

α -B 晶体的 Lennard-Jones 对势和对势型多体势构建

于智清 王逊 刘艳侠 王梅 杨合 薛向欣

Construction of Lennard-Jones pair potential and pairwise many-body potential for crystal α -boron

Yu Zhi-Qing Wang Xun Liu Yan-Xia Wang Mei Yang He Xue Xiang-Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 103401 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.103401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.103401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于多物理场的 TFC 磁头热传导机理及其影响因素仿真研究

Multiphysics-based simulation on heat conduction mechanism of TFC head and its influencing factors

物理学报.2014, 63(3): 034401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.034401>

反冲质子磁分析技术用于氘氚中子能谱测量研究

Study of magnetic proton recoil technology for measurement of deuterium-tritium neutron spectrum

物理学报.2012, 61(7): 072902 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.072902>

D⁺ 离子束轰击时间对氘钛靶特性的影响

Effect of deuterium ion beam bombarding time on characteristic of deuteride titanium target

物理学报.2011, 60(4): 042902 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.042902>

α -B晶体的Lennard-Jones对势和对势型多体势构建*

于智清^{1)2)†} 王逊²⁾ 刘艳侠³⁾⁴⁾ 王梅¹⁾ 杨合¹⁾ 薛向欣¹⁾

1)(东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110819)

2)(沈阳建筑大学理学院, 沈阳 110168)

3)(辽宁大学物理学院, 沈阳 110036)

4)(中国科学院金属研究所钛合金研究部, 沈阳 110016)

(2014年11月14日收到; 2014年12月26日收到修改稿)

精确原子间相互作用势函数的建立是分子动力学模拟的核心. 针对 α -B晶体($R\bar{3}m$ 群), 分别构建Lennard-Jones (L-J)型对势和对势型多体势, 这两类势函数的构建仅需考虑晶体的原子平均结合能和几何构型参数. 前者取最近邻原子间距的势函数为最小值; 后者采用负指数(L-J型)函数和分段插值多项式形式来分别构造势函数, 在近邻处为势能极小值, 相邻极小值位置的中点引入势垒. 针对完整的 α -B晶体和偏离完整 α -B晶体结构, 首先利用第一性原理计算结果来确定势函数的参数, 然后借助分子动力学的能量最小化方法优化结构, 并对这两类势函数以及Tersoff势函数进行比较. 结果表明: L-J对势和Tersoff势的结果与 α -B晶体构型有较大偏离; 而对势型多体势, 无论初始晶体构型完整与否, 其结果与完整 α -B晶体构型比较一致.

关键词: α -B晶体, Lennard-Jones型对势, 对势型多体势, 分子动力学

PACS: 34.20.Cf, 61.50.Lt, 61.66.-f

DOI: 10.7498/aps.64.103401

1 引言

利用第一原理计算团簇能得到很精确的结果, 与实验符合较好, 但难以处理较大体系. 与之对应的经典分子动力学模拟方法, 其优势在于可以描述大体系的原子团簇或复杂晶体. 一般情况下, 分子动力学模拟是一种有效、可行的方法^[1-3], 而原子间相互作用势在这种模拟中处于核心地位, 直接影响模拟结果的准确性、可靠性^[4,5].

硼晶体的结构种类很多, 常温常压下, 比较稳定的结构为 β -B晶体和 α -B晶体($R\bar{3}m$ 群), 高压下(19—89 GPa)稳定结构为 γ -B晶体($pnmm$ 群), 超高压下(> 89 GPa) γ -B晶体将发生相变, 转变为 α -Ga型晶体^[6].

为构建 α -B晶体的原子间的对势型多体势, 首

先利用量子化学软件Castep (Cambridge serial total energy package) 软件^[7]计算出 α -B晶体的电子结构, 然后构造合适的分段函数型势函数, 对不同的硼原子间距的势能进行插值, 拟合势函数参数, 最后利用分子动力学程序lammmps^[8]考察该势函数, 并与其他势函数比较.

