

遗传算法优化 BaTiO₃ 壳模型势参数*

胡晓琴 谢国锋†

(湘潭大学材料与光电物理学院, 低维材料及其应用技术教育部重点实验室, 湘潭 411105)

(2010年1月31日收到; 2010年5月19日收到修改稿)

本文应用灵敏度分析方法从 BaTiO₃ 壳模型众多参数中找到对结构和性能影响最为明显的主要参数, 将次要参数常数化, 降低优化问题的维数; 然后应用遗传算法对主要参数进行优化. 优化结果表明, 势参数可以较准确地模拟结构、力学性能以及相变过程.

关键词: 壳模型, 灵敏度分析, 遗传算法

PACS: 34.20.Cf

1. 引言

由于具有良好的铁电、介电、压电等物理特性, 钙钛矿型铁电材料在微电子领域获得了广泛的应用^[1-4]. 钛酸钡(BaTiO₃)作为典型的 ABO₃ 型铁电材料, 不论是从理论还是实验上都引起了人们对其广泛的研究. 随着计算机软硬件及算法的发展, 计算机模拟的方法被广泛地用来研究铁电体的结构及性能^[5-11], 分子动力学是其中重要的模拟技术. 目前对离子晶体采用的分子动力学方法其原子模型可以分为壳模型和硬球模型. 在壳模型中, 每个原子(或离子)包括一个带正电荷的核及一个带负电的壳, 二者电荷之和即为该原子(或离子)的总电荷^[12]. 而在硬球模型中, 原子(或离子)则被抽象为一个点电荷. 两种方法各有优缺点. 硬球模型自由度少, 计算量小, 如果不关心体系的极化效应, 采用硬球模型能提高分子动力学模拟的效率. Thomas 等人应用硬球模型势函数模拟 SrTiO₃ 的辐射损伤^[13]. 由于引入了壳的概念, 壳模型可以描述体系中的电子极化效应, 特别适用于模拟铁电晶体的极化效应和相变研究. 但是由于模拟的过程中需要确定壳的瞬时位置, 基于壳模型的分子动力学模拟其计算量比硬球模型成倍增加. 分子动力学模拟的关键在于原子间相互作用势的确定^[9]. 多元氧化物原

子相互作用势函数的参数非常多, 壳模型势参数比硬球模型更多, 如何高效地优化参数是具有挑战性的工作. 我们在前期的研究中提出了一种高效的优化参数的方法: 先应用灵敏度分析方法从众多参数中找到对结构和性能影响最为明显的主要参数, 忽略影响很小的次要参数, 大大降低优化问题的维数; 然后应用遗传算法对主要参数进行优化, 并且对 BaTiO₃ 和 SrTiO₃ 的硬球模型进行了优化^[14]. 本文应用该方法对 BaTiO₃ 壳模型势参数进行优化, 模拟结果表明其结构和力学性能接近实验值, 并且进一步用分子动力学很好地模拟了 BaTiO₃ 相变过程中晶格常数和极化强度随温度的变化关系.

2. 壳模型势参数的灵敏度分析

壳模型将原子分为两部分, 如图 1 所示, 即集中了所有质量的带电核心和无质量带电的电子壳层, 两者之间由弹簧连接.

壳模型势函数由三部分组成, 公式如下:

$$V_{\text{LR}}^{ij} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (1)$$

$$V_{\text{SR}}^{ij} = A_{ij} \cdot \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (2)$$

$$V_{\text{C-S}} = \frac{1}{2}k_2 r_{\text{C-S}}^2 + \frac{1}{24}k_4 r_{\text{C-S}}^4, \quad (3)$$

* 国家自然科学基金(批准号:10702059), 湖南省自然科学基金(批准号:07JJ4011), 低维材料及其应用技术教育部重点实验室开放课题(批准号:KF0712)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gfxie@xtu.edu.cn

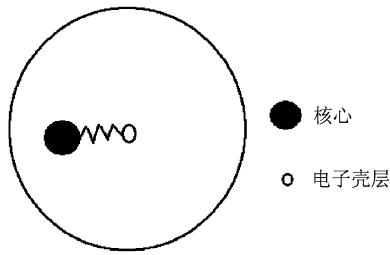


图1 壳模型示意图

其中(1)式表示带电体之间的长程库仑作用,其中 q_i, q_j 分别表示离子*i*和*j*的电量, r_{ij} 表示两者之间的距离,除了同一离子的核心和壳层之外,其他所有带电体之间的库仑作用必须考虑。(2)式表示不同离子壳层之间的短程相互作用,这里采用Buckingham势, A_{ij} 是与键能强弱相关的参数, ρ_{ij} 是与键长有关的参数, C_{ij} 表示偶极相互作用与 r^6 的比例。(3)式表示同一离子的核心和壳层之间的耦合作用,包括谐振项和高阶非谐振项, k_2, k_4 表示倔强系数, r_{c-s} 表示核心与壳层中心的距离。

