

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

**МОДЕЛИРОВАНИЕ
НАНОСТРУКТУРНЫХ И НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ**

*Лабораторный практикум
для студентов бакалавриата физико-математического
факультета, обучающихся по направлению 44.03.05
Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки),
профили «Естествознание», «Физика»*

ВОРОНЕЖ
Воронежский государственный педагогический университет
2023

УДК 539.14(07)
ББК 52.3
М74

Издано по решению
учебно-методического совета ВГПУ.
Протокол № 7 от 13 апреля 2023 г.

Авторы:

Р.А. Кончаков, Г.В. Афонин, А.С. Макаров, И.А. Коваленко,
С.Н. Афолина, В.А. Хоник

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой
экспериментальной физики ВГУ профессор *С.Н. Дрождин*;
кандидат педагогических наук, декан физико-математического факультета,
доцент *В.В. Малев*

Ответственный редактор:

доктор физико-математических наук, профессор *В.В. Свиридов*

М74 Моделирование наноструктурных и некристаллических материалов : лабораторный практикум для студентов бакалавриата физико-математического факультета, обучающихся по направлению 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки), профили «Естествознание», «Физика» / Р.А. Кончаков [и др.]. – Воронеж: Воронежский государственный педагогический университет, 2023. – 152 с.

Лабораторный практикум содержит описание лабораторных работ, которые помогут студентам познакомиться с компьютерным моделированием методом классической молекулярной динамики, а также с некоторыми актуальными научными задачами из области физики конденсированного состояния, в которых применим данный метод. В пособии представлены необходимые минимальные теоретические сведения, примеры расчетов, задания для самостоятельной работы, контрольные вопросы и список литературы.

Предназначено для студентов бакалавриата физико-математического факультета, обучающихся по направлению 44.03.05 Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки), профили «Естествознание», «Физика».

УДК 539.14(07)
ББК 52.3

© Кончаков Р.А., Афонин Г.В., Макаров А.С.,
Коваленко И.А., Афолина С.Н., Хоник В.А., 2023
© Воронежский государственный педагогический университет,
редакционно-издательская обработка, 2023

Оглавление

Введение	4
Лабораторная работа 1. Установка LAMMPS. Расчет постоянной кристаллической решетки металлов	7
Лабораторная работа 2. Моделирование точечных дефектов в ГЦК-кристаллах и визуализация результатов ...	15
Лабораторная работа 3. Моделирование наноиндентирования высокоэнтропийного сплава Fe-Ni-Cr-Co-Cu	23
Лабораторная работа 4. Моделирование металлических наночастиц	36
Лабораторная работа 5. Компьютерное моделирование радиационных повреждений в металлических стеклах системы Zr-Cu	54
Лабораторная работа 6. Моделирование плавления и стеклования металлов	72
Лабораторная работа 7. Моделирование плавления графена.....	89
Лабораторная работа 8. Моделирование углеродных нанотрубок.....	108
Лабораторная работа 9. Определение коэффициентов диффузии и вязкости в металлическом сплаве CoCrFeMnNi	129
Список рекомендуемой литературы.....	147

Введение

Лабораторные работы, представленные в данном пособии, можно условно разделить на две части. Первая половина работ, тематика которых связана с плавлением, стеклованием, межузельными дефектами и высокоэнтропийными сплавами фактически являются побочным продуктом многолетних исследований, ведущихся в лаборатории физики некристаллических материалов кафедры общей физики. Вторая половина, посвященная наночастицам, углеродным наноструктурам и наноиндентированию, напрямую не связана с научной работой авторов пособия и является, по сути, упрощенной адаптацией актуальных модельных исследований в соответствующей области. Тем не менее, в обоих случаях все предлагаемые модельные задачи настолько актуальны, что при некоторых усилиях вполне могут быть трансформированы в полноценную учебно-исследовательскую и даже научную работу студентов. Особенно это касается тематики высокоэнтропийных сплавов, как в кристаллическом, так и в стеклообразном состояниях.

Предлагаемые в данном пособии модельные расчеты, в принципе, вполне могут быть реализованы на обычных офисных компьютерах. Хотя, разумеется, для получения реалистичных научных результатов потребуются более мощные машины или локальные сети, т.к. при использовании достаточно больших модельных систем время расчетов существенно возрастет и выходит далеко за рамки аудиторных занятий.

Для более эффективного выполнения заданий желательно (но не обязательно), чтобы студенты имели опыт программирования в системе OSTAVE. Помимо непосредственно моделирования методами классической молекулярной динамики и статики, студенты приобретут навыки первичной обработки результатов модельных экспериментов и их графического представления. Всего настоящее пособие содержит описания девяти лабораторных работ, которые могут быть использованы при изучении дисциплин *«Физика некристаллических тел»*, *«Физические основы высоких технологий»*, *«Моделирование физических процессов»*

Каждая лабораторная работа состоит из теоретического введения, пошаговых практических примеров, выполнение которых является обязательным, а также заданий для самостоятельной работы и контрольных вопросов. Для выполнения заданий самостоятельной работы и подготовки отчета рекомендуется выделять 4 часа учебных занятий. Размер модельных систем и прочие параметры моделирования рекомендуется выбирать, исходя из имеющихся вычислительных мощностей, чтобы уложиться в рекомендуемое время занятий. Литература для подготовки к защите лабораторных работ может выбираться преподавателем из общего списка литературы.

Необходимое программное обеспечение:

– LAMMPS (<http://lammps.sandia.gov/>) – для численного решения уравнений движения частиц и расчета параметров их траекторий;

– Octave (<https://www.gnu.org/software/octave/>) – для запуска скриптовых команд LAMMPS и постобработки результатов моделирования;

– OVITO (<https://ovito.org/>) – для постобработки и визуализации результатов модельных расчетов;

– VMD (<https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>) – компьютерная программа для молекулярного моделирования и визуализации.

Лабораторная работа 1.

Установка LAMMPS. Расчет постоянной кристаллической решетки металлов

Цель работы: познакомиться с молекулярно-динамическим пакетом LAMMPS, освоить способы запуска его скриптовых команд.

Теоретическая часть

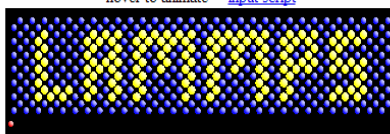
Исследование наноструктурных функциональных материалов является приоритетным направлением российских научных исследований. Одним из важнейших инструментов для исследования наноструктур является компьютерное моделирование методом классической молекулярной динамики, позволяющее рассчитывать и прогнозировать свойства наноструктурных материалов в различных технологических условиях. К настоящему моменту разработано уже несколько десятков математических пакетов для расчетов методом классической молекулярной динамики. Одним из наиболее перспективных и развивающихся является LAMMPS, сочетающий высокую производительность и возможность работы с разнообразными по структуре и составу системами.

В LAMMPS отсутствует графический интерфейс, что не является недостатком программы, а лишь придает ей дополнительную гибкость в использовании. Для формирования расчетных алгоритмов используется скриптовый язык, состоящий из специальных команд.

LAMMPS Molecular Dynamics Simulator

lamp: a device that generates light, heat, or therapeutic radiation; something that illumines the mind or soul -- www.dictionary.com

hover to animate -- [input script](#)



[physical analog \(start at 3:25\) & explanation](#)

Big Picture	Code	Documentation	Results	Related Tools	Context	User Support
Features	Download	Manual	Publications	Pre/Post Processing	Authors	Mail list
Non-features	SourceForge	Developer Guide	Pictures	Pizza.py Toolkit	History	Workshops
FAQ	Latest Features & Bug Fixes	Tutorials	Movies	Offsite LAMMPS packages	Funding	User Scripts and HowTos
Wish list	Unfixed bugs	MD to LAMMPS glossary	Benchmarks	Visualization	Open source	Contribute to LAMMPS
		Commands	Citing LAMMPS	Other MD codes		

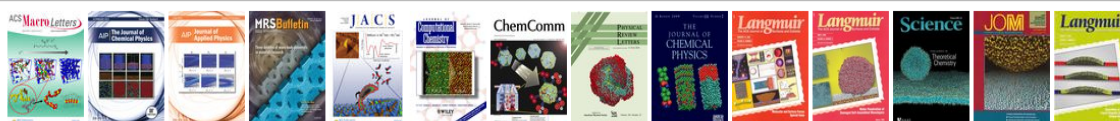


Рис. 1.1 – Официальный сайт LAMMPS

Рассмотрим подробно процесс установки LAMMPS и запуск вычислений. На официальном сайте (рис. 1.1) нужно в столбце «Code» выбрать раздел «Download».

- [Download a tarball](#)
- [SVN checkout and update](#)
- [Git checkout and update](#)
- [Pre-built Ubuntu executables](#)
- [Pre-built binary RPMs for Fedora/RedHat/CentOS/openSUSE](#)
- [Pre-built Gentoo executable](#)
- [OS X with Homebrew](#)
- [Windows installer packages for 32-bit and 64-bit](#)
- [Applying patches](#)

Далее из списка нужно выбрать «Windows installer packages for 32-bit and 64-bit» и скачать соответствующую 32- или 64-битную версию программы. Если на компьютере установлен многоядерный процессор, то можно значительно ускорить вычисления, установив программу MPICH2 from

Argonne lab, позволяющую осуществлять параллельные вычисления как на нескольких ядрах одного процессора, так и на нескольких процессорах и компьютерах, объединенных в локальную сеть. Как и ранее, необходимо выбрать 32- или 64-битную версию.

Чтобы убедиться, что установленная программы корректно работает, запустим небольшой пример последовательности скриптовых команд. Для этого создадим в любом текстовом редакторе файл с названием, например, 'testscript.in' (часто для скриптовых файлов LAMMPS используется расширение '.in', хотя это и не является необходимым требованием) следующего содержания:

```
units      metal
boundary   p p p
atom_style atomic
# формирование ГЦК решетки
variable   Ntrans equal 1
lattice    fcc 4
region     box block 0 ${Ntrans} 0 ${Ntrans} 0 ${Ntrans}
units lattice
create_box 1 box
create_atoms 1 box
# выбор потенциала межатомного взаимодействия
pair_style eam/alloy
pair_coeff  * * Al03.eam.alloy Al
# выбор параметров минимизации релаксации системы
fix        1 all box/relax iso 0.0 vmax 0.001
min_style  cg
```

```

thermo      10
thermo_style  custom step lx
# запуск процедуры релаксации
minimize    1e-10 1e-10 5000 10000
# вывод на экран рассчитанного значения постоянной решетки
variable    length equal "lx"
print       "Lattice constant (Angstroms) = ${length}"

```

Вышеуказанный скриптовый алгоритм позволяет выполнить расчет постоянной кристаллической решетки монокристалла алюминия. Запустить расчет можно несколькими способами.

Способ запуска 1 (рекомендуется для первого ознакомления). В любом текстовом редакторе нужно создать файл с расширением `'.bat'`, например, `'runtest.bat'` со строками:

```

Imp_serial_old < testscript.in
pause

```

Перед запуском bat-файла нужно убедиться, что файлы `'runtest.bat'`, `'testscript.in'`, `'Imp_serial_old.exe'` (имя запускаемого файла LAMMPS может отличаться в разных версиях) находятся в одной и той же папке. Для корректной работы скриптовых команд в ту же самую папку нужно добавить файл `'AlO3.eam.alloy'`, который содержит в табулированном виде параметры потенциала межатомного взаимодействия. После запуска пакетного файла `'runtest.bat'` результат расчета появится на экране, а также будет записан в файл

'log.lammps'. Если все вышеуказанное было выполнено правильно, то последней строчкой log-файла будет запись

```
'Lattice constant (Angstroms) = 4.05'
```

Способ запуска 2. Для формирования скриптов LAMMPS, запуска расчетов и постобработки результатов удобно использовать математические пакеты, например, 'Matlab', 'Scilab' или 'Octave'. Мы рассмотрим пример использования бесплатного пакета 'Octave'. Для запуска файла со скриптовыми командами 'testscript.in' нужно создать m-файл со следующими строками:

```
command_line='lmp_serial_old < testscript.in';  
system(command_line);
```

Если расчет реализуется на многоядерном процессоре, поддерживающем, например, 12 параллельных потоков (соответственно при установке использовалась MPI-версия LAMMPS), то команды в m-файле должны быть следующие:

```
command_line='mpiexec -localonly 12 lmp_mpi < test-  
script.in';  
system(command_line);
```

Если работа ведется под оболочкой Линукс (в образовательной организации это вероятнее всего будет alt linux), но Вы хотите запускать windows-версию LAMMPS, то первую строку нужно модифицировать следующим образом:

```
command_line = ['wine lmp_serial_old < testscript.in']
```

После запуска m-файла результаты расчета, как и в первом примере, будут сохранены в файле 'log.lammps'. Для корректной работы нужно убедиться, что соответствующий m-файл и файлы 'testscript.in', 'Al03.eam.alloy' находятся в одной и той же папке.

Задания для самостоятельной работы

1. Вычислить значения постоянной кристаллической решетки нескольких металлов: медь (Cu), палладий (Pd), золото (Au), платина (Pt). Файлы соответствующих межатомных потенциалов можно скачать с сайтов:

<https://sites.google.com/site/eampotentials/>

<https://www.ctcms.nist.gov/potentials/>

В файле 'testscript.in' нужно будет менять строки, описывающие тип межатомного потенциала (eam/alloy) и имя файла, содержащего табулированный потенциал (Al03.eam.alloy):

```
pair_style    eam/alloy
pair_coeff    * * Al03.eam.alloy Al
```

2. Для одного из вышеуказанных химических элементов исследовать зависимость времени расчета от количества атомов N модельной системы и построить график полученной зависимости. Для изменения количества атомов $N=4 \cdot N_{trans}^3$

нужно менять величину переменной *Ntrans*. В скрипте 'testscript.in' нужно будет вместо последней строки вставить команды:

```
variable      a equal v_length/v_Ntrans
print        "Lattice constant (Angstroms) = ${a}"
```

Для построения графика зависимости времени расчета от количества атомов в системе рекомендуется использовать программу 'Origin', 'Excel' или 'LibreOffice'.

3. Сравнить результаты расчетов постоянных решеток с реальными экспериментами, привести соответствующие ссылки на научные статьи или справочники, сделать выводы, оформить в электронном виде отчет о выполнении лабораторной работы.

Контрольные вопросы

1. Перечислите основные идеи метода классической молекулярной динамики.

2. Дайте описание одного из типов кристаллической решетки (ГЦК, ОЦК, ГПУ). Какие команды скриптового языка LAMMPS нужно использовать для формирования соответствующей структуры?

3. Какие виды расчетов можно осуществлять с использованием LAMMPS? Приведите примеры расчетов с официального сайта LAMMPS (Pictures, Movies), указав ссылки на соответствующие научные статьи.

4. Дайте описание и приведите примеры использования одной пары (по указанию преподавателя) из следующих команд скриптового языка LAMMPS:

а) `boundary`, `atom_style`

б) `lattice`, `region`

в) `variable`, `print`

г) `thermo`, `thermo_style`

д) `min_style`, `minimize`

Лабораторная работа 2.

Моделирование точечных дефектов в ГЦК-кристаллах и визуализация результатов

Цель работы: знакомство с видами точечных дефектов в кристаллах и методом расчета их энергии формирования.

Теоретическая часть

Тепловое движение атомов кристаллической решетки может приводить к локальным нарушениям периодичности расположения атомов. Такие нарушения упорядоченности структуры называются точечными дефектами. Существует два вида равновесных точечных дефектов – вакансии и межузельные атомы. Вакансия образуется, когда атом покидает узел кристаллической решетки. Межузельным дефектом называется такая атомная конфигурация, в которой два атома стремятся занять один и тот же узел кристаллической решетки.

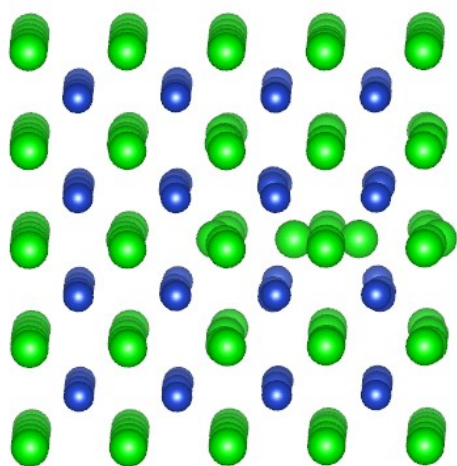


Рис. 2.1 – Межузельный дефект в направлении $[100]$ в кристалле $ZrCu$ с симметрией $(Pm-3m)$

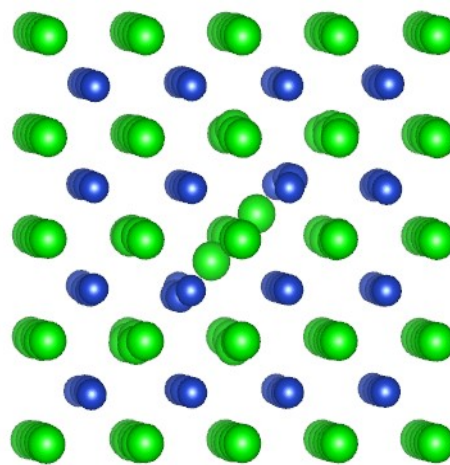


Рис. 2.2 – Межузельный дефект в направлении $[110]$ в кристалле $ZrCu$ с симметрией $(Pm-3m)$

Примерно до 70-х годов прошлого века считалось, что только вакансии могут влиять на свойства кристаллов, так как при комнатной температуре равновесная концентрация межузельных атомов на несколько порядков меньше равновесной концентрации вакансий. В 70-х годах прошлого века был поставлен эксперимент по облучению монокристалла меди тепловыми нейтронами при $T=4$ К с одновременным измерением всех упругих модулей, в котором было показано, что с ростом концентрации точечных дефектов происходит уменьшение упругих модулей, причем сильное снижение модуля сдвига обусловлено ростом концентрации именно межузельных дефектов. Результаты этого эксперимента позволили сформулировать «межузельную теорию конденсированного состояния», согласно которой межузельные дефекты оказывают основное влияние на механические и тепловые свойства твердых тел.

В данной лабораторной работе мы будем рассчитывать энергии формирования точечных дефектов обоих типов для однокомпонентных кристаллов с гранецентрированной кубической решеткой.

Для вакансий (vacancy) энергия формирования E_{vac} рассчитывается по формуле $E_{vac} = E_2 - \frac{N-1}{N}E_1$, где E_1 – энергия идеального (бездефектного) кристалла, N – число атомов в идеальном кристалле, E_2 – энергия кристалла с дефектом.

Для межузельных дефектов (interstitialcy) энергия формирования E_{int} рассчитывается по формуле $E_{int} = E_2 - \frac{N+1}{N}E_1$,

где E_1 – энергия идеального кристалла, N – число атомов в идеальном кристалле, E_2 – энергия кристалла с дефектом.

Пример. Расчет энергии формирования в монокристалле алюминия межузельного дефекта, ориентированного в направлении [100].

Создайте текстовый файл "point_defects.in" следующего содержания:

```
units      metal
boundary   p p p
atom_style atomic
# создание ГЦК-решетки
variable   Ntrans equal 5
variable   latpar equal 4.05
lattice    custom ${latpar} basis 0 0 0 basis 0.5 0.5 0 basis 0.5
0 0.5 basis 0 0.5 0.5
region     box block 0 ${Ntrans} 0 ${Ntrans} 0 ${Ntrans}
units lattice
create_box 1 box
create_atoms 1 box basis 1 1 basis 2 1 basis 3 1 basis 4 1
# выбор межатомного потенциала
pair_style eam/alloy
pair_coeff  * * Al.lammps.eam Al
# вывод в файл координат всех атомов для визуализации
в OVITO
dump       d1 all custom 1000 dump.Al.txt id type x y z
# выбор параметров релаксации системы
thermo     100
```

```

thermo_style  custom step temp pe
fix          1 all box/relax iso 0.0 vmax 0.001
min_style    cg
# запуск предварительной релаксации идеальной ре-
# шетки
minimize     1e-10 1e-10 10000 10000
variable     E equal pe
variable     N equal atoms
print        "original perfect lattice: $N atoms, total energy is
$E"
variable     E1 equal ${E}
variable     N1 equal ${N}
# внедрение межузельного дефекта
include      defect_100.in
# запуск релаксации решетки с дефектом
minimize     1e-10 1e-10 10000 10000
print        "the final state: $N atoms, total energy is $E"
# вычисление и вывод на экран энергии формирования
# дефекта
variable     E2 equal ${E}
variable     N2 equal ${N}
variable     I equal ${E2}-(${E1}*(${N2}/${N1}))
print        "Defect formation energy is $I eV"

```

Количество атомов в модели $N=4 \cdot Ntrans^3$ задается с помощью переменной $Ntrans$. В вышеуказанном примере число атомов равно 500.

В строке `include defect_100.in` дается ссылка на файл "defect_100.in", в котором прописана последовательность команд для формирования межузельного дефекта с ориентацией [100]:

```
region      def_100 block 1.95 2.05 1.45 1.55 1.45 1.55
delete_atoms region def_100
create_atoms 1 single 1.85 1.5 1.5 units lattice
create_atoms 1 single 2.15 1.5 1.5 units lattice
```

Результаты расчета будут сохранены в файле 'log.lammps'. Если все вышеуказанное выполнено правильно, то в последней строке файла 'log.lammps' должно быть:

```
Defect formation energy is 2.25 eV
```

Это означает, что энергия формирования данного дефекта (межузельный атом) равна 2.25 эВ. Для проверки этого и дальнейших результатов расчета рекомендуется воспользоваться сайтом EAM potentials, на котором помимо табулированных межатомных потенциалов приводятся результаты некоторых расчетов с использованием этих потенциалов.

Для наглядного представления результатов компьютерного моделирования методом молекулярной динамики удобно использовать бесплатный математический пакет OVITO (Open Visualization Tool). Для этого необходимо подготовить файл с данными определенного формата. В LAMMPS для этой цели служит команда "dump", например, в таком варианте:

```
dump      d1 all custom 1000 dump.Al.txt id type x y z
```

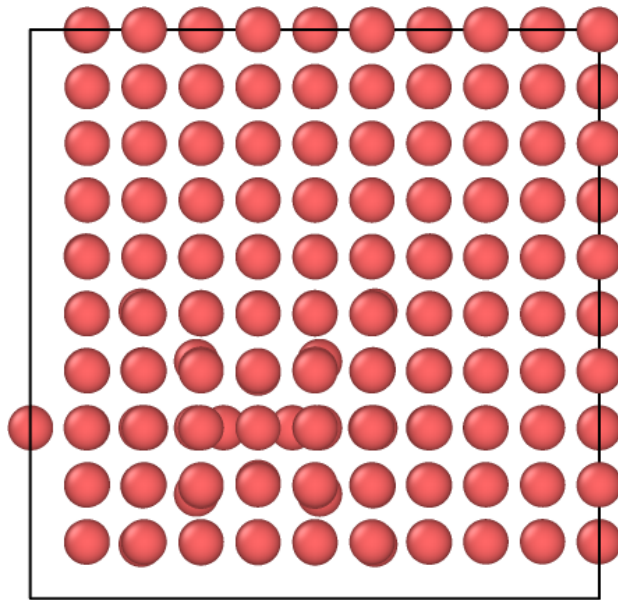


Рис. 2.3 – Визуализация в программе OVITO модельной системы, содержащей межузельную гантель ориентации [100]

Ключевые слова **id**, **type**, **x**, **y**, **z** обозначают соответственно номер атома, индекс химического элемента и координаты атомов. Если открыть в программе OVITO полученный dump-файл 'dump.Al.txt' для системы с межузельной гантелью ориентации [100], то получится картинка, показанная на рис. 2.3.

Задания для самостоятельной работы

1. Постройте для алюминия графики зависимости энергии формирования всех видов точечных дефектов (вакансии, межузельные атомы с ориентациями [111], [110], [100]) от обратного числа атомов в модели (не менее 5 точек). Путем анализа полученных графиков определите, какая из конфигураций межузельного дефекта является наиболее устойчивой?
2. Выполните аналогичные расчеты для какого-либо другого металла с ГЦК решеткой, например, медь (Cu), палладий (Pd), золото (Au), платина (Pt).

3. Сравнить результаты своих расчетов с какими-либо реальными экспериментальными или справочными данными, привести соответствующие ссылки на научные статьи или справочники.

4. Получите изображение всех типов точечных дефектов в ГЦК-решетке.

5. Получите изображения идеальных ГЦК, ОЦК и ГПУ кристаллических решеток. Вид кристаллической решетки задается командой

```
lattice style d
```

Здесь вместо **d** нужно подставить значение постоянной решетки, а вместо ключевого слова **style** нужно подставить сокращенное название кристаллической решетки:

sc (простая кубическая),

bcc (объемноцентрированная кубическая, ОЦК),

fcc (гранецентрированная кубическая, ГЦК),

hcp (гексагональная плотно упакованная, ГПУ).

Например, для получения изображения ГПУ-решетки можно использовать команды:

```
lattice hcp 4
```

```
region box block 0  $\{Ntrans\}$  0  $\{Ntrans\}$  0  $\{Ntrans\}$ 
```

```
units lattice
```

```
create_box 1 box
```

```
create_atoms 1 box
```

6. Результаты расчетов, ответы на контрольные вопросы и выводы по работе оформить в электронном виде в фор-

мате WORD или PowerPoint. При ответе на контрольные вопросы нужно указать ссылку на научную статью с соответствующей информацией. Для поиска научных статей рекомендуется использовать бесплатную базу научных публикаций ScienceDirect.

Контрольные вопросы

1. Каковы типичные численные значения концентрации точечных дефектов при комнатной температуре?

2. Как влияют точечные дефекты обоих типов на механические свойства материалов?

3. Назовите основные характеристики точечных дефектов. Что такое релаксационный объем точечного дефекта? Каково его характерное значение для металлов?

4. Какова зависимость энергии формирования равновесных точечных дефектов от их концентрации?

5. Как зависит энтропия формирования точечных дефектов от температуры?

6. Дайте описание и приведите примеры использования команд скриптового языка LAMMPS:

box/relax

region

delete_atoms

create_atoms

Лабораторная работа 3.

Моделирование наноиндентирования высокоэнтропийного сплава Fe-Ni-Cr-Co-Cu

Цель работы: Знакомство с наноиндентированием методом Оливера-Фарра, расчет твердости и модуля Юнга высокоэнтропийного сплава системы FeNiCrCoCu методом классической молекулярной динамики.

Теоретическая часть

На рис. 3.1 показана сила, действующая на индентор, в зависимости от глубины погружения индентора в образец.

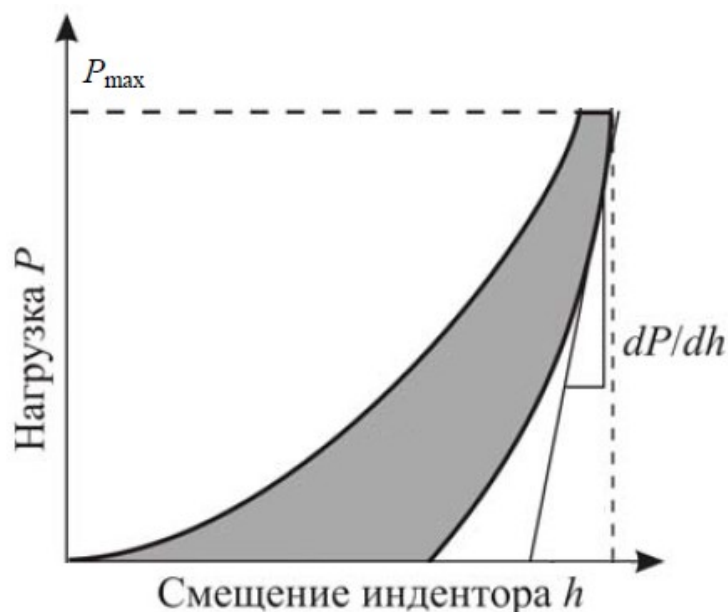


Рис. 3.1 – Схематичное изображение характерной $P-h$ диаграммы в случае нагружения образца по методу Оливера-Фарра

В методе индентирования твердость рассчитывается как

$$H = P_{\max} / A_c \quad (3.1)$$

где P_{max} – максимальная величина силы, A_c – площадь контакта индентора с образцом. Модуль Юнга рассчитывается из соотношения

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A_c}, \quad (3.2)$$

где β – параметр, зависящий от формы индентора (для сферического индентора, используемого в данной лабораторной работе, $\beta = 1.05$), E_r – эффективный модуль Юнга, связанный с модулем Юнга E образца соотношением

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}, \quad (3.3)$$

где E и E_i – модули Юнга; ν и ν_i – коэффициенты Пуассона испытываемого материала и индентора, соответственно.

Таким образом, для того чтобы по методу Оливера–Фарра определить упругий модуль и твердость, достаточно найти из диаграммы нагружения величину жесткости контакта $S = dP / dh$. Простое дифференцирование разгрузочной (обратной) ветви $P-h$ диаграммы (рис. 3.1) считается применимым для материалов, у которых не менее 75 % разгрузочной кривой можно аппроксимировать линейной зависимостью.

Пример выполнения расчетов

Предполагается, что обучающиеся уже имеют базовое представление об основах компьютерного моделирования в системе LAMMPS, могут сами создавать, редактировать и запускать требуемые последовательности скриптовых команд LAMMPS.

Рассмотрим процедуру расчета твердости и модуля Юнга на примере высокоэнтропийного сплава $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}$. В приложении 3.1 приведен листинг программы в Octave для генерации начальной конфигурации сплава системы Fe-Ni-Cr-Co-Cu с произвольным процентным содержанием химических элементов.

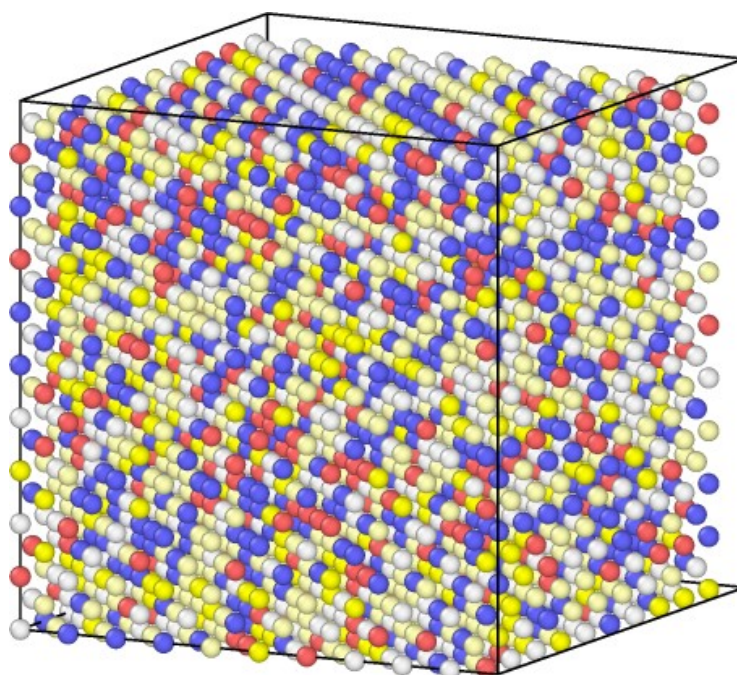


Рис. 3.2 – Модельная система $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}$ при температуре $T=0$ К

В приложении 3.2 приведены команды LAMMPS для реализации процедуры наноиндентирования по методу Оливера-Фарра со сферическим индентором. В результате выполнения этих скриптовых команд формируются 2 файла. В первом, который называется «FeNiCrCoCu.coords.txt», содержатся координаты атомов модельной системы на всех этапах индентирования, необходимые для последующей визуализации результатов в программе OVITO. Во втором

файле, «indent.txt», записана зависимость силы, действующей на индентор, от глубины погружения индентора.

На рис. 3.2 показана начальная конфигурация модельной системы, которая представляет собой слегка деформированную (около 5 %) ГЦК решетку из 4000 атомов (10x10x10 трансляций элементарной ячейки). Размер модельной системы и, соответственно, размер индентора нужно выбирать, исходя из имеющихся в распоряжении вычислительных мощностей.

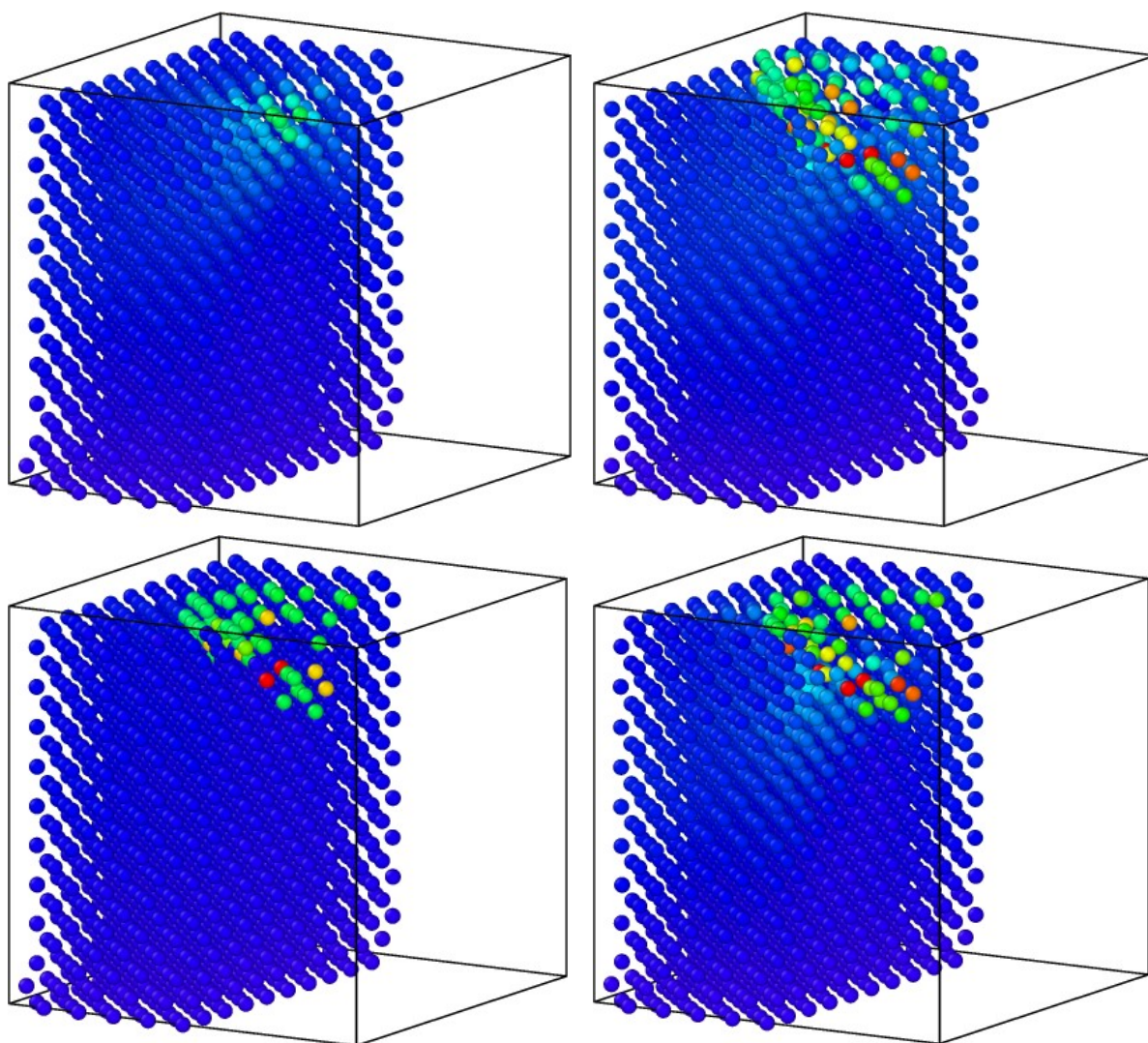


Рис. 3.3 – Разные этапы погружения (верхние) и извлечения (нижние) сферического индентора

На рис. 3.3 показаны срезы модельной системы на разных этапах погружения и извлечения индентора (сам индентор не показан). Для удобства восприятия на этих рисунках выполнена окраска атомов модельной системы в зависимости от величины их смещения из начального положения.

