

УДК 530.1

РОЗРАХУНОК ПАРАМЕТРІВ НЕТ НА ПРИКЛАДІ ТВЕРДОГО ТІЛА З ВАКАНСІЯМИ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

Л.С. Метлов

Донецький фізико-технічний інститут ім. О.О.Галкіна НАН України,

Методами молекулярної динаміки досліджено залежність енергії вакансії від їх концентрації. Виявлено, що при низькій концентрації вакансій їх енергія майже не залежить від концентрації внаслідок слабкої взаємодії між ними. Помітна залежність виявляється лише при концентрації 3.24%. На основі розрахунків на прикладі теорії вакансій у безрозмірному вигляді наведена оцінка деяких коефіцієнтів теорії нерівноважної еволюційної термодинаміки.

Ключові слова: нерівноважна еволюційна термодинаміка, комп'ютерний експеримент, молекулярна динаміка.

Вступ. Порівняння теоретичних розрахунків з експериментальними результатами може здійснюватися на двох рівнях – якісному, моделювання основних закономірностей, та кількісному, коли поточково зіставляються теоретичні та експериментальні криві. На першому шляху достатньо знайти такі параметри моделі, які якісно описують ті чи інші закономірності, тенденції залежності від керуючих параметрів тощо. При цьому теоретичні та експериментальні криві можуть і не співпадати, або співпадати після деяких масштабних перетворень. Це найбільш доступний на сьогоднішній час шлях, по якому в деякій мірі і відбувалися дослідження.

Для досягнення більш високого рівня зіставлення теоретичних і експериментальних потрібно вирішити ряд принципових технічних проблем. А саме потрібно навчитися знаходити параметри теорії. В методах нерівноважної еволюційної термодинаміки (НЕТ) у якості основного термодинамічного потенціалу використовують внутрішню енергію, яку записують як деяку функцію щільності дефектів.

$$u(h_g, h_D) = u_0 + \sum_m \left(\varphi_{0m} h_m - \frac{1}{2} \varphi_{1m} h_m^2 + \frac{1}{3} \varphi_{2m} h_m^3 - \frac{1}{4} \varphi_{3m} h_m^4 \right), \quad (1)$$

де u_0 , φ_{km} , φ_{gD} – коефіцієнти розкладання її по щільності дефектів є параметрами теорії, які слід визначити, і які як від керуючих параметрів залежать від рівноважних змінних s – рівноважної частини ентропії і \mathcal{E}_{ij}^e – пружної деформації [1].

Проблему знаходження коефіцієнтів розкладання можна досягти декількома способами. Перший – це напряму експериментально виміряти необхідні параметри із незалежних експериментів таких, в яких виміри суттєво залежать від значення одного якогось параметру. Такі спеціальні експерименти потребують додаткових методичних розробок, й на сьогоднішній день ще не розроблені.

Другий шлях – це знайти параметри теорії з мікроскопічних міркувань. Наприклад, параметрами теорії є енергії дефектів різного типу, а саме коефіцієнти розкладання енергії по щільності дефектів. Це досить складна наукова задача. Наприклад, для розрахунку енергії лише ізольованої вакансії слід приладнати методи теорії фізики твердого тіла з урахуванням багатой кількості типів взаємодії [2]. Про вирішення задачі у випадку високої щільності вакансій навіть не йде мова. В той же час, можна вибрати більш простий шлях для оцінки коефіцієнтів розкладання енергії вакансії при не дуже високій їх щільності, які базується на методах молекулярної динаміки (МД).

Третій шлях – це знайти параметри теорії з експериментів загального (не спеціального) плану, по суті, вирішити зворотну задачу. Для вирішення цієї проблеми необхідно забезпечити збиткову кількість експериментів, яка б на порядок перевершувала б кількість звичайних експериментів. Враховуючи високу вартість таких експериментів, цей шлях недосяжний у наступний час.

Слід відзначити, що не один із означених вище шляхів для більш високого рівня зіставлення теорії та експерименту досягнути виходячи із наявної експериментальної бази інституту немає можливості, але ці проблеми означені тут для того, щоб їх можна було планувати в майбутніх при більш сприятливих умовах, або у співробітництві з світовими науковими організаціями, які мають необхідну для цього технічну базу. Тому в реальних умовах для нас залишається лише шлях якісного зіставлення теорії і експерименту.

