

Лекция 3. Потенциалы межатомного взаимодействия

Баимова Ю.А.

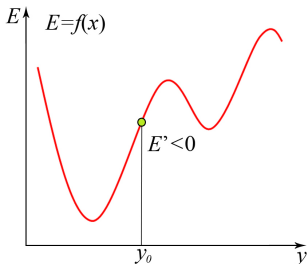
Математическое моделирование наноструктур и процессов нанотехнологии

13 марта 2020 г.

Описание межмолекулярных взаимодействий

Для предсказания свойств наноструктур необходимо точное знание характера величины сил межатомных и межмолекулярных взаимодействий. При условии, что путем расчета "из первых принципов" определены надежные значения потенциалов межатомного взаимодействия для наночастиц малого и среднего размера, можно конструировать независимые потенциалы для большого кластера.

Локальные минимумы



Представьте, что одна (x, y) координата дает пространственную конфигурацию ядер, а ландшафт представляет собой кривую изменения потенциальной энергии. Человек (который обозначает исследуемую молекулу) несчастен, когда он находится на склоне и, следовательно, существуют силы, которые тянут его к локальным минимумам (например, точки А и В) [1]. В каждом локальном минимуме сила, действующая на молекулу равна нулю. Вдали от минимума, на молекулу действуют силы, влекущие ее к ближайшему состоянию минимума.

Релаксация - минимизация энергии

Релаксация - поиск атомной конфигурации с наименьшей энергией, начиная с исходной конфигурации, находящейся в определенной точке поверхности потенциальной энергии. Мы уменьшаем потенциальную энергию перемещая атомы до тех пор, пока действующие на каждый атом силы не станут равны нулю. Минимизация энергии (релаксация) - практически всегда первый шаг в моделировании. Следует помнить, что мы никогда не знаем будет ли найденный минимум глобальным. В основе процесса релаксации лежит расчет сил, действующих на атом, через учет полной энергии системы:

$$F_i = -\nabla_i \cdot E_{tot},$$

где ∇_i - это градиент с учетом положения i -го атома. Сила, действующая на атом, дает направление в котором энергия уменьшается быстрее.

Программная реализация

```
units metal
dimension 3
atom_style atomic
boundary p p p
read_data FCC.in
mass 1 58.6934

pair_style eam
pair_coeff * * Ni_u3.eam

velocity all create 0.001 383123 loop all # задаем начальную
температуру в Кельвинах
fix 1 all nvt temp 0.001 0.001 1.0 #задаем изменение
температуры
thermo 100 #частота вывода информации на экран
thermo_style custom step temp etotal pe ke press

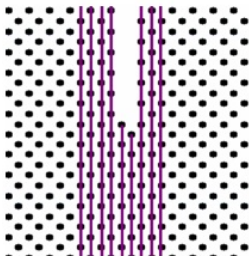
timestep 0.0002
dump GA10K all custom 100 FCC_relax_0K.lammpstrj id type x y z

minimize 1e-24 1e-26 20000 200000

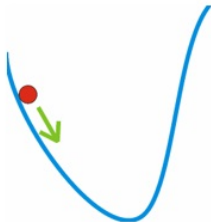
write_data FCC_relax_0K.in
```

Минимизация

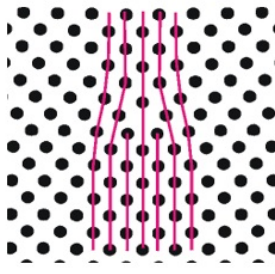
Исх. структура



Минимизация



Равнов. структура



Парные потенциалы

Парный потенциал - одно из приближений, позволяющее перейти от многомерных измерений поверхности потенциальной энергии к многократному суммированию значений одной парной потенциальной функции от одной переменной - расстояния между атомами.

Такое упрощение позволяет решать на современных компьютерах многочастичную задачу с миллионами частиц и представляет собой гигантский скачок возможностей расчета многочастичных систем и наноструктур.

