

СРАВНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕТОДОВ АТОМИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ПРИМЕРЕ ЦИРКОНИЯ

И. С. Гордеев^{a,b}, С. В. Стариков^{b,c}*

*^a Московский физико-технический институт (государственный университет)
141701, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

*^b Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия*

*^c Interdisciplinary Centre for Advanced Materials Simulation, Ruhr-University
44801, Bochum, Germany*

Поступила в редакцию 25 сентября 2018 г.,
после переработки 1 декабря 2018 г.
Принята к публикации 5 декабря 2018 г.

Выполнено сравнение различных методов расчета температуры фазового перехода на основе атомистического моделирования, таких как двухфазное моделирование, однофазное моделирование и расчет термодинамических потенциалов с помощью фононных спектров. На основе моделирования циркония исследуются плавление и переход между различными кристаллическими фазами. Показано, что критерий Линдемана является достаточно строгим при описании кривой плавления на фазовой диаграмме. Однако пороговое значение параметра Линдемана, соответствующее фазовому переходу, может различаться в разных моделях. Кроме того, результаты исследования позволяют оценить точность расчета температуры фазового перехода на основе термодинамического подхода с привлечением концепции энтропии.

DOI: 10.1134/S0044451019050110

1. ВВЕДЕНИЕ

Теоретические и экспериментальные исследования фазовых диаграмм металлов являются одной из основных целей материаловедения и атомистического моделирования. Вопрос о построении фазовой диаграммы актуален, в частности, для циркония. Данный металл широко используется в качестве конструкционного материала в атомной энергетике, медицине и аэрокосмической отрасли. Цирконий имеет три твердотельные фазы: низкотемпературную α -фазу с кристаллической ГПУ-решеткой; высокотемпературную β -фазу с кристаллической ОЦК-решеткой; гексагональную ω -фазу, наблюдаемую при высоком давлении. Переход между ОЦК- и ГПУ-фазами циркония происходит при температуре 1130 К [1], плавление ОЦК-фазы — при 2125 К [2].

Метод молекулярной динамики (МД) [3] является удобным средством, позволяющим исследовать термодинамические эффекты в металлах на атомарном уровне [4, 5]. Важнейшим фактором в МД является потенциал межатомного взаимодействия, который определяет силы взаимодействия [6–8]. Однако различные методы определения фазовых переходов могут давать различные результаты. Так, методом термодинамического интегрирования в работе [9] рассчитывается температура перехода между ОЦК- и ГПУ-фазами, равная 1233 К для потенциала ЕАМ [9], в то время как в работе [10] методом однофазного моделирования достигается значение 717 К для этого же потенциала. Кроме того, методом Монте Карло была получена [11] величина 1275 К. В работе [12] метод МД используется для расчета порогового значения параметра Линдемана, соответствующего плавлению леннард-джонсовского кристалла с открытой поверхностью. Рассчитанное пороговое значение соответствует 0.22, что хорошо согласуется с классической теорией Линдемана [13]. С дру-

* E-mail: ilya.gordeyev@phystech.edu

гой стороны, в работе [14] квантовые расчеты фоновых свойств ОЦК-фазы циркония предсказывают довольно высокое значение параметра Линдемана (около 0.35) при температуре плавления. Стоит отметить, что актуальным также является вопрос о зависимости порогового значения данного параметра от давления. Классическая теория предсказывает неизменность этого параметра вдоль кривой плавления на фазовой диаграмме, однако сравнение с экспериментальными данными [15, 16] показывает, что это выполняется далеко не всегда.

В настоящей работе рассчитываются температуры переходов ОЦК–ГПУ и ОЦК–расплав методами двухфазного и однофазного моделирования с помощью концепции энтропии на основании плотности фоновых состояний. К наиболее обоснованным методам относят двухфазное и однофазное моделирование, которые непосредственно воспроизводят переход между фазами. Тем не менее данные методы чрезвычайно ресурсо- и времязатратны. Именно эта отрицательная черта привела к созданию косвенных методов расчета точек фазового перехода, таких как получение термодинамических потенциалов (энтропии) через фоновые спектры непосредственно из МД. Кроме того, сам расчет температуры перехода через термодинамические функции является более привычным с точки зрения статистической физики. Можно отметить, что прямые методы моделирования переходов (двухфазное и однофазное МД-моделирование) являются вычислительными экспериментами, тогда как вычисление, основанное на термодинамических функциях, больше соответствует понятию «теоретический расчет». Таким образом, результаты данной работы позволяют оценить точность расчета энтропии на основе фоновых свойств при описании фазового перехода.

2. МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

В данной работе используется несколько методов атомистического моделирования для расчета температур фазовых переходов в цирконии. Все расчеты были проведены с двумя различными потенциалами межатомного взаимодействия: ЕАМ-потенциалом из работы [9] (метод погруженного атома) и ADP-потенциалом из работы [17] (потенциал с угловой зависимостью). Расчеты проводились с использованием кода LAMMPS [18], позволяющего исследовать широкий спектр задач [19].

2.1. Плавление

Двухфазное моделирование плавления является довольно строгим методом расчета температуры плавления. Основной идеей данного метода является наблюдение за передвижением фазовой границы двухфазной системы [20]. В расчетной ячейке создавалась двухфазная система порядка 40000 атомов с размерами $144 \times 36 \times 36 \text{ \AA}^3$. После этого проводились наблюдения за движением фазовой границы. Неподвижность ее свидетельствует о термодинамическом равновесии, а движение — о преобладании одной фазы над другой. Длительность расчетов составляла 150 пс. Варьируя температуры и давления и таким образом набирая статистику, мы получили кривые плавления ОЦК-фазы (рис. 1). Температуры плавления при нулевом давлении для ADP-потенциала [17] составляет $T_m = 1780 \pm 30 \text{ K}$, а для ЕАМ-потенциала [9] — $T_m = 2100 \pm 30 \text{ K}$.

Помимо этого была проведена проверка теории Линдемана. При классическом рассмотрении плавление начинается, когда параметр $X = \sqrt{\langle u^2 \rangle} / W$ достигает значения $X_m = 0.20\text{--}0.25$ для большинства твердых тел [14] ($\langle u^2 \rangle$ — среднеквадратичное смещение атома, W — средний радиус ячейки Вигнера–Зейтца для кристаллической решетки плавящейся фазы).

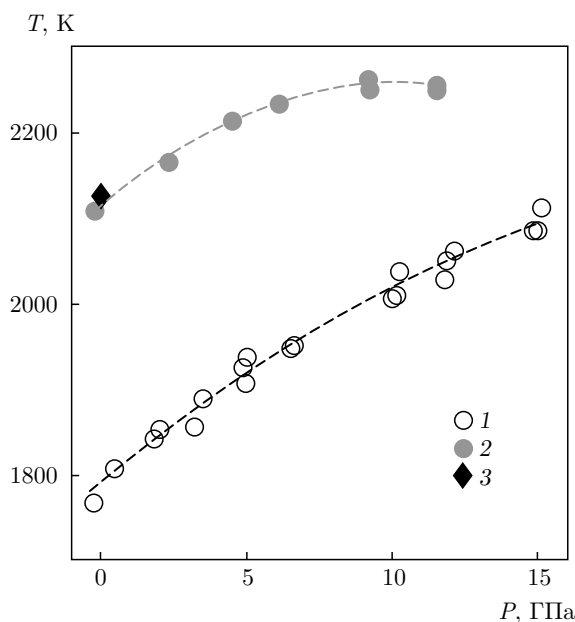


Рис. 1. Кривые плавления циркония: 1 и 2 — результаты МД-расчета с потенциалами соответственно ADP [17] и ЕАМ [9]; 3 — температура плавления, измеренная экспериментально [2]

По классической теории Линдемана [13] средне-квадратичное смещение атомов задается в виде

$$\langle u^2 \rangle = \frac{9\hbar^2 T}{M k_B \Theta^2}, \quad (1)$$

где M — масса одного атома, Θ — температура Дебая. Формулу (1) можно переписать для параметра Линдемана

$$X = \frac{1}{W} \sqrt{\frac{9\hbar^2 T}{M k_B \Theta^2}}. \quad (2)$$

Подставляя в эту формулу дебаевскую температуру циркония $\Theta = 253$ К, $W = 1.77$ Å, получаем теоретическую зависимость, которая при значении $X_m = 0.225$ дает температуру 2125 К. Кроме того, из теории Линдемана следует, что вдоль кривой плавления на фазовой диаграмме параметр X_m остается постоянным.

Рассчитывая с помощью кода LAMMPS среднеквадратичные смещения для обоих потенциалов, мы получили зависимости параметра Линдемана от температуры для ОЦК-фазы при различных давлениях. Поскольку проведение двухфазного моделирования позволило нам рассчитать кривые плавления, мы смогли оценить значения параметра Линдемана при температуре плавления (рис. 2). Таким образом, было получено соответствие прямого метода вычисления кривой плавления (двухфазного моделирования) с его косвенным аналогом (теория Линдемана). Причиной существенного завышения параметра Линдемана в атомистическом моделировании, вероятно, является тот факт, что плавление происходит из ОЦК-фазы, нестабильной при низкой температуре. Хотя температура Дебая для ГПУ-фазы в комбинации с формулой (1) дает хорошее согласие для температуры плавления, атомные колебания в ОЦК-фазе значительно сильнее, чем допускает гармоническое приближение.