2 模型和方法

2.1 α -B晶体电子结构计算

利用Castep软件对 α -B晶体进行第一原理计算时, 采用如图1所示的晶体构型($R\bar{3}m$ 对称群), 选用广义梯度近似方法中的Perdew-Burke-Ernzerhof泛函^[9], 截断能为10.0 eV. 经结构优化计算后, 得到 α -B晶体的原子平均结合能为-6.72033 eV.

* 国家自然科学基金(批准号: 51474056, U1261120)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: haodalong218@163.com

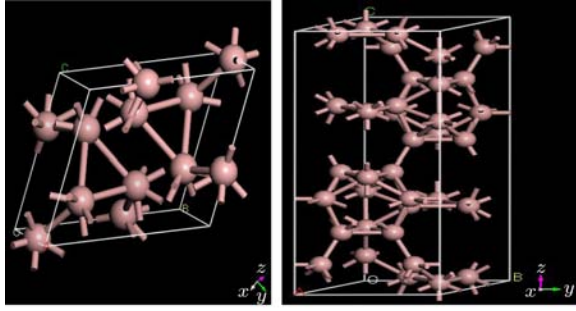


图1 (网刊彩色) α -B 晶体的几何结构(左为初基晶胞, 右为惯用晶胞)

Fig. 1. (color online) Geometry of α -boron crystal (left, primitive cell; right, conventional cell).

2.2 势函数拟合

2.2.1 Lennard-Jones (L-J) 对势^[10]的拟合

Lennard-Jones 对势的拟合方法与文献^[11]相同. 通过求解下面的方程, 得到了势函数的参数:

$$\begin{cases} E_{\text{atom}} = \frac{1}{2} \sum_{j>1} \frac{A}{r_{1j}^{12}} - \frac{B}{r_{1j}^6} \\ \quad = -6.72003 \text{ eV}, \\ F = \frac{12A}{r_{\text{min}}^{13}} - \frac{6B}{r_{\text{min}}^7} = 0, \end{cases} \quad (1)$$

其中, E_{atom} 为 α -B 晶体的原子平均结合能; 1 和 j 为硼原子编号; A 和 B 为拟合参数; F 为两个硼原子间距为 r_{min} 时的相互作用力, 值为零, 也说明势函数在该原子间距时能量最低, 体系最稳定. L-J 对势的拟合结果:

$$U(r) = \frac{876.494}{r^{12}} - \frac{81.4137}{r^6},$$

势能曲线如图 2 所示.

2.2.2 对势型多体势的拟合

针对对势型多体势 (L-J- rn) 的拟合采用分段拟合的方法^[11], 当原子间距小于双键键长 r_0 时, 采用 L-J 型对势函数和原子间距大于第八近邻 r_7 时, 均采用 L-J 型对势函数; 在其他原子间距时, 采用分段多项式函数. 我们采用如下的方法:

1) 当 $0 < r < r_1$ 时, 采用 L-J 型对势, 且在 r_1 处分别为极小值 E_1 , 导数为零;

2) 当 $0 < r < r_8$ 时, 采用分段多项式对势, 且在 $r_1, r_2, r_3, \dots, r_8$ 处为极小值 $E_1, E_2, E_3, \dots, E_8$, 导数为零;

3) 当 $r > r_8$ 时, 采用 L-J 对势, 且在 r_8 处为极小值 E_8 , 导数为零;

4) 在 r_n 和 r_{n+1} 处能量的比值与 r_n 和 r_{n+1} 的比值成反比, 即 $E_n * r_n = E_{n+1} * r_{n+1}$ ($n = 1, 2, \dots, 8$);

5) 平均原子结合能 $E_{\text{atom}} = (E_1/2 + E_2 + E_3 + 3E_4 + E_5 + E_6 + 5E_7 + 2E_8)/2$.

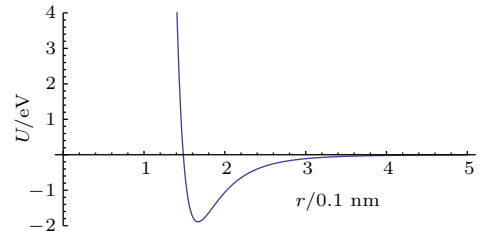


图2 Lennard-Jones 型对势的势能曲线

Fig. 2. Potential curve of Lennard-Jones pair potential.