При деформации модельной системы, вызванной погружением индентора, происходит искажение начального периодического расположения атомов. Эти изменения можно отслеживать путем построения функции радиального распределения (ФРР). На рис. 3.4 показаны ФРР начального и конечного состояний модельной системы.

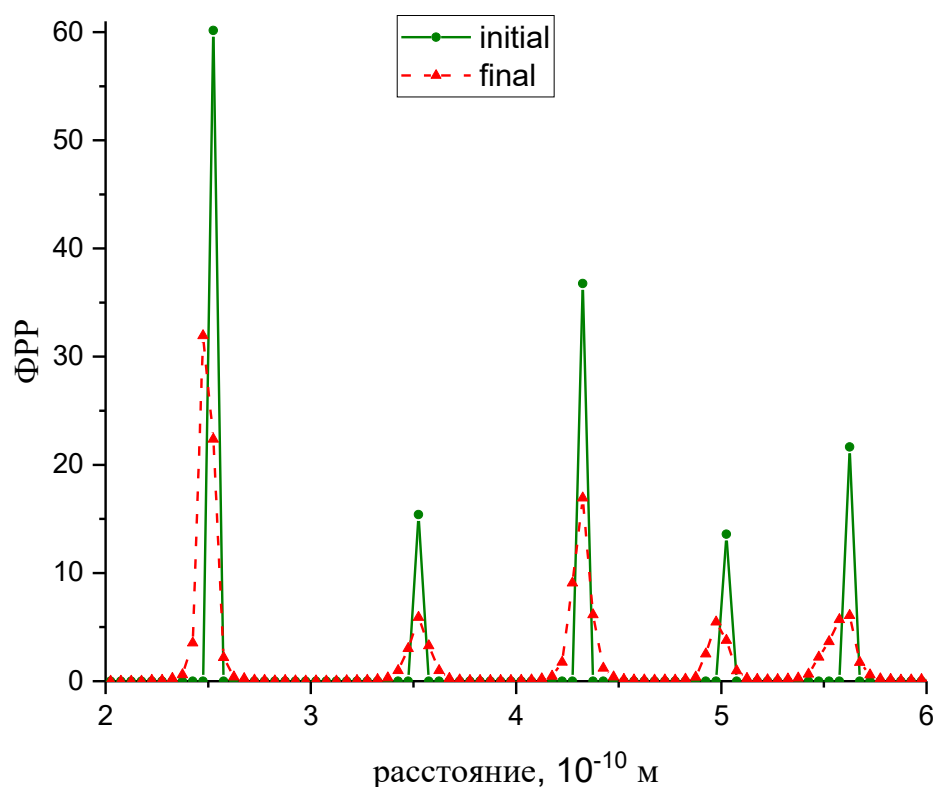


Рис. 3.4 – Функция радиального распределения модельной системы до (initial) и после (final) индентирования

Как видно из рис. 3.4, в результате индентирования пики ФРР слегка размываются, а первый пик смещается левее, т.е. модельная система становится менее упорядоченной и более плотной.

На рис. 3.5 показан график, построенный на основе данных из файла «indent.txt» (сила, действующая на индентор, в зависимости от глубины погружения). Далее по формулам (3.1) – (3.3) можно оценить твердость H и модуль Юнга E исследуемой системы. Также можно вычислить погрешность определения твердости и модуля Юнга.

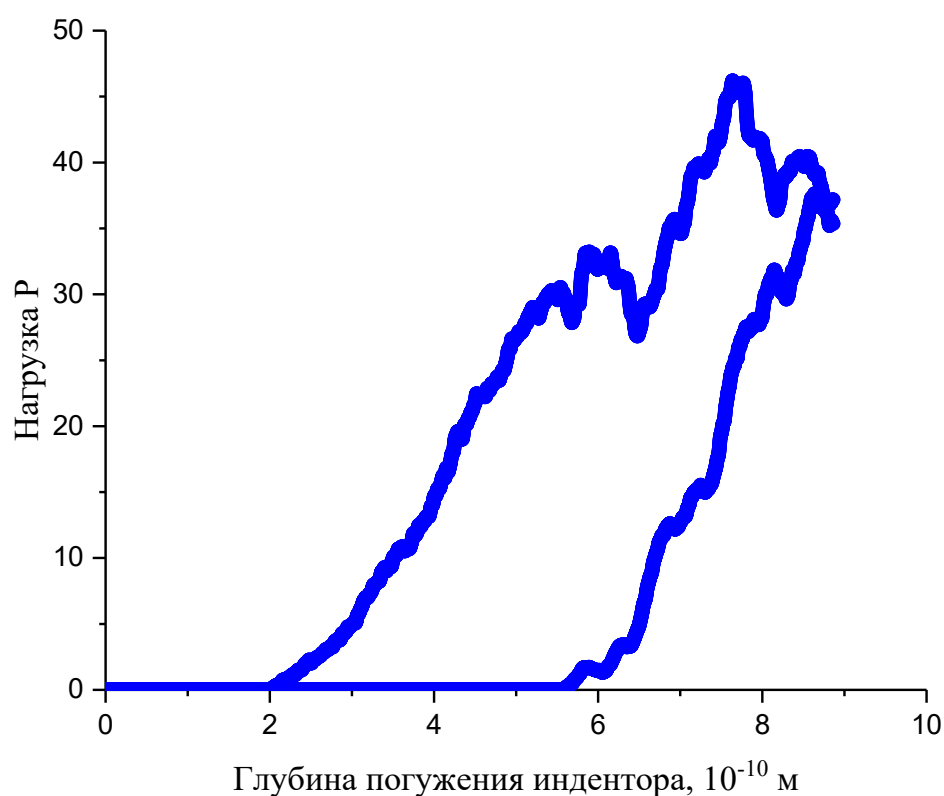


Рис. 3.5 – Прямой и обратный ход индентора

Начальный участок кривой нагружения (примерно до 4-5 ангстрем) на рис. 3.5 можно приближенно описать по формуле Герца

$$F = \frac{4}{3} E_r R^{1/2} h^{3/2}. \quad (3.4)$$

Здесь F – сила, приложенная к индентору, E_r – эффективный модуль Юнга, R – радиус сферического индентора, h – глубина погружения индентора.

Задания для самостоятельной работы

1. Рассчитайте модуль Юнга и твердость для сплава системы $\text{Fe}_a\text{Ni}_b\text{Cr}_c\text{Co}_d\text{Cu}_e$, выбрав процентное содержание элементов (величины a, b, c, d, e) по указанию преподавателя.

2. Исследуйте влияние размеров модельной системы и параметров минимизации потенциальной энергии на оценку величины модуля Юнга и твердости.

3. Исследуйте зависимость твердости и модуля Юнга от концентрации точечных дефектов – вакансий и межузельных атомов.

4. Для разных этапов наноиндентирования постройте функции радиального распределения модельной системы, сделайте выводы о характере изменения ее структуры.

5. Проверьте справедливость формулы Герца (3.4).

6. Сравните полученные вами результаты с реальными научными результатами, указав ссылки на соответствующие научные статьи.

7. Сформируйте в электронном виде отчет о лабораторной работе, содержащий результаты расчетов и выводы.

Контрольные вопросы

1. Назовите основные отличительные свойства высокоэнтропийных металлических сплавов.

2. Перечислите основные физические параметры наноструктурных материалов, которые могут быть измерены методом наноиндентирования.

3. Чем отличается методика индентирования по Оливеру-Фарру от других популярных методов индентирования.

4. Опишите методику расчета упругих модулей и твердости при анализе кривых $P-h$.

5. Каковы основные источники погрешности при наноиндентировании?

6. Назовите и охарактеризуйте основные процессы, сопровождающие упругую и пластическую деформацию материалов при наноиндентировании.

7. Какие виды структурных дефектов могут возникать при наноиндентировании?

8. Каким образом точечные дефекты в твердом теле влияют на его механические свойства?

9. Дайте описание и приведите примеры использования команд скриптового языка LAMMPS: *region*, *fix indent*, *fix temp/rescale*, *compute*, *thermo_style*, *dump*

10. Предложите задачу для учебно-исследовательской работы, связанную с компьютерным моделированием наноиндентирования.

Литература для подготовки к защите лабораторной работы выбирается преподавателем из общего списка литературы. Тип и количество рекомендуемой литературы должны зависеть от уровня подготовки обучающейся аудитории.

Приложение 3.1

Листинг программы в [Octave](#) для генерации системы Fe-Ni-Cr-Co-Cu с произвольным процентным содержанием химических элементов

```
clc;
clear;
% _____ Входные параметры _____
Nx = 10; % число трансляций элементарной ячейки вдоль оси X
Ny = 10; % число трансляций элементарной ячейки вдоль оси Y
Nz = 10; % число трансляций элементарной ячейки вдоль оси Z

element = 'FeNiCrCoCu'; % Префикс имен файлов
a=3.5448; % постоянная решетки

conc1 = [ 20 20 20 20 20 ]; % Процентное содержание Fe Ni Cr Co Cu
sostav = ['Fe' num2str(conc1(1)) 'Ni' num2str(conc1(1)) 'Cr'
num2str(conc1(1)) 'Co' num2str(conc1(1)) 'Cu' num2str(conc1(1))]
s1=sum(conc1);
conc1 = conc1*100/s1;
% _____
basis = [0 0 0; % базис ГЦК решетки
0.5 0.5 0;
0.5 0 0.5;
0 0.5 0.5];

Nmax=4*Nx*Ny*Nz;
conc2 = [sum(conc1(1:1)) sum(conc1(1:2)) sum(conc1(1:3)) sum(conc1(1:4))
sum(conc1(1:5))];
% _____ Создание идеальной решетки _____
n=0;
for tx=1:Nx
    for ty=1:Ny
        for tz=1:Nz
            for k=1:4
```

```

n=n+1;
mycell1{n,1}=n;
mycell1{n,3}=(tx+basis(k,1)-1)*a;
mycell1{n,4}=(ty+basis(k,2)-1)*a;
mycell1{n,5}=(tz+basis(k,3)-1)*a;

ename=rand*100;
mycell1{n,2}=1;
if ((ename>conc2(4))&(ename<conc2(5)))
    mycell1{n,2}=5;
end
if ((ename>conc2(3))&(ename<conc2(4)))
    mycell1{n,2}=4;
end
if ((ename>conc2(2))&(ename<conc2(3)))
    mycell1{n,2}=3;
end
if ((ename>conc2(1))&(ename<conc2(2)))
    mycell1{n,2}=2;
end
end
end
end
end
end
% _____

filename1 = [element '_' num2str(n) '_atoms.txt']; % Имя файла для
lammps
fid1 = fopen(filename1, 'w');

% Заголовок файла для команды read_data в lammps
line=[element ',' num2str(n) ' атомов'];
fprintf(fid1, '%s %s', line); fprintf(fid1, '\n');
fprintf(fid1, '\n');

line=[num2str(n) ' atoms'];
fprintf(fid1, '%s %s', line); fprintf(fid1, '\n');

```



```

line=[num2str(5) ' atom types'];
fprintf(fid1, '%s %s', line); fprintf(fid1, '\n');

line=[num2str(0) ' ' num2str(Nx*a) ' xlo xhi'];
fprintf(fid1, '%s %s %s', line); fprintf(fid1, '\n');

line=[num2str(0) ' ' num2str(Ny*a) ' ylo yhi'];
fprintf(fid1, '%s %s %s', line); fprintf(fid1, '\n');

line=[num2str(0) ' ' num2str(Nz*a) ' zlo zhi'];
fprintf(fid1, '%s %s %s', line); fprintf(fid1, '\n');
fprintf(fid1, '\n');

fprintf(fid1, '%s', 'Atoms'); fprintf(fid1, '\n');
fprintf(fid1, '\n');

% запись в файл координат атомов
for row=1:n
    fprintf(fid1, '%d %d %d %d %d\n', mycell1{row,:});
end
fclose(fid1);

```

Листинг скриптовой программы LAMMPS

```

units      metal
atom_style atomic
boundary   p p f
variable   Nsteps equal 10000
variable   T1 equal 5
variable   k equal 10
read_data  FeNiCrCoCu_4000_atoms.txt
variable   tmp equal lx
variable   zmax equal ${tmp}/2
variable   R equal ${tmp}/4
variable   vel equal ${R}/20
timestep   0.002
pair_style eam/alloy
pair_coeff  * * FeNiCrCoCu-heafixed.setfl Fe Ni Cr Co Cu
region     reg1 block INF INF INF INF INF 2.0 units lattice
region     draw1 block INF INF ${zmax} INF INF INF units box
group      todraw region draw1
group      lower region reg1
group      mobile subtract all lower
velocity    mobile create ${T1} 9562876 rot yes mom yes dist gaussian
fix         1 all nve
fix         2 lower setforce 0.0 0.0 0.0
fix         3 all temp/rescale 1 ${T1} ${T1} 1 1.0
# Прямой ход индентора
change_box all triclinic
reset_timestep 0
variable    tmp equal step
variable    step0 equal ${tmp}

variable    tmp equal lz
variable    z0 equal ${tmp}+${R}
variable    h equal "(step-v_step0)*dt*v_vel"
variable    z equal "v_z0 - v_h"
fix         4 all indent $k sphere ${zmax} ${zmax} v_z ${R} units box
fix_modify 4 energy yes
compute     5 all displace/atom
variable    adis atom c_5[4]
dump        d1 todraw custom 10 FeNiCrCoCu.coords.txt type x y z v_adis

```

```

variable    e1 equal f_4
variable    fx equal f_4[1]
variable    fy equal f_4[2]
variable    fz equal f_4[3]
fix         indent1 all print 1 "${h} ${fz}" file indent.txt screen no title ""
thermo      50
thermo_style custom step temp lx lz v_h
thermo_modify lost ignore
run         ${Nsteps}
# Обратный ход индентора
variable    tmp equal step
variable    step0 equal ${tmp}
variable    tmp equal ${z}
variable    z0 equal ${tmp}
variable    tmp equal ${h}
variable    h0 equal ${tmp}
variable    h equal "(step-v_step0)*dt*v_vel"
variable    z equal "v_z0 - v_h + v_h0"
run         ${Nsteps}

```

Лабораторная работа 4. Моделирование металлических наночастиц

Цель работы: Расчет температуры плавления и функции радиального распределения для металлических наночастиц методом классической молекулярной динамики.

Теоретическая часть

К наночастицам относят объекты, состоящие из небольшого числа атомов. Размеры наночастиц варьируются от нескольких десятков до десятков тысяч атомов. Граница, отделяющая наночастицы от следующей, более крупной категории частиц – кластеров, довольно условная и отсутствует однозначный общепринятый критерий их различия. Характерным структурным свойством наночастиц, отличающих их от обычных макроскопических объектов, является то, что у наночастиц число приповерхностных атомов отличается от числа атомов в объеме наночастицы лишь примерно на порядок. Это приводит к существенному различию физических свойств наночастиц и массивных образцов, например, наблюдается высокая химическая активность поверхностного слоя наночастиц.

В качестве примера перспективного прикладного аспекта применения наночастиц можно назвать использование их для эффективного катализа химических процессов. Или, например, добавление малых металлических частиц в керамические материалы (керметы, используемые в авиационной и космической технике) значительно улучшает меха-

нические свойства последних. На рис. 4.1 показана зависимость механического напряжения от деформации медных наночастиц разного размера. Видно, что с уменьшением размера наночастиц возрастает их предел упругости.

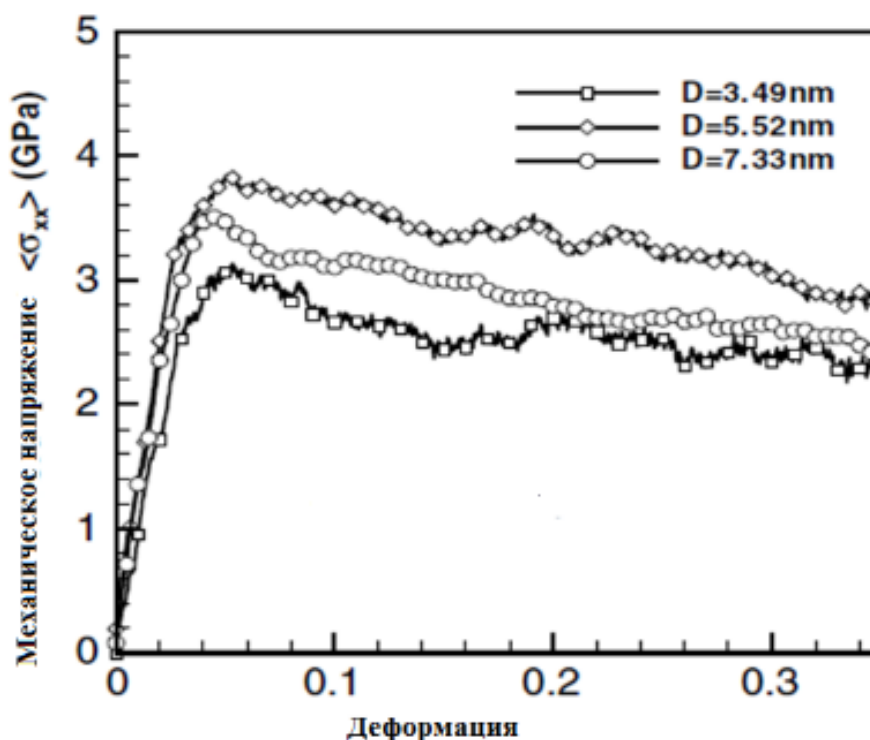


Рис. 4.1 – Кривая зависимости механического напряжения от деформации для нескольких размеров наночастиц меди

Помимо поверхностной энергии, сильное изменение испытывает электронная структура наночастиц и их спектр колебательной плотности состояний. Это приводит к сильному изменению термодинамических параметров, например, с уменьшением размера наночастиц снижается их температура плавления на величину до нескольких сотен градусов.

Микроскопические механизмы плавления как макрообъектов, так и наночастиц, не имеют в настоящий момент общепринятой единой теории. Перспективы создания такой единой теории можно связать в первую очередь с межузельной теорией (МТ) конденсированного состояния Гранато. Согласно МТ, плавление простых веществ происходит за счет лавинообразной генерации в них определенного вида точечных дефектов – межузельных дефектов в гантельной конфигурации. На рис. 4.2 показана зависимость температуры плавления наночастиц меди от их размера.

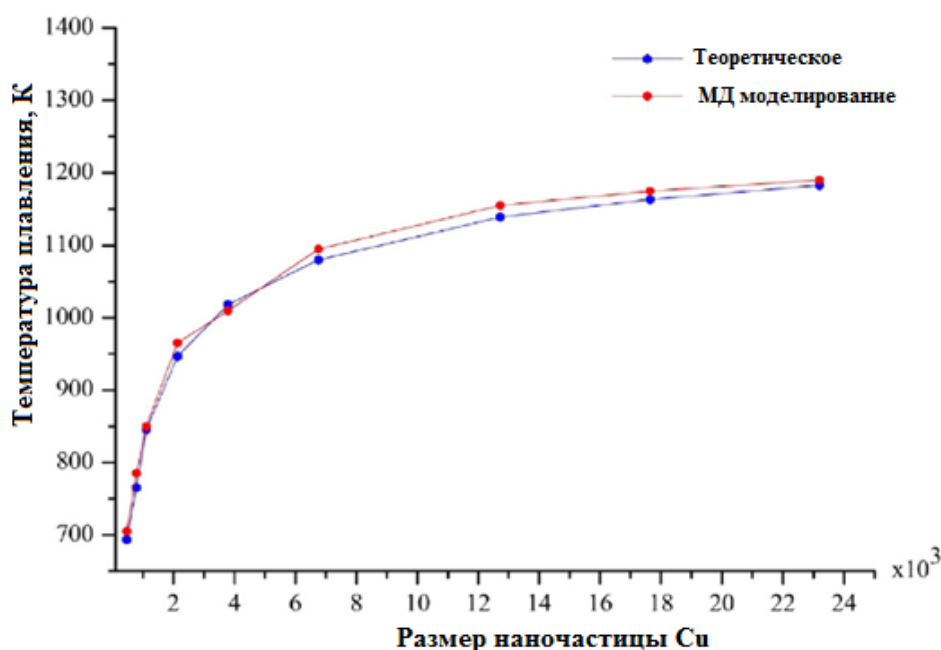


Рис. 4.2 – Зависимость температуры плавления наночастиц меди от размера

Можно выделить несколько методов определения температуры плавления модельной системы. Во-первых, можно использовать построение калорической кривой – зависимо-

сти энтальпии от температуры и последующее дифференцирование этой кривой, т.е. нахождение температурной зависимости теплоемкости. И далее температура плавления определяется как скачок на кривой теплоемкости.

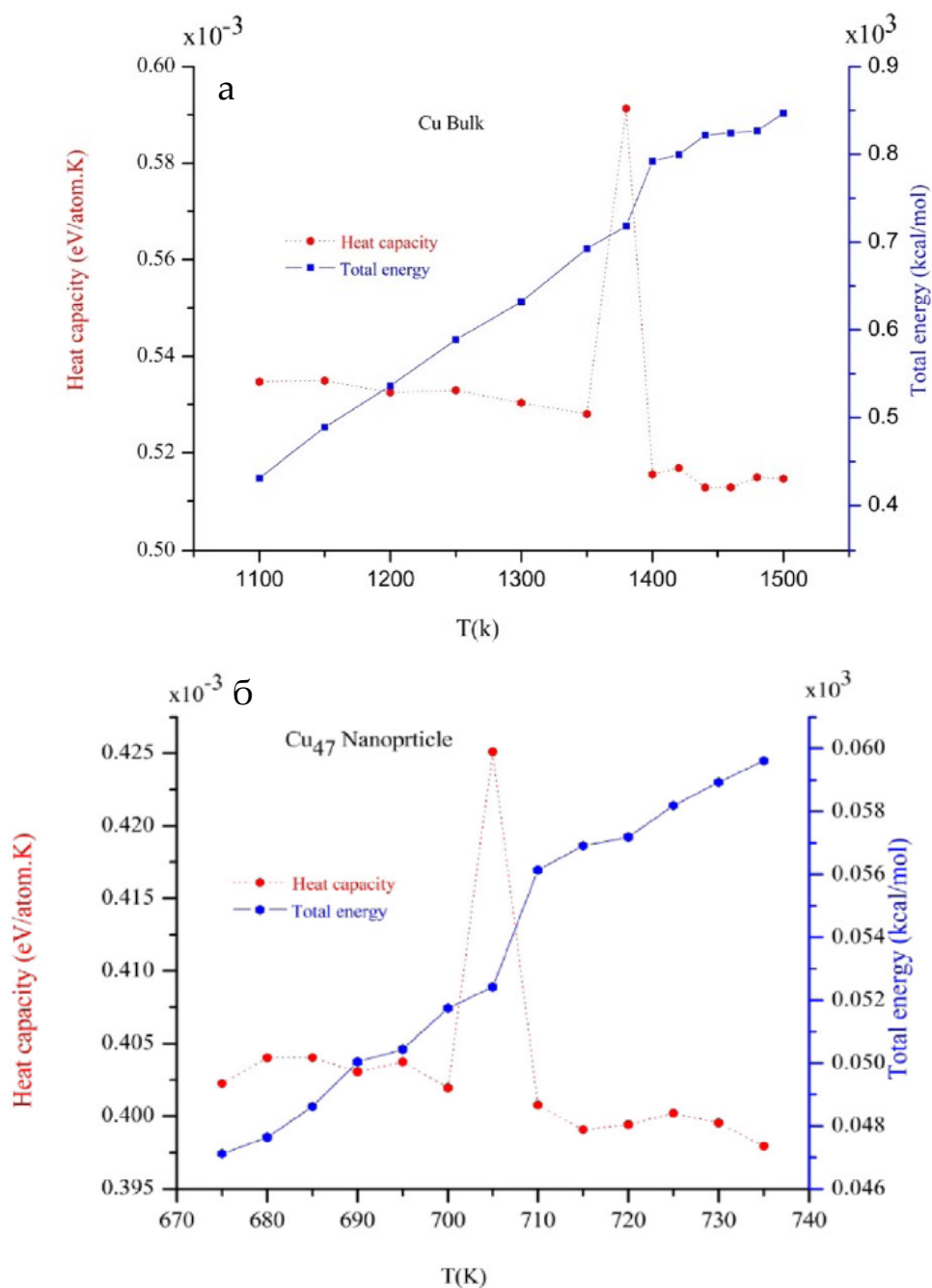


Рис. 4.3 – Температурная зависимость энтальпии и теплоемкости для объемной меди (а) и для медной наночастицы (б)

Во-вторых, температуру плавления можно оценивать на основе анализа функций радиального распределения (ФРР) для каждой температуры. Функции радиального распределения модельной системы приближенно может быть рассчитана по формуле

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \sum_{i=1}^n \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r}, \quad (4.1)$$

где V – объем модельной системы, N – число частиц, $n(r)$ – число атомов внутри слоя $(r; r + \Delta r)$. Далее по характерному изменению ФРР можно оценивать температуру плавления.

Наиболее точную оценку температуры плавления можно получить, моделируя границу раздела твердой и жидкой фазы модельной системы и определяя равновесные термодинамические характеристики этой границы. Но в таком подходе для вычисления свободной энергии модельной системы используется достаточно сложный и громоздкий математический аппарат, далеко выходящий за рамки учебной лабораторной работы.

Вообще говоря, метод молекулярной динамики очень хорошо подходит для компьютерного моделирования фазовых переходов первого рода, каковым является плавление. Идея моделирования может быть описана следующим образом. Сначала для модельной системы выбранного размера (размер определяется доступными вычислительными мощностями) осуществляется релаксация потенциальной энергии (так называемая квазистатическая релаксация при температуре 0 К) и находится некое равновесное исходное состояние. Далее система уравнивается при определенных

выбранных условиях (температура, давление и т.п.), после чего выполняется расчет равновесных (точнее будет сказать – близких к равновесным) термодинамических параметров наночастиц.

Еще одной актуальной модельной задачей является исследование теплопроводности наночастиц. На рис. 4.4 в качестве примера показаны кривые температурной зависимости теплопроводности объемной меди и медных наночастиц разного размера. Видно, что уменьшение размера наночастиц приводит к значительному изменению кривой теплопроводности. Далее в лабораторной работе будут рассмотрены примеры моделирования отдельных свойств наночастиц и предложены направления исследовательской работы в данной области.

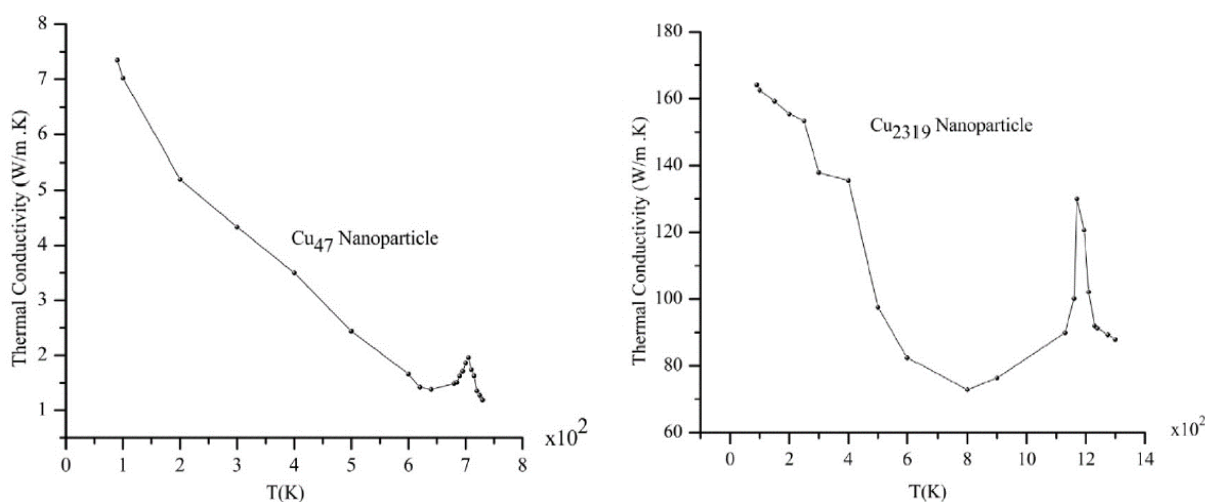


Рис. 4.4 – Температурная зависимость теплопроводности наночастиц меди

Пример оценки температуры плавления наночастиц алюминия

Примеры и задания в данной лабораторной работе составлены для учащихся, которые уже знакомы с основами компьютерного моделирования в системе LAMMPS. В Приложении 4.1 приведен листинг скриптовой программы LAMMPS, позволяющий рассчитать полную энергию (сумму кинетической и потенциальной энергии) наночастицы алюминия заданного размера при заданной температуре. Размер наночастицы задается с помощью команды

```
region sph1 sphere 0.0 0.0 0.0  $\{R\}$  units lattice side in
```

В этой команде переменная R задает радиус сферической наночастицы в единицах постоянной кристаллической решетки алюминия ($a = 4.05$ ангстрем). Запуская скриптовую программу из Приложения 4.1 для выбранного интервала температур, можно построить кривые $E_{total}(T)$ и $C_V(T)$ – зависимости полной энергии и теплоемкости наночастицы от температуры.

На рис. 4.5 в качестве примера показана температурная зависимость полной энергии наночастицы алюминия размеров 432 атома, рассчитанная для температурного интервала 400 – 1000 К с шагом в 50 К.

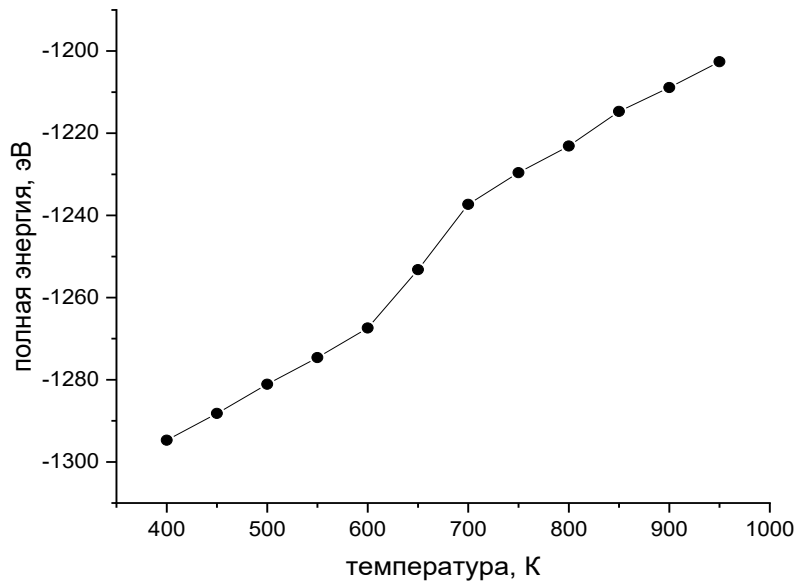


Рис. 4.5 – Расчетная температурная зависимость полной энергии наночастицы алюминия размеров 432 атома

Из рис. 4.5 видно, что в интервале температур 600–700 К происходит скачкообразное изменение энтальпии. Для более точной оценки температуры плавления можно рассчитать соответствующую кривую для данного интервала с более мелким шагом по температуре. На рис. 4.6 показана температурная зависимость $E_{total}(T)$ для интервала температур 600 – 700 К с шагом в 10 К. Из рис. 4.6 приближенно можно оценить температуру плавления $T_m^{432} = 650$ К (верхним индексом показано количество атомов в наночастице).

В качестве альтернативной оценки температуры плавления можно вычислять молярную теплоемкость C_V по флуктуационной формуле

$$C_V = \frac{\langle E_{tot}^2 \rangle_{NVE} - \langle E_{tot} \rangle_{NVE}^2}{Nk_B T^2}, \quad (4.2)$$

где E_{tot} – полная энергия модельной системы, N – число частиц, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура. Скобки с нижним индексом “NVE” означают усреднение по каноническому ансамблю.