2.2. Фазовый переход между ОЦК- и ГПУ-фазами

2.2.1. Двухфазное моделирование

Для определения точки фазового перехода α - β используется вариация метода двухфазного моделирования, которая предполагает, что переход основан на зародышеобразовании новой фазы. В расчетной ячейке в наночастице одной фазы (70000 атомов, диаметр 15 Å) создается сферическая область другой фазы (3000 атомов, диаметр 4 Å). Поскольку размеры зародыша новой фазы достаточно велики по отношению к размерам системы (4% от общего объема), данная постановка задачи может рас-

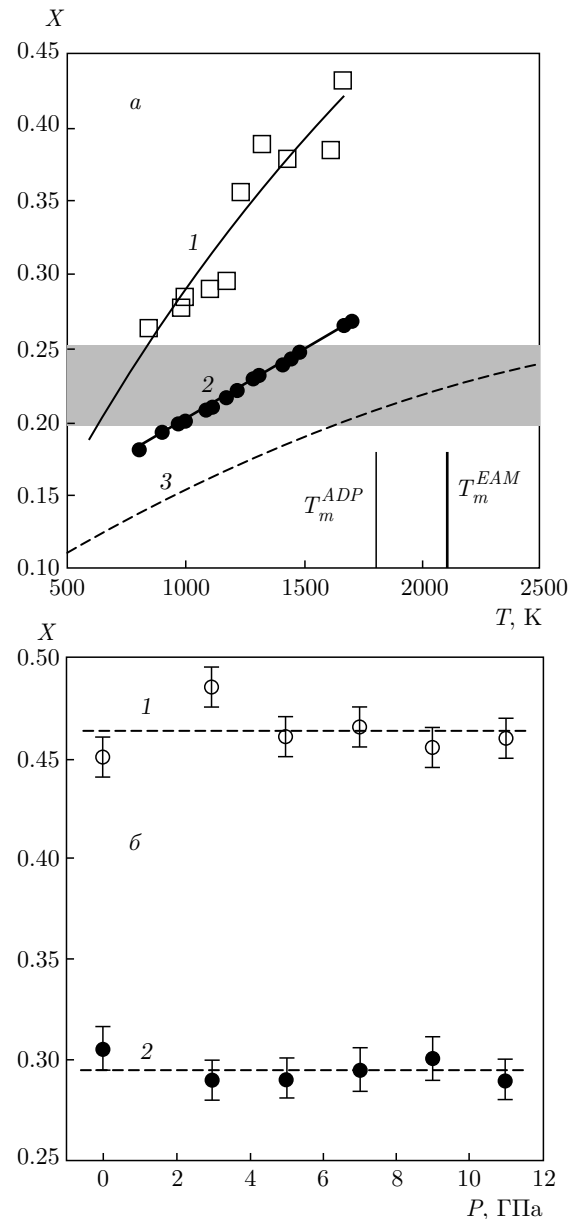


Рис. 2. а) Зависимости параметра Линдемана X от температуры при $P = 0$: 1 и 2 — результаты расчетов для межатомных потенциалов соответственно ADP и EAM; 3 — теоретическая оценка, рассчитанная по формуле (2); серой областью отмечено характерное пороговое значение при плавлении большинства металлов. б) Значения параметра Линдемана X на рассчитанных кривых плавления в МД-расчетах для потенциалов ADP (1) и EAM (2)

смаиваться в качестве катализатора для мартенситного перехода (зародыш сферический, что существенно упрощает начало перехода). В процессе эволюции двухфазная система переходит в однофазную; длительность расчета не превышала 150 пс. Исчезновение зародыша свидетельствует о преоб-

