УДК 539.3

МОДЕЛЮВАННЯ $BaTiO_3$ ЗА ДОПОМОГОЮ МЕТОДІВ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

О. М. Чепілко[1, a], Н. О. Гордійко[1]

[1] *Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», НН Фізико-технічний інститут*

Анотація

У ході дослідження проведене моделювання елементарної комірки титанату барію $BaTiO_3$ за допомогою методів молекулярної динаміки. Отримані результати порівняні з експериментальними даними. Визначені межі застосованості конкретного методу молекулярної динаміки для моделювання титанату барію.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання, структура елементарної комірки, титанат барію, методи молекулярної динаміки

Вступ

У ході технологічного прогресу людство все більше потребує нових специфічних матеріалів. Для ефективного пошуку цих матеріалів, необхідно мати інструменти для як для вивчення вже існуючих зразків, так і для передбачення властивостей знайдених теоретично але ще не отриманих експериментально. З розвитком обчислювальних методів та потужностей обчислювальних пристроїв у фізиці твердого тіла в останні десятиліття розвинувся підхід моделювання речовин. Так, замість того, щоб намагатися синтезувати матеріал, який насправді взагалі може не існувати, його спочатку моделюють. При цьому замість того, щоб створювати окремо кожну варіацію матеріалу для досягнення наперед заданих властивостей у процесі їх моделювання можна досліджувати, маючи обмеження лише у часі та обчислювальних потужностях.

На сьогоднішній день єдиного підходу до моделювання різних речовин немає. Це зумовлене тим, що моделювання на основі чисельного розв'зку рівняння Шредінґера є обчислювально-неможливим навіть для доволі простих систем. Через це використовуються різноманітні підходи, що спрощують модельовану систему, замінюють її аналогічною, знаходять конфігурації речовин виходячи не з рівняння Шредінґера, а з інших принципів тощо. Однак при використанні таких методів необхідно у кожному випадку розуміти, чи певна модель може бути застосована у певній ситуації та рамки її застосування для моделювання певного матеріалу. У даній роботі був досліджений метод молекулярної динаміки для моделювання околу фазового переходу титанату барію $BaTiO_3$.

[a] alexanderchepilko@gmail.com

1. Структура $BaTiO_3$

Як показують дослідження [1], при різних температурах елементарна комірка титанату барію має принципово-різну структуру. Так, вище точки Кюрі комірка є кубічною. Нижче ж температури Кюрі титанат барію має тетрагональну сингонію із зміщеним відносно геометричного центру комірки атомом титану (рис. 1). Це призводить до того, що комірки титанату барію мають певну поляризацію та створюють кластери. Розмір цих кластерів залежать від температури а орієнтація поляризації може змінюватися за певних обставин. Вибір титанату барію як досліджуваного матеріалу зумовлений по-перше наявністю у нього фазового переходу першого роду між кубічною та тетрагональною фазами [1], моделювання процесів у якому в загальному вигляді не є вирішенню науковою задачею, а по-друге – достатньою кількістю експериментальних робіт (наприклад, [2]) присвячених вивченню його будови.

2. Методологія дослідження

Комп'ютерне моделювання

Методи молекулярної динаміки – це загальна назва комплексу методів, що мають у своїй основі розгляд певної системи як множини частинок, що взаємодіють одна з одною. Для такої системи частинок чисельно розв'язуються рівняння руху з певною дискретизацією по часу. Результатом є кінцеві положення частинок та їх швидкості. Тип рівнянь руху, що розв'язуються та потенціали взаємодії між частинками визначаються, як правило, виходячи з характеру системи. Час моделювання визначається таким чином, щоб бути набагато більшим за характерні проміжки часу, що необхідні релаксації системи. Однак існують обмеження, що обмежують час моделювання системи. Через особливості обчислень з скінченною точністю обчислені траєкторії частинок