拟合时, 在第 n 和第 $n + 1$ 近邻间的中间位置, 设置能垒, 能垒峰值能量均设为 0 eV. 能垒峰值处为极大值, 导数为零. 我们将 Castep 计算得到的 α -B 完整晶体的结构以及按上述方法计算的能量值列于表 1 中. 拟合得到的对势型多体势的函数形式如 (2) 式所示, 相关参数列于表 2—4. 势能和作用力拟合曲线如图 3 和图 4 所示.

$$U(r) = \begin{cases} \frac{A_1}{r^{12}} - \frac{B_1}{r^6} & r \leq r_1, \\ \sum_{i=0}^5 a_{1i} r^i & r_1 \leq r \leq r_2, \\ \sum_{i=0}^5 a_{2i} r^i & r_2 \leq r \leq r_3, \\ \vdots & \vdots \\ \sum_{i=0}^5 a_{7i} r^i & r_7 \leq r \leq r_8, \\ \frac{A_2}{r^{12}} - \frac{B_2}{r^6} & r \geq r_8. \end{cases} \quad (2)$$

表1 α -B 完整晶体的结构和用于拟合的能量值

Table 1. The structure of ideal α -boron crystal and the energy values for fitting.

	1	2	3	4	5	6	7	8
$r/0.1 \text{ nm}$	1.66794	1.73951	1.77179	1.78590	2.00493	2.67563	2.86456	2.88371
E/eV	-1.25309	-1.20153	-1.17964	-1.17032	-1.04247	-0.781154	-0.729635	-0.274788
平均配位数	0.5	1	1	3	1	1	5	2

表2 对势型多体势中的Lennard-Jones势参数

Table 2. Parameters of Lennard-Jones function for pair-wise many-body potential.

A_1	B_1	A_2	B_2
282.899	26.2772	116712.0	405.917

表3 对势型多体势中的近邻距离 (0.1 nm)

Table 3. Distances between the neighbor atoms for pair-wise many-body potential (0.1 nm).

r_1	r_2	r_3	r_4	r_5	r_6	r_7	r_8
1.66794	1.73951	1.77179	1.78590	2.00493	2.67563	2.86456	2.88371

表4 对势型多体势中的 a_{ij} 数值

Table 4. The a_{ij} values for pair-wise many-body potential.

$i \backslash j$	0	1	2	3	4	5
1	7.67032×10^6	-2.07169×10^7	2.22102×10^7	-1.17963×10^7	3.09770×10^6	-3.20857×10^5
2	2.02801×10^8	-5.31397×10^8	5.52742×10^8	-2.84859×10^8	7.25875×10^7	-7.29618×10^6
3	5.78618×10^9	-1.49629×10^{10}	1.53604×10^{10}	-7.8127×10^9	1.96485×10^9	-1.94922×10^8
4	1.20130×10^5	-2.92329×10^5	2.82153×10^5	-1.34828×10^5	3.18370×10^4	-2.96415×10^3
5	2.53543×10^3	-5.06859×10^3	4.00035×10^3	-1.55684×10^3	2.98411×10^2	-2.25019×10^1
6	6.78592×10^5	-1.12791×10^6	7.44014×10^5	-2.43098×10^5	3.92663×10^4	-2.50149×10^3
7	7.18064×10^9	-1.14925×10^{10}	7.30188×10^9	-2.29860×10^9	3.57785×10^8	-2.19678×10^7

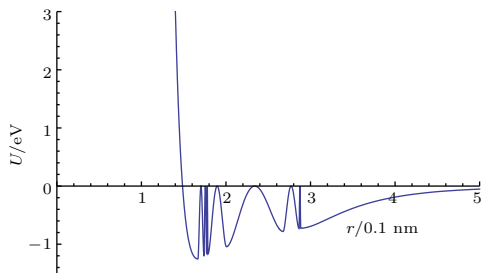


图3 对势型多体势的势能曲线

Fig. 3. Potential curve of pair-wise many-body potential.

