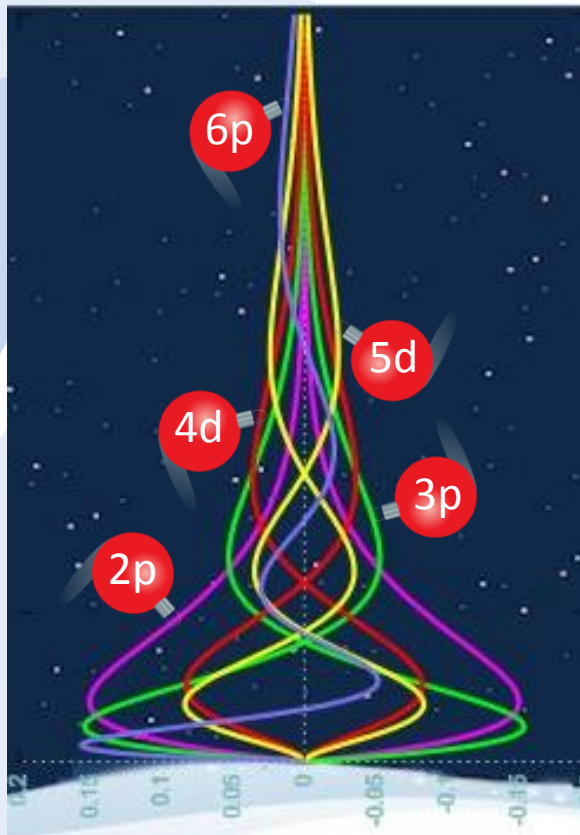


КРИВЫЕ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ И КРИТЕРИЯ ЛИНДЕМАНА



Левашов П.Р.

Объединенный институт высоких температур РАН
Москва, Россия

Семинар теоротдела им. Л.М. Бибермана
29 декабря 2022 г.

Соавторы доклада

Дмитрий Минаков,
с.н.с.



Георгий Демьянов
м.н.с., аспирант



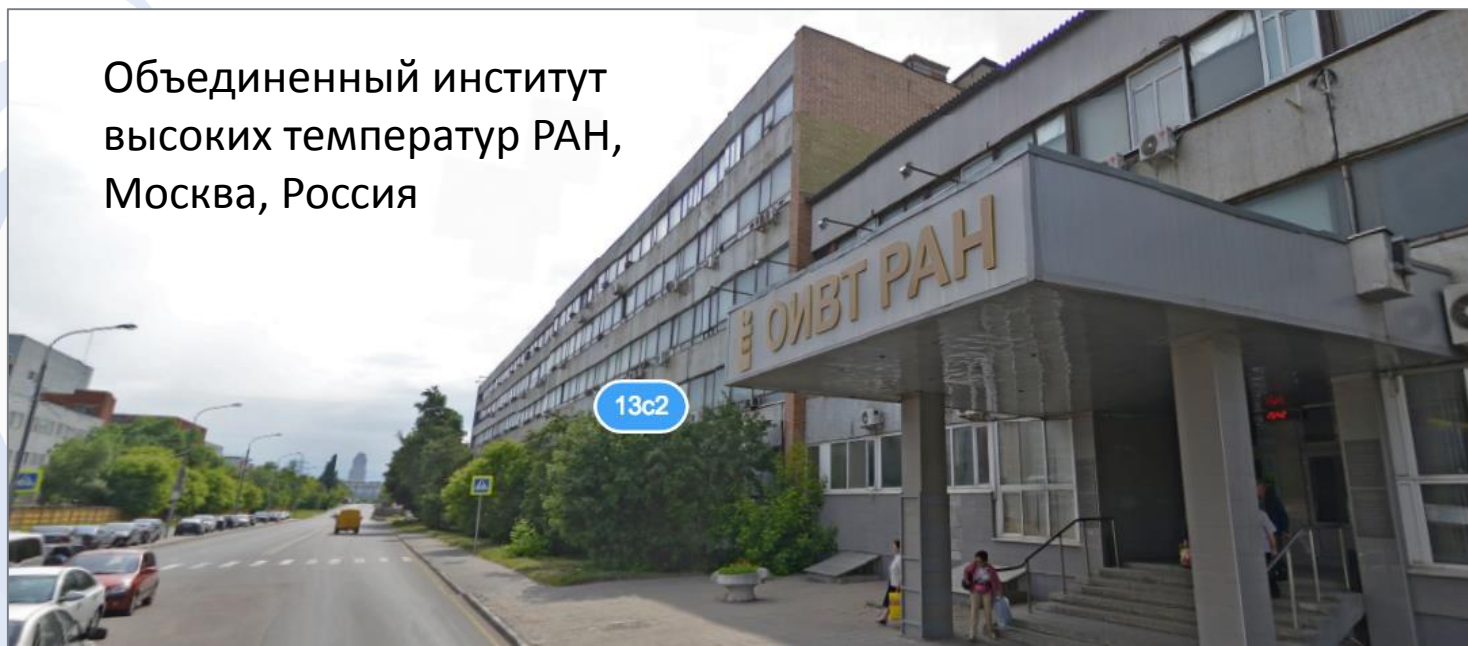
Владимир Фокин,
н.с.



Михаил Парамонов,
м.н.с., аспирант



Объединенный институт
высоких температур РАН,
Москва, Россия



Содержание доклада

- Критерий Линдемана
- Квазигармоническое приближение
 - фононный спектр
 - коэффициент теплового расширения
 - кривые плавления
 - влияние электронной температуры
 - влияние ангармонизма
- Метод квантовой молекулярной динамики
 - расчет среднеквадратического смещения
 - кривые плавления
 - наклон кривых плавления из уравнения Клапейрона-Клаузиуса
- Выводы

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 14.

 15. Juli 1910.
 Redaktionsschluß für No. 15 am 18. Juli 1910.

11. Jahrgang.

INHALT:

Originalm

F. A. Lindemann
rechne
zen.P. P. K. K.
behau
longit
ZeemE. v. S.
tellen
der NaF. Ehrhard
thode
tätme
Ladun
erhebb
von de
schein

Если предположить, что в точке плавления живая сила частиц и, следовательно, амплитуда колебаний настолько велики, что атомы или их сферы действия непосредственно сталкиваются, то, как и в случае с газом, энергия передается непосредственно посредством удара, и вся равновесная ситуация приходит в движение.

strom-

wände
theorie

Kol-

nwen-
schließ-
655.

ARY COPY

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die Berechnung molekularer Eigenfrequenzen¹⁾.

Von F. A. Lindemann.

Es ist in letzter Zeit gezeigt worden²⁾, daß sich der Verlauf der Atomwärmen verschiedener Elemente und Verbindungen durch die von Einstein³⁾ vorgeschlagene Funktion

$$c = \frac{3R}{n} \sum_{i=1}^{r_n} \frac{\left(\frac{\beta v_i}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta v_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta v_i}{T}} - 1\right)^2}$$

wiedergeben läßt, sofern man durch ein empirisches additives Glied, für welches vorläufig

fällt; wenn diese Arbeit gegen die Kräfte später genauer bekannt sein wird, kann man sie übrigens ohne weiteres in die folgenden Gleichungen einführen. Bei manchen Substanzen mit komplizierter gebauten Molekülen muß man mehrere Eigenfrequenzen annehmen. Dagegen hat sich gezeigt, daß man bei den meisten Elementen, wie auch bei einigen einfachen anorganischen Verbindungen, mit einer Eigenfrequenz auskommen kann. Es soll hier untersucht werden, ob man nicht a priori etwas über ihre Größe aussagen kann.

Es läßt sich leicht zeigen, daß bei kleinen Schwingungsweiten die Kräfte, die ein Teilchen

 LANGLEY RESEARCH CENTER
 LIBRARY, NASA

HANSTON, VIRGINIA

Критерий Линдемана

- Оригинальная формулировка Линдемана: плавление наступает, когда амплитуда тепловых колебаний становится столь большой, что соседние атомы (ионы) частично занимают одну и ту же область пространства (фактически сталкиваются)
F.A. Lindemann, Phys. Z. **11**, 609 (1910)
- Гильварри переформулировал критерий Линдемана в привычную форму: плавление наступает, когда отношение среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний к среднему межатомному расстоянию между атомами (ионами) в кристалле превышает пороговую величину L_{melt} , постоянную вдоль кривой плавления:
J.J. Gilvarry, Phys. Rev. **102**, 308 (1956)

$$\sqrt{\langle u^2 \rangle} = L_{\text{melt}} d_{\text{at}}$$

критический параметр Линдемана

В этой же работе Гильварри связал среднеквадратичную амплитуду тепловых колебаний с температурой Дебая (т.н. теория Дебая-Линдемана), отсюда следует выражение для температуры плавления:

$$T_m = \frac{L_{\text{melt}}^2}{9\hbar^2} M k_B \Theta^2 d_{\text{at}}^2$$

масса атома

температура Дебая

Теоретическое обоснование критерия Линдемана

Для однородных потенциалов и, в частности, для потенциала мягких сфер $\epsilon(\sigma/r)^n$ критерий Линдемана выполняется точно. Это следует из того факта, что статсумма системы мягких сфер зависит только от одного параметра x :

$$Z = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} \int \exp \left(-\rho^{n/3} \frac{\epsilon}{k_B T} \sum s_{ij}^{-n} \right) ds^N \quad \rightarrow \quad x = \rho \left(\frac{\epsilon}{k_B T} \right)^{3/n}$$

$$\rho \equiv N\sigma^3/V; \quad \mathbf{s} = \mathbf{r}(N/V)^{1/3}; \quad \Lambda^2 = h^2/(2\pi m k_B T)$$

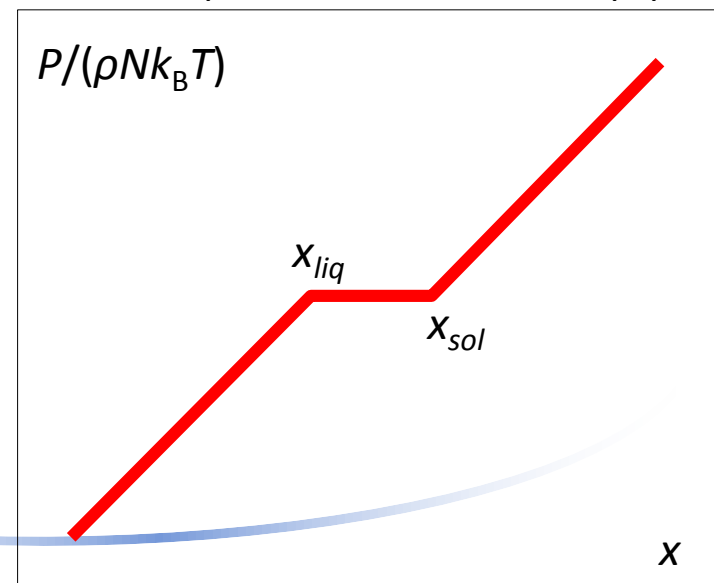
Тогда для вычисления термодинамических свойств системы достаточно одной изотермы, параметры x_{sol} и x_{liq} являются универсальными, относительный скачок плотности при плавлении есть константа,

$$P \sim \left(\frac{k_B T}{\epsilon} \right)^{1+3/n}$$

эмпирический закон Симона для системы мягких сфер является точным:

$$T_m = T_{m0} \left(\frac{P - P_0}{a} + 1 \right)^b$$

Изотерма системы мягких сфер



Метод функционала плотности и квантовой молекулярной динамики (КМД)

Метод функционала плотности

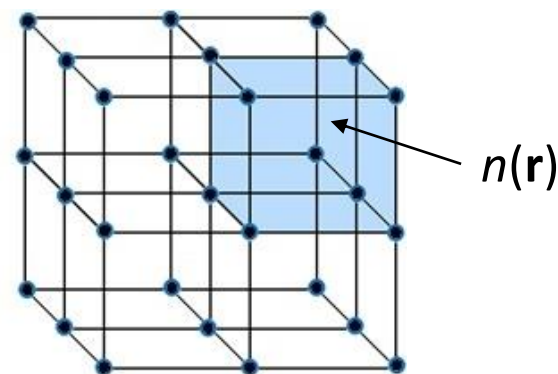
$$F_{KS} = T_{non-int.}[n] + E_{Hartree} + E_{II} + E_{xc}[n] - TS$$

кин. энергия
невзаим. эл-нов

обменно-корреляционная
энергия

$$S = - \left[\sum_i f_i \ln f_i + \sum_i (1 - f_i) \ln(1 - f_i) \right]$$

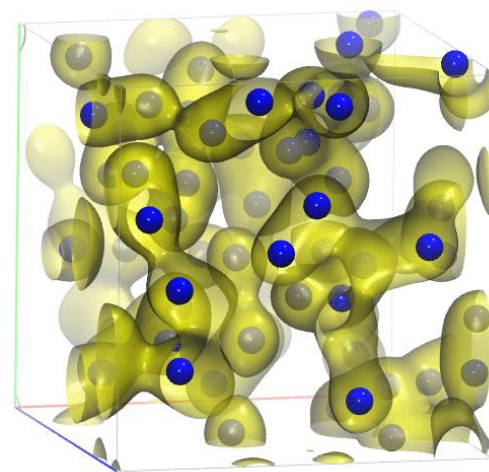
числа заполнения



Минимизация свободной энергии электронов в элементарной ячейке кристалла по $n(\mathbf{r})$

Метод квантовой молекулярной динамики

- Адиабатическое приближение
- Электроны квантовые и описываются в рамках метода функционала плотности
- Ионы классические и движутся под действием сил со стороны электронов и других ионов



G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B **47**, 558 (1993); **49**, 14251 (1994).

