

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Расчет термодинамических свойств меди методом молекулярной динамики

О. В. Степанюк, Д. Б. Алексеев, А. М. Салецкий^a*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2. E-mail: ^asam@phys.msu.ru*

Показано, что использование многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия в молекулярно-динамических расчетах позволяет с хорошей точностью описывать термодинамические характеристики систем.

PACS: 60.00.00.

Ключевые слова: термодинамические свойства, молекулярная динамика, удельная теплоемкость, медь.

Статья поступила 06.10.2008, подписана в печать 26.12.2008.

Компьютерные методы моделирования физических свойств конденсированных систем представляют большой интерес для фундаментальных и прикладных исследований новых материалов. Метод молекулярной динамики (МД) является одним из наиболее важных подходов к реалистичному описанию и предсказанию свойств больших и малых атомных систем [1]. Успех в этом направлении в значительной мере определяется тем, насколько хорошо удастся описать межатомное взаимодействие в системе [2]. Особый интерес представляет численный расчет термодинамических (ТД) свойств конденсированных систем. В последние годы ряд интересных работ был выполнен по моделированию ТД свойств кластеров [3], нанопроводов [3, 4, 5] и объемных материалов [5, 6].

Помимо проблемы реалистичного описания межатомных взаимодействий возникают дополнительные трудности высокоточного определения температурных флуктуаций таких характеристик, как полная энергия, средне-квадратичные смещения атомов, свободной энергии и т. д. В настоящей работе нами представлен эффективный метод расчета ТД характеристик, основанный на моделировании методом МД.

Межатомные взаимодействия описываются полуэмпирическими потенциалами, полученными в рамках метода сильной связи [7]. Полная энергия системы в этом приближении представляет собой сумму двух членов: потенциала E_B^i , описывающего притяжение, и потенциала E_R^i , описывающего отталкивание между атомами:

$$E = \sum_i (E_R^i + E_B^i), \quad (1)$$

$$E_B^i = - \left(\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] \right)^{1/2}, \quad (2)$$

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} \left[-P_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1 \right) \right], \quad (3)$$

где r_{ij} — расстояние между атомами i и j . Параметры, входящие в (2) и (3), определяются путем подгонки под экспериментально найденные свойства материала (параметр решетки, модуль упругости, упругие постоянные, когизионную энергию). Подробное изложение этого подхода и описание параметров потенциалов можно найти в работе [7].

Для нахождения термодинамических характеристик ключевым является определение функции состояний

(статистической суммы Z) [8]

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp \left(-\frac{H(p, q, T)}{kT} \right) d\Gamma, \quad (4)$$

где $H(p, q, T) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + E(q_1, q_2, \dots, q_N)$ — классическая функция Гамильтона системы, $d\Gamma = d^{3N}p d^{3N}q$ — элемент фазового объема ($d^{3N}p = \prod_{i=1}^N dp_{xi} dp_{yi} dp_{zi}$,

$d^{3N}q = \prod_{i=1}^N dx_i dy_i dz_i$), h — постоянная Планка, k —

постоянная Больцмана. В настоящей работе предлагается использовать метод МД для вычисления интеграла (4). Основная идея расчета состоит в том, чтобы последовательно провести систему N атомов, находящуюся при температуре T , через точки $6N$ -мерного фазового пространства. Значение полной энергии $H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$, полученное в каждой точке фазового пространства $(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$, используется при расчете интеграла (4).

Отметим, что вследствие огромного числа элементарных объемов в фазовом пространстве систему N атомов не представляется возможным провести через все его точки. Однако справедливо следующее утверждение: если расчет интеграла (4) производится по некоторому (достаточно большому) фиксированному числу МД шагов M (иными словами, если система посетила достаточно много элементарных объемов фазового пространства), то $Z_f = M \Delta V Z / V$, где Z_f — рассчитанное значение интеграла (4), V — полный фазовый объем системы, ΔV — величина элементарного объема в фазовом пространстве. Таким образом, метод МД позволяет рассчитывать значение статистической суммы с точностью до мультипликативной постоянной. Данный факт не дает возможности вычислять термодинамические характеристики, зависящие от Z и $\ln(Z)$, но, очевидно, позволяет находить те из них, которые определяются производными от $\ln(Z)$.

На рис. 1 приведены результаты расчета статистической суммы Z_f , нормированной на количество шагов МД M для системы, состоящей из $N = 3920$ атомов меди при $T = 300\text{K}$. При расчете один временной шаг метода МД составлял $2 \cdot 10^{-15}$ с. В начале система термостабилизировалась в течение $M = 10^6$ МД шагов. После этого значения полной энергии системы $H(q_1, \dots, q_N, p_1, \dots, p_N)$ записывались и анализировались

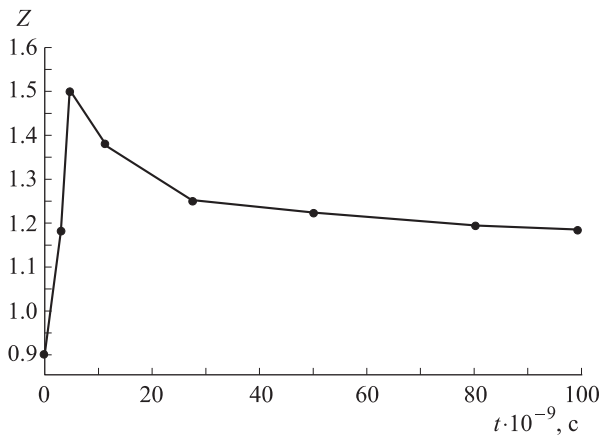


Рис. 1. Зависимость статистической суммы от времени для системы, состоящей из атомов меди

в течение $M = 10^8$ МД шагов. Из рис. 1 видно, что флуктуации Z_i/M затухают в течение 80–100 нс.