Оцінка методами молекулярної динаміки деяких коефіцієнтів теорії на прикладі твердого тіла з вакансіями. Раніше в статті [3] ілюстрація основних положень нерівноважної еволюційної термодинаміки була виконана на прикладі теорії вакансій. Розкладання внутрішньої енергії у цьому випадку має вигляд:

$$u \equiv \frac{\partial U}{\partial n} = \sum_k (-1)^{k-1} u_{k-1} n^{k-1}, \quad (2)$$

де u – енергія вакансії, U – внутрішня енергія, n – кількість вакансій, u_k – коефіцієнти теорії, які слід оцінити. Така оцінка методами МД наводиться уперше для перших коефіцієнтів цього ряду, а саме для u_0 і u_1 .

Методика розрахунку полягає у наступному. Розглядається безмежний за рахунок періодичних граничних умов 3D ГЦК кристал. Період граничних умов дорівнює 6 міжатомних відстаней у кожному X , Y , Z напрямку так, що розрахункова комірка є кристалит $6 \times 6 \times 6 = 216$ атомів. Далі кристал подовжується періодично у всіх трьох напрямках до нескінченності. Атоми взаємодіють за допомогою центрального двохчастинкового потенціалу Ленард-Джонса

$$U_{ijklmn} = E_b R_{ijklmn} \left(R_{ijklmn}^2 - 2 \right), \quad R_{ijklmn} = \left(r_0 / r_{ijklmn} \right)^6, \quad (3)$$

де r_{ijklmn} – відстань між атомами з номерами i, j та m, n і з декартовими координатами $X_{ijk}, Y_{ijk}, Z_{ijk}$ і $X_{lmn}, Y_{lmn}, Z_{lmn}$. Кратна нумерація частинок є корисною для завдання початкового стану 2D або 3D комірки і контролю її еволюції. Індеси i і l нумерують атоми у комірку уздовж напрямку X , j і m – уздовж Y , k і n – уздовж Z , відповідно. E_b, r_0 – енергія зв'язку і рівноважна відстань між частинами у двохатомній молекулі. Числові розрахунки відповідають міді, якщо постійні парного потенціалу і масу частинки задати рівними $E_b = 0.83 \cdot 10^{-19}$ Дж, $r_0 = 0.3615 \cdot 10^{-9}$ м, $M = 1.054 \cdot 10^{-25}$ кг. Період лінійних коливань двохатомної молекули при цих параметрах дорівнює $T = 3 \cdot 10^{-13}$ с.

Потенційна енергія кожного атома дорівнює:

$$U_{ijk} = \sum_{l,m,n} U_{ijklmn}, \quad (4)$$

й вона залежить від конкретної конфігурації атомів, які оточують атом, який розглядається. Ця енергія у ідеальному кристалі буде певною, й буде відрізнятися від енергії атома в оточенні якого будуть структурні знешкодження, наприклад вакансії, дислокації, тощо. У таких випадках енергія атому буде вищою.

Вакансії моделюються видаленням одного або декількох атомів на нескінченну відстань у різних напрямках від центральної частини. У цьому випадку вони не будуть взаємодіяти з атомами розрахункової комірки й між собою також, що не буде вносити якихось збурень у відповідні розрахунки. За енергію вакансії слід прийняти від'ємну в порівнянні з ідеальним кристалом потенціальну енергію атомів розрахункової комірки, яка виникає унаслідок наявності вакансій й поділену на кількість вакансій.

Зовнішні границі кристалу рухомі, періоди граничних умов встановлюються у рівновазі таким чином, що зовнішній тиск відсутній (вільне тіло). На початковій стадії комп'ютерного експерименту система релаксує до тих пір, поки зовнішній тиск на встановиться на нульовому рівні. Вакансії формуються в системі на 20-му часовому кроці, й система у цьому випадку одночасно релаксує як у напрямку зовнішнього тиску, так і в напрямку внутрішніх напружень, які виникають навколо вакансій.

