PACS numbers: 02.70.Ns, 61.72.Jd, 61.82.Rx, 61.90.+d, 66.30.Lw, 66.30.Pa

Моделирование диффузии вакансии в кристалле методом температурно-ускоренной динамики

Е. В. Дуда, Г. В. Корнич*

*Запорожский государственный медицинский университет,
пр. Маяковского, 26,
69035 Запорожье, Украина*
**Запорожский национальный технический университет,
ул. Жуковского, 64,
69063 Запорожье, Украина*

В данной работе сравниваются результаты моделирования диффузии вакансии в деформированном кристалле алюминия методами классической молекулярной динамики и температурно-ускоренной динамики. Кристалл моделировался при достаточно высоких температурах 550, 600 и 650 К, чтобы диффузия могла исследоваться в рамках молекулярной динамики. В расчётах использовалась модификация метода температурно-ускоренной динамики с изменённым потенциалом межатомного взаимодействия, ранее предложенная авторами и уже тестировавшаяся на двумерных атомных системах с парными потенциалами. Настоящие результаты показывают применимость этого подхода для моделирования реалистичных трёхмерных систем с многочастичными потенциалами.

Ключевые слова: моделирование, молекулярная динамика, температурно-ускоренная динамика, потенциал, диффузия, вакансия.

У даній роботі порівнюються результати моделювання дифузії вакансії в деформованому кристалі алюмінію методами класичної молекулярної

Corresponding author: Grygoriy Vladimirovich Kornich
E-mail: gkornich@zntu.edu.ua

*Zaporizhzhya State Medical University,
26 Maiakovskyi Ave., 69035 Zaporizhzhya, Ukraine*
**Zaporizhzhya National Technical University,
64 Zhukovsky Str., 69063 Zaporizhzhya, Ukraine*

Citation: E. V. Duda and G. V. Kornich, Simulation of Vacancy Diffusion in a Crystal by the Method of Temperature-Accelerated Dynamics, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 3: 341–350 (2020) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.42.03.0341](https://doi.org/10.15407/mfint.42.03.0341).

динаміки та температурно-прискореної динаміки. Кристал моделювався при достатньо високих температурах 550, 600 и 650 К, щоб дифузія могла досліджуватися у рамках молекулярної динаміки. У розрахунках використовувалася модифікація метода температурно-прискореної динаміки зі змінним потенціалом міжатоомної взаємодії, яка раніше була запропонована авторами і вже тестувалася на двовимірних атомних системах з парними потенціалами. Одержані результати показують застосовність запропонованого підходу до моделювання реалістичних тривимірних систем з багаточастинковими потенціалами.

Ключові слова: моделювання, молекулярна динаміка, температурно-прискорена динаміка, потенціал, дифузія, вакансія.

Comparison of results of vacancy diffusion simulation in a deformed aluminium crystal by the methods of classical molecular dynamics and temperature-accelerated dynamics is performed. The crystal is simulated at sufficiently high temperatures of 550, 600 and 650 K, so that diffusion could be studied within the framework of molecular dynamics. In the calculations we use a version of the method of temperature-accelerated dynamics with a modified potential of interatomic interactions, previously proposed by the authors and already tested on two-dimensional atomic systems with pair potentials. The present results show the applicability of this approach for simulating realistic three-dimensional systems with many-body potentials.

Key words: simulation, molecular dynamics (MD), temperature-accelerated dynamics (TAD), potential, diffusion, vacancy.

(Получено 10 мая 2019 г.; окончат. вариант — 17 декабря 2020 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Методы ускоренной динамики, основанные на молекулярно-динамическом подходе, подразумевающим решение классических уравнений движения атомов в наноразмерных фрагментах атомных систем, предназначены для динамического моделирования процессов, являющихся последовательностью, так называемых, редких событий. К таким событиям относятся термоактивированные переходы атомной системы между энергетическими ямами, которые в дальнейшем будут называться состояниями системы. При этом классическая молекулярная динамика (МД) является неэффективной при моделировании редких событий. Это связано с тем, что процесс перехода системы в новое состояние занимает существенно меньший промежуток времени, чем нахождение системы в некотором состоянии между переходами. При МД моделировании процессов, представляемых как последовательности редких событий, большая часть времени вычислений не связана непосредственно с осуществлением переходов моделируемой системой и, таким образом, используется неэффективно. Для решения этой расчетной про-

блемы были разработаны методы ускоренной динамики, такие как гипердинамика (ГД) [1–3], температурно-ускоренная динамика (ТУД) [4–6], метод параллельных реплик [7, 8], метод объединения параллельных траекторий [9, 10].