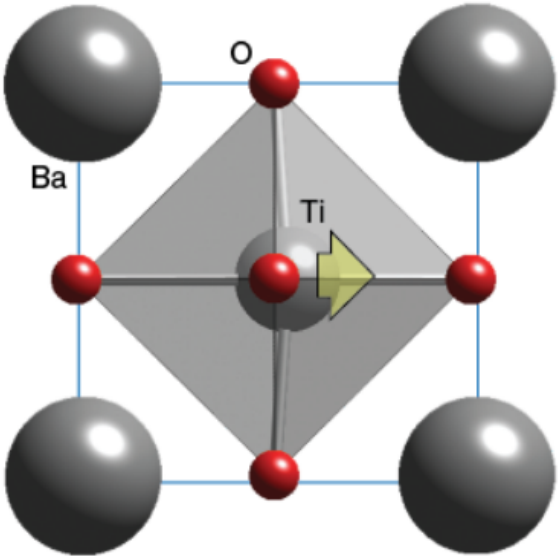

Рис. 1. Схема поляризації елементарної комірки $BaTiO_3$ [3]

через певну кількість кроків розходяться з точними розв'язками диференційних рівнянь. Зменшення ж кроку інтегрування рівнянь дає логарифмічне зростання у максимальному часі моделювання. Окрім того є обмеження, що пов'язані з особливостями роботи обчислювальних пристроїв, що працюють з десятинними числами. Оскільки число значущих цифр скінченне, з'являються похибки, пов'язані з неточністю обчислень. Тобто для методів молекулярної динаміки вводять число t^d – час, через який, розв'язуючи задачу з інвертованою шкалою часу, розв'язки інтегрування рівнянь руху не повернуть систему у початкову точку.

У даній роботі моделювання титанату барію проводилося за наступною схемою: пробний кристал з періодичними граничними умовами заморожувався. Далі в ньому обрано куб з ребром у 25 елементарних комірок, атомам яких надаються моментальні швидкості за розподілом Максвела, що відповідає досліджуваній температурі. Далі обраховувалася вільна енергія системи з цих атомів. Шляхом варіації з кроком 0.0001A знаходилися локальні мінімуми вільної енергії, а отже стабільні стани. Приклад роботи алгоритму моделювання динаміки атомів зображений на рис 2 та рис 3.

Даний метод добре працює при обчисленні за межами певного околу фазового переходу через те, що часи релаксації системи є невеликими. Однак при наближенні до фазового переходу з'являються нові процеси, пов'язані з співіснуванням фаз у кристалі. Релаксаційні часи таких процесів та кількості атомів, що приймають участь у формуванні зародків нової фази є настільки великими, що для моделювати їх за допомогою методів молекулярної динаміки необхідно використовувати потужні обчислювальні кластери. Однак без них можна оцінити, у яких точках методи молекулярної динаміки починають давати аномальні результати, тобто на якій відстані від точки фазового переходу дані фази починають з'являтися у модельному кристалі.

Для цього була використана наступна методика: для кожної температурної точки та параметрів комірки моделювання проводилося 100 разів. Кожного разу використовувалася нова генерація розподілу Максвела по швидкостям атомів для даної температури. Якщо у кінці кожного акту моделювання обчислена вільна енергія системи співпадала з іншими значенням з точністю у 5% (при нормуванні на середнє значення) – вважалося, що при даній температурі метод працює коректно.

Для обчислень використовувався пакет OpenKIM[4]. В якості міжатомного потенціалу була взята модель Еліота-Аткінсона[5].