Спочатку потрібно провести тестові комп'ютерні експерименти, щоб з'ясувати енергетичні і структурні параметри ідеального кристалу, з якими будуть потім порівнюватися параметри кристалу з структурними дефектами. Кристалит на початковій стадії має параметри указані вище, які можливо ще не відповідають умовам рівноваги у вільному стані. Збиткова в порівнянні з рівноважним станом загальна потенційна енергія буде викликати осциляції системи, які будуть розсіюватися дуже повільно. Щоб прискорити цей процес у деякі моменти часу, коли кінетична енергія має максимальне значення, здійснюється обнуління кінетичної енергії.

Ця операція повторюється три-чотири рази, за допомогою чого вдається суттєво знизити загальну збиткову енергію системи. У випадку тестового експерименту з ідеальною коміркою, охолодження системи у такий спосіб здійснювалось чотири рази у моменти, які відповідають часовим крокам 101, 195, 330 та 460 (рис. 1, а). Після охолодження кінетична енергія зменшилася з 0.2 умовних Дж до 0.05, тобто більш ніж на порядок. Потенційна енергія спочатку зменшується від значення 377.83, а потім зростає до значення 378 умовних Дж, виходячи на плато (рис. 1, б).

Релаксація напружень нормальних до зовнішніх площин граней розрахункової комірки за часом наведена на рис. 2, а. Оскільки початкове завдання параметрів комірки було довільним, то вона опинилася в стислому стані з від'ємним знаком зовнішньої сили, і тільки в процесі релаксації виходить на нульовий рівень. Паралельно з цим міжатомна відстань декілька раз збільшується (рис. 2, б).

Формально, у відповідності до алгоритму була поражена енергія вакансії. Формально тому, що структурно вакансія не була введена, але потенційна енергія атомів за рахунок неоптимального початкового вибору параметрів кристалічної комірки відрізняється від її значення у рівноважному стані. Тому природно ця енергія на нульове значення в процесі переходу до оптимальної структури (рис. 3, а). Досить очевидно, що при наявності реальної вакансії, ця енергія буде відрізнятися від нульового значення, навіть у оптимальному випадку.

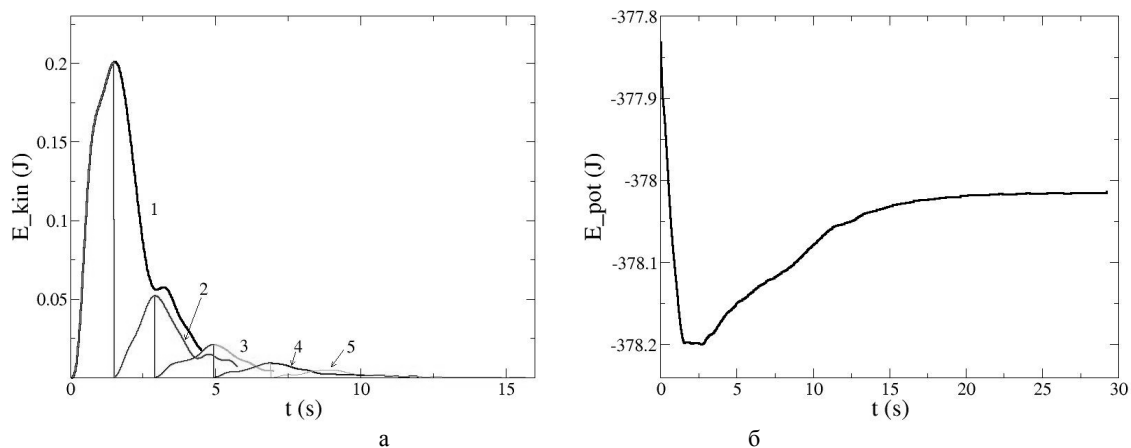


Рис. 1. Еволюція кінетичної (а) та потенціальної (б) енергії: 1 – крива без охолодження, 2-5 – криві з послідовним охолодженням у зростаючий кількості

