

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)

МОДЕЛИРОВАНИЕ В ФИЗИКЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОГРАММЫ LAMMPS

Рекомендовано редакционно-издательским советом федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева» в качестве практикума для обучающихся по основной образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 03.03.02 Физика

САМАРА
Издательство Самарского университета
2020

УДК 538.9(075)
ББК 22.37я7
М744

Авторы: *С. В. Дивинский, А. В. Покоев, Д. С. Синеглазов, А. А. Наумова*

Рецензенты: д-р физ.-мат. наук, проф. И. П. Завершинский,
д-р физ.-мат. наук, проф. А. П. Амосов

М744 **Моделирование в физике конденсированного состояния на основе применения программы LAMMPS: практикум / С.В. Дивинский, А.В. Покоев, Д.С. Синеглазов [и др.].** – Самара: Издательство Самарского университета, 2020. – 100 с.

ISBN 978-5-7883-1586-7

Разработан в соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом высшего профессионального образования и составлен с учётом актуальных задач, предлагаемых в течение многих лет студентам-физикам, специализирующимся по физике конденсирующего состояния. Практикум основан на использовании комплекса программ LAMMPS (<https://lammps.sandia.gov/>). LAMMPS представляет собой классический код для молекулярной динамики, позволяющий решить огромный спектр проблем материаловедения, включая твёрдые тела (металлы, полупроводники), биомолекулы, полимеры и мезоскопические системы.

Цель практикума – в сравнительно короткий срок научить обучающегося моделированию молекулярной динамики в физике твёрдого тела в программе LAMMPS. Практикум позволяет самостоятельно (после установки программы LAMMPS на компьютере под управлением Windows или Linux) разобраться с управлением вычислительным процессом и решить несколько базовых примеров в физике твёрдого тела (построение кристаллической решетки, определение упругих свойств, определение энергий образования и миграции точечных дефектов, свойств границ зерен, диффузии в твёрдом теле). В каждом разделе приведены контрольные вопросы и задачи.

Рассчитан на студентов физических направлений технических вузов.

Подготовлен на кафедре физики твёрдого тела и неравновесных систем.

УДК 538.9(075)
ББК 22.37я7

ISBN 978-5-7883-1586-7

© Самарский университет, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Лабораторная работа №1.</i> Ознакомление и работа в программном пакете LAMMPS. Расчёт параметров решётки.....	4
<i>Лабораторная работа №2.</i> Моделирование полной, когезионной и энергии образования вакансий и междоузельных дефектов в чистых кристаллах в программе LAMMPS	23
<i>Лабораторная работа №3.</i> Моделирование энергии образования вакансий и междоузельных атомов в бинарных соединениях и сплавах.....	42
<i>Лабораторная работа №4.</i> Молекулярная динамика: моделирование плавления кристалла	58
<i>Лабораторная работа №5.</i> Моделирование диффузии водорода в никеле	68
<i>Лабораторная работа №6.</i> Моделирование границ зёрен в LAMMPS	83

Лабораторная работа №1.

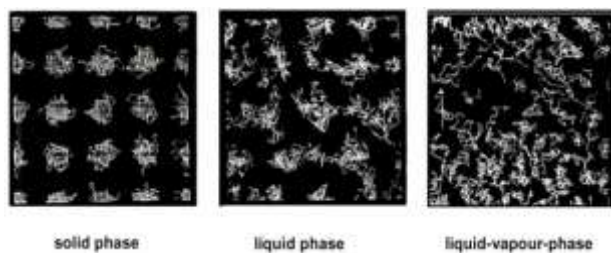
ОЗНАКОМЛЕНИЕ И РАБОТА В ПРОГРАММНОМ ПАКЕТЕ LAMMPS. РАСЧЁТ ПАРАМЕТРОВ РЕШЁТКИ

Цель работы – ознакомиться с пакетом LAMMPS. Рассчитать параметр решётки чистых кристаллов.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие представляет собой описания лабораторных работ по моделированию систем многих частиц. В частности, описывается такой известный метод, как метод молекулярной динамики. Наряду с самим методом в пособии обсуждается его реализация для описания конкретных систем. Пособие ориентировано на студентов третьего и четвёртого курсов физического факультета. Для понимания излагаемого материала необходимы базовые знания по термодинамике и статистической физике.

Моделирование движения атомов в твердом теле – одно из быстроразвивающихся направлений в материаловедении и способ узнать физику процессов на атомном уровне. На рис. 1 сравнены системы, описанные в рамках первой публикации по молекулярной динамике (слева) и пример недавних расчётов на суперкомпьютере (справа).



Фазовый переход в системе твердых шаров первое МД моделирование
 Компьютер IBM (Alder & Wainwright, 1957)
 модель твердых шаров, 500 частиц,
 500 соударений

Зарождение кристаллов из расплава
 Кластер SuperMUC
 (Технический университет Мюнхена, 2017) потенциал Леннарда-Джонсона,
 ОЦК решетка; шаг по времени
 1 фемто-секунд; 4.8×10^9 частиц

Рис. 1. Моделирование движения атомов в твёрдом теле

В данной работе мы будем рассчитывать полную энергию системы (кристаллической решётки металла) и когезионную энергию металла с помощью LAMMPS.

Полная энергия системы включает в себя сумму кинетических энергий всех частиц, и эффективную потенциальную энергию всей системы.

Когезионная энергия (энергия связи) твёрдого тела – это энергия, необходимая для разделения тела на атомы. Когезионная энергия важна потому, что она представляет собой энергию основного состояния твёрдого тела. Её знак, например, определяет, будет ли твёрдое тело вообще устойчивым. Когезионная энергия обычно выражается в эВ.

1 Классическая молекулярная динамика

Метод молекулярной динамики (МД) – это метод, в котором временная эволюция системы взаимодействующих атомов или частиц отслеживается интегрированием их уравнений движения. Для описания движения атомов или частиц обычно применяется классическая механика. При моделировании силы межатомного взаимодействия используют либо классические потенциальные силы (как градиент потенциальной энергии системы) либо более сложные три- или многочастичные приближения. Наборы конфигураций, получаемые в ходе расчётов методом молекулярной динамики, распределены в соответствии с некоторой статистической функцией распределения, например, отвечающей микроканоническому распределению. Это обстоятельство используется для расчёта термодинамических параметров и их эволюции.

Метод МД имеет границы применимости. Необходимо, чтобы времена, на которых рассматривается поведение системы, были больше, чем время релаксации исследуемых физических величин. Кроме того, метод ограничен количеством частиц. Это связано с тем, что время вычислений растёт пропорционально квадрату количества частиц.

Для моделирования реальных систем важно правильно определить выбор следующих параметров:

- граничные условия;
- межатомные потенциалы;
- уравнения движения и термодинамический ансамбль;
- тип расчёта конкретных свойств;
- визуализация и представление результатов.

2 Граничные условия

Некоторые часто используемые граничные условия (г.у.) показаны в табл. 1. Наиболее часто используются периодические граничные условия, которые, в принципе, соответствуют моделированию бесконечного кристалла.

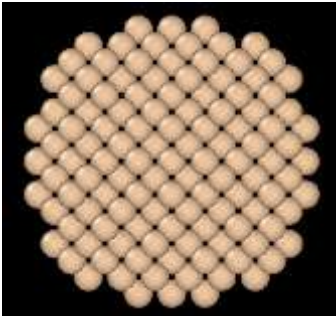
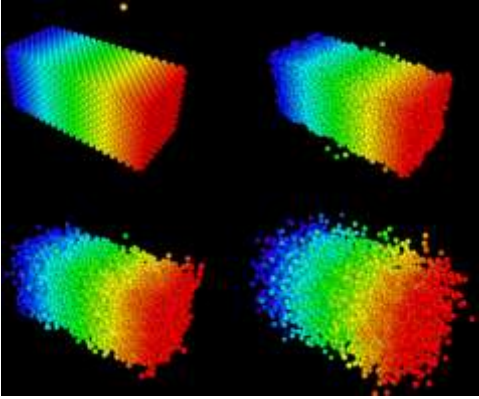

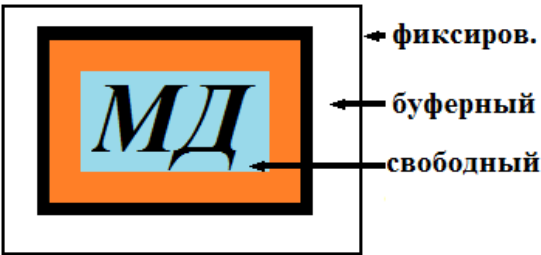
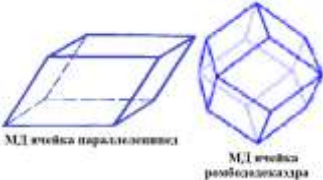
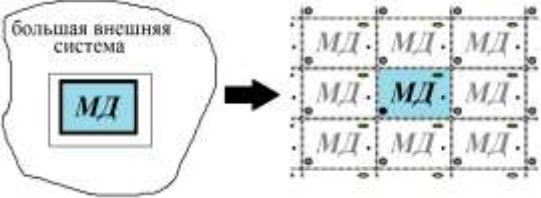

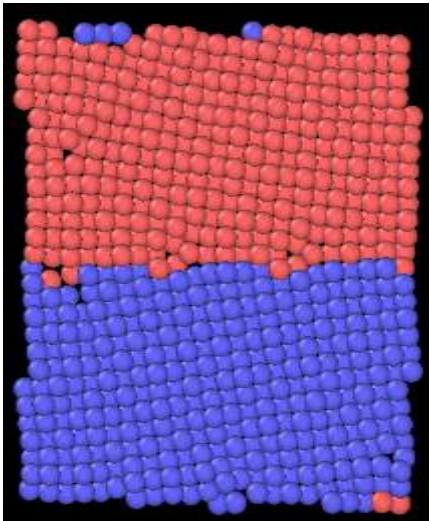
В этом случае все атомы в моделируемой ячейке (далее суперячейка) выделены зелёным цветом на рис. 2 и в табл. 1, повторяются бесконечное число раз в пространстве, образуя бесконечную решётку.

Если выбранный атом в суперячейке имеет координаты r_i , то периодические граничные условия приводят к появлению виртуальных частиц с координатами

$$R_i^{\text{image}} = r_i + la + mb + nc,$$

где a, b, c – векторы вдоль рёбер суперячейки, l, m, n – любые целые числа, $la + mb + nc$ – вектор прямой решётки, r_i – радиус-вектор атома внутри ячейки.

Таблица 1. Примеры часто используемых граничных условий

Тип граничных условий	Примеры	
Свободные	<p>Кластер</p> 	<p>Соударение 3keV Ar⁺ с поверхностью Ni(001)</p> 
Фиксированные		<p>Модификация с буферным слоем</p> 
Периодические		
Смешанные	<p>Напыление пленки: Фиксированные г.у. по оси z и свободные по осям x и y.</p> 	<p>Моделирование границы зерен: Фиксированные г.у. по оси y (с буферным слоем) и периодические по осям x и z.</p> 

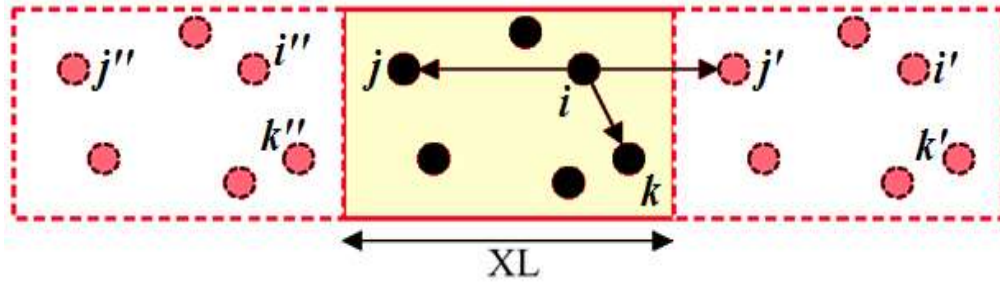


Рис. 2. Определения расстояния между частицами для периодических г.у.

Ограничения при использовании периодических граничных условий:

1. Размер ячейки должен быть больше двойного радиуса обрезания, $2R_{\text{cut}}$, так что атом i может взаимодействовать только с любым атомом j или его виртуальным образом и не взаимодействует со своим собственным периодическим отображением – так называемым «критерий минимального отображения».

2. Характерный размер любых структурных элементов или характерное расстояние должно быть меньше размера вычислительной ячейки.

К примеру, низкочастотная часть фононного спектра будет искажена, упругие поля различных отображений одной и той же дислокации будут взаимодействовать. Например, см. рис. 2. Если из нашей ячейки условно убрать j атом, то i атом будет взаимодействовать сам с собой.

3. Для контроля появления любых артефактов, вызванных размером ячейки, выполните расчёты с другим размером и проверьте сходимость результатов.

3 Атомные потенциалы

Для молекулярных жидкостей применимо приближение парных потенциалов и одним из наиболее употребительных является потенциал Леннард-Джонса 6-12,

$$u(r) = 4\varepsilon \left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right],$$

где r – расстояние между центрами частиц, σ – расстояние, на которой энергия равна нулю, ε – глубина потенциальной ямы. На малых расстояниях частицы отталкиваются – за это отвечает член $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$, на больших – притягиваются, за это отвечает член $-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$. Слагаемое, описывающее притяжение, соответствует взаимодействию Ван-дер-Ваальса, а отталкивание выбрано для удобства.

