

# Лабораторная работа №2.

## Исследование плавления наночастиц Ni методом молекулярной динамики

**Варианты заданий:** ваш порядковый номер в журнале. Для каждого варианта рассматриваются две наночастицы никеля разного размера. Начальную атомную конфигурацию вы выбираете в папке "Варианты": "№ варианта".

Результат представить в отчете. Обязательно наличие программного кода и графиков.

Кластеры или наночастицы металлов играют важную роль для понимания перехода от микроскопической структуры к макроскопической. Кластеры Ni представляют интерес и имеют потенциальное значение в физике и химии переходных металлов. Кластеры Ni представляют особый интерес из-за их практического применения в ферромагнетизме и их суперпарамагнитного поведения. Фазовые переходы кластеров интенсивно изучались как теоретически, так и экспериментально. Ранние теории плавления были сосредоточены на роли неустойчивости твердого тела. Более поздние теории подчеркивали роль дефектов и поверхности. Из молекулярно-динамических исследований, следуют доказательства того, что плавление начинается на внешних поверхностях или вдоль внутренних дефектов, таких как границы зерен или дислокации. Изучение плавления в небольших кластерах имеет отношение к лучшему пониманию процесса плавления и влияния размера кластера: при уменьшении размера кластера доля поверхностных атомов увеличиваются, и роль, которую играет поверхность в процессе плавления, будет увеличиваться. Ранние исследования показывают, что (а) температура плавления кластеров ниже, чем температура плавления идеального объемного твердого вещества, и (б) температура плавления на поверхности, как ожидается, будет ниже, чем общая температура плавления из-за беспорядка, появляющегося сначала на поверхности кластера в результате того, что среднее

координационное число поверхностных атомов меньше, чем у объемных атомов для кластера заданного размера.

Для того, чтобы исследовать процесс плавления наночастицы можно контролировать следующие параметры:

1. Калориметрическую кривую, которая представляет собой потенциальную энергию на атом как функцию температуры.
2. Изменение локального разогрева, вычисляемое как

$$C/Nk_B = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{N(k_B T)^2}, \quad (1)$$

где  $\langle \rangle$  обозначают осреднение по всей траектории,  $N$  - количество атомов в наночастице (нанокластере),  $E$  - средняя потенциальная энергия на атом и  $k_B$  - константа Больцмана.

3. Изменение среднего межатомного расстояния, вычисляемое как

$$d_{av} = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j}^N r_{ij}, \quad (2)$$

где  $r_{ij}$  - это расстояние между атомами  $i$  и  $j$ .

4. Расстояние между ближайшими соседями  $d_{nn}$ .
5. Среднее координационное число, вычисляемое как

$$C_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c_i, \quad (3)$$

где  $c_i$  - это координационное число атома  $i$ .

Кроме того может быть рассчитана функция радиального распределения (ФРР) и распределение по длинам связей для некоторых критических температур. Функция радиального распределения покажет имеет ли наночастица при данной температуре кристаллическую, аморфную или жидкую структуру.

В процессе выполнения данной работы вы построите ФРР, посмотрите распределение потенциальной энергии в процессе плавления.

**Задание 1:** подготовка программ

Создайте папку [Relaxation](#). В эту папку положите потенциал [Ni\\_u3.eam](#), создайте файл с программой и скопируйте текст ниже. В папку добавьте файл [lmp\\_serial](#), исполняемый файл [in.melting](#) и исходную структуру из вашего варианта. Помните, что в папке должны лежать 4 файла: [Ni\\_u3.eam](#), [lmp\\_serial](#), [NAME.dat](#) и [in.relax](#) (см. рис. 1). В примере была исследована частица никеля из 34 атомов, поэтому исходный файл называется [NP34.dat](#). Соответственно файлы с частицами по вариантам

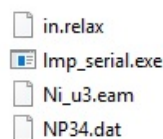


Рис. 1: Файлы, которые должны лежать в папке Relaxation.

называются в соответствии с количеством атомов в частице. В рабочей папке Relaxation должен быть размещен ваш файл по варианту.

