ближайшего атома. Однако, разрушения решетки не происходит до некоторой температуры, в данном случае $T_m = 0.78$.

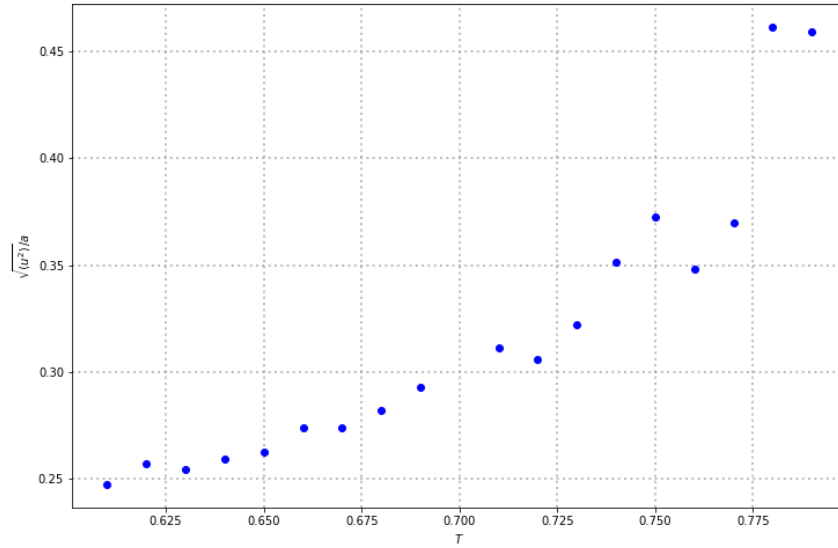


Рис. 12: Критерий Линденманна $N = 512$, $A = 10$, $\beta = 7$, $\rho = 1$

Таким образом, когда взаимодействие по ЕАМ потенциалу превышает LJ взаимодействие, плавление может происходить по другому. В данном случае мы видим, что разрушение решетки происходит постепенно, начиная с потери 2х соседей. Для каких-либо выводов о характере этого явления требуются дальнейшие расчеты.

3.3 Энергия формирования вакансии

Так же можно посчитать энергию формирования вакансии в такой решетке. Получим релаксированную на 0 температуры решетку, посчитаем ее энергию, уберем атом и посчитаем энергию еще раз. Тогда энергия формирования вакансии будет определяться, как

$$E_v^f = E_f - [(N_0 - 1) / N_0] * E_i \quad (6)$$

где E_i - энергия в идеальной решетке, E_f - энергия системы после создания вакансии, N_0 - количество атомов до создания вакансии.

В нашем случае $E_i = -2442$ $E_f = -2435$ $N_0 = 512$. Тогда энергия формирования вакансии: $E_v^f = 2$. Мне не удалось найти исследований для энергий вакансий в dc-решетках для такого потенциала, однако энергия формирования вакансии для никеля в ЕАМ в [6] (для fcc-решетки, однако это оценка) имеет схожее значение (2,27 после пересчета в reduced units), так что можно предположить корректность полученных данных.

4 Выводы

В ходе выполнения проекта был реализован ЕАМ-LJ потенциал и продемонстрирована корректность его работы. Были воспроизведены аналитические результаты работы [2] о возможности формирования решеток в этом потенциале. Так же были получены такие свойства dc-решетки, как температура плавления и энергия формирования вакансии, сходящиеся с представленными в статьях [2] и [6]. Помимо этого был получен эффект повышения температуры плавления для сильных потенциалов.

5 Литература

- [1] - M. S. Daw and M. I. Baskes, Phys. Rev. B 29, 6443 (1984).
- [2] - M. I. Baskes, Phys. Rev. Lett. 83, 2592 (1999).
- [3] - Honeycutt and Andersen, J. Phys. Chem. 91, 4950 (1987).
- [4] - Maras, Emile, et al. "Global transition path search for dislocation formation in Ge on Si (001)."Computer Physics Communications 205 (2016): 13-21.
- [5] - Stukowski, Alexander. "Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool."Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 18.1 (2009): 015012.
- [6] - M. I. Baskes, Mater. Chem. Phys. 50, 152 (1997).