Парные потенциалы правильно описывают лишь некоторые реальные металлы с кубической симметрией, если в них выполняется условие Коши $C_{12}=C_{44}$ [7], т. е. когда кубическая сингония описывается не тремя упругими константами, а двумя. Поэтому для адекватного описания диффузионных явлений в металлах необходимо использовать многоатомные потенциалы.

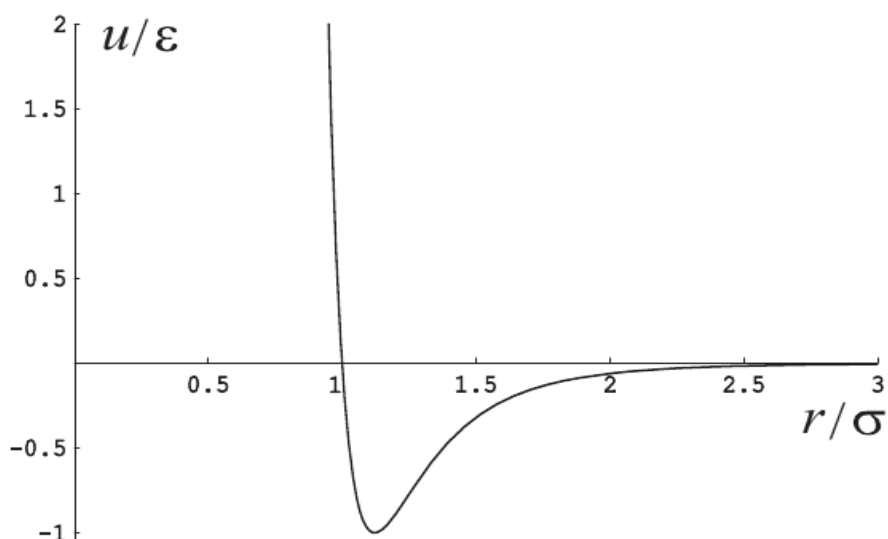


Рис. 3. Потенциал Леннард-Джонса.
Здесь r приведено в единицах σ , а $u(r)$ – в единицах ϵ

Одними из наиболее распространённых потенциалов для металлических систем являются так называемый потенциал «метода погруженного атома» (embedded-atom method, **EAM**). В этом случае общая энергия бинарной системы А-В рассчитывается как [1]:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{\alpha_i-\alpha_j}(r_{ij}) + \sum_i F_{\alpha_i}(\bar{\rho}_i).$$

Здесь $\Phi_{\alpha_i-\alpha_j}(r_{ij})$ – парный потенциал взаимодействия атомов i и j , которые соответствуют химическим сортам α_i и α_j (= А или В) и разнесённые на расстояние r_{ij} (обычно соответствует чистому отталкиванию атомов). $F_{\alpha_i}(\bar{\rho}_i)$ – энергия погружения атома сорта α_i как функция суммарной электронной

плотности на позиции атома i , которая обусловлена всеми другими атомами в системе (соответствует притяжению атомов).

Эта электронная плотность $\bar{\rho}_i$ определяется как:

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho_{\alpha_i}(r_{ij}).$$

Здесь $\rho_{\alpha_i}(r_{ij})$ – электронная плотность от атома i типа α_i на расстоянии r_{ij} .

Таким образом, для унарной системы необходимо определить три потенциальные функции:

- 1) парный потенциал Φ_{A-A} ;
- 2) электронная плотность ρ_A ;
- 3) энергия погружения атома в заданную электронную плотность F_A .

Для бинарной системы А-В, соответственно, необходимо определить семь функций:

- 1) три парных потенциала Φ_{A-A} , Φ_{B-B} и Φ_{A-B} ;
- 2) две функции для электронной плотности ρ_A и ρ_B ;
- 3) две функции для энергии погружения атомов А и В, F_A и F_B .

Отметим, что в частном случае потенциала Финниса-Синклэра [1] энергии погружения атомов равны квадратному корню из усреднённой плотности дислокаций со знаком минус:

$$F_A = F_B = -\sqrt{\bar{\rho}}.$$

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

В данной части работы будут рассмотрены правила работы с программой LAMMPS: установка программы, описания команд, выбор потенциалов, простейший расчёт параметра решётки кристалла меди с гранецентрированной кубической решёткой (ГЦК).

1 Установка LAMMPS

Программу LAMMPS можно скачать с официального сайта. Чтобы загрузить исполняемый файл LAMMPS для операционной системы Linux Ubuntu, откройте терминал и введите:

```
sudo add-apt-repository ppa:gladky-anton/lammps
```

```
sudo apt-get update
```

```
sudo apt-get install lammps-daily
```

Для установки LAMMPS на другие ОС или сборки из исходного кода обратитесь к официальной документации.

2 Загрузка потенциала

Перед началом расчёта в папке с исполняемым сценарием должен быть соответствующий потенциал. Для загрузки потенциала перейдите на веб-страницу межатомных потенциалов NIST или выберите потенциал из папки LAMMPS potentials. Выберите

необходимый вам элемент, скажем медь Cu. Вы можете выбрать один из потенциалов меди (к каждому из них обычно прилагается статья, в которой описаны детали получения данного потенциала). Например, для расчёта в чистой меди будем использовать потенциал **Cu_mishin1.eam.alloy**.

3 Установка ovito

Для визуализации и анализа результатов расчёта установим программу Ovito. Для этого введите команду в терминале: **sudo apt-get install ovito**. Запустив Ovito, вы можете открыть и посмотреть любой из полученных позже файлов. Так как рассмотрение различных возможностей данного пакета выходит за рамки рассматриваемого курса, советуем обратиться к другим источникам по Ovito [3].

4 Расчёт параметра решётки металла

Создадим любой текстовый файл с расширением in, например, Cu.in, следующего содержания:

1. **# Единицы измерения, размерность, граничные условия, стиль атомов**
2. units metal

3. dimension 3
4. boundary p p p
5. atom_style atomic
6. # ---- **Создание симуляционного блока, решётки и**

АТОМОВ

7. lattice fcc 4
8. region whole block 0 4 0 4 0 4
9. create_box 1 whole
10. create_atoms 1 region whole
11. # ---- **Определение потенциалов межатомного взаи-**

МОДЕЙСТВИЯ

12. pair_style eam/alloy
13. pair_coeff* * Cu_mishin1.eam.alloy Cu
14. neighbor 2.0 bin
15. neigh_modify delay 10 check yes
16. dump 1 all cfg 10 dump.Cu.*.cfg mass type xs ys zs
17. # ----- **Запуск минимизации** -----
18. thermo 10
19. thermo_style custom step lx pe press vol
20. fix 1 all box/relax x 0.0 y 0.0 z 0.0 vmax 0.0001
21. min_style cg
22. minimize 1.e-10 1.e-11 1000 10000

23. # ----- **Определение переменных** -----
24. variable l_const equal "lx"
25. variable lat_const equal "v_l_const/4"
26. variable eatom equal "pe/count(all)"
27. variable teng equal "pe"
28. variable natoms equal "count(all)"
29. # ----- **Вывод данных** -----
30. print "Параметр решётки = $\{lat_const\}$ А"
31. print "Полная энергия = $\{teng\}$ эВ"
32. print "Число атомов = $\{natoms\}$ "
33. print "Когезионная энергия = $\{eatom\}$ эВ"

Все команды LAMMPS можно найти в официальном учебнике https://lammps.sandia.gov/doc/Commands_all.html. То есть мы можем найти значение команды каждой строки, их возможные значения в этом списке.

Рассмотрим каждую строчку входного сценария. В первой строке после решётки '#' комментарий. Комментарии игнорируются LAMMPS и нужны нам для пояснения того, что мы делаем. Во второй строке команда **units** отвечает за используемые единицы измерений. Для **metal** это ангстремы, электронвольты и т.д. В 3-й строке – трёхмерная размерность (можно выбрать двумерную).

В 4-й – граничные условия, **ppp** – значит периодические. В 5-й – стиль частиц, используемых в моделировании – здесь атомы.

Некоторые команды, например, предыдущие можно явно не указывать, но тогда будут использованы значения по умолчанию (которые могут меняться от версии к версии, поэтому лучше всё-таки их указывать). Для **units** значение по умолчанию **lj**, для **dimension** – 3. Всё это можно посмотреть, как было сказано выше на сайте учебника в разделе команды.

Для удобства блоки разделены по смыслам и каждый выделяется комментарием, по которому ясно за что отвечает блок. В 7-й строке **lattice** задаёт тип решётки, **fcc** (гранцентрированная кубическая решётка), 4 – параметр решётки в единицах **units** (в нашем случае ангстрем). В 8-й строке задаём расчётный блок, где **whole** – его название (мы можем выбрать его любым). Значения **0 4 0 4 0 4** – размеры блока, т.е. мы растягиваем нашу решётку в 4 раза по **x y z**. В 9-й задаём число типов атомов в блоке **whole**. В 10-й – тип атомов 1 (их может быть больше) располагаем по ячейке **whole**.

В 12 – указываем тип потенциала парного взаимодействия, а в 13 – потенциал данного типа. Запись потенциалов может несколько отличаться. Скажем, для **pair_coeff* * Cu_u3.eam** – мы не указываем **Cu**. В 14 **neighbor** задаём расстояние, в пределах

которого проверяются парные взаимодействия. Стиль **bin** – стиль для линейных операций масштабирования числа ядер к числу процессоров. Любой стиль должен давать один и тот же результат, но может различаться скорость сходимости. Так, например, для частиц с дальним радиусом обрезания вместо **bin** лучше подойдет **multi**.

В 15 – обновляем пары соседей каждые 10 шагов.

В 16 строке команда позволит после расчётов посмотреть полученные файлы в Ovito: **dump 1 all cfg 10 dump.Cu.*.cfg mass type xs ys zs: dump** – можно посмотреть, что промоделировали, **all** – сохраняем все атомы, **cfg** – формат файла, 10 – через каждые 10 шагов, **dump.Cu.*.cfg** – куда сохранять.

В 18 – команда **thermo** выводит термодинамику (параметр решётки, энергию и т.д.) каждые 10 шагов. В 19 – **thermo_style** задаёт какую именно термодинамику выводим. **Custom** означает пользовательский набор, т.е. мы перечисляем что выводим: **step** – шаг, **lx** – длина коробки по x, **pe** – потенциальная энергия, **press** – давление, **vol** – объём. В 20 – фикс, его номер, к каким атомам (здесь ко всем) применяется. **Box/relax** уменьшает размер коробки во время минимизации энергии, **x,y,z** – начальное изменение коробки, **vmax** – насколько (в единицах **units**) за одну итерацию изменяется размер коробки. В 21 – стиль минимизации метод со-

пряжённых градиентов. В 22-й – **minimize etol ftol maxiter maxeval**: **minimize** – минимизация, **etol** – полной энергии, **ftol** – сил, **maxiter** – максимальное число итераций минимизатора, **maxeval** – максимальное число оценок силы/энергии.

В следующем блоке определяем переменные: **variable** переменная **equal** "имя переменной". Переменная начинающаяся с **v_** означает использование ранее определённой в сценарии переменной.

Последний блок – вывод данных на экран. Вывод текста осуществляется командой **print** и выводимыми данными в кавычках " ". Переменные в **print** выводятся внутри фигурных скобок после знака доллара **\${}**.

Вы можете выделить синтаксические конструкции текста разными цветами в вашем текстовом редакторе. Для этого, например, в **Pluma**, следует выбрать Вид – Режим подсветки синтаксиса – Сценарий – **Python 3**.

Откройте терминал в папке с входным файлом. Запустите сценарий командой **lmp_daily<Cu.in**. Если хотите записать вывод в файл, то: **lmp_daily < Cu.in>Cu.out**.

В окне терминала или выходном файле вы найдёте вывод столбцов термодинамики каждые 10 шагов и в конце вывод из последнего блока.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

Рассчитайте параметр решётки для алюминия, железа, никеля и магния. Результат запишите в таблицу.

Таблица 2. Результаты измерений параметра решётки для алюминия, железа, никеля и магния

Металл	$a, \text{Å}$
Al	
Fe	
Ni	
Mg	

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое параметр решётки?
2. Какой командой запускается LAMMPS?
3. Объясните суть метода молекулярной динамики.
4. Каковы критерии выбора граничных условий моделирования?
5. Как учитывается периодичность строения кристалла и какова погрешность, вносимая реальной конечностью кристалла при учёте этой периодичности?
6. Что такое потенциал межатомного взаимодействия и как он используется?
7. Расскажите о потенциалах Леннард-Джонса и EAM, их особенностях и применении.
8. Какие пакеты мы использовали? Для решения каких задач они используются?

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Nieminen Risto M., PuskaMartti J., ManninenMatti. Many-Atom Interactions in Solids. Proc. Phys. v. 48, Springer, 1990. 323 p.
2. URL: <http://lammps.sandia.gov/>
3. URL: <http://skmf.eu/tutorial-for-ovito/>
4. Агафонов А.Н. Еремин А.В. Метод классической молекулярной динамики в моделировании физико-химических процессов: учебное пособие. Самара: Издательство Самарского университета, 2017. 68 с.
5. Аксенова Е.В., Кшевецкий М.С. Физический практикум. Вычислительные методы исследования молекулярной динамики: учебно-методическое пособие. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2009. 50 с.
6. Теоретическая механика. Упругие и тепловые свойства идеальных кристаллов: учебное пособие / И.Е. Беринский, А.М. Кривцова, А.М. Кударова [и др.]. Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2009. 143 с.
7. Киттель Ч. Введение в физику твёрдого тела: учебное пособие. Москва: Книга по Требованию, 2012. 789 с.
8. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергии точечных дефектов в металлах. Москва: Энергоатомиздат, 1983. 80 с.
9. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твёрдого тела: учебное пособие. Москва: Высшая школа, 2000. 494 с.