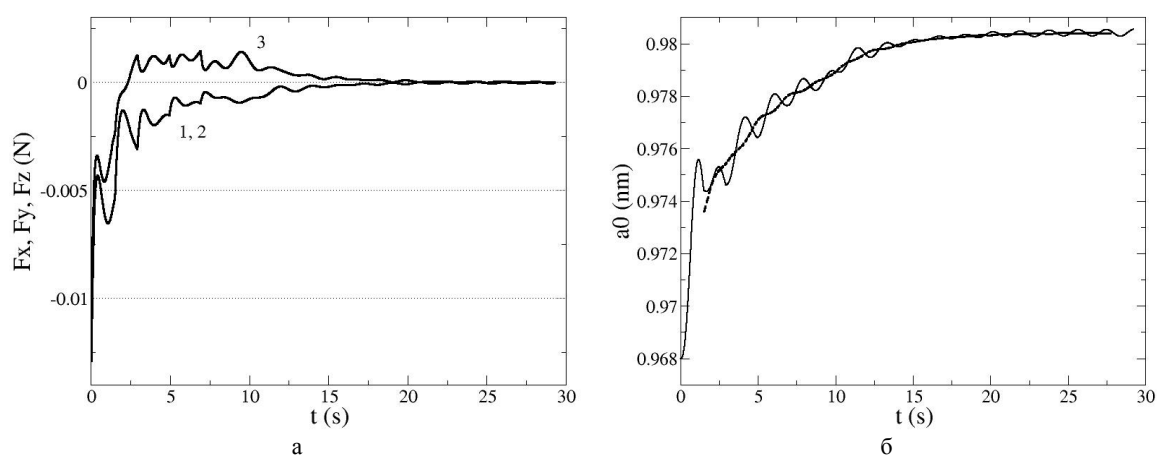


Рис. 2. Еволюція зовнішньої сили (а) та міжатомної відстані (б) в процесі релаксації: 1, 2, 3 – нормально X, Y, Z граням, відповідно

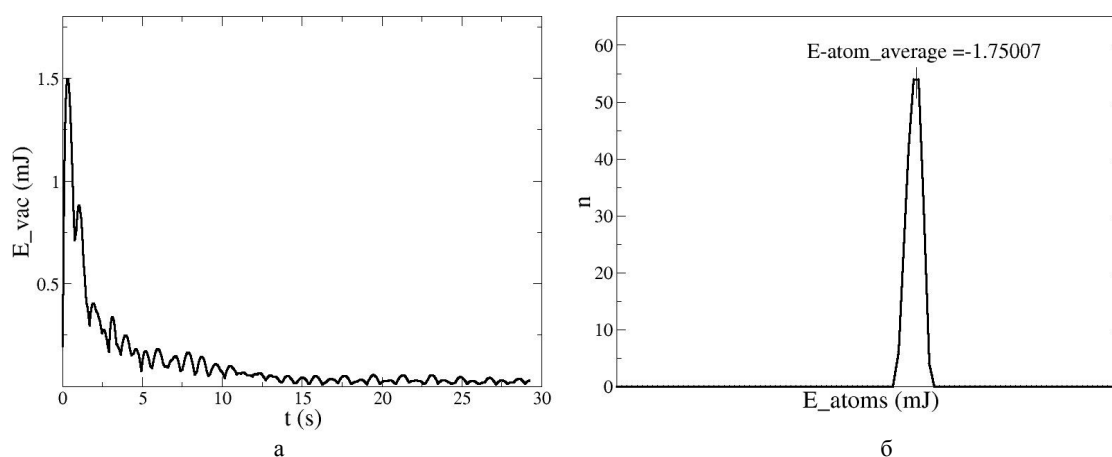


Рис. 3. Еволюція енергії вакансії (а) та розподіл атомів по енергіям після релаксації системи (б)

Виняткове значення має розподіл по енергіям атомів у комірниці, бо з його допомогою можна визначити енергетичну структуру вакансії. Розподіл по енергіям атомів у бездефектному кристалі (рис. 3, б) важливо розрахувати, щоб порівнювати з ним розподіли, які будуть розраховані нижче при наявності вакансії. Слід відзначити, що розподіл має вузький характер з гострим піком на енергії 1.75007 мДж. В ідеалі при нульовій температурі ширина у цього піка мала б була відсутня, а пік дорівнював би кількості атомів у системі, тобто 216. Але оскільки описана вище процедура охолодження була зупинена на кінцевій кількості ітерацій, то кристал має не нульову температуру, при якій теплові коливання й призвели до уширення піку, зображеного на рис. 3, б.