Использование подходов ускоренной динамики позволяет сократить время нахождения системы в некотором состоянии, тем самым увеличивая количество переходов между состояниями за то же время моделирования. При этом важнейшим требованием является ускорение переходов системы таким образом, чтобы в результате этого не изменялись соотношения между частотами различных переходов. Соблюдение этого условия приводит к необходимости построения нетривиальных смещенных потенциалов в методе ГД, а также к организации возвратов системы в исходное состояние при попытке ее перехода в методе ТУД. Также существенным требованием к методам ускоренной динамики является возможность оценки времени, которое было бы затрачено моделируемой системой на осуществление переходов в случае использования классической МД. Это позволяет реально оценивать продолжительность тех или иных физических процессов в условиях ускоренного моделирования.

Идея метода ТУД, который используется в этой работе, основана на моделировании системы при некоторой высокой температуре T_{high} , при которой система осуществляет переходы чаще, чем при исследуемой оригинальной температуре T_{low} . В процессе моделирования нахождения системы в некотором состоянии накапливается набор попыток ее переходов в новое состояние. Из этого набора попыток выбирается та попытка, которая была бы осуществлена раньше других, если бы система находилась при температуре T_{low} . Подробное описание и обоснование оригинального алгоритма ТУД моделирования можно найти в работе [4].

При построении метода ТУД используется приближение малых колебаний атомной системы около минимума потенциальной энергии. Таким образом, в оригинальной формулировке ТУД ангармонические эффекты, как например тепловое расширение кристалла, не учитываются. С другой стороны, метод ТУД тем эффективнее, чем больше величина T_{high} по сравнению с T_{low} . Следовательно, повышение скорости вычислений, связанное с использованием высоких температур T_{high} , в принципе может сопровождаться снижением качества результатов моделирования. Поэтому, важной задачей является построение такой модификации данного метода, которая была бы его обобщением для случаев, когда на результаты моделирования может оказывать влияние тепловое расширение кристалла или другие эффекты, связанные с повышением температуры моделируемой системы до T_{high} . Такой подход к ТУД моделированию был описан в работе [11], однако его тестирование было проведено,

главным образом, на двумерной атомной системе с использованием парного притягивающего потенциала. В настоящей работе в рамках модифицированного метода ТУД моделировалась диффузия вакансии в деформированном трехмерном кристалле алюминия. Полученные результаты сравнивались с данными классического МД моделирования. Полагается, что результаты ТУД моделирования тем более корректны, чем лучше они соответствуют аналогичным расчетам с помощью МД метода.

2. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

В данном подходе к методу ТУД используется модифицированный потенциал межатомного взаимодействия. Модификация потенциала была выполнена таким образом, чтобы модельный кристалл не расширялся при его нагревании до T_{high} . При соответствующем изменении потенциала сила $\mathbf{F}_i$, действующая на i -й атом, определяется следующим образом:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^* \cdot A_i - (U - U_{i,\min}) \nabla A_i. \quad (1)$$

Тут $\mathbf{F}_i^*$ — сила, воздействующая на атом в условиях не модифицированного потенциала, U — мгновенная потенциальная энергия системы, $U_{i,\min}$ — потенциальная энергия системы в случае размещения i -го атома в локальном минимуме потенциальной энергии, A_i — функция, зависящая от расстояния r_i между i -м атомом и его положением в минимуме $U_{i,\min}$, которая определяется следующим образом:

$$A_i = \begin{cases} T_{\text{high}} / T_{\text{low}}, & r_i < R_1, \\ \varphi(r_i) & R_1 \leq r_i < R_2, \\ 1 & r_i \geq R_2, \end{cases} \quad (2)$$

где R_1, R_2 — заданные параметры, $\varphi(r_i)$ — функция, обеспечивающая непрерывность A_i и некоторого наперед заданного числа ее производных. В рамках модели описывается поведение системы в некотором состоянии, с измененным согласно (1) и (2) межатомным взаимодействием. В общем случае параметры R_1 и R_2 могут отличаться для различных A_i . Поскольку в рассматриваемой системе количество атомов, которые способны занять место вакансии, существенно меньше общего числа атомов, при вычислении силы (1) удобно полагать параметр R_1 достаточно большим для атомов, которые не могут осуществить переход. В таком случае положение минимумов энергии можно вычислять только для граничащих с вакансией атомов. В остальных случаях можно полагать, что условие