Лабораторная работа №2.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОЛНОЙ, КОГЕЗИОННОЙ И ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ И МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ ДЕФЕКТОВ В ЧИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ В ПРОГРАММЕ LAMMPS

Цель работы – в программе LAMMPS рассчитать полную и когезионную энергию решётки, энергию образования вакансий и междоузельных атомов в чистых кристаллах.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

1 Дефекты кристаллической решётки

Реальные кристаллы отличаются от идеальных наличием многочисленных нарушений регулярного расположения атомов. Любое отклонение от периодической структуры кристалла называют дефектом. Дефекты структуры оказывают существенное влияние на механические, электрические и магнитные свойства металлов.

Дефекты бывают точечные (нульмерные), линейные (одномерные), поверхностные (двумерные) и объёмные (трёхмерные).

Точечные дефекты – это нарушения кристаллического строения в изолированных друг от друга точках решётки. Бывают следующие точечные дефекты: 1) вакансии (дефекты Шоттки),

т.е. узлы решётки, в которых атомы отсутствуют; 2) атомы в междоузлиях (дефекты Френкеля) или атомы внедрения, т.е. атомы, находящиеся в промежутках между узловыми атомами; 3) атомы-примеси – инородные атомы, занимающие места, например, в решётке.

Линейные дефекты – или дислокации (смещения) – возникают в местах обрыва плоскостей кристаллической решётки (краевые дислокации), при закручивании этих плоскостей (винтовые дислокации), а также при последовательном соединении точечных дефектов (цепочке дислокаций). Дислокации могут перемещаться в теле кристалла, скапливаться на участках крупнейших напряжений, а также выходить на поверхность и нарушать поверхностный слой. Линейные дефекты имеют атомные размеры в двух измерениях и только в третьем их размер сопоставим с длиной кристалла. Наличие дислокаций и их подвижность вызывают изменение пластичности кристаллов, обуславливают напряжения и могут приводить к полному разрушению структуры.

Дислокации возникают случайно при росте кристалла. Они термодинамически неравновесны.

Поверхностные, или плоские (двумерные) дефекты имеют малые размеры только в одном измерении. Они образуются между двумя кристаллическими поверхностями, повернуты и смеще-

ны друг относительно друга, или при неправильной упаковке частиц в слое, или на грани укоренившихся другой фазы в виде сети дислокаций. Кроме того, поверхностные дефекты возникают по границам зерен кристалла.

К поверхностным несовершенствам кристаллического строения относятся искажения кристаллической решётки у поверхности металла, границы зерен, блоков, структурных составляющих.

Объёмные (трёхмерные) дефекты — это нагромождение вакансий, пустот, пор, каналов внутри кристалла; частицы, которые укоренились в кристалл во время его роста (растворитель, пузырьки газа), зародыши новой кристаллической фазы, возникающие при равновесных условиях существования кристалла. Трёхмерные дефекты имеют относительно большие размеры во всех трёх измерениях. Они представляют собой конгломераты из многих точечных и линейных дефектов, образуются при нарушении режима кристаллизации. Объёмные несовершенства кристаллов могут быть вызваны микроскопическими порами, трещинами, инородными включениями.

2 Вакансии. Равновесная концентрация точечных дефектов

Вакансии образуются в результате ухода атома из узла решётки металла и перехода его на поверхность (случай 1, рис. 1,а))

или в результате полного испарения атома с поверхности кристалла (случай 2, рис. 1,б)). Вакансии также появляются вследствие тепловых или энергетических флуктуаций (случайных отклонений от равновесного распределения) в кристаллической решётке. В состоянии термодинамического равновесия в кристалле содержится конечное число вакансий. При отклонениях энергии у части атомов кристалла от средних значений часть атомов, обладающая достаточно высокой энергией, может выйти из равновесного состояния. А может, преодолев потенциальный барьер, обусловленный силами связи с соседними атомами, удалиться на значительные расстояния от исходного положения, заняв свободный узел в кристаллической решётке или покинуть её.

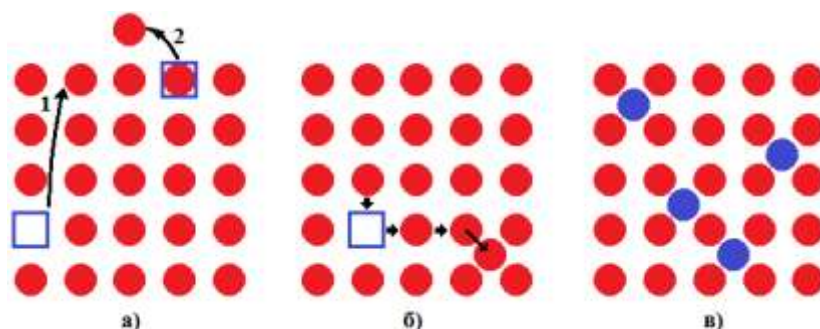


Рис. 1. Типы дефектов металлов:
а) – вакансии; б) – атомы в междоузлиях; в) – атомы-примеси

Используя представления классической термодинамики, можно определить количество точечных дефектов, приходящихся на один моль атомов решётки вакансий, как это сделано ниже на примере расчёта концентрации вакансий.

Образование точечных дефектов увеличивает внутреннюю энергию кристалла, т.к. для удаления атома из узла кристаллической решётки необходимо совершить работу. Однако образование дефектов приводит к росту конфигурационной энтропии, связанной с возможностью размещения вакансий по узлам решётки самыми разными способами. Поэтому для данной температуры T равновесная концентрация дефектов K определяется балансом энергетической (nE_V) и энтропийной (TS) составляющих, при котором свободная энергия F данного состояния будет минимальной. Несмотря на большую затрату энергии на образование дефектов, свободная энергия кристалла может понижаться согласно уравнения Гельмгольца [10].

$$\Delta F = E_v \Delta n - T \Delta S,$$

где E_v – энергия образования одной вакансии, n – абсолютная концентрация вакансий, S – энтропия. Минимум свободной энергии характеризуется равновесной концентрацией вакансий.

Рассмотрим расчёт количества точечных дефектов на примере образования вакансии. Аналогичные расчёты выполняются и при определении других дефектов.

В идеальной кристаллической решётке, в которой все N узлов заняты N атомами, конфигурационная энтропия S равна ну-

лю. Действительно, согласно соотношению Больцмана, $S = k \ln W$, где k – постоянная Больцмана, W – число способов, которыми можно осуществить данное состояние. Таким образом, конфигурационная энтропия является мерой беспорядка в расположении элементов системы: если систему можно построить единственным способом, т.е. положение всех её элементов точно известно, то $S = 0$.

В соответствии с принципами квантовой механики все одинаковые атомы тождественны (неразличимы). Поэтому перестановка двух атомов не изменяет систему, и N атомов в N узлах можно расположить единственным образом ($W = 1$), откуда и следует $S = 0$.

Рассмотрим тело из N узлов и $(N - 1)$ атомов, т.е. с одной вакансией. Пусть N достаточно велико, чтобы можно было пренебречь поверхностными слоями и считать все узлы решётки тождественными. Тогда такое состояние можно осуществить, помещая вакансию в 1, 2, 3, ..., N -й узлы решётки, т.е. $W_1 = N$, $S_1 = k \ln N$. Аналогично тело, состоящее из $(N-2)$ атомов и двух вакансий, имеет энтропию $S_2 = k \ln \left[\frac{1}{2} N(N - 1) \right]$. Множитель $\frac{1}{2}$ учитывает, что перестановка вакансий не изменяет конфигурации системы, ибо они неразличимы так же, как и атомы. Например, состояние, в

котором первая вакансия находится в i -м узле, а вторая в j -м, и состояние, в котором первая находится в j -м, а вторая – в i -м, тождественны. Проводя аналогичные рассуждения, получим:

$$W_2 = \frac{1}{2}N(N - 1), \quad S_2 = k \ln \left[\frac{1}{2}N(N - 1) \right].$$

Третья вакансия размещается в оставшихся $(N-2)$ узлах и с учётом их неразличимости количество конфигураций, т.е. термодинамическая вероятность такого состояния равна

$$W = \frac{[N(N - 1)(N - 2)]}{3!}.$$

Если в кристалле содержится n точечных дефектов, то число микросостояний или термодинамическая вероятность данного макросостояния аналогично будет:

$$W = \frac{[N(n - 1)(N - 2)K(N - n + 2)(N - n + 1)]}{n!}.$$

Умножение числителя и знаменателя на $(N - n)!$ даёт

$$W = \frac{N!}{[(N - n)! n!]}.$$

Энтропия системы является функцией вероятности её состояния:

$$S = k \ln W, \tag{1}$$

где k – постоянная Больцмана. И для конфигурационной энтропии получим

$$S_n = k \ln \frac{N!}{[(N-n)! n!]}$$

Преобразование уравнения (1) с использованием формулы Стирлинга, по которой логарифм факториала большого числа $\ln x! \approx x \ln x - x$ имеем:

$$S = k[N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n].$$

Условие минимума свободной энергии относительно числа дефектов определяется первой производной F по n и приводит к уравнению:

$$\frac{\partial F}{\partial n} = 0 = E_g - kT \ln \left[\frac{N-n}{n} \right].$$

Термодинамическому равновесию системы, находящейся при постоянном внешнем давлении (условие, выполняемое для большинства твёрдых тел), отвечает минимум свободной энергии тела $G = H - TS$ (H – энтальпия системы; T – температура).

Если энергия образования одного дефекта равна E_v^F , то для изменения свободной энергии кристалла, при образовании n_v дефектов при температуре T , имеем: $\Delta G = n_v E_v^F - T(S + n_v S')$. Здесь

предполагается, что n_v/N столь мало, что дефекты не воздействуют друг на друга. Добавочный энтропийный член $n_g S'$ отражает то обстоятельство, что каждый дефект может добавить кристаллу некую энтропию S' , благодаря влиянию на колебания соседних с ним атомов. Число вакансий n_v , обуславливающее минимальную свободную энергию ΔG , получим, если положим

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial n_g} = \frac{\partial}{\partial n_g} [n_g E_g^F - T(S + n_g S')] = 0,$$

или

$$E_g^F - \frac{\partial}{\partial n_g} [TS + TS'] = 0.$$

Преобразуя это выражение так, чтобы удобно было воспользоваться приближениями Стирлинга ($\ln X! \approx X \ln X - X$ для больших X), имеем:

$$S = k[N \ln N - n_g \ln n_g - (N - n_g) \ln (N - n_g)].$$

Тогда

$$E_g^F - kT \frac{\partial}{\partial n} [N \ln N - n \ln n_g - (N - n_g) \ln (N - n_g)],$$

или

$$\frac{n_g}{(N - n_g)} = \exp\left(\frac{S'}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_g^F}{kT}\right). \quad (2)$$

Так как в данном случае $n_v \ll N$, выражение (2) можно записать в виде

$$\frac{n_g}{N} = \exp\left(\frac{S''}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_g^F}{kT}\right).$$

В ГЦК металлах $\exp\left(\frac{S''}{k}\right)$ близко к единице, так что относительная концентрация вакансий C_v в основном определяется выражением

$$C_v = \frac{n_g}{N} = \exp\left(-\frac{E_g^F}{kT}\right). \quad (3)$$

Выражение (3) имеет простой физический смысл: $\exp\left(-\frac{E_g^F}{kT}\right)$ – вероятность тепловой флуктуации с энергией E_v^F . Таким образом, выражение $N \exp\left(-\frac{E_g^F}{kT}\right)$ определяет общее число вакансий.

Данное выражение, естественно, можно использовать и для определения равновесной концентрации межузельных атомов, только под знаком экспоненты энергию образования вакансии надо заменить на энергию образования межузельного атома.

Равновесная концентрация точечных дефектов сильно зависит от величины энергии образования и повышается с увеличением температуры.

Энергия образования вакансии возникает в результате нарушения связей в кристаллической решётке при удалении атома из узла. При удалении атома из узла двухмерной решётки он

разрывает четыре связи и сохраняет лишь две связи, когда оказывается на поверхности. Следовательно, работа образования вакансии равна энергии двух связей. Средняя энергия колебания атомов при обычных температурах гораздо меньше 1 эВ, поэтому вакансии образуются при значительных флуктуациях энергий.

Энергию образования вакансии можно рассчитать по формуле:

$$E_{\vartheta}^F = E_f - \left[\frac{(N_0 - 1)}{N_0} \right] E_i, \quad (4)$$

где E_i – полная энергия ячейки, E_f – энергия той же ячейки, но с вакансиями, N_0 – число атомов в ячейке.

Ориентировочно для большинства кристаллов энергия образования вакансий равна 1-2 эВ на вакансию. Для меди энергия образования вакансии равна 1-1,4 эВ [8].

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Установить программу LAMMPS (полное описание процедуры приведено в лабораторной работе №1). В данной части работы будут рассмотрены: описания команд, выбор потенциалов, простейший расчёт полной и когезионной энергии кристалла меди с гранецентрированной кубической решёткой (ГЦК).