Тепер введемо в центр розрахункової комірки вакансію за рахунок того, що атом з вузла з координатами (3,3,3) формально віддалено на нескінченність. У цьому випадку до релаксації зовнішніх напружень додається ще релаксація внутрішніх напружень. Завдяки цьому максимум кінетичної енергії (рис. 4, а) трохи більший ніж у випадку бездефектного кристалу (рис. 1, а). Процес охолодження включає 5 ітерацій, які виконані у часові кроки 58, 137, 247, 382, 531 (часовий крок дорівнює 0.015 в умовних одиницях).

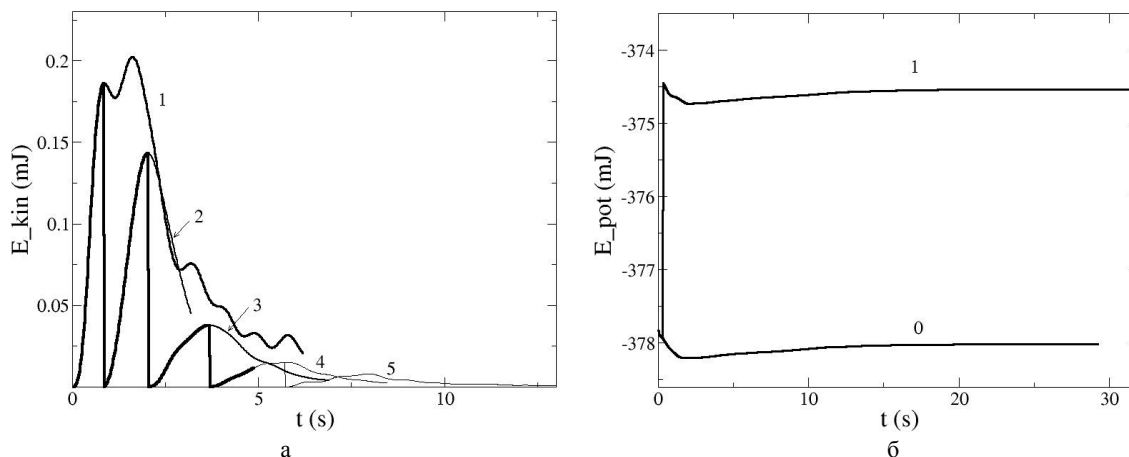


Рис. 4. Еволюція кінетичної (а) та потенціальної (б) енергії: а) 1 – крива без охолодження, 2-5 – криві з послідовним охолодженням у зростаючій кількості; б) 0 – бездефектний кристал, 1 – з вакансією

Більш принципові зміни виявляються для енергії вакансії (рис. 5, а), та енергетичного розподілу атомів кристалу (рис. 5, б). Оскільки вакансія у цьому випадку є реальним об'єктом, то її енергія в процесі релаксації виходить на кінцевий рівень 3.487 мДж. Ця енергія є, фактично, енергія ізольованої вакансії, бо її взаємодією з іншими вакансіями зображення у періодичних граничних умовах можна знехтувати, й вона може бути величиною, відносно якої можна вести відлік енергій вакансій при їх більш високій щільності. Оскільки енергія ізольованої вакансії співпадає з коефіцієнтом розкладання u_0 у (а.2), то ми можемо вважати, що знайшли його числове значення $u_0 = 3.487$ мДж.