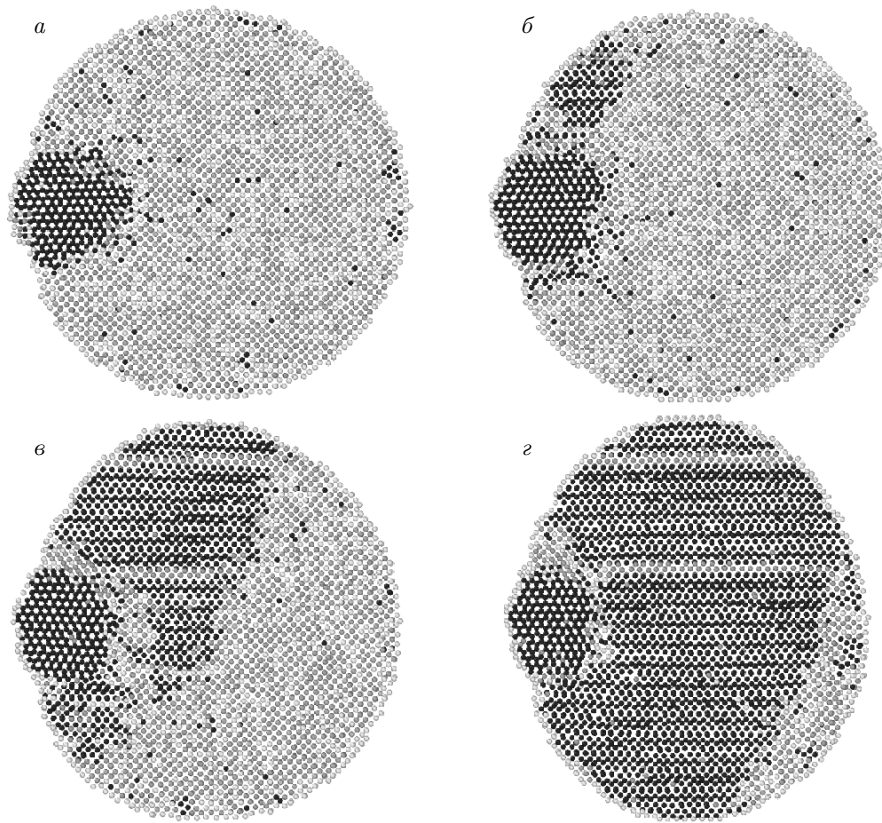


Рис. 3. Рост зародыша ГПУ-фазы Zr для потенциала EAM [17] при температуре 590 K: черные атомы — ГПУ-фаза, серые — ОЦК-фаза; а — $t = 2.5$ пс; б — $t = 12.5$ пс; в — $t = 20$ пс; з — $t = 25$ пс

ладании первоначальной фазы, а его увеличение, в свою очередь, — об обратном (рис. 3). Визуализация проводилась с помощью программы OVITO [21] (<http://ovito.org/>). Затем фазы меняются местами и проводятся аналогичные расчеты. В итоге по температурным зависимостям (рис. 4) оцениваются интервалы температур, из которых вычисляется температура фазового перехода. Так, для потенциала ADP [17] зародыш ГПУ-фазы начинает подавляться при $T > 1050$ K, а зародыш ОЦК-фазы — при $T < 1350$ K. Если принять за погрешность половину от разницы между указанными температурами, то температуру перехода можно оценить как $T_{\alpha-\beta}^{ADP} = 1200 \pm 80$ K. Для потенциала EAM [9] зародыш ГПУ-фазы начинает подавляться при $T > 730$ K, а зародыш ОЦК-фазы — при $T < 1470$ K. Следовательно, температуру перехода можно оценить как $T_{\alpha-\beta}^{EAM} = 1100 \pm 150$ K.

2.2.2. Однофазное моделирование

При охлаждении/нагреве в случае фазового перехода кристалл–кристалл однофазная система на-

ходится в метастабильных состояниях, что затрудняет определение температуры фазового перехода. Однако, основываясь на том, что фазовый переход начинается на границе зерен или на открытой поверхности, можно получить следующую формулу [10, 22]:

$$\int_{T_0}^{T_S} \frac{(T-T_0)^2}{T} \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) dT = CS, \quad (3)$$

где T_S — температура начала перехода при скорости S нагрева/охлаждения, T_0 — равновесная температура фазового перехода, Q — энергия активации, которая, как правило, принимает значение примерно 0.1 эВ, C — константа.

Стоит отметить, что аналогичную формулу можно получить и для поверхностной диффузии. Кроме того, как грубую оценку эту формулу можно использовать и для фазового перехода в бездефектном кристалле. В последнем случае энергия активации является подгоночным параметром, характеризующим мобильность атомов на фазовой границе.

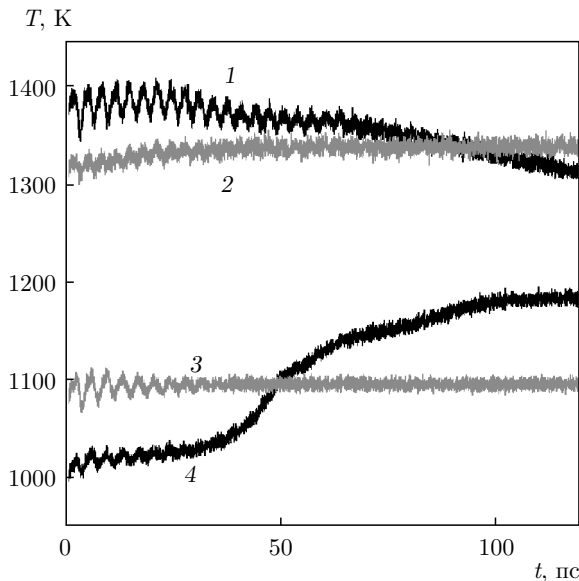


Рис. 4. Зависимости температуры системы от времени для потенциала ADP [17]: 1 — рост зародыша ОЦК-фазы; 2 — подавление зародыша ОЦК-фазы; 3 — подавление зародыша ГПУ-фазы; 4 — рост зародыша ГПУ-фазы

