

Лабораторная работа №6

Исследование анизотропии коэффициента теплового расширения г.п.у. металлов

Цель работы: С помощью метода молекулярной динамики (МД) определить коэффициент теплового расширения г.п.у. металла и исследовать его анизотропию.

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

Тепловое расширение металлов

Коэффициентом теплового расширения твердых тел называется величина

$$\alpha = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}, \quad (1)$$

где $l(T)$ - линейный размер тела. Тепловое расширение материалов определяется как изменение объема тела при изменении температуры и является довольно распространенным в природе явлением.

Тепловое расширение связано с ангармонизмом колебаний кристаллической решетки. Ангармонизм появляется ввиду несимметричности потенциала взаимодействия атомов относительно положений равновесия. На рис. 1 показан типичный вид потенциала межатомного взаимодействия, где учтен ангармонизм колебаний решетки. Как видно, при использовании такого потенциала, равновесный параметр решетки будет расти с увеличением потенциальной энергии. Гармонический потенциал описывается простой параболой, где межатомное расстояние меняться не будет с увеличением энергии системы. Таким образом, в системе с ангармонизмом средняя амплитуда колебаний атомов будет расти с температурой. Чем сильнее будет сила связи (т.е. больше глубина потенциала) тем меньше будет коэффициент теплового расширения.

Рассмотрим классический осциллятор, потенциальная энергия кото-

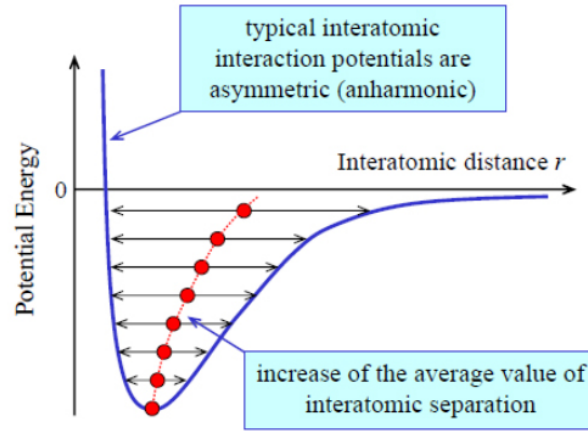


Рис. 1: Структура кристалла в трех проекциях.

рого как функция смещения от положения равновесия x задана выражением

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4, \quad (2)$$

где c, g, f - положительные константы.

Среднее значение смещения для осциллятора, подчиняющегося распределению Больцмана, можно определить по формуле

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x \exp(-U(x)/kT) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-U(x)/kT) dx} \quad (3)$$

Считая ангармонические члены малыми, разложим подынтегральные функции в ряд:

$$\exp\left[\frac{1}{kT}(gx^3 + fx^4)\right] \simeq 1 + \frac{1}{kT}gx^3 + \frac{1}{kT}fx^4 + \dots =$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left[-\frac{U(x)}{kT}\right] dx \simeq \int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{cx^2}{kT}\right) \left(x + \frac{g}{kT}x^4 + \frac{f}{kT}x^5\right) dx =$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left(-\frac{cx^2}{kT}\right) dx + \frac{g}{kT} \int_{-\infty}^{\infty} x^4 \exp\left(-\frac{cx^2}{kT}\right) dx +$$

$$+ \frac{f}{kT} \int_{-\infty}^{\infty} x^5 \exp\left(-\frac{cx^2}{kT}\right) dx = I_1 + I_2 + I_3$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-U(x)/kT] dx \simeq \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cx^2}{kT}\right) dx = \sqrt{\frac{\pi kT}{c}}$$

Интегралы I_1 и I_3 равны нулю, а I_2 - табличный интеграл. Взяв его, получим:

$$\int_{-\infty}^{\infty} x \exp[-U(x)/kT] dx \simeq \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{g}{\sqrt{c^5}} (kT)^{3/2}$$

Следовательно,

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} kT$$

Тогда коэффициент линейного теплового расширения равен

$$\alpha = \frac{\langle x \rangle}{T} = \frac{3gk}{4c^2}.$$

Таким образом, коэффициент теплового расширения пропорционален коэффициенту при ангармоническом кубическом члене в разложении потенциальной энергии. Кристаллы с более жесткими межатомными связями имеют меньшие коэффициенты теплового расширения.