Продемонстрируем на примере расчета удельной теплоемкости системы при постоянном объеме C_v , как можно рассчитывать ТД характеристики системы на основе метода МД. Согласно [8], можно вычислить среднюю энергию системы, если известна статистическая сумма:

$$\langle E \rangle = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}, \quad \text{где } \beta = kT. \quad (5)$$

Удельная теплоемкость C_v определяется по флуктуациям энергии [8]:

$$C_v = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{k_B T^2}. \quad (6)$$

Учитывая, что флуктуации энергии можно представить как

$$\langle (\delta E)^2 \rangle = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}, \quad (7)$$

окончательное выражение для C_v имеет вид

$$C_v = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \beta^2}. \quad (8)$$

На рис. 2 (сплошная линия) представлена температурная зависимость C_v для меди, рассчитанная с помощью формулы (11). Значение C_v , полученное в нашем расчете для $T = 300$ К, равно 395 Дж/(кг·К), т. е. очень близко к экспериментальному значению 380 Дж/(кг·К). Это показывает, что предложенный в работе метод позволяет вычислять C_v с высокой точностью [5]. Интересно

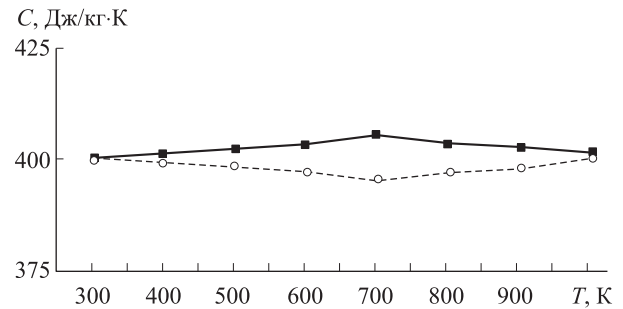


Рис. 2. Зависимость удельной теплоемкости меди от температуры, посчитанная первым (сплошная линия) и вторым (штриховая линия) способами

отметить, что полученная величина C_v близка к значению, предсказанному эмпирическим законом Дюлонга–Пти $C_v = 3R = 392$ Дж/(кг·К) [5]. В исследуемом температурном интервале C_v практически не изменяется с температурой, что согласуется с экспериментальными данными и другими расчетами [6].

Существует и другой способ определения C_v по изменению энергии системы с температурой $C = \frac{\partial E(T)}{\partial T}$. Легко видеть (рис. 2, штриховая линия), что температурные изменения C_v , рассчитанные двумя подходами, очень близки.

В работе представлен метод расчета ТД характеристик конденсированных систем, основанный на МД расчетах. Показано, что использование многочастичных потенциалов межатомного взаимодействия позволяет определить удельную теплоемкость меди в хорошем согласии с экспериментом. Изложенный метод может быть также использован для расчета ТД наноструктур при различных температурах.

Список литературы

1. Heerman D.W. Computer simulation methods in theoretical physics. Springer-Verlag, 1990.
2. Brenner D.W. // Phys. Stat. Sol. (b). 2000. **217**. P. 23.
3. Miao L., Bhetanabota V.R., Joseph B. // Phys. Rev. B. 2005. **72**. P. 134109.
4. Wang J., Chen X., Wang G. et al. // Phys. Rev. B. 2002. **66**. P. 085408.
5. Aeper H.E., Politzer P. // Int. J. Quant. Chem. 2000. **760**. P. 670.
6. Alper H.E., Politzer P. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1999. **487**, P. 117.
7. Cleri F., Rosato V. // Phys. Rev. B. 1993. **48**. P. 22.
8. Левич В.Г. Курс теоретической Физики. Т. 1. М., 1969.

MD calculation of Cu thermodynamical characteristics

O. V. Stepanyuk, D. B. Alexeev, A. M. Saletsky^a

Department of General Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.
E-mail: ^a sam@phys.msu.ru.

It was shown that using many-body interaction potentials in molecular dynamics simulation allows more precisely describe thermodynamic properties of a system.

PACS: 60.00.00.

Keywords: molecular dynamics, thermodynamics, thermal, heat capacity, Cu.

Received 6 October 2008.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2009).

Сведения об авторах

1. Степанюк Олег Валерьевич — физик; тел.: 939-36-32, e-mail: olegsomewere@gmail.com.
2. Алексеев Дмитрий Борисович — выпускник кафедры общей физики физфака МГУ; тел.: 939-36-32.
3. Салецкий Александр Михайлович — д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой; тел.: 939-36-32, e-mail: sam@phys.msu.ru.