Текст программы (разобрать самостоятельно на примере Лабораторной работы №1 и лекции №1, на защите лабораторной уметь отвечать что делает каждая следующая строчка):

```
units metal
dimension 3
atom_style atomic
boundary p p p
read_data NP34.dat
mass 1 58.6934
pair_style eam
pair_coeff * * Ni_u3.eam
velocity all create 0.001 383123 loop all
fix 1 all nvt temp 0.001 0.001 1.0
thermo 100
thermo_style custom step temp etotal pe ke press
timestep 0.0002
dump GA10K all custom 100 NP34.lammpstrj id type x y z
minimize 1e-24 1e-26 20000 200000
write_restart NP_relaxed.restart
```

Предложенная программа будет запускать релаксацию частицы NP34, а для того, чтобы запустить необходимую вам частицу нужно в строке `read_data NP34.dat` заменить исходный файл на ваш, например, `Ni47.dat`.

На первом этапе выполнения работы необходимо отрелаксировать частицу при температуре, близкой к 0 (в программе задана 0.001 K). Однако, одним из важных параметров при задании молекулярно-динамической системы является выбор граничных условий. Чтобы позволить атомам в дальнейшем беспрепятственно двигаться в ячейке в процессе плавления, зададим границы ячейки так, чтобы ее размер намного превышал размер самой наночастицы. Схема показана на рис. 2.

Откроем файл с начальной структурой с помощью `Notepad++`, чтобы определить границы ячейки моделирования (см. рис. 3):

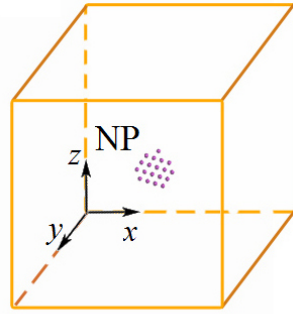


Рис. 2: Пример ячейки моделирования в центре которой находится наночастица  $Ni_{34}$ .

```

1 LAMMPS INPUT FILE FOR GRAPHENE SHEET
2
3 34 atoms
4
5 1 atom types
6
7 -20.0 20.0 xlo xhi
8 -20.0 20.0 ylo yhi
9 -20.0 20.0 zlo zhi
10
11 0 0 0 xy xz yz
12
13 Atoms
14
15 1 1 -4.92 -2.4 -2.4
16 2 1 -3.16 -2.4 -4.16
17 3 1 -3.16 -4.16 -2.4
18 4 1 -1.4 -2.4 -2.4
19 5 1 0.36 -2.4 -4.16
20 6 1 0.36 -4.16 -2.4
21 7 1 -4.92 1.12 -2.4
22 8 1 -1.4 -0.64 -4.16
23 9 1 -3.16 -0.64 -2.4
24 10 1 0.36 -0.64 -2.4

```

размер ячейки по x от -20 до 20  
размер ячейки по y от -20 до 20  
размер ячейки по z от -20 до 20

Рис. 3: Файл с координатами частицы. Область, где нужно изменить размер выделена красным прямоугольником.

-20.0 20.0 xlo xhi  
-20.0 20.0 ylo yhi  
-20.0 20.0 zlo zhi

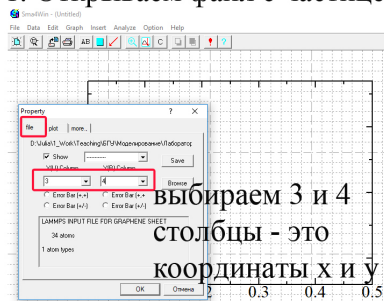
Конечное и начальное положение каждой из осей должно минимум в 10 раз превышать размер самой частицы вдоль этих осей. Чтобы узнать размер частицы можете воспользоваться программой [Sma4Win](#), изобразив ячейки и сняв крайние точки частицы. Процесс определения размеров ячейки показан на рис. 4.