$R_1 > r_i$ выполняется всегда. В данной работе параметр R_1 для атомов, находящихся около вакансии, выбирался в диапазоне значений от 0,2 Å до 0,3 Å, а параметр R_2 — от 0,9 до 1,1 Å. Функция ϕ представлялась в виде полинома пятой степени и обеспечивала непрерывность A_i и первых двух ее производных.

В случае систем, в которых число способных совершать переходы атомов сравнимо с их общим количеством, уменьшить затраты на минимизацию энергии можно вычисляя положения минимумов только в тех случаях, когда атом может находиться в положении, которое соответствует условию $R_1 < r_i < R_2$. В других случаях A_i не зависит от расстояния r_i . Например, пусть атом находится на некотором расстоянии r от минимума, то есть расстояние до обозначенной области равно $R = R_1 - r$. На каждом шагу интегрирования данную величину можно уменьшать на пройденный атомом путь, как если бы он двигался только в противоположном минимуму направлении, и вычислить новое расстояние до минимума r_i при приближении R к нулю.

В остальном используемый подход идентичен оригинальному методу ТУД, за исключением некоторых изменений, внесенных в формулы, приведенные ниже. При попытке перехода в новое состояние фиксируется время t_{high} , после чего система возвращается в исходное состояние и моделирование продолжается. Время t_{low} , которое система затратит на данный переход при температуре T_{low} , согласно [11], оценивается следующим выражением:

$$t_{\text{low}} = t_{\text{high}} \sqrt{(T_{\text{high}} / T_{\text{low}})^3} \exp \left[\frac{E_a}{k_B} \left(\frac{1}{T_{\text{low}}} - \frac{1}{T_{\text{high}}} \right) \right], \quad (3)$$

где k_B — постоянная Больцмана, E_a — энергия активации перехода. Из полученного набора переходов осуществляется тот, которому соответствует время $t_{\text{low,short}}$ — наименьшее из набора времен t_{low} . Этот выбор происходит, когда время моделирования системы в некотором состоянии при температуре T_{high} достигает значения t_{stop} :

$$t_{\text{stop}} = K \left(\frac{t_{\text{low,short}}}{K \sqrt{(T_{\text{high}} / T_{\text{low}})^3}} \right)^{T_{\text{low}} / T_{\text{high}}}, \quad (4)$$

где K — параметр, характеризующий точность оценки t_{stop} [4].

Моделируемая в данной работе система представляла собой трехмерный кристалл алюминия, в объеме которого находилась вакансия. Образец имел размеры по 16 межатомных расстояний в направлениях [110], [1 10] и [001]. Кристалл состоял из 8191 атома с учетом одного удаленного внутреннего атома, на месте которого в

начальный момент времени находилась вакансия. Моделируемый кристалл был искусственно сжат в направлениях $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ так, что средние расстояния между атомами в данных направлениях сократились на 1% и 0,5% соответственно. Таким образом, в течение всего времени моделирования существовало три типа различных переходов вакансии: по два перехода в направлениях сжатия и восемь переходов в других направлениях. Это было сделано для того, чтобы система имела конкурирующие между собой переходы. Если бы все переходы системы были равнозначны, то в случае соответствия результатов ТУД и МД моделирования нельзя было бы утверждать, что их соответствие друг другу также будет иметь место и в более сложной системе, способной совершать различные переходы.