Основной рассчитываемой величиной в атомистическом моделировании является зависимость температуры перехода в охлаждаемой/нагреваемой наночастице (с характерным размером около 10 нм) от скорости нагрева/охлаждения (рис. 5). В качестве термостата для данных расчетов использовался термостат Ланжевена. При проведении серий расчетов полученные температуры усредняются. Соответственно, равновесная температура перехода рассчитывается как оптимальная температура, обеспечивающая выполнение закона (3). Результаты аппроксимаций данных МД-моделирования представлены на рис. 6.

Важно отметить, что в силу статистической природы результатов МД-моделирования [5] температура перехода различается в расчетах даже с идентичными макропараметрами (начальная температура и скорость нагрева/охлаждения). Поэтому необходимо проводить усреднение полученных температур перехода по начальным микросостояниям, что и было сделано в данной работе. Для каждой скорости S было проведено около 10 различных расчетов и вычислялась средняя температура перехода.

Таким образом, были получены следующие интервалы температур: $T_{\alpha-\beta}^{ADP} = 1020\text{--}1370$ К для потенциала ADP [17], $T_{\alpha-\beta}^{EAM} = 460\text{--}1410$ К для потенциала EAM [9].

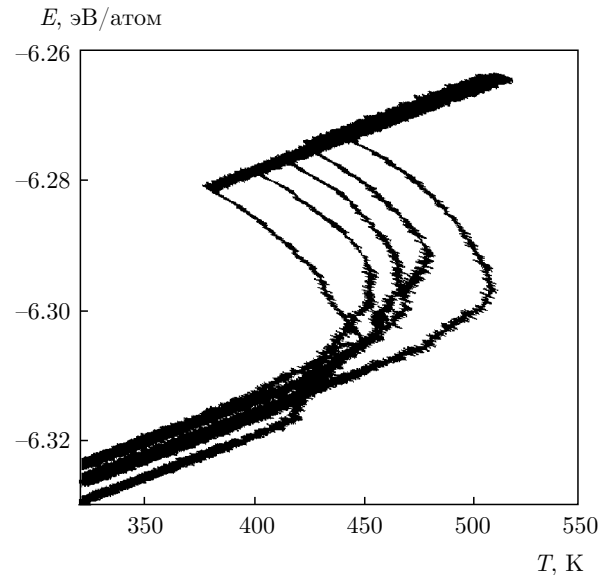


Рис. 5. Зависимости потенциальной энергии атомов от температуры при охлаждении со скоростью $S = 0.3$ К/пс при однофазном моделировании. Расчеты были выполнены с EAM-потенциалом [9]. Показаны различные зависимости, различающиеся начальным микросостоянием моделируемой системы

Соответственно, температуру фазового перехода можно оценить как $T_{\alpha-\beta}^{ADP} = 1195 \pm 90$ К и $T_{\alpha-\beta}^{EAM} = 935 \pm 240$ К.

2.2.3. Фононные спектры

Данный метод базируется на вычислении разности свободных энергий двух фаз путем расчета статистической суммы для фононов в гармоническом приближении [23, 24]. Свободную энергию F можно записать как

$$F = \int_0^{\omega_{max}} k_B T \ln \left[\exp \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) - \exp \left(-\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right] g(\omega) d\omega. \quad (4)$$

Если не рассматривать энергию нулевых колебаний, то энергия возбужденной системы фононов можно записать в виде

$$E = \int_0^{\omega_{max}} \frac{\hbar \omega}{\exp \left(\frac{\hbar \omega}{k_B T} \right) - 1} g(\omega) d\omega, \quad (5)$$

причем плотность фононных состояний $g(\omega)$ представляет собой фурье-преобразование автокорреляционной функции [25]