G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).

Квазигармоническое приближение

В квазигармоническом приближении атомы вещества совершают гармонические колебания у положений равновесия, а потенциальная энергия раскладывается до членов 2-го порядка (s – номер атома, l – номер элементарной ячейки):

$$V = V_0 + \sum_{s,l,j} u_{sl}^j \left[\frac{\partial V}{\partial u_{sl}^j} \right]_0 + \frac{1}{2} \sum_{ss',ll',jj'} u_{sl}^j u_{s'l'}^{j'} \left[\frac{\partial^2 V}{\partial u_{sl}^j \partial u_{s'l'}^{j'}} \right]_0 + \dots$$

Тогда уравнения движения принимают вид:

$$M_s \ddot{u}_{sl} = - \sum_{s',l'} \mathbf{G}_{sl;s'l'} \cdot \mathbf{u}_{s'l'}$$

Эти уравнения можно свести к уравнениям для одной элементарной ячейки:

$$M_s \ddot{\mathbf{U}}_{s,\mathbf{q}} = - \sum_{s'} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{U}_{s',\mathbf{q}}; \quad \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{q}) \equiv \sum_{\mathbf{h}} \mathbf{G}_{ss'}(\mathbf{h}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}}$$

динамическая матрица

Решение этой системы уравнений сводится к задаче на собственные значения:

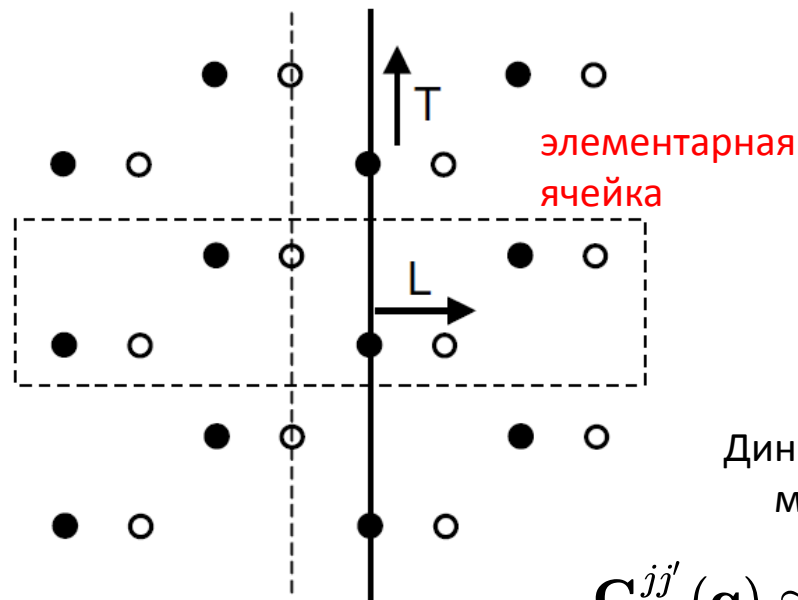
$$\sum_{s',j'} \left\{ \mathbf{G}_{ss'}^{jj'}(\mathbf{q}) - \nu^2 M_s \delta_{ss'} \delta_{jj'} \right\} U_{s',\mathbf{q}}^{j'} \Rightarrow \det \left| \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \mathbf{G}_{ss'}^{jj'}(\mathbf{q}) - \nu^2 \right| = 0$$

Отсюда находятся $3n$ решений $\nu(\mathbf{q})$ (n – число атомов в элементарной ячейке)

Плотность фононных состояний и фононный спектр

Для вычисления динамической матрицы в реальных расчетах существуют различные подходы. Наиболее простой с идейной точки зрения – приближение «замороженных» фононов: атом в суперячейке смещается из положения равновесия, и вычисляются силы, действующие на другие атомы при таком смещении.

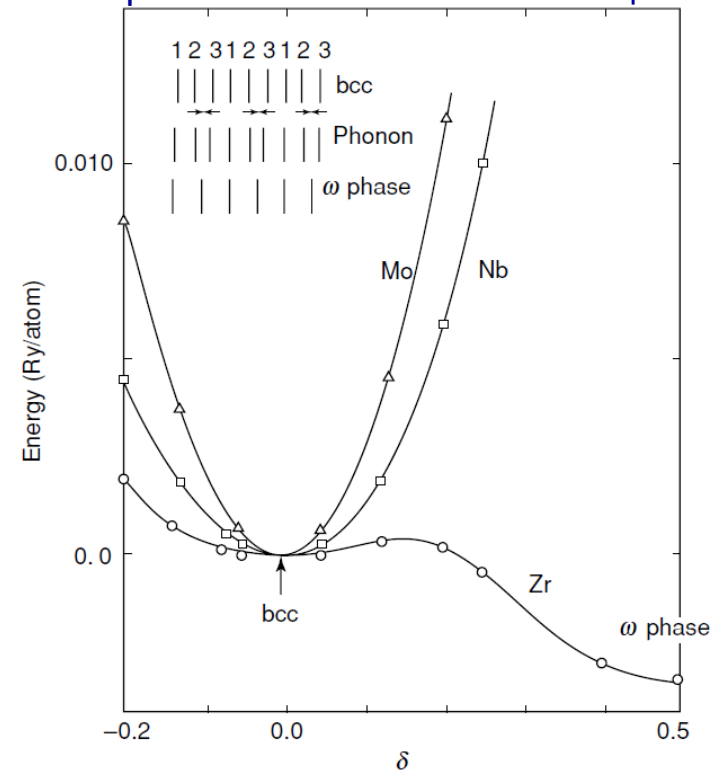
Суперячейка и смещение атомов



Динамическая
матрица:

$$\mathbf{G}_{ss'}^{jj'}(\mathbf{q}) \approx - \frac{\Delta F_s^j}{\Delta \mathbf{R}_{s'}^{j'}}$$

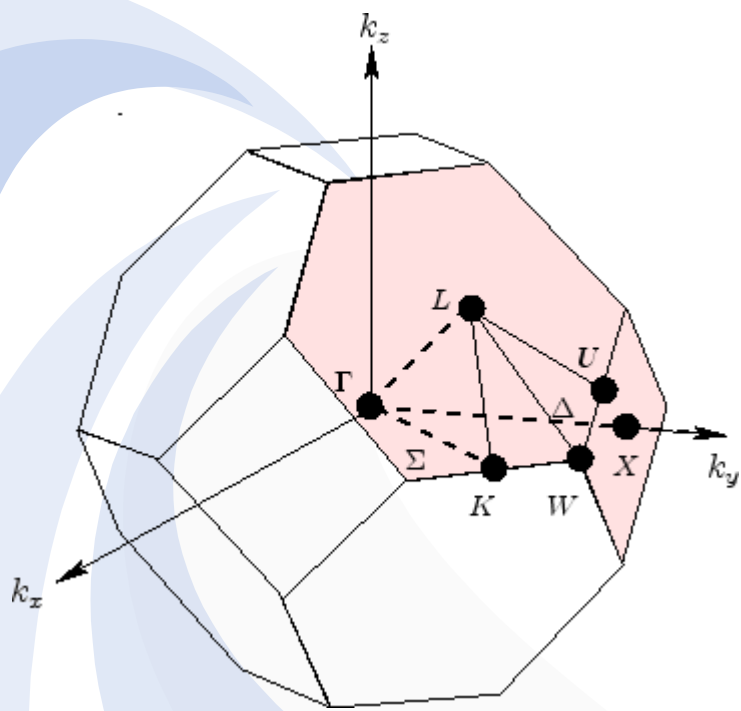
Энергия в зависимости от смещения



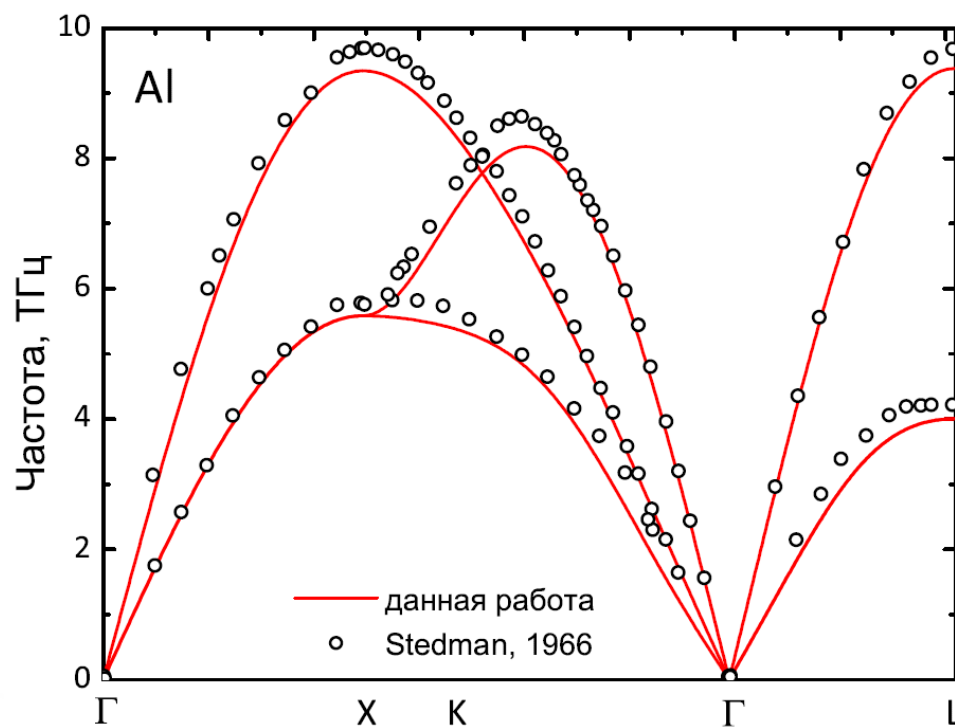
Фононные спектры, сравнение с экспериментом

Фононный спектр кристалла представляет собой скалярное поле $\nu(\mathbf{q})$. Для его изображения на графиках используют точки высокой симметрии: центр зоны Бриллюэна (Γ -точка), вершины многогранника, центры граней и т.д. На графике изображают значения $\nu(\mathbf{q})$ вдоль отрезков, соединяющих эти точки.

Зона Бриллюэна для гцк-решетки
Точки высокой симметрии



Кривые фонной дисперсии для Al



Квазигармоническое приближение

Свободная энергия кристалла:

$$F(V, T_i, T_e) = E_0(V) + F_e(V, T_e) + F_{ph}(V, T_i, T_e)$$

Фононный вклад (зависит от T_e через фононный спектр, λ – мода колебаний):

$$F_{ph}(V, T_i, T_e) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q}, \lambda}(V, T_e) + k_B T_i \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, \lambda}(V, T_e)}{k_B T_i} \right) \right]$$

Амплитуда тепловых колебаний (среднеквадратичное смещение):

$$\langle u^2(T_i) \rangle = \frac{\hbar}{2M_a N} \sum_{\mathbf{q}, \lambda} \frac{1}{\omega_{\mathbf{q}, \lambda}} \coth \frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}, \lambda}}{2k_B T_i} = \frac{\hbar}{2M_a} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} g(\omega, T_e) \coth \frac{\hbar \omega}{2k_B T_i}$$

плотность состояний

При высоких температурах $\coth \frac{\hbar \omega}{2k_B T_i} \approx \frac{2k_B T_i}{\hbar \omega}$

Тогда из критерия Линдемана:

$$T_m = T_{m0} \left(\frac{a}{a_0} \right)^2 \left(\frac{\langle \omega_0^{-2} \rangle}{\langle \omega^{-2} \rangle} \right); \quad \langle \omega^{-2} \rangle = \int_0^\infty \frac{g(\omega, T_e) d\omega}{\omega^2}$$