В аморфных материалах тепловое расширение изотропно, а в кристаллах оно, вообще говоря, анизотропно, то есть коэффициент теплового расширения для различных направлений различен. В кубических кристаллах, ввиду высокой симметрии, анизотропия отсутствует, но в г.п.у. решетке коэффициенты теплового расширения в базисной плоскости и в направлении $[0001]$ значительно различаются.

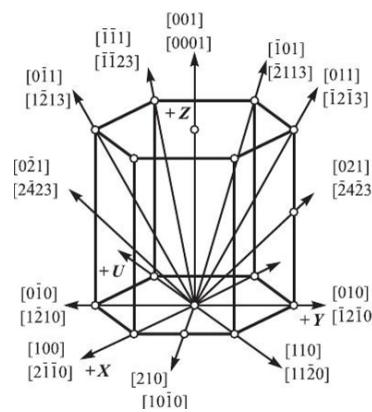


Рис. 2: Ячейка г.п.у. кристалла с обозначением плоскостей и направлений.

На рис. 2 показана ячейка г.п.у. кристалла с обозначением плоскостей и направлений. Ознакомьтесь со структурой и выделите необходимые для выполнения задания направления - $[\bar{1}2\bar{1}0]$ и $[0001]$.

Расчет коэффициента теплового расширения

Коэффициент теплового расширения металлов может быть определен с помощью МД. Для этого необходимо провести моделирование кристаллической решетки для ряда температур и определить периоды решетки для разных направлений.

Задачей данной работы является определение коэффициента теплового расширения для г.п.у. металла - титана. Для этого строится исходная структура с расчетной ячейкой, так, что ее стороны кратны периодам решетки в соответствующих направлениях: $H_x = L_x \cdot 5a$, $H_y = L_y \cdot 5a$, $H_z = L_z \cdot 5c$. При выборе чисел повторений L_x , L_y , L_z следует руководствоваться двумя соображениями. С одной стороны, при малом количестве атомов в системе расчеты производятся быстрее, поэтому нужно стремиться строить расчетные ячейки с как можно меньшими размерами. С другой стороны, должно удовлетворяться требование, чтобы размеры расчетной ячейки превышали удвоенный радиус обрезания потенциала.

При каждой температуре МД-релаксация решетки совершается при динамических границах, размеры расчетной ячейки определяются по истечении времени, достаточного для установления равновесных размеров. При этом следует иметь в виду, что и после установления равновесия в системе размеры расчетной ячейки испытывают флуктуации. Поэтому для определения сторон расчетной ячейки нужно усреднять значения в различные моменты времени. Для усреднения берутся значения только в моменты времени, последующие после установления равновесия. Среднее значение можно определить также, построив график зависимости размера ячейки от числа шагов.

Задание 1. Создание структуры г.п.у. кристалла Ti.

1. Создайте папку `thermal_expansion` и разместите ее на диске D.
2. Откройте командную строку и перейдите в папку `thermal_expansion`. С помощью команды `lmp_serial -in in.therm` создайте структуру кристалла Ti. Программа создаст и отрелаксирует структуру. Кроме того, программа посчитает параметры решетки a и c , вдоль кристаллографических направлений $[\bar{1}2\bar{1}0]$ и $[0001]$, соответственно.

Внимание!!!

Для того, чтобы задать структуру в соответствие с вашим вариантом, необходимо внести изменения в следующих строках:

1. `region box block 0 5 0 5 0 5` - в вашем варианте указано какие 6 цифр нужно вписать
2. `variable param_a equal "lx/5"` - если в строке `region` у вас первые

цифры 0 5, то пишем lx/5, а если, например, 0 4, то пишем lx/4 - это рассчитывается параметр решетки a

3. `variable param_c equal "lz/5"` - если в строке `region` у вас пятая и шестая цифры 0 5, то пишем lz/5, а если, например, 0 4, то пишем lz/4 - это рассчитывается параметр решетки c

Разберем программу `in.therm`:

— Инициализация системы: тип единиц изменения `metal` и периодические граничные условия —

```
units metal
boundary p p p
```

— Создание кристалла: тип решетки г.п.у., параметр решетки для Ti 2.951, размер 5×5×5, масса атома Ti 47.867 ———

```
lattice hcp 2.951
region box block 0 5 0 5 0 5
create_box 1 box
create_atoms 1 region box
mass 1 47.867
```

——- Потенциал ———

```
pair_style eam/fs
pair_coeff * * Ti1.eam.fs Ti
```

— Зададим специальную переменную `Temp`, для температуры, чтобы не менять температуру в трех местах ниже, а делать это только меняя величину переменной ———

```
variable Temp equal 273
```

— Шаг по времени —

```
timestep 0.001
```

— Для того, чтобы изучить анизотропию изменения параметра решетки Ti в LAMMPS достаточно использовать `ppt`-ансамбль, что будет означать, что в структуре сохраняются давление, температура и количество атомов, а объем решетки может меняться. Это позволит структуре самой подстраивать параметры решетки при разных температурах в соответствии с заданным потенциалом. Атрибут `aniso` отвечает за сохранение анизотропии. ——

```
velocity all create $Temp 383123 loop all
fix 1 all npt temp $Temp $Temp 1 aniso 0 0 1
```

— Вывод на экран каждую 1000 шагов; запись структуры в файл

```
thermo 1000
thermo_style custom step lx ly lz press pxx pyy pzz pe temp
thermo_modify flush yes
dump GA10K all custom 100 Ti.lammpstrj id type x y z
```

Таблица 1: Варианты к упражнению 1.

Вариант	Размер			
1	region box block	0 5	0 5	0 5
2	region box block	0 4	0 4	0 4
3	region box block	0 6	0 6	0 6
4	region box block	0 4	0 5	0 4
5	region box block	0 5	0 4	0 4
6	region box block	0 4	0 4	0 5
7	region box block	0 6	0 4	0 4
8	region box block	0 4	0 4	0 6
9	region box block	0 4	0 6	0 4
10	region box block	0 7	0 4	0 4
11	region box block	0 4	0 7	0 4
12	region box block	0 4	0 4	0 7
13	region box block	0 7	0 5	0 4
14	region box block	0 7	0 4	0 5
15	region box block	0 7	0 3	0 4
16	region box block	0 5	0 6	0 4
17	region box block	0 4	0 6	0 5
18	region box block	0 5	0 4	0 5
19	region box block	0 7	0 4	0 7
20	region box block	0 6	0 4	0 5
21	region box block	0 6	0 5	0 4
22	region box block	0 7	0 7	0 5
23	region box block	0 5	0 7	0 4
24	region box block	0 5	0 4	0 7
25	region box block	0 5	0 4	0 6
26	region box block	0 8	0 4	0 5

— Зададим переменные, чтобы выводить в файл параметры решетки a и c . Поскольку при создании структуры мы повторили единичный элемент вдоль всех осей по 5 раз, то чтобы найти параметр решетки достаточно разделить размер получившейся ячейки lx на количество повторений единичного элемента. Записываем два файла, в один из которых записывается параметр решетки a , а в другой - c . —

```
variable S equal step
variable param_a equal "lx/5"
variable param_c equal "lz/5"
fix def1 all print 10 "${param_a}"file Latt_paramA.txt screen no
fix def2 all print 10 "${param_c}"file Latt_paramC.txt screen no
```

— Выдержка структуры при заданных условиях в течении 100000 шагов. Это время выбирается так, чтобы его хватило для установления равновесия в системе —

```
run 100000
unfix 1
```

Задание 2. Расчет параметров решетки при $T=273$ К.

Проведите МД-релаксацию решетки при динамических границах, в результате чего размеры расчетной ячейки определяются по истечении времени, достаточного для установления равновесных размеров. При этом следует иметь в виду, что и после установления равновесия в системе размеры расчетной ячейки испытывают флуктуации. Поэтому для определения параметра решетки нужно усреднять значения в различные моменты времени. Для усреднения берутся значения параметров, полученные в процессе выдержки структуры. Среднее значение можно определить также, построив график зависимости размера ячейки от числа шагов. На рис. 3 показано как изменяется параметр решетки в процессе выдержки ячейки моделирования.