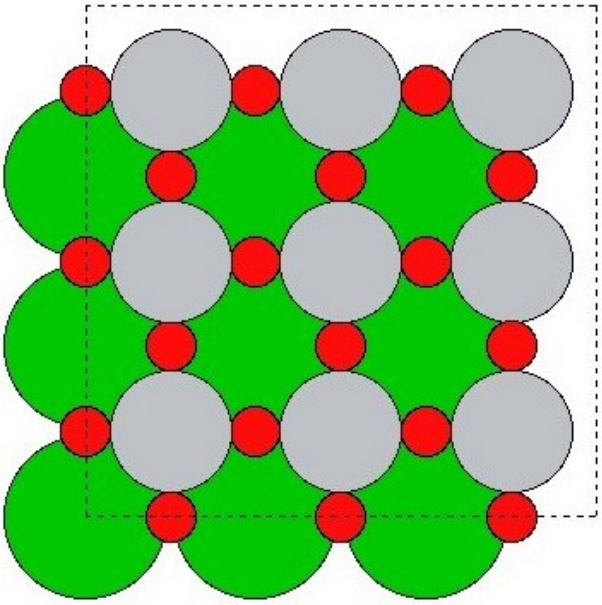

Рис. 2. Початковий стан моделювання за допомогою методів молекулярної динаміки квадрату титанату барію 3x3x3

3. Результати

Моделювання проводилося з величиною кроку у 1 фемтосекунду, весь процес займав 10^5 кроків у кожній точці. Результати були отримані для усіх вказаних точок за виключенням 400K та 410K, у яких процес молекулярної динаміки не зійшовся. Причини таких результатів можуть вказувати на те, що при цих температурах у кристалі співіснують 2 фази. Оскільки зародки фаз є набагато більшими по кількості атомів за куб з ребром у 25 елементарних комірок, для коректного моделювання саме стану з одночасним існуванням декількох фаз необхідно моделювати систему, яка буде перевищувати ці зародки по кількості атомів. Це у загальному випадку означає, що для використання даної методики необхідно використовувати більш потужні обчислювальні системи. Для наочності результатів у даних точках була взята комірка, якій відповідали найчастіші результати обчислення вільної енергії. Фізично такий

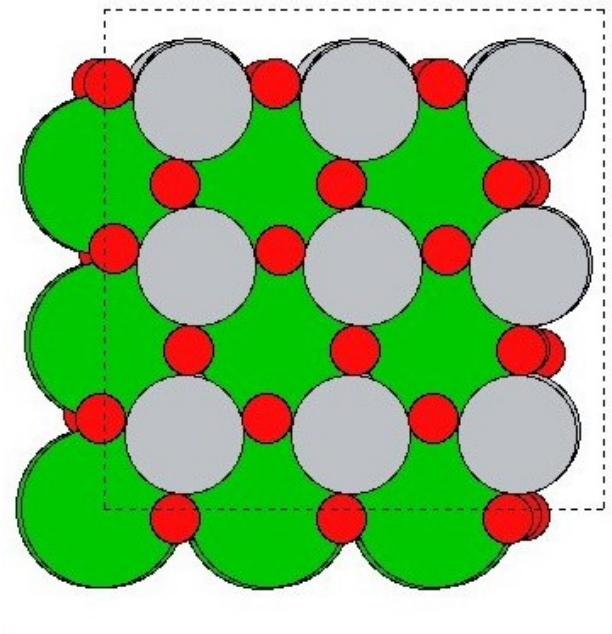

Рис. 3. Типовий результат моделювання за допомогою методів молекулярної динаміки квадрату титанату барію 3x3x3

вибір відповідає зоні кристалу з домінуючою фазою (у нашому випадку – це тетрагональна фаза). Результати моделювання за допомогою методів молекулярної динаміки наведені у табл. 1, результати експерименту [2] та моделювання за допомогою методу функціоналу щільності [6] наведені у табл. 2 та табл. 3, а також на рис 4, рис. 5, рис 6, рис 7.