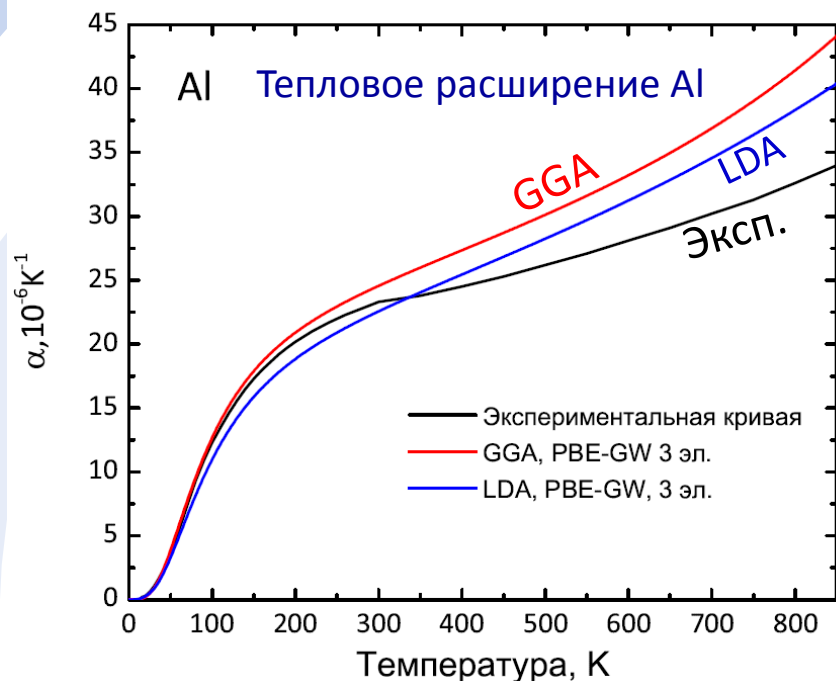
Коэффициент теплового расширения в квазигармоническом приближении

Коэффициент теплового расширения:

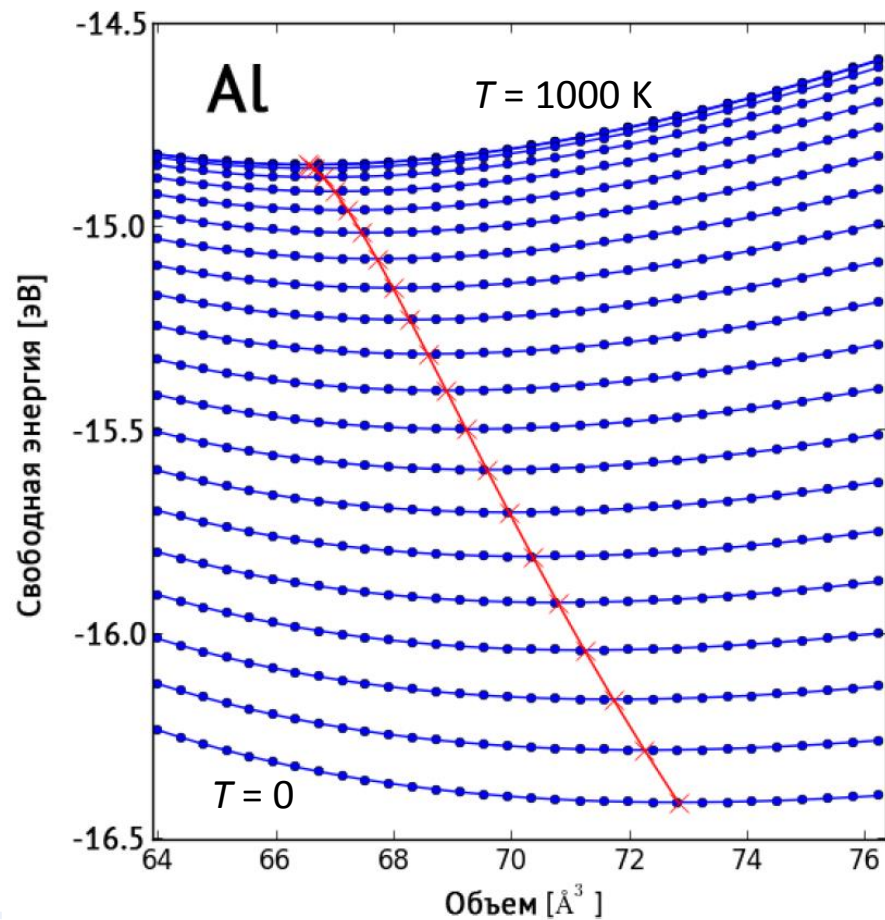
$$\alpha_L = \frac{1}{3V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Равновесный объем при температуре $T = T_i = T_e$ и $P = 0$ находится из условия