1 Расчёт энергии образования вакансии

Создадим любой текстовый файл с расширением in, например, Cu.in, следующего содержания:

1. **# Единицы измерения, размерность, граничные условия, стиль атомов**
2. units metal
3. dimension 3
4. boundary p p p
5. atom_style atomic
6. **# ---- Создание симуляционного блока, решётки и атомов**
7. lattice fcc 4
8. region whole block 0 4 0 4 0 4
9. create_box 1 whole

```

10. create_atoms 1 region whole
11. # ---- Определение потенциалов межатомного взаимодействия
12. pair_style eam/alloy
13. 46. pair_coeff* * Cu_mishin1.eam.alloy Cu
14. neighbor 2.0 bin
15. neigh_modify delay 10 check yes
16. dump 1 all cfg 10 dump.Cu.*.cfg mass type xs ys zs
17. # ----- Запуск минимизации -----
18. thermo 10
19. thermo_style custom step lx pe press vol
20. fix 1 all box/relax x 0.0 y 0.0 z 0.0 vmax 0.0001
21. min_style cg
22. minimize 1.e-10 1.e-11 1000 10000
23. # ----- Определение переменных -----
-
24. variable l_const equal "lx"
25. variable lat_const equal "v_l_const/4"
26. variable eatom equal "pe/count(all)"
27. variable teng equal "pe"
28. variable natoms equal "count(all)"
29. # ----- Вывод данных -----

```

30. `print "Параметр решётки = ${lat_const} А"`
31. `print "Полная энергия = ${teng} эВ"`
32. `print "Число атомов = ${natoms}"`
33. `print "Когезионная энергия = ${eatom} эВ"`

Чтобы добавить вакансию, изменим концовку предыдущего входного сценария (удаляем всё, начиная с 23 строки, включительно, вставляем код (фрагмент программы), представленный ниже):

```
variable teng equal "pe"

print"##### Полная энергия = ${teng} эВ"

# Вывод полной энергии должен быть тут! Не после ва-
кансии!

# Добавили вакансию ниже ->

region vac sphere 0.5 0.5 0.0 0.3 side in units lattice

delete_atoms in region vac

minimize 1.e-10 1.e-11 1000 10000

variable teng1 equal "pe"

print "##### Полная энергия с вакансией = ${teng}
эВ"
```

Таким образом, создан блок, содержащий расчёт энергии вакансии. Ввести вакансию – значит удалить атом. Для этого командой **region** выбрано пространство, названное **vac**, располо-

женное внутри (**side in**) сферы, в точке $x = 0.5$, $y = 0.5$, $z = 0.0$ и радиусом 0.3. Единицы измерения для команды `region` по умолчанию в единицах решётки (можно не указывать здесь **units lattice**), но если нужно можно выбрать их в единицах коробки (**units box**). Команда `delete_atomsin region vac` отвечает за удаление атомов, находящихся в пространстве **vac**.

На выходе получим энергию до ввода вакансии (решётки **#** в тексте добавлены для удобства – так проще найти среди термодинамики нужный вывод), термодинамику, сообщение об удалении атома и энергию с вакансией.

Энергию образования вакансии можно рассчитать по формуле (4).

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

Рассчитайте полную и когезионную энергию для алюминия, железа, никеля и магния. Результат запишите в таблицу.

Таблица 1. Результаты измерений полной и когезионной энергий

Металл	$E_{\text{Полн}}$, эВ	$E_{\text{Ког}}$, эВ
Al		
Fe		
Ni		
Mg		

Рассчитайте энергию образования вакансии для алюминия, железа, никеля и тантала. Результат запишите в табл. 2.

Таблица 2. Результаты измерений энергии образования вакансии

Металл	E_i , эВ	E_f , эВ	E_f^v , эВ
Al			
Fe			
Ni			
Mg			

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое когезионная энергия?
2. Что такое полная энергия системы?
3. Какие дефекты существуют в реальных кристаллических решётках?
4. Дать определение точечных дефектов.
5. Как образуются вакансии?
6. Сформулируйте энергетический критерий, по которому рассчитывается концентрация вакансии.
7. Вывести формулу для относительной концентрации вакансии.
8. Запишите формулу для энергии образования вакансии и проанализируйте её зависимость от входящих в неё параметров.

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Mercer J. L., Nelson J. S., Wright A. F., & Stechel, E. (1998). Ab initio calculations of the energetics of the neutral Si vacancy defect. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 6(1).
2. URL: <http://lammmps.sandia.gov/>
3. URL: <http://skmf.eu/tutorial-for-ovito/>
4. Агафонов А.Н., Еремин А.В. Метод классической молекулярной динамики в моделировании физико-химических процессов: учебное пособие. Самара: Издательство Самарского университета, 2017. 68 с.
5. Аксенова Е.В., Кшевецкий М.С. Физический практикум. Вычислительные методы исследования молекулярной динамики: учебно-методическое пособие. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2009. 50 с.
6. Теоретическая механика. Упругие и тепловые свойства идеальных кристаллов: учебное пособие / И.Е. Беринский, А.М. Кривцова, А.М. Кударова [и др.]. Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2009. 143 с.
7. Ибрагимов И.М., Ковшов А.Н., Назаров Ю.Ф. Основы компьютерного моделирования наносистем: учебное пособие. Санкт-Петербург: Лань, 2010. 194 с.

8. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергии точечных дефектов в металлах. Москва: Энергоатомиздат, 1983. 80 с.

9. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твёрдого тела: учебное пособие. Москва: Высшая школа, 2000. 494 с.

10. Завалищин А.Н. , Покачалов В.В. , Харитонов В.А. Линейные дефекты кристаллического строения металлов: учебное пособие. Магнитогорск: МГТУ им. Г.И. Носова, 2000. 71 с.

Лабораторная работа №3.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИЙ И МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ В БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ И СПЛАВАХ

Цель работы – в программном пакете LAMMPS рассчитать энергии образования вакансий и междоузельных атомов в бинарных сплавах.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Реальные кристаллы отличаются от идеальных наличием многочисленных нарушений регулярного расположения атомов. Любое отклонение от периодической структуры кристалла называют *дефектом*. Дефекты структуры оказывают существенное влияние на механические, электрические и магнитные свойства металлов.

Точечные дефекты – это нарушения кристаллического строения в изолированных друг от друга точках решётки. Бывают следующие точечные дефекты: 1) вакансии (дефекты Шоттки), т.е. узлы решётки, в которых атомы отсутствуют; 2) атомы в междоузлиях (дефекты Френкеля) или атомы внедрения, т.е. атомы, находящиеся в промежутках между узловыми атомами; 3) атомы-примеси – инородные атомы, занимающие места, например, в решётке.

1 Вакансии

Вакансии образуются в результате срыва атома из узла решётки металла и перехода его на поверхность (случай 1, рис. 1,а)) или в результате полного испарения атома с поверхности кристалла (случай 2). Вакансии также появляются вследствие тепловых или энергетических флуктуаций (случайных отклонений от равновесного распределения) в кристаллической решётке. В состоянии термодинамического равновесия в кристалле содержится конечное число вакансий. При отклонениях энергии у части атомов кристалла от средних значений часть атомов, обладающая достаточно высокой энергией, может выйти из равновесного состояния. А может, преодолев потенциальный барьер, обусловленный силами связи с соседними атомами, удалиться на значительные расстояния от исходного положения, заняв свободный узел в кристаллической решётке или покинуть её.

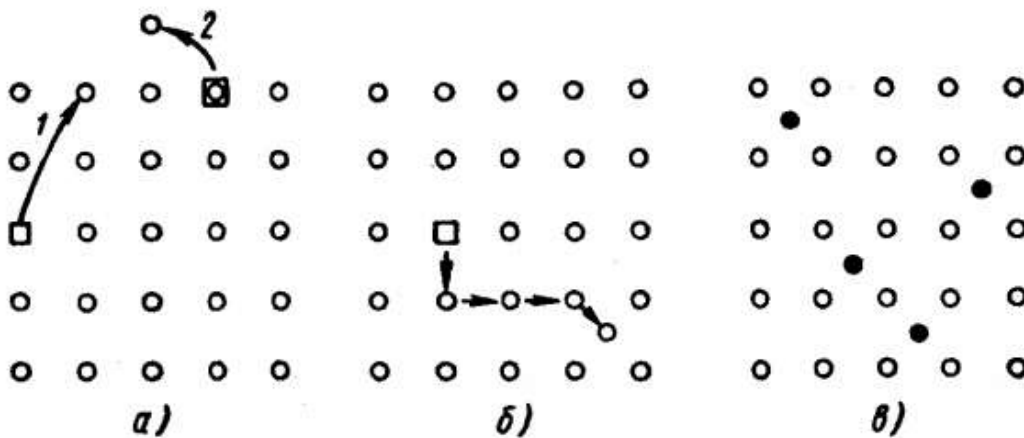


Рис.1. Типы дефектов металлов:
а) – вакансии; б) – атомы в междоузлиях; в) – атомы-примеси

Таким образом, для образования вакансии необходима энергия. Ориентировочно для большинства кристаллов эта энергия равна 1-2 эВ на вакансию. Для меди энергия образования вакансии равна 1-1,4 эВ [6].

2 Энергия образования вакансии

Энергия образования вакансии возникает в результате нарушения связей в кристаллической решётке при удалении атома из узла. При удалении атома из узла двухмерной решётки он разрывает четыре связи и сохраняет лишь две связи, когда оказывается на поверхности. Следовательно, работа образования вакансии равна энергии двух связей. Но такая схема образования вакансий не является строгой, поскольку описанный переход атома через всю решётку возможен только при наличии огромной кинетической энергии. Средняя энергия колебания атомов при обычных температурах гораздо меньше 1 эВ, поэтому вакансии образуются при значительных флуктуациях энергий.

Плотность вакансий в кристалле:

$$n/N = \exp(-E_v/kT), \quad (1)$$

где n – число вакансий; N – число атомов, E_v – энергия образования вакансии; k – постоянная Больцмана.

Таким образом, с увеличением температуры число вакансий растёт по экспоненциальному закону.

Если принять $E_v=1$ эВ ($1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж), то при температуре 627 °С величина n/N для меди примерно равна $\sim 10^{-5}$; значит, что на 10^5 атомов в решётке приходится ~ 1 вакансия.

Энергию образования вакансии можно рассчитать по формуле:

$$E_v^f = E_f - [(N_0 - 1)/N_0]E_i, \quad (2)$$

где E_i – энергия ячейки, E_f – энергия той же ячейки, но с вакансией, N_0 – число атомов в ячейке.

3 Равновесная концентрация комплексов

Дефекты, которые не являются взаимодополняющими, часто могут соединяться друг с другом, понижая при этом внутреннюю энергию кристалла. Например, если удаляется атом, соседствующий с вакансией так, что образуется вторая вакансия, то число связей, которые при этом надо разорвать, будет на одну меньше, чем число связей, разрывааемых при образовании вакансий в изолированном положении. Поэтому для образования *бивакансий* (комплекс из двух вакансий, расположенных в соседних узлах решётки кристалла и объединившихся в результате случайных

столкновений) требуется меньше энергии, чем для образования двух изолированных вакансий, причём разность этих энергий равна понижению внутренней энергии, получаемому при объединении двух вакансий в бивакансию. Можно записать

$$2E_v^F - B_2 = E_v^{2F}, \quad (3)$$

где E_v^F – энергия образования вакансии; B_2 – энергия связи вакансий в бивакансии; E_v^{2F} – энергия образований бивакансий.

Аналогичный термодинамический расчёт может быть проведён для простых комплексов, образованных вакансиями. В качестве примера и для того, чтобы продемонстрировать связь между равновесными концентрациями дефектов двух типов (моно- и бивакансий), приведём вывод формулы для концентрации бивакансии C_{v2} и соотношения, связывающего C_{v2} с концентрацией моновакансий C_{v1} .

Если координационное число (т.е. число ближайших соседей в кристаллической решётке) равно z , то имеется $zN/2$ соседних пар узлов решётки в кристалле (N – число узлов).

Бивакансии n_{v2} в этих парных узлах могут быть распределены следующим образом:

$$W = (zN/2)! / [(zN/2 - n_{v2})! n_{v2}!].$$

Процедура, использованная при выводе формулы относительной концентрации (см. предыдущую лабораторную работу), даёт

$$C_{v2} = n_{v2} / N = 1/2z \exp(-E_v^{2F} / kT).$$

Выразив энергию образования бивакансии E_v^{2F} через (3), можно записать:

$$C_{v2} = \frac{1}{2} z C_{v1}^2 \exp(B_2 / kT). \quad (4)$$

В случае ГЦК решётки, для которой $z=12$, соотношение между концентрациями двух типов дефектов C_{v1} и C_{v2} , может быть записано так:

$$v_2 / C_{v1} = 6 C_{v1} \exp(B_2 / kT), \quad (5)$$

где 6 – комбинаторный множитель, представляющий собой число независимых ориентировок вакансионного комплекса.

Те же рассуждения, что и при выводе формул (4)-(5) можно применить к любому комплексу вакансий (тривакансии, тетравакансии и т.п.). Большинство вакансий в чистых металлах в условиях теплового равновесия являются моновакансиями. Доля моновакансий даже вблизи точки плавления превышает 90% от общего числа вакансий. Роль бивакансии возрастает в условиях пересыщения кристалла вакансиями.

4 Вакансии в бинарных сплавах

Бинарные сплавы (от лат. binarius – двойной) состоят из двух компонентов (металлов или металла и неметалла).

В бинарных сплавах замещения вакансии, совершая случайные перескоки по решётке, могут оказаться вблизи атома растворённого элемента. Для некоторых элементов между их атомами и вакансиями возникает притяжение, а фактически захват, который как бы выводит такие вакансии из группы равновесных. Тем самым возрастает общее количество вакансий. Будем считать, что энергии образования вакансии вблизи и вдали от примесного атома X равны ε_{V0} и ε_{VX} соответственно. Тогда величина

$$\varepsilon_b = \varepsilon_{V0} - \varepsilon_{VX}$$

представляет энергию связи вакансии и растворённого атома. Обычно принимают, что ε_{V0} совпадает с энергией образования вакансии в основе сплава.