Применение модели парного потенциала ограничено узким классом веществ, таких как ионные и ван-дер-ваальсовы кристаллы. Однако различные приближения данной модели позволяют применять его для металлов и даже для ковалентных кристаллов.

Парные потенциалы: Леннард-Джонс

Потенциал Леннарда-Джонса один из наиболее часто используемых:

$$U(r) = -\frac{C}{r^6} \left(1 - \frac{r_0^6}{2r^6}\right),$$

где C - константа, получаемая из квантовомеханических формул, r_0 - равновесное расстояние между центрами взаимодействующих молекул, r - расстояние между молекулами.

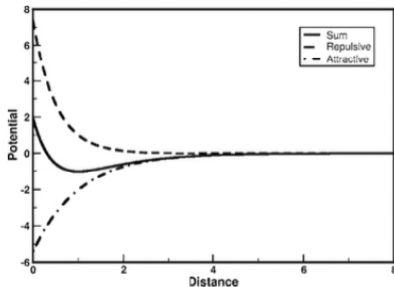
Первоначально был предложен для инертных газов, однако часто применяется для описания металлов и других типов твердых тел.

Обычно записывается в виде:

$$U(r) = 4\epsilon \left(\frac{\sigma^{12}}{r^{12}} - \frac{\sigma^6}{r^6} \right),$$

где ϵ - глубина потенциала, σ - расстояние, на котором потенциал проходит через минимум. Первая часть отвечает за отталкивание из-за перекрытия электронных орбиталей атомов, а вторая - за притяжение за счет сил ван-дер-ваальса.

Потенциал Леннарда-Джонса



В частности с помощью потенциала ЛД удобно описывать ван-дер-ваальсовы кристаллы. Отдельно такая связь очень слабая, однако в целом оказывает важное влияние на поведение многих кристаллов, например графита или биомолекул. Пример того, как складываются в парный потенциал силы притяжения и отталкивания показан на рисунке.

Парные потенциалы: потенциал Букингема

Потенциал Букингема основан на предположении об экспоненциальной зависимости сил отталкивания между молекулами от расстояния между ними. Он представляет собой сумму трех слагаемых:

$$\psi(R) = Ce^{-RD} - \frac{B}{R^6} - \frac{A}{R^8},$$

где R - расстояние, A, B, C, D - варьируемые константы.

Первое слагаемое Ce^{-RD} характеризует отталкивание, второе $\frac{B}{R^6}$ - диполь-дипольное взаимодействие, третье $\frac{A}{R^8}$ - диполь-квадрупольное взаимодействие.

По сравнению с потенциалом ЛД эта форма более сложна для математической обработки в связи с наличием одновременно экспоненциальной и степенной зависимости, но является более реалистичной.

Парные потенциалы: Морзе (Морс)

В 1934 году Морзе предложил эмпирический потенциал для описания влияния ангармонизма в инфракрасной спектроскопии. Записывается потенциал Морзе в следующем виде:

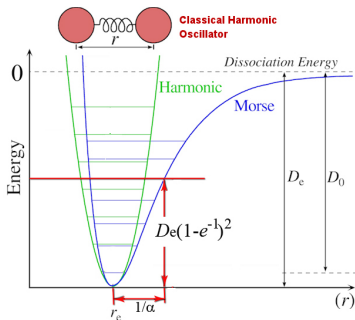
$$U^{Ni-C}(r) = D_e[(1 - e^{-\alpha(r-R_e)})^2 - 1], \quad (1)$$

где r - расстояния между атомами, D - энергия разрыва связи, R_e - равновесная длина связи, α характеризует ширину потенциальной ямы (жесткость связи). Таким образом, задавая потенциал Морзе для кристалла необходимо выбрать три параметра - D , R_e , α - определяющих взаимодействие в кристалле.