В данном примере была выбрана достаточно большая ячейка с границами:

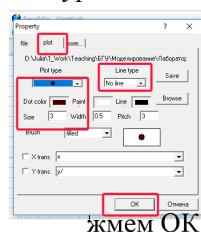
-160.0 130.148 xlo xhi  
-170.0 200.148 ylo yhi  
-170.0 180.832 zlo zhi

Как только вы задали соответствующие граничные условия, запускаем программу. Для этого открываем командную строку, заходим в нуж-

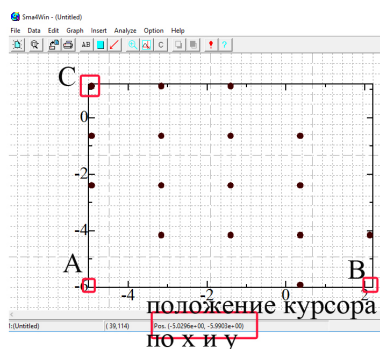
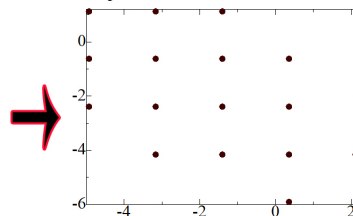
1. Открываем файл с частицей



2. На вкладке Plot выбираем Plot type - круг и Line type - No line



Получили проекцию частицы на плоскость ху:



Наведем курсор на три точки и отметим размер ячейки. Отрезок АВ - размер частицы по оси х: от -5.029 до 2.2. Чтобы воображаемая ячейка моделирования была в 10 раз больше нужно задать размер, например, от -55 до 52. Отрезок АС - размер частицы по оси у. Сделаем Data-Update и поменяем 3 и 4 столбец на 3 и 5. Получим проекцию частицы на плоскость хz. Определим размер частицы по оси z.

Рис. 4: Пример использования [Sma4Win](#) для определения размера частицы.

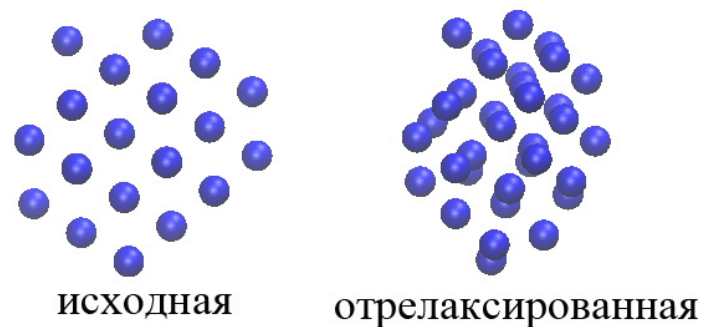


Рис. 5: Пример исходной и отрелаксированной структуры  $Ni_{34}$ .

ную папку [Relaxation](#) через командную строку. Запускаем счет командой `lmp_serial -in in.relax`.

В результате получим отрелаксированную структуру. Используя VMD сравним исходную и конечную структуры, добавим в отчет. В примере показана наночастица  $Ni_{34}$  (см. рис. 5). Внешне они могут показаться одинаковыми, однако в процессе релаксации видно, что атомы меняют свои положения равновесия, переходя в состояние с минимальной энергией. Чем ближе была исходная частица к минимуму потенциальной энергии, тем быстрее идет процесс релаксации. В данном случае частица слишком малого размера и кристаллический порядок, соответствующий ГЦК решетке слабо сохраняется. Происходит трансформация в кристаллическую структуру с другой решеткой.

Следующий этап - плавление. Создадим папку `Melting`, в нее положим файлы `Ni_u3.eam`, `lmp_serial`, `NP_relaxed.restart` и `in.melting`. Откроем программу `in.melting` и познакомимся с ее содержимым. Теперь мы будем считывать уже не исходный файл а новый, отрелаксированный `NP_relaxed.restart` - его нужно скопировать из папки [Relaxation](#).

Команда, которая отвечает за запуск ранее записанного файла выглядит следующим образом:

```
read_restart NP_relaxed.restart
```

Строка для запуска расчета:

```
run 10000
```

Зададим изменение температуры от 0.001 до 3000 K:

```
velocity all create 0.001 383123 loop all
```

```
fix 1 all nvt temp 0.001 3000 0.01
```

Именно во второй строке командой `fix 1` задается начальная и конечная температура, а также коэффициент изменения температуры. Задайте время счета 200000 шагов по времени.

Для проведения анализа плавления добавлены также строки расчета

потенциальной энергии на атом:

```
thermo 100
compute pe all pe/atom
thermo_style custom step temp etotal pe ke press
а также запись результата в файл:
dump 3 all custom 10000 en.*.dump id x y z c_pe[*]
dump 4 all custom 10000 coord.*.lammprj id type x y z
```

Чтобы построить функцию радиального распределения каждые 10000 шагов будем сохранять файл с координатами атомов частицы `coord.*.lammprj`. Запустите расчет.