$$\min_V F(V, T)$$

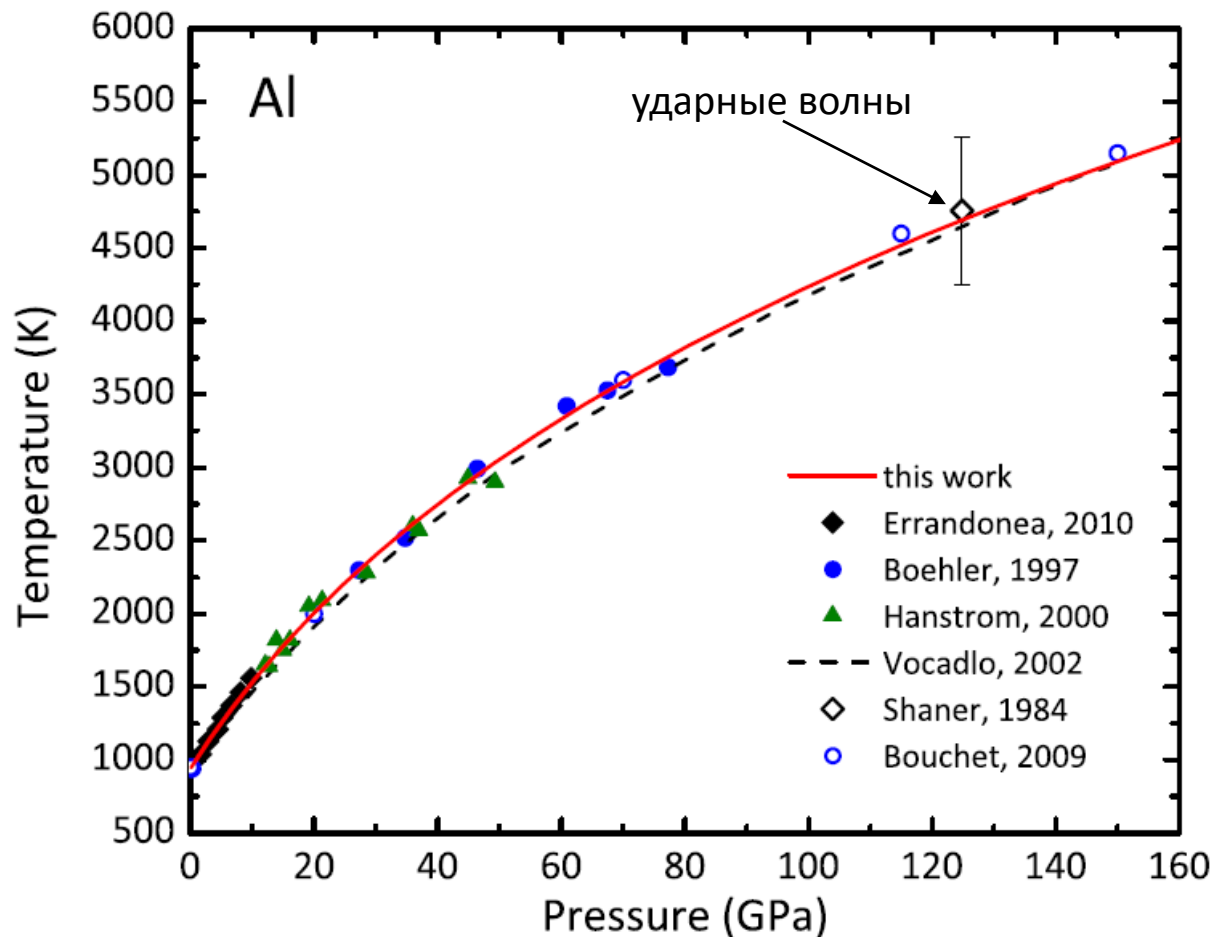


Свободная энергия гцк-Al на изотермах



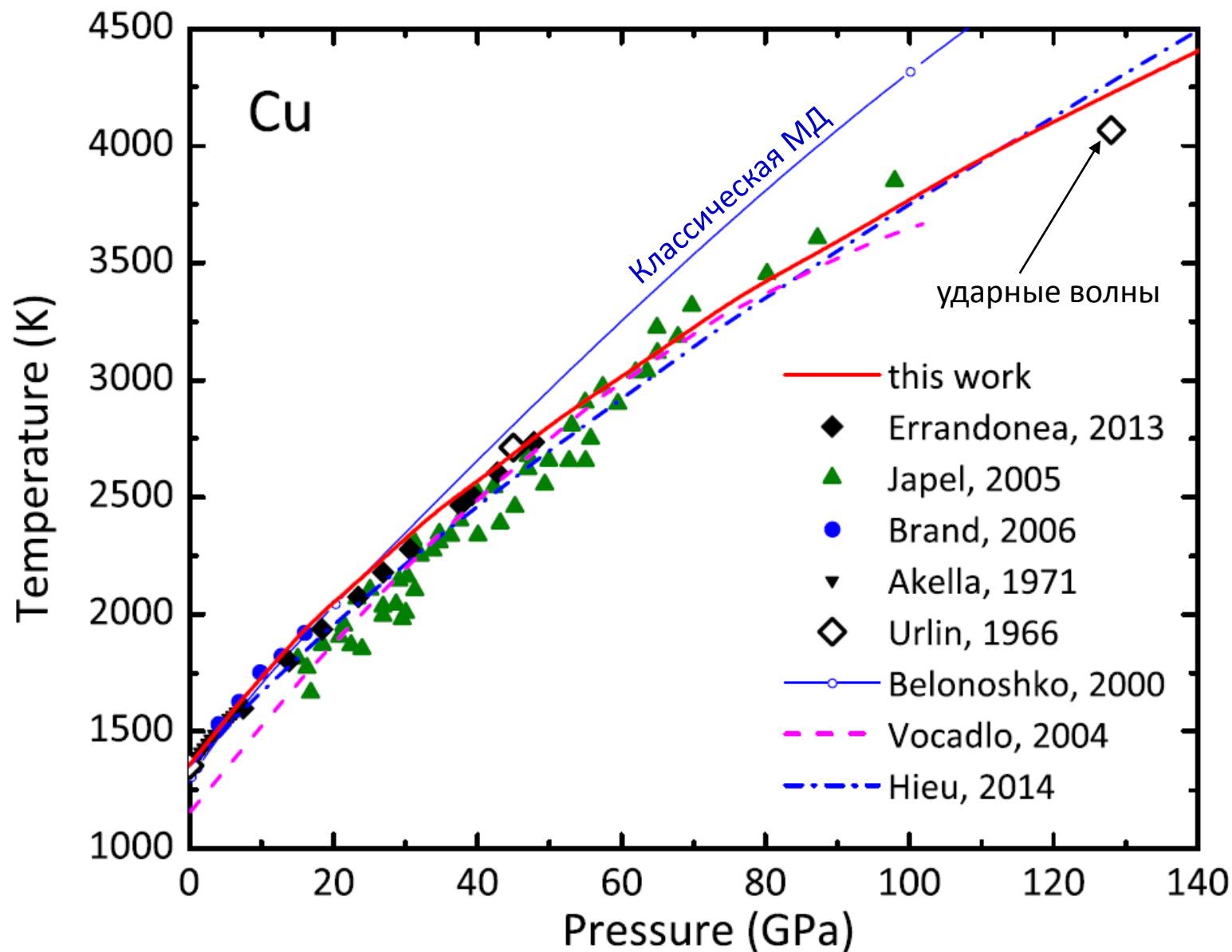
Кривая плавления алюминия

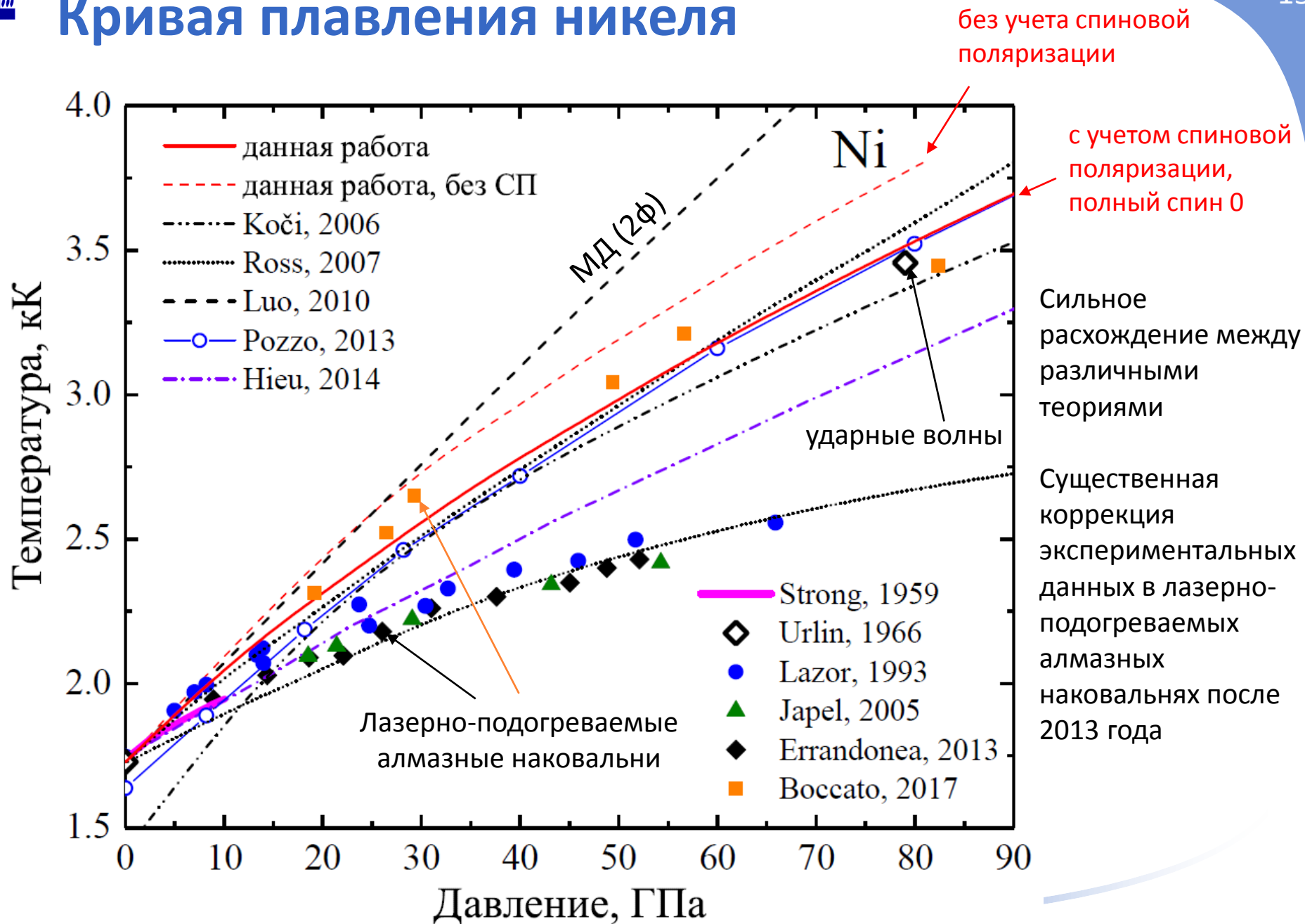
Для вычисления кривой плавления учитывалась электронная температура, $T_m = T_e = T_i$.
Давление затем вычислялось путем дифференцирования F по V при постоянной $T = T_m$.



Прекрасное согласие с экспериментом и с другими теориями

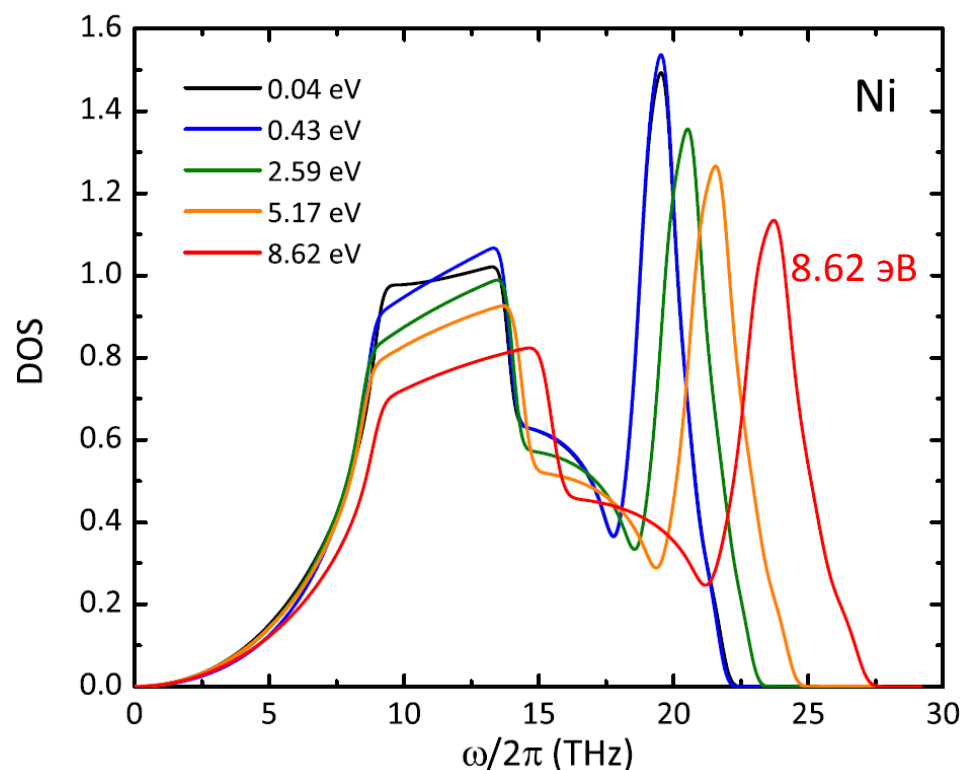
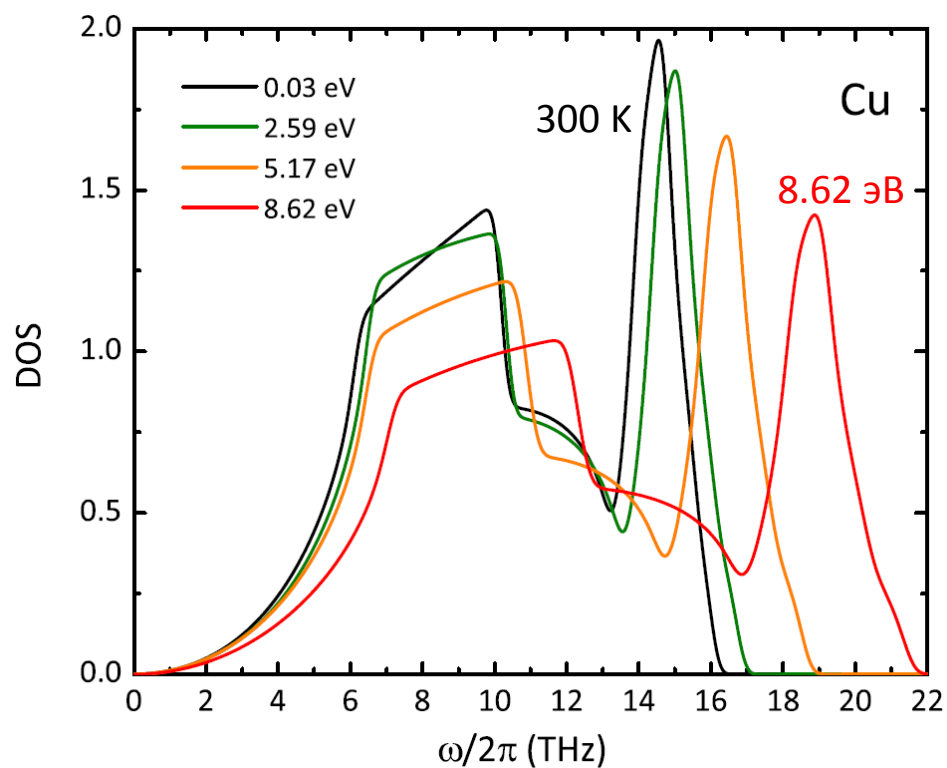
Кривая плавления меди





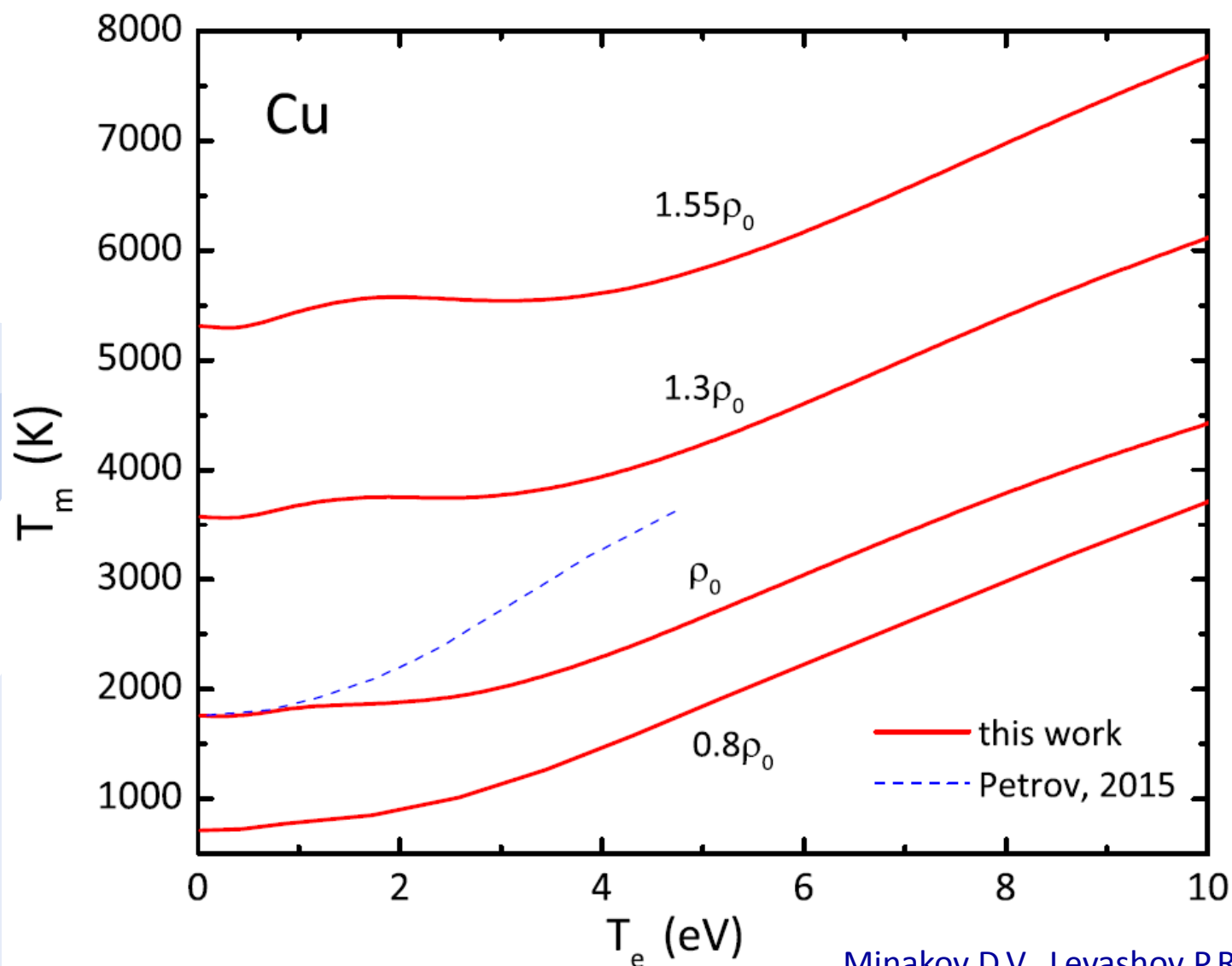
Зависимость фононных свойств от температуры электронов

Температура электронов задается с помощью распределения Ферми-Дирака, ионы установлены в узлы идеальной гцк-решетки



Наблюдается сильная зависимость фононной плотности состояний, что должно сказаться на кривых плавления