Экспериментальные измерения ε_b обычно проводят, сравнивая равновесные концентрации вакансий в чистых металлах и сплавах на их основе.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Проведём основной расчёт полной и когезионной энергий

NiAl:

1. # **Единицы измерения, размерность, граничные условия, стиль атомов**

2. units metal

3. dimension 3

4. boundary p p p

5. atom_style atomic

6. # ---- **Создание симуляционного блока, решётки и атомов**

7. lattice custom 2.86 a1 1.0 0.0 0.0 a2 0.0 1.0 0.0 a3 0.0 0.0

1.0 &

8. basis 0.0 0.0 0.0 basis 0.5 0.5 0.5

9. region whole block 0 5 0 5 0 5

10. create_box 3 whole

11. create_atoms 2 region whole basis 1 1 basis 2 2-

12. # ---- **Определение потенциалов межатомного взаимодействия**

13. pair_style eam/alloy

14. pair_coeff* * NiAlH_jea.eam.alloy Al Ni H

```

15. neighbor 2.0 bin
16. neigh_modify delay 10 check yes
17. # ----- Запуск минимизации -----
18. dump 1 all atom 100 dump.NiAl.*.atom
19. reset_timestep 0
20. thermo 100
21. thermo_style custom step lx pe press vol
22. fix 1 all box/relax x 0.0 y 0.0 z 0.0 vmax 0.001
23. min_style cg
24. minimize 1.e-10 1.e-11 1000 10000
25. # ----- Определение переменных -----
26. variable teng equal "pe"
27. variable l_const equal "lx"
28. variable lat_const equal "v_l_const/4"
29. variable eatom equal "2*pe/count(all)"
30. variable natoms equal "count(all)"
31. # ----- Вывод данных -----
32. print "#####Полная энергия = ${teng}
эВ#####"
33. print "Параметр решётки = ${lat_const} А"
34. print "Число атомов = ${natoms}"
35. print "Когезионная энергия = ${eatom} эВ"

```

Получаем когезионную энергию интерметаллида NiAl, равную -8.85 эВ.

В отличие от унарной системы, в бинарной нельзя убрать только один атом и по разности энергий сказать, что это и есть энергия образования вакансии. В случае бинарной системы NiAl возможны четыре варианта дефектов:

- образование бивакансии – одновременное удаление атомов алюминия и никеля;

- образование «антиструктурного» дефекта – атомы никеля и алюминия меняются местами;

- образование тройного дефекта – удаление атомов алюминия и никеля и помещение никеля в позицию удалённого алюминия;

- добавление междоузельного атома.

В расчётах 1-3 заменяемые атомы желательно должны располагаться как можно дальше друг от друга и не на одной линии. Можно поэкспериментировать и посмотреть как изменится энергия при другом расстоянии, однако рекомендуется для сравнения результатов в каждом из расчётов выбирать расстояние для дефектов приблизительно одинаковым.

Логичный вопрос – как узнать в каком месте находится какой тип атомов? Для этого открываем текстовым редактором **dump.NiAl.0.atom**. Внутри файла спустя несколько строк будет таблица:

Таблица 1. Файл дампа с типами и координатами системы

id	type	xs	ys	zs
1	1	0	0	0
2	2	0.125	0.125	0.125
3	1	0.25	0	0

В таблице будет список всевозможных атомов системы. В 1-м столбце – номер атома, во 2-м – тип атома (1 – алюминий, 2 – никель, 3 – водород), в 3-5 – координаты атома по x,y,z осям.

1 Расчёт энергии образования бивакансии

Удалим один атом никеля и один атом алюминия (помните, позиции атомов и их тип можно посмотреть в файле дампа!) вставив в конец входного файла (с 36 строки) следующее:

Создаём вакансии путём удаления атомов в выделенных областях

```
region vac1 sphere 1.0 1.0 1.0 0.3 side in
```

```
delete_atoms region vac1
```

```
region vac2 sphere 2.5 2.5 2.5 0.3 side in
```

```
delete_atoms region vac2
```

Минимизация и создание переменной

```
minimize 1.e-10 1.e-11 1000 10000
```

```
variable teng1 equal "pe"
```

```
# Вывод результата на экран
```

```
print "#####Энергия с вакансией = ${teng1}  
эВ#####"
```

Для определения энергии бивакансии из суммы энергии системы с вакансиями и когезионной энергии системы без вакансий вычитаем полную энергию системы без дефектов:

$$\varepsilon_2 = E_2 + \varepsilon_0 - E_0 = -555,27 + (-8.85) - (-566.4) = 2,22 \text{ эВ}$$

2 Расчёт энергии образования «антиструктурного» дефекта

Для следующего расчёта поменяем атомы никеля и алюминия, приписав для основного расчёта (аналогично, вставив код туда же):

```
#Меняем атомы местами
```

```
set atom 1 type 2
```

```
set atom 72 type 1
```

```
# Минимизация и создание переменной
```

```
minimize 1.e-10 1.e-11 1000 10000
```

```
variable teng1 equal "pe"
```

```
# Вывод результата на экран
```

```
print "#####Энергия с вакансией = ${teng1}  
эВ#####"
```

Для определения энергии «антиструктурного» дефекта из энергии системы с дефектом вычитаем полную энергию системы без дефектов:

$$\varepsilon_{NiAl} + \varepsilon_{AlNi} = E_1 - E_0 = 1,53 \text{ эВ.}$$

3 Расчёт энергии образования тройного дефекта

```
#Меняем атомы местами и удаляем атом
set atom 1 type 2
set atom 2 type 1
group va id 2 128
delete_atoms group va
# Минимизация и создание переменной
minimize 1.e-10 1.e-11 1000 10000
variable teng1 equal "pe"
# Вывод результата на экран
print "#####Энергия с вакансией = ${teng1}
эВ#####"
```

$$\varepsilon_3 = E_3 + \varepsilon_0 - E_0 = -555.79 + (-8.85) + 566.45 = 1,81 \text{ эВ.}$$

4 Расчёт энергии образования междоузельного дефекта

Добавим междоузельный атом водорода приписав для основного расчёта следующее:

```

create_atoms 3 single 0.10 0.10 0.00
minimize 1.e-10 1.e-11 1000 10000
variable natoms1 equal "count(all)"
variable teng1 equal "pe"
print "Число атомов = ${natoms1}"
print "#####Энергия с водородом = ${teng1}
эВ#####"
```

В строке **create_atoms 3 single 0.10 0.10 0.00** – командой create создаётся атом 3 типа (атом водорода) в координатах 0.1 0.1 0.0. Следующий блок аналогичен предшествующему из основного расчёта. Только имена переменных теперь надо взять другие.

Энергия образования междоузельного дефекта здесь будет равна разности энергии блока с водородом и без водорода:

$$E^f = E_m - E_0.$$

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

Рассчитать энергию образования бивакансии для AlCu.

Рассчитать энергию образования «антиструктурного» дефекта AlCu.

Рассчитать энергию образования тройного дефекта AlCu.

Рассчитать энергии образования междоузельного атома для AlCuH.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дать определение точечным дефектам.
2. Как образуются вакансии?
3. Дать определение бинарным сплавам.
4. Дать определение энергии образования вакансии.
5. Дать определение равновесной концентрации точечных дефектов.
6. Дать определение энергии образования междоузельных дефектов.

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Spiewak, Piotr & Kurzydowski, Kazimierz & Romand, I & Vanhellefont, Jan. (2008). First principles calculations of the formation energy of the neutral. p. 241-245.
2. URL: <http://lammmps.sandia.gov/>
3. URL: <http://skmf.eu/tutorial-for-ovito/>
4. Теоретическая механика. Упругие и тепловые свойства идеальных кристаллов: учебное пособие / И.Е. Беринский, А.М. Кривцова, А.М. Кударова [и др.]. Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2009. 143 с.
5. Калинин Б.А. Физическое материаловедение. Физика твёрдого тела: учебник. Москва: МИФИ, 2007. 636 с.
6. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергии точечных дефектов в металлах. Москва: Энергоатомиздат, 1983. 80 с.
7. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твёрдого тела: учебник. Москва: Высшая школа, 2000. 494 с.
8. Томилин В.И., Томилина Н.П., Бахтина В.А. Физическое материаловедение: учебное пособие. Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2012. 280 с.

Лабораторная работа № 4.

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА: МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛА

Цель работы – в программном пакете LAMMPS смоделировать плавление меди.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Переход вещества из твёрдого кристаллического состояния в жидкое называется плавлением. Чтобы расплавить твёрдое кристаллическое тело, его нужно нагреть до определённой температуры, т.е. подвести тепло. Температура, при которой вещество плавится, называется температурой плавления вещества [3].

1 Основные принципы метода молекулярной динамики

Суть метода молекулярной динамики заключается в том, что:

1) Задаются исходные координаты частиц в соответствии с кристаллической структурой вещества, его плотностью и температурой.

2) Рассчитывается движение некоторого числа характерных частиц рассматриваемого вещества под действием приложенных сил.

3) По характеристикам смещений атомов, произошедших вследствие приложенных сил или каких-либо возмущений в веществе, определяются макроскопические характеристики состояния этого вещества.

2 Уравнения движения

Уравнения движения имеют вид

$$\frac{dr_i}{dt} = V_i, m \frac{dV_i}{dt} = f_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N F(r_{ij}). \quad (1)$$

Здесь t – время, f_i – полная сила, действующая на частицу с номером i со стороны других частиц системы, $F(r_{ij})$ – сила, действующая на частицу с номером i со стороны частицы с номером j

$$F(r_{ij}) = -\nabla u(r_{ij}) = -\frac{\partial u(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{r_i - r_j}{r_{ij}}. \quad (2)$$

Численное решение системы уравнений движения (1) не-сложно построить, если известны координаты и скорости всех частиц в начальный момент времени. Для этого достаточно написать разложение координат и скоростей в ряд Тейлора и использовать эти уравнения в виде

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + V_i(t)\Delta t + \frac{1}{2} a_i(t)\Delta t^2$$

$$V_i(t + \Delta t) = V_i(t) + a_i(t)\Delta t,$$

где $a_i = f_i/m$ – ускорение частицы с номером i . Подобные формулы можно использовать, если все отброшенные члены ряда малы по сравнению с учтёнными.

Однако не все численные методы молекулярной динамики одинаково хорошо работают на больших временах. Внешне это

будет проявляться как не сохранение одной или нескольких физических величин (например, энергии или импульса системы). Обычно для решения системы уравнений (1) пользуются алгоритмом Верле в скоростной форме

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + V_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)\Delta t^2$$

$$V_i(t + \Delta t) = V_i(t) + \frac{1}{2}[a_i(t) + a_i(t + \Delta t)]\Delta t. \quad (3)$$

То есть, зная значения координат, скоростей и ускорений частиц в момент времени t мы сначала находим координаты в момент времени $t+\Delta t$ (первое уравнение (3)), затем с помощью выражения (2) рассчитываем силу и соответственно ускорения в момент времени $t+\Delta t$ по найденным уже координатам и, наконец, с помощью второго уравнения из (3) находим скорости в момент времени $t+\Delta t$.

3 Термодинамические системы

Обычно число частиц N в моделируемой системе берётся постоянным. Наиболее часто рассматриваются такие системы:

- замкнутая система объёма V , с заданным значением энергии E (микроканонический NVE ансамбль);
- система объёма V , находящаяся в термостате с температурой T (канонический NVT ансамбль);

- система, находящаяся под действием внешнего давления P при заданной температуре T (канонический NPT ансамбль).

Для обеспечения постоянства температуры и/или давления система подключается к эффективному термостату или баростату. В таком случае уравнения движения модифицируются, добавляя искусственно «трение». Коэффициент пропорциональности для этой силы трения зависит от отклонения общей температуры (или давления) от заданной.

4 Вычисление средних значений термодинамических величин

Метод молекулярной динамики позволяет найти мгновенные значения микроскопических величин системы, таких как координаты и скорости частиц. С помощью микроскопических величин можно вычислить мгновенные значения макроскопических величин системы, например: энергии, полного импульса, момента инерции. Однако мгновенные значения редко представляют практический интерес, поскольку в экспериментах наблюдаются средние значения физических величин. В статистической физике различают два вида средних: среднее по ансамблю и среднее по времени. В соответствии с эргодической гипотезой среднее по времени совпадает со средним по ансамблю.

Важной характеристикой системы является температура. Она может быть выражена через среднюю кинетическую энергию частиц системы по формуле

$$\langle \sum_{i=1}^N mv_i^2 \rangle = \frac{s}{2} k_B T,$$

где $\langle \dots \rangle$ обозначают усреднение по времени или по ансамблю, а s – число степеней свободы системы. В случае замкнутой системы $s=3(N-1)$, а в случае систем с постоянной температурой или давлением $s=3N$.

В молекулярной динамике мы изучаем эволюцию во времени одной и той же системы, поэтому для вычисления средних значений физических величин воспользуемся усреднением по времени. Так, среднее физической величины Ψ за k шагов моделирования будем искать по формуле

$$\langle \Psi \rangle_k = \frac{1}{k\Delta t} \int_0^{k\Delta t} \Psi(t) dt \approx \frac{1}{k} \sum_{j=0}^{k-1} \Psi(j\Delta t) = \frac{1}{k} \sum_{j=0}^{k-1} \Psi_j.$$

5 Критический зародыш

При переходе металла из жидкого состояния в кристаллическое образуются кристаллы. Процесс этот называется кристаллизацией. Металл стремится перейти в термодинамически более устойчивое состояние с меньшей свободной энергией.