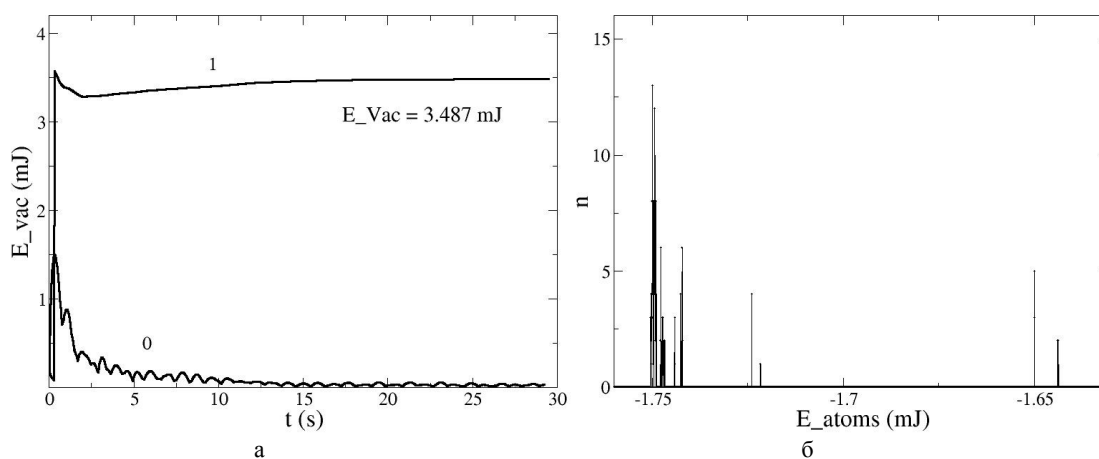


Рис. 5. Еволюція енергії вакансії (а) та розподіл атомів по енергіям після релаксації системи (б). 0 – крива для безвакансійного кристалу, 1 – крива для випадку однієї вакансії у розрахунковій комірці.

Спектр розподілу атомів по енергіям став дискретним. Більша частина атомів має енергію близьку до енергії атомів у бездефектному кристалі (рис. 5, б). Найбільшу енергію порядку -1.65 мДж мають 12 атомів першої координаційної сфери навколо вакансії (права частина рисунку). Декілька атомів другої координаційної сфери також мають помітну енергію порядку 1.72 мДж, решта атомів лише трохи перевершують мінімальну енергію атомів, але їх вклад у від'ємну енергію теж може бути помітним з причини їх більшої кількості.

Потенційна енергія значно зросла (крива 1, рис. 4, б) до рівня приблизно -374.5 мДж як за рахунок збиткової енергії атомів навколо вакансії, так і за рахунок потенційної частини енергії теплових коливань. Релаксація напружень (рис. 6, а) і еволюція міжатомної відстані (рис. 6, б) якісно не відрізняються від випадку бездефектного кристалу (рис. 2, а,б).

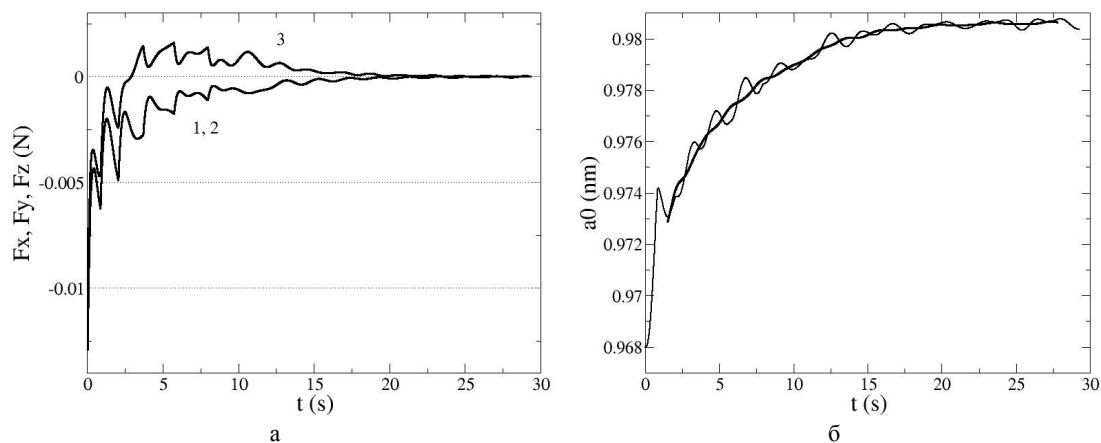


Рис. 6. Еволюція зовнішньої сили (а) та міжатомної відстані (б) в процесі релаксації:
1, 2, 3 – нормально X, Y, Z гралям, відповідно