Перепишем потенциал Морзе в другом виде:

$$U^{Ni-C}(r) = D_e e^{-2\alpha(r-R_e)} - 2D_e e^{-\alpha(r-R_e)}, \quad (2)$$

Потенциал Морзе

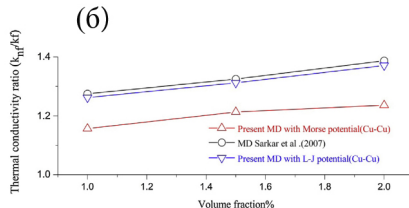
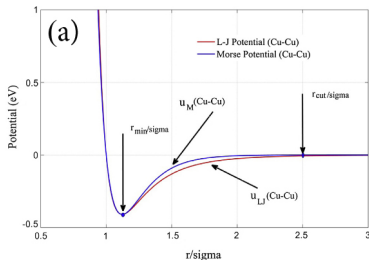


Потенциал Морзе - асимметричная потенциальная яма. Основными особенностями $U(r)$ являются: ее единственный четко определенный минимум, конечная энергия диссоциации для больших r , область сильного отталкивания при $r < r_0$.

Это особенности типичного двухатомного молекулярного (модельного) потенциала. Три величины D_e - глубина потенциала, α - форма/кривизна потенциала и r_0 - позиция минимума, входящие формулы (1, 2), позволяют некоторую степень настройки потенциала, делая результат, полученных при применении Морзе достаточно гибким. В потенциал Морзе внесен ангармонизм (синяя кривая), который позволяет исследовать гораздо больше различных физических процессов.

Сравнение Морзе и ЛД

(а) Сравнение потенциала Морзе и ЛД для меди. (б) Изменение теплопроводности в зависимости от объемной доли меди. [Н. Loulijat et. al. Adv. Pow. Tech. 2015. v. 26. p. 180]



Сравнивая формы двух потенциалов можно сделать вывод, что на близком расстоянии ($r_{ij} < r_{min}$) два потенциала полностью совпадают. На большом расстоянии ($r_{min} \leq r_{ij} \leq r_{cut}$) потенциал Морзе глубже, чем потенциал ЛД. Потенциал Морзе в данном случае лучше подходит для моделирования взаимодействия в металлах.

На (б) в целом ход кривых одинаковый, однако потенциал Морзе для меди дает меньшие значения теплопроводности.

Парные потенциалы: радиус обрезания

Парные потенциалы имеют бесконечную область действия. В действительности, все используемые в моделировании потенциалы обрезаются на некотором расстоянии r_c , называемом радиусом обрезания. Иными словами, взаимодействием атомов, находящихся на расстоянии $r > r_c$, пренебрегают. Это связано с:

1. число пар взаимодействующих атомов растет с числом атомов N как N^2 . Использование радиуса обрезания $r_c = 8-10 \text{ \AA}$ сокращает число соседей, взаимодействующих с каждым атомом примерно до 50.
2. При моделировании больших систем очень часто используются ПГУ. При бесконечной области действия потенциала приходится считать, что каждый атом взаимодействует со своим периодическим образом, что не правомерно.

Парные потенциалы (ПП): недостатки

- ПП не зависят от окружения, то есть атомы в кристаллической решетке и на поверхности или около дефекта ничем друг от друга в смысле взаимодействия с соседями не отличаются. В действительности же атомная связь имеет тенденцию к насыщению: энергия, приходящаяся на одну связь, уменьшается, когда окружение атома становится густонаселенным (в силу принципа Паули). ПП это свойство не описывают.
- ПП не учитывают зависимость силы связи от направления, которая ярко выражена в ковалентных кристаллах, а также в переходных металлах, в которых в связь дают вклад d -электроны. ПП работают лучше для металлов, в которых связь осуществляется s - и p -электронами.
- ПП дают завышенную оценку энергии образования вакансий E_v . Они дают $E_v \approx \varepsilon_0$, тогда как для металлов $E_v \approx (0.25 - 0.35)\varepsilon_0$.
- ПП неправильно описывают упругие свойства кристаллов. При их использовании между упругими константами кубических кристаллов существует так называемое соотношение Коши $c_{12} = c_{44}$, которое для металлов никогда не соблюдается.