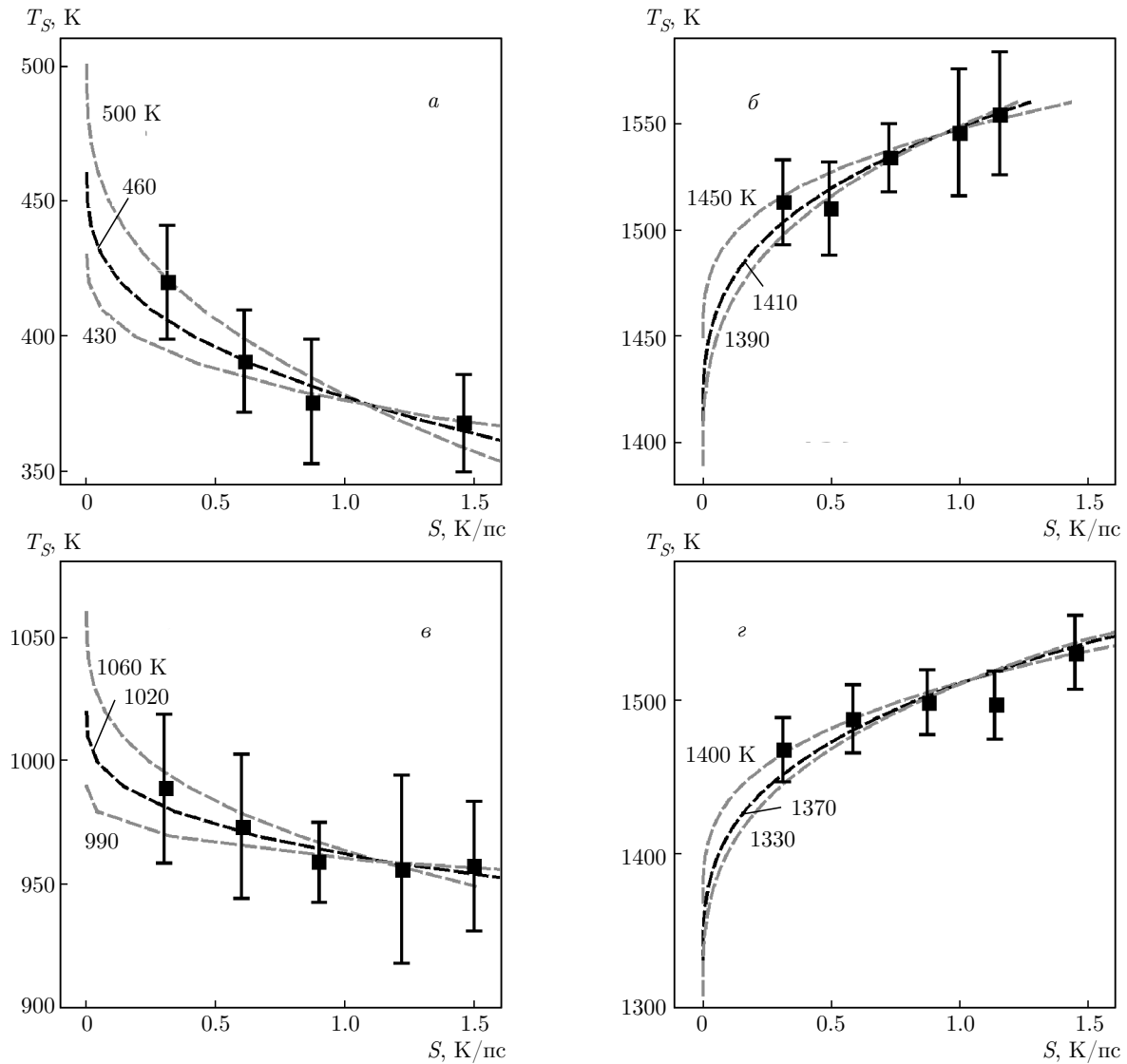


Рис. 6. Зависимости наблюдаемой температуры перехода T_S от скорости охлаждения/нагрева S : символы соответствуют результатам однофазного моделирования; линии — аппроксимациям по формуле (3) с различными значениями параметра T_0 (приведены на рисунках). Показано несколько типов расчетов: *а* — охлаждение ОЦК-фазы для потенциала EAM [9]; *б* — нагрев ГПУ-фазы для потенциала EAM [9]; *в* — охлаждение ОЦК-фазы для потенциала ADP [17]; *г* — нагрев ГПУ-фазы для потенциала ADP [17]

$$g(\omega) = 2 \int_0^T \text{VACF}(t) \cos(\omega t) dt, \quad (6)$$

где

$$\text{VACF}(t) = \frac{\sum_{j=1}^N \langle \mathbf{v}_j(t) | \mathbf{v}_j(0) \rangle}{\sum_{j=1}^N \langle \mathbf{v}_j(0) | \mathbf{v}_j(0) \rangle}, \quad (7)$$

$\mathbf{v}_j$ — скорость j -го атома. Плотность фоновых состояний рассчитывается с помощью кода LAMMPS; усреднение проводится по всем атомам в ячейке. Вид рассчитанного спектра для ОЦК- и ГПУ-фаз представлен на рис. 7.