Как видно из рис. 3 в результате тепловых флуктуаций, значение параметра a (черная кривая) колеблется вблизи некоторой средней величины (красная линия). Причем за 10000 шагов произошло увеличение среднего значения с 2.924 до 2.9245, что свидетельствует о тепловом расширении материала. Однако этого времени мало для установления равновесия в системе, поэтому в лабораторной работе время счета 100000 шагов. Параметр решетки записывается в файл каждые 10 шагов, после чего будет производиться его осреднение.

1. Запустим программу `lmp_serial -in in.therm` при температуре 0°C или 273 K . Постройте в VMD начальную структуру в трех проекциях, как показано на рис. 4. Обратите внимание, что в разных проекциях кристалл выглядит по-разному, в отличие от ГЦК кристаллов, которые исследовались в предыдущих лабораторных работах.

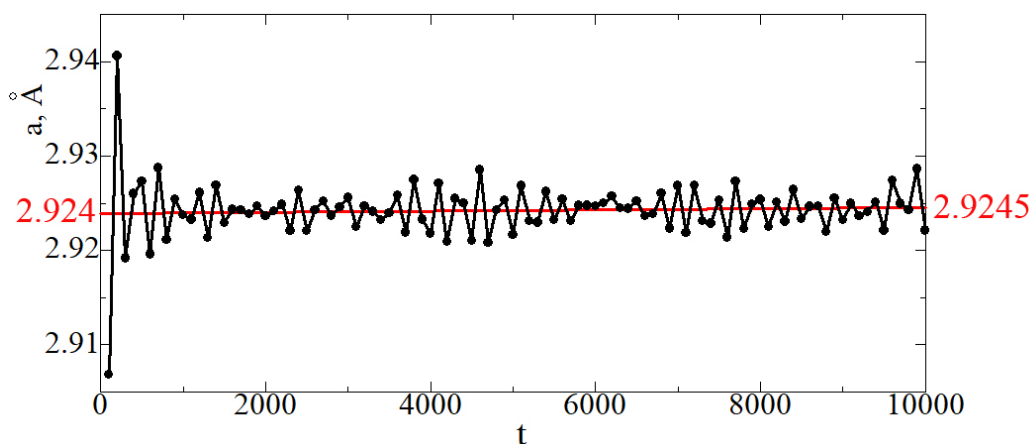


Рис. 3: Изменение параметра ячейки в процессе моделирования.

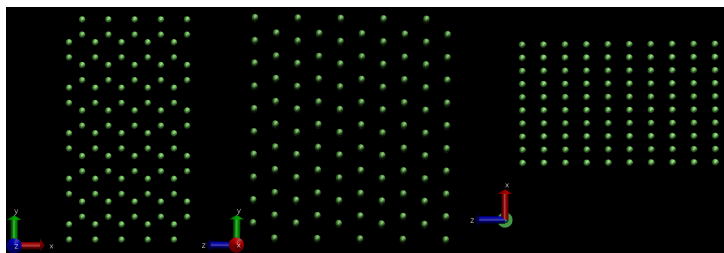


Рис. 4: Структура кристалла в трех проекциях.

С помощью [Sma4Win](#) определите параметры ячейки моделирования, как показано на рис. 5 и описано ниже.

1. В [Sma4Win](#) создайте три разных окна ([File-New](#))
2. В первое окно положите начальную структуру. Постройте 3 от 4 координаты, это будет соответствовать координате x по оси x и координате y по оси y . На вкладке [plot](#) обязательно сделайте рисование [Circle](#) и уберите рисование линии. Аналогично, выделите второе окно и положите туда тот же самый файл, только постройте 3 от 5 координаты, это будет соответствовать координате x по оси x и координате z по оси z . В третье окно положите туда тот же самый файл, только постройте 4 от 5 координаты, это будет соответствовать координате y по оси y и координате z по оси z .

В результате вы получите три проекции структуры, см. рис. 6. Обратите внимание на сохранение масштаба. Представить в отчете рисунок и определить L_x , L_y , L_z .