BaTiO₃有三种原子,每个原子有核心和壳层,所以其壳模型势参数非常多。由于单个原胞的总电量为0,只考虑O—O壳层的C值,以及忽略阳离子之间的短程作用(因为阳离子半径较小),BaTiO₃壳模型势函数中独立参数有17个。在优化问题中,当自变量的维数增加时,优化的难度将增加。为了降低优化问题的维数,本文应用方差分解的灵敏度分析方法,将17个参数对目标函数(目标函数综合考

虑了BaTiO₃四方相和立方相的晶体结构常数以及弹性常数,由于晶格常数测量的可靠性比弹性常数高,所以权重较大)影响的灵敏程度进行排序,将灵敏度高的参数作为自变量,而灵敏度低的参数常数化,取文献[6]中的值,在优化过程中不再作为自变量。有关灵敏度分析方法的具体介绍参考我们前期工作^[14],这里不再赘述。

灵敏度分析的计算结果表明对BaTiO₃晶体结构和力学性能影响较明显的壳模型参数是Ba, O和Ti核心和壳层的电量以及Ba—O, Ti—O和O—O短程作用势中的参数 ρ ,其他参数灵敏度系数非常低。这样就可以把17维的优化问题简化为8维的优化问题(6个带电量只有5个是独立的)。

3. 遗传算法优化壳模型势参数

遗传算法(genetic algorithm)是模拟达尔文生物进化论的自然选择和遗传学机理的生物进化过程的计算模型,是一种通过模拟自然进化过程搜索最优解的方法,它最初由Holland于1975年首先提出^[15]。它目前已经成为一种广泛应用于各领域的全局智能优化算法^[16-18]。通过前面的灵敏度分析,势参数优化问题已经得到简化,对于那些不灵敏的参数,本文用文献[6]中的值,优化过程中它们不再作为变量,只对最为灵敏的8个参数进行优化。表1是BaTiO₃优化后的壳模型势参数。

表2和表3分别是用优化后的势参数代入

表1 BaTiO₃优化后的壳模型势参数

原子	核心电量	壳层电量	$k_2/\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$	$k_4/\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-4}$	短程作用	A/eV	$\rho/\text{\AA}$	$C/\text{eV} \cdot \text{\AA}^6$
Ba	5.481	-3.966	251.8	0.0	Ba—O	1061.30	0.3640	0.0
Ti	4.633	-1.474	322.0	500.0	Ti—O	3769.93	0.2558	0.0
O	0.828	-2.386	31.0	4000.0	O—O	4740.00	0.2809	160.0

GULP程序计算得到的立方相和四方相的晶格常数和弹性常数与实验值以及用文献[6]的势函数计算值之间的比较。表中BaTiO₃立方相的实验值来自文献[19],四方相的实验值来自文献[20]。从表中可以看出,本文优化的壳模型势参数模拟得到的晶格常数和大多数力学性能值比文献[6]更接近实验值。从实验测量的晶体结构和物理性能来优化原子作用势参数,在数学上是一个反演问题。在势参数空间,最优解是客观存在的。但是用各种优化方法搜索最优解的过程,无法确保正好搜索到最优解,

所以不同的文献对同一材料有不同的势参数。一个好的优化方法应该使结果尽量靠近最优解,即结构和性能的模拟值与实验值的相对误差尽可能小。

为了进一步验证势参数的有效性,我们将优化的壳模型势函数应用于分子动力学程序,模拟了BaTiO₃的相变过程。模拟系综NPT,体系 $10 \times 10 \times 10$ 个原胞,三维周期边界条件,时间步长0.4 fs,温度从100 K变化到450 K。每个温度点,系统弛豫10 ps。图2为晶格常数(图2(a)) and 极化强度(图2(b))与温度的变化关系。从图中可以清晰地看到随