Кривые плавления для Cu с нагретыми электронами

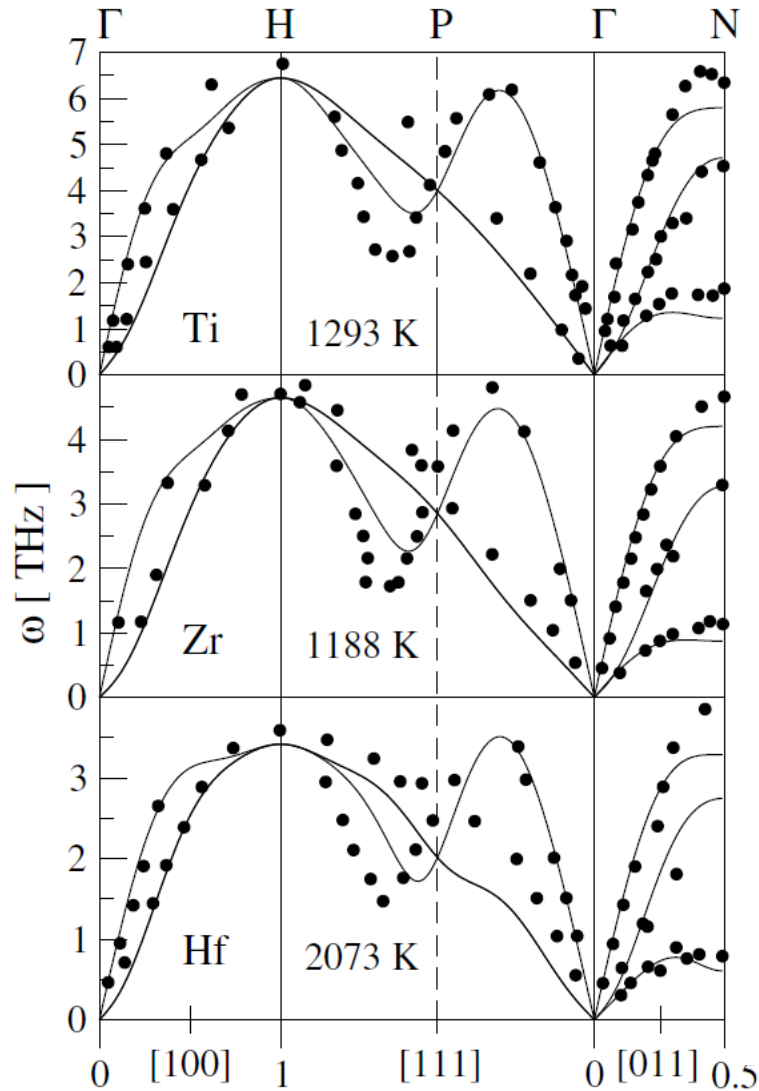
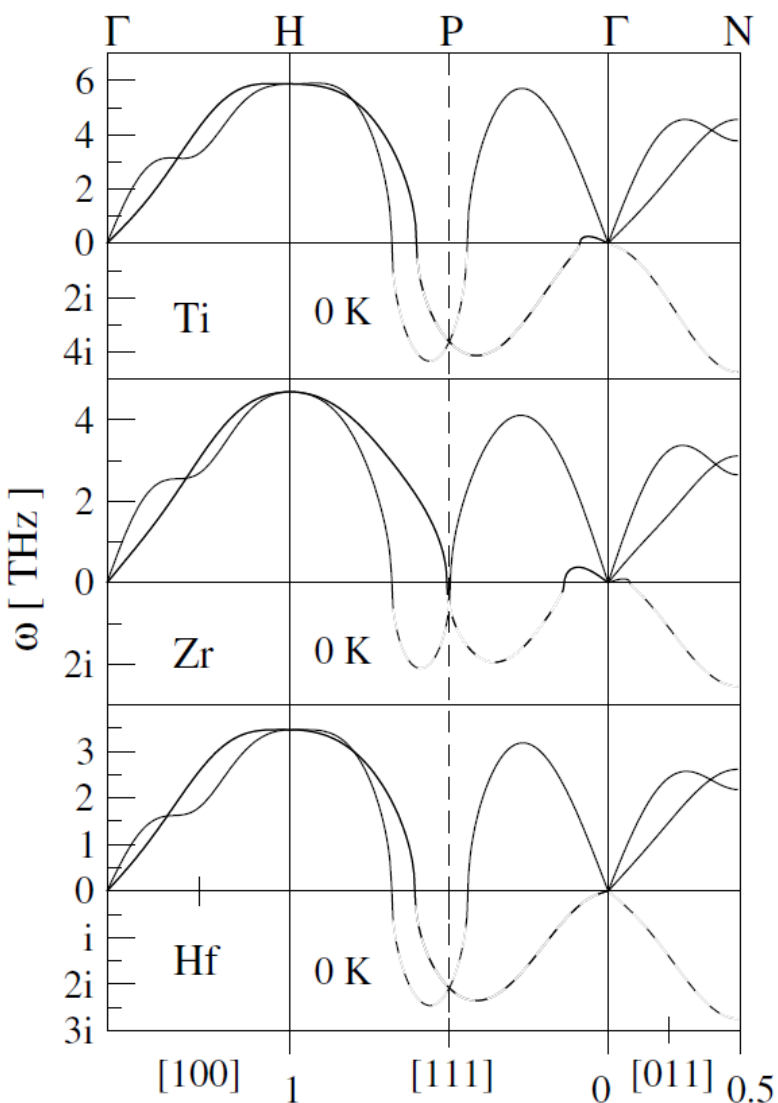


Температура электронов задается функцией Ферми-Дирака, критерий Линдемана как в равновесном случае

Сильный рост температуры плавления с электронной температурой

Влияние эффектов ангармонизма

Фононный спектр металлов группы IVB (оцк-решетка)



Расчет при $T = 0$ приводит к возникновению мнимых частот

Оцк-фаза становится неустойчивой при понижении температуры и переходит в гпу-фазу

Учет конечной температуры при расчетах фононного спектра очень трудоемок (**SCAILD**, **QMD**) или недостаточно физически обоснован (**метод больших смещений**)

Расчет фононной плотности состояний из МД-моделирования

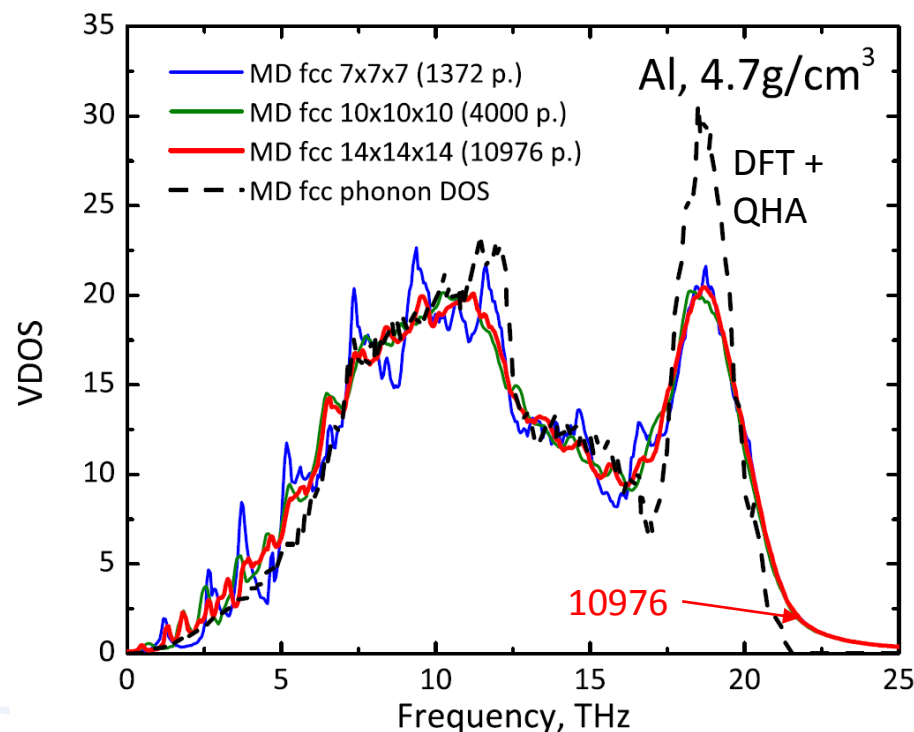
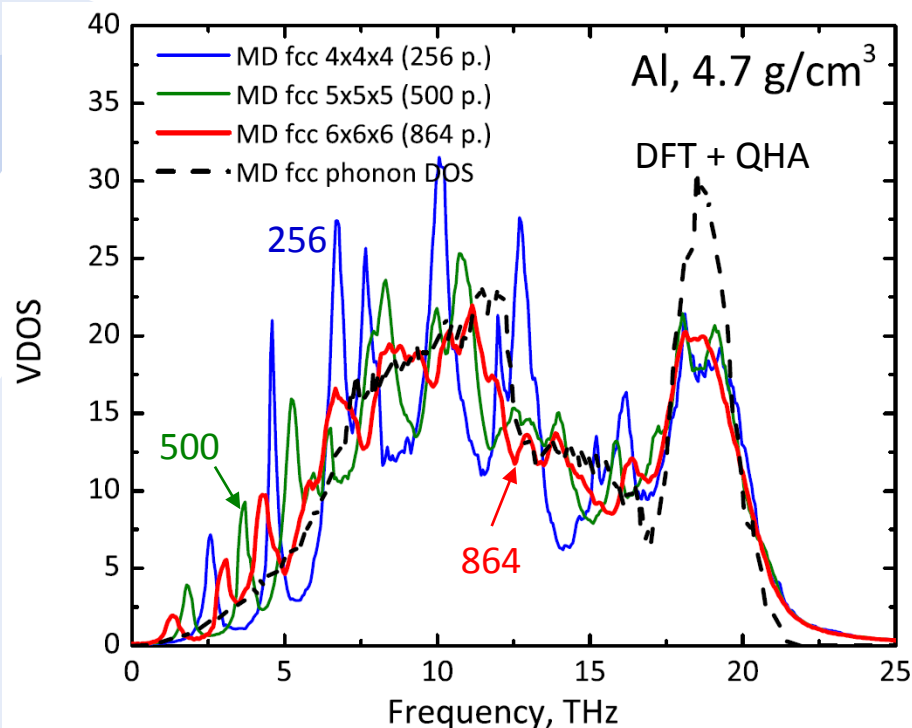
Плотность фононных состояний:

$$g(\nu) = \int_0^{\infty} Z(t) e^{-i2\pi\nu t} dt$$

Автокорреляционная функция скорости

$$Z(t) = \frac{\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}_0(t) \rangle}{\langle \mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{v}_0 \rangle}$$

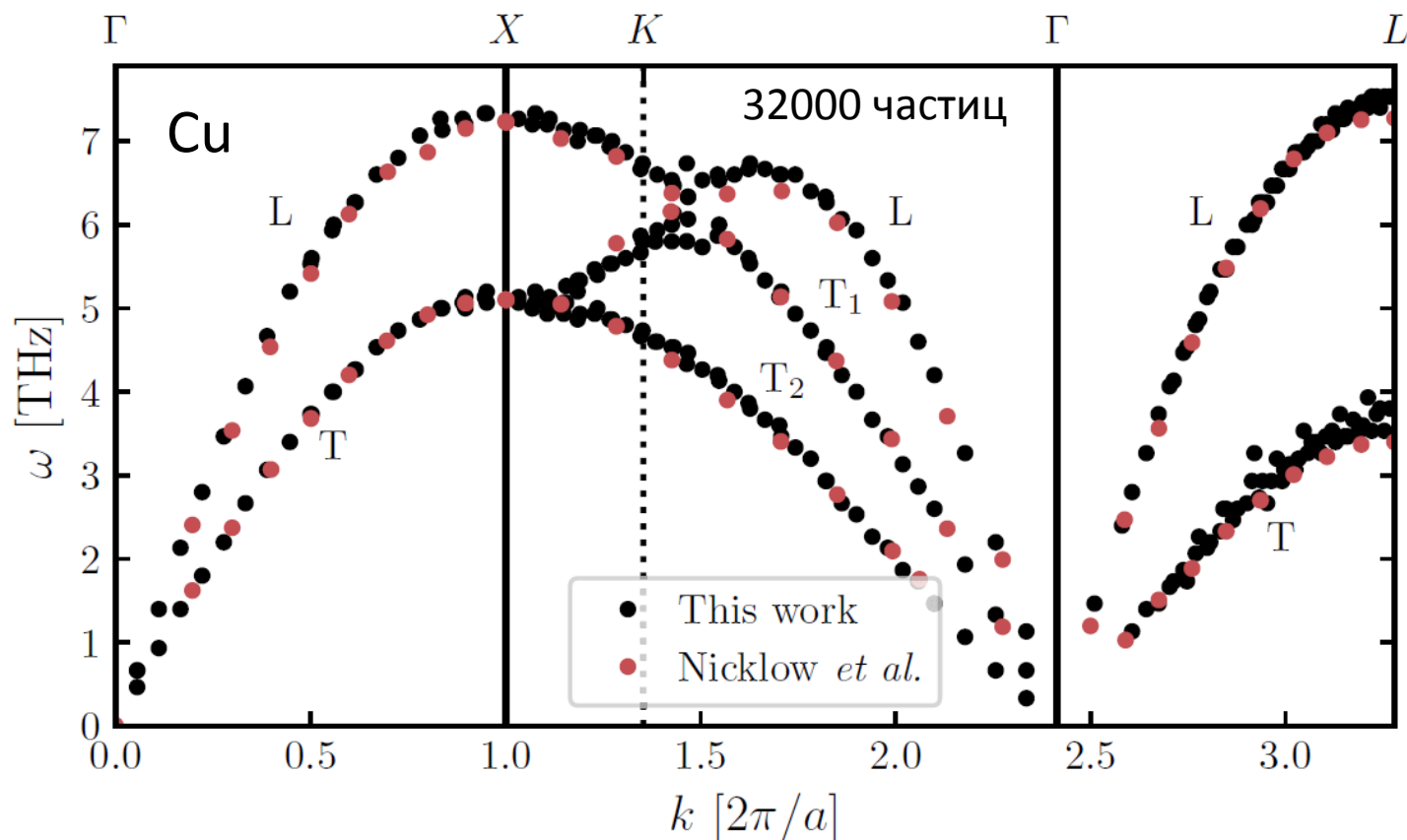
МД-расчет для Al с потенциалом EAM Жаховского В.В. Гладкая зависимость достигается при числе частиц около 10^4