Полученные значения представьте в отчете.

2. В программе [UltraEdit](#) откроем два файла, как показано на рис. 7.

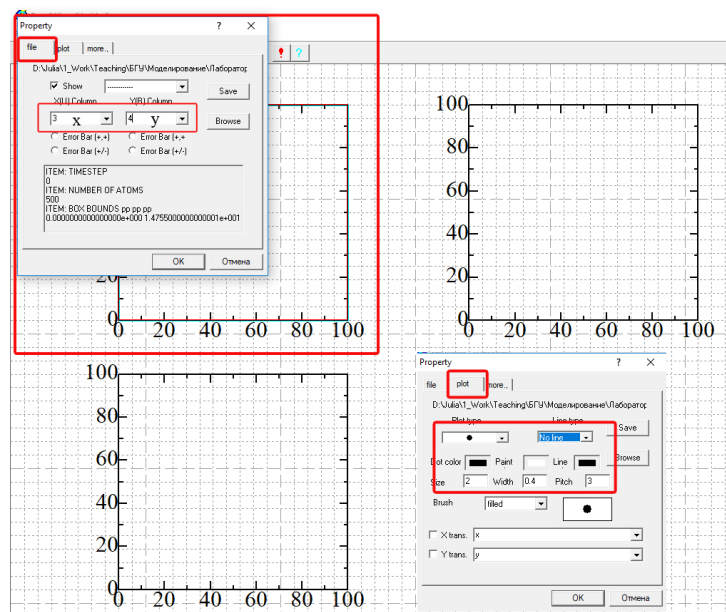


Рис. 5: Использование Sma4Win.

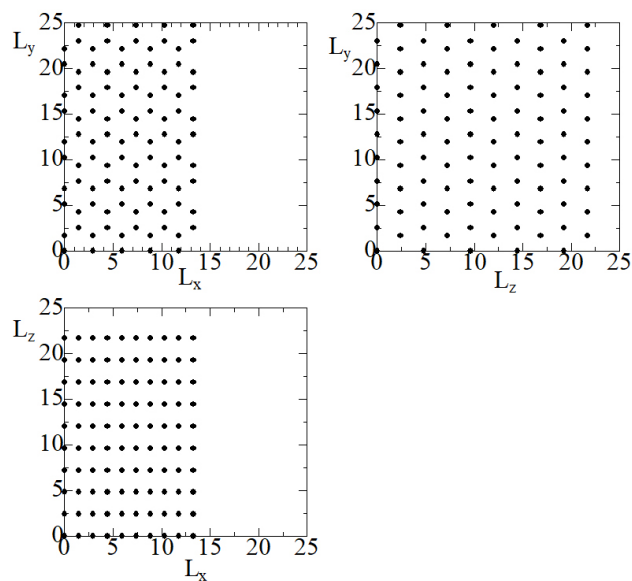


Рис. 6: Структура в трех проекциях.

[Latt_paramA.txt](#) и [Latt_paramC.txt](#). В меню [Column](#) выберем [Column Mode](#), что позволит нам выбрать столбец целиком. Далее выберем столбец значений параметра a и в меню [Column](#) выберем [Sum Column/Selection](#). Программа посчитает сумму всех полученных за 100000 шагов значений

параметра решетки a . Далее, чтобы получить параметр решетки a при 0°C необходимо сумму разделить на 10000 (количество записанных в столбец значений). В примере на рис. 7 это сделано с помощью SciLab. Вы можете воспользоваться любой удобной для вас программой. Значение параметра занесите в таблицу 1. Аналогичным образом рассчитайте усредненный параметр c и занесите в таблицу 1. В результате будет найден параметр, осредненный за каждые 10 шагов моделирования.