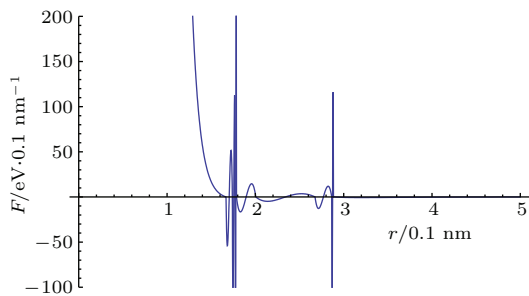


图4 对势型多体势的作用力曲线

Fig. 4. Force curve of pair-wise many-body potential.

3 主要结果

采用分子动力学程序Lammps, 由拟合得到的势函数L-J-rn对 α -B晶体的结构进行优化, 并与本

文构建的L-J对势、Tersoff势^[12]进行对比. 模拟的 α -B晶体采用三维周期结构, 模拟盒子(box)中包含3072个B原子, 原子的初始排列与 α -B晶体($R\bar{3}m$ 群)相同, 但进行几何构型优化时不考虑点群对称性.

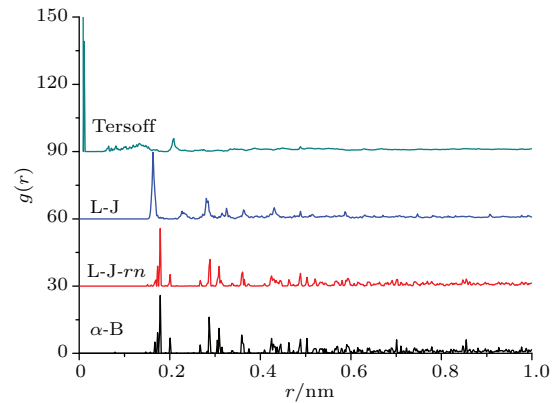


图5 三种原子间相互作用势函数得到的结构径向分布函数
Fig. 5. Radial distribution functions of the structures corresponding to three interatomic potential functions.

图5中给出了不同结构对应的径向分布函数 $g(r)$, α -B表示第一性原理计算得到的晶体结构, L-J-rn, L-J和Tersoff分别代表利用L-J-rn对势型多体势、L-J对势和Tersoff势进行分子动力学能量最小化得到的晶体结构. 其中Tersoff势的截断距离较小(0.21 nm), 其径向分布函数的范围也较小,

图中的曲线是对相应的结构数据经过重新绘制得到. 图6给出了晶体的中心区域部分的几何构型图. 图6(a)为第一性原理所给出的完整晶体构型, L-J- rn 对势型多体势的结果[图6(b)所示], 与第一原理计算的结构几乎完全相同, 而L-J对势的结果(图5)在0.17 nm附近只有一个峰, 其他峰的位置

也与完整晶体差别很大, 由图6(c)的几何结构可知, 该晶体出现了大区域聚集和真空层, 与实际偏差较大. 图5中Tersoff势得到的分布函数的第一峰的位置过小, 说明有些原子距离小于0.05 nm, 几乎重叠, 而且其峰值分布也与晶体完全不同, 呈现很多小区域的聚集.