Переход металла из жидкого или парообразного состояния в твёрдое с образованием кристаллической структуры называется первичной кристаллизацией. Образование новых кристаллов в твёрдом кристаллическом веществе называется вторичной кристаллизацией. Процесс кристаллизации состоит из двух одновременно идущих процессов зарождения и роста кристаллов.

Для того чтобы вызвать кристаллизацию, жидкий металл нужно переохладить до температуры ниже температуры плавления. При затвердевании и при аллотропическом превращении в металле вначале образуются центры кристаллизации, вокруг которых группируются атомы, образуя соответствующую кристаллическую решётку.

Механизм кристаллизации металла состоит в том, что при соответствующем понижении температуры внутри тигля с жидким металлом начинают образовываться мелкие кристаллики, называемые центрами кристаллизации или зародышами.

Для начала роста кристаллов из жидкого металла нужно, чтобы свободная энергия металла уменьшилась. Если же в результате образования зародыша свободная энергия металла увеличивается, то зародыш растворяется. Минимальный размер способного к росту зародыша называется критическим размером зародыша, а такой зародыш – устойчивым.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для моделирования плавления монокристалла никеля воспользуемся следующим кодом:

1. units metal
2. dimension 3
3. boundary p p p
4. atom_style atomic
5. lattice fcc 3.52
6. region whole block 0 7 0 7 0 7
7. create_box 1 whole
8. create_atoms 1 region whole
9. group all type 1
10. # ---- **Определение межатомного потенциала** -----
11. pair_style eam/alloy
12. pair_coeff * * NiAlH_jea.eam.alloy Ni
13. neighbor 2.0 bin
14. neigh_modify delay 10 check yes
15. # **Плавление**
16. fix my_temperature all npt temp 500.0 500.0 100.0 iso 0.0
0.0 1000.0
17. fix1 all nve
18. dumpid all atom 50 dump.melt

19. `dump2 all image 1000 image.*.jpg type type`
20. `thermo_style custom step lx pe press vol`
21. `thermo1000`
22. `run2500000`

Здесь в блоке «Плавление» греем кристалл от начальной температуры 500 К до конечной – 1000 К. Осуществляется вывод в файл дампа, показывающий процесс плавления (отклонения частиц от начальных положений). Так же процесс плавления выводится в картинки и существует возможность вывода дампа другими способами (например, в видео). О том, что кристалл расплавился можно судить по резкому изменению потенциальной энергии или по изображению. В данном примере кристалл расплавился между 32000 и 33000 шагами (см. рис. 1).

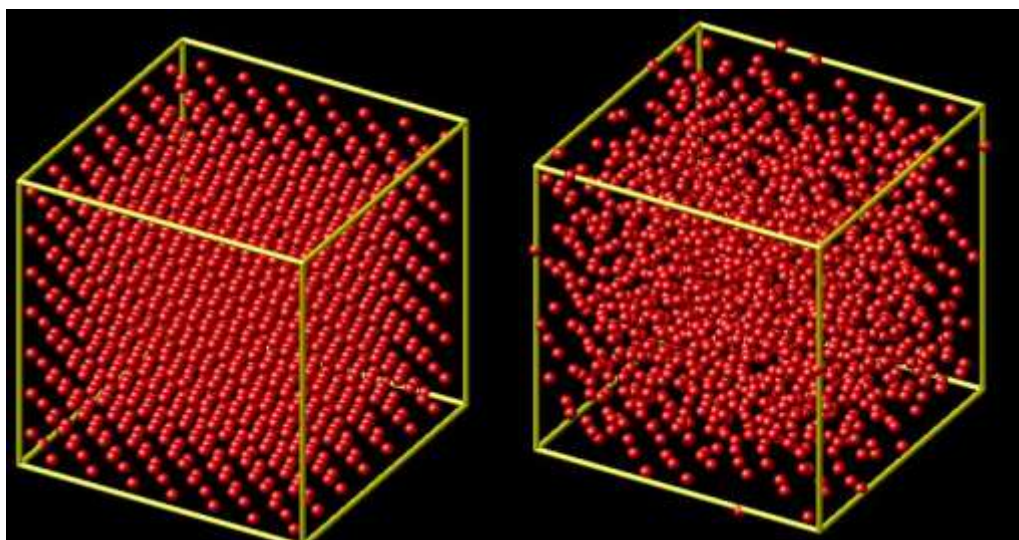


Рис. 1. Плавление кристалла никеля

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

Проведите аналогичные расчёты для алюминия, железа и меди. Укажите, за какое время при выбранной вами температуре произошло плавление.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие виды средних физических величин бывают в статической физике?
2. Какие бывают термодинамические системы?
3. В чем заключаются принципы молекулярной динамики?
4. Что такое кристаллизация?
5. В чем состоит механизм кристаллизации?
6. Что такое критический размер зародыша?

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. URL: <http://lammmps.sandia.gov/>
2. URL: <http://skmf.eu/tutorial-for-ovito/>
3. Багдасаров Х.С. Высокотемпературная кристаллизация из расплава. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2004. 160 с.
4. Теоретическая механика. Упругие и тепловые свойства идеальных кристаллов: учебное пособие / И.Е. Беринский, А.М. Кривцова, А.М. Кударова [и др.]. Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2009. 143 с.
5. Грот П. Физическая кристаллография и введение к изучению кристаллографических свойств важнейших соединений. Санкт-Петербург, 1897. 854 с.
6. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твёрдого тела: учебное пособие. Москва: Высшая школа, 2000. 494 с.
7. Завалищин А.Н., Покачалов В.В., Харитонов В.А. Линейные дефекты кристаллического строения металлов: учебное пособие. Магнитогорск: МГТУ им. Г.И. Носова, 2000. 71 с.

Лабораторная работа №5.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В НИКЕЛЕ

Цель работы – в программном пакете LAMMPS смоделировать диффузию водорода в никеле (междоузельный механизм).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Реальные твёрдые тела никогда не обладают однородной структурой и, как правило, содержат широкий набор дефектов. Все металлы и сплавы имеют зерённую структуру. Размер и характеристики зерна сильно влияют на свойства материалов и протекание в них различных процессов.

Диффузия – процесс самопроизвольного распространения вещества в пространстве, связанный с неоднородностью его распределения и обусловленный атомным молекулярным движением частиц.

Диффузия контролирует эволюцию структуры и свойств материалов в процессе их производства и в процессе эксплуатации.

Основной термодинамической переменной канонического ансамбля, определяющей вероятностное распределение состояний, является абсолютная температура T . Ансамбль обычно так-

же зависит от механических переменных, таких как количество частиц в системе N и объём систем V , каждая из которых влияет на характер внутренних состояний системы. Ансамбль с этими тремя параметрами иногда называют ансамблем NVT .

1 Диффузия водорода в никеле

Междоузельный механизм – реализуется путём перехода мигрирующего атома (как правило, примесного) из одного положения в другое, без его локализации в узлах кристаллической решётки. Такой механизм имеет место в несовершенных кристаллах, когда атомы растворённого вещества располагаются между узлами кристаллической решётки.

Растворённый атом водорода представляет собой точечный дефект кристаллической структуры, которые образуются при переходе атомов водорода из внешней среды в междоузлие решётки и обуславливают релаксацию кристаллической решётки и соответствующее изменение фононного и электронного спектров металла.

Атомы водорода часто занимают в кристаллической решётке однотипные междоузлия [4]. При этом каждый диффузионный скачок преодолевает одинаковые потенциальные барьеры, что приводит в рамках активационной модели к закону Аррениуса. В

другом случае, в системах, в которых атомы водорода могут занимать разные типы междоузлия, необходимо преодолеть потенциальные барьеры разной высоты. В результате невозможно охарактеризовать процесс диффузии водорода в металлах единой энергией активации, что приводит к отклонению от закона Аррениуса.

Основной механизм диффузии водорода в ГЦК металлах – междоузельный. Процесс диффузии водорода в кристаллической решётке никеля заключается в последовательном пересечении междоузлий соответствующего типа. При совершении определённого числа колебаний атом поглощает дополнительную порцию энергии, превышающей некоторый потенциальный барьер, и делает прыжок в другое равновесное положение на расстояние порядка параметра кристаллической решётки. В результате атом с течением времени осуществляет случайные блуждания.

Если система $Ni-H$ находится в равновесном состоянии, и отсутствуют градиенты концентрации, то при тепловом движении атомов в ней происходит только диффузионное перемешивание. Это явление называется самодиффузией. Согласно Эйнштейну, коэффициент самодиффузии D^* имеет следующий физический смысл:

$$D^* = \frac{\langle R^2 \rangle}{6\tau}, \quad (1)$$

где $1/6$ – геометрический множитель для случая трёхмерной диффузии, $\langle R^2 \rangle$ – средний квадрат перемещения (удаления диффундирующей частицы от начального положения) за время τ [4].

Таким образом в молекулярной динамике будем использовать уравнение (1).

Коэффициент самодиффузии D^* обычно рассматривается как «истинный» коэффициент диффузии, отражающий фундаментальные свойства атомов, то есть их диффузионную подвижность в данной среде.

Если равновесие нарушено, и в конденсированной среде имеются градиенты концентрации, градиенты упругих напряжений и, в общем случае, градиенты химического потенциала и температуры, то появляются направленные диффузионные потоки. Первый закон Фика утверждает, что между плотностью диффузионного потока j данного химического вещества и его градиентом концентрации ∇c имеется линейная зависимость:

$$j = -D\nabla c,$$

где D – коэффициент диффузии, c – концентрация внедрённых атомов в единице объёма, ∇ – оператор градиента.

В первом законе Фика коэффициент диффузии D (КД), называемый коэффициентом химической диффузии, характери-

зует скорость выравнивания концентрации данного диффундирующего химического вещества. При малой концентрации диффундирующих атомов, коэффициенты диффузии D^* и D не зависят от концентрации и равны между собой.

Уравнение второго закона Фика определяет изменение распределения диффундирующих атомов в пространстве с течением времени:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

в левой части второго уравнения Фика представлена скорость изменения концентрации во времени, а в правой части уравнения – вторая частная производная, которая выражает пространственное распределение концентрации, а именно выпуклость функции распределения температур, проецируемую на ось x .

Зависимость коэффициента диффузии от температуры выражается законом Аррениуса:

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right], \quad (3)$$

где D_0 – предэкспоненциальный коэффициент, E_a – энергия активации, k – константа Больцмана, T – температура.

Энергией активации диффузии E является наименьшая энергия, необходимая для перемещения атомов из одного междоузельного положения в другое. Энергия активации E_a характери-

зается упругой энергией матрицы металла, которую необходимо сообщить решётке, чтобы раздвинуть атомы решётки при нулевой температуре для образования полости размером, равной объёму атома водорода. Видно, что в рамках этих представлений энергия активации зависит от упругости матрицы, от размера атома внедренного вещества, но не зависит от массы этого атома. В связи с тем, что величина энергии активации входит в показатель степени, то она очень сильно влияет на величину коэффициента диффузии.

2 Расчёт коэффициента в диффузии

Для определения коэффициента диффузии методом молекулярной динамики используется метод расчёта среднеквадратичного смещения. Среднеквадратичное отклонение частиц от начального положения в течение времени t определяется соотношением:

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle, \quad (5)$$

где $r(t)$ – положение частиц в момент времени t ; $r(0)$ – положение частиц в начальный момент времени. Усреднение перемещения проводится по всем атомам системы (или атомам данного типа, если система многокомпонентная).

На основе соотношения Эйнштейна среднеквадратичное смещение атомов прямо пропорционально времени:

$$\langle \vec{r}^2(t) \rangle = 6Dt.$$

Коэффициент пропорциональности D в данной формуле представляет собой коэффициент диффузии. Таким образом, коэффициент диффузии D можно определить на основе зависимости среднеквадратичного смещения атомов (MSD) от времени:

$$D = \frac{\langle \vec{r}^2(t) \rangle}{6t}. \quad (6)$$

Из формулы (5) видно, что для определения коэффициента диффузии при заданной температуре, необходимо построить график зависимости среднеквадратичного смещения от времени. Наклон линейной зависимости определяет коэффициент диффузии D (рис. 2). С ростом температуры среднеквадратичное смещение увеличивается.

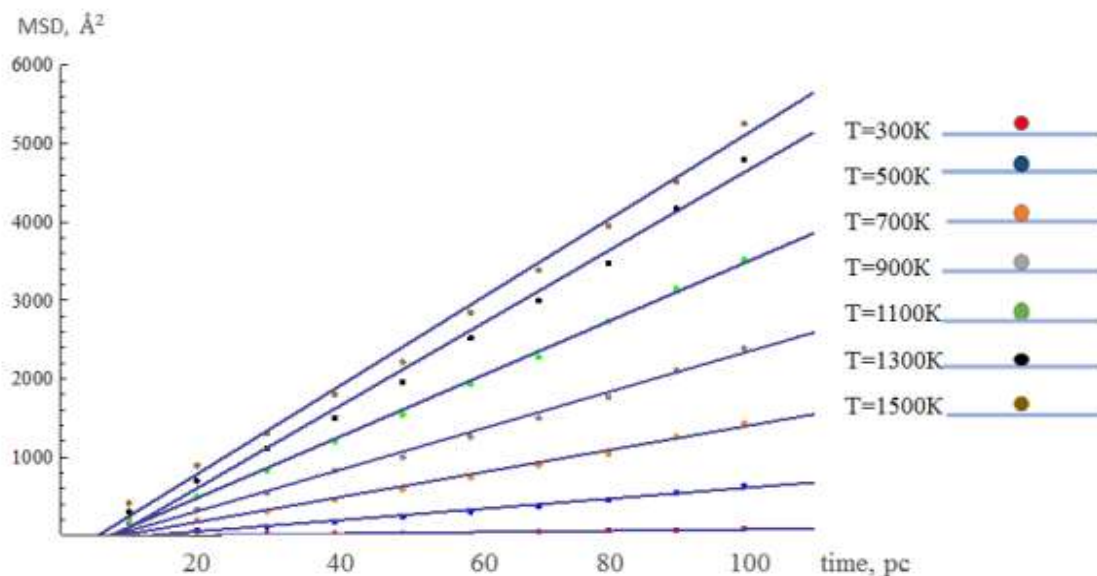


Рис. 2. Зависимость среднеквадратичного смещения атомов от температуры

3 Диффузия алюминия в железе

Вакансионный механизм – это примесный или собственный атом мигрирует на место вакансии, освобождая своё место в узле кристаллической решётки. При температуре, отличной от нуля градусов Кельвина, любое твёрдое тело содержит определённое число дефектов решетки в виде вакансий или бивакансий.