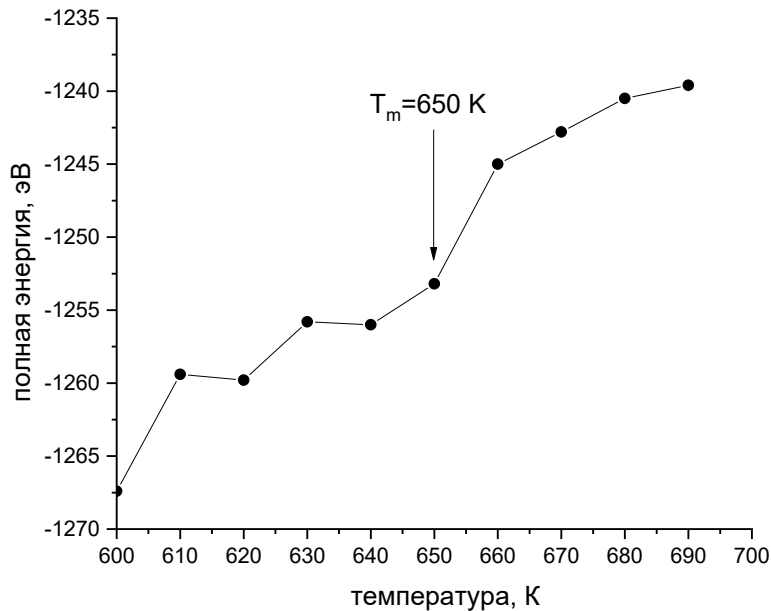


Рис. 4.6 – Полная энергия наночастицы алюминия в зависимости от температуры

Известно теоретическое отношение, связывающее температуру плавления наночастицы T_m^N с числом атомов N в ней, которое приближенно может быть записано в виде

$$T_m^N = T_m^B - \alpha N^{-1/3}, \quad (4.3)$$

где T_m^B – температура плавления объемного образца того же материала. Из рис. 4.7 видно, что для наночастиц меди это соотношение хорошо выполняется.

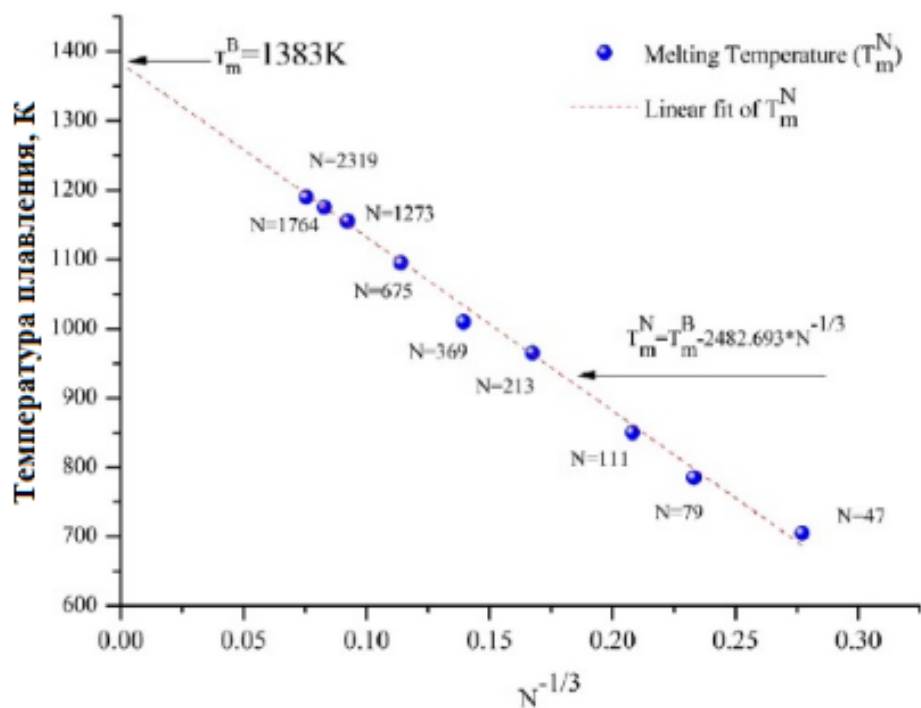


Рис. 4.7 – Зависимость температуры плавления наночастиц меди от их обратного размера $N^{-1/3}$

Мы можем легко выполнить проверку соотношения (4.3) для наночастиц алюминия. Для грубой проверки достаточно рассмотреть 3-5 наночастиц разного размера и оценить их температуру плавления. На рис. 4.8 показаны температуры плавления нескольких наночастиц алюминия. Видно, что, как и в случае медных наночастиц, соотношение (4.3) хорошо выполняется.

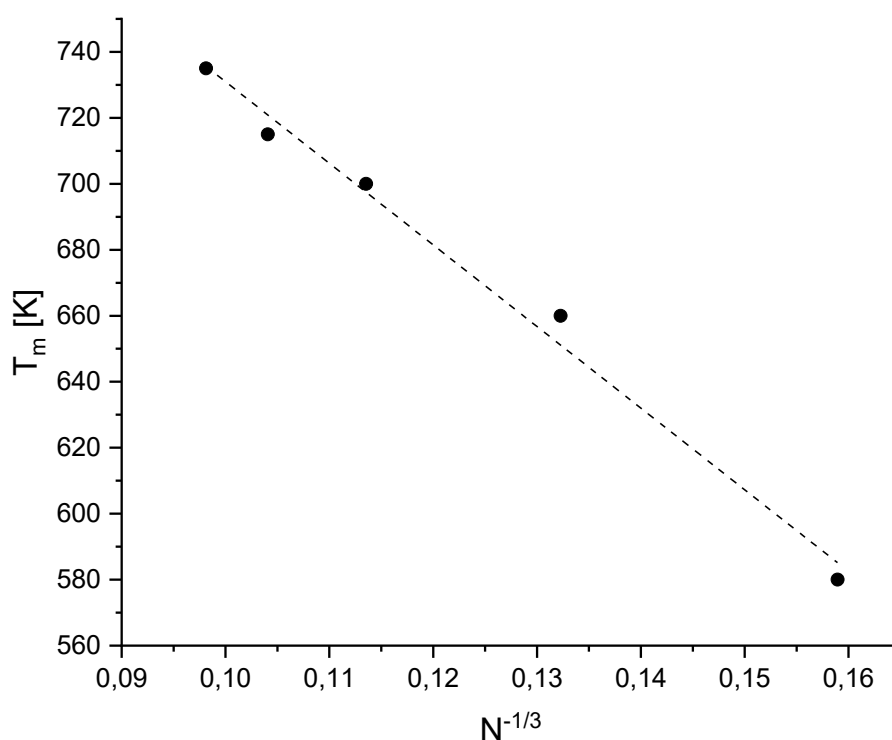


Рис. 4.8 – Температур плавления алюминиевых наночастиц как функция обратного числа частиц $N^{-1/3}$.

Пример визуализация наночастиц и расчета их функций радиального распределения

Одним из наиболее удобных программных пакетов для визуализации результатов молекулярно-динамического моделирования является бесплатная программа OVITO. В результате выполнения скриптовой программы из Приложения 4.1 формируется файл “Al.coords. $\{T1\}$.txt”, содержащий координаты всех частиц модельной системы на каждом шаге моделирования при температуре T_1 . Импортировав

этот файл в программу OVITO, можно получить изображение модельной системы на каждом шаге моделирования. На рис. 4.9 в качестве примера показана наночастица алюминия размером 683 атома в твердом и жидком состояниях.

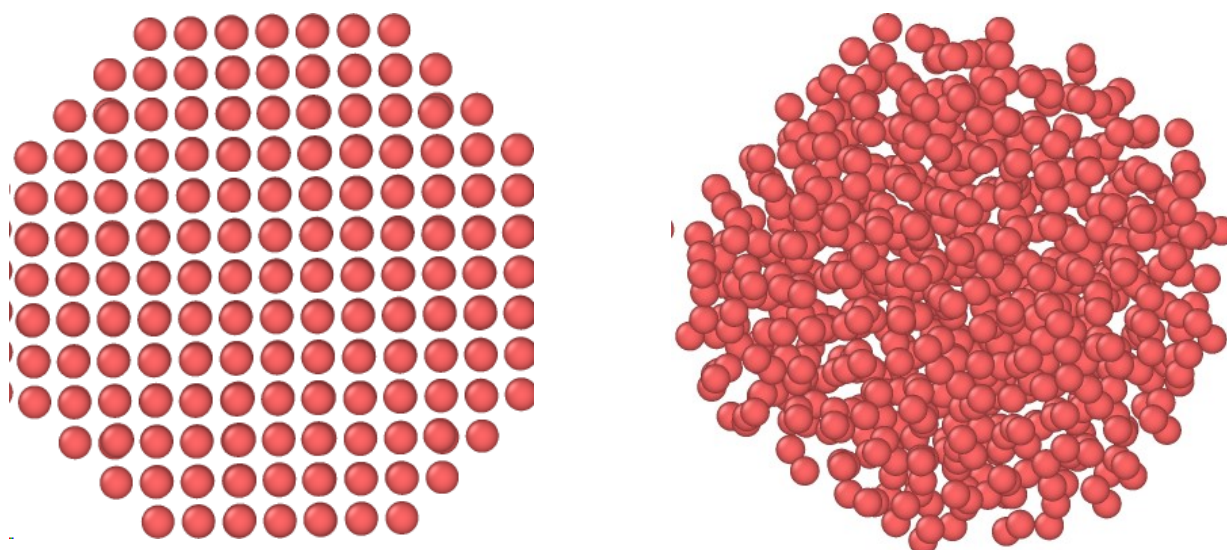


Рис. 4.9 – Визуализация наночастицы алюминия размером 683 атома в твердом (слева) и жидком (справа) состоянии

На рис. 4.10 для той же самой наночастицы показаны функции радиального распределения в жидком и твердом состоянии, рассчитанные по формуле (4.1) с помощью встроенной функции программы OVITO.

Для твердого состояния ФРР представляет собой набор характерных пиков, тогда как в жидкости присутствует только один большой ярко выраженный пик и два следующих за ним размытых пика. На рис. 4.11 показано сравнение

расчетных функций радиального распределения жидкого и аморфного алюминия с экспериментальными данными.

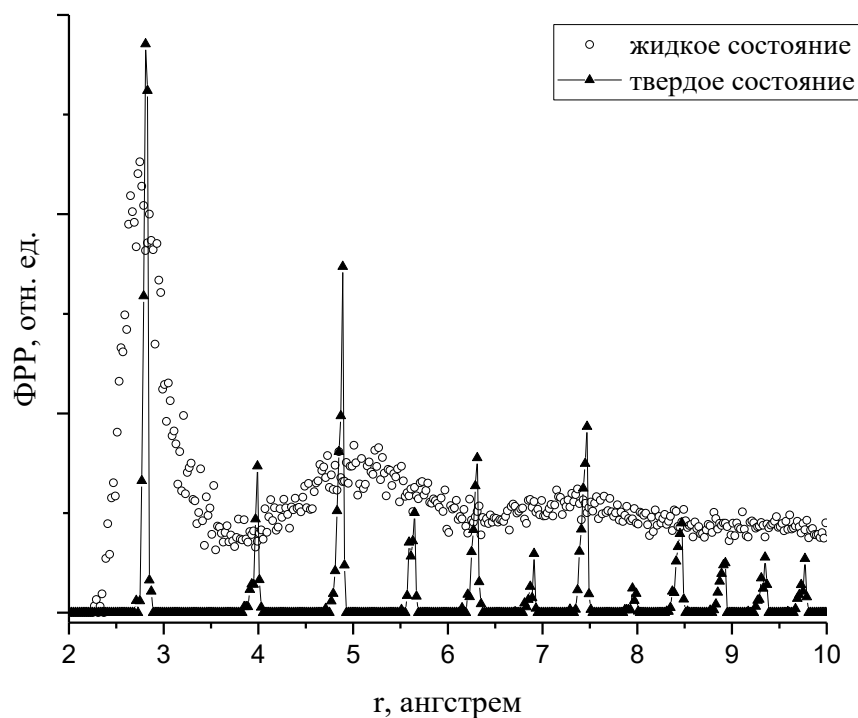


Рис. 4.10 – Функция радиального распределения для наночастицы алюминия в твердом и жидком состоянии

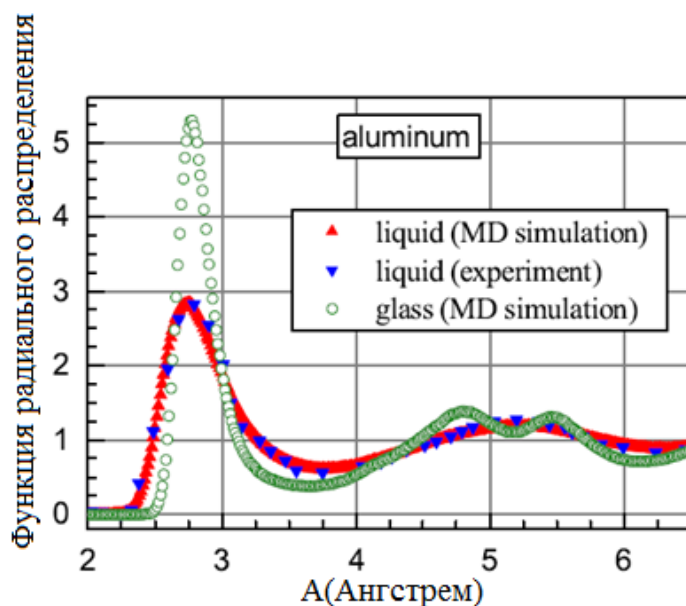


Рис. 4.11 – Расчетные и экспериментальные функции радиального распределения жидкого и аморфного алюминия

По виду ФРР на глаз можно грубо оценивать границы области плавления. Этот метод рекомендуется использовать лишь в качестве начального грубого приближения, а для более точной оценки T_m следует использовать другие методы определения температуры плавления.

Задания для самостоятельной работы

1. По указанию преподавателя выберите один из химических элементов, для которых имеются в свободном доступе табулированные межатомные потенциалы, имеющие формат, совместимый с системой LAMMPS (палладий, никель, алюминий, серебро, золото, платина, свинец). Рекомендуется воспользоваться базами межатомных потенциалов на сайтах:

<https://sites.google.com/site/eampotentials/Home>,

<http://www.ctcms.nist.gov/potentials/>.

2. С помощью скриптовых программ из **Приложений 4.1-4.2** рассчитайте и постройте графики температурных зависимостей полной энергии наночастиц выбранного химического элемента. Интервал температур рекомендуется выбирать от 300 К и до температуры чуть выше табличной температуры плавления соответствующего элемента. По полученным графикам определите температуру плавления наночастицы. Размеры модельной системы следует выбирать в зависимости от имеющихся вычислительных мощностей.

3. Постройте график зависимости температуры плавления наночастиц от их обратного размера $N^{-1/3}$. Проверьте выполнение соотношения (4.3) и рассчитайте значения параметров, входящих в это уравнение.

4. Используя бесплатную программу OVITO, постройте изображение наночастицы в твердом и жидком состояниях, рассчитайте и постройте их функции радиального распределения (ФРР). Отметьте характерные особенности ФРР для твердого и жидкого состояния. По положению первого максимума ФРР определите среднее межатомное расстояние для атомов, формирующих наночастицу.

Контрольные вопросы

1. Формула для расчета функции радиального распределения (ФРР). Каковы особенности ФРР кристаллов, жидкостей и стекол? Оценка постоянной кристаллической решетки и плотности по ФРР.

2. Опишите методы контроля давления в модельной системе давления в системе большого числа частиц - баростаты Берендсена, Андерсена, Парринелло-Рамана.

3. Опишите методы контроля температуры в модельной системе – термостаты Берендсена, Нозе-Гувера, Андерсена.

4. С помощью каких скриптовых команд в системе LAMMPS реализуются микроканонический и канонический статистические ансамбли?

5. Каковы современные представления о механизме плавления макроскопических твердых тел и наночастиц?

6. Назовите несколько физических параметров наночастиц, которые могут быть рассчитаны методом классической молекулярной динамики.

7. Дайте описание и приведите примеры использования каких-либо двух команд скриптового языка LAMMPS из **Приложения 4.1.**

8. Приведите пример научной статьи, посвященной компьютерному моделированию металлических наночастиц. Для этого удобно воспользоваться разделом Publications (<https://lammmps.sandia.gov/papers.html>).

9. Предложите актуальную тему для студенческой исследовательской работы, связанной с моделированием структуры и свойств металлических наночастиц, а также наночастиц других материалов.

Приложение 4.1

Листинг скриптовой программы LAMMPS для построения температурной зависимости полной энергии наночастицы алюминия

```
units      metal
boundary   p p p
atom_style atomic

variable   Nsteps equal 10000
lattice    fcc 4.05
region     sph1 sphere 0.0 0.0 0.0 ${R} units lattice side in
create_box 1 sph1
create_atoms 1 region sph1

pair_style eam/alloy
pair_coeff  * * Al.lammps.eam Al

thermo     100
timestep   0.001
dump       Al_coords all custom 100 Al.coords.${T1}.txt id type x y z
fix        1 all box/relax iso 0.0 vmax 0.001
fix        fm all momentum 1 linear 1 1 1 angular
min_style  cg
minimize   0 1e-6 100000 100000
unfix      1
change_box all x scale 5 y scale 5 z scale 5
minimize   0 1e-6 100000 100000

velocity   all create ${T1} 911376 rot yes mom yes dist gaussian
variable   vstep equal "step"
variable   vtemp equal "temp"
variable   vetotal equal "etotal"
variable   vpe equal "pe"

thermo_style custom step temp etotal
fix        print2 all print 100 "${vstep} ${vtemp} ${vpe}" file Al.pe.txt screen no
title ""
fix        print3 all print 100 "${vstep} ${vtemp} ${vetotal}" file Al.etotal.txt
screen no title ""

fix        f1 all temp/berendsen ${T1} ${T1} 0.1
fix        f2 all nve
run        ${Nsteps}
```

Приложение 4.2

Листинг скриптовой программы GNU Octave для построения температурной зависимости полной энергии наночастицы алюминия

```
clc;
clear;

T0=400;
dT=50;
nsteps=10;
R=3.0;

k=0;
for i=1:nsteps
    T1=T0+dT*(i-1);
    command_line = ['wine lmp_serial -var T1 ' num2str(T1) ' -var R ' num2str(R)
' < nanoparticle_berendsen.in']
    system(command_line)
    data1=dlmread('Al.etotal.txt');
    %data1=dlmread('Al.pe.txt');
    data2=data1; data2(:,3)=data1(:,3).^2;
    etot1=mean(data1(75:100,3));
    etot2=mean(data2(75:100,3));

    cv(i,1)=double(T1);
    cv(i,2)=(etot2-etot1^2)/(T1*T1);

    etotal(i,1)=double(T1);
    etotal(i,2)=double(etot1);
end
dlmwrite('Al_etotal_vs_T.txt',etotal, '');
%dlmwrite('Al_pe_vs_T.txt',etotal, '');
dlmwrite('Al_cv_vs_T.txt',etotal, '');

figure;
plot(cv(:,1),cv(:,2));
figure;
plot(etotal(:,1),etotal(:,2));
```

Лабораторная работа 5.

Компьютерное моделирование радиационных повреждений в металлических стеклах системы Zr-Cu

Цель работы: смоделировать радиационное воздействие на металлическое стекло (МС), проанализировать изменения локальной структуры МС в результате радиационного воздействия.

Теоретическая часть

Задача описания структуры некристаллических материалов является одной из актуальнейших задач физики конденсированного состояния. Недостаточное понимание микроскопической структуры некристаллических материалов вообще и металлических стекол в частности ограничивает создание единой общепринятой модели неупорядоченной структуры стекол.

Первоначальные представления о структуре аморфных тел базировались на предположении о том, что атомы в аморфном твердом теле распространяются в виде трехмерной непрерывной сетки, сходной с кристаллической решеткой соответствующего кристалла. Однако в отличие от кристаллической решетки эта сетка неправильная: каждая ячейка немного деформирована. Случайные искажения длин связей и углов между ними, постепенно накапливаясь, приводят к исчезновению дальнего порядка. При этом, например, в тетраэдрической структуре каждый атом по-прежнему расположен в центре тетраэдра, деформированного случайным образом. Исчезновение дальнего порядка

может быть связано, кроме того, с разрывами связей, а также с нарушениями порядка, обусловленными случайными флуктуациями состава (композиционный беспорядок в аморфных соединениях). На рис. 5.1 схематически изображены структуры кристаллического и аморфного твердых тел.

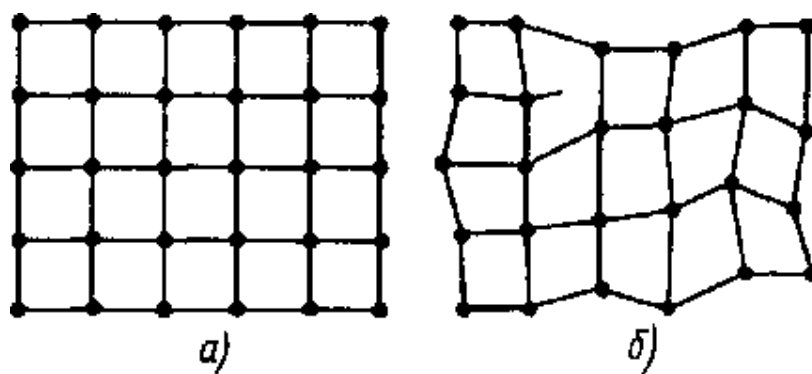


Рис. 5.1 – Структура кристалла (а) и аморфного твердого тела (б)

В стеклообразных сплавах нет элементарных ячеек, зерен или каких-либо четко геометрически определенных дефектов, как в кристалле. Следовательно, предполагается, что такие материалы обладают относительно высокой устойчивостью к облучению частиц. Экспериментально было обнаружено, что МС продемонстрировали высокую устойчивость к облучению. Например, в отличие от кристаллических сплавов в МС наблюдались как объемное расширение (набухание), так и объемное сжатие, которые имеют относительно низкие значения насыщения. Некоторые облученные аморфные сплавы стали еще более пластичными. В МС, облученном нейтронами, имеются некоторые структурные элементы, которые называются их междуузельными или вакансионными дефектами.

Данные популярных методов исследования структурных характеристик на основе синхротронного излучения, таких как рентгеновская дифракция (XRD) и XAFS-спектроскопия, показывают, что экспериментально трудно получить прямую детальную структурную информацию из-за мелких структурных изменений, которые появляются сразу после облучения нейтронами. Поэтому, одним из эффективных инструментов для исследования структуры в данном случае является компьютерное моделирование.

С помощью молекулярно-динамического симулятора LAMMPS можно создать МС и смоделировать радиационное воздействие. Анализ выполняется в программе OVITO. Для определения локальной симметрии используется метод разбиения на многогранники Вороного. Разбиение Вороного конечного множества точек (атомов) S пространства – это такое разбиение, при котором каждая область этого разбиения образует множество точек, более близких к одному из атомов множества S , чем к любому другому атому этого множества. Результатом разбиения являются многогранники Вороного. Можно сказать, что многогранник Вороного – это область пространства, находящаяся ближе к одному из атомов, чем к остальным. Пример такого разбиения сферы по 12 случайно заданным атомам приведен на рис. 5.2.

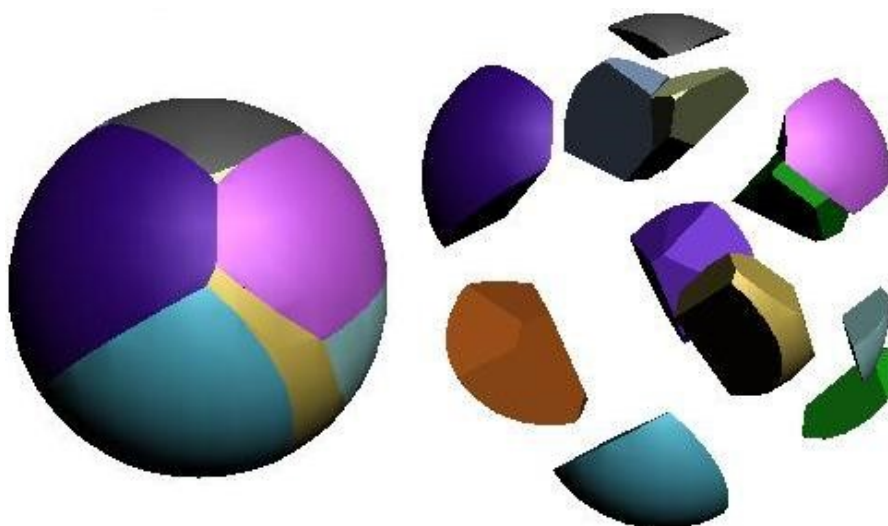


Рис. 5.2 – Сфера, поделенная на 12 частей

Многие свойства аморфных металлов сильно отличаются от кристаллических из того же материала. В частности, отличаются высокой прочностью и вязкостью, коррозионной стойкостью, высокой магнитной проницаемостью. Ряд металлических стёкол отличается очень высокой прочностью и твёрдостью. В аморфных сплавах на основе элементов подгруппы железа (Fe, Co, Ni) твёрдость HV может превышать 1000 ГН/м^2 , прочность – 4 ГН/м^2 . Вместе с этим металлические стёкла обладают очень высокой вязкостью разрушения: например, энергия разрыва $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ составляет 110 кДж/м^2 , тогда как для стали X-200 значение этого параметра 17 кДж/м^2 . Сопротивление аморфных металлов составляет, как правило, около $100\text{--}300 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$, что значительно выше сопротивления кристаллических металлов. Кроме того, сопротивление разных металлических стёкол в определённых температурных диапазонах характеризуется слабой зависимостью от температуры, а иногда даже убывает с увеличе-

нием температуры. При анализе особенностей электрического сопротивления аморфных металлов выделяют 3 группы:

простой металл – простой металл

переходный металл – металлоид

переходный металл – переходный металл.

Металлические стёкла группы простой металл – простой металл отличаются низким удельным сопротивлением (менее 100 мкОм·см). С ростом температуры сопротивление разных материалов данной группы может как возрастать, так и убывать. Сопротивление материалов группы переходный металл – металлоид лежит в диапазоне 100–200 мкОм·см. Температурный коэффициент сопротивления поначалу положительный, а когда сопротивление достигает ~150 мкОм·см, становится отрицательным. Минимальное значение сопротивления при температурах 10–20 К. Сопротивление материалов группы переходный металл – переходный металл превышает 200 мкОм·см. При этом с увеличением температуры сопротивление уменьшается. Некоторые аморфные сплавы проявляют свойство сверхпроводимости, сохраняя при этом хорошую пластичность.

Несмотря на хорошие механические свойства, металлические стёкла не используются в качестве ответственных деталей конструкций по причине их высокой стоимости и технологических сложностей. Перспективным направлением является применение коррозионностойких аморфных сплавов в различных отраслях. В оборонной промышленности при производстве защитных бронированных ограждений

используются прослойки из аморфных сплавов на основе алюминия для погашения энергии пробивающего снаряда за счет высокой вязкости разрушения таких прослоек. Благодаря своим магнитным свойствам аморфные металлы используются при производстве магнитных экранов, считывающих головок (аудио- и видеомэгнитофонов, накопителей информации), трансформаторов и других устройств. Низкая зависимость сопротивления некоторых аморфных металлов от температуры позволяет использовать их в качестве эталонных резисторов.

Примеры выполнения расчетов

1. Получение одно- или двухкомпонентной металлической аморфной системы

Для сокращения времени выполнения работы или в случае, если быстродействие компьютеров недостаточно, преподаватель предоставляет студентам файлы, содержащие конфигурацию модельной системы в стеклообразном состоянии. В случае, если у студентов есть возможность получить аморфное состояние самостоятельно, то для двухкомпонентной системы ZrCu это можно сделать с помощью следующих скриптовых команд LAMMPS. Потенциал межатомного взаимодействия типа *eam* (метод погруженного атома), взят с сайта <https://sites.google.com/site/eampotentials/>.

Приведенная ниже последовательность команд LAMMPS реализует типичную методику формирования мо-

дельной аморфной системы путем плавления кристаллической структуры (при температуре 2000 К) и закалки (быстрого охлаждения до 50 К).

```

units      metal
boundary   p p p
variable   Nsteps equal 5000
variable   T1 equal 2000
variable   T2 equal 50
variable   Nsteps1 equal 100000
variable   Nsteps2 equal 1000000
variable   Nsteps3 equal 100000
variable   tau1 equal 0.1
variable   tau2 equal 1
variable   latpar equal 3.256
variable   Ntrans equal 10
lattice    custom ${latpar} basis 0.0 0.0 0.0 basis 0.5 0.5
0.5
region     box block 0 ${Ntrans} 0 ${Ntrans} 0 ${Ntrans}
create_box 2 box
create_atoms 2 box basis 1 2 basis 2 1
pair_style eam/alloy
pair_coeff * * ZrCu.lammps.eam Zr Cu
timestep   0.002
thermos    1000
thermo_style custom step etotal lx temp
dump       ZrCu all custom 1000 ZrCu.glass.formation.txt id type x y z vx vy vz
fix        1 all box/relax iso 0 vmax 0.001

```

```

min_style      cg
minimize      1e-10 0 100000 100000
unfix         1
velocity      all create ${T1} 9562876 mom yes rot yes
fix           3 all npt temp ${T1} ${T1} ${tau1} iso 0 0
${tau2}
run           ${Nsteps1}
unfix         3
write_data    data.ZrCu.liquid.${T1}K.2ns.txt
fix           4 all npt temp ${T1} ${T2} ${tau1} iso 0 0
${tau2}
run           ${Nsteps2}
unfix         4
write_data    data.ZrCu.glass.initial.${T2}K.10e12Ks.txt
fix           5 all npt temp ${T2} ${T2} ${tau1} iso 0 0
${tau2}
run           ${Nsteps3}
unfix         5
write_data    data.ZrCu.glass.relaxed.${T2}K.2ns.10e12Ks.txt

```

Размер системы следует выбирать, исходя из быстродействия компьютеров, чтобы расчеты можно было выполнить за разумное время. В приведенном примере размер модельной системы составляет 2000 атомов (10x10x10 трансляций элементарной ячейки кристалла типа B2). Скорость охлаждения в данном примере порядка 10^{12} К/с. На рис. 5.3 показана визуализация полученной аморфной модельной системы с помощью программы OVITO.

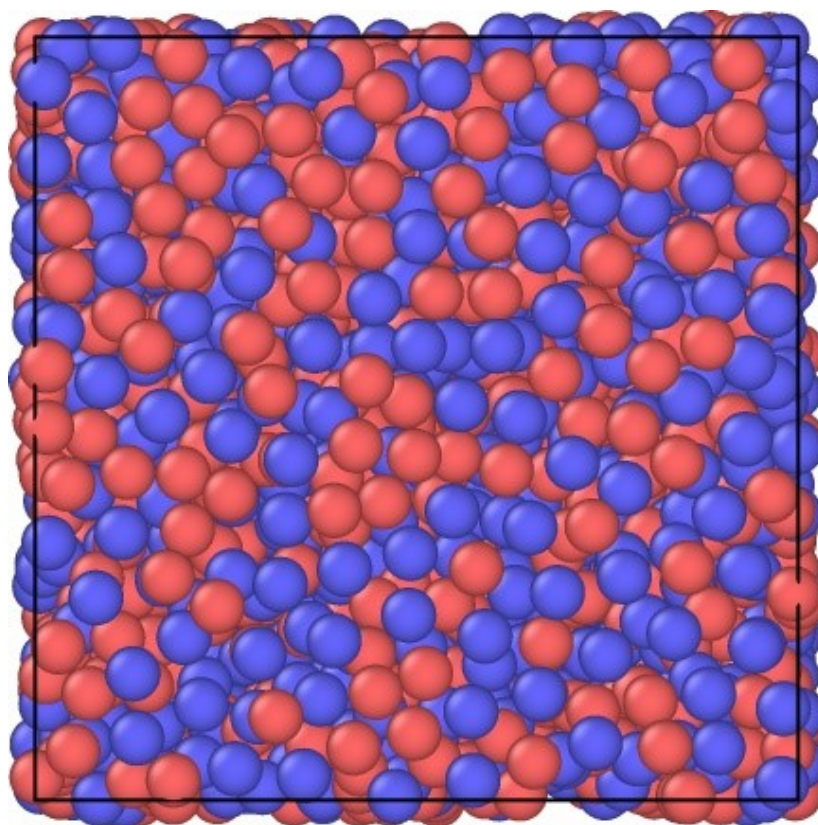


Рис. 5.3 – Визуализация металлического стекла $Zr_{50}Cu_{50}$ при температуре 50 К, выполненная в программе OVITO

В этой же программе OVITO можно убедиться в аморфности полученной системы, построив функцию радиального распределения (ФРР). Для этого в правом окне в выпадающем списке «*Add modification*» нужно выбрать строку «*Coordination analysis*». На рис. 5.4 показана полученная ФРР. Как видно из рис. 5.4, ФРР имеет расщепленный второй максимум, характерный для ФРР любых аморфных металлических систем.

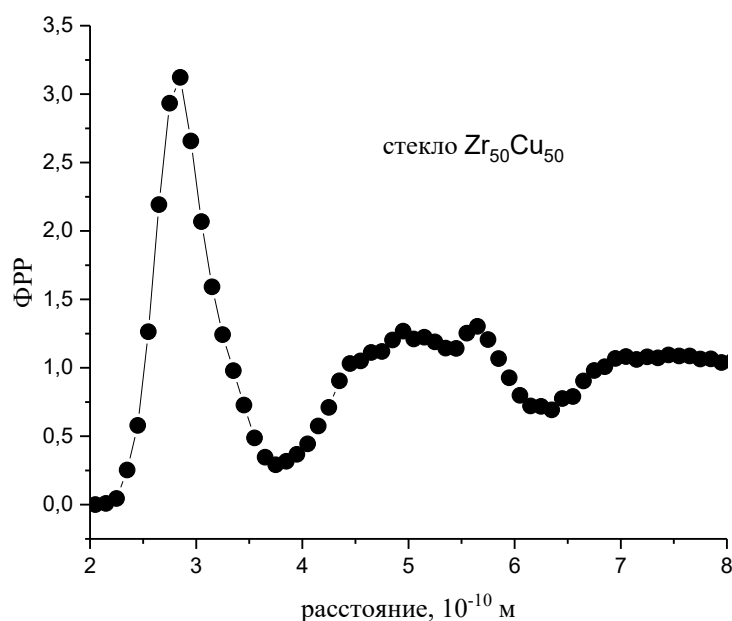


Рис. 5.4 – Функция радиального распределения металлического стекла $Zr_{50}Cu_{50}$ при температуре 50 К, выполненная в программе OVITO

В результате выполнения вышеприведенных скриптовых команд формируется несколько txt-файлов, содержащих конфигурацию модельной системы в жидком и аморфном (исходном и релаксированном) состояниях. Время, необходимое для выполнения скриптовых команд, определяется быстродействием ЭВМ и им можно управлять путем изменения числа атомов в модельной системе, т.е. путем изменения параметра *Ntrans*.