Расчет фононного спектра из МД-моделирования

Прямой расчет фононного спектра из КМД моделирования в настоящее время невозможен, для этого требуется как минимум несколько тысяч частиц. Для плотности фононных состояний необходимо вычислять автокорреляционную функцию скорость-скорость, для фононного спектра – продольный и поперечный спектры тока $J_{l,t}(\mathbf{k}, \omega)$

Фононный спектр меди, вычисленный из МД-моделирования.
Использовалась нейронная сеть, обученная по КМД-конфигурациям



Среднеквадратичное смещение из МД

- Возможно, что для расчета среднеквадратичного смещения из прямого МД-расчета не нужно много атомов. Действительно, расчеты показывают, что для этого достаточно около 100 атомов, однако важно правильно выбрать конфигурацию атомов, относительно которой смещение будет рассчитываться.
- Наилучшие результаты получаются, когда в качестве такой конфигурации выбирается конфигурация с **усредненными положениями атомов** на равновесном участке моделирования.
- Дополнительно рассчитывается **коэффициент самодиффузии** на равновесном участке, он должен быть равен 0.
- Среднеквадратичное смещение будет зависеть от T и P :

$$\langle u^2(T, P) \rangle = \frac{1}{N_{at} N_{cf}} \sum_{c=1}^{N_{cf}} \sum_{i=1}^{N_{at}} \sum_{\alpha=1}^3 (x_{ci}^{\alpha} - x_{ri}^{\alpha})^2$$

Усредненные положения атомов

Можно определить **параметр Линдемана** как

$$L(T, P) = \frac{\langle u^2(T, P) \rangle}{d_{at}}; \quad d_{at} = \left(\frac{6V_{at}}{\pi} \right)^{1/3}$$

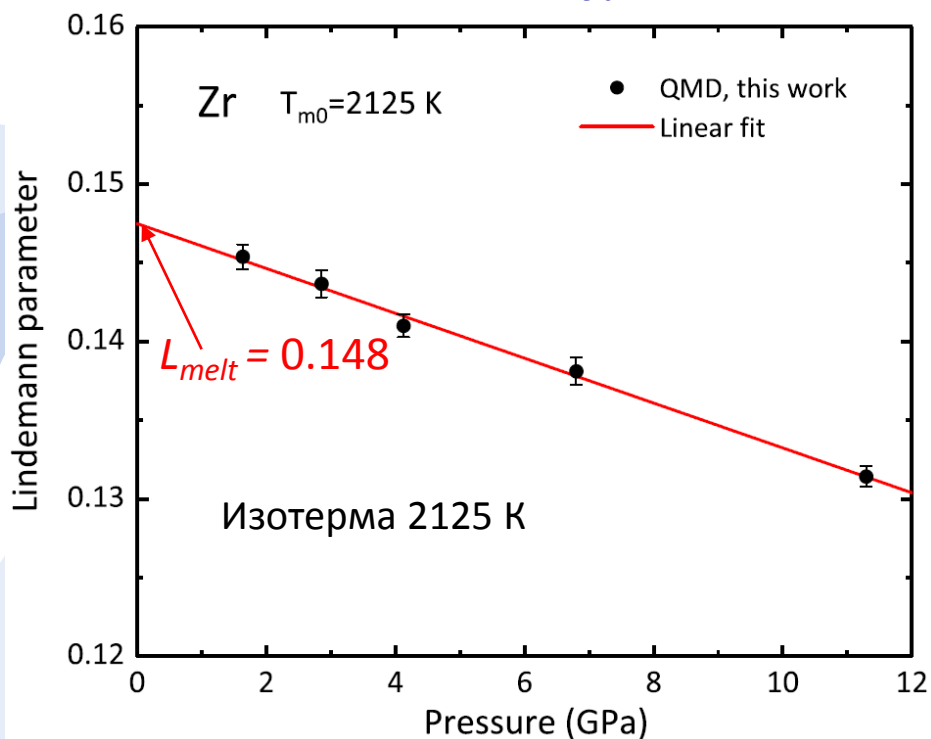
$L(T, P) < L_{melt}$, $L_{melt} = \text{const}$ – **критический**
параметр Линдемана

Migdal K.P. et al. High Temp. **55**, 711 (2017).
Minakov D.V. et al. PRB **106**, 214105 (2022)

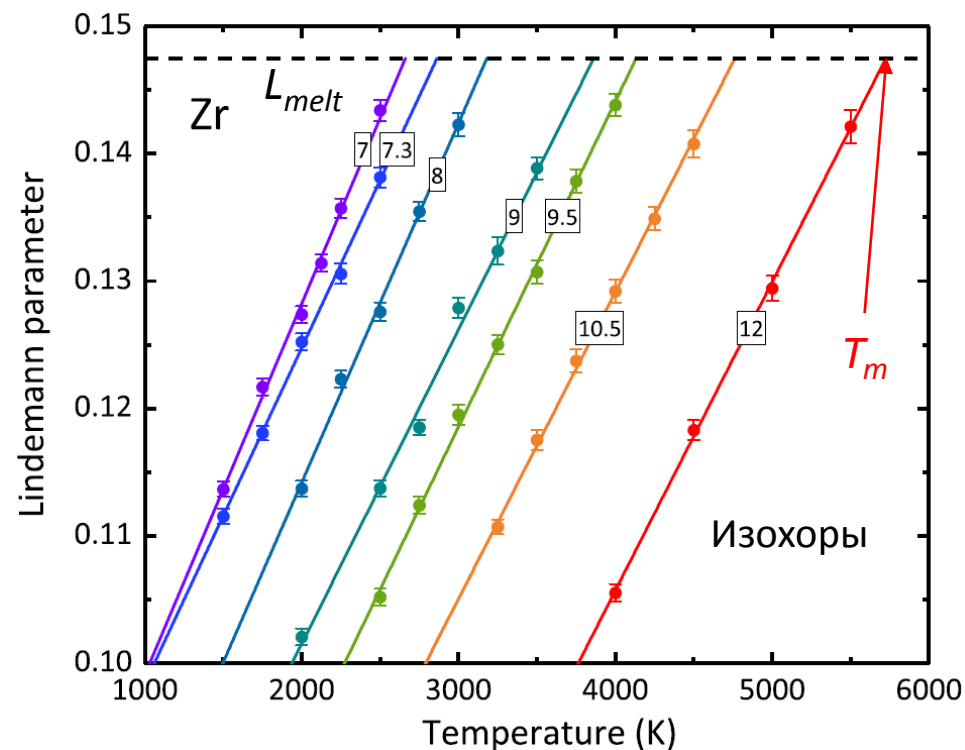
Расчеты кривой плавления для Zr

КМД-расчет, 128 атомов, решетка оцк, 2000 шагов по времени для выхода на равновесие, 4000 шагов для усреднения, хс-функционал PBE, 12 валентных электронов, 1 точка в зоне Бриллюэна (точка Балдереша), обрезание для энергии плоских волн 500 эВ

Определение L_{melt} для Zr



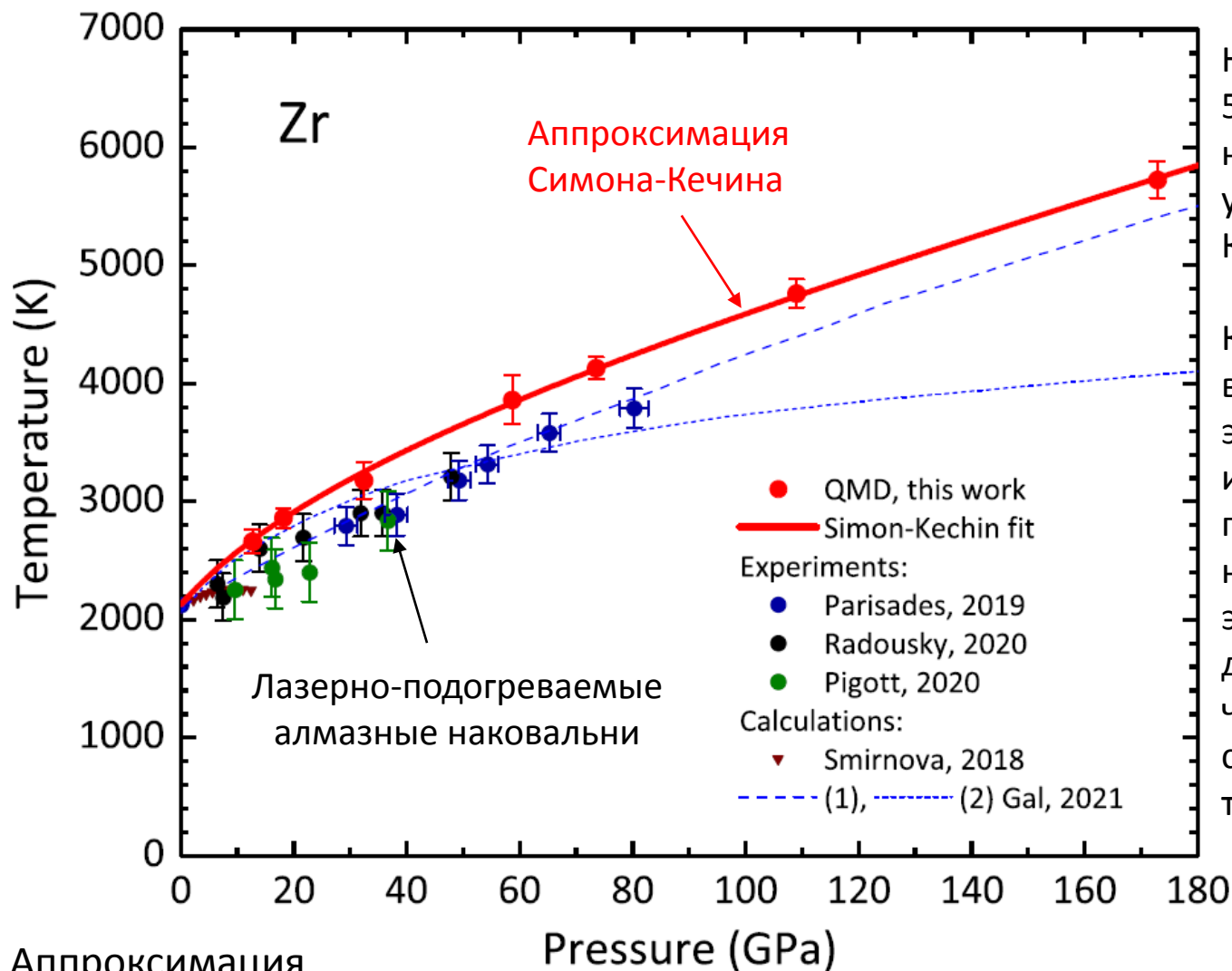
Вычисление кривой плавления для Zr



Линейная зависимость параметра
Линдемана от давления и температуры

$$P_m = P(T_m, \rho)$$

Кривая плавления для Zr



Наклон кривой плавления 56 К/ГПа согласуется с наклоном, вычисленным из уравнения Клапейрона-Клаузиуса (60 К/ГПа)

Кривая плавления проходит выше недавних экспериментальных измерений в лазерно-подогреваемых алмазных наковальнях, однако в такие эксперименты, особенно для тугоплавких металлов, часто пересматриваются в сторону увеличения температуры плавления

$$A = 11.7647 \text{ ГПа}$$

$$B = 0.2965$$

$$C = -1.03 \cdot 10^{-3} \text{ ГПа}^{-1}$$

Аппроксимация
Симона-Кечина:

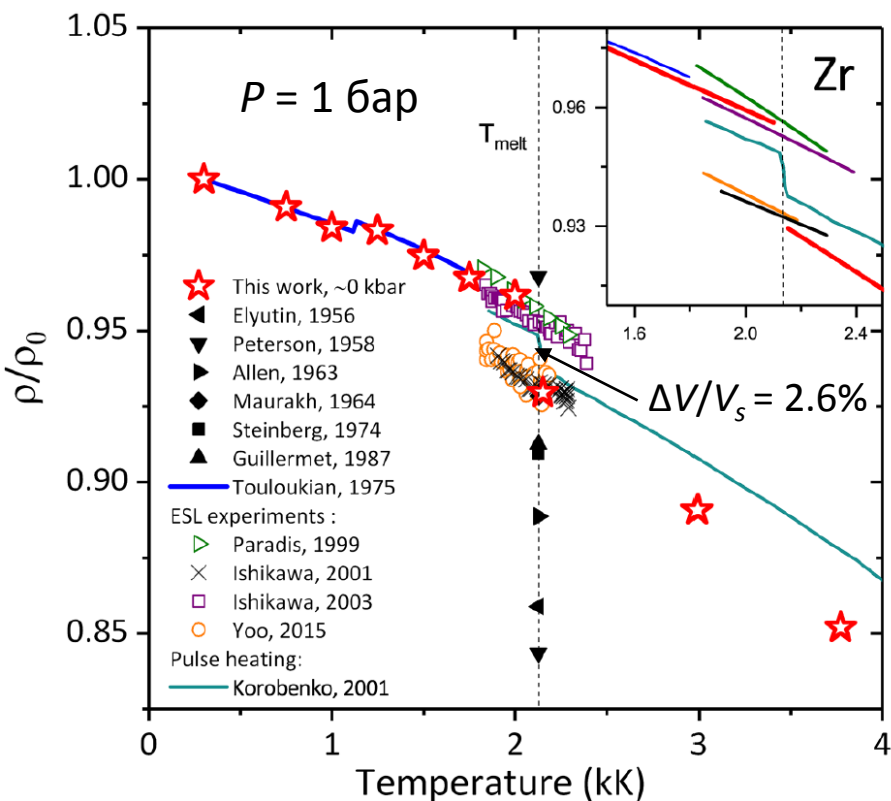
$$T_m(P) = T_{m0} \left(1 + \frac{P}{A} \right)^B \exp(-C \cdot P)$$