Табл. 1. Результати моделювання елементарної комірки титанату барію за допомогою методів молекулярної динаміки

T(K)	a(A)	b(A)	c(A)	z(A)
370	4.0018	4.0018	4.0302	0.0056
380	4.0030	4.0030	4.0291	0.0056
390	4.0039	4.0039	4.0287	0.0054
400*	4.0051	4.0051	4.0228	0.0053
410*	4.0065	4.0065	4.0172	0.0051
420	4.0098	4.0098	4.0098	0.0
430	4.0110	4.0110	4.0110	0.0

Табл. 2. Результати експерименту

T(K)	a(A)	b(A)	c(A)
378	3.9996	3.9996	4.0328
388	4.0008	4.0008	4.0309
398	4.0021	4.0021	4.0281
413	4.0097	4.0097	4.0097
423	4.0106	4.0106	4.0106
448	4.0118	4.0118	4.0118

У інших точках отримані результати є коректними з точку зору молекулярної динаміки та збігаються як з експериментом, так і з результатами, отриманими за допомогою методу функціоналу щільності. Також варто відзначити, що на відміну від dft-результатів[6], молекулярна динаміка правильно описує явище дискретної появи зміщення атому титану відносно центру комірки. Це означає, що на всьому проміжку, де МД-моделювання давало результат, цей результат був фізично вірним.

Табл. 3. Результати моделювання елементарної комірки титанату барію за допомогою методу функціоналу щільності

T(K)	a(A)	b(A)	c(A)	z(A)
378	3.9971	3.9971	4.0302	0.0054
388	3.9979	3.9979	4.0287	0.0052
398	3.9997	3.9997	4.0147	0.0032
413	4.0099	4.0099	4.0151	0.0011
423	4.0072	4.0072	4.0072	0.0
448	4.0082	4.0082	4.0082	0.0

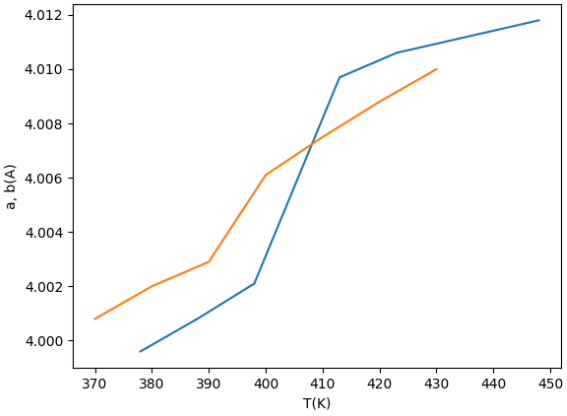

Рис. 4. Результат моделювання за допомогою методів молекулярної динаміки елементарної комірки $BaTiO_3$(жовтий графік) у порівнянні з експериментом(синій графік). Сторони a(A), b(A) елементарної комірки

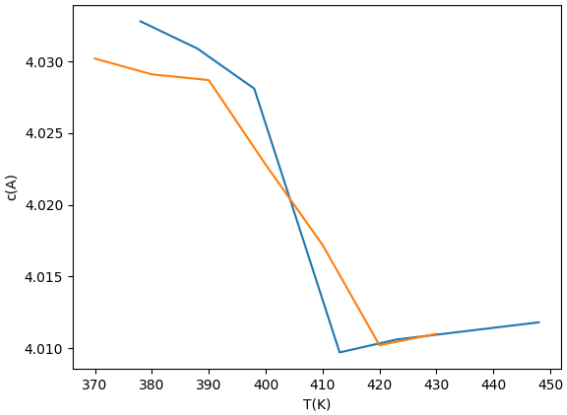

Рис. 5. Результат моделювання за допомогою методів молекулярної динаміки елементарної комірки $BaTiO_3$(жовтий графік) у порівнянні з експериментом(синій графік). Сторона c(A) елементарної комірки