2. Моделирование радиационного воздействия на МС $Zr_{50}Cu_{50}$

Моделирование радиационного воздействия (попадание в МС высокоэнергетических частиц) можно в самом простом варианте реализовать следующим образом. Одной или не-

скольким частицам модельной системы присваивается скорость, соответствующая некоторой заданной энергии налетающих частиц. В результате такой процедуры происходят некоторые изменения в структуре модельной системы. Описанная процедура может быть реализована с помощью следующих команд LAMMPS:

```

units      metal
boundary   p p p
read_data  data.Zr50Cu50.glass.initial.50K.10e12Ks.txt
pair_style eam/fs
pair_coeff* * Cu-Zr.eam.fs Cu Zr
timestep   0.001
thermos    100
thermo_style custom step etotal lx temp
velocity   all set 0 0 0 sum no units box
dump       dc1      all      custom      5
Zr50Cu50_glass_rad.txt id type x y z vx vy vz
dump_modify dc1 sort 1
group      ion1 id 1819 907 1151
variable   vx1 equal 50
variable   vy1 equal 40
variable   vz1 equal 30
velocity   ion1 set ${vx1} ${vy1} ${vz1} sum no rot yes
mom yes units box
reset_timestep 0
fix        f8 all momentum 1 linear 1 1 1 angular
fix        ff2 all nve
run        25000

```


В результате выполнения этих команд формируется текстовый файл «*Zr50Cu50_glass_rad.txt*», который содержит координаты и скорости всех частиц модельной системы в момент радиационного воздействия и в процессе ее релаксации после радиационного воздействия. На рис. 5.5-5.8 показаны, в качестве примера, несколько этапов релаксации модельной системы после вышеописанного радиационного воздействия.

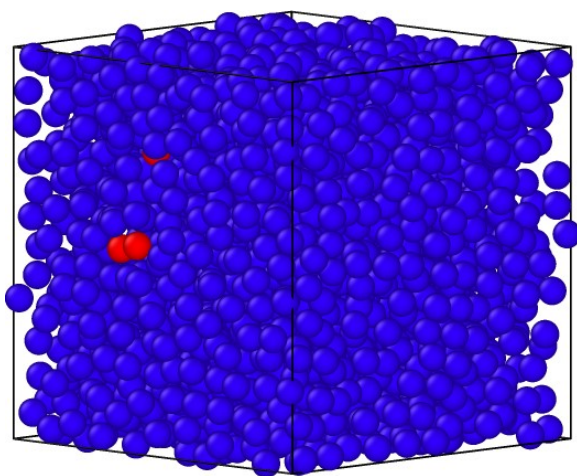


Рис. 5.5

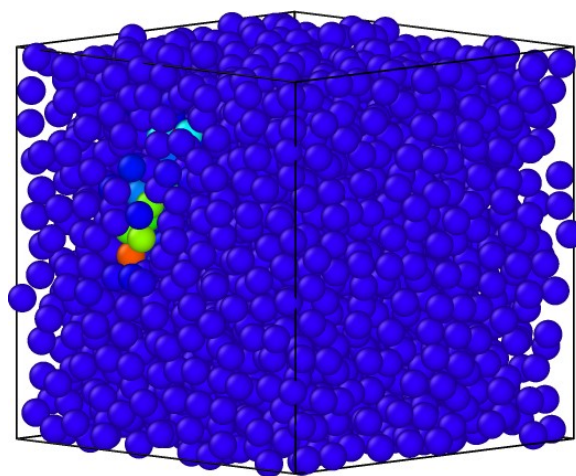


Рис. 5.6

Цветовая градация атомов на рис. 5.5–5.8 характеризуют абсолютное значение их скорости.

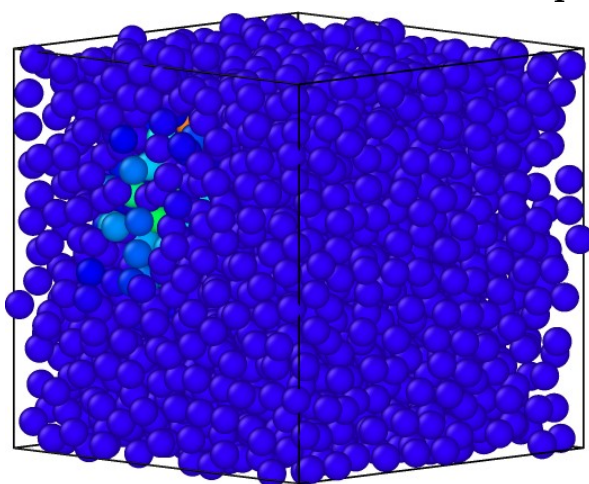


Рис. 5.7

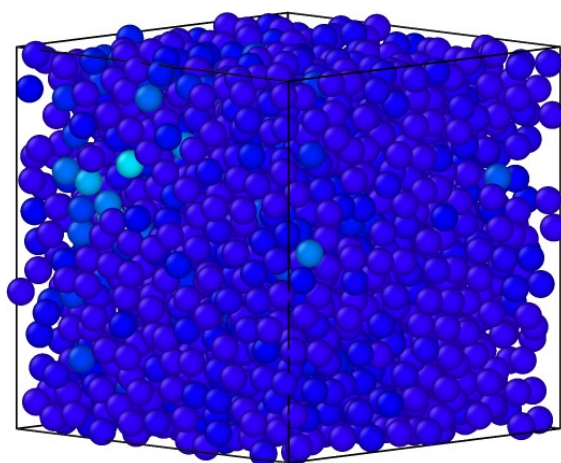


Рис. 5.8

На рис. 5.9 показаны ФРР системы до и после радиационного воздействия. Видно, что этот общепринятый метод характеристики структуры является в данном случае малоэффективен, так как не отражает произошедших в модельной системе структурных изменений. Причина в том, модельная система довольно малого размера, а само воздействие достаточно слабое.

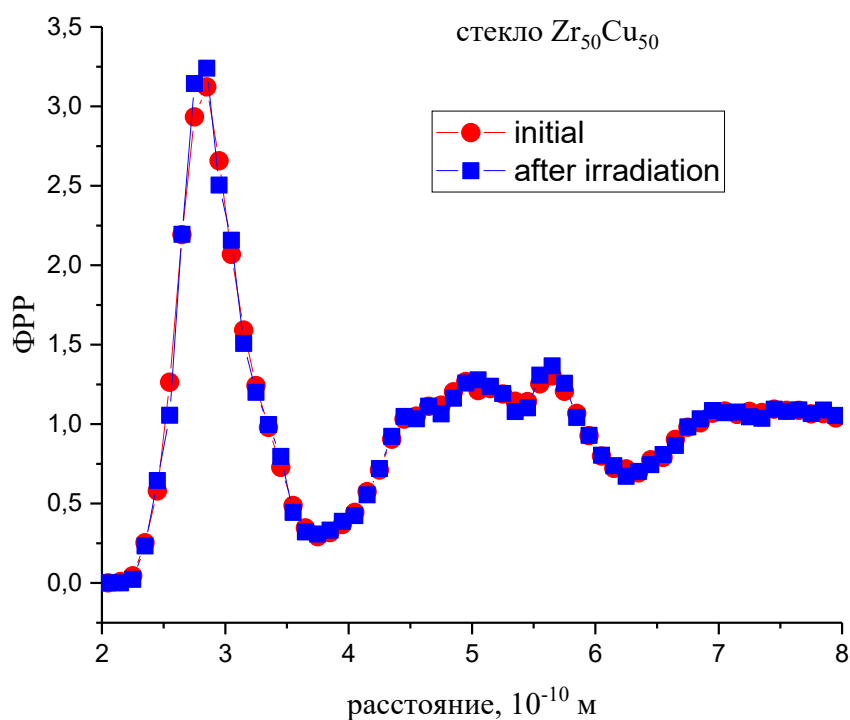


Рис. 5.9 – ФРР металлического стекла $Zr_{50}Cu_{50}$ до (initial) и после радиационного воздействия (after radiation)

3. Анализ изменения локальной структуры МС $Zr_{50}Cu_{50}$ в результате радиационного воздействия

Для более детального анализа изменений локальной структуры модели широко используется метод, основанный

на разбиении системы на многогранники Вороного. Идея заключается в том, что по определенному правилу вокруг каждого атома строится многогранник, в вершинах которого находятся ближайшие к этому атому соседи. Основной характеристикой такого многогранника является комбинация из четырех чисел (индексы Вороного) – количество треугольников, четырехугольников, пятиугольников и шестиугольников, формирующих соответствующий многогранник.

Индексы Вороного позволяют однозначно различать множество специфических локальных конфигураций. Если речь идет об аморфной системе, то наиболее интересный вопрос, какие локальные атомные конфигурации образуют аморфную матрицу, а какие соответствуют нарушением свойств этой матрицы, т.е. являются структурными дефектами.

Таким образом, идея исследования локальной структуры заключается в том, чтобы определить какие элементы структуры увеличиваются количественно при радиационном воздействии, а какие – уменьшаются. Тогда можно предположить, что первые могут являться структурными дефектами аморфного состояния, а вторые будут формировать аморфную матрицу.

Подсчитать количество тех или иных многогранников Вороного в модельной системе можно с помощью приложения OVITO. Для этого в правом окне в выпадающем списке «*Add modification*» нужно выбрать строку «*Voronoi analysis*» – процедуру разбиения системы на многогранники Воро-

ного. Для подсчета количества многогранников определенного типа нужно из раздела «*Add modification*» выбрать команду «*Expression selection*». Далее в открывшемся окне «*Boolean expression*» нужно прописать соответствующее логическое выражение. Например, для подсчета числа идеальных икосаэдров с индексами Вороного $\langle 0, 0, 12, 0 \rangle$ это логическое выражение имеет вид:

$$(\text{VoronoiIndex.3==0})\&\&(\text{VoronoiIndex.4==0})\&\&(\text{VoronoiIndex.5==12})\&\&(\text{VoronoiIndex.6==0})$$

На рис. 5.10 показан скриншот из приложения OVITO с примером подсчета в модельной системе атомов с локальным окружением в виде идеальных икосаэдров (12 пятиугольников).

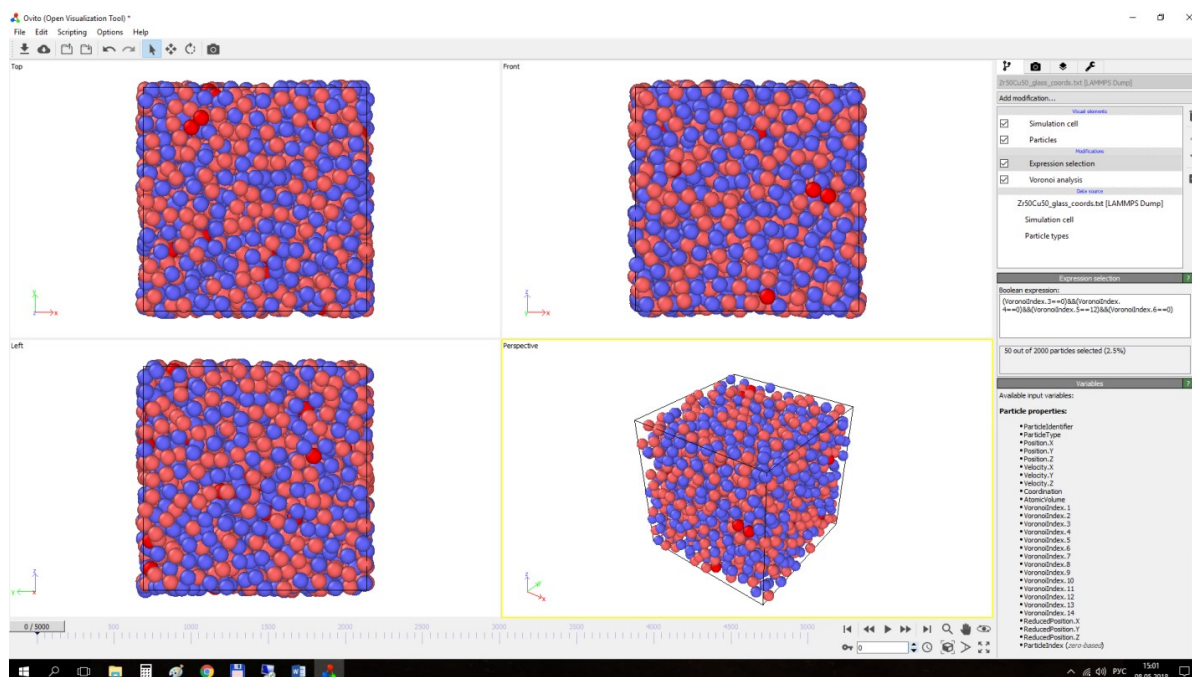


Рис. 5.10 – Использование приложения OVITO для подсчета в модельной системе многогранников Вороного

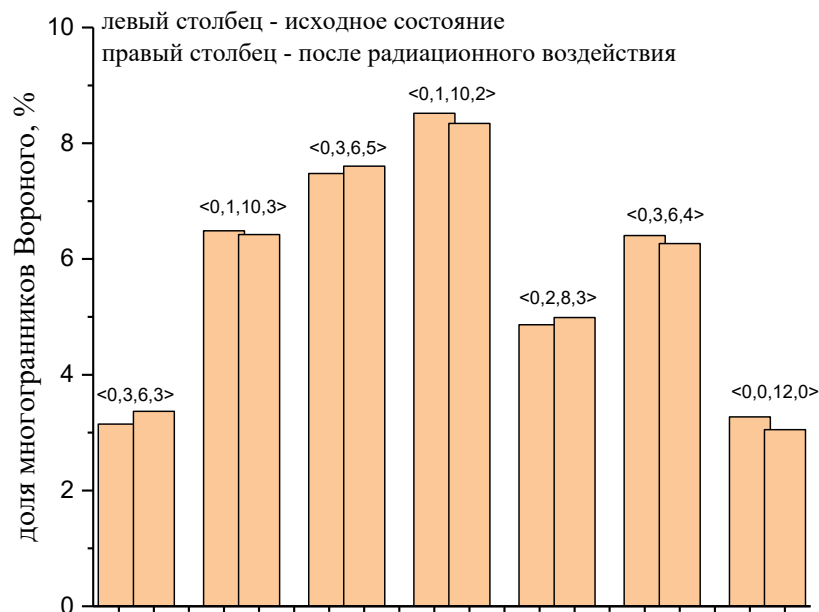


Рис. 5.11 – Количество основных кластеров в стекле $Zr_{50}Cu_{50}$ до (левый столбик) и после (правый столбик) радиационного воздействия

На рис. 5.11 показаны гистограммы, характеризующие изменение количества некоторых наиболее распространенных атомных кластеров в МС $Zr_{50}Cu_{50}$ в результате радиационного воздействия.

Как видно из рис. 5.11, кластеры с индексами Вороного <0,3,6,3>, <0,3,6,5> и <0,2,8,3> являются структурными дефектами. Соответственно, кластеры с индексами <0,1,10,3>, <0,1,10,2>, <0,3,6,4>, <0,0,12,0> формируют аморфную матрицу.

Задания для самостоятельной работы

1. Для одной из конфигураций модельной системы (по выбору преподавателя) рассчитайте ФРР до и после радиационного воздействия.

2. Используя приложение OVITO, получите несколько изображений выбранной модельной системы при ее релаксации после радиационного воздействия.

3. Рассчитайте количество многогранников Вороного с индексами $\langle 0,1,10,4 \rangle$, $\langle 0,3,6,6 \rangle$, $\langle 0,2,8,4 \rangle$, $\langle 0,3,6,5 \rangle$, $\langle 0,4,4,4 \rangle$, $\langle 0,3,6,3 \rangle$, $\langle 0,0,12,0 \rangle$, $\langle 0,2,8,0 \rangle$ в модельной системе до и после радиационного воздействия. Какие из кластеров формируют аморфную матрицу, а какие являются структурными дефектами?

4. Рассчитайте зависимость числа идеальных икосаэдров от времени в процессе релаксации модельной системы после радиационного воздействия.

5. Исследуйте зависимость количества многогранников с индексами Вороного $\langle 0,0,12,0 \rangle$, которые остаются в системе после радиационного воздействия в зависимости от энергии воздействия.

Контрольные вопросы

1. Каковы современные представления о структуре аморфных веществ?

2. Каков механизм радиационного воздействия на структуру аморфных металлов?

3. Опишите методы экспериментального исследования радиационного повреждения аморфных материалов. Каковы при этом основные источники погрешности?

4. Как меняются механические, электрические и тепловые свойства металлических стекол в результате радиационного воздействия?

5. Опишите методику моделирования радиационного повреждения металлических стекол.

6. В чем заключается метод Вороного, используемый для описания локальных атомных конфигураций?

7. Дайте описание и приведите примеры использования команд скриптового языка LAMMPS: *fix momentum*, *fix nve*, *thermo_style*, *pair_style*, *create_atoms*, *velocity create*, *write_data*, *read_data*, *group*.

8. Опишите основные функциональные возможности бесплатного приложения OVITO, которые используются при визуализации и постобработке результатов моделирования методом классической молекулярной динамики.

Лабораторная работа 6.

Моделирование плавления и стеклования металлов

Цель работы: определение температуры плавления и стеклования однокомпонентной металлической системы методом классической молекулярной динамики.

Теоретическая часть

Взаимосвязь кристаллического, жидкого и стеклообразного состояний

Френкель впервые обратил внимание на тот факт, что в некоторых отношениях различие между твердым телом и жидкостью является разительным (например, в характере порядка строения кристалла и жидкости; в отношении величины и характера текучести). В других отношениях это различие следует принять незначительным (например, в характере порядка строения стекол и жидкостей; в отношении плотности или величины сил сцепления атомов). Френкель писал, что различия между твердым телом и жидкостью воспринимаются часто как качественные. Но существует хороший пример – стеклование. При стекловании происходит конфигурационное «замораживание» охлаждаемой жидкости из-за стремительного роста времени структурной релаксации, которое становится много больше характерного временного масштаба наблюдения. При этом жидкость становится твердым телом с характерными для него сдвиговыми модами на всех частотах внешнего воздействия.

Поскольку вблизи температуры стеклования T_g переохлажденные жидкости имеют чрезвычайно большую вязкость (около 10^{12} Па·с), движение атомов (молекул) в основном является колебательным, как в твердом теле. При этом атомные (молекулярные) перестройки, ответственные за течение жидкости, происходят относительно редко. С этой точки зрения, чрезвычайно вязкие жидкости должны быть похожи на неупорядоченные твердые тела. Однако твердое тело под действием внешнего механического поля также способно к текучести путем внезапных, редких и локализованных перестроек. Как известно, в кристаллах такое течение может происходить за счет движения вакансий и межузельных атомов.

Таким образом, переохлажденную жидкость можно рассматривать как «твердое тело, которое течет». С одной стороны, такой взгляд на проблему означает наличие родственных механизмов текучести и релаксации переохлажденных жидкостей и некристаллических (аморфных) твердых тел (в том числе, стекол). С другой стороны, механизм текучести жидкости связан с природой сдвиговой дестабилизации решетки кристалла при ее нагреве, т.е. с механизмом плавления.

Таким образом, возможный ответ на вопрос о связи механических и термодинамических свойств переохлажденных жидкостей и стекол лежит также и в области физики плавления кристаллов. Механизм плавления остается неизвестным до сих пор и является предметом дискуссий, но имеется ряд экспериментальных фактов, которые являются краеугольным эмпирическим базисом для поиска такого механизма. Рассмотрим наиболее важные из них.

Некоторые эмпирические правила и критерии плавления

Критерий Линдемана. Плавление происходит тогда, когда среднеквадратичное смещение атомов кристаллической решетки достигает некоторого критического значения и составляет определенную долю от межатомного расстояния a : $\delta_L = aC_L$, где δ_L – критическое значение среднеквадратичного смещения атомов, C_L – некоторая постоянная для кристаллов с одинаковой структурой. Это соотношение получило название «критерий плавления Линдемана».

Развивая эту идею, Линдеман получил соотношение для температуры плавления T_m : $T_m / (\Theta_E^2 M V_m^{2/3}) = const$, где Θ_E – температура Эйнштейна, M – молярная масса и V_m – молярный объем. Его можно переписать в виде $\alpha T_m = const$, где α – линейный коэффициент теплового расширения, который предполагается температурно-независимым. Экспериментальные данные показывают, что, действительно, последнее соотношение выполняется достаточно хорошо для большого количества простых веществ (см. рис. 6.1), и его обычно называют «правилом плавления Линдемана».

Критерий Линдемана часто используется в теоретических и компьютерных исследованиях, поскольку способен неплохо прогнозировать точки плавления, особенно для веществ в экстремальных условиях.

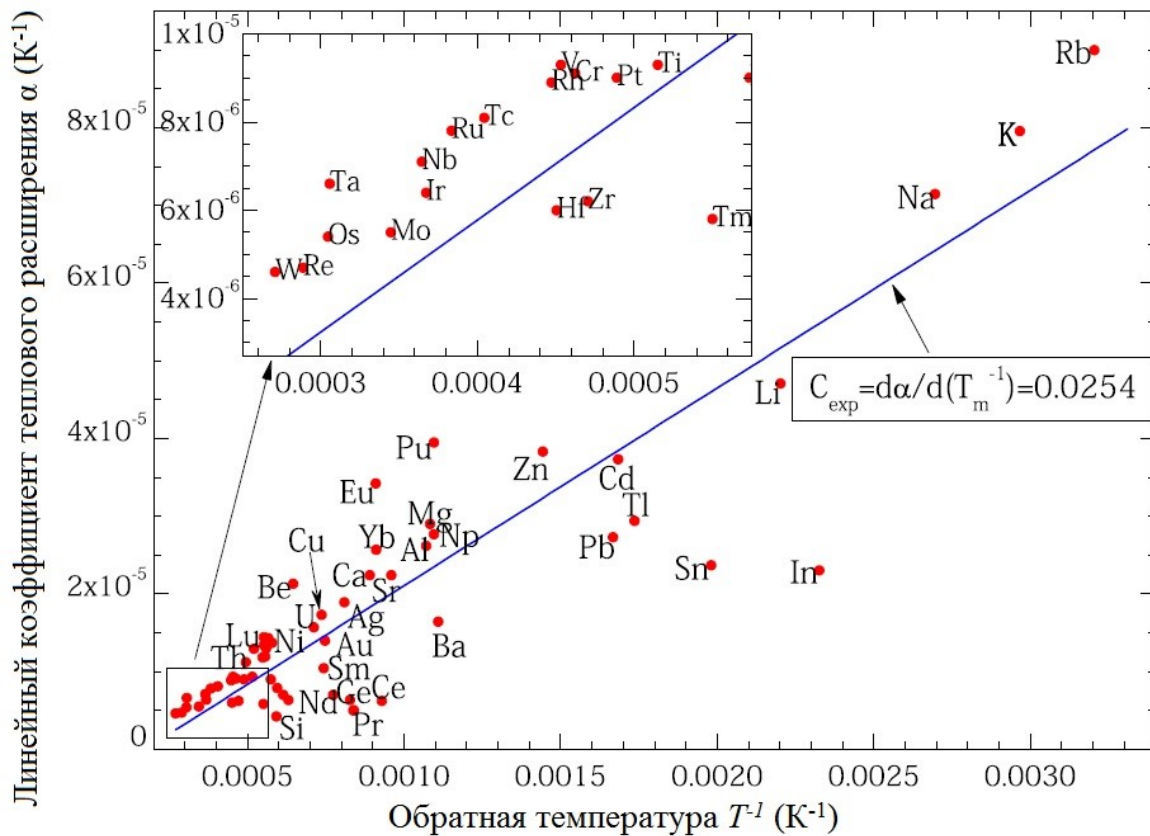


Рис. 6.1 – Линейный коэффициент α теплового расширения в зависимости от обратной температуры плавления T_m .

Данные взяты при температурах меньших температуры Дебая на 50–100 К

Критерий Борна. В 1938 году Бриллюэн в своем теоретическом исследовании показал, что с ростом температуры характер снижения упругих модулей твердых тел зависит от частоты внешнего воздействия. Он фактически показал, что при приближении к точке плавления макроскопическая жесткость твердого тела обращается в нуль, а микроскопическая жесткость остается конечной. Он также рассмотрел анизотропию твердых тел и показал, что для кристалла различные модули упругости не станут равными нулю при одной и той же температуре. При этом механическая стабиль-

ность кристалла будет разрушена, как только один из модулей упругости устремится к нулю. Согласно Борну, разница между твердым телом и жидкостью состоит в том, что твердое тело обладает упругим сопротивлением по отношению к сдвиговым деформациям, а жидкость – нет. Независимо от работы Бриллюэна, Борн сделал более сложные термодинамические расчеты по изучению кристаллических решеток, находящихся под действием сдвигового напряжения. Он разработал критерий, согласно которому плавление следует рассматривать в терминах механической неустойчивости кристалла: плавление кристалла происходит тогда, когда один из его модулей сдвига обращается в ноль.

Правило Ричарда. С 1897 года известно, что молярная энтропия плавления ΔS_m большинства химических элементов является примерно одинаковой: $\Delta S_m \approx 1.2R$, где R – газовая постоянная. Эта закономерность называется «правило Ричарда». До настоящего времени правило Ричарда не имеет общепринятого теоретического объяснения. Кроме того, с этой проблемой также связана природа зависимости $\Delta S_m(\Delta V/V_m)$, где $\Delta V/V_m$ – относительное изменение объема при плавлении. Для большинства химических элементов, у которых при плавлении $\Delta V/V_m > 0$ (как правило, это характерно для металлов), зависимость $\Delta S_m(\Delta V/V_m)$ является линейной. Если $\Delta S_m(\Delta V/V_m) \rightarrow 0$, то функция $\Delta S_m(\Delta V/V_m)$ будет стремиться к $R \ln 2$. Как отмечается в литературе, величина $R \ln 2$ характеризует минимальное изменение энтропии, необходимое для разрушения дальнего порядка в локальной области кристалла.

Корреляция между модулем сдвига и температурой плавления. Относительно недавно было обращено внимание на корреляцию между температурой плавления T_m и величиной $G\Omega$, где G – модуль сдвига при комнатной температуре, Ω – атомный объем.

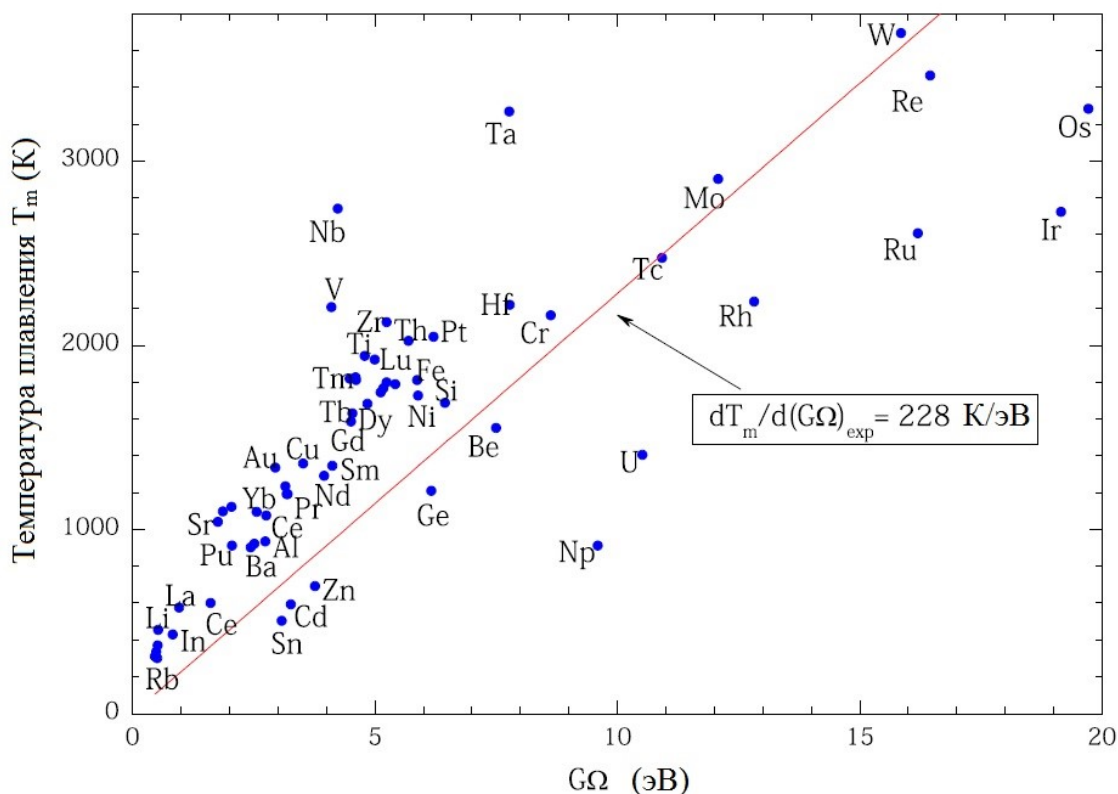


Рис. 6.2 – Температура плавления T_m для 62 химических элементов как функция величины $G\Omega$. Модули сдвига G взяты при комнатной температуре

На рис. 6.2 представлены такие данные для 62 химических элементов Их можно аппроксимировать линейной функцией с угловым коэффициентом $dT_m/d(G\Omega)$, равным 228 К/эВ. Авторы обращают внимание, что эта зависимость следует из межузельной теории (Interstitialcy theory), предложенной А.В. Гранато в 1992 году для описания механизма

плавления металлов. В рамках этой теории сдвиговая неустойчивость кристаллической решетки металлов возникает не в результате достижения атомами некоторой критической амплитуды колебаний, а вследствие тепловой генерации межузельных гантелей. В рамках этой теории получено соотношение $dT_m/d(G\Omega) \approx 1/(k_B\beta)$, где β – сдвиговая восприимчивость. Для меди, например, теоретическая оценка дает значение $dT_m/d(G\Omega)$ около 344 К/эВ, что с точностью в 11% совпадает с экспериментальным значением $T_m/G\Omega$ равным 386 К/эВ. В настоящее время другой теоретической интерпретации корреляции между температурой плавления T_m и величиной $G\Omega$ не существует.

Кинетика стеклования расплавов

Стекла чаще всего получают охлаждением расплава с достаточно высокой скоростью, чтобы перевести переохлажденную жидкость в твердое состояние, минуя процессы кристаллизации. Критические скорости охлаждения, необходимые для получения полностью некристаллических отливок, сильно различаются в зависимости от химического состава стеклообразующей жидкости. Кинетику закалки расплава можно проиллюстрировать с помощью температурных зависимостей удельного объема и энтальпии.

Качественный вид изменений удельного объема и энтальпии при охлаждении расплава представлен на рис. 6.3(а). Охлаждение расплава приводит к линейному уменьшению удельного объема и энтальпии, а при температуре равновесной кристаллизации T_x начинаются быстро протекающие процессы зарождения кристаллических фаз, так что

удельный объем скачком уменьшается на несколько процентов, а энтальпия снижается в несколько раз. Вязкость при этом возрастет на 10–15 порядков и материал кристаллизуется. Дальнейшее охлаждение кристалла приводит к монотонному уменьшению удельного объема и энтальпии. Однако, если охлаждение проводится со скоростью, превышающей критическую скорость для данного расплава, то при температуре $T = T_x$ кристаллизационные процессы оказываются подавленными и материал перейдет в состояние переохлажденной жидкости. При этом удельный объем и энтальпия продолжают монотонно уменьшаться, а расплав находится в состоянии метастабильного равновесия, когда каждой атомной конфигурации будет соответствовать один из минимумов энергии Гиббса при данных внешних условиях. В конечном итоге рост вязкости приведет к катастрофическому уменьшению атомной подвижности, в результате метастабильное равновесие будет нарушено, а расплав конфигурационно заморозится при некоторой температуре T_g (температура стеклования). Такой непрерывный переход из жидкого в твердое состояние называют стеклованием. Температуру стеклования T_g определяют, как точку пересечения температурных или барических зависимостей свойств (объема, энтальпии и т.п.) при их экстраполяции из переохлажденного жидкого и стеклообразного состояний.

Критические скорости охлаждения, при которых формируется полностью некристаллическая матрица, сильно различаются в зависимости от химического состава охлаждаемой жидкости. На рис. 6.3 (б) схематически изображена

ТТТ-диаграмма (temperature – time – transformation), на которой приведены типичные времена кристаллизации в логарифмическом масштабе, характерные для металлов, сплавов с низкой и высокой стеклообразующей способностью.

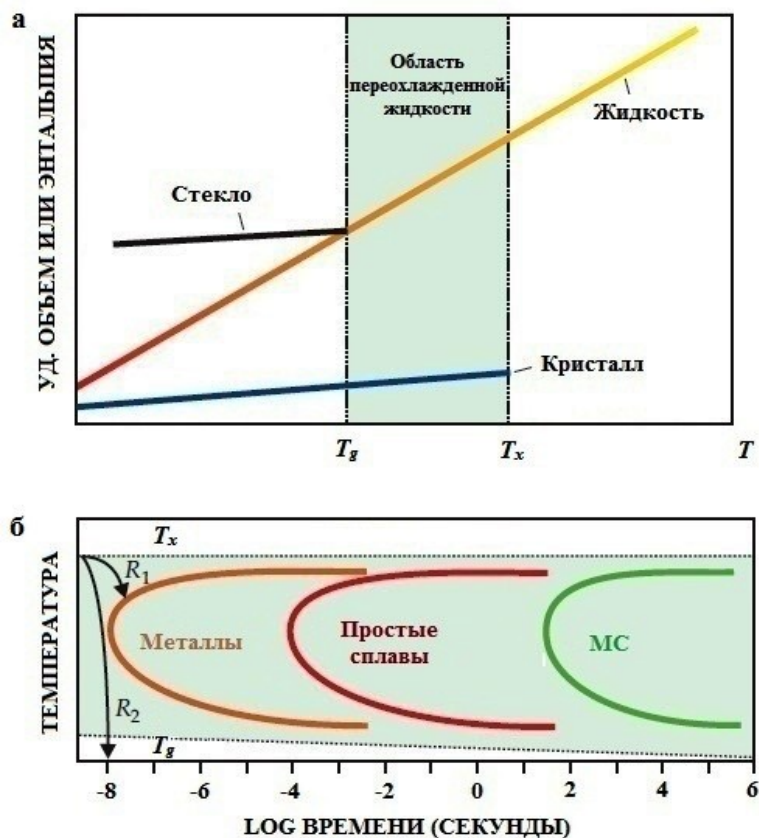


Рис. 6.3 (а) – Иллюстрация кинетики стеклования и кристаллизации расплава на примере температурных зависимостей удельного объема и энтальпии. (б) Схематическое изображение ТТТ-диаграммы (temperature – time – transformation) для металлов, простых сплавов и стеклообразующих жидкостей

Для формирования некристаллического состояния жидкость должна охлаждаться с такой скоростью, чтобы интервал температур от T_x до T_g был преодолен по кривой, не пересекающей область кристаллизации данного состава.