Важно отметить, что расчет термодинамических функций на основе фоновых спектров (как и расчет самих этих спектров) базируется на гармоническом приближении в описании колебаний атомов. В то же время, цирконий обладает сильной ангармоничностью атомных колебаний, что существен-

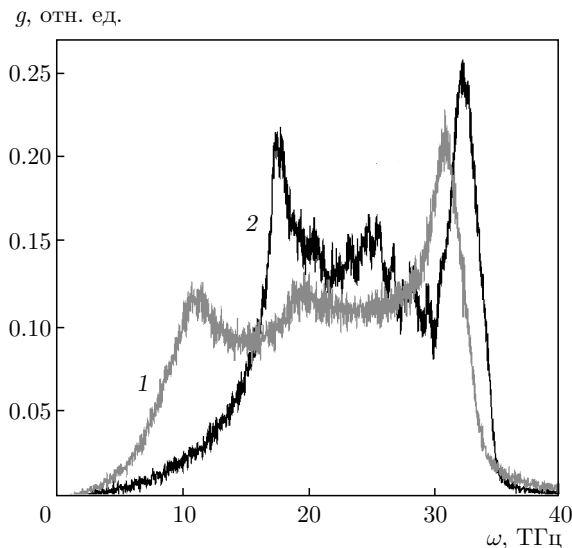


Рис. 7. Плотности фоновых состояний $g(\omega)$ при температуре $T = 700$ К в случае потенциала EAM [9] для фаз ОЦК (1) и ГПУ (2)

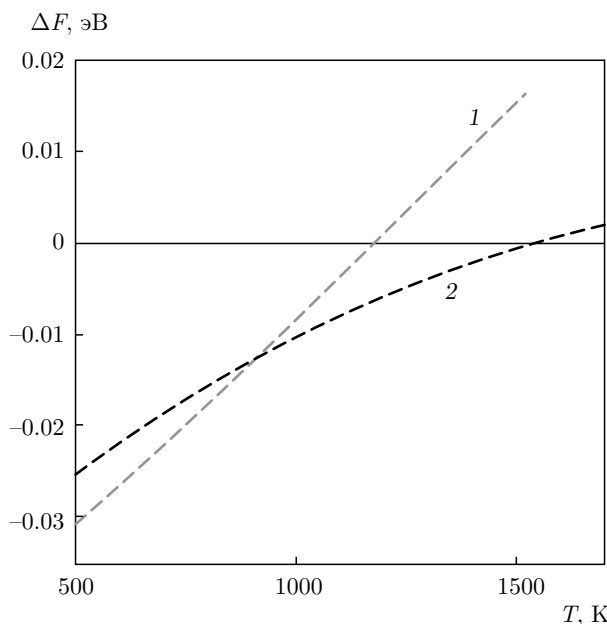


Рис. 8. Рассчитанные разности свободных энергий фаз ОЦК и ГПУ, $\Delta F = F_{HCP} - F_{BCC}$, для потенциалов EAM (1) и ADP (2)

но при высоких температурах [26]. Следствием этого является существенная зависимость теплоемкости от температуры [27]. Учет ангармонических эффектов в формулах (4) и (5) является нетривиальной задачей, вследствие чего появляется необходимость ввода поправки на ангармонизм. В данной работе разность между свободными энергиями ОЦК- и ГПУ-фаз рассчитывалась по формуле:

Таблица. Результаты моделирования фазового перехода между фазами α и β в цирконии

Метод расчета	Потенциал			
	EAM		ADP	
	$T_{\alpha-\beta}$, К	ΔT , К	$T_{\alpha-\beta}$, К	ΔT , К
Двухфазный	1100	150	1200	80
Однофазный	935	240	1195	90
Фононы	1180	20	1520	20

$$\Delta F = \Delta E_{MD} - T \Delta S_{phonon}, \quad (8)$$

где

$$\Delta S_{phonon} = \frac{1}{T} (\Delta F_{phonon} - \Delta E_{phonon}), \quad (9)$$

ΔE_{MD} — разность потенциальных энергий фаз, рассчитанная непосредственно в ходе МД-моделирования, а ΔE_{phonon} , ΔF_{phonon} и ΔS_{phonon} — соответственно разности энергий, свободных энергий и энтропий, рассчитанные через плотность фоновых состояний.

В работе [28] на примере фазовых переходов в титане было показано, что модели, основанные только на гармонических колебаниях, дают сильно завышенную температуру перехода ГПУ–ОЦК. В настоящей работе, как и в работе [28], энергия системы берется напрямую из МД-расчета, что существенно увеличивает точность расчета температуры перехода. Отметим, что при описании взаимодействия атомов с помощью потенциала ADP [17], они обладают большим ангармонизмом колебаний в сравнении со случаем потенциала EAM [9].

Расчеты проводились для 32000 атомов в течение 240 пс. В результате были получены зависимости разности свободных энергий от температуры (рис. 8) и сделана оценка температуры фазового перехода между фазами α и β для обоих используемых потенциалов: $T_{\alpha-\beta}^{ADP} = 1520 \pm 20$ К, $T_{\alpha-\beta}^{EAM} = 1180 \pm 20$ К.

3. ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе получены оценки температуры фазового перехода между ОЦК- и ГПУ-фазами в цирконии для двух потенциалов, EAM [9] и ADP [17] (таблица). Результаты демонстрируют, что расчет термодинамических потенциалов, основанный

на вычислении фононных спектров и концепции энтропии, при слабом ангармонизме потенциала взаимодействия (потенциал EAM [9]) хорошо согласуется с прямыми методами, такими как двухфазное и однофазное моделирование. В обратном случае (потенциал ADP [17]) температура перехода получается завышенной.

Стоит отметить и тот факт, что методы фононных спектров и двухфазного моделирования в данной интерпретации значительно менее ресурсоемкие, чем метод однофазного моделирования. Однако, основываясь на плотности фононных состояний, можно проводить расчеты точек фазового перехода при различных давлениях. С другой стороны, двухфазное/однофазное моделирование фазового перехода между кристаллическими фазами требует наличия открытой поверхности для релаксации объема (или формы) и поэтому осуществимо только для нулевого давления.

Также в работе с помощью метода двухфазного моделирования были рассчитаны кривые плавления циркония для двух разных потенциалов. Показано, что параметр Линдемана не меняется вдоль кривой плавления, однако само пороговое значение при температуре плавления сильно различается для разных потенциалов.

Расчеты проводились с использованием вычислительного кластера МВС-10П (Межведомственный суперкомпьютерный центр РАН).

Финансирование. Работа выполнена при поддержке по Программе финансирования исследований Президиума Российской академии наук № I.13 (координатор академик В. Е. Фортов).

ЛИТЕРАТУРА

1. V. A. Petukhov, High Temp.–High Press. **35/36**, 15 (2003).
2. D. A. Young, *Phase Diagrams of the Elements*, Lawrence Livermore Laboratory (1975).
3. Г. Э. Норман, В. В. Стегайлов, Матем. моделир. **24**, 3 (2012).
4. С. В. Дмитриев, Е. А. Корзникова, А. П. Четвериков, ЖЭТФ **153**, 417 (2018).
5. Г. Э. Норман, С. В. Стариков, В. В. Стегайлов, ЖЭТФ **141**, 910 (2012).
6. S. Rawat and N. Mitra, Comput. Mater. Sci. **126**, 228 (2017).
7. J. J. Möller, M. Mrovec, I. Bleskov et al., Phys. Rev. Mater. **2**, 093606 (2018).
8. A. Rohskopf, H. R. Seyf, K. Gordiz et al., NPJ Comput. Mater. **3**:27 (2017).
9. M. I. Mendeleev and G. J. Ackland, Phil. Mag. Lett. **87**, 349 (2007).
10. R. W. Smith, Comput. Condens. Matter **13**, 29 (2017).
11. T. L. Underwood and G. J. Ackland, Comp. Phys. Comm. **215**, 204 (2017).
12. Z. H. Jin, P. Gumbsch, K. Lu, and E. Ma, Phys. Rev. Lett. **87**, 055703 (2001).
13. F. A. Lindemann, Physik. Z. **11**, 609 (1910).
14. I. Schnell and R. C. Albers, J. Phys.: Condens. Matter **18**, 1483 (2006).
15. G. H. Wolf and R. Jeanloz, J. Geophys. Res. **89**, 7821 (1984).
16. L. Koci, R. Ahuja, L. Vitos et al., Phys. Rev. B **77**, 132101 (2008).
17. D. E. Smirnova and S. V. Starikov, Comput. Materials Sci. **129**, 259 (2017).
18. S. J. Plimpton, J. Comp. Phys. **117**, 1 (1995).
19. А. В. Янилкин, П. А. Жилиев, А. Ю. Куксин и др., Вычислит. методы и программир. **11**, 111 (2010).
20. S. V. Starikov and V. V. Stegailov, Phys. Rev. B **80**, 220104(R) (2009).
21. A. Stukowski and K. Albe, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **18**, 085001 (2010).
22. Y. T. Zhu and J. H. Devletian, Metallurgical Transactions A **22**, 1993 (1991).
23. W. Cochran and R. A. Cowley, *Phonons in Perfect Crystals*, S. Flogge Encyclopedia of Physics, Vol. XXV/2a (1967), pp. 59–156.
24. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*. Часть 1, Физматлит, Москва (2010).
25. D. V. Minakov, P. R. Levashov, and V. B. Fokin, Comput. Materials Sci. **127**, 42 (2017).
26. T. May, W. Müller, and D. Strauch, Phys. Rev. B **57**, 5758 (1998).
27. D. E. Smirnova, S. V. Starikov, and I. S. Gordeev, Comput. Materials Sci. **152**, 51 (2018).
28. K. Masuda-Jindo, S. R. Nishitani, and Vu Van Hung, Phys. Rev. B **70**, 184122 (2004).