### Задание 2: анализ результатов

1. Откроем файл, полученный после процедуры плавления - `NP_melting.lammprj` с помощью VMD. Проанализируем результат плавления наночастицы. Представим изображение начального и конечного состояния наночастицы в отчете.

2. Построим зависимость температуры от времени и потенциальной энергии от температуры. Все данные о том, как проходило моделирование содержаться в файле `log.lammps`. В файле `in.melting` есть строка

```
thermo_style custom step temp etotal pe ke press,
```

которая показывает какие именно данные будут записаны. В данном случае `step` - это время моделирования, `temp` - температура, `etotal` - полная энергия, `pe` - потенциальная энергия, `ke` - кинетическая энергия и `press` - давление в системе. Откроем файл `log.lammps` с помощью Notepad++. Выделим необходимые данные и скопируем их в текстовый файл `energy.txt`, который создадим в папке `Melting`. Пример показан на рис. 6.

2.1 Построим зависимость температуры от времени в `Sma4Win`. Для этого перетащим файл `energy.txt` и выберем 1 столбец от 2. По оси  $x$  получим время моделирования, а по оси  $y$  - температуру. По данному графику можно определить в какой момент времени какая была достигнута температура. Проведем усредняющую линию (показана красным на рис. 7). Например, из рис. 7 видно, что температура 300 К была достигнута в момент времени 26932, температура 900 К достигнута в момент времени 68618, а температура 1800 К - в момент времени 130550 (синие штриховые линии помогают определить соответствие температуры и времени). График начинается не от нуля, поскольку первые 8000 шагов моделирования происходил первый этап моделирования - релаксация.

2.2 Построим зависимость потенциальной энергии наночастицы (ось  $y$ ) от температуры (ось  $x$ ). Для этого снова откроем файл `energy.txt` в `Sma4Win` и выберем столбец 2 (температура) от столбца 4 (потенциальная энергия). Пример показан на рис. 8. По графику постарайтесь вы-

```

1 LAMMPS (27 Aug 2016-TCMS)
2 WARNING: OMP_NUM_THREADS environment is not set. Defaulting to 1 thread. (.../comm.cpp:90)
3 using 1 OpenMP thread(s) per MPI task
4 units metal
5 dimension 3
6 atom_style atomic
7 boundary p p p
8 read_restart NP34_relax.OK.restart
9 triclinic box = (-163.438 -193.511 -129.069) to (133.586 223.659 139.901) with tilt (0 0 0)
10 1 by 1 by 1 MPI processor grid
11 34 atoms
12 mass 1 58.6934
13
14 pair_style eam
15
16 pair_coeff * * Ni_u3.eam
17
18 velocity all create 0.001 383123 loop all # задаем начальную температуру в Кельвинах
19 fix 1 all nvt temp 0.001 3000 0.05 #задаем изменение температуры
20 Resetting global state of Fix 1 Style nvt from restart file info
21 thermo 100 #частота вывода информации на экран
22 timestep 0.0002
23
24 compute pe all pe/atom
25 dump 3 all custom 10000 en.*.dump id x y z c_pe[*]
26 dump 4 all custom 10000 coord.*.lammprtr id type x y z
27
28 thermo_style custom step temp etotal pe ke press
29
30 dump GA10K all custom 100 NP_melting.lammprtr id type x y z
31
32
33
34 run 100000
35 Neighbor list info ...
36 1 neighbor list requests
37 update every 1 steps, delay 10 steps, check yes
38 max neighbors/atom: 2000, page size: 100000
39 master list distance cutoff = 6.8
40 ghost atom cutoff = 6.8
41 binsize = 3.4 -> bins = 88 123 80
42 Memory usage per processor = 6.5934 Mbytes
43 Step Temp TotEng PotEng KinEng Press
44 8190 0.001 -123.28615 -123.28615 4.2655848e-006 1.3740783e-008
45 8200 0.00099681847 -123.28615 -123.28615 4.2520137e-006 6.4708037e-006
46 8300 0.00071471486 -123.28614 -123.28615 3.048768e-006 7.5512992e-005
47 8400 0.0004885081 -123.28614 -123.28615 2.0837727e-006 0.00014738158
48 8500 0.00055990038 -123.28614 -123.28615 2.3883025e-006 0.00015453455

```

начало данных

Рис. 6: Зависимость потенциальной энергии от температуры.