Например, если расплав чистого металла будет охлаждаться по кривой R_1 (рис. 6.3(б)), то в результате этого процесса расплав кристаллизуется. В случае охлаждения по кривой R_2 материал стеклуется. При огромных скоростях охлаждения (порядка 10^{12} К/с и более), не достижимых в реальных экспериментах, стекла могут быть получены из любых расплавов.

Из вышеизложенного следует, что стеклование (в условиях нагрева его также называют размягчением) является кинетическим явлением, а температура стеклования T_g зависит от скорости охлаждения. Из одного химического состава стеклообразующего расплава, путем изменения скорости заковки, можно получать различные по своим физико-механическим свойствам стекла. Этот факт открывает существенные возможности для создания материалов с заданными свойствами.

Практическая часть

1. Определение температуры плавления

В данном примере выполняется оценка температуры плавления T_m монокристаллического алюминия на основе температурной зависимости полной энергии модельной системы. В результате выполнения приведенной ниже последовательности скриптовых команд LAMMPS в файле *log.lammps* сохраняется температурная зависимость полной энергии (*etotal*) и плотности (*density*).

```
units      metal
boundary   p p p
variable   T1 equal 2000.0
```

```

variable    T2 equal 300.0
variable    p1 equal 0
variable    Ntrans equal 10.0
lattice     fcc 4.05
region      box block 0.0 ${Ntrans} 0.0 ${Ntrans} 0.0 ${Ntrans}
units lattice
create_box  1 box
create_atoms 1 box
pair_style   eam/alloy
pair_coeff   * * Al03.eam.alloy Al
timestep    0.002
thermo      100
thermo_style custom temp etotal density enthalpy pe
fix         1 all box/relax iso ${p1} vmax 0.001
min_style   cg
minimize    1e-6 0 1000000 1000000
unfix      1
variable    t1 equal "temp"
variable    e1 equal "etotal"
variable    d1 equal "density"
variable    h1 equal "enthalpy"
variable    s1 equal "pe"
dump        d1 all custom 1000 Al_coords.txt id type x y z
velocity    all create ${T2} 9562876 mom yes rot yes
fix         p1 all print 100 "${t1} ${e1} ${d1} ${h1} ${s1}" file
edhp_vs_T_heat.txt screen no title ""
fix         3 all npt temp ${T2} ${T1} 0.1 iso ${p1} ${p1} 1
run         10000

```

```

unfix      3
write_data Al.liquid.${T1}K.txt
unfix      p1
fix        p2 all print 100 "${t1} ${e1} ${d1} ${h1} ${s1}" file
edhp_vs_T_cool.txt screen no title ""
fix        4 all npt temp ${T1} ${T2} 0.1 iso ${p1} ${p1} 1
run        10000
unfix      4
write_data Al.glass.${T2}K.txt
unfix      p2

```

На рис. 6.1 показана примерная температурная зависимость полной энергии модельной системы. Стрелкой показана температура плавления, то есть точка, где происходит скачкообразное изменение энергии, соответствующее фазовому переходу первого рода.

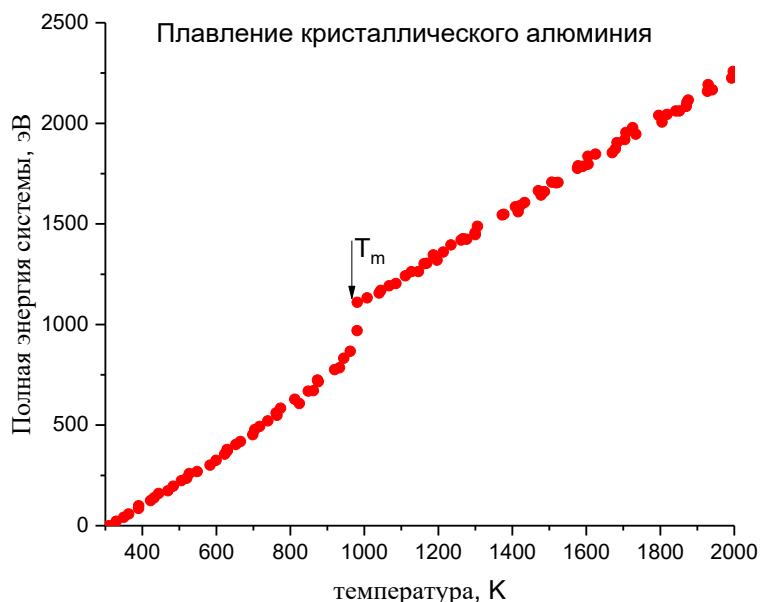


Рис. 6.1 – Полная энергия системы в зависимости от температуры при нагреве

2. Определение температуры стеклования расплава

В результате выполнения вышеупомянутых скриптовых команд в файле `log.lammps` содержится зависимость плотности модельной системы при ее быстром охлаждении (скорость охлаждения порядка 10^{14} К/с) до комнатной температуры. Температура стеклования T_g соответствует излому на кривой температурной зависимости плотности, показанной на рис. 6.2.

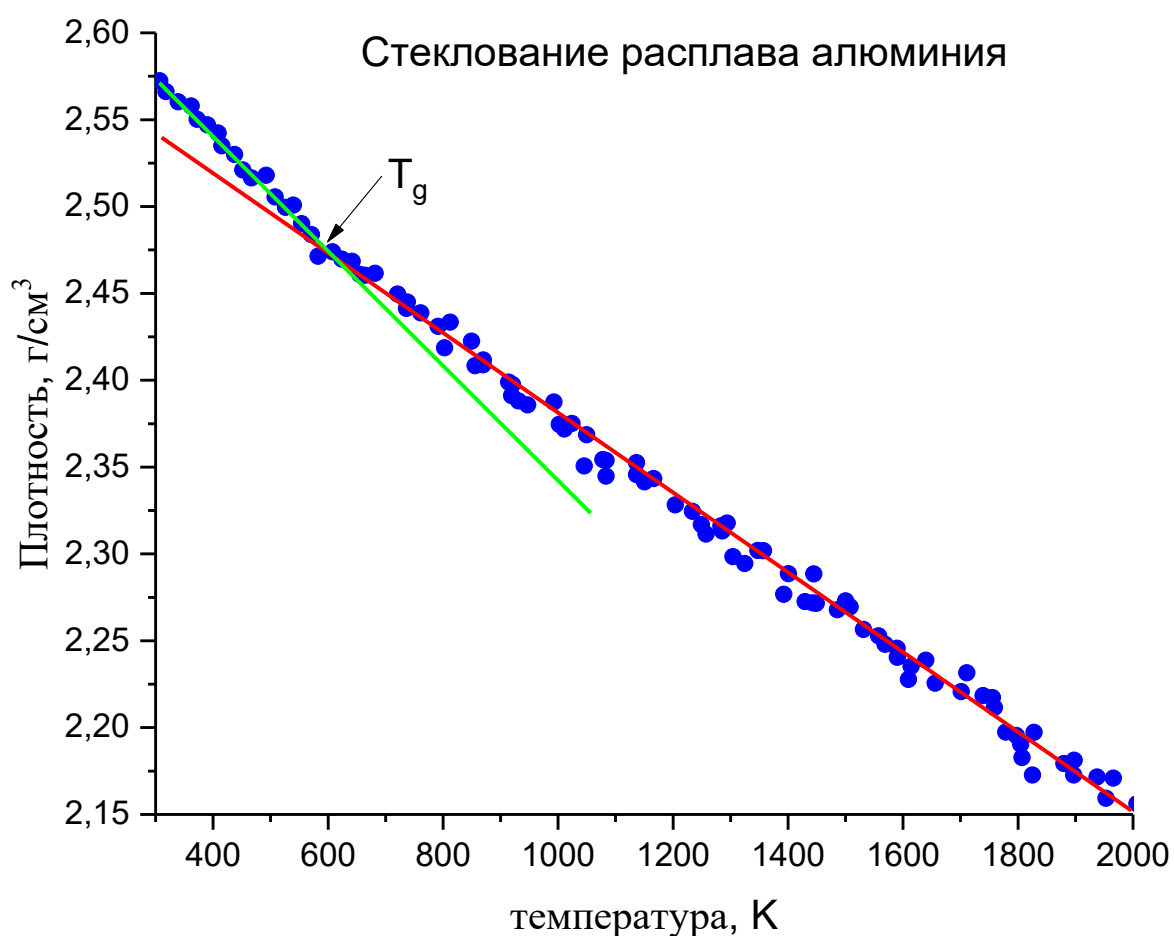


Рис. 6.2 – Плотность модельной системы в зависимости от температуры при охлаждении

3. Расчет ФРР жидкого и стеклообразного алюминия

Атомные конфигурации модельной системы в жидком и стеклообразном состояниях сохраняются в файлах *Al.liquid.2000K.txt* и *Al.glass.300K.txt* соответственно. Построение функции радиального распределения (ФРР) выполняется с помощью бесплатного приложения OVITO для визуализации и постобработки результатов моделирования. На рис. 6.3 показан расчет ФРР стеклообразного алюминия при температуре 300 К.

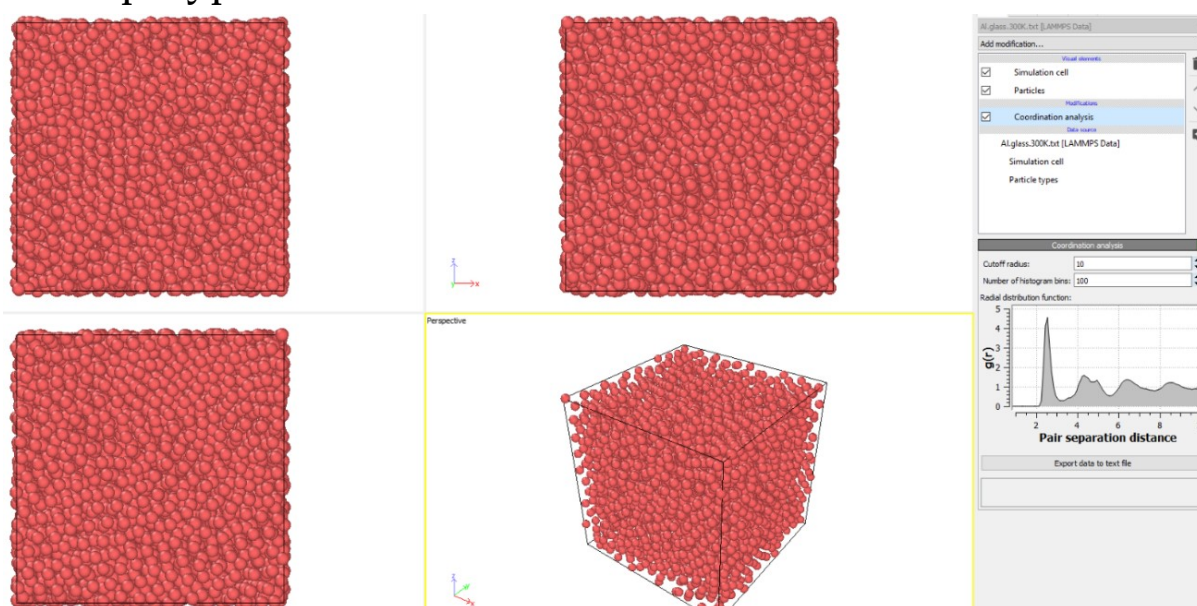


Рис. 6.3 – Визуализация модельной системы в программе OVITO

На рис. 6.4 и рис. 6.5 для сравнения отдельно показаны ФРР кристаллической ГЦК решетки при температуре 50 К и жидкости, соответственно.

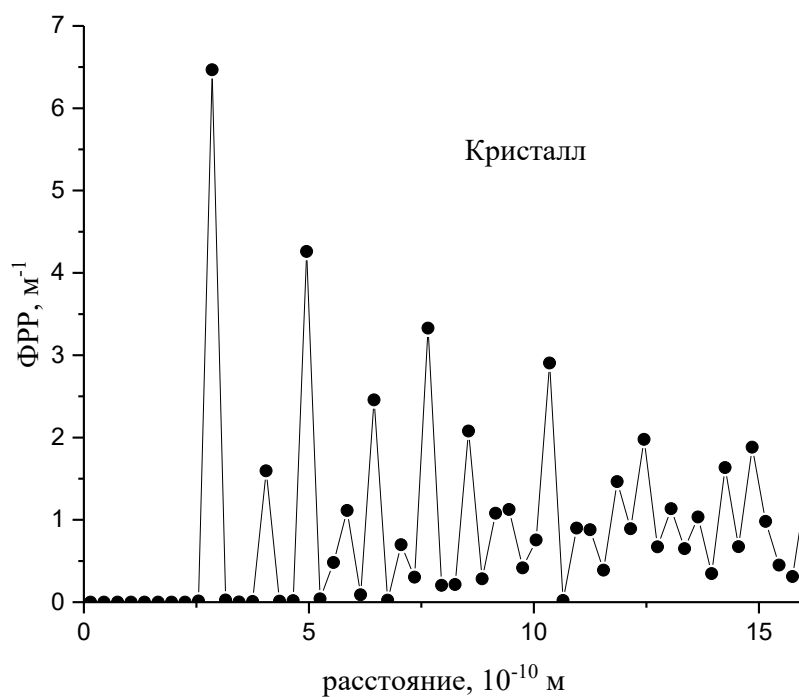


Рис. 6.4 – Функция радиального распределения для монокристаллического алюминия при температуре 50 К

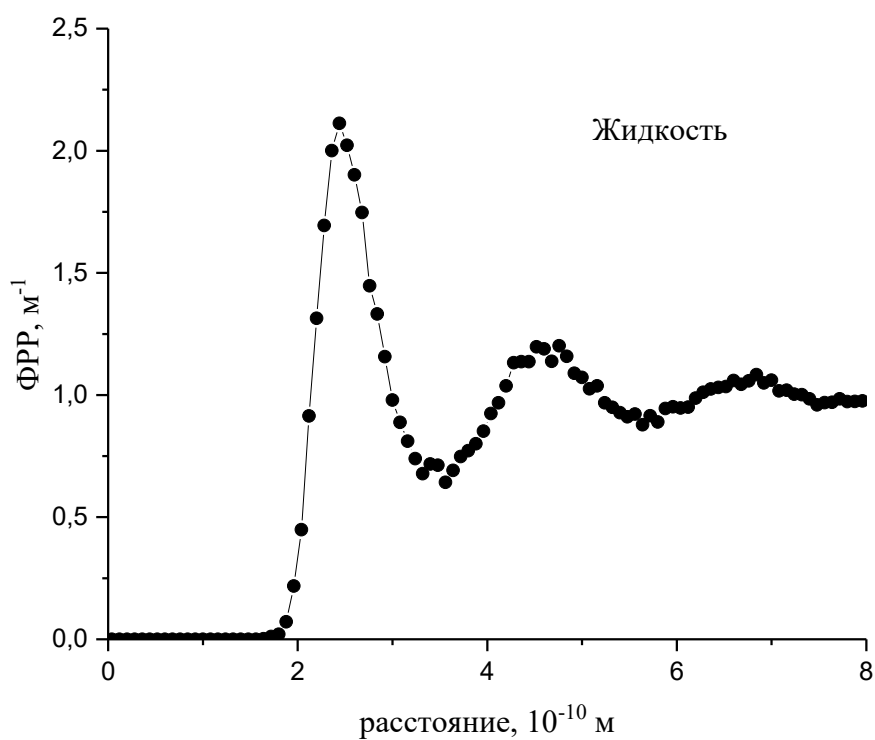


Рис. 6.5 – Функция радиального распределения для жидкого алюминия при температуре 2000 К

Задания для самостоятельной работы

1. Для одного из металлов по выбору преподавателя (медь, золото, платина, никель, серебро, палладий, свинец) рассчитайте температуру плавления кристалла и температуру стеклования расплава при нормальном атмосферном давлении. Контроль давления в модельной системе осуществляется с помощью параметра p_1 в строке:

```
variable p1 equal 0
```

2. Исследуйте для выбранного металла зависимость температуры плавления и стеклования от давления. Сравните расчетные значения с соответствующими экспериментальными данными.

3. Исследуйте зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения модельной системы.

4. Используя приложение OVITO, выполните визуализацию выбранной модельной системы и рассчитайте ФРР в жидком и стеклообразном состояниях.

Контрольные вопросы

1. Каковы современные представления о структуре жидкостей и стекол?

2. Каковы современные представления о механизме плавления металлов?

3. Опишите методы экспериментального определения температуры плавления металлов.

4. Опишите методы экспериментального определения температуры стеклования металлических расплавов?

5. Какие потенциалы межатомного взаимодействия используются при моделировании металлов методом классической молекулярной динамики?

6. Дайте краткое описание и приведите пример использования одной из команд (по выбору преподавателя) скриптового языка LAMMPS:

variable, fix npt, thermo_style, pair_style, create_atoms, velocity create, write_data, dump, minimize.

7. Опишите основные функциональные возможности бесплатного приложения OVITO, которое используется для визуализации и постобработки результатов моделирования методом классической молекулярной динамики.

Лабораторная работа 7. Моделирование плавления графена

Цель работы: познакомиться со структурой графена, приобрести навыки компьютерного моделирования графена методом классической молекулярной динамики.

Теоретическая часть

Структура графена. Графен является одной из уникальных форм существования углерода (англ. graphene). Это однослойная структура, образованная периодически расположенными в одной плоскости атомами углерода, находящимися в состоянии sp^2 -гибридизации. Более простыми словами графен можно описать просто как отдельный слой обычного графита (см. рис. 7.1).

Долгое время даже теоретически считалось невозможным получить однослойную пленку графита. Однако в 2004 году удалось экспериментально получить графен и исследовать ряд его свойств. Этот научный результат оказался настолько впечатляющим и перспективным, что уже в 2010 году Андрей Гейм и Константин Новоселов были удостоены Нобелевской премии по физике.

На рис. 7.1 схематично показана модель структуры графена. Атомы углерода формируют 2D решетку с гексагональной симметрией. Между атомами имеются ковалентные σ – связи, сформированные тремя sp^2 – орбиталями каждого из атомов углерода. Кроме того, формируются еще и π

-связи, образованные в результате перекрывания pZ – орбиталей ближайших атомов углерода.

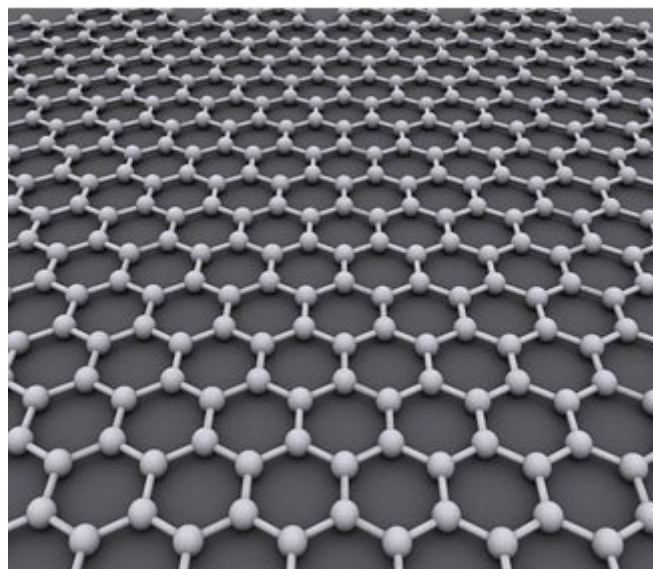


Рис. 7.1 – Схематичное представление структуры графена в виде отдельного слоя атомов с гексагональной симметрией

На рис. 7.2 изображена элементарная ячейка кристаллической решетки графена в виде ромба CDEF. Черными шариками отмечены атомы углерода.

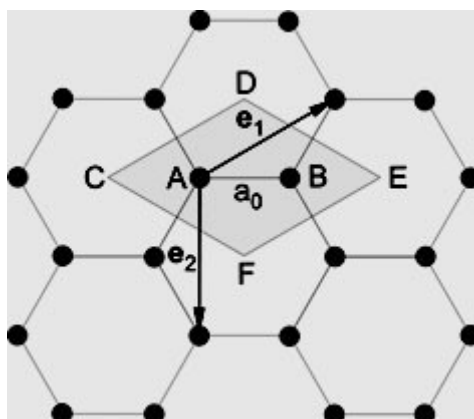


Рис. 7.2 – Элементарная ячейка графена (CDEF) и векторы ее трансляции

Путем трансляции элементарной ячейки на векторы

$$\vec{R}(m,n) = m\vec{e}_1 + n\vec{e}_2, \quad m,n \in Z \quad (7.1)$$

можно построить лист графена произвольного размера. Расстояние между соседними атомами углерода равно 0.1415 нм, а длины базисных векторов \vec{e}_1 и \vec{e}_2 равны 0.245 нм.

Реальные пленки графена, как правило, формируют на какой-либо подложке и всегда имеют конечную площадь. Вследствие чего на краях графеновой пленки имеются обрыванные углеродные химические связи. К этим связям обычно присоединяются либо водородные или кислородные атомы, либо гидроксильные группы.

Кроме того, реальный графен обычно содержит равновесные точечные дефекты в виде 5-членных или 7-членных колец (вместо 6-членных), реже встречаются и 8-членные кольца (см. рис. 7.3), концентрация которых значительно влияет на все свойства графена.

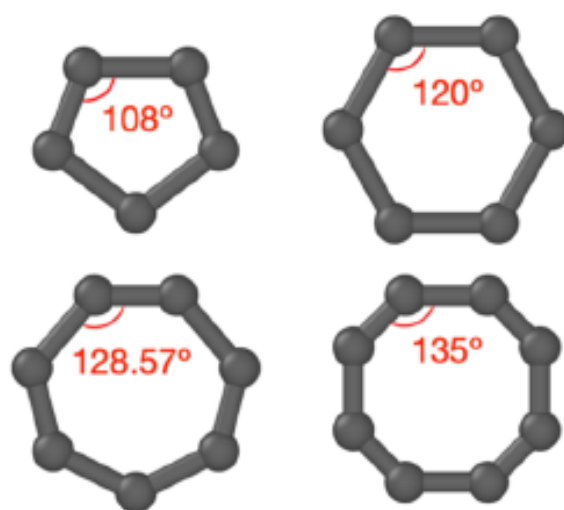


Рис. 7.3 – Схематичное изображение элементарных точечных дефектов в графене

Физические свойства графена

Вышеописанное строение графеновой пленки приводит к тому, что слой графена имеет удивительно высокие значения прочности и упругих модулей. В частности, модуль Юнга – около 1 ТПа, а предел прочности – примерно 130 ГПа (для сравнения, у сталей модуль Юнга примерно 210 ГПа, а предел прочности около 600 МПа).

Графен обладает чрезвычайно высоким коэффициентом теплопроводности – около $5 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что совместно с высокой электропроводностью позволяет пропускать токи, на много порядков превосходящие по силе предельные токи в лучших металлических проводниках типа меди или серебра.

Еще графен практически не поглощает электромагнитное излучение оптического диапазона, т.е. его суммарный коэффициент пропускания и отражения более 97 %.

Небольшие химические модификации графена могут приводить к кардинальным изменениям его физических свойств. Например, в результате обработки графена водородной плазмой часть его становится диэлектриком, а другая часть остается обычным графеном с огромной электропроводностью.

Обработка графена фтором тоже позволяет выборочные его участки сделать диэлектриком или полупроводником, значительно более устойчивым к нагреву и химическому воздействию. Таким образом, из графеновой пленки, нанесенной на изолирующую подложку из оксида кремния, можно создать участок интегральной микросхемы.

Графен можно получать не только в виде монослойных пленок, но и в виде структуры из 2-х, 3-х и более слоев. Однако, по мере роста числа слоев особые свойства графена довольно быстро пропадают. Такие многослойные структуры называют отдельным термином – «нанографит».

Методы изготовления и применение графена. Графен, предназначенный для научных исследований, в лабораторных условиях обычно получают путем шелушения или отщепления отдельных слоев от массивного пиролитического графита высокого качества. Например, такое отшелушивание можно реализовать путем наклеивания скотча на пластинки графита с обеих сторон. При последующем отрывании скотча исходная пластинка расщепляется на более тонкие. Далее на свободную сторону опять накладывают скотч и снова отрывают. Несколько таких последовательных процедур позволяют получать чрезвычайно тонкие графитовые слои, вплоть до монослоев. Полученные тонкие пленки прижимают к кремниевой подложке, и уже на этой подложке в оптический микроскоп можно увидеть одно-, двух-, трех-атомные пленки графена.

Другой вариант лабораторного получения графена основан на притирании графитовых пластин под давлением. При этом отшелушиваются чешуйки графита, небольшая часть из которых оказываются монослойными.

Третий способ основан на электрическом испарении графитовых электродов и последующей конденсации графита на охлажденной подложке. Как и в предыдущем случае,

часть осажденных атомов кремния формирует на подложке моноатомный слой.

Более близким к промышленному является метод, основанный на термическом разложении карбида кремния SiC. Еще более подходит для промышленного производства метод химического осаждения из газовой фазы.

Для получения нанополосок графена, перспективных для изготовления полевых транзисторов, используют углеродные нанотрубки (УНТ). Для этого УНТ бомбардируют, например, ионами аргона в плазме аргона. В результате такой бомбардировки нанотрубка разрушается и образуется лист графена.

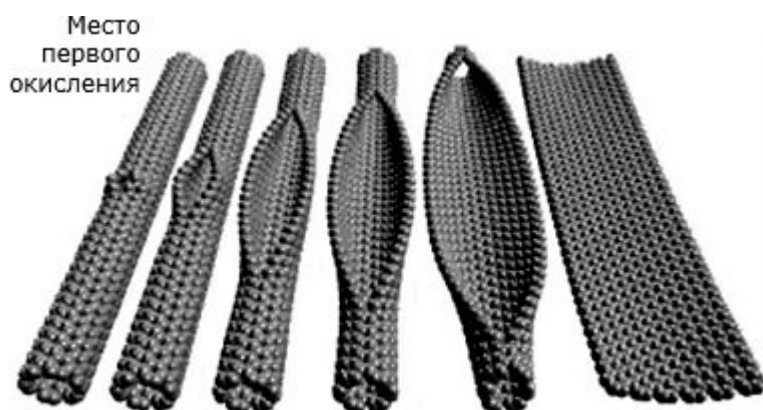


Рис. 7.4 – Схематическое изображение синтеза графена из УНТ

Важно отметить, что исследования графена дали начало работам по синтезу и исследованию и других "двумерных" кристаллов. Например, удалось получить мономолекулярные пленки для таких веществ, как BN , MoS_2 , $NbSe_2$ и др. На пленках бисульфита молибдена (MoS_2) были изготовлены

прототипы полевых транзисторов. Не исключено, что графен является первым, но не обязательно наилучшим, в плане практического применения, двумерным материалом.

Примеры применения графена:

– полевые транзисторы на основе графеновых пленок:
НОК:

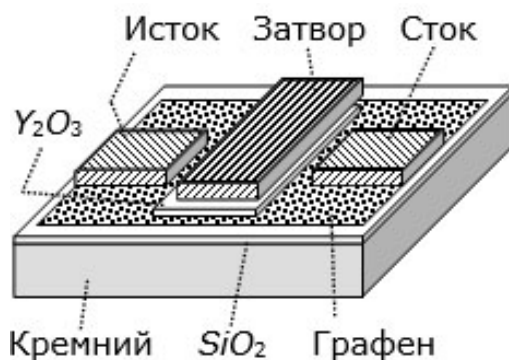


Рис. 7.5 – Полевой транзистор на основе графеновых пленок

– химические сенсоры:

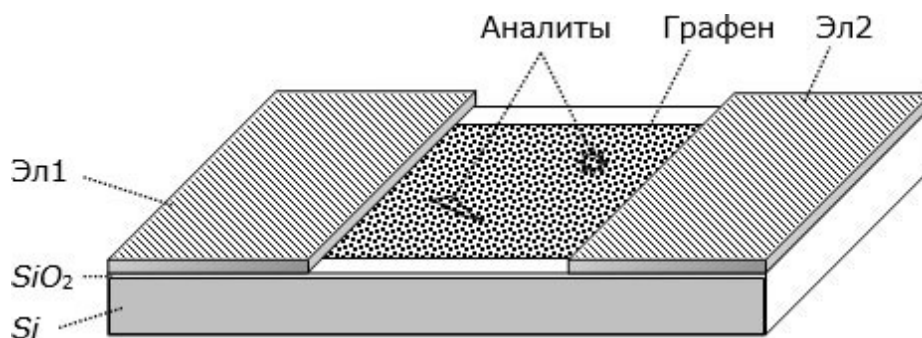


Рис. 7.6 – Химический сенсор

– графеновые мембраны:

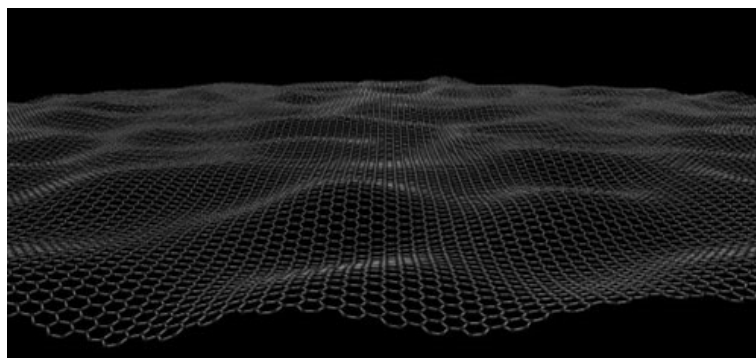


Рис. 7.7 – Схематичное изображение структуры реальной графеновой мембраны

Высокие упругие свойства графеновой пленки в принципе можно использовать для создания чувствительных нановесов с погрешностью порядка нескольких атомных масс. Идея заключается в том, что свободная поверхность графеновой пленки стабильна только в том случае, если ее рельеф слегка отклоняется от идеальной плоскости (см. рис.), на малые величины порядка 1 нм. Сам характерных размер получающихся неоднородностей в виде впадин и выступов – около 10 нм.

Если такую пленку натянуть на рамку, то в ней могут возбуждаться упругие колебания. Принципиальная схема сверхчувствительных весов на графеновой мембране показана ниже на рисунке.

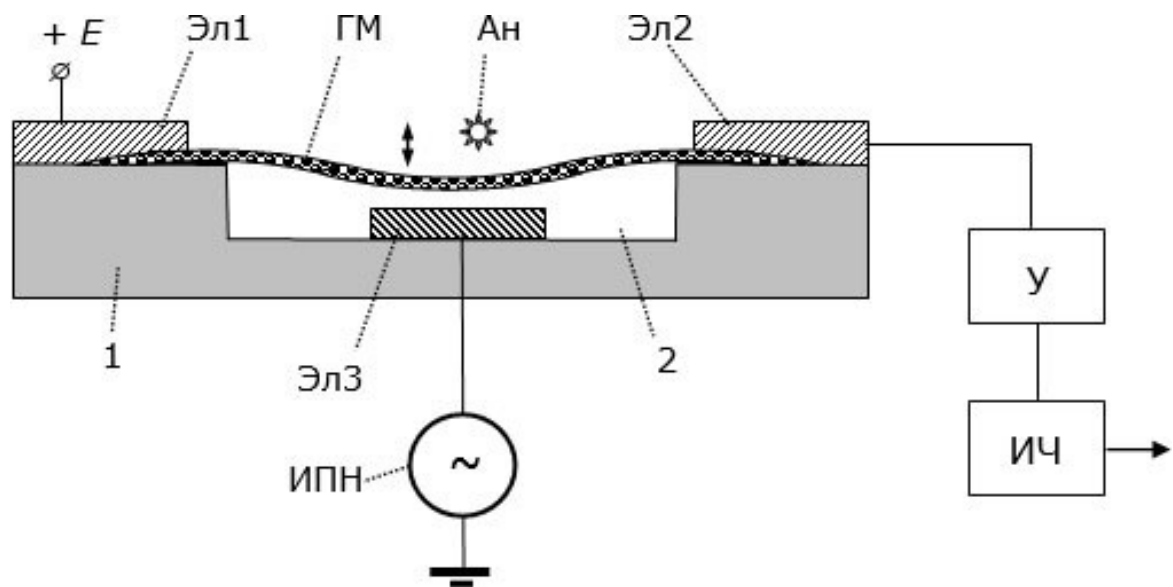


Рис. 7.8 – Принципиальная схема графеновых сверхчувствительных весов: 1 – кремний; 2 – глубокая выемка; ГМ – графеновая мембрана; Эл1, Эл2 и Эл3 – металлические электроды; 3 – источник переменного напряжения; Ан – аналит; У – усилитель; ИЧ – измеритель частоты

В пластине кремния 1 вытравлена глубокая выемка 2, на дне которой сформирован металлический электрод Эл3. Над выемкой 2 проложена графеновая мембрана ГМ, над концами которой сформированы металлические электроды Эл1 и Эл2. На электрод Эл1 подается небольшое постоянное напряжение, а на электрод Эл3 – переменное напряжение с частотой собственных колебаний графеновой мембраны. Направление ее колебаний условно изображено стрелками. Деформация мембраны во время колебаний приводит к изменениям ее электрического сопротивления и модулирует ток, который течет сквозь нее. Ток этот усиливается усилителем (У), а измеритель частоты (ИЧ) выдает в компьютер значения частоты колебаний. Если на графеновую мембрану

положить частицу аналита (Ан), массу которой надо определить, то частота собственных колебаний графеновой мембраны изменится. По изменению частоты компьютер вычисляет массу соответствующей частицы аналита.