Атомы, находящиеся в нормальных узлах, могут скачком занимать соседнее вакантное место. При этом вакансия займёт место диффундирующего атома. Многократное повторение такого процесса представляет собой диффузию атомов в одном направлении, а вакансий – в обратном. В области вакансии потенциальный барьер имеет пониженное значение, и атом может преодолевать его достаточно легко.

С точки зрения энергии этот механизм является предпочтительным, так как энергия активации затрачивается практически только на работу отрыва частиц.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для моделирования диффузии водорода в никеле создадим входной сценарий, следующего содержания:

```
units metal
```

```
dimension 3
```

```
boundary p p p
```

```
atom_style atomic
```

```
#
```

```
lattice fcc 3.52
```

```
region whole block 0 5 0 5 0 5
```

```
create_box 2 whole
```

```
create_atoms 1 region whole
```

```
group all type 1
```

```
# ----- Define Interatomic Potential -----
```

```
pair_style eam/alloy
```

```
pair_coeff * * NiAlH_jea.eam.alloy Ni H
```

```
neighbor 2.0 bin
```

```
neigh_modify delay 10 check yes
```

```
# ----- Run Minimization -----
```

```
reset_timestep 0
```

```
thermo 10
```

```

thermo_style custom step lx pe press vol

min_style cg

minimize 1.e-10 1.e-11 1000 10000

# ----- Run Minimization 2-----

# Now allow the box to expand/contract

reset_timestep 0

thermo 100

thermo_style custom step lx pe press vol

fix 1 all box/relax x 0.0 y 0.0 z 0.0 vmax 0.001

min_style cg

minimize 1.e-10 1.e-11 1000 10000

variable l_const equal "lx"

variable lat_const equal "v_l_const/5"

####

print " "

print "After third minimization:"

print "lattice constant: ${lat_const} A"

variable eatom equal "pe/count(all)"

print "energy per atom: ${eatom} eV/atom"

variable e0 equal "v_eatom"

variable toten equal "pe"

```

```

print "total energy : ${toten} eV/atom"

### vacancy

group va id 130

delete_atoms group va

minimize 1.e-10 1.e-11 1000 10000

print "total energy : ${toten} eV/atom"

### atom of H is set

create_atoms 2 single 0.51 0.51 0.5
create_atoms 2 single 0.1 0.31 0.71
create_atoms 2 single 0.71 0.1 0.21
create_atoms 2 single 0.31 0.51 0.5
create_atoms 2 single 0.1 0.81 0.71
create_atoms 2 single 0.71 0.1 0.81

group hydr type 2

minimize 1.e-10 1.e-11 1000 10000

dump 1 all atom 1000 dump.Ni.*.atom

variable toten1 equal "pe"

print "final energy : ${toten1} eV/atom"

variable eH equal "v_toten1+2218.958"

variable n equal "count(hydr)"

print "number of H atoms: $n"

```

```

print "energy of H atom: ${eH}"

##### MD

print "=====
print "start diffusion"

velocity all create 1000.0 11213

unfix 1

variable disp atom c_dsp

compute dsp hydr displace/atom

thermo_style custom step temp pe etotal press vol

fix 1 all npt temp 500.0 500.0 100.0 iso 0.0 0.0 1000.0

dump 4a hydr custom 10000 dump500.%.disp id type c_dsp[4]

#dump 4b hydr custom 25000 dump2.%.disp id type c_dsp[4]

#dump 4c hydr custom 100000 dump3.%.disp id type c_dsp[4]

run 100000

```

Следующей задачей является расчёт коэффициента диффузии на основе соотношения Эйнштейна (1). Для этого создадим таблицу в Excel.

Из выходного файла с расчётом выписываем данные в таблицу. В первом столбце (столбец *A*) прописываем **timestep** (временной шаг в пикосекундах). В столбцах *B-G* будут прописаны отклонения добавленных атомов водорода, т.е. 500-ый атом – это

первый атом водорода, 501-ый – второй атом водорода, 505-ый – шестой атом водорода. В столбце *H* прописывается формула отклонения атомов водорода, а именно $R_{mid}=(B2+E2+C2+D2+F2+G2)/6$. В столбце *I* – среднеквадратичное отклонение R_{mid}^2 , которое рассчитывается по формуле (1) ($H2*H2$). В следующем столбце *J* надо включить расчёт коэффициента диффузии по формуле (6). В столбце *K* коэффициент диффузии нужно перевести в систему СИ (т.е. столбец $J*10^{-3}$). В столбце *L* прописывается КД как угол наклона среднеквадратичного отклонения ($=НАКЛОН(I2:I11;A2:A11)*1E-20/6/0,000000000000000001$).

Таблица 1. Расчёт коэффициента диффузии

Time step	500	501	502	503	504	505	Rmid	Rmid ²	D, м ² /с	D, м ² /с
10000										
20000										
30000										
40000										
50000										
60000										
70000										
80000										
90000										
100000										

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

1. По вариантам повторить все эти расчёты для других температур (500, 800, 1000, 1700, 2000).

2. Общее задание – подставить полученные значения и получить зависимость КД от Т. Построить график (по табл. 2) и сделать выводы.

Таблица 2. Зависимость коэффициента диффузии от температуры

Т, К	$1/RT$, моль/Дж	D, м ² /с
500		
800		
1000		
1300		
1700		
2000		

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дать определение диффузии.
2. Что такое коэффициент диффузии?
3. Что такое коэффициент самодиффузии?
4. Что такое градиент концентрации?
5. Что такое междоузельный механизм?

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. URL: <http://lammmps.sandia.gov/>
2. URL: <http://skmf.eu/tutorial-for-ovito/>
3. Агафонов А.Н., Еремин А.В. Метод классической молекулярной динамики в моделировании физико-химических процессов: учебное пособие. Самара: Издательство Самарского университета, 2017. 68 с.
4. Взаимодействие водорода с металлами: учебное пособие / В.Н. Агеев, И.Н. Бекман, О.П. Бурмистрова [и др.]. Москва: Академия наук СССР, Институт физической химии. Наука, 1987. 269 с.
5. Аксенова Е.В., Кшевецкий М.С. Физический практикум. Вычислительные методы исследования молекулярной динамики: учебно-методическое пособие. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2009. 50 с.
6. Гапонцев А.В., Кондратьев В.В. Диффузия водорода в неупорядоченных металлах и сплавах // УФН. 2003. Т. 173, № 10. С. 1107-1129.
7. Калинин Б.А. Физическое материаловедение. Физика твёрдого тела: учебник. Москва: МИФИ, 2007. 636 с.
8. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твёрдого тела: учебник. Москва: Высшая школа, 2000. 494 с.

Лабораторная работа №6.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГРАНИЦ ЗЕРЁН В LAMMPS

Цель работы – промоделировать границы зерён в пакете Lammps.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Поликристаллы состоят из большого числа мелких монокристаллов, которые называют зёрнами. Зёрна разделены некоторыми зонами перехода – границами зерён. Граница зерна представляет собой поверхность между двумя монокристаллами различной ориентации, которые примыкают друг к другу, т.е. некий сплошной переход от одного монокристалла к другому. Бюргерс предположил, что границы зерён с малым углом разориентировки φ состоят из совокупности дислокаций.

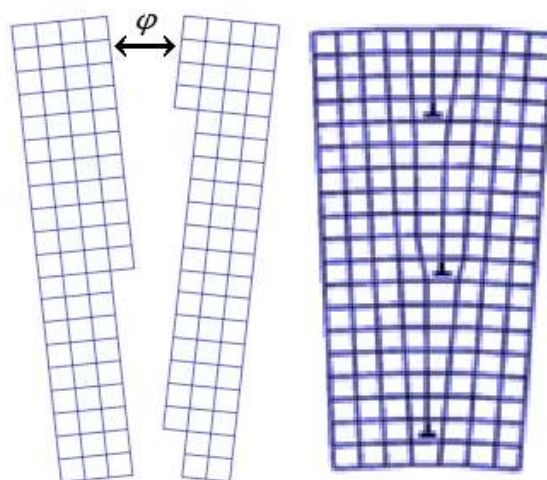


Рис. 1. Зёрна и малоугловая граница

Если углы разориентировки j соседних зёрен кристаллической решётки невелики ($5-10^\circ$), то границы называют *малоугловыми границами*, или *субграницами*, а ограниченные ими области решётки – *субзёрнами*. Такие границы могут присутствовать как между зёрнами поликристалла, так и в монокристаллах. Угол разориентировки связан с модулем вектора Бюргерса \vec{b} краевых дислокаций и расстоянием D между ними соотношением

$$\tan \varphi \approx \varphi = \frac{b}{D}.$$

Если же углы разориентировки превышают 10° , то границы называются *большеугловыми*. В поликристаллических материалах размер зёрен от 1 до 1000 мкм. Зёрна разориентированы, повернуты одни относительно других до десятков градусов. Границы являются основным дефектом в металлах. На границах между зёрнами атомы не имеют правильного расположения. Существует переходная область шириной в несколько атомных диаметров, в которой решётка одного зерна переходит в решётку другого зерна с иной ориентацией. Строение переходного слоя (границы) способствует скоплению в нём дислокаций, так как при переходе через границу ни плоскость скольжения, ни вектор Бюргерса не сохраняются неизменными. Нарушение правильности располо-

жения способствует тому, что на границах зёрен повышена концентрация тех примесей, которые понижают поверхностную энергию. Внутри зёрен нарушается правильное кристаллическое строение.

Зёрна в поликристаллах не являются монолитными, а состоят из отдельных субзёрен, которые повернуты одно относительно другого на малый угол. Субзерно является многогранником, в котором содержится либо незначительное количество дислокаций, либо их совсем нет.

1 Типы и структура границ

Границы субзёрен и зёрен в металлах разделяют на малоугловые и большеугловые. Малоугловые границы наблюдаются между субзёрнами и имеют дислокационное строение. Малоугловую границу можно представить с помощью ряда параллельных краевых дислокаций. Образование субзёрен с малоугловыми дислокациями называется полигонизацией. Структура большеугловых границ более сложная. Субграницы образованы определёнными системами дислокаций. В зависимости от того, какой материал и какое воздействие на него оказывает окружающая среда, находится расположение дислокаций. Если металл мало деформирован, то местом скопления дислокаций являются плоскости скольжения. Если же такие металлы, как алюминий, железо

подвергаются сильной деформации, то дислокации представлены в виде сложных сплетений: пространств, сетки.

Структура, в которой субзерна разориентированы друг относительно друга на $15-300^\circ$, является блочной или мозаичной.

Плотность дислокаций в металле повышается при увеличении угла разориентации субзерён и уменьшением их величины. Атомы, расположенные на границах зерён, и атомы на поверхности кристалла из-за нескомпенсированности сил межатомного взаимодействия, имеют более высокую потенциальную энергию, по сравнению с атомами в объёме субзерён. Наличие дислокаций влияет на прочностные качества металлов.

2 Двойниковые границы зерён

Двойниковая граница представляет собой обычную атомную плоскость между двумя областями кристалла, которые в структурном отношении являются зеркальными отражениями друг друга в этой плоскости. Благодаря двойниковому образованию репродуцируется исходная структура решётки, ориентация которой, однако, изменяется. Возникновение двойников можно понимать как однородный процесс среза. Это означает, что часть кристалла переходит зеркально-симметрично к плоскости двойников в двойниковую ориентацию. С таким процессом наклона вынужденно связано изменение в последовательности упаковки:

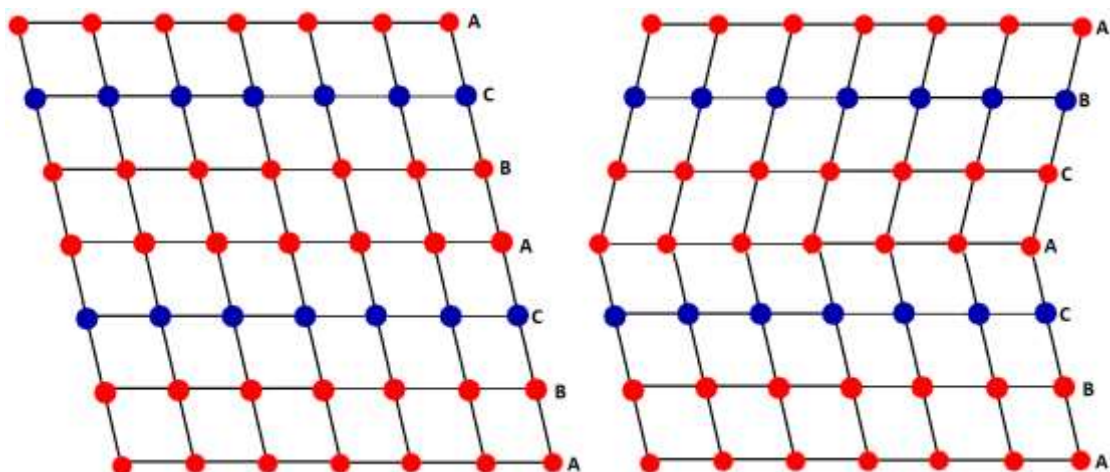


Рис. 2. Образование двойниковой границы путём поворота верхней зоны решётки в двойниковое положение с соответствующим изменением последовательности упаковки (когерентная двойниковая граница)

Плоскость решетки, вокруг которой происходит наклон, представляет собой когерентную двойниковую границу. Если наклонённая зона проходит не через всё зерно, а кончается внутри него, возникают также некогерентные двойниковые границы.