Далі будемо вводити у розрахункову комірку послідовно вакансії попарно уздовж головних діагоналей паралелепіпеду, що утворює розрахункову комірку. Спочатку віддаляються два атоми з координатами (2,2,2), (5,5,5), потім ще два з координатами (2,2,5), (5,5,2), в завершення ще два з координатами (2,5,2), (5,2,5), нарешті розглядається випадок, коли крім вказаних вище віддаляється ще один атом у центрі розрахункової комірки. Тобто в цілому розглядається послідовність моделей з однією, з двома, чотирма, шістьма та сьома вакансіями (рис. 7). З урахуванням періодичних граничних умов концентрація вакансій у цих випадках буде відповідно дорівнювати 0.46%, 0.92%, 1.85%, 2.78% і 3.24%. Перший випадок було детально розглянуто вище, але для порівняння графіки розподілу атомів по енергіям і енергії вакансії для цього випадку наводяться ще раз як еталони.

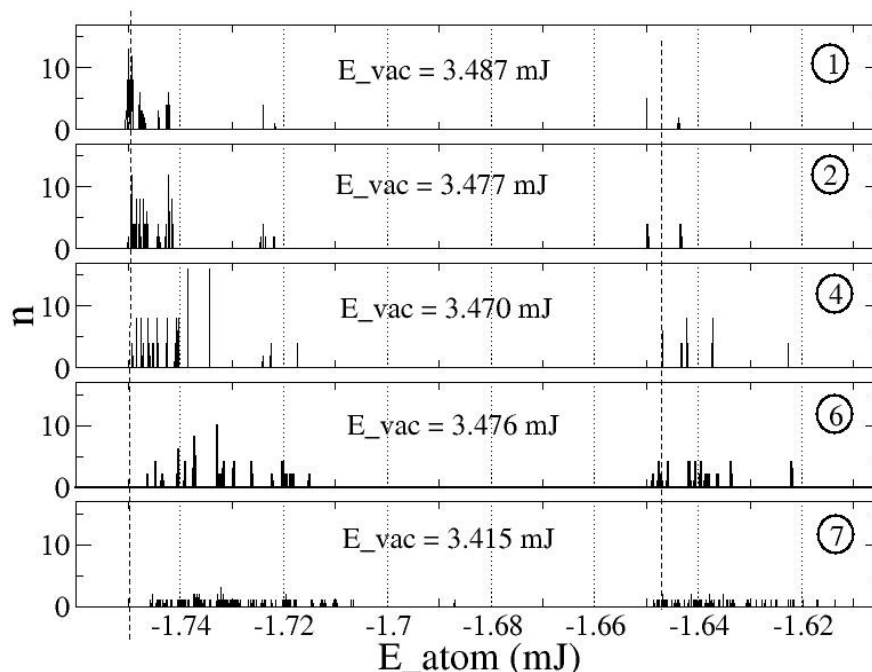


Рис. 7. Розподіл атомів по енергіям після релаксації системи для випадків з різною кількістю вакансій на розрахункову комірку. Кількість вакансій вказана в кружечках

Перш за все велику зацікавленість викликає характер енергетичного розподілу по атомам системи, за рахунок саме чого буде складати енергія вакансії.

Розподіл у випадку однієї вакансії має класичний вигляд, коли атоми першої координаційної сфери (12 атомів) мають найбільшу енергію (піки біля другої пунктирної лінії у високоенергетичній області спектру). Увесь спектр можна поділити на дві частини – високоенергетичну, про що йшлося вище, і низькоенергетичну, де спектральні лінії групуються біля першої пунктирної лінії, яка відповідає енергії атома у безвакансійному кристалі.

Ми бачимо, що вплив вакансії відображається також зміщенням в цілому спектральних ліній в більш високоенергетичну область і по іншим координаційним сферам. В той же час частина атомів при цьому має енергію навіть меншу ніж у безвакансіоному кристалі. Ця обставина може бути пояснена тим, що за рахунок внутрішніх напружень, обумовленими вакансією, виникають специфічні локальні зони стиснення і розтягнення, де встановлюються умови для формування більш глибокого мінімуму.