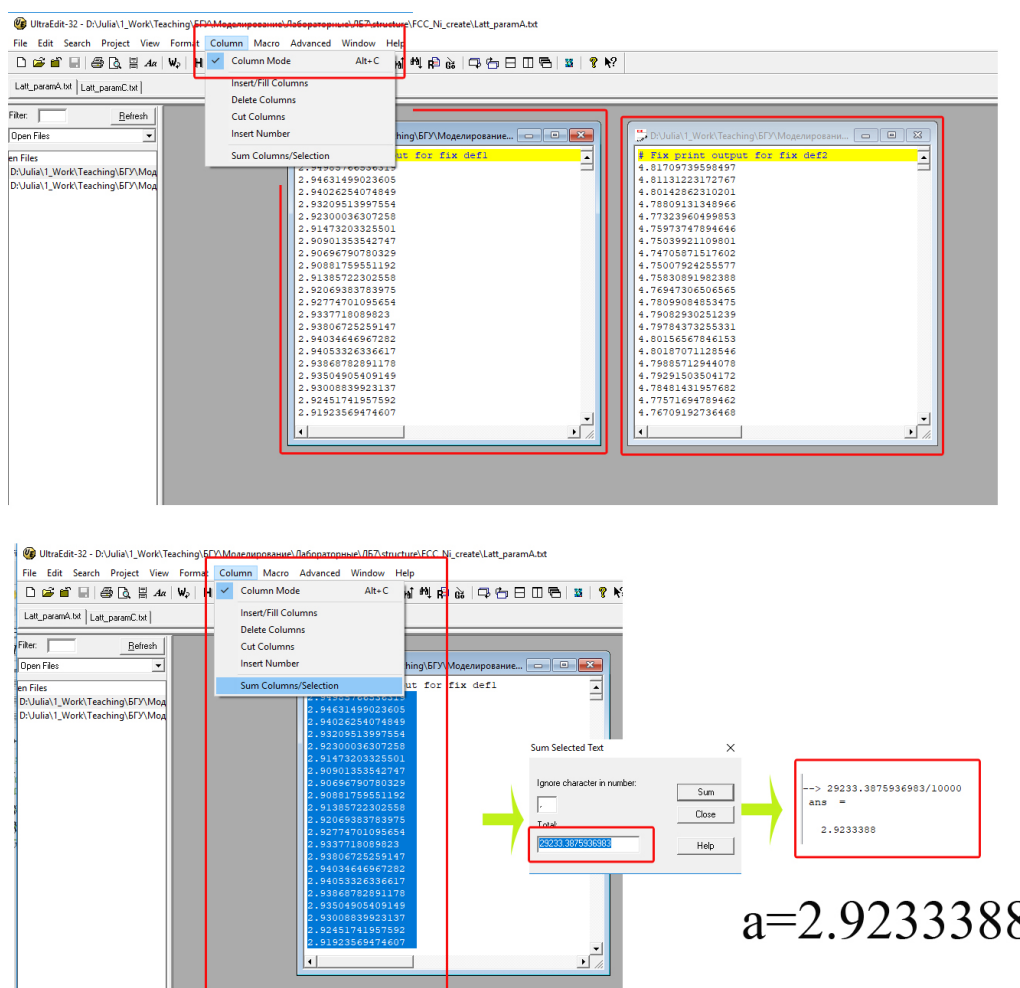


Рис. 7: Расчет усредненного параметра.

Задание 3. Поиск равновесных параметров решетки T_i при разных температурах.

Запустим программу `lmp_serial -in in.therm` в диапазоне температур $0-800^\circ \text{C}$. Получим равновесные параметры и заполним таблицу 2. Файлы, ранее открытые в UltraEdit после их перезаписи будут автоматиче-

Таблица 2: Таблица 1

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
0	273	2.9233	4.7737

ски обновляться. Нет необходимости снова их открывать.

Таблица 3: Величина параметров решетки при разных температурах

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$
0	273	2.9233	4.7737
100	373	2.9243	4.7754
200	473		
300	573		
400	673		
500	773		
600	873		
700	973		
800	1073		

Постройте зависимость коэффициентов a и c от температуры, как показано на рис. 8.