着温度的增加,发生了三方 (rhombohedral, R)—正交 (orthorhombic, O)—四方 (tetragonal, T)—立方 (cubic, C) 的相变过程,相变温度 (170 K, 230 K, 410 K) 比文献 [5] 的模拟结果 (140 K, 190 K, 360 K) 更接近实验值 (183 K, 278 K, 393 K). 图 2 给出的是不同相的晶胞参数 a, b 和 c , 没有给出角度的信息. 在三方相 (R), 本文的模拟结果是晶胞参数 a, b, c 相等, 我们查到的实验数据是 $a = b = c = 0.4001 \text{ nm}$ ($-168 \text{ }^\circ\text{C}$) [21]. 在正交相 (O), b 和 c 的值有差异但比较接近, 我们的模拟没有反映出来, 是为不足, 从文献看在该区都存在这个问题, 如文献 [5] 和文献 [7] 模拟的晶格常数与温度的关系图. 在四方相 (T) 中, 图中的数据与表 3 的数据有差别, 是因为: 表 3 的数据用 GULP 软件的结构优化模块计算的, 它采用的不是分子动力学, 而是基于能量的静态方法, 所以没有反映温度的影响. 图中的数据是我们用分子动力学模拟的结果, 有温度的影响. 在立方相, 晶胞参数 a, b, c 应该相等, 从图 2 的模拟结果看, a, b, c 非常接近但不完全相等, 这是因为在较高温度下

表 2 BaTiO₃ 立方相结构和性能计算值与实验值之比较

结构和弹性常数	实验值 ^[19]	本文计算值	势函数计算值 ^[6]
晶格常数 $a/\text{Å}$	4.012	4.005	3.969
C_{11}/GPa	187	353	363
C_{12}/GPa	107	145	144
C_{44}/GPa	112	145	144
体模量/GPa	134	205	217

表 3 BaTiO₃ 四方相结构和性能计算值与实验值之比较

结构和弹性常数	实验值 ^[20]	本文计算值	势函数计算值 ^[6]
晶格常数 $a/\text{Å}$	3.991	4.001	3.958
晶格常数 $c/\text{Å}$	4.035	4.035	4.103
C_{11}/GPa	222	338	331
C_{12}/GPa	134	130	111
C_{13}/GPa	111	93	75
C_{33}/GPa	151	147	106
C_{44}/GPa	61	158	140
C_{66}/GPa	134	133	135

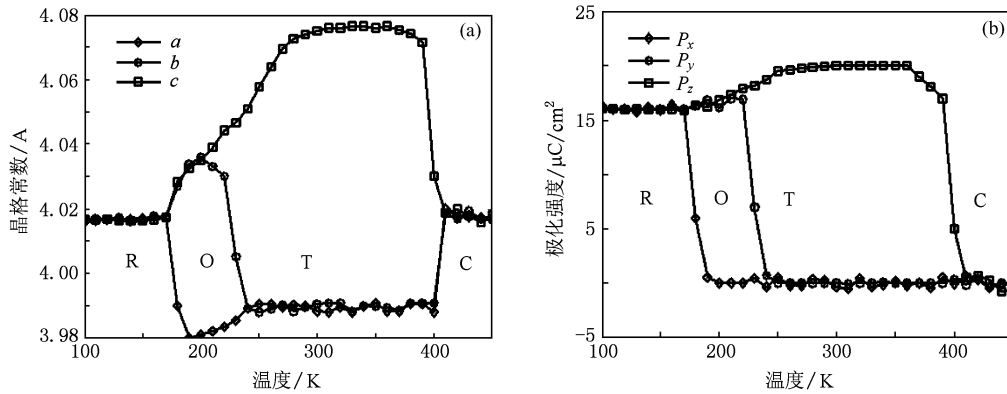


图 2 晶格常数和极化强度随温度的变化关系

分子动力学模拟的误差引起的.

4. 结 论

多元氧化物壳模型势参数非常多, 优化参数有一定的难度. 本文在优化参数之前先对参数进行灵敏度分析, 对灵敏度大的参数作为优化对象, 将灵敏度小的参数常数化, 降低优化问题的维数, 然后

应用遗传算法优化灵敏度大的势参数, 计算结果表明优化得到的 BaTiO₃ 壳模型势函数可以较好地应用于分子动力学模拟. 我们提出的遗传算法结合灵敏度分析优化势参数的方法, 在优化钙钛矿结构铁电材料的硬球模型^[14] 和壳模型势参数方面都取得了很好的结果, 为多元物质的势参数优化提供了一种准确和高效的方法, 有待对其他复杂结构的多元氧化物进一步验证该方法.