Примеры расчетов

В данной лабораторной работе предлагается познакомиться с методом определения температуры плавления кристаллического графена путем компьютерного моделирования методом классической молекулярной динамики. Для этого удобно использовать бесплатный пакет LAMMPS. Предполагается, что обучающиеся уже имеют базовые навыки запуска последовательности скриптовых команд LAMMPS. Ниже представлен листинг программы, которая формирует лист графена заданного размера, выполняет его нагрев от в заданном интервале температур, и параллельно записывает в отдельные файлы конфигурацию модельной системы и температурную зависимость ее энтальпии.

```
units      metal
dimension  3
newton     on
boundary   p p p
atom_style atomic
variable   size equal 40
region     box block 0 ${size} 0 ${size} -10 10 units lattice
create_box 1 box
lattice    custom 2.4595 a1 1 0 0 a2 0 1.732 0 &
           basis 0 0 0 basis 0.5 0.167 0 &
           basis 0.5 0.5 0 basis 0 0.667 0
```

```

region    graphene block 0 ${size} 0 ${size} 0 0.1 units lattice
create_atoms 1 region graphene
mass      * 12.011
pair_style tersoff
pair_coeff * * C.opt.tersoff C(O)
neighbor  2.0 bin
neigh_modify delay 3
timestep  0.0001
thermo_style custom step temp pe etotal
thermo    1000
dump      d1 all custom 1000 graphene.dump.txt id type x
y z
fix       m1 all box/relax x 0 y 0
min_style cg
minimize  1e-10 0 1000000 1000000
unfix     m1
#include   defects_Hf_vac.in
#include   defects_Hf_int.in
velocity  all create 300.0 5432373 dist gaussian
variable  vtemp equal "temp"
variable  vetot equal "etotal"
fix       print1 all print 1000 "${vtemp} ${vetot}" file
gh.melt.txt screen no title ""
fix       npt1 all npt temp 300 5000 0.1 x 0 0 1 y 0 0 1
run       100000
unfix     npt1

```

Приведенная выше последовательность скриптовых команд LAMMPS формирует плоский квадратный лист графена размером 40 x 40 ангстрем (627 атомов углерода). Для описания межатомного взаимодействия используется потенциал типа «tersoff», впервые опубликованный в работе [17]. Далее выполняется нагрев модельной системы в интервале температур от 300 К до 5000 К. При этом конфигурация системы записывается в файл «*graphene.dump.txt*», а зависимость полной энергии системы от температуры сохраняется в файле «*gh.melt.txt*».

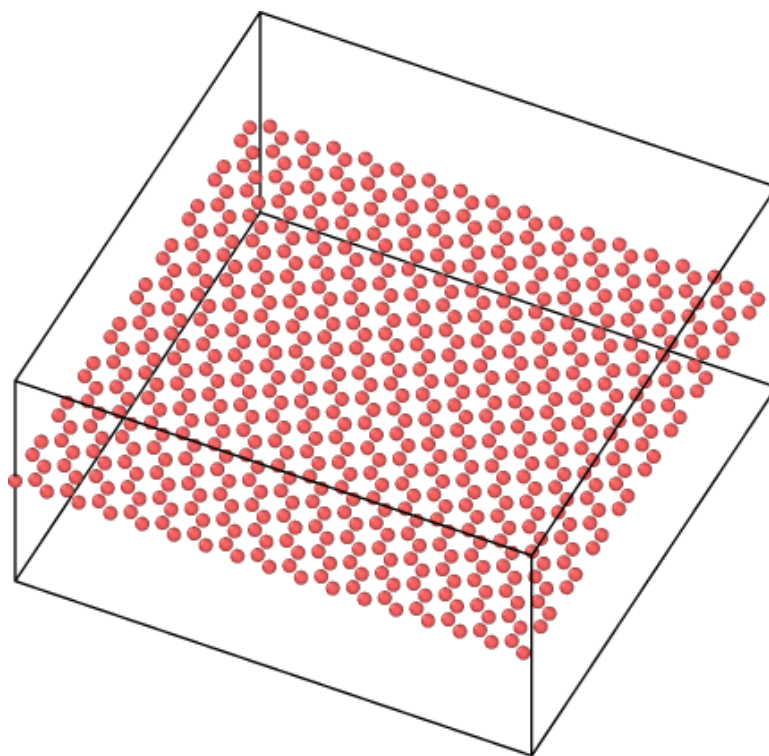


Рис. 7.9 – Лист графена при температуре 0 К

На рис. 7.9 показана визуализация модельной системы в программе OVITO [15]. Размер системы определяется командой:

variable size equal 40

где 40 – размер стороны квадрата графенового листа.

По мере нагрева системы лист графена деформируется. На рис. 7.10 в качестве примера показан вид листа графена при температуре 470 К. Интервал температур, в котором осуществляется нагрев (от 300 К до 5000 К), задается командой:

```
fix npt1 all npt temp 300 5000 0.1 x 0 0 1 y 0 0 1
```

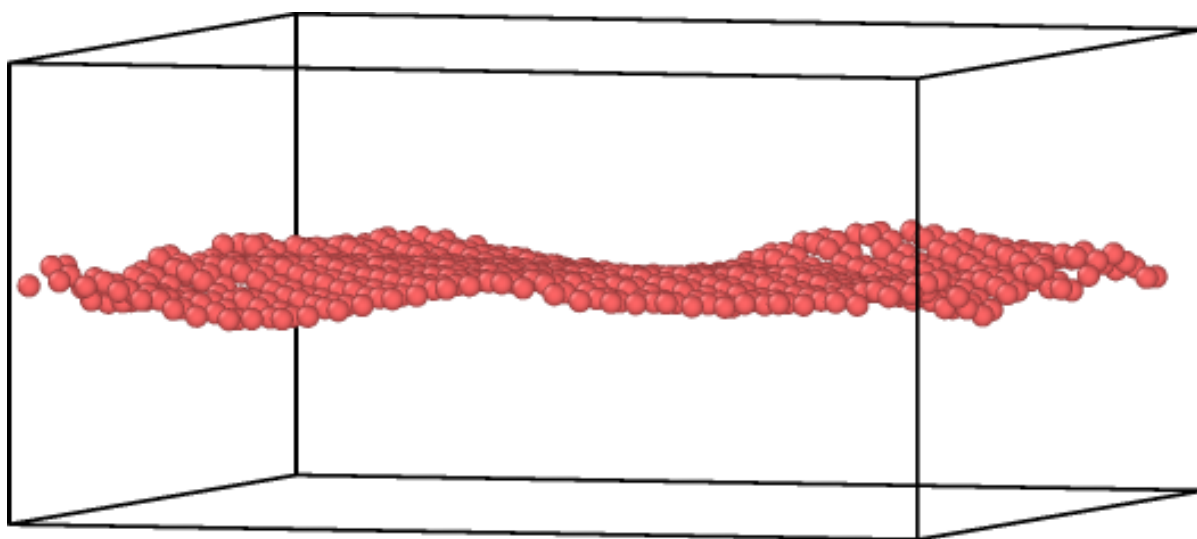


Рис. 7.10 – Лист графена при температуре 470 К

Для определения температуры плавления T_m построим график зависимости полной энергии системы от температуры (см. рис. 7.11).

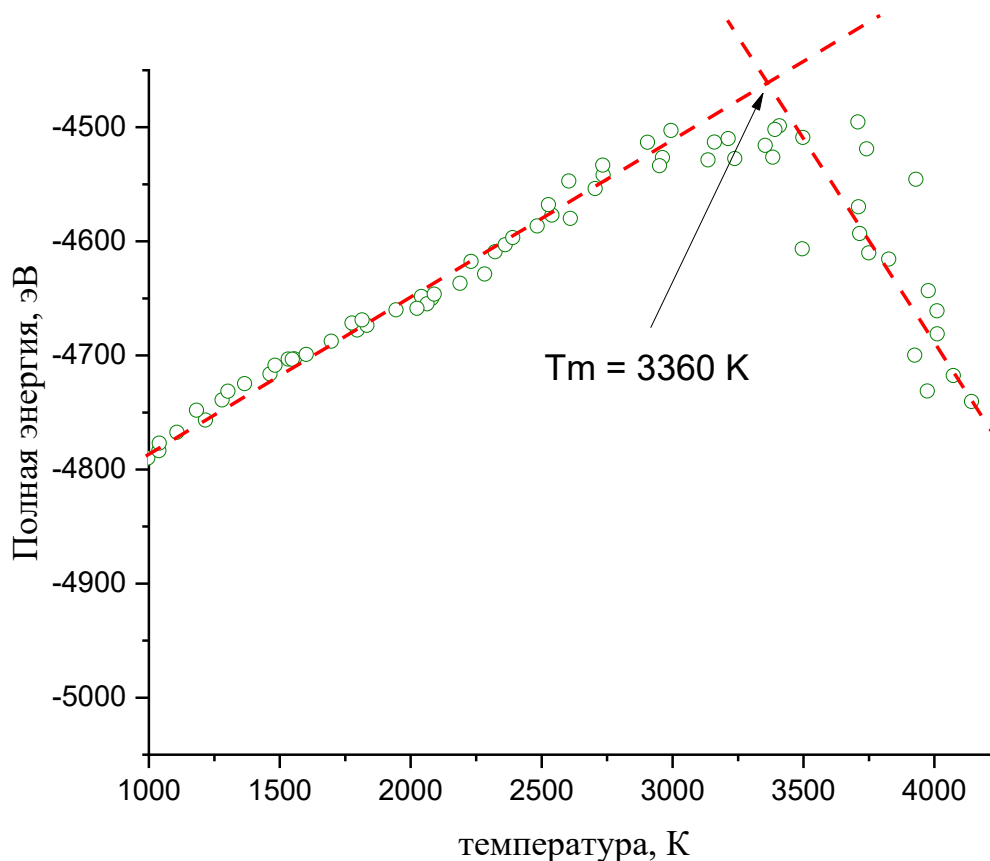


Рис. 7.11 – Температурная зависимость полной энергии модельной системы. Стрелкой показана грубая оценка температуры плавления T_m

Как видно из рис. 7.11, примерно до 3000 К наблюдается близкий к линейному рост энергии с температурой. А затем наблюдается излом кривой и быстрый спад. В качестве грубой оценки температуры плавления можно выбрать положение этого излома. В нашем примере получается, что $T_m = 3360 \text{ К}$. Отметим, что модельная система находится при нулевом внешнем давлении.

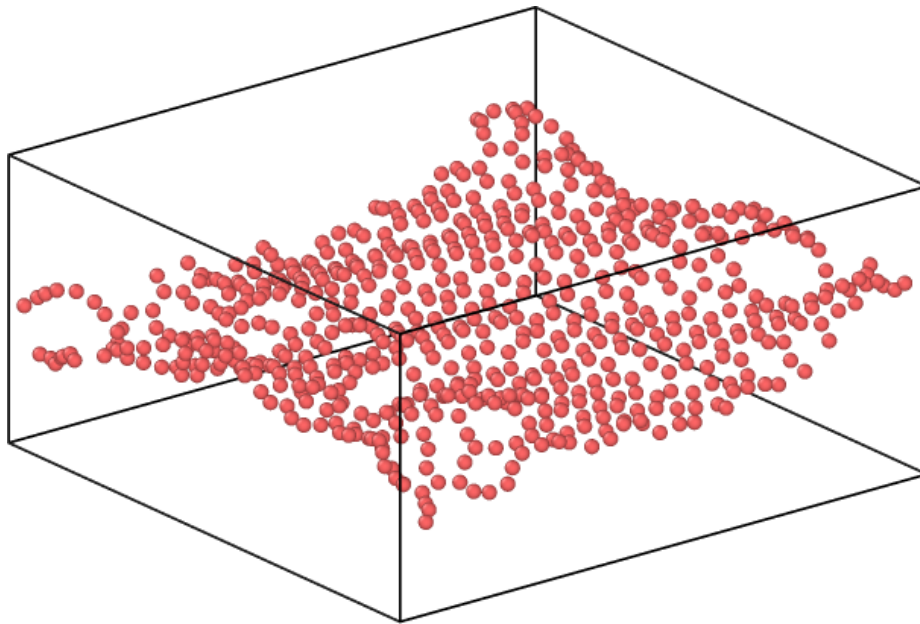


Рис. 7.12 – Начало плавления графенового листа

На рис. 7.12 показан вид модельной системы в интервале температур, соответствующих излому полной энергии системы, а на рис. 7.13 показаны функции радиального распределения (ФРР) для кристаллического состояния (сверху) и для момента начала плавления (снизу).

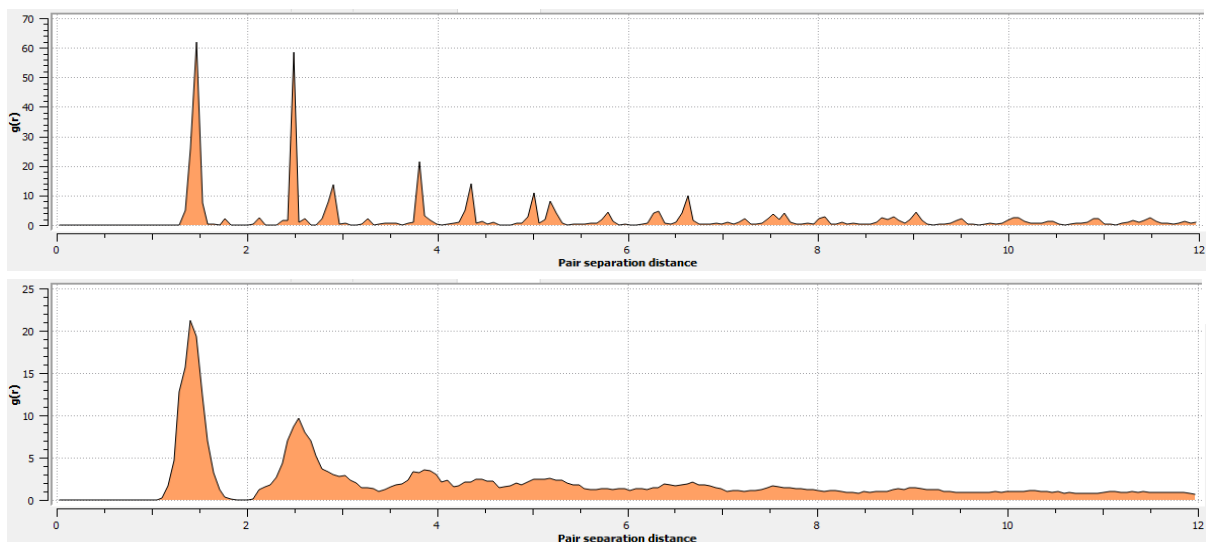


Рис. 7.13 – Функции радиального распределения графена в кристаллическом состоянии (сверху) и в момент начала плавления (снизу)

Задания для самостоятельной работы

Известно, что свойства материалов могут значительно изменяться, если имеются нарушения идеальной решетки – структурные дефекты. Мы ограничимся рассмотрением точечных дефектов – вакансий и межузельных атомов. Предлагается исследовать зависимость температуры плавления графена от концентрации точечных дефектов в нем.

Для создания в модельной системе вакансий и расчета их энергии формирования можно использовать следующую последовательность команд:

```
variable    nvac equal 10
variable    H equal pe
variable    N equal atoms
variable    H1 equal ${H}
variable    N1 equal ${N}

group      def1 id 21 47 59 108 132 157 184 226 280 330
delete_atoms group def1

fix        m2 all box/relax x 0 y 0
min_style  cg
minimize   1e-10 0 1000000 1000000
unfix     m2

variable    H2 equal ${H}
variable    N2 equal ${N}
variable    Hf equal (${H2}-${H1}*${N2}/${N1})/(${N2}-
${N1})
print      "Hf = ${Hf} eV"
print      "Hf = ${Hf} eV" file Hf_vac.txt
```


При этом непосредственно формирование вакансий реализуется командами, которые удаляют из системы атомы с номерами 21, 47, 59, 108, 132, 157, 184, 226, 280, 330, т.е. формируется 10 вакансий в модельной системе:

```
group      def1 id 21 47 59 108 132 157 184 226 280 330
delete_atoms group def1
```

В файле «Hf_vac.txt» сохраняется значение энергии формирования вакансии.

Похожий список команд используется для формирования межузельных дефектов:

```
variable   nvac equal 10
variable   H equal pe
variable   N equal atoms
variable   H1 equal ${H}
variable   N1 equal ${N}
```

```
create_atoms 1 single 31.2 31.2 0.05 units box
create_atoms 1 single 17.7 28.7 0.05 units box
create_atoms 1 single 22.7 5.7 0.05 units box
create_atoms 1 single 32.7 11.7 0.05 units box
create_atoms 1 single 27.7 8.7 0.05 units box
```

```
fix         m2 all box/relax x 0 y 0
min_style   cg
minimize    1e-10 0 1000000 1000000
unfix      m2
variable   H2 equal ${H}
variable   N2 equal ${N}
```

```

variable    Hf equal -(${H2}-${H1}*${N2}/${N1})/(${N2}-
${N1})
print      "Hf = ${Hf} eV"
print      "Hf = ${Hf} eV" file Hf_int.txt

```

Значение энергии формирования межузельного дефекта сохраняется в файле «Hf_int.txt», а непосредственно добавление отдельного межузельного атома осуществляется с помощью команды:

```
create_atoms 1 single 31.2 31.2 0.05 units box
```

1. Создайте в модельной системе отдельную вакансию и получите ее визуализацию при комнатной температуре с помощью программы OVITO.

2. Постройте график зависимости температуры плавления графена от концентрации вакансий (4-5 точек), создавая в модельной системе примерно от 5 до 15 вакансий.

3. Постройте график зависимости энергии формирования вакансий (4-5 точек) от их концентрации.

4. Исследуйте влияние концентрации вакансий на форму функции радиального распределения кристаллического графена.

5. Прodelайте пункты 1-4 для случая межузельных дефектов.

6. Сравните степень влияния вакансий и межузельных атомов на функцию радиального распределения и температуру плавления графена.

Контрольные вопросы

1. Что представляет собой структура графена?
2. Назовите несколько особых физических свойств графена.
3. Почему графен считают полуметаллом?
4. Как могут меняться свойства графеновой пленки при химической обработке водородной плазмой или фтором?
5. Как устроен полевой транзистор на основе графена? Каковы его преимущества и недостатки по сравнению с полупроводниковыми транзисторами?
6. Назовите методы изготовления и примеры применения графена?
7. Каков принцип действия химических сенсоров на основе графена?
8. Как можно сконструировать сверхчувствительные весы на основе графена?
9. Назовите примеры лабораторных способов получения графеновых пленок?
10. Что такое «двумерные кристаллы»? Назовите примеры. Имеются ли перспективы их применения в нанoeлектронике?
11. Назовите температуру плавления графена. Как происходит процесс плавления графена?

Лабораторная работа 8. Моделирование углеродных нанотрубок

Цель работы: познакомиться с углеродными нанотрубками, рассчитать температуру плавления и модуля Юнга для однослойной УНТ, изучить зависимость свойств нанотрубки от ее геометрии.

Теоретическая часть

Углеродная нанотрубка (УНТ) – молекула, состоящая из большого количества атомов углерода. Она представляет из себя трубку, диаметр которой равен приблизительно 1 нанометр, а длина – от сотни до десятка нанометров.

Основной элемент УНТ – свернутый в бесшовный цилиндр лист графена. Структура УНТ при сворачивании зависит от *хиральности*, которая задает угол ориентации графитовой плоскости относительно оси УНТ. Электрические характеристики также напрямую связаны с хиральностью.

Обозначить хиральность можно целыми числами **m** и **n**, которые называют *индексами хиральности*. Они показывают местонахождение атома углерода на графеновом листе, совпадающий с другим атомом углерода, принятым за начало координат при свертке в нанотрубку (рис. 8.1). Также существует вектор свертки – **C** (рис. 8.1). Он характеризуется уравнением:

$$C = na_1 + ma_2, \quad (8.1)$$

где **a₁** и **a₂** – единичные векторы гексагональной сетки.

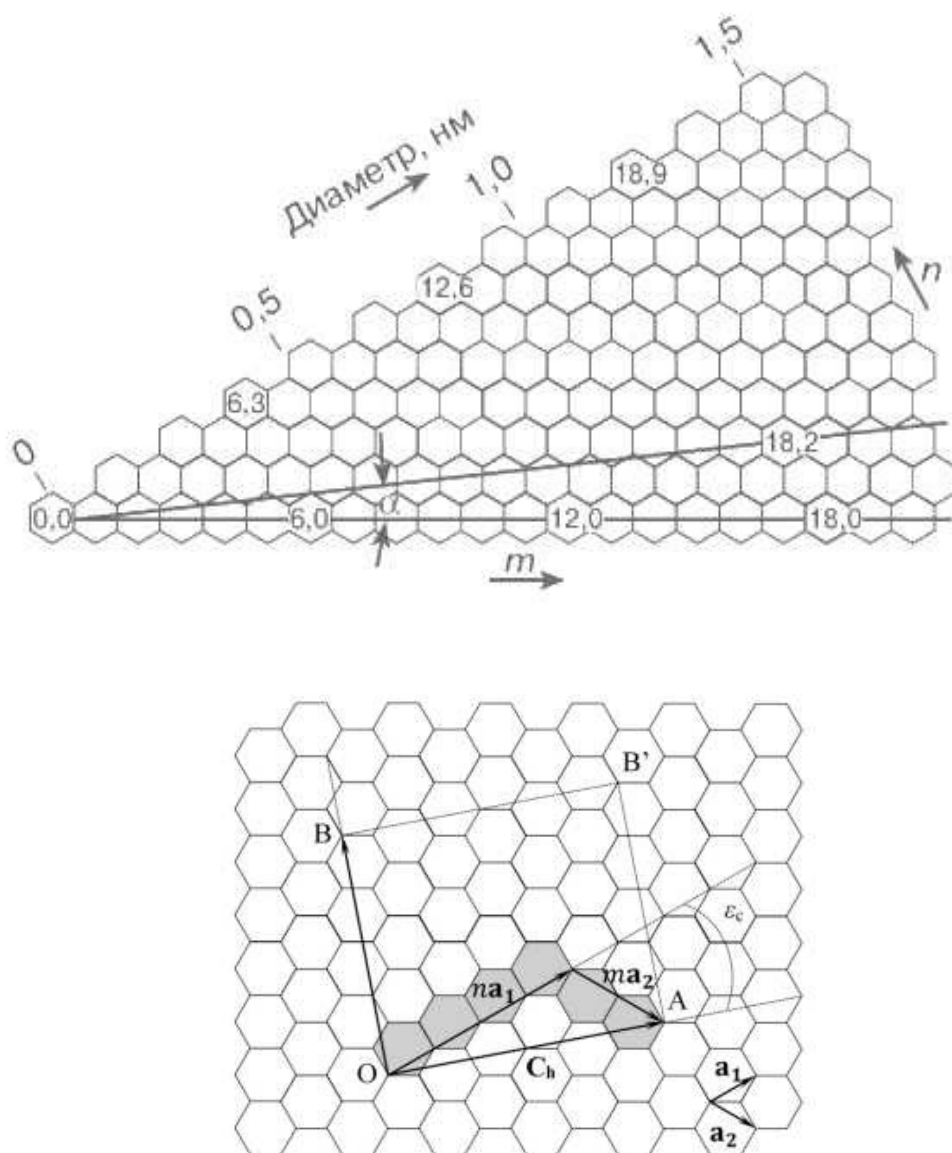


Рис. 8.1 – Индексы хиральности и индекс свертки на графеновом листе

Связь между индексами хиральности m , n и углом α определяется соотношением:

$$\sin \alpha = \frac{3m}{2\sqrt{m^2 + n^2 + mn}} \quad (8.2)$$

По форме углеродные нанотрубки могут быть *хиральными* и *ахиральными*:

1. Ахиральные: к ним относят кресельные конфигурации, где $n = t$ (рис. 8.2) и конфигурации «зигзаг», где $n = 0$ или $t = 0$ (рис. 8.3);

2. Хиральные: каждая пара сторон шестиугольника образует с осью УНТ угол, отличный от 0° или 90°).

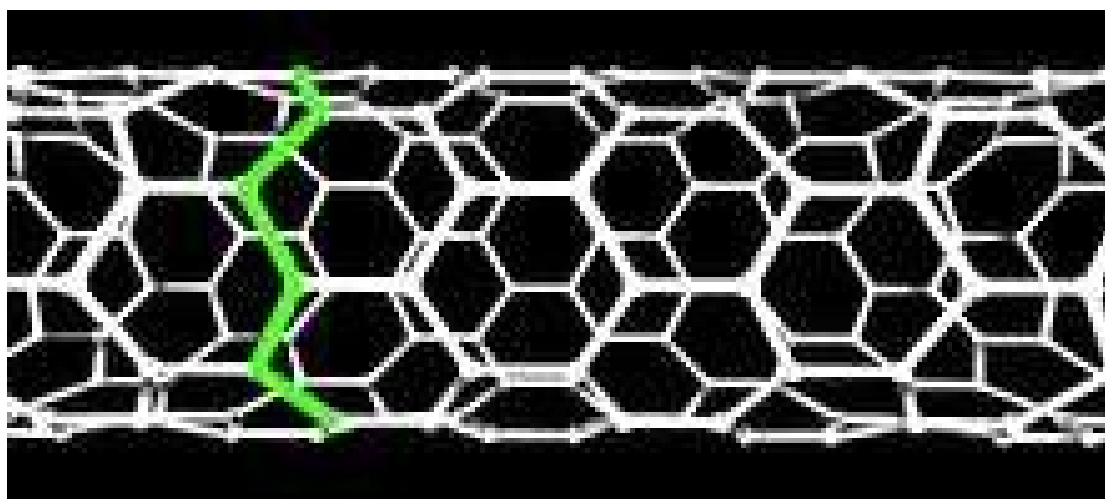


Рис. 8.2 – Схематичное изображение конфигурации «зиг-заг»

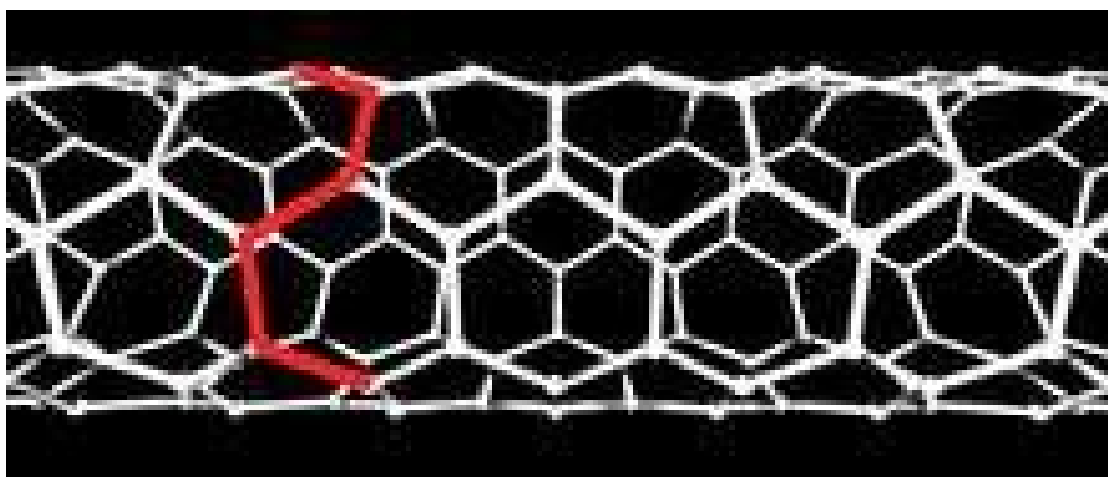


Рис. 8.3 – Схематичное изображение конфигурации «кресло»

Нанотрубки могут быть *одностенные* (рис. 8.4) и *многостенные* (рис. 8.5). Другое название: *однослойные* и *многослойные*.

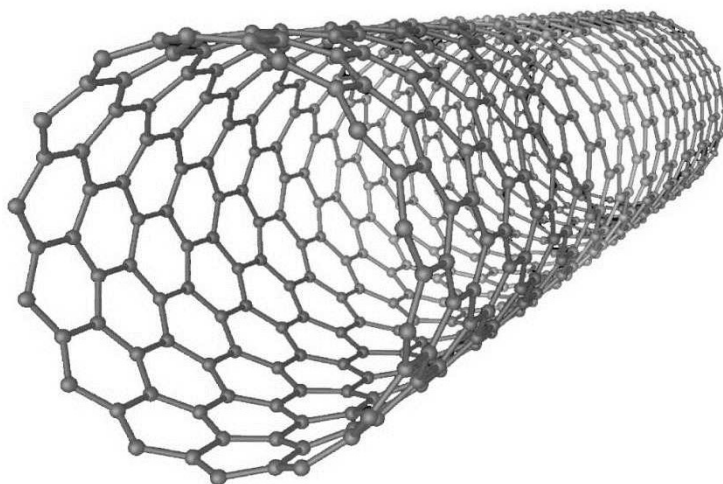


Рис. 8.4 – Однослойная углеродная нанотрубка

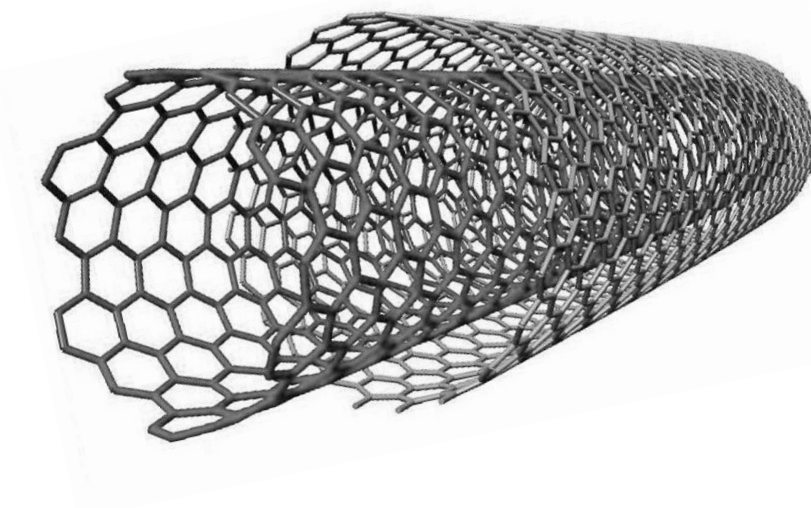


Рис. 8.5 – Многослойная углеродная нанотрубка

Сфер применения углеродных нанотрубок в следствие их свойств довольно много. Именно это определяет интерес к УНТ ученых по всему миру.

Углеродные нанотрубки способны значительно поменять транспортную систему, обеспечив человечество электрическими средствами передвижения повсеместно. Композитные автозапчасти на основе УНТ будут очень прочны, но вместе с этим гораздо легче. Например, модифицированные шины с увеличенной износостойкостью и обновленным сцеплением с мокрой дорогой сведут к минимуму энергетические траты автомобиля, а диссипация энергии в резинах составляет обычно около 50%.

Знание термостойкости углеродных нанотрубок требуется для их применения в высоких температурах. В литературных источниках часто упоминается термическая стабильность до ~ 3000 К в вакууме. Однако, часто это указывают без последующих тщательных проверок. Если принять к сведению, что углеродная нанотрубка это свернутый одиночный лист графена, температура плавления которого составляет ~ 4450 К, то можно ожидать, что УНТ будут оставаться стабильными вплоть до температуры, близкой к 4450 К.

Однако, температура плавления будет меняться в зависимости от диаметра, хиральности УНТ, а также от наличия дефектов.

Исследование механических свойств УНТ имеет большое значение для создания различных наноустройств, а также композитных материалов.

Во время исследований проводят механические тесты на сжатие-растяжение, анализируют изгибные деформации, проводят расчеты модулей упругости – коэффициента Пуассона, модуля Юнга, модуля сдвига и др.

Прочность на *растяжение* зависит от прочности меж-атомных сил в материале и, как известно, С-С связь довольно прочна. Несмотря на это, прочность *при сжатии* определяется при помощи других критериев. Основным критерием являются изгибные характеристики материала. Упругие и механические свойства углеродной нанотрубки представляются совокупностью параметров (модулей упругости), которые являются коэффициентами пропорциональности между напряжением и деформацией протяженной цилиндрической оболочки. Модули упругости определяются в условиях небольшой нагрузки, когда деформация будет иметь упругий обратимый характер. Типы деформации представлены на рисунке 8.6.

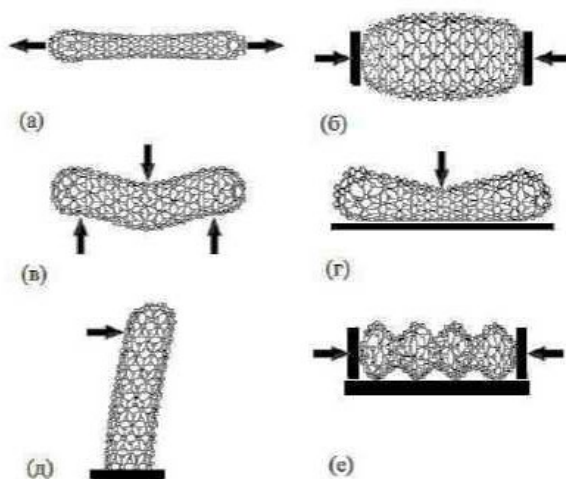


Рис. 8.6. Типы деформации ОУНТ: а – осевое растяжение, б – осевое сжатие, в – симметричный изгиб, г – радиальное сжатие, д – упругое отклонение, е – эйлеровская деформация

Основной характеристикой нанотрубки является продольный модуль Юнга, который можно найти с помощью соотношения:

$$C_{zz} = \frac{d\sigma_{zz}}{d\varepsilon}, \quad (8.3)$$

где σ_{zz} – механическое напряжение вдоль оси Z, ε – величина относительной деформации. Величина модуля Юнга измеряется, как правило, в ГПа.

И теоретические, и экспериментальные данные свидетельствуют о высоких значениях модуля Юнга. Эти данные меняются от исследования к исследованию. Это непосредственно связано с видом нанотрубки: однослойной или многослойной. Модуль Юнга отдельных УНТ достигает 1 ТПа. В одних работах называют предел прочности однослойных УНТ (ОУНТ) в районе 94 – 126 ГПа. Это значение получено при помощи аналитической модели молекулярной структурной механики. Другие исследователи сообщили, что модуль Юнга ОУНТ составляет около 0,915 ТПа. В таблице 8.1 приведены значения модуля упругости разных видов УНТ, полученные экспериментальными методами.

Экспериментальные данные и теоретические расчеты обычно сильно разнятся в связи с возникновением дефектов, появляющихся в результате синтеза. Между тем влияние дефектов довольно значительно.

Помимо дефектов, модуль Юнга будет зависеть также от геометрических характеристик УНТ.