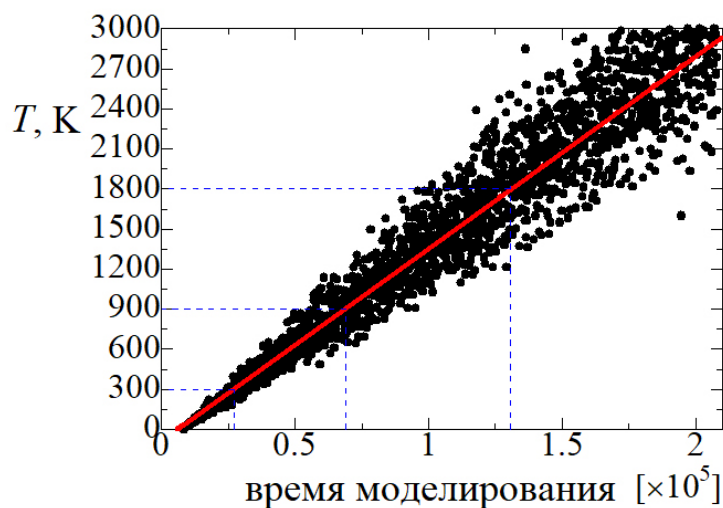


Рис. 7: Зависимость температуры от времени моделирования.

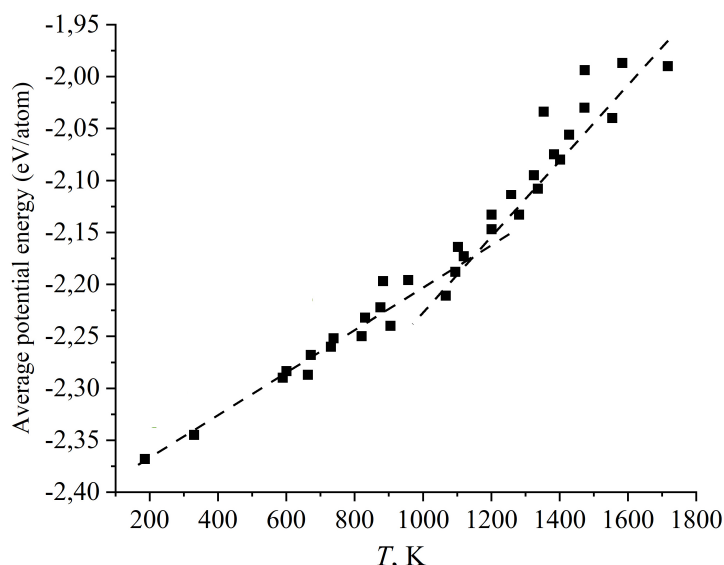


Рис. 8: Зависимость потенциальной энергии от температуры.

делить область, где меняется наклон кривой и проведите аппроксимирующие линии. Эти линии должны сходиться в точке, соответствующей температуре плавления. На рис. 8 пересечение двух пунктирных линий дает величину температуры плавления  $T_m=1200$  К. Данный метод не является однозначно определяющим температуру плавления и используется только как вспомогательный.

3. Построим функцию радиального распределения (ФРР). Для этого используем файлы `coord.*.lammpstrj`. Чтобы выбрать три разных ФРР, проанализируем график с рис. 8, где мы нашли  $T_m=1200$  К - это будет ключевая температура. Нам необходимо построить ФРР вблизи  $T=0$  К, вблизи температуры плавления - до и после начала процесса плавления. Для этого по графику зависимости температуры от времени моделирования рис. 7 выберем три ключевые точки - 10000 шагов, где температура близка к 0 К, 50000 шагов вблизи 600 К и 100000 шагов, когда температура уже выше  $T_m=1200$  К и равна 1300 К. Соответственно, для построения ФРР были выбраны три файла `coord.10000.lammpstrj`, `coord.50000.lammpstrj` и `coord.100000.lammpstrj`. Для наночастицы по вашему варианту могут подходить другие файлы. Как построить ФРР показано на рис. 9.