Minakov D.V. et al. PRB **106**, 214105 (2022)

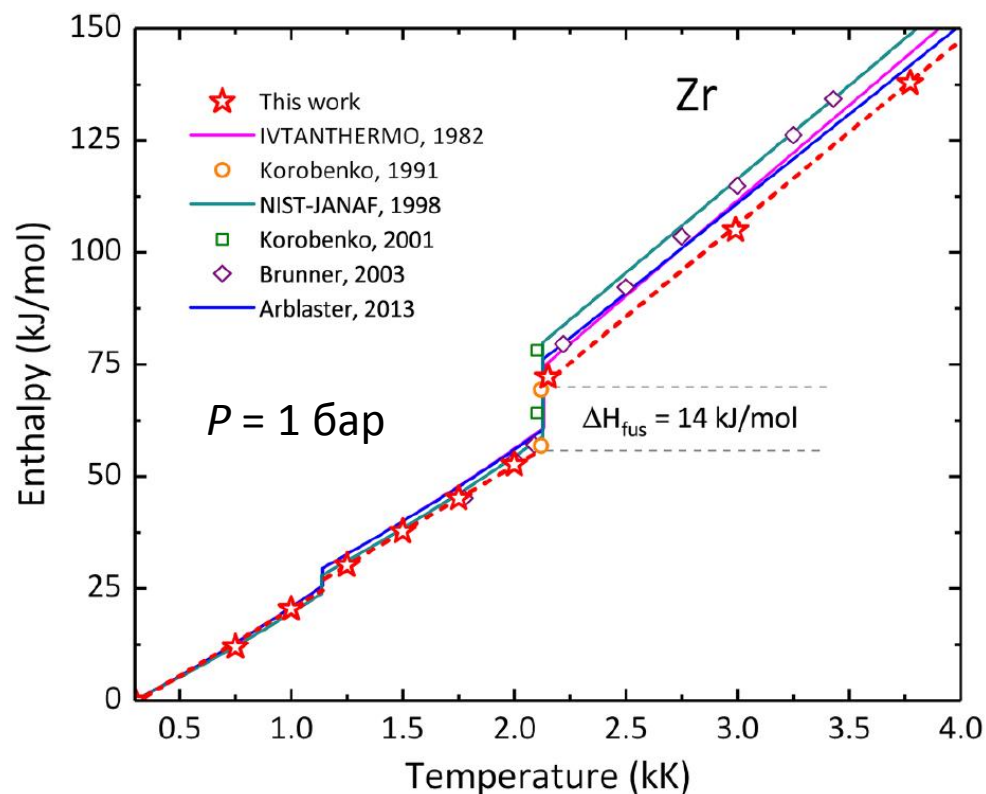
Kechin V.V. PRB **65**, 052102 (2001)

Энтальпия и скачок плотности при плавлении для Zr

Тепловое расширение Zr



Энтальпия твердого и жидкого Zr

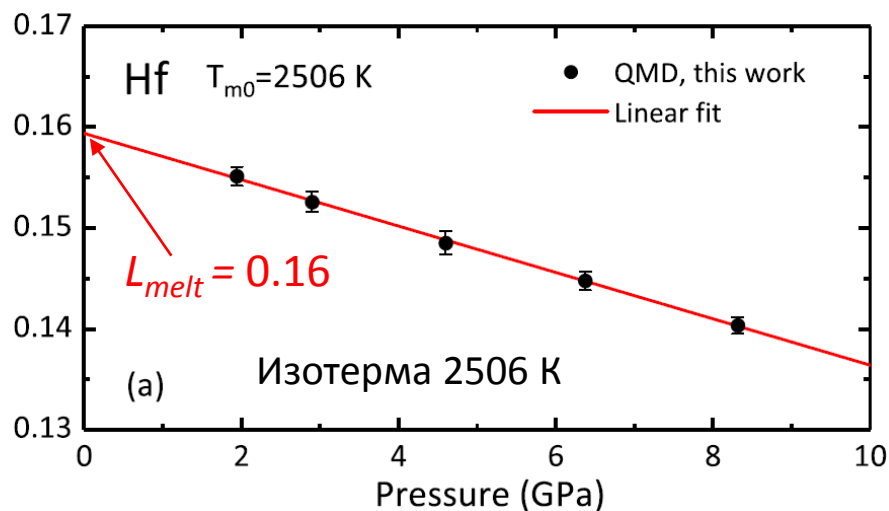


По соотношению Клапейрона-Клаузиуса можно определить наклон кривой плавления (60 К/ГПа) при $P = 0$

$$\frac{dT_m}{dP} = T_{m0} \frac{\Delta V_{fus}}{\Delta H_{fus}}$$

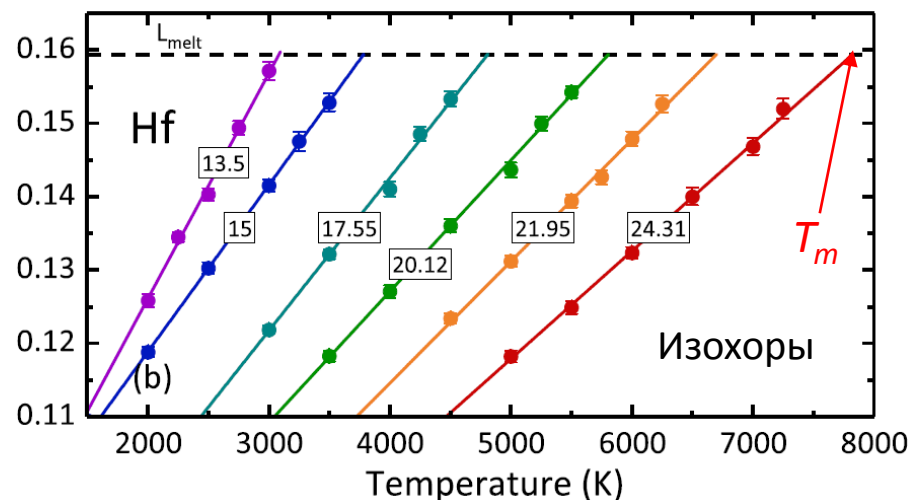
Расчеты кривой плавления для Hf

КМД-расчет, 128 атомов, решетка оцк, 2000 шагов по времени для выхода на равновесие, 4000 шагов для усреднения, хс-функционал PBE, 12 валентных электронов, 1 точка в зоне Бриллюэна (точка Балдереси), обрезание для энергии плоских волн 500 эВ



Определение L_{melt} для Hf

Линейная зависимость параметра Линдемана от давления и температуры



Вычисление кривой плавления для Hf Моделирование на изохорах

$$P_m = P(T_m, \rho)$$

Кривая плавления для Hf

Экспериментальные
данные отсутствуют

Наклон кривой плавления
67 К/ГПа согласуется с
наклоном, вычисленным из
уравнения Клапейрона-
Клаузиуса (60 К/ГПа)

Линия – аппроксимация
Симона-Кечина:

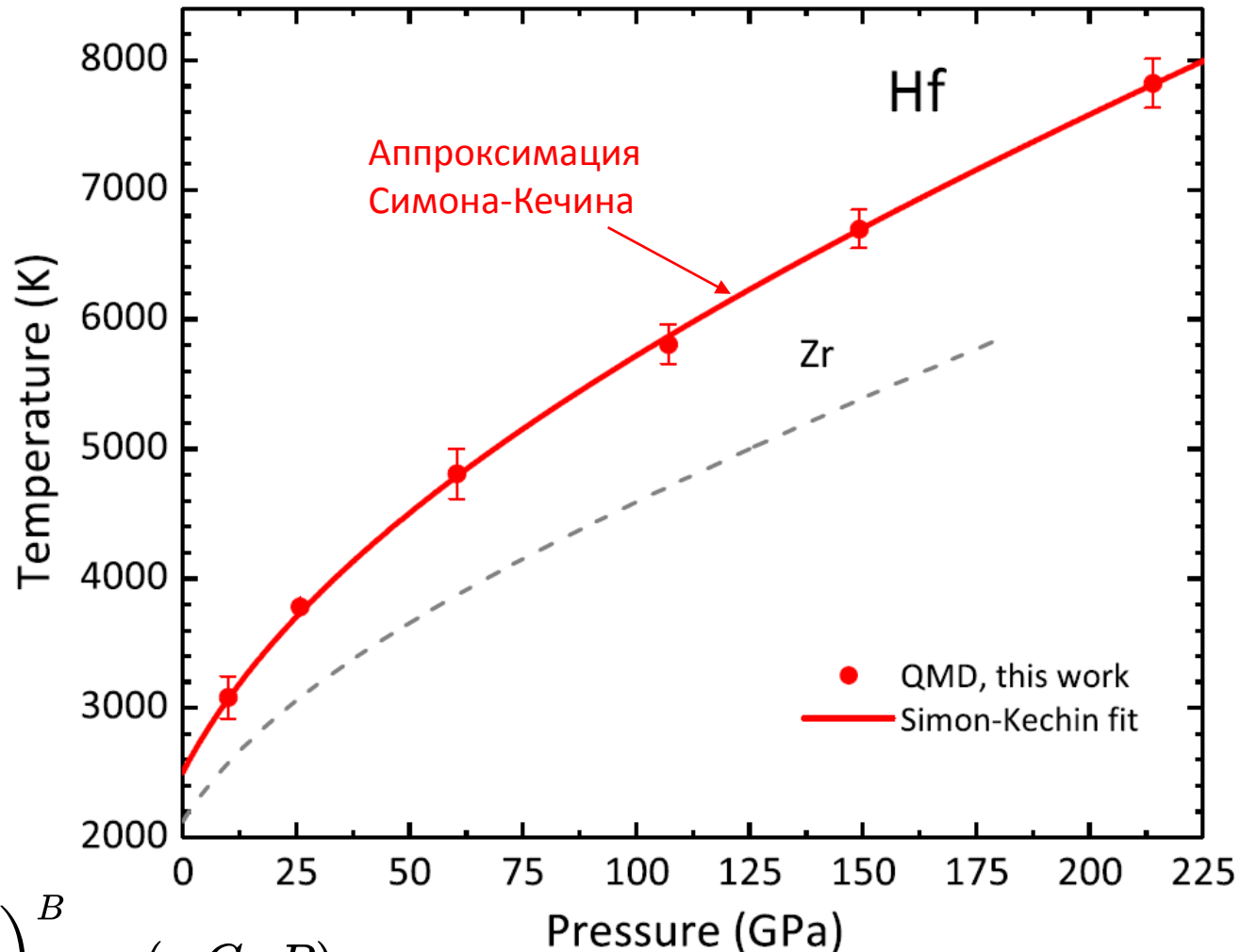
$$T_m(P) = T_{m0} \left(1 + \frac{P}{A} \right)^B \exp(-C \cdot P)$$

Параметры
аппроксимации:

$$A = 14.2857 \text{ ГПа}$$

$$B = 0.3745$$

$$C = -4.6341 \times 10^{-4} \text{ ГПа}^{-1}$$

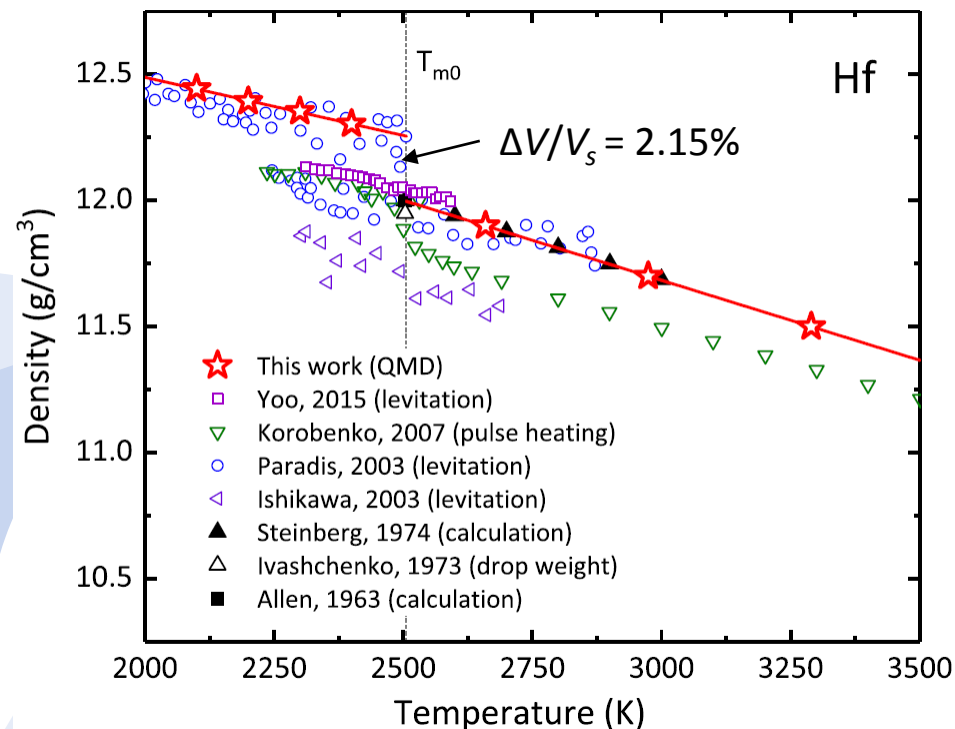


Minakov D.V. et al. PRB **106**, 214105 (2022)