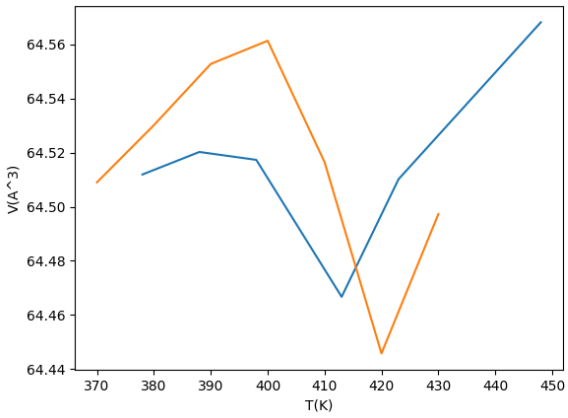

Рис. 6. Результат моделювання за допомогою методів молекулярної динаміки елементарної комірки $BaTiO_3$(жовтий графік) у порівнянні з експериментом(синій графік). Об'єм комірки V(A)

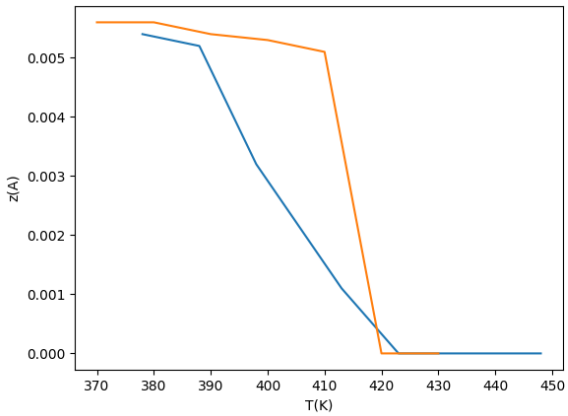

Рис. 7. Результат моделювання за допомогою методів молекулярної динаміки елементарної комірки $BaTiO_3$(жовтий графік) у порівнянні з dft-моделюванням(синій графік). Зміщення атому титану z(A)

До основних джерел можливої похибки результатів відносяться:

- концептуальна заміна квантової системи на класичну
- неточність потенціалів атомів
- неточності, пов'язані з точністю обчислень та нестійкістю розв'язків рівнянь руху

Висновки

У роботі було проведено комп'ютерне моделювання елементарної комірки перовскіту $BaTiO_3$ з допомогою методі молекулярної динаміки. Розрахунок проводився при семи різних температурах. Отримані результати показують, що моделювання за даною схемою навіть без використання потужних обчислювальних систем може давати коректні результати достатньо близько до точки фазового переходу. Однак безпосередньо у точці переходу через принципову структуру методу обчислювальна складність задачі стрімко зростає, хоча принципової заборони отримання результатів немає.

У подальшому планується провести обрахунок для більшої кількості комірок за допомогою скінчених потенціалів взаємодії та використати менш загальні потенціали взаємодії атомів, що збільшить точність розрахунків.

Перелік використаних джерел

1. Qingsong Zhang, Tahir Cagin and William A. Goddard The ferroelectric and cubic phases in BaTiO3 ferroelectrics are also antiferroelectric — C. : PNAS, 2006.
2. Tomotaka Nakatani et.al. Variable-temperature single-crystal X-ray diffraction study of tetragonal and cubic perovskite-type barium titanate phases. — C. : Acta Crystallographica, 2015.
3. Barium Titanate BaTiO 3 [Electronic resource] // ChemTube3D.
4. R. S. Elliott and E. B. Tadmor, Knowledgebase of Interatomic Models (KIM) Application Programming Interface (API) [Electronic resource]. — C. : OpenKIM, 2011.
5. Ryan S. Elliott Efficient 'universal' shifted Lennard-Jones model for all KIM API supported species developed by Elliott and Akerson (2015) v003 [Electronic resource]— C. : OpenKIM, 2011.
6. О.М. Чепілко, Н.О. Гордійко Моделювання різних фаз титанату барію у пакеті Gaussian09 [Електронний ресурс] // Тези XVII Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, апсірантів та молодих вчених «Теоретичні та прикладні проблеми з фізики, математики та інформатики» — 2020.