Постройте ФРР для трех разных температур, так, чтобы отчетливо было видно различие. Построив ФРР при какой-либо температуре, сохраните файл, как показано на рис. 9. Точки сохранятся в файл с



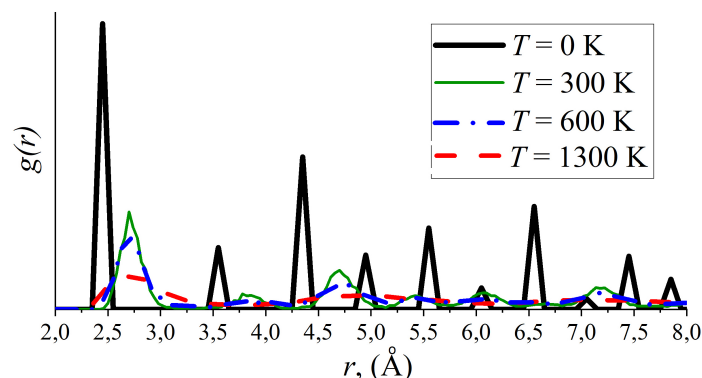


Рис. 10: Пример ФРР для  $Ni_{34}$ .

расширением .dat и после сохранения всех трех файлов ФРР для трех температур вы сможете построить график в Sma4Win. Для того, чтобы ФРР выглядела лучше вы можете менять шаг построения - `delta r` - и тем самым увеличить количество точек на ФРР.

Пример полученных ФРР показан на рис. 10. В примере построены ФРР для четырех температур, однако вы можете ограничиться тремя.

4. С помощью программы OVITO постройте распределение потенциальной энергии на атом. OVITO - это еще один полезный инструмент визуализации и обработки результатов. Рабочее окно представлено на рис. 11.

Через меню [File-Load](#) откройте файл [en.10000.dump](#) - структура частицы вблизи нулевой температуры. Ваша частичка появится на экране в двух проекциях и в трехмерном изображении. Выберем любую часть экрана (одну из четырех!), которая вам кажется более интересной. Скролл мыши позволяет увеличить изображение. Далее справа в меню выберем тип визуализации [Color coding](#). В результате ваша частичка будет раскрашена в соответствии с потенциальной энергией каждого атома. На рис. 12. показаны описанные выше шаги.

Скроллбар внизу рабочего окна OVITO позволит просмотреть подряд все записанные файлы с энергией. Поэтому все остальные файлы открывать не нужно, OVITO по очереди при движении скролла внизу экрана будет открывать файлы [en.20000.dump](#), [en.30000.dump](#), [en.40000.dump](#) и т.д. Посмотрите как происходит изменение энергии в процессе нагрева. При малых температурах атомов с повышенной энергией (красные и оранжевые) нет, вблизи температуры плавления они начинают появляться на поверхности частицы. Далее начинается отделение некоторых атомов с поверхности. Сделайте рисунок энергетического состояния ча-

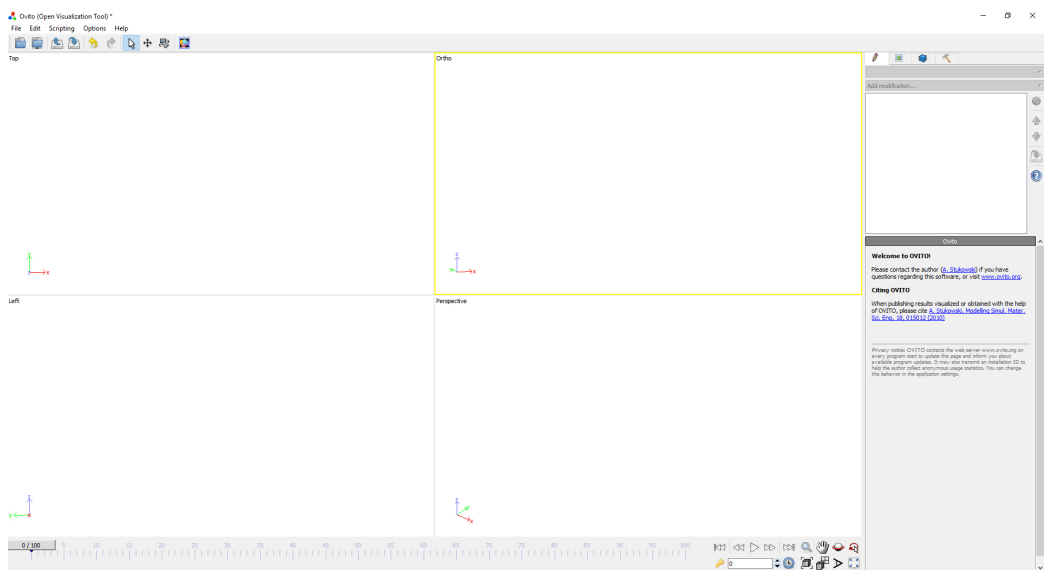


Рис. 11: Рабочее окно OVITO.