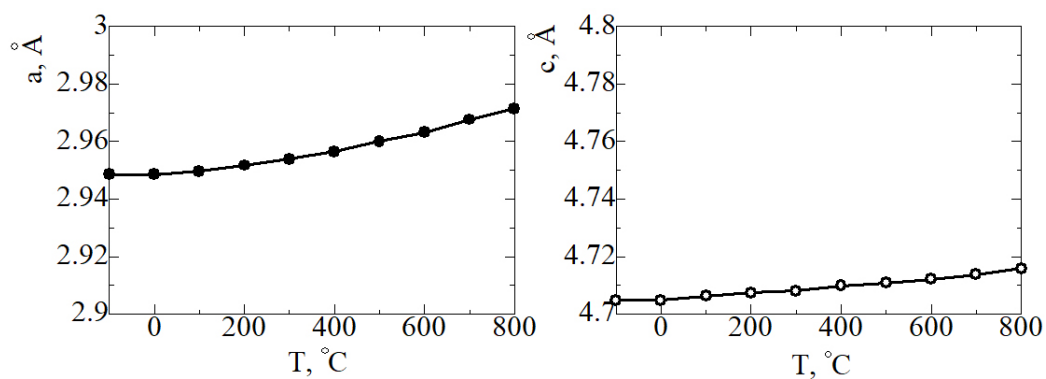


Рис. 8: Зависимость параметров решетки от температуры.

Задание 4. Определение степени анизотропии изменения коэффициента теплового расширения.

Для того, чтобы оценить изменение параметра решетки построим графики $(a_2 - a_1)/a_1$ и $(c_2 - c_1)/c_1$, где первое значение берем при меньшей температуре, а второе при большей температуре (см. рис. 9). Заполним соответствующую таблицу. Для того, чтобы получить изменение параметра решетки при 0°C проведем дополнительный расчет при -100°C .

изменение параметра при $T=100$

$$\begin{aligned} a_1(T=0) &= 2.9233, \\ a_2(T=100) &= 2.9243 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta a &= (a_2 - a_1)/a_1 \\ \Delta a &= \frac{2.9243 - 2.9233}{2.9233} \end{aligned}$$

Рис. 9: Зависимость параметров решетки от температуры.

Таблица 4: Изменение параметров решетки

$T, ^\circ\text{C}$	T, K	$(a_2 - a_1)/a_1$	$(c_2 - c_1)/c_1$
0	273	0	0
100	373	0.000407	0.0003188
200	473		
300	573		
400	673		
500	773		
600	873		
700	973		
800	1073		

Постройте график зависимости изменения параметров от температуры. Пример показан на рис. 10. Изменение параметров представлено в процентах, т.е. умножено на 100.

Задание 5. Напишите вывод на основе полученных результатов.

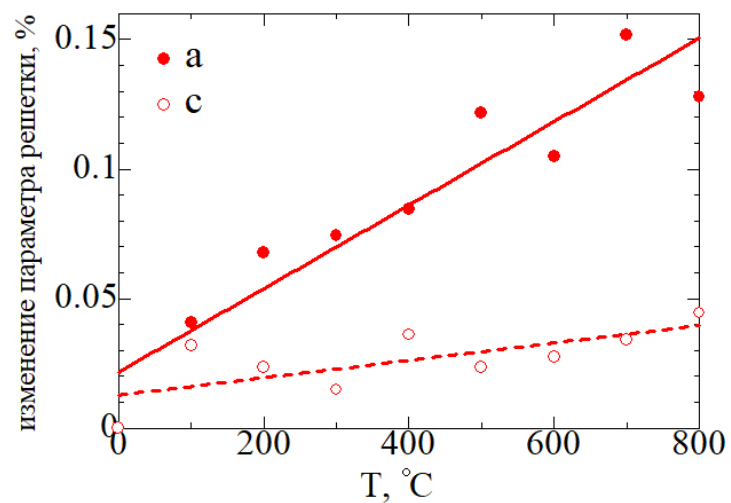


Рис. 10: Степень изменения параметров решетки в зависимости от температуры.

Контрольные вопросы

1. В чем причина теплового расширения твердых тел?
2. Почему в кристаллах тепловое расширение анизотропно?
3. При каких условиях необходимо моделировать релаксацию решетки для определения равновесного параметра решетки?
4. Меняются ли при молекулярно-динамической релаксации стороны расчетной ячейки пропорциональным образом?
5. Почему происходят флуктуации параметра решетки после достижения равновесия?