Таб. 8.1. Значения модуля упругости разных видов УНТ

Образец	C_{zz} , ГПа	Метод измерения
Однослойные УНТ	$1,3 \pm 0,45$	Частота колебаний
Многослойные УНТ	$0,81 \pm 0,41$	Упругая деформация
Многослойные УНТ	0,027	Упругая деформация
Многослойные УНТ	$1,8 \pm 0,9$	Тепловые колебаний
Многослойные УНТ (диаметр 26-76 нм)	$1,28 \pm 0,59$	Частота колебаний
Многослойные УНТ	1-1,2	-
Многослойные УНТ	3,5	Обработка результатов измерений изгибной деформации
Однослойные УНТ (диаметр 10-100 нм)	0,01	-
Многослойные УНТ	$1,23 \pm 0,09$	-

Помимо модуля Юнга, есть и другие характеристики, которые могут использоваться для обозначения разного рода деформаций. На рисунке 8.7 представлена диаграмма напряжений. На участке 0-1 упругие деформации подчинены закону Гука. Максимальное напряжение σ_{\max} называется пределом упругости и соответствует области 2. Предел упругости – это напряжение, после снятия которого тело еще может восстановить исходную форму и объем. В области 2–3 показаны остаточные деформации, а далее (участок 3–4) – удлинение деформированного тела без увеличения внешней нагрузки. Предел текучести соответствует об-

ласти 3. Точка 5 соответствует пределу прочности. Это максимальное напряжение, которое способно выдержать тело, не разрушаясь.

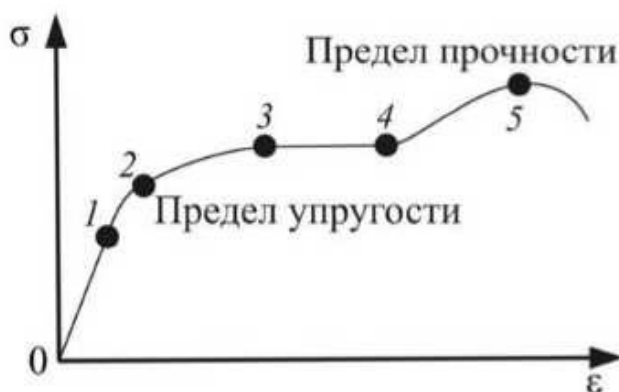


Рис. 8.7 – График зависимости нормального напряжения от относительного удлинения

Диаграмма напряжений для реальных объектов зависит от большого количества характеристик.

Пример выполнения расчетов

1. Плавление углеродных нанотрубок

Исходная конфигурация модельной системы содержится в файле `cnt_structure.txt`. Визуализация исходной структуры в программе OVITO показана на рис. 8.8. Для определения температуры плавления УНТ нужно выполнить следующие скриптовые команды LAMMPS, создав отдельный файл, например, `nanotube_melt.in`:

```
atom_style atomic
units metal
boundary p p p
```

```

read_data    cnt_structure.txt
newton       on
pair_style   tersoff
pair_coeff    ** C.opt.tersoff C(O)
neighbor     2.0 bin
neigh_modify delay 5
mass         1 12.0
minimize     1.0e-6 1.0e-6 1000 1000
dump         1 all atom 100 dump_nanotube_melt.txt
thermo       100
variable     vstep equal "step"
variable     vtemp equal "temp"
variable     venthalpy equal "enthalpy"
variable     vpe equal "pe"
variable     vetotal equal "etotal"

thermo_style custom step temp enthalpy
fix          print1 all print 100 "${vtemp} ${venthalpy} ${vpe}
${vetotal}" file cnt_energy.txt screen no title ""

fix          nvt1 all nvt temp 300 5000 0.1
run          10000

```

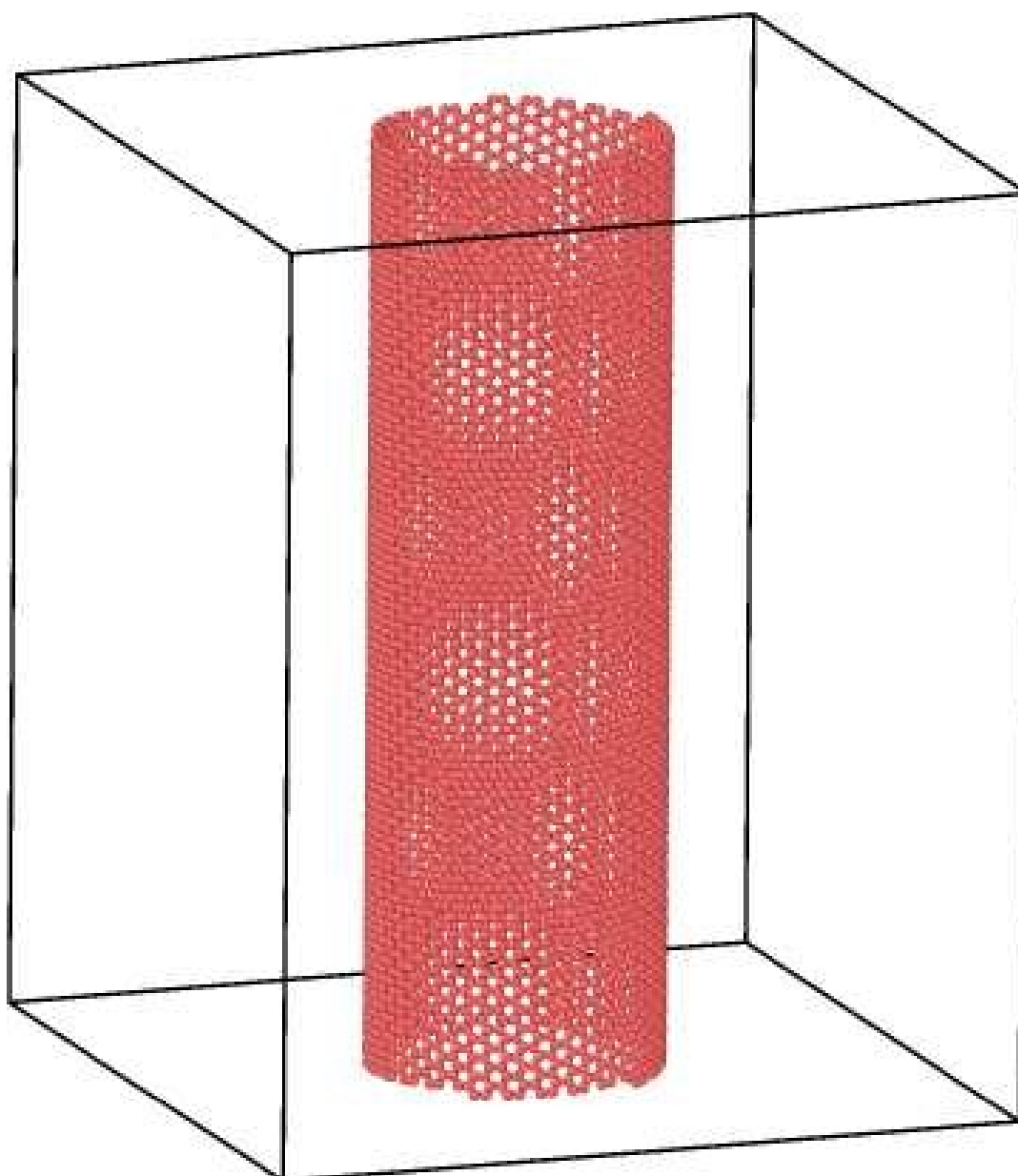


Рис. 8.8 – Углеродная нанотрубка из 5460 атомов

В результате выполнения вышеуказанных команд формируется 2 файла. Первый файл `dump_nanotube_melt.txt` содержит координаты всех частиц модельной системы на каждом этапе моделирования и используется для визуализации процесса плавления. Во втором файле `cnt_energy.txt` записаны температурные зависимости энтальпии $H(T)$, потенци-

альной энергии $U(T)$ и полной энергии системы $E(T)$ соответственно. Первый столбец характеризует температуру системы. На рис. 8.9 в качестве примера показана оценка температуры плавления УНТ по графику зависимости потенциальной энергии системы от температуры.

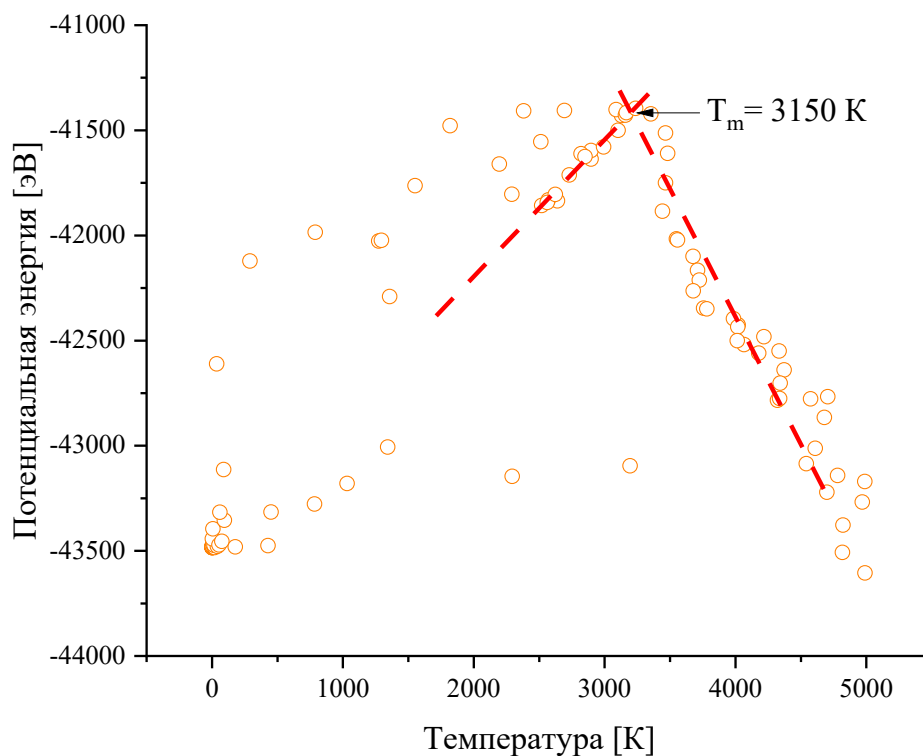


Рис. 8.9 – Потенциальная энергия УНТ в зависимости от температуры

2. Деформация углеродных нанотрубок

Для деформации УНТ вдоль ее продольной оси Z нужно выполнить команды LAMMPS, создав новый файл, например, nanotube_deform.in:

```
atom_style atomic
units metal
```

```

boundary    p p p
read_data   cnt_structure.txt
newton      on
pair_style   tersoff
pair_coeff   * * C.opt.tersoff C(O)
neighbor    2.0 bin
neigh_modify delay 5
mass        1 12.0
minimize    1.0e-6 1.0e-6 1000 1000
change_box  all triclinic
dump        1 all atom 100 dump_nanotube_deform.txt
thermo      100
variable    NPTsteps equal 20000
variable    DEFORMsteps equal 20000
variable    T1 equal 660
variable    T2 equal 300
variable    tmp equal "lz"
variable    Lz0 equal "${tmp}"
print       "Initial Length, Lz0: ${Lz0} Angstrom"
variable    strain equal (lz - v_Lz0)/v_Lz0
variable    p1 equal "v_strain"
variable    p2 equal "-2*pzz/10000"
fix         3 all nvt/sllod temp ${T2} ${T2} 0.1
variable    srate1 equal 0.05
fix         4 all deform 1 z erate ${srate1} units box remap v
fix         def1 all print 1 "${p1} ${p2}" file cnt_ss_${T2}K.txt
run         ${DEFORMsteps}

```


В результате выполнения скриптовых команд формируется 2 файла. Как и ранее, в одном файле `dump_nanotube_deform.txt` содержится информация для визуализации процесса, в другом файле `cnt_ss_{T2}K.txt` записана зависимость механического напряжения σ_{zz} вдоль оси Z от величины относительной деформации ε . На рис. 8.10 показан пример такой зависимости. По коэффициенту наклона начального линейного участка этой кривой можно оценить модуль Юнга C_{zz} , то есть по формуле (8.3). По этой же зависимости можно приблизительно оценить другие параметры: предел упругости, предел текучести и предел прочности.

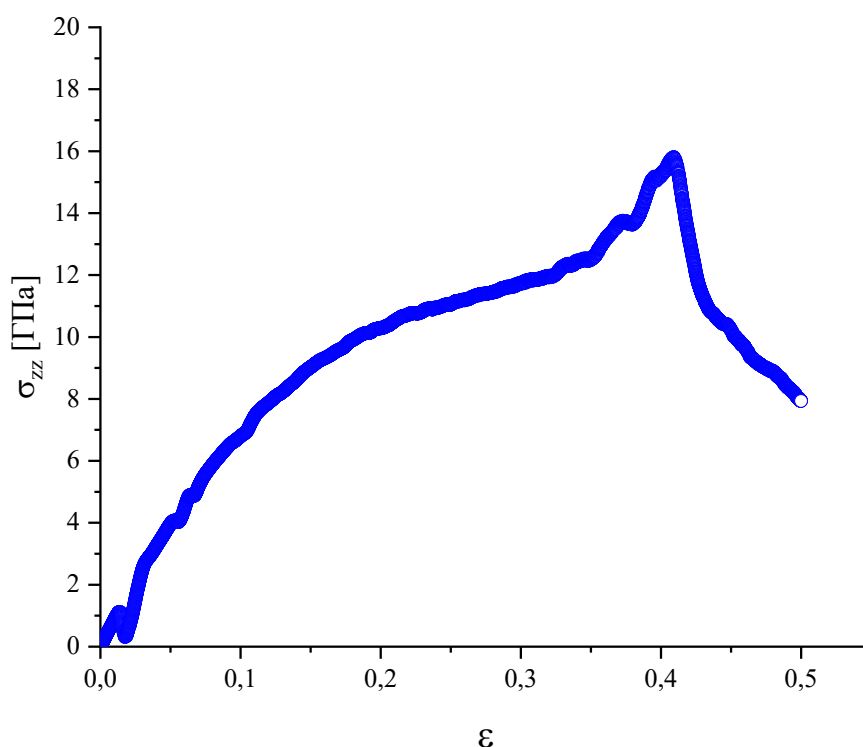


Рис. 8.10 – Зависимость механического напряжения σ_{zz} от относительной деформации ε

Задания для самостоятельной работы

1. По указанию преподавателя сгенерируйте исходную УНТ заданной хиральности. Процедура генерации УНТ с произвольными параметрами описана в Приложении 8.1. Возможные значения хиральности находятся в Приложении 8.2.

2. Выполните визуализацию этапов плавления УНТ с помощью программы OVITO.

3. Исследуйте зависимость температуры плавления УНТ от их хиральности (не менее 4-5 точек). Рекомендуется уменьшать или увеличивать значения хиральности по указанию преподавателя.

4. Сравните полученные результаты с литературными данными.

5. Выполните деформацию УНТ и постройте график зависимости $\sigma_{zz}(\varepsilon)$.

6. По графику определите модуль Юнга, предел упругости, предел текучести и предел прочности УНТ. Для каждой из указанных величин оцените погрешность.

Контрольные вопросы

1. Раскройте структуру нанотрубки.
2. Назовите виды нанотрубок.
3. Как хиральность определяет проводимость углеродных нанотрубок? Приведите примеры.
4. Назовите основные механические свойства углеродных нанотрубок.

5. Назовите основные методы изучения механических свойств углеродных нанотрубок. Раскройте 2 из них.

6. Какие виды деформации может выдерживать углеродная нанотрубка? От каких параметров зависит прочность на растяжение/сжатие?

7. Как скручивание УНТ отразится на ее свойствах?

8. Дайте классификацию дефектов и их влияние на свойства УНТ.

9. Сравните теплопроводность углеродных нанотрубок и других материалов.

10. Назовите области применения углеродных нанотрубок. Приведите конкретные примеры использования.

11. Назовите основные функциональные возможности программного обеспечения VMD (помимо действий, проделанных в данной лабораторной работе). Для этого можно воспользоваться руководством пользователя.

12. Дайте характеристику следующих скриптовых команд LAMMPS:

neighbor

neigh_modify

dump

thermo

Приведите примеры использования каждой команды.

*Процедура генерации УНТ с помощью
программного обеспечения [VMD](#)*

При запуске программы отображается 3 окна (рисунок 8.11):

- 1 – Окно визуализации.
- 2 – Окно терминала, где отображается ход выполнения работы программы.
- 3 – Окно главного меню.

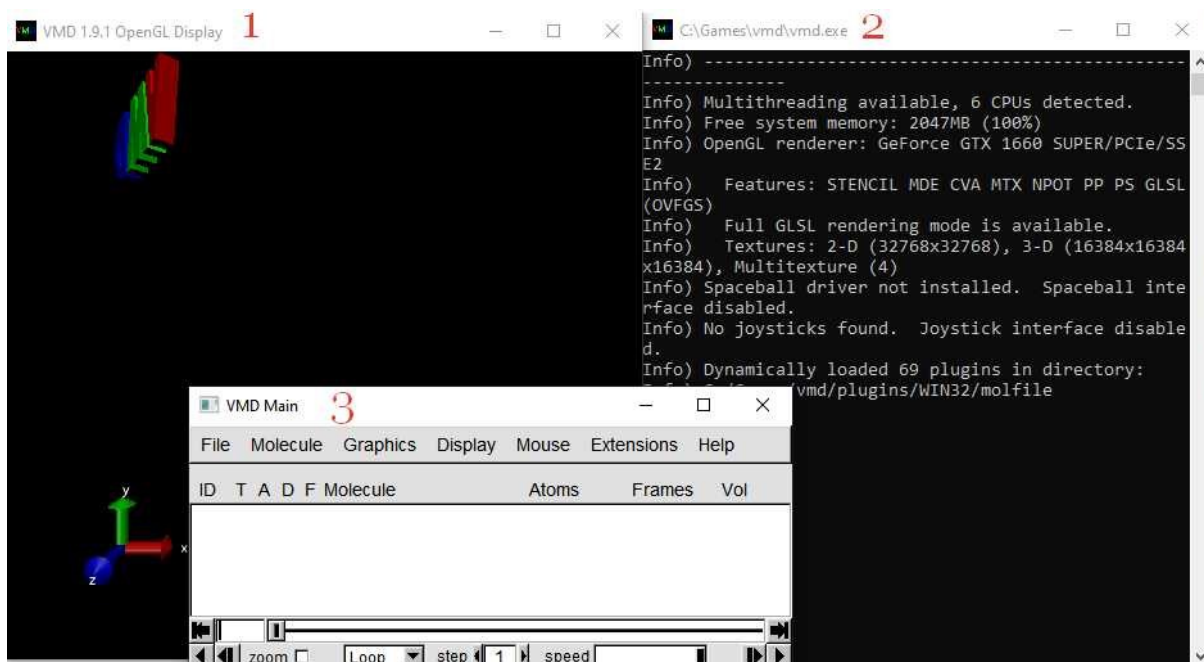


Рис. 8.11 – Окна программы VMD

Основное внимание следует уделить главному меню. Окно содержит 7 разделов. Для данной лабораторной работы интерес представляет раздел *Extensions*, важным подразделом которого является – *Modeling*. Он позволяет создавать входные файлы для молекулярной динамики с использованием встроенных или загружаемых силовых полей (*Charmm*) для известных типов молекул или создавать файлы параметров для структур с неизвестными типами молекул (*Parameterization Tool*).

Для создания углеродной нанотрубки с произвольными параметрами необходимо перейти *Extensions* → *Modeling* → *Nanotube*

Builder. В результате откроется окно Carbon Nanostructure Builder (рис. 8.12), в котором можно задать параметры индексов хиральности (в данном случае формируется структура (5,10)), а также длины нанотрубки.

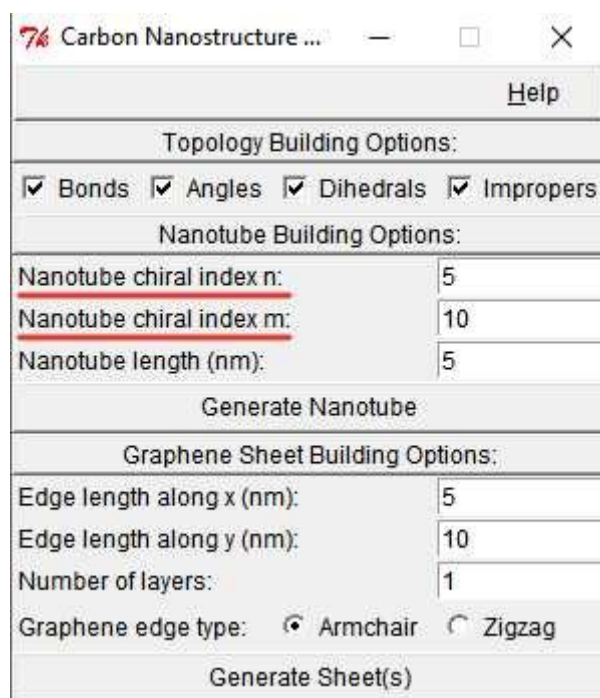


Рис. 8.12 – Окно для создания модели углеродной нанотрубки

После этого необходимо нажать кнопку «Generate Nanotube».

Сгенерированная нанотрубка отобразится в окне визуализации, в основном окне будет показана информация о созданной наноструктуре (рис. 8.13): ID – порядковый номер визуализируемой молекулы, T A D F – функции отображения молекулы, Molecule – адрес файла, Atoms – количество атомов, Frames – количество фреймов (количество состояний данной структуры, при загрузке молекулярной динамики отображает количество загруженных шагов динамики), Vol – дополнительный параметр.

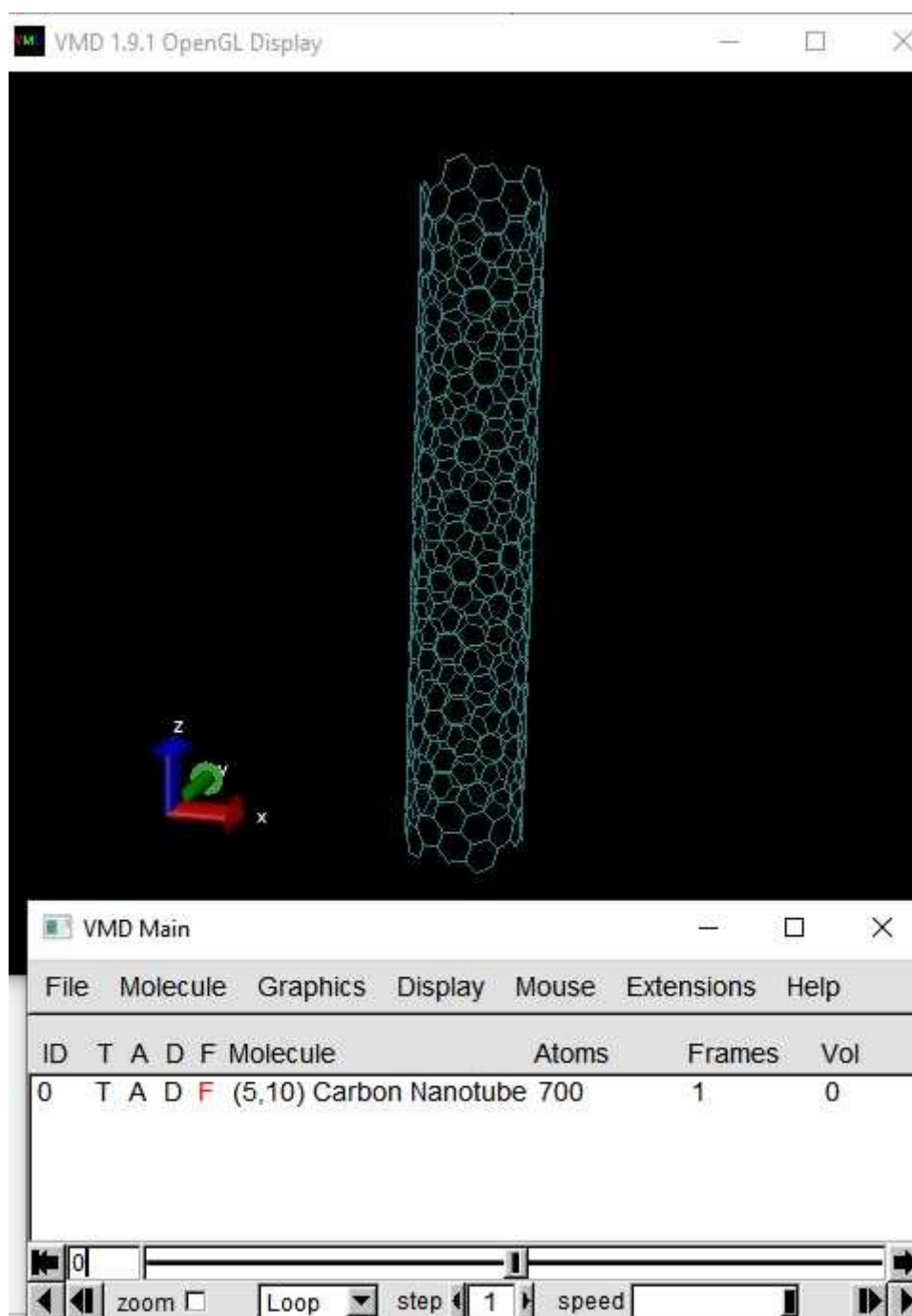


Рис. 8.13 – Сгенерированная УНТ (5,10) из 700 атомов

Для сохранения файла с координатами нужно перейти File→ Save Coordinates. Откроется окно Save Trajectory (рис. 8.14).

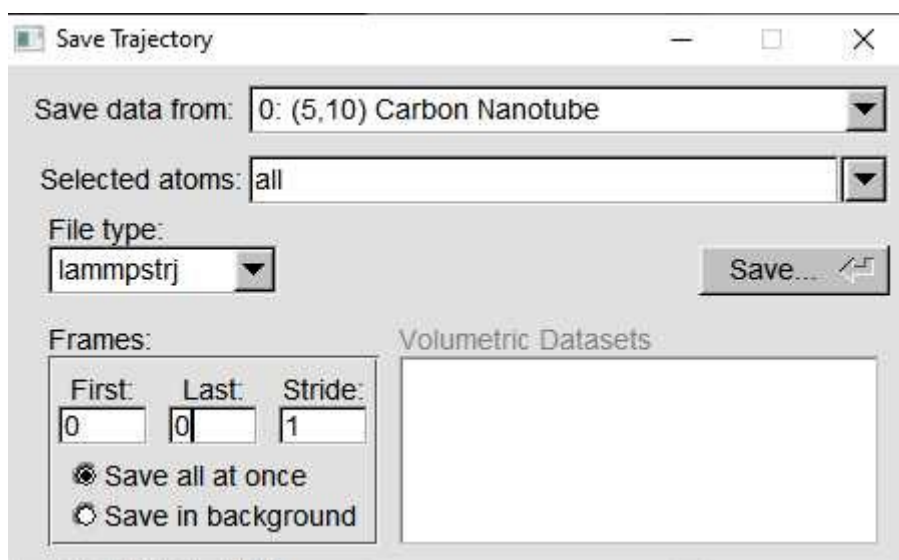


Рис. 8.14 – Окно Save Trajectory в VMD.

Нажав на кнопку «Save», можно выбрать путь сохранения файла и его имя. Для нашей сгенерированной нанотрубки это [cnt_structure\(5-10\).txt](#).

Приложение 8.2

Варианты для задания № 1

Порядковый номер варианта	Хиральный индекс n	Хиральный индекс m	Длина УНТ l, нм
1	11	16	20
2	0	18	30
3	30	5	15
4	14	14	20
5	10	10	30
6	20	1	20
7	16	3	25
8	6	30	15
9	0	25	20
10	6	6	50
11	7	20	15
12	15	14	15
13	10	11	30
14	15	20	18
15	12	21	15
16	7	17	20

Лабораторная работа 9.

Определение коэффициентов диффузии и вязкости в металлическом сплаве CoCrFeMnNi

Цель работы: познакомиться с явлением переноса, приобрести навыки вычисления коэффициента диффузии и вязкости методом классической молекулярной динамики.

Теоретическая часть

При компьютерном моделировании явлений переноса ключевым моментом является корректное вычисление коэффициентов диффузии и вязкости. В данной лабораторной работе рассматриваются методы равновесной и неравновесной термодинамики для расчета коэффициентов переноса. К явлениям переноса относят большую группу процессов, в которых на молекулярном уровне происходит перенос в пространстве через вещество каких-либо макровеличин. Остановимся лишь на процессах вязкости (перенос молекулами импульса направленного движения) и самодиффузии (перенос относительной концентрации молекул).

Для этих явлений экспериментально были установлены законы:

для вязкости – Ньютоном:

$$F = \eta S \frac{dv}{dz}, \quad (9.1)$$

для самодиффузии – Фиком:

$$M = DSt \frac{dn_1}{dz}. \quad (9.2)$$

Здесь η , D – соответственно коэффициенты вязкости и самодиффузии; dv/dz и dn_1/dz – модули градиента скорости направленного движения и градиента концентрации атомов или молекул. Оба закона можно привести к единой математической форме, если ввести понятие плотности потока переносимой величины $\Pi = \Psi/(St)$, где Ψ – суммарная переносимая молекулами величина.

В частности,

$$\Pi = \frac{p}{St} = \eta \frac{dv}{dz} \text{ (закон Ньютона),} \quad (9.3)$$

$$\Pi = \frac{M}{St} = D \frac{dn_1}{dz} \text{ (закон Фика).} \quad (9.4)$$

В единстве формы математической записи законов можно усмотреть единство механизмов процессов переноса. Этот перенос осуществляется в ходе столкновений молекул друг с другом. Рассмотрим теоретическую модель такого одномерного переноса. Пусть молекула переносит величину Ψ_1 , изменяющуюся вдоль оси oz (рис. 9.1).

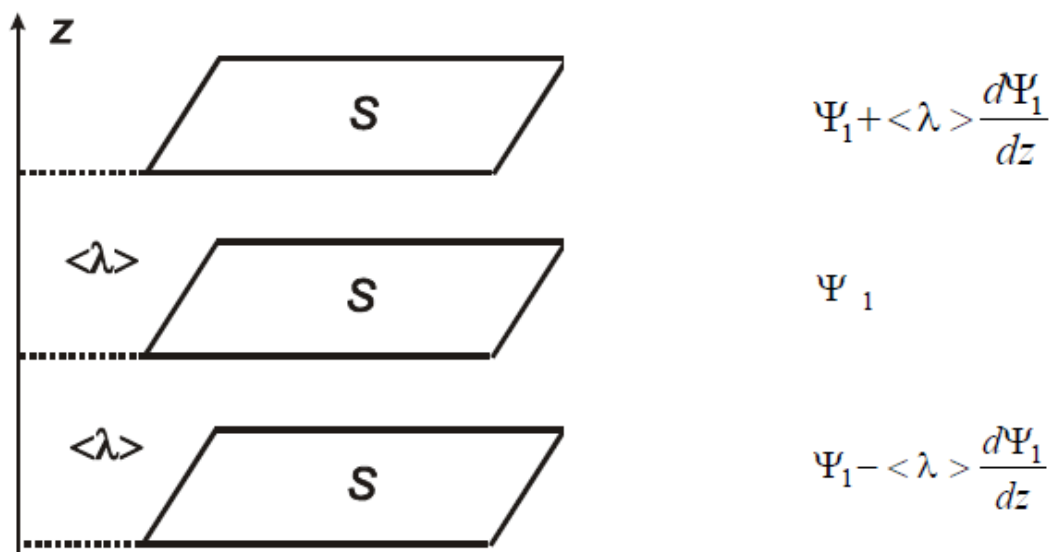


Рис. 9.1 – Иллюстрация к выводу формулы (9.8)

Так как перенос возможен только при столкновениях, то выделим три равных площадки S на удалении средней длины $\langle \lambda \rangle$ пробега молекул друг от друга. Найдем суммарную переносимую величину Ψ через среднюю площадку. Сверху вниз и, наоборот, снизу вверх через площадку пройдет число молекул $N_1 = (1/6) nS \langle v \rangle t$. Суммарный перенос сверху вниз

$$\psi_{\downarrow} = N_1 \left(\psi_1 + \langle \lambda \rangle \frac{d\psi_1}{dz} \right) = \frac{1}{6} nS \langle v \rangle t \left(\psi_1 + \langle \lambda \rangle \frac{d\psi_1}{dz} \right), \quad (9.5)$$

а снизу вверх

$$\psi_{\uparrow} = N_1 \left(\psi_1 - \langle \lambda \rangle \frac{d\psi_1}{dz} \right) = \frac{1}{6} nS \langle v \rangle t \left(\psi_1 - \langle \lambda \rangle \frac{d\psi_1}{dz} \right). \quad (9.6)$$

Общий перенос величины через среднюю площадку

$$\psi = \psi_{\downarrow} - \psi_{\uparrow} = nS \langle v \rangle \langle \lambda \rangle t \frac{d\psi_1}{dz}. \quad (9.7)$$

Тогда плотность потока переносимой величины

$$\Pi = \frac{\psi}{St} = \frac{1}{3} n \langle v \rangle \langle \lambda \rangle \frac{d\psi_1}{dz}. \quad (9.8)$$

Выражение (9.8) представляет собой общее теоретическое уравнение явлений переноса.

Диффузия – процесс необратимый, приводящий к выравниванию химических потенциалов компонентов системы. Коэффициент диффузии D – количество диффундирующей субстанции (в единицах массы) через единичную площадь при градиенте концентрации, равном единице; имеет размерность $\text{м}^2/\text{сек}$. Он определяется свойствами среды, типом диффундирующих частиц, зависит от температуры T и от энергии активации диффузии E_a в соответствии с уравнением Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E_a / k_b T). \quad (9.9)$$

В этом уравнении D_0 численно равно коэффициенту диффузии при температуре, стремящейся к бесконечности. Наличие структурных неоднородностей (структурных дефектов) может оказывать существенное влияние как на процесс диффузии примесей либо самодиффузии атомов, так и на величину вязкости.

Вычисление коэффициента самодиффузии

В методе молекулярной динамики расчет коэффициента самодиффузии можно реализовать на основе уравнения Эйнштейна

$$D = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{6N_m t} \left\langle \sum_{j=1}^{N_m} [r_j(t) - r_j(0)]^2 \right\rangle, \quad (9.10)$$

где r_i – координаты атомов модельной системы, N_m – общее число атомов. В практических расчетах время t разумеется не может быть бесконечно большим. Однако расчеты тем точнее, чем это время больше. Расчеты по формуле Эйнштейна относятся к равновесным методам, так как предварительно модельная система должна быть приведена в состояние термодинамического равновесия. Таким образом, для расчета коэффициента диффузии из уравнения (9.10) нужно знать лишь зависимости от времени координат всех частиц модельной системы, находящейся в состоянии близком к равновесному.