Когерентные двойниковые границы всегда прямые, в то время как некогерентные могут иметь неправильные формы. Механическое двойниковое образование наблюдается при высоких скоростях деформации и низких температурах предпочтительно в металлах со сравнительно небольшим числом систем скольжения (ОЦК и ГПУ). Изменение формы бездиффузионным путём (сдвиговым) может пониматься при этом до некоторой степени как последняя возможность преобразования напряжения в материале, прежде чем наступает образование трещин.

3 Описание границ зерён

Геометрические модели произвольных границ достаточно сложные, поэтому обычно предлагаются к рассмотрению более простые, особые модели границ.

Если в простой кубической решётке два зерна по разные стороны от грани куба повернуть вокруг вектора ω , лежащего в плоскости грани $\{100\}$, симметрично, т.е. на один угол, то получится граница, называемая симметричной границей наклона. Она относится к простейшим границам, имеющим одну степень свободы, характеризующуюся углом поворота одной решётки относительно другой. Согласно такой схеме (рис. 3) в кристалле симметрично относительно грани куба (010) вырезан клин с углом θ . Поворот каждой части кристалла вокруг вектора ω , совпадающего на рис. 3 с осью x , на угол $\theta/2$ приводит к образованию симметричной наклонной границы с одной степенью свободы.

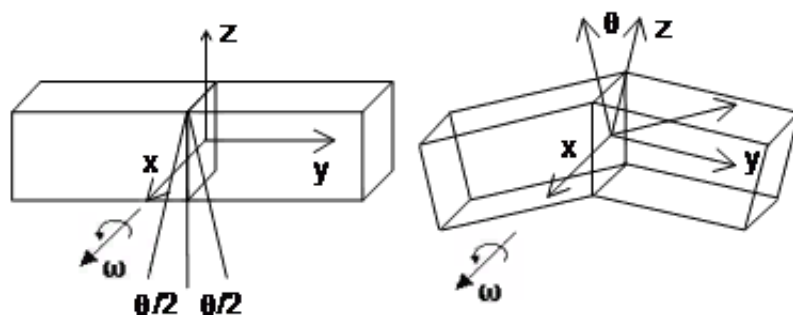


Рис. 3. Схема образования симметричной границы наклона; вектор поворота ω лежит в плоскости грани

Наиболее просто наклонную малоугловую симметричную границу с одной степенью свободы можно представить в виде стенки краевых дислокаций. Атомное строение такой границы можно проиллюстрировать следующим образом. Срежем часть кристалла с кубической решёткой по плоскости, расположенной под углом $\theta/2$ к поверхности параллельно направлению $\{100\}$. На наклонной поверхности кристалла появятся периодические ступеньки (рис. 4) с расстоянием

$$AB = \frac{h}{\sin \frac{\theta}{2}}.$$

Тогда число ступенек на единицу длины $\rho = 1/AB$ (плотность ступенек) зависит от угла среза $\theta/2$ и равно

$$\rho = \frac{\sin \frac{\theta}{2}}{h}. \quad (1)$$

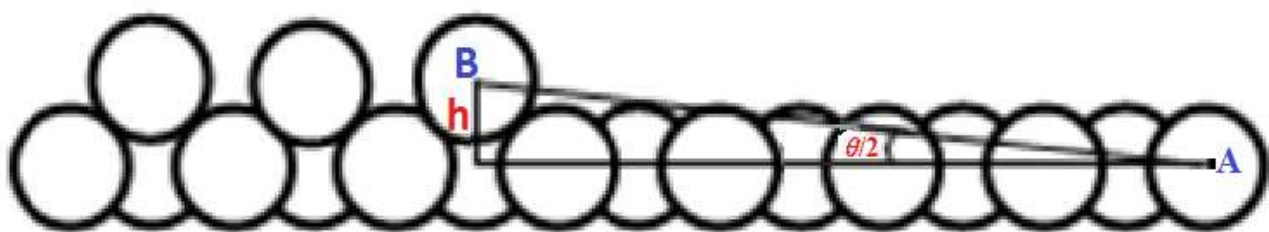


Рис. 4. Ступенька на поверхности, расположенной под углом $\theta/2$ к грани $\{100\}$ кристалла с ГЦК решеткой

Когда два кристалла с такими ступенчатыми поверхностями (рис. 5) состыкуются, произойдет упругое сопряжение их решёток с небольшим искажением за исключением края ступенек, ко-

торые превратятся в экстраплоскости, оканчивающиеся краевыми дислокациями с вектором Бюргерса, равным высоте ступеньки.

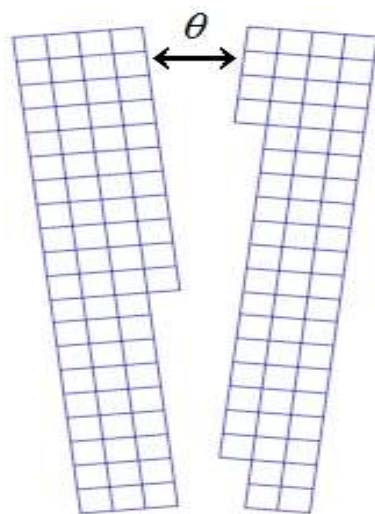


Рис. 5. Строение малоугловой симметричной границы наклона: два кристалла, разориентированные на угол θ

Область разделения двух кристаллов – граница является стенкой дислокаций одного знака. Кристаллы симметрично развернуты относительно границы на малые углы $+\theta/2$ и $-\theta/2$ вокруг вектора поворота ω , совпадающего с направлением $[100]$, с суммарным углом θ . Положение границы относительно одного из зёрен характеризуется одним углом или одной степенью свободы.

Подставляя $h=b$ в формулу (1), получаем число дислокаций в обоих зёрнах на единицу длины границы или плотность дислокаций:

$$\rho = 2 \sin \frac{\theta}{b}. \quad (2)$$

Если угол разориентировки мал, то плотность дислокаций

$$\rho = \theta/b,$$

а среднее расстояние между дислокациями

$$d = b/\theta. \quad (3)$$

Исходя из формулы (3) видно, что чем меньше межплоскостное расстояние, тем больше угол разориентировки.

Также существуют границы наклона и кручения. Граница чистого наклона: ось разориентировки лежит в плоскости границы. Граница чистого кручения: ось разориентировки перпендикулярна плоскости границы.

Если не рассматривать внутреннюю атомную структуру границы, то для её описания достаточно знать 5 макроскопических параметров: 3 параметра, описывающих взаимную ориентацию сопрягающихся кристаллов, определяемые углом θ и осью разориентировки, и 2 параметра, описывающие ориентацию поверхности границы, характеризуемую единичной нормалью к ней. Характеристикой сопряжения решёток при разориентации зёрен является Σ – обратная плотность совпадающих узлов. Характерным дискретным углам поворота соответствует определённая плотность совпадающих узлов, т.е. их доля по отношению ко всем узлам решётки металла. Обычно рассматривают решётки совпадающих узлов при значениях Σ , находящихся в интервале 3-25 (при $\Sigma=1$, $\theta=0$). Например, для $\Sigma=55$ угол разориентации зёрен примерно равен $\theta \approx 36,9^\circ$.

ПОРЯДОК ВЫПОЛНЕНИЯ РАБОТЫ

Для моделирования границы зерён в меди создадим входной сценарий, следующего содержания:

```
units metal
```

```
dimension 3
```

```
boundary p p p
```

```
atom_style atomic
```

```
# ----- Создание атомной структуры -----
```

```
lattice fcc 3.615
```

```
lattice fcc 3.615 orient x 0 7 1 orient y 0 -1 7 orient z 1 0 0
```

```
region whole block 0 10 -6 6 0 1
```

```
create_box 2 whole
```

```
region upper block INF INF 0 INF INF INF
```

```
create_atoms 1 region upper
```

```
region lower block INF INF INF 0 INF INF
```

```
lattice fcc 3.615 orient x 0 7 -1 orient y 0 1 7 orient z 1 0 0
```

```
create_atoms 2 region lower
```

```
group upper type 1
```

```
group lower type 2
```

```
# ----- Определение межатомного потенциала -----
```

```
pair_style eam/alloy
```

```
pair_coeff * * Cu_mishin1.eam.alloy Cu Cu
```

```

neighbor 2.0 bin
neigh_modify delay 10 check yes
# -----ещение атомов и удаление перекрывающихся атомов----
displace_atoms upper move 0.9 0 0 units lattice
delete_atoms overlap 0.35 lower upper
# ----- Определение настроек-----
compute csym all centro/atom fcc
compute eng all pe/atom
compute eatoms all reduce sum c_eng
# ----- Запуск минимизации-----
reset_timestep 0
thermo 10
thermo_style custom step pe lx ly lz press pxx pyy pzz c_eatoms
dump 1 all cfg 25 dump.sig5_minimization_*.cfg mass type xs ys zs
c_csym c_eng fx fy fz
dump_modify 1 element Cu Cu
min_style cg
minimize 1e-15 1e-15 5000 5000
undump 1
# ----- Запуск второй минимизации-----
# Теперь позволим коробке расширяться/сокращаться перпенди-
кулярно к границе зерна
reset_timestep 0

```

```

thermo 10

thermo_style custom step pe lx ly lz press pxx pyy pzz c_eatoms

fix 1 all box/relax y 0 vmax 0.001

min_style cg

minimize 1e-15 1e-15 5000 5000

# ----- Расчёт зернограничной энергии-----

variable minimumenergy equal -3.540000

variable esum equal "v_minimumenergy * count(all)"

variable xseng equal "c_eatoms - (v_minimumenergy * count(all))"

variable gbarea equal "lx * lz * 2"

variable gbe equal "(c_eatoms - (v_minimumenergy *
count(all)))/v_gbarea"

variable gbemJm2 equal ${gbe}*16021.7733

variable gbernd equal round(${gbemJm2})

print "Зернограничная энергия = ${gbemJm2} мДж/м^2"

print "Расчёт завершился успешно"

```

Здесь в блоке создания атомной структуры мы задаём 2 региона (верхний и нижний) разориентируя их друг относительно друга. Команда `c_eatoms` выполняет уменьшение суммы вектора `c_eng` (когезионной энергии) для всех атомов. Зернограничную энергию рассчитываем как разницу между когезионными энергиями меди (с границей зерна и без) к объёму границы зерна.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАДАНИЯ

Проведите аналогичные расчёты структуры границы зерна $\Sigma 5$ для никеля и алюминия.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое граница зерна?
2. Какие типы границ зерён бывают?
3. Что такое субзерна?
4. Каковы размеры зерён?
5. Какова структура границ зерён?

РЕКОМЕНДУЕМЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. URL: <http://lammmps.sandia.gov/>
2. URL: <http://skmf.eu/tutorial-for-ovito/>
3. Аксенова Е.В., Кшевецкий М.С. Физический практикум. Вычислительные методы исследования молекулярной динамики: учебно-методическое пособие. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2009. 50 с.
4. Никонов А.Ю. Эволюция кристаллической решётки вблизи внутренних и внешних границ раздела в условиях сдвигового динамического нагружения. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата физ.-мат. наук. Томск, ИФПМ СО РАН, 2015. 136 с.
5. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твёрдого тела: учебное пособие. Москва: Высшая школа, 2000. 494 с.
6. Завалищин А.Н. , Покачалов В.В. , Харитонов В.А. Линейные дефекты кристаллического строения металлов: учебное пособие. Магнитогорск: МГТУ им. Г.И. Носова, 2000. 71 с.
7. Влияние пластической деформации на изменение ориентировки границ в металлических материалах: учебное пособие. / Г.А. Салищев, С.Ю. Миронов, С.В. Жеребцов, А.Н. Беляков // Materials Physics and Mechanics. 2016. № 25. С. 42-48.

Учебное издание

*Дивинский Сергей Васильевич,
Поков Александр Владимирович,
Сигнеглазов Дмитрий Сергеевич,
Наумова Ангелина Александровна*

**МОДЕЛИРОВАНИЕ В ФИЗИКЕ
КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ
НА ОСНОВЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОГРАММЫ LAMMPS**

Практикум

Редактор И.П. Ведмидская
Компьютерная вёрстка И.П. Ведмидской

Подписано в печать 30.12.2020. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печ. л. 6,25.

Тираж 25 экз. Заказ . Арт. – 26(РЗП)/2020.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА С.П. КОРОЛЕВА»
(САМАРСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)
443086, САМАРА, МОСКОВСКОЕ ШОССЕ, 34.

Издательство Самарского университета.
443086, Самара, Московское шоссе, 34.