- [1] Zhong W L 2000 *Physics of Ferroelectrics* (Beijing: Science Press) (in Chinese) [钟维烈 2000 铁电物理学 (北京: 科学出版社)]
- [2] Lines M E, Glass A M 1977 *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford: Clarendon Press)
- [3] Han L A, Chen C L, Dong H Y, Wang J Y, Gao G M, Luo B C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 541 (in Chinese) [韩立安、陈长乐、董慧迎、王建元、高国棉、罗炳成 2008 物理学报 **57** 541]
- [4] Xiang J, Wang X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4417 (in Chinese) [向军、王晓辉 2008 物理学报 **57** 4417]
- [5] Tinte S, Stachiotti M G, Phillpot S R, Sepiarsky M, Wolf D, Migoni R L 2004 *J. Phys. : Condens. Matter.* **16** 3495
- [6] Sepiarsky M, Asthagiri A, Phillpot S R, Stachiotti M G, Migoni R L 2005 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **9** 107
- [7] Chen Y X, Liu B N, Ma Y, Zhou Y C 2009 *Nucl. Instrum. Meth. B* **267** 3090
- [8] Dawber M, Rabe K M, Scott J F 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 1083
- [9] Frenkel D, Smit B 2002 *Understanding Molecular Simulation: from Algorithms to Applications* (New York: Academic Press)
- [10] Feng S X, Li B H, Jin Q H, Guo Z Y, Ding D T 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2433 (in Chinese) [冯少新、李宝会、金庆华、郭振亚、丁大同 2000 物理学报 **49** 2433]
- [11] Chen Y X, Xie G F, Ma Y, Zhou Y C. 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4085 (in Chinese) [陈育祥、谢国锋、马颖、周益春 2009 物理学报 **58** 4085]
- [12] Dick B G, Overhauser A W 1958 *Phys. Rev.* **112** 90
- [13] Thomas B S, Marks N A, Begg B D 2005 *Nucl. Instr. and Meth. B* **228** 288
- [14] Xiao S Q, Xie G F *Acta Phys. Sin.* **59** 4808 (in Chinese) [肖松青, 谢国锋 物理学报 **59** 4808]
- [15] Holland J H 1975 *Adaptation in Natural and Artificial Systems.* The University of Michigan Press, Ann Arbor
- [16] Xu Z J, Nie Q M, Li P H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2878 (in Chinese) [徐志君、聂青苗、李鹏华 2009 物理学报 **58** 2878]
- [17] Zhong H L, Wu F G, Yao L N 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 275 (in Chinese) [钟会林、吴福根、姚立宁 2006 物理学报 **55** 275]
- [18] Chen H S, Meng F S, Li X F, Zhang S L 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 887 (in Chinese) [陈宏善、孟凡顺、李向富、张素玲 2009 物理学报 **58** 887]
- [19] Li Z, Grimsditch M, Foster C M, Chan S K 1996 *J. Phys. Chem. Solids* **57** 1433
- [20] Zgonik M, Bernasconi P, Duelli M, Schlessler R, Gunter P, Garrett M H, Rytz D, Zhu Y, Wu X 1994 *Phys. Rev. B* **50** 5941
- [21] Liu D M, Xu Y C Piezoelectric and ferroelectric material and device (Wuhan: Press of Huazhong University of Science and Technology) [刘梅冬, 许毓春. 压电铁电材料与器件. (武汉: 华中理工大学出版社)]

Optimization of shell model potential parameters of BaTiO₃ by genetic algorithm *

Hu Xiao-Qin Xie Guo-Feng[†]

(*Faculty of Materials Optoelectronics and Physics, Xiangtan University, Key Laboratory of Low Dimensional Materials and Application Technology, Ministry of Education, Xiangtan 411105, China*)

(Received 31 January 2010; revised manuscript received 19 May 2010)

Abstract

Shell model potential is widely applied to molecular dynamics simulations of ionic crystal, and the parameters of shell model potential function are crucial to the simulation veracity. The parameters of shell model of multi - oxide are numerous, and the optimization is a challenging task. In this paper, the sensitivity analysis is applied to find the key parameters which affect structure and properties mostly in all the shell model potential parameters of BaTiO₃. Whereafter, the genetic algorithm is applied to optimize the key parameters, and the insignificant parameters are kept constant in optimization. The results show that the structures, physical properties and phase transition of BaTiO₃ simulated by the optimized potential agree well with the experimental data.

Keywords: shell model, sensitivity analysis, genetic algorithm

PACS: 34.20. Cf

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10702059), the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 07JJ4011), and the Open Project Program of Low Dimensional Materials & Application Technology (Xiangtan University), Ministry of Education, China (Grant No. KF0712).

[†] Corresponding Author. Email: gfxie@xtu.edu.cn