Послідовне збільшення кількості вакансій призводить до того, що спектр в цілому поступово зміщується в область більшої енергії. Енергія вакансії у цих випадках розраховується як загальне збільшення потенційної енергії над енергією безвакансійного кристалу поділену на кількість вакансій. При цьому суттєвого зменшення енергії вакансії унаслідок їх взаємодії не спостерігається. Виключенням є тільки останній приклад з 7-ма вакансіями.

Такий характер залежності енергії вакансії від кількості вакансій, або від їх концентрації, можна пояснити тим, що реальної взаємодія між вакансіями відсутня при їх низькій концентрації, або при великій середній відстані між вакансіями. Ситуація змінюється досить різко, коли в центр розрахункової комірки розміщується ще одна вакансія (3,3,3), яка з вакансією (2,2,2), по суті, утворює бивакансію. Оскільки бивакансія як окремих дефект не враховується, то їх вплив може бути означений за рахунок зменшення ефективної енергії вакансії.».

Це дає підстави розрахувати другий коефіцієнт у розкладанні (а.2). Залишаючи у виразі (а.2) тільки перші два член

$$u = u_0 + u_1 n \quad (5)$$

можемо легко знайти

$$u_1 = \frac{u - u_0}{n} = \frac{3.415 - 3.487}{0.0324} = -2.2 \text{ мДж} . \quad (6)$$

Таким чином, за допомогою комп'ютерного експерименту вдалося оцінити перші два важливі коефіцієнти у базовому розкладанні термодинамічного потенціалу внутрішньої енергії нерівноважної еволюційної термодинаміки. Слід урахувати, що наведена процедура обчислення має демонстративний характер, й виконана в умовних одиницях. В той же час, вона може при необхідності бути застосована для обчислення таких коефіцієнтів для реальних матеріалів, наприклад для кристалів благородних газів, або для ГЦК структур чистої міді, тощо. Крім того, слід зауважити, що оцінка в цілому має якісний характер, й демонструє ті труднощі, що можуть стояти на шляху обчислення енергії вакансій з застосуванням більш складних, наприклад, квантовомеханічних методів.

РЕЗЮМЕ

Методами молекулярної динаміки досліджена залежність енергії вакансії від їх концентрації. Виявлено, що при низькій концентрації вакансій їх енергія практично не залежить від концентрації внаслідок слабкого взаємодія між ними. Заметна залежність виявляється лише при концентрації 3.24%. На основі розрахунків на прикладі теорії вакансій в безрозмірному вигляді здійснено оцінку деяких коефіцієнтів теорії неравновесної еволюційної термодинаміки.

Ключевые слова: неравновесная эволюционная термодинамика, компьютерный эксперимент, молекулярная динамика.

SUMMARY

A dependence of vacancy energy on vacancy concentration is investigated by means of molecular dynamics simulation. It is shown that at low concentration its energy is almost independent on concentration in consequence of weak interaction between them. Visible dependence is revealed at concentration 3.24% only. On a base of calculations a valuation of some parameters of nonequilibrium evolution thermodynamics is presented in dimensionless form on an example of vacancy theory.

Keywords: nonequilibrium evolution thermodynamics, computer experiment, molecular dynamics.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Метлов Л.С. Неравновесная эволюционная термодинамика твердых тел / Л.С. Метлов // Вісн. Донец. ун-ту. Сер. А: Природн. науки. – 2008. – № 2. – С. 209-222.
2. Karasevskii A.I. Thermodynamics and microstructure of vacancies in rare gas crystals at high temperature / A.I. Karasevskii, V.V. Lubashenko // Low Temperature Physics. – 2007. – Vol. 33, No 6-7. – P. 578-583.
3. Metlov L.S. Nonequilibrium evolution thermodynamics of vacancies / L.S. Metlov // Phys. Rev. Let. – 2011. – Vol. 106. – P. 165506(4).

Надійшло до редакції 30.09.2013 р.