Многочастичные потенциалы

Начиная с 1980-х гг. был предложен ряд методов описания межатомных взаимодействий, в основе которых, по сути, лежит теория функционала плотности. Изначально эти методы были обоснованы исходя из различных физических соображений, но все они приводят к похожим выражениям для энергии твердого тела. Эти методы следующие: метод погруженного (или внедренного) атома МПА (Embedded atom method, EAM), метод эффективной среды (Effective medium theory, EMT), потенциал Финниса-Синклера, клеевая модель Эрколесси и т.д. В случае многочастичных потенциалов расчет силы становится более сложным. При таком расчете всегда надо учитывать главное: любое изменение полной потенциальной энергии, которое происходит при смещении атом i , дает вклад в силу, действующую на этот атом. Во всех этих моделях полная потенциальная энергия твердого тела, состоящего из N атомов, представляется в виде:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i, U_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \phi_{ij}(r_{ij})$$

Метод погруженного атома (EAM)

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N E_i, \quad E_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \phi_{ij}(r_{ij})$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(R_{ij}).$$

ρ_i — плотность электронов в узле i

F_i — энергия внедрения атома i в эту электронную плотность

ϕ_{ij} — энергия парного взаимодействия между атомами i и j

f — электронная плотность, создаваемая одним атомом

Межатомные потенциалы для сплавов

Вместо одной функции $\phi(r)$, характеризующего взаимодействие двух атомов одного сорта, необходимо иметь функцию, описывающую взаимодействие каждого типа пар атомов. Например, в бинарном сплаве, состоящем из атомов А и В, нужно иметь три функции ϕ_{AA} , ϕ_{BB} и ϕ_{AB} . Выражения этих функций могут быть такими же, как в традиционных потенциалах.

Например, потенциал Морзе для сплавов имеет вид:

$$U_{KL}(r) = \varepsilon_{KL}[e^{-2\alpha_{KL}r} - 2e^{-\alpha_{KL}r}],$$

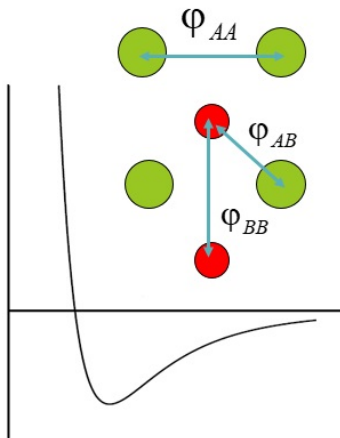
где пара KL принимает значения AA , BB , AB . Параметры этих функций подгоняются уже к свойствам сплавов, в том числе, к теплоте смешения двух сортов атомов.

Межатомные потенциалы для сплавов

$$U(r_{ij}) = \varepsilon \left[e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} \right]$$

$$U_{KL}(r) = \varepsilon_{KL} \left[e^{-2\alpha_{KL}r} - 2e^{-\alpha_{KL}r} \right]$$

$KL = AA, BB, AB$



Подгонка характеристик материала:

- 1) Параметр решетки,
- 2) Энергия связи
- 3) Модули упругости,
- 4) Теплота смещения сплава

- ① Xin-zheng Li; En-Ge Wang. Computer Simulations of Molecules and Condensed Matter: From Electronic Structures To Molecular Dynamics. Publisher: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2018
- ② Попова Л.М. Введение в нанотехнологию: учебное пособие / СПбГТУРП, СПб., 2013. 96 с.: ил. 63.
(<http://nizrp.narod.ru/metod/kaforgchem/1.pdf>)

Вопросы к зачету

- 1 Что такое многоуровневое моделирование?
- 2 Что такое метод молекулярной динамики?
- 3 Основные задачи, решаемые с помощью молекулярной динамики.
- 4 Базовый закон молекулярной динамики.
- 5 Что такое траектория движения в молекулярной динамике?
- 6 Что необходимо задать для инициализации системы?
- 7 Как в молекулярной динамике реализуются законы Ньютона?
- 8 Какие бывают граничные условия?
- 9 Что такое размерность системы? На что это влияет?
- 10 Для чего необходима программа визуализации?
- 11 Что позволяет моделировать программа LAMMPS?