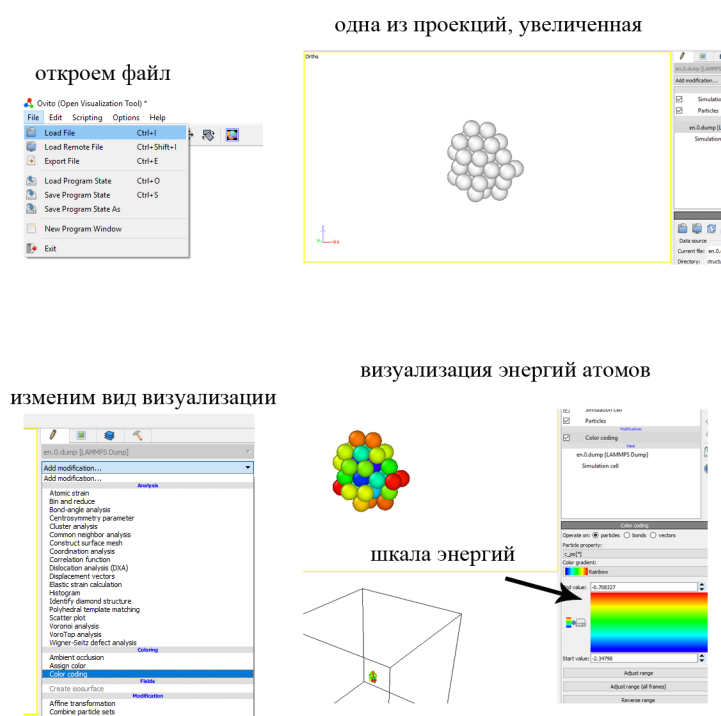


Рис. 12: Изменение вида визуализации.

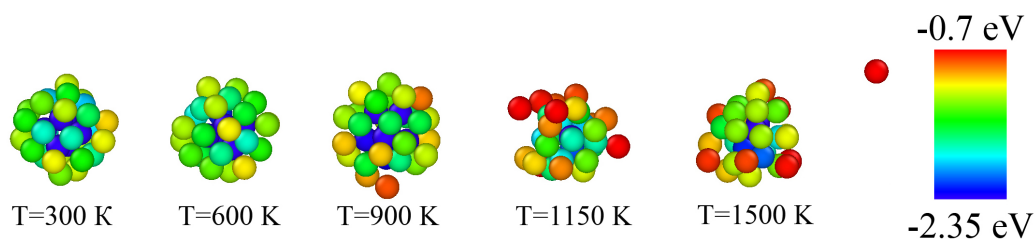


Рис. 13: Потенциальная энергия на атом для нескольких температур, построенная с помощью OVITO.

стицы при разных температурах, как показано на рис. 13.

В отчете должны быть представлены следующие результаты для двух частиц:

1. Начальная и релаксированная структура;
2. Пример структуры в процессе плавления;
3. Зависимость температуры и от времени моделирования и зависимость потенциальной энергии от температуры;
4. Функции радиального распределения для трех температур;
5. Потенциальная энергия на атом для нескольких температур, построенная с помощью OVITO;
6. В выводе опишите процесс плавления двух наночастиц различного размера.

### Контрольные вопросы

1. Что характеризует температура плавления?
2. Почему температура плавления наноструктур меньше, чем объемных материалов?
3. Что происходит со структурой после релаксации наночастицы?
4. Описать основные команды программы LAMMPS для изучения плавления.
5. Какими способами можно однозначно определить температуру плавления в моделировании?
6. Для чего служит функция радиального распределения? Что это такое?
7. Какие граничные условия применяются для наночастицы и почему?