Kechin V.V. PRB **65**, 052102 (2001)

Энтальпия и скачок плотности при плавлении для Hf

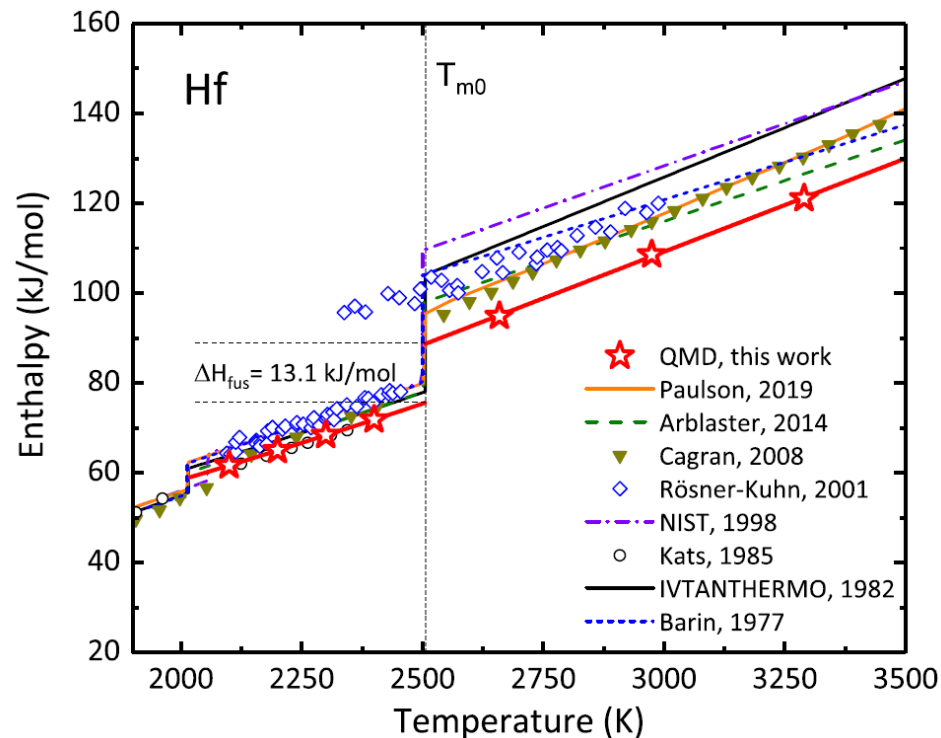
Тепловое расширение Hf



Скачок плотности при плавлении соответствует экспериментам по левитации

По соотношению Клапейрона-Клаузиуса можно определить наклон кривой плавления (60 К/ГПа) при $P = 0$

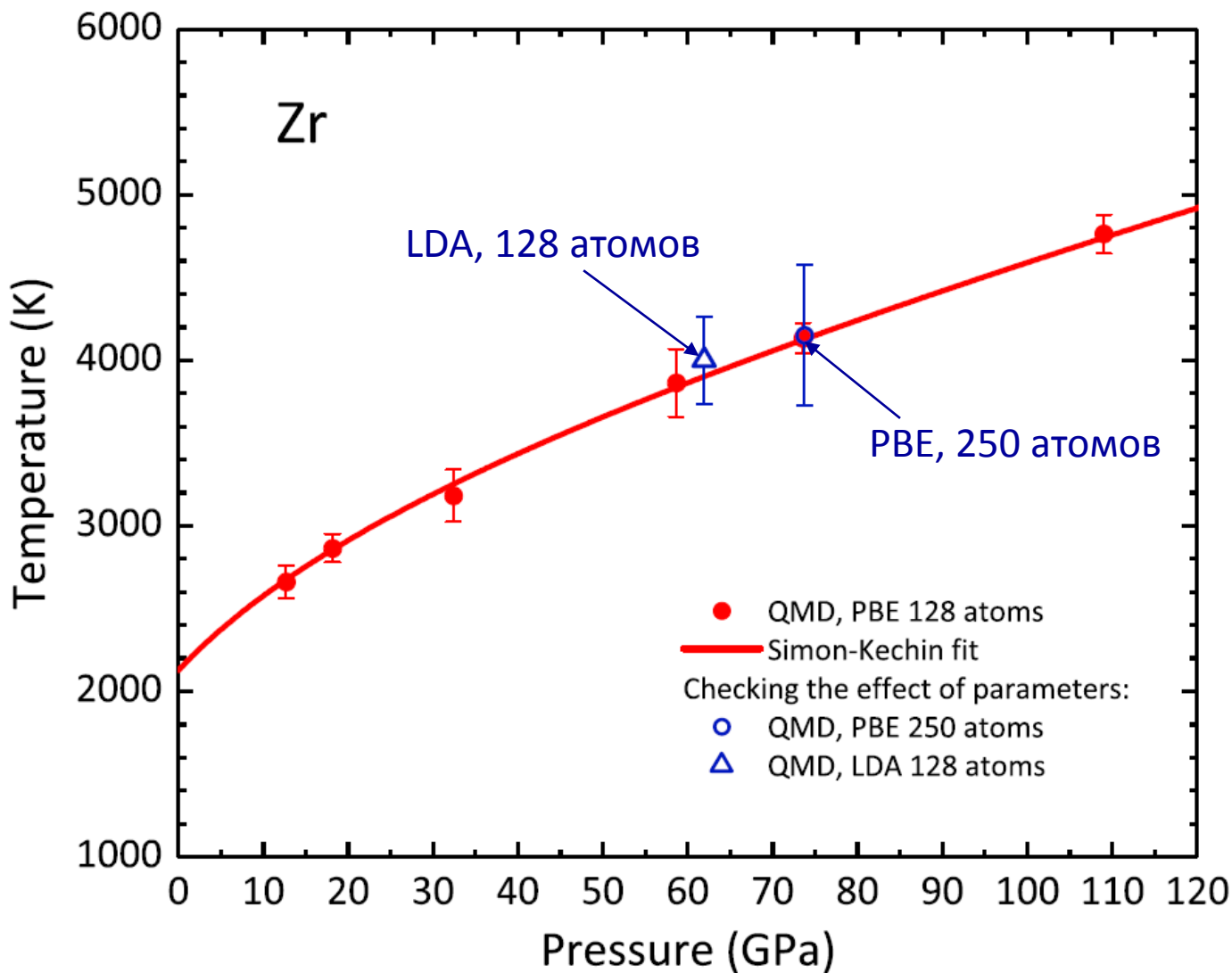
Энтальпия твердого и жидкого Hf



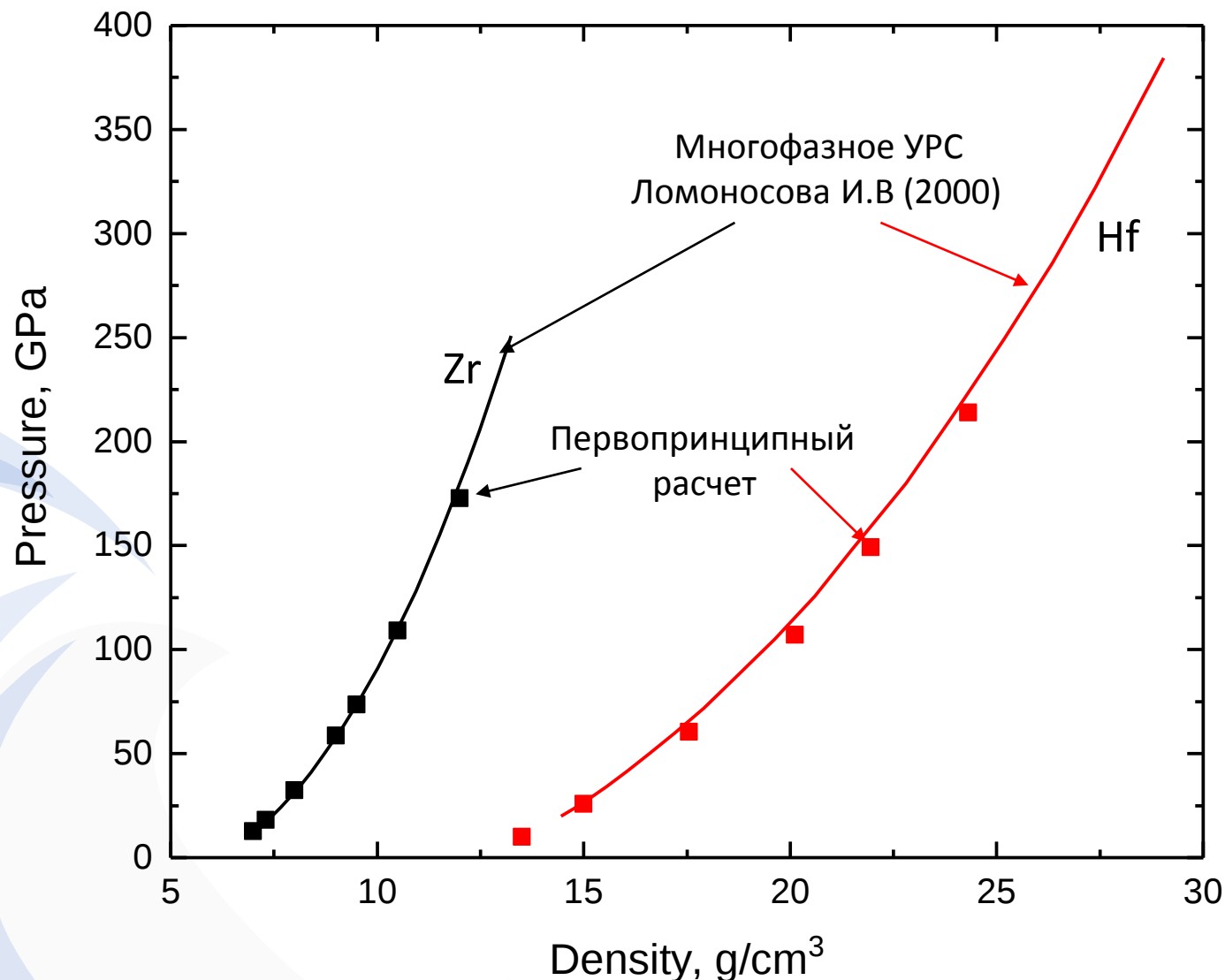
Самый маленький скачок энтальпии при плавлении (13.1 кДж/моль)

$$\frac{dT_m}{dP} = T_{m0} \frac{\Delta V_{fus}}{\Delta H_{fus}}$$

Влияние параметров расчета на кривую плавления Zr



Кривые плавления Zr и Hf в координатах P - ρ



Отличное согласие твердотельных ветвей кривых плавления (приведена плотность твердой фазы в начале плавления). Температурные данные для УРС недоступны (пока)

Выводы

1. Критерий Линдемана хорошо работает для металлов, что подтверждается как теоретическим рассмотрением для модельных систем, так и сравнением с экспериментальными данными
2. Чаще всего критерий Линдемана применяют в упрощенной формулировке совместно с теорией Дебая
3. Амплитуду тепловых колебаний атомов можно вычислить из квазигармонического приближения через плотность фононных состояний; при слабых эффектах ангармонизма получается хорошее согласие с экспериментом (Al, Cu, Ni)
4. Однако в ряде случаев (Li, Ti, Zr, Hf) сильные эффекты ангармонизма приводят к появлению мнимых мод колебаний, и квазигармоническое приближение становится неприменимым
5. Амплитуду тепловых колебаний тогда можно вычислить непосредственно из траекторий движения атомов/ионов относительно их положений равновесия
6. Полученные таким образом кривые плавления согласуются по наклону с уравнением Клайперона-Клаузиуса и не противоречат экспериментальным данным

**HAPPY
NEW
YEAR**



Схематическая фазовая диаграмма Ti