В качестве исходного межатомного потенциала был использован многочастичный потенциал Аккланда (Ackland) [12]. Для установления и поддержания постоянной температуры кристалла использовался метод термостата Берендсена (Berendsen) [13]. Интегрирование уравнений движения поводилось скоростным методом Верле (Verlet). Моделирование осуществлялось при температурах T_{low} 650, 600 и 550 К. При каждой температуре T_{low} было получено 600 переходов методами МД и ТУД на расстоянии не менее двух параметров решетки от граничных атомных слоев, на которые, в соответствии с методом Берендсена, действуют дополнительные силы, поддерживающие постоянную температуру кристалла. Для каждой температуры T_{low} ТУД моделирование было проведено три раза с различными параметрами T_{high} : 900, 1000 и 1100 К. Следует отметить, что в рассматриваемой версии ТУД появляется возможность использования температур T_{high} , превосходящих температуру плавления соответствующего материала, так как при моделировании используется модифицированный потенциал межатомного взаимодействия, не поддерживающий расширение образца с ростом температуры. В итоге, рассматриваемая в данном исследовании система оказалась достаточно простой и диффузию в ней можно было моделировать методом МД за разумные промежутки времени. При этом атомная система имела несколько отличающихся типов переходов, что делало сравнение результатов МД и ТУД методов более достоверным.

Подобные расчеты, но с меньшим объемом использования метода ТУД — по одному набору параметров для каждой T_{low} вместо трех в данной работе, — были впервые выполнены в [11]. Однако, из-за несовершенного на тот момент алгоритма построения сжатого в двух направлениях трехмерного кристалла, моделирование алюминиевого образца происходило с параметрами не в полной мере соответствовавшими заявленным значениям. Несмотря на это, результаты моделирования отчасти подтвердили количественную до-

стоверность новой версии метода ТУД, а именно, соответствие результатов, полученных им, результатам МД при моделировании одинаковых систем.

Для сравнения результатов, полученных различными методами, использовался критерий однородности Смирнова. Данный метод применялся для подтверждения гипотезы о принадлежности полученных методами МД и ТУД выборок времен, проходящих между двумя последовательными переходами системы, одному закону распределения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты моделирования показали, что с изменением температуры кристалла T , меняется не только время ожидания перехода, а именно, при МД моделировании было получено 58 пс для 650 К, 159 пс для 600 К и 550 пс для 550 К, но и доли n_x , n_y переходов вакансии вдоль направлений, в которых кристалл был сжат на 1% и 0,5% соответственно. Результаты моделирования диффузии вакансии методами МД и ТУД представлены в табл. 1. В первом столбце приведены температуры T моделируемого МД методом кристалла, соответствующие температуре T_{low} в методе ТУД. Далее представлены доли n_x , n_y переходов каждого типа. Видно, что результаты, полученные обоими методами, согласуются между собой. Выборки времен, проходящих между последовательными переходами вакансии, полученные методами МД и ТУД, были проанализированы на принадлежность одному закону распределения. При всех значениях T_{high} критерий однородности Смирнова удовлетворяется на уровне значимости 0,05.

На рисунке 1 представлена зависимость ускорения ТУД моделирования по сравнению с МД методом. В данном случае под ускорением моделирования понимается величина, определяемая следующим образом:

ТАБЛИЦА 1. Доли переходов вакансии вдоль направлений сжатия кристалла.

TABLE 1. The parts of vacancy transitions along the directions of crystal compression.

$T, \text{ К}$	МД		ТУД	
	n_x	n_y	n_x	n_y
650	0,23	0,18	0,23	0,19
600	0,23	0,19	0,23	0,2
550	0,2	0,19	0,21	0,2

Рис. 1. Зависимость ускорения ТУД моделирования по сравнению с результатами МД метода от T_{high} при различных моделируемых температурах T_{low} .

Fig. 1. The dependence of the acceleration of the TAD simulation compared with the results of the MD method on T_{high} at different simulated temperatures T_{low} .

$$\tau = t_{\text{MD}} / t_{\text{TAD}}, \quad (5)$$

где t_{MD} , t_{TAD} — средние времена компьютерных вычислений, которые затрачиваются на ожидание одного перехода в случае МД и ТУД, соответственно.

Из графика видно, что моделирование существенно ускоряется с понижением температуры T_{low} . Величины полученных ускорений моделирования были в пределах одного порядка, что связано с использованием высоких T_{low} , тогда как метод ТУД изначально был создан для относительно продолжительного моделирования эволюции атомных систем при, преимущественно, низких температурах. По внешнему виду графиков на рис. 1 сложно определить с хорошей достоверностью закон возрастания величины τ вследствие малого рассматриваемого интервала T_{high} . Однако, из выражений (3) и (4) видно, что с ростом величины $1/T_{\text{low}}$ увеличение ускорения должно иметь экспоненциальный характер, что повышает привлекательность данного метода.