Преимуществом метода Эйнштейна является быстрота вычислений, однако для более точной оценки коэффициента диффузии используется так называемая флуктуационная формула Грина-Кубо

$$D = \frac{1}{3N_m} \int_0^\infty \left\langle \sum_{j=1}^{N_m} u_j(t) \cdot u_j(0) \right\rangle dt. \quad (9.11)$$

Заключенное в скобки выражение под знаком интеграла представляет собой усредненную автокорреляционную функцию скорости атомов. Таким образом, для расчета коэффициента самодиффузии по формуле Грина-Кубо нужно знать зависимость от времени компонент скоростей всех частиц модельной системы.

Вычисление вязкости

Рассмотрим сначала метод равновесной термодинамики для расчета вязкости жидкостей и газов. Согласно соотношению Грина-Кубо, вязкость может быть вычислена как

$$\eta = \frac{V}{3T} \int_0^\infty \left\langle \sum_{x<y} P_{xy}(t) P_{xy}(0) \right\rangle dt, \quad (9.12)$$

где P_{xy} – компоненты тензора механических напряжений. Как и в формуле (9.11), под знаком интеграла стоит усредненная автокорреляционная функция. В данном случае это автокорреляционная функция для компоненты P_{xy} тензора механических напряжений.

Как и в случае диффузии, для более грубой оценки вязкости можно использовать уравнение, аналогичное уравнению Эйнштейна (9.10)

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6TVt} \left\langle \sum_{x<y} \left[\sum_j m_j r_{jx}(t) u_{jy}(t) - \sum_j m_j r_{jx}(0) u_{jy}(0) \right]^2 \right\rangle. \quad (9.13)$$

Около 20 лет назад был разработан эффективный метод вычисления коэффициентов переноса, относящийся к методам неравновесной термодинамики. Метод Мюллера-Плате

основан на следующей идее: в модельной системе искусственно осуществляется процесс переноса и тем самым создается некий градиент интересующей нас величины. Далее по общему уравнению Ньютона (9.3) или Фика (9.4) может быть вычислен соответствующий коэффициент переноса. Рассмотрим более подробно пример вычисления вязкости методом Мюллера-Плате. Согласно уравнению Ньютона, будем вычислять вязкость по формуле

$$j_z(p_x) = -\eta \frac{\partial v_x}{\partial z}, \quad (9.14)$$

где p_x – суммарный перенесенный импульс, j_z – поток импульса вдоль оси z . Сдвиговая вязкость η рассчитывается как отношение потока импульса к градиенту компоненты скорости v_x , взятое со знаком «минус».

Поток импульса легко вычислить, зная параметры модельной системы

$$j(p_x) = \frac{P_x}{2tA}, A = L_x L_y. \quad (9.15)$$

На рис. 9.3 схематично представлен искусственно созданный в модельной системе градиент скорости вдоль оси z .

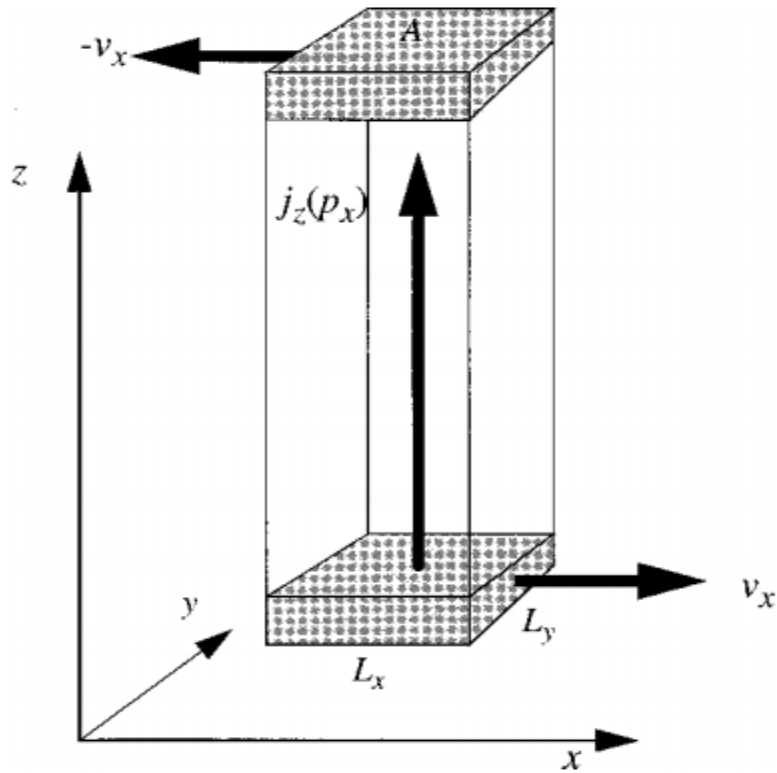


Рис. 9.2 – Схематичное изображение переноса импульса вдоль оси

z

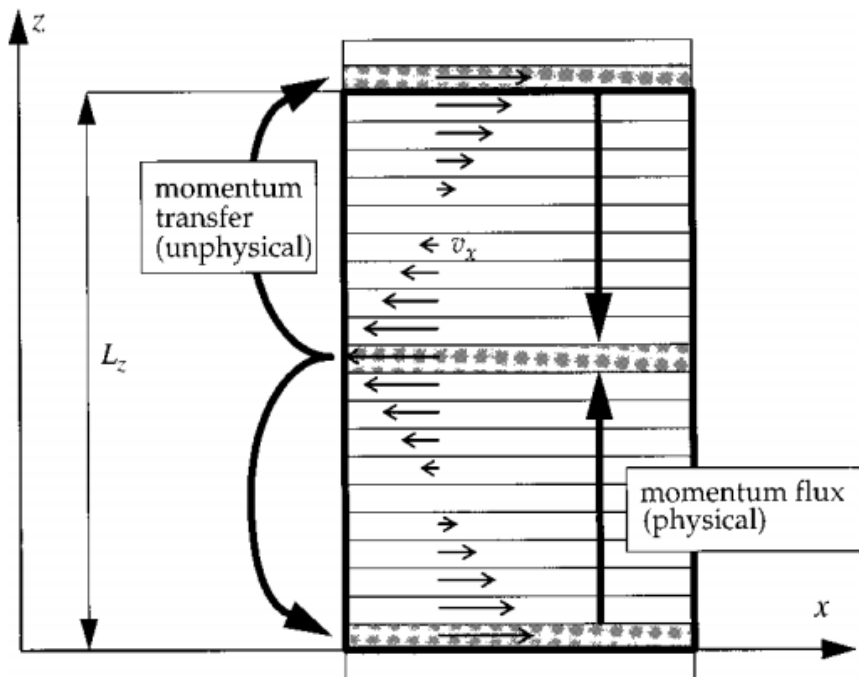


Рис. 9.3 – Искусственно созданный градиент скорости вдоль оси z

Метод Мюллера-Плате может быть реализован, например, с помощью следующей последовательности команд LAMMPS:

```
variable      x equal 30
variable      y equal 30
variable      rho equal 0.6
variable      t equal 1.0
variable      rc equal 2.5
units         lj
dimension     2
atom_style    atomic
neigh_modify  delay 0 every 1
lattice       sq2 ${rho}
region        simbox block 0 $x 0 $y -0.1 0.1
create_box    1 simbox
create_atoms  1 box
pair_style     lj/cut ${rc}
pair_coeff     * * 1 1
mass          * 1.0
velocity      all create $t 97287
fix           1 all nve
fix           2 all langevin $t $t 0.1 498094
fix           3 all enforce2d
thermo        1000
run           5000
unfix         2
velocity      all scale $t
fix           4 all viscosity 100 x y 20
```



```

fix          5 all ave/spatial 20 50 1000 y center 0.05 vx units
reduced file profile.mp.2d
variable     dVx equal f_5[11][3]-f_5[1][3]
thermo       1000
thermo_style custom step temp epair etotal press f_4 v_dVx
run          20000
unfix        4
fix          4 all viscosity 100 x y 20
variable     visc equal -(f_4/(2*(step*0.005-125)*lx+1.0e-
10))/(v_dVx/(ly/2))
fix          vave all ave/time 1000 1 1000 v_visc ave running
start 26000
thermo_style custom step temp f_4 v_dVx v_visc f_vave
dump         11 all custom 100 dump.mp.2d id type x y z vx
run          100000

```

В результате выполнения этих команд формируется файл 'profile.mp.2d', содержащий данные по градиенту скорости и суммарному перенесенному вдоль оси z импульсу, используя которые можно вычислить вязкость по формуле (9.14). На рис. 9.4 представлено изображение программе OVITO конечного состояния модельной системы, сохраненное в файле 'dump.mp.2d'.

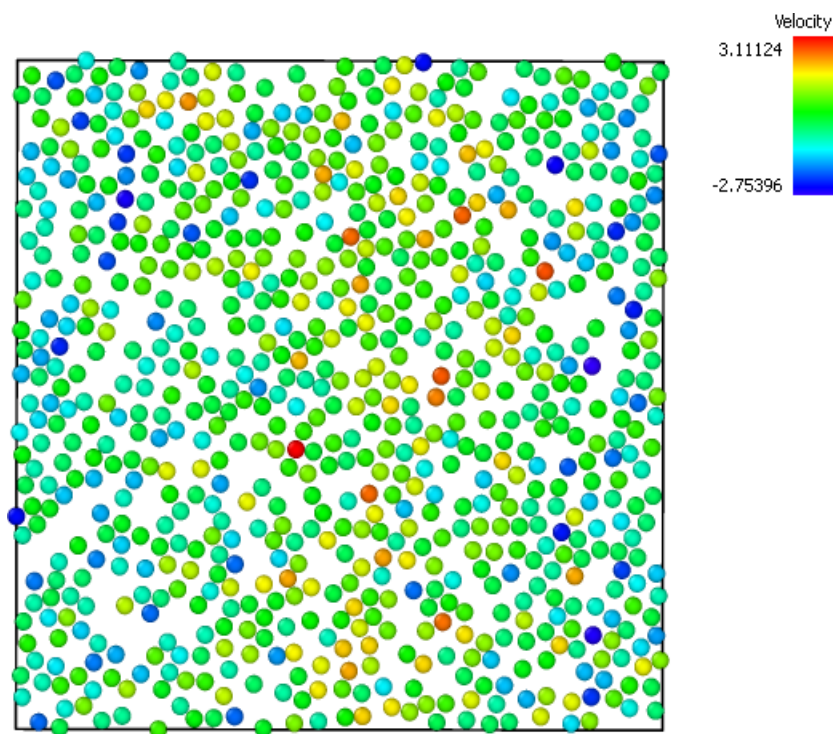


Рис. 9.4 – Градиент скоростей частиц модельной системы

По данным файла 'profile.mp.2d' можно построить зависимость компоненты скорости вдоль оси z для расчета градиента скорости.

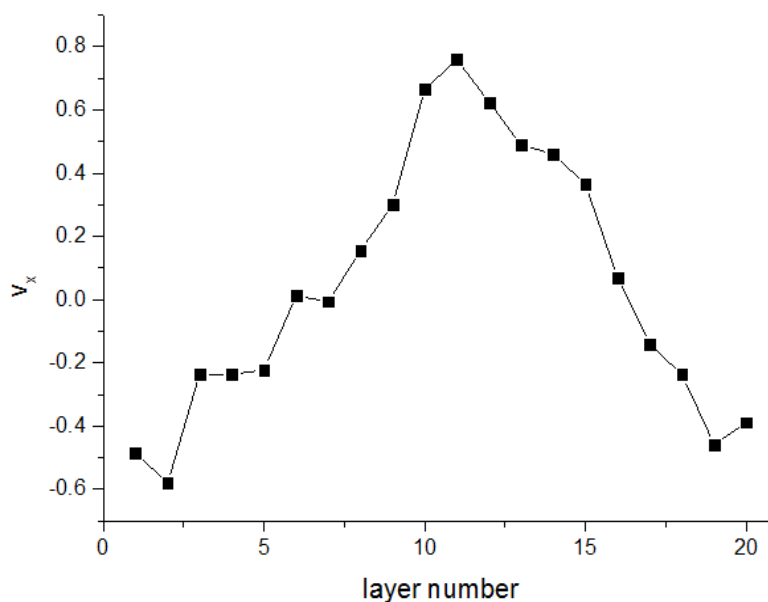


Рис. 9.5 – Зависимость скорости v_z от номера слоя, в котором находится частица

Практическая часть

В практической части данной лабораторной работы мы ограничимся методом Эйнштейна для вычисления коэффициентов переноса, то есть будем использовать уравнения (9.10) и (9.13). Дело в том, что остальные методы хотя и точнее, но по трудоемкости технической реализации выходят далеко за рамки учебной лабораторной работы.

Рассмотрим расчет D и η на примере сплава $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$. В Приложении 1 приводится программа в Octave, позволяющая генерировать начальное состояние модельной системы в виде ГЦК решетки произвольного размера и произвольной стехиометрии компонентов. В нашем примере модельная система состоит из 500 атомов в эквиатомной пропорции. Ниже приводятся скриптовые команды LAMMPS, с помощью которых при заданной температуре вычисляются коэффициенты вязкости и диффузии:

```
units      metal
read_data  Co20Cr20Fe20Mn20Ni20_500_atoms.txt
variable   T1 equal 2500
variable   Nstep1 equal 10000
variable   Nstep2 equal 20000
dump       d1 all custom 1000 CoCrFeMnNi.coords.txt id
type x y z
dump_modify d1 sort 1
pair_style meam
pair_coeff  * * CoCrFeMnNi.library.meam Co Ni Cr Fe Mn
CoCrFeMnNi.meam Co Ni Cr Fe Mn
```

```

neighbor      1.0 nsq
neigh_modify  once no every 1 delay 0 check yes
thermo_style  custom step temp pxy
timestep     0.002
fix          m1 all box/relax iso 0.0
minimize     0 1e-3 100000 100000
unfix       m1
velocity     all create ${T1} 9562876 rot yes mom yes dist
gaussian
fix         npt1 all npt temp ${T1} ${T1} 0.1 iso 0 0 1
run        ${Nstep1}
unfix      npt1
reset_timestep 0
compute    c1 all msd
variable   vmsd equal c_c1[4]*(1e-20)/6
#thermo_style  custom step v_vmsd
variable   time equal step*dt*1e-12
fix       p1 all print 1000 "${time} ${vmsd}" file msd_vs_time.txt
screen no
variable   p equal 400 # correlation length
variable   s equal 5 # sample interval
variable   d equal $p*$s # dump interval
thermo     $d
reset_timestep 0
variable   pxy equal pxy
variable   pxx equal pxx-press
fix avstress all ave/time $s $p $d v_pxy v_pxx ave one file
profile.einstein

```

```

variable    scale equal vol/(2.0*${T1}*dt*$d)
variable    diagfac equal 4/3
variable    deltasqxy equal (f_avstress[1]*$d*dt)^2
variable    deltasqxx equal (f_avstress[2]*$d*dt)^2/${diag-
fac}
fix         avdeltasq all ave/time $d 1 $d v_deltasqxy
v_deltasqxx ave running
variable    vxy equal f_avdeltasq[1]*${scale}
variable    vxx equal f_avdeltasq[2]*${scale}
thermo_style custom step temp pe press pxy v_vxy v_vxx
v_vmsd
fix         npt2 all npt temp ${T1} ${T1} 0.1 iso 0 0 1
run         ${Nstep2}
unfix      npt2
variable    vD equal v_vmsd/v_time
variable    Diff equal ${vD}
variable    etaxy equal v_vxy
variable    etaxx equal v_vxx
variable    eta equal 0.5*(${etaxy}+${etaxx})*10*1e-6 # MPa*s
print      "Viscosity coefficient = ${eta} MPa*s"
print      "Diffusion coefficient = ${Diff} m^2*s^(-1)"

```

Температура задается командой: `variable T1 equal 2500`

Количество шагов молекулярной динамики для уравнивания системы и для расчета задается, соответственно, переменными `Nstep1` и `Nstep2`. После успешного выполнения команд в файле «CoCrFeMnNi.coords.txt» будет содержаться

конфигурация модельной системы для визуализации в программе OVITO. На рис. 9.6 показан пример модельной системы при температуре $T=2500$ К, т.е. в жидком состоянии.

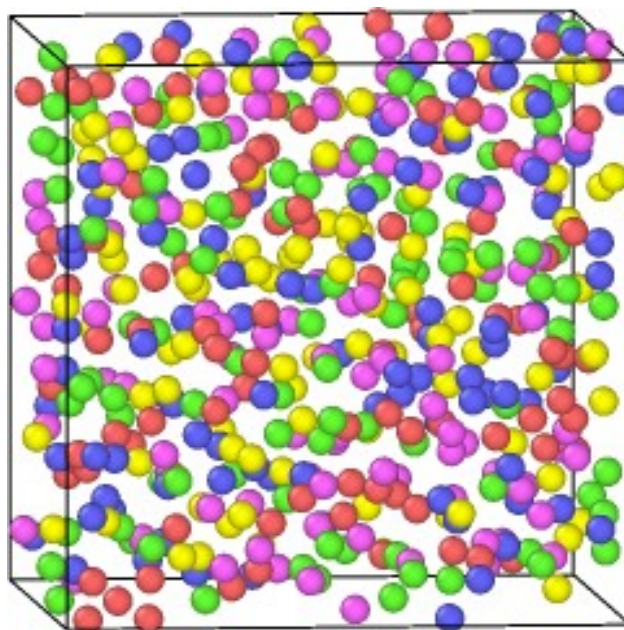


Рис. 9.6. Визуализация модельной системы $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ при температуре 2500 К

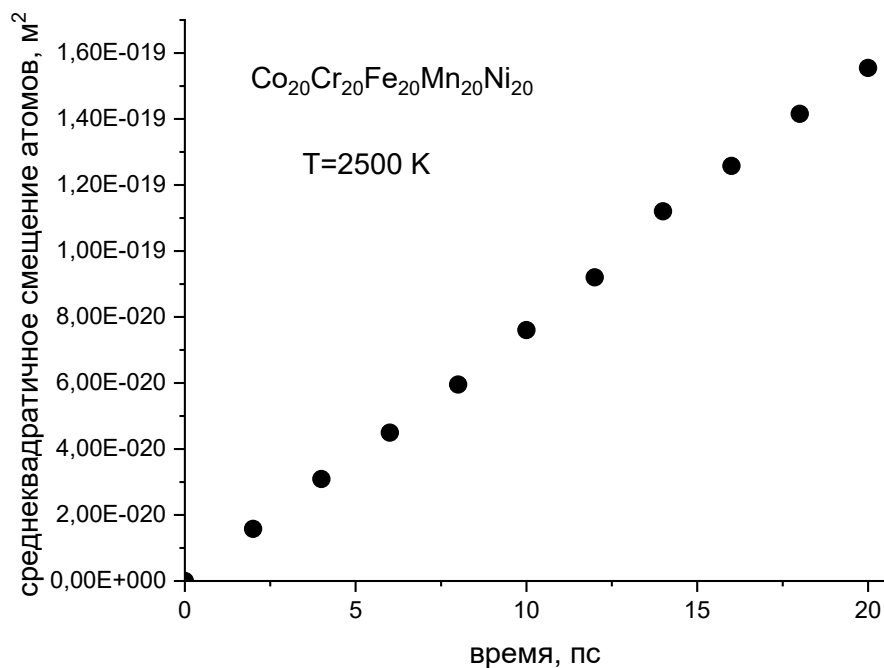


Рис. 9.7 – Среднеквадратичное смещение атомов в зависимости от времени

В файле «msd_vs_time.txt» содержится зависимость от времени величины среднеквадратичного смещения выбранной группы атомов. В нашем примере усреднение $msd = \frac{1}{6N_m} \left\langle \sum_{j=1}^{N_m} [\vec{r}_j(t) - \vec{r}_j(0)]^2 \right\rangle$ осуществляется по всем сортам атомов системы, соответствующая кривая показана на рис. 9.7. Видно, что точки на рис. 9.7 достаточно хорошо могут быть описаны линейной зависимостью, а коэффициент наклона прямой как раз и даст значение коэффициента диффузии $D = 7.95 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ при $T=2500 \text{ К}$.

В таблице представлены результаты расчета D и η для нескольких температур в интервале 2500 – 3300К. Используя уравнение (9.9) можно оценить энергию диффузии E_a . Для этого построим зависимость величины $-\ln(D)$ от $1/k_b T$ (см. рис. 9.8).

Температура [К]	η [МПа*с]	D [м ² /с]
2500	29.21	$7.95 \cdot 10^{-9}$
2700	25.92	$1.01 \cdot 10^{-8}$
2900	19.82	$1.17 \cdot 10^{-8}$
3100	13.26	$1.52 \cdot 10^{-8}$
3300	5.80	$1.73 \cdot 10^{-8}$

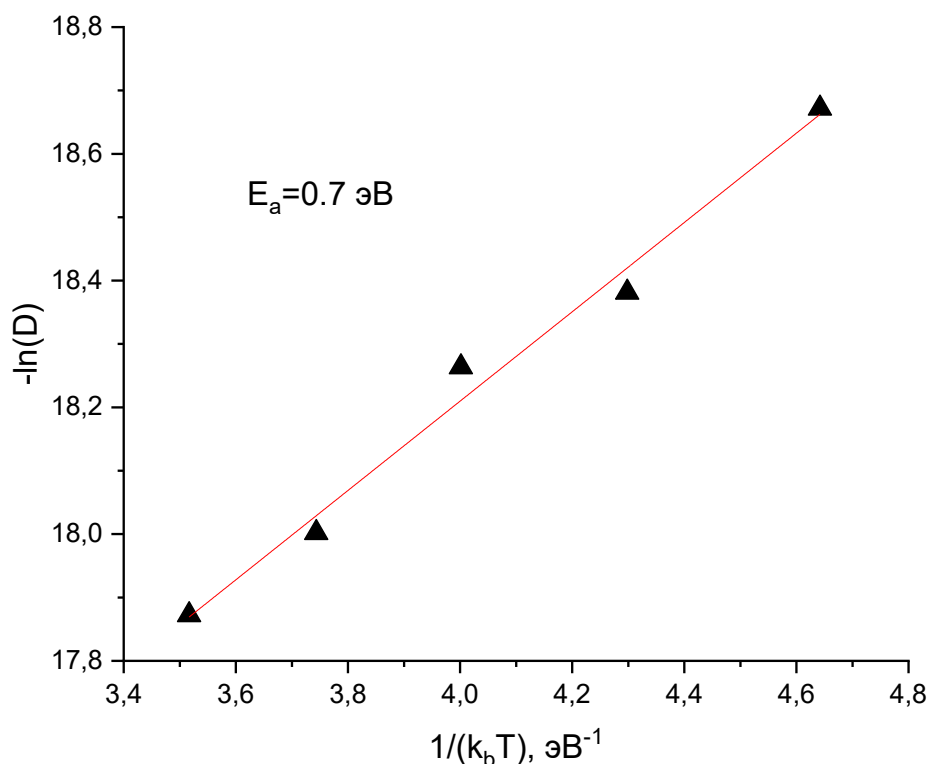


Рис. 9.8 – Оценка энергии активации диффузионных перестроек

Как и предсказывает уравнение Аррениуса (9.9), данные на рис. 9.8 достаточно хорошо укладываются на прямую и наклон этой прямой дает величину энергии активации $E_a = 0.70 \pm 0.05$ эВ.

Задания для самостоятельной работы

1. По указанию преподавателя выберите размер и стехиометрический состав металлического сплава $\text{Co}_a\text{Cr}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{Ni}_e$. Используя программу из Приложения 1, сгенерируйте начальное состояние модельной системы.

2. Вычислите вязкость и коэффициент диффузии системы для нескольких (5–6) температур в области жидкого состояния. Постройте графики температурной зависимости $D(T)$ и $\eta(T)$.

3. Используя программу OVITO, получите изображение модельной системы в начальном кристаллическом и жидком состояниях, рассчитайте функции радиального распределения для кристаллического и жидкого состояний.

4. Используя уравнение (9.9) оцените энергию активации E_a .

5. Используя зависимости $D(T)$ и $\eta(T)$, проверьте выполнение соотношения Стокса-Эйнштейна $D = \frac{k_b T}{8\pi\eta r^3}$.

6. Сравните полученные вами расчетные данные с экспериментальными результатами, указав ссылки на соответствующие справочные материалы или научные статьи.

7. Предложите способ определения температуры плавления, основанный на оценке коэффициентов переноса.

8. Подготовьте отчет о лабораторной работе, содержащий полученные результаты и выводы в формате Word или PowerPoint.

Контрольные вопросы

1. Какой закон описывает процесс диффузии? Объясните смысл физических величин, входящий в этот закон.

2. Объясните явление внутреннего трения. Перенос какой физической величины происходит в этом явлении. Как зависит коэффициент внутреннего трения от температуры?

3. Явление переноса импульса в жидкостях и твердых телах. Коэффициент вязкости. Уравнение Ньютона для вязкого трения.

4. Явление переноса тепла в жидкостях и твердых телах. Закон Фурье для теплопроводности. Коэффициент теплопроводности, соотношения Грина-Кубо.

5. Явление переноса массы в жидкостях и твердых телах. Уравнение Эйнштейна-Смолуховского для диффузии.

6. Соотношение Стокса-Эйнштейна для коэффициентов вязкости и диффузии.

7. Метод Мюллера-Плате для вычисления коэффициентов вязкости и теплопроводности.

8. Метод Грина – Кубо для вычисления коэффициентов вязкости диффузии.

9. Используя формулу Пуазейля, получите формулу для расчета вязкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев, Е.Р. Введение в Octave для инженеров и математиков / Е. Р. Алексеев, О. В. Чеснокова. – М.: ALT Linux, 2012. – 368 с.: ил. – (Библиотека ALT Linux).
2. Вершков, А.В. Физические основы высоких технологий: учеб.-метод. пособие / А.В. Вершков. – Красноярск: Сиб. фед. ун-т, 2019. – 44 с.
3. Гончарова, Е.В. Предплавильная генерация межузельных дефектов в поликристаллическом индии / Е.В. Гончарова, А.С. Макаров, Р.А. Кончаков, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // Письма в ЖЭТФ. – 2017. – Т. 106. – С. 39–44.
4. Епифанов, Г.И. Физика твердого тела: Учебное пособие. 4-е изд. / Г.И. Епифанов. – СПб.: Издательство «Лань», 2011. – 288 с.
5. Золотухин, И.В. Аморфные металлические материалы / И.В. Золотухин / Соросовский образовательный журнал. – 1996, № 4. – С. 73–78.
6. Кобелев, Н.П. Новые представления о природе образования металлических стекол, их структурной релаксации и кристаллизации / Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // Успехи физических наук. – 2023. – в. 2.
7. Кончаков, Р.А. Соотношение между сдвиговой и дилатационной упругой энергией межузельных дефектов в металлических кристаллах / Р.А. Кончаков, А.С. Макаров, Г.В. Афонин, М.А. Кретьова, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // Письма в ЖЭТФ. – 2019. – Т. 109. – С. 473–478.
8. Кончаков, Р.А. к вопросу о механизме плавления простых металлов / Р.А. Кончаков, А.С. Макаров, А.С. Аронин,

Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // Письма в ЖЭТФ. – 2021. – Т. 113. – С. 341–347.

9. Кончаков, Р.А. Влияние вакансий и межузельных атомов в гантельной конфигурации на модуль сдвига и колебательную плотность состояний меди / Р.А. Кончаков, В.А. Хоник // Физика твердого тела. – 2014. – Т. 56. – С. 1316–1321.

10. Кончаков, Р.А. Межузельные гантели в компьютерных моделях монокристаллической и аморфной меди / Р.А. Кончаков, В.А. Хоник, Н.П. Кобелев // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – С. 844–852.

11. Кончаков, Р.А. Упругие диполи в модели монокристаллической и аморфной меди / Р.А. Кончаков, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник, А.С. Макаров // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – С. 209–216.

12. Кретьова, М.А. Точечные дефекты и их свойства в высокоэнтропийном сплаве $\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}$ / М.А. Кретьова, Р.А. Кончаков, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // Письма в ЖЭТФ. – 2020. – Т. 111. – С. 806–812.

13. Макаров, А.С. О природе избыточной внутренней энергии и энтропии металлических стекол / А.С. Макаров, М.А. Кретьова, Г.В. Афонин, Ц.Ч. Цзяо, А.М. Глезер, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // Письма в ЖЭТФ. – 2022. – Т. 115. – С. 110–116.

14. Макаров, А.С. Зависимость модуля сдвига стекла от модуля сдвига кристалла и кинетики структурной релаксации для системы $\text{Zr}_{46}\text{Cu}_{46}\text{Al}_8$ / А.С. Макаров, Ю.П. Митрофанов, Г.В. Афонин, В.А. Хоник, Н.П. Кобелев // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57. – С. 965–969.

15. Макаров, А.С. Взаимосвязь релаксации высокочастотного модуля сдвига и тепловых явлений в объемных металлических стеклах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Воронеж – 2014, 116 с.

16. Митрофанов, Ю.П. О связи свойств металлических стекол и материнских кристаллов / Ю.П. Митрофанов, Н.П. Кобелев, В.А. Хоник // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – С. 1040–1046.

17. Митрофанов, Ю.П. Сдвиговая упругость как интегральный индикатор структурной релаксации металлических стекол. Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук, Воронеж – 2019, 228 с.

18. Назаров, А.А. Атомистическое моделирование материалов, наноструктур и процессов нанотехнологии. Учебное пособие для студентов-физиков / А.А. Назаров, Р.Р. Мулюков // Уфа: Изд-во РИО БашГУ – 2010. – 83 с.

19. Немилов, С.В. Научные основы материаловедения стекол: Учебное пособие / С.В. Немилов. – СПб.: Издательство «Лань», 2018. – 360 с.

20. Рябов, А.В. Новые металлические материалы и способы их производства: учебное пособие / А.В. Рябов, К.Ю. Окишев. – Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2007. – 64 с.

21. Сафонова, Е.В. Вклад межузельных дефектов и ангармонизма в предплавиный рост теплоемкости монокристаллов алюминия / Е.В. Сафонова, Р.А. Кончаков, Ю.П. Митрофанов, Н.П. Кобелев, А.Ю. Виноградов, В.А. Хоник // Письма в ЖЭТФ. – 2016. – Т. 103. – С. 861–865.

22. Федоров, А.В. Физика наноструктур. Учебное пособие / А.В. Федоров, А.В. Баранов, В.Г. Маслов, А.О. Орлова, Е.В. Ушакова, М.Ю. Леонов, В.Г. Голубев. – СПб: Университет ИТМО, 2014. – 130 с.

23. Хоник, В.А. Стекла: структура и структурные превращения / В.А. Хоник // Соросовский образовательный журнал – 2001, № 3, с. 95–102.

24. Gaertner, D. Tracer diffusion in single crystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high-entropy alloys: Kinetic hints towards a low-temperature phase instability of the solid-solution / D. Gaertner, J. Kottke, Y. Chumlyakov, F. Hergemöller, G. Wilde, S.V. Divinski // Scripta Materialia. – 2020. – V. 187. – P. 57–62.

25. Goncharova, E.V. Identification of interstitial-like defects in a computer model of glassy aluminum / E.V. Goncharova, R.A. Konchakov, A.S. Makarov, N.P. Kobelev, V.A. Khonik // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2017. – V. 29. – P. 305701.

26. Kim, H. Tensile properties of millimeterlong multi-walled carbon nanotubes / H. Kim, M. Wang, S.K. Lee, J. Kang, J. Nam, L. Ci, J. Suhr // Scientific Reports. – 2017. – V. 7. – P. 9512.

27. Konchakov, R.A. Interstitial clustering in metallic systems as a source for the formation of the icosahedral matrix and defects in the glassy state / R.A. Konchakov, A.S. Makarov, N.P. Kobelev, A.M. Glezer, G. Wilde, V.A. Khonik // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2019. – V. 31. – P. 385703.

28. Loulijat, H. The behavior of the thermal conductivity near the melting temperature of copper nanoparticle / H. Loulijat, H. Zerradi, S. Mizani, E. Achhal, A. Dezairi, S. Ouaskit // Journal of Molecular Liquids. – 2015. – V. 211. – P. 695–704.

29. Njeim, E.K. Atomistic simulations of nanoindentation in the presence of vacancies / E.K. Njeim, D.F. Bahr // *Scripta Materialia*. – 2010. – V. 62. – P. 598–601.

30. Safonova, E.V. Experimental evidence for thermal generation of interstitials in a metallic crystal near the melting temperature / E.V. Safonova, Yu.P. Mitrofanov, R.A. Konchakov, A.Yu. Vinogradov, N.P. Kobelev, V.A. Khonik // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2016. – V. 28. – P. 215401.

31. Lee, D. Spherical nanoindentation creep behavior of nanocrystalline and coarse-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloys / D. Lee, M. Seok, Y. Zhao, I. Choi, J. He, Z. Lu, J. Suh, U. Ramamurty, M. Kawasaki, T.G. Langdon, J. Jang // *Acta Materialia*. – 2016. – V. 109. – P. 314–322.

32. Yuan, Y. Molecular Dynamics Simulation on Microstructure Evolution During Solidification of Copper Nanoparticles / Y. Yuan, X. Zeng, H. Chen, A. Yao, F. Hu // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2013. – V. 62. – P. 1645–1651.

Учебное издание

КОНЧАКОВ Роман Анатольевич, АФОНИН Геннадий Витальевич,
МАКАРОВ Андрей Сергеевич, КОВАЛЕНКО Ирина Александровна,
АФОНИНА Светлана Николаевна, ХОНИК Виталий Александрович

**МОДЕЛИРОВАНИЕ
НАНОСТРУКТУРНЫХ И НЕКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

*Лабораторный практикум
для студентов бакалавриата физико-математического
факультета, обучающихся по направлению 44.03.05
Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки),
профили «Естествознание», «Физика»*

В авторской редакции

Изготовление оригинала-макета: *Д.Н. Астахова*

Подписано в печать 25.05.2023. Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать трафаретная. Гарнитура «Таймс». Усл. печ. 9,5. Уч.-изд. л. 8,83.
Заказ 150. Тираж 32 экз.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Воронежский государственный педагогический университет».

Отпечатано в издательско-полиграфическом центре ВГПУ.
394043, г. Воронеж, ул. Ленина, 86. Тел. (473) 255-58-32, 255-61-83.