4. ВЫВОДЫ

В данной работе для случая моделирования термической диффузии вакансии в деформированном кристалле алюминия был применен метод ТУД с измененным потенциалом межатомного взаимодей-

ствия. В качестве критерия корректности результатов ТУД было использовано их соответствие результатам классической МД. Показано, что рассмотренный подход к ТУД моделированию позволяет получать результаты аналогичные тем, которые дает классический метод МД. Таким образом, предлагаемый модифицированный подход может быть использован при моделировании процессов, представляющих собой последовательности редких событий в твердых телах.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М. В. Ломоносова [14].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. F. Voter, *J. Chem. Phys.*, **106**, No. 11: 4665 (1997).
2. A. F. Voter, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, No. 20: 3908 (1997).
3. C. Huang, D. Perez, and A. F. Voter, *J. Chem. Phys.*, **143**, No. 7: 074113 (2015).
4. M. R. Sorensen and A. F. Voter, *J. Chem. Phys.*, **112**, No. 21: 9599 (2000).
5. R. J. Zamora, D. Perez, and A. F. Voter, *J. Mater. Res.*, **33**, No. 7: 823 (2018).
6. R. J. Zamora, B. P. Uberuaga, D. Perez, and A. F. Voter, *Ann. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **7**: 87 (2016).
7. A. F. Voter, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 22: 985 (1998).
8. D. Perez, B. P. Uberuaga, and A. F. Voter, *Comp. Mater. Sci.*, **100**: 90 (2015).
9. D. Perez, E. D. Cubuk, A. Waterland, E. Kaxiras, and A. F. Voter, *J. Chem. Theory Comput.*, **12**, No. 1: 18 (2016).
10. D. Perez, R. Huang and A. F. Voter, *J. Mater. Res.*, **33**, № 7: 813 (2018).
11. Е. В. Дуда, Г. В. Корнич. *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед.*, № 8: 102 (2018).
12. V. Vitek, G. J. Ackland, and J. Cresti, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **186**: 237 (1990).
13. H. J. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. V. Gunsteren, A. Di-Nola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, **81**, No. 8: 3684 (1984).
14. V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, V. Voevodin, and V. Opanasenko, Lomonosov: Supercomputing at Moscow State University, *High Performance Computing: From Petascale Toward Exascale* (Ed. Jeffrey S. Vetter) (USA, Boca Raton: CRC Press: 2013), p. 283.

REFERENCES

1. A. F. Voter, *J. Chem. Phys.*, **106**, No. 11: 4665 (1997).
2. A. F. Voter, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, No. 20: 3908 (1997).
3. C. Huang, D. Perez, and A. F. Voter, *J. Chem. Phys.*, **143**, No. 7: 074113 (2015).
4. M. R. Sorensen and A. F. Voter, *J. Chem. Phys.*, **112**, No. 21: 9599 (2000).
5. R. J. Zamora, D. Perez, and A. F. Voter, *J. Mater. Res.*, **33**, No. 7: 823 (2018).
6. R. J. Zamora, B. P. Uberuaga, D. Perez, and A. F. Voter, *Ann. Rev. Chem. Biomol. Eng.*, **7**: 87 (2016).

7. A. F. Voter, *Phys. Rev. B*, **57**, No. 22: 985 (1998).
8. D. Perez, B. P. Uberuaga, and A. F. Voter, *Comp. Mater. Sci.*, **100**: 90 (2015).
9. D. Perez, E. D. Cubuk, A. Waterland, E. Kaxiras, and A. F. Voter, *J. Chem. Theory Comput.*, **12**, No. 1: 18 (2016).
10. D. Perez, R. Huang and A. F. Voter, *J. Mater. Res.*, **33**, № 7: 813 (2018).
11. E. V. Duda and G. V. Kornich, *J. Synch. Investig.*, **12**, No. 4: 825 (2018).
12. V. Vitek, G. J. Ackland, and J. Cresti, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **186**: 237 (1990).
13. H. J. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. V. Gunsteren, A. Di-Nola, and J. R. Haak, *J. Chem. Phys.*, **81**, No. 8: 3684 (1984).
14. V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, V. Voevodin, and V. Opanasenko, Lomonosov: Supercomputing at Moscow State University, *High Performance Computing: From Petascale toward Exascale* (Ed. Jeffrey S. Vetter) (USA, Boca Raton: CRC Press: 2013), p. 283.