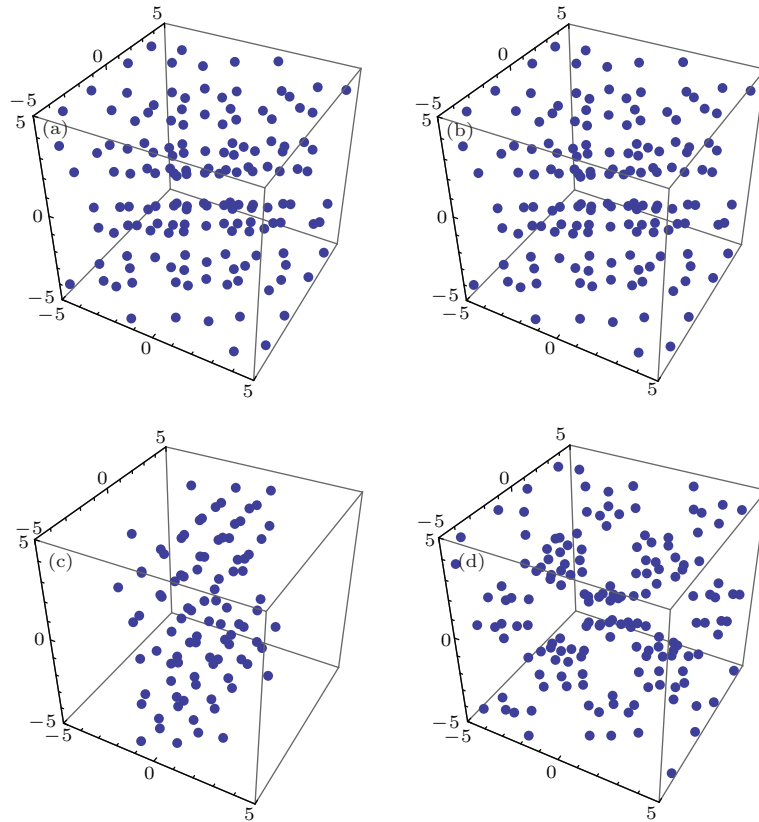


图6 α -B晶体的局部原子结构图, 不同势函数下 Lammmps 模拟的结果 (a) 初始构型; (b) L-J- rn 势函数; (c) L-J 势函数; (d) Tersoff 势函数

Fig. 6. Partial structure of the α -boron crystal, after simulation by Lammmps using different potential functions: (a) initial structure; (b) L-J- rn potential function; (c) L-J potential function; (d) Tersoff potential function.

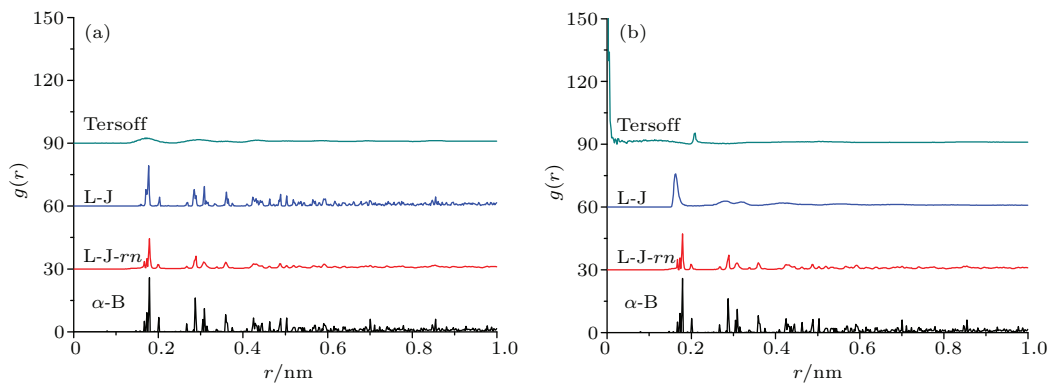


图7 在2000 K温度下, 利用MD模拟100步(10 fs)(a), 经过能量最小化(b), 三种势函数得到的径向分布函数(RDF)曲线与 α -B完整晶体比较

Fig. 7. RDF curves of (a) under temperature 2000 K, after 100 time-steps (10 fs) MD simulation, then (b) after energy minimization, by three different potential functions.

为了进一步考察L-J- rn 对势型多体势,我们对两种偏离完整晶体的结构进行能量最小化.利用分子动力学(MD)方法,对三种不同的势函数在NVT系综下进行热力学演化,获得偏离完整晶体的结构.模拟的参数选择是:温度2000 K,步长0.1 fs,总步数分别为100步和1000步,得到两种偏离结构.图7和图8为100步热力学演化以及之后的能

量最小化对应的结果.由图7(a)、图8(a)和(b)可知,经过10 fs的演化(时间较短),L-J- rn 对势型多体势和L-J对势的对应结构几乎相同.但是图7(a)显示Tersoff势的结构已经是非晶态了,虽然在结构图[图8(c)]中并不明显.经过能量最小化后,只有L-J- rn 对势型多体势能够给出接近完整晶体的结果[图7(b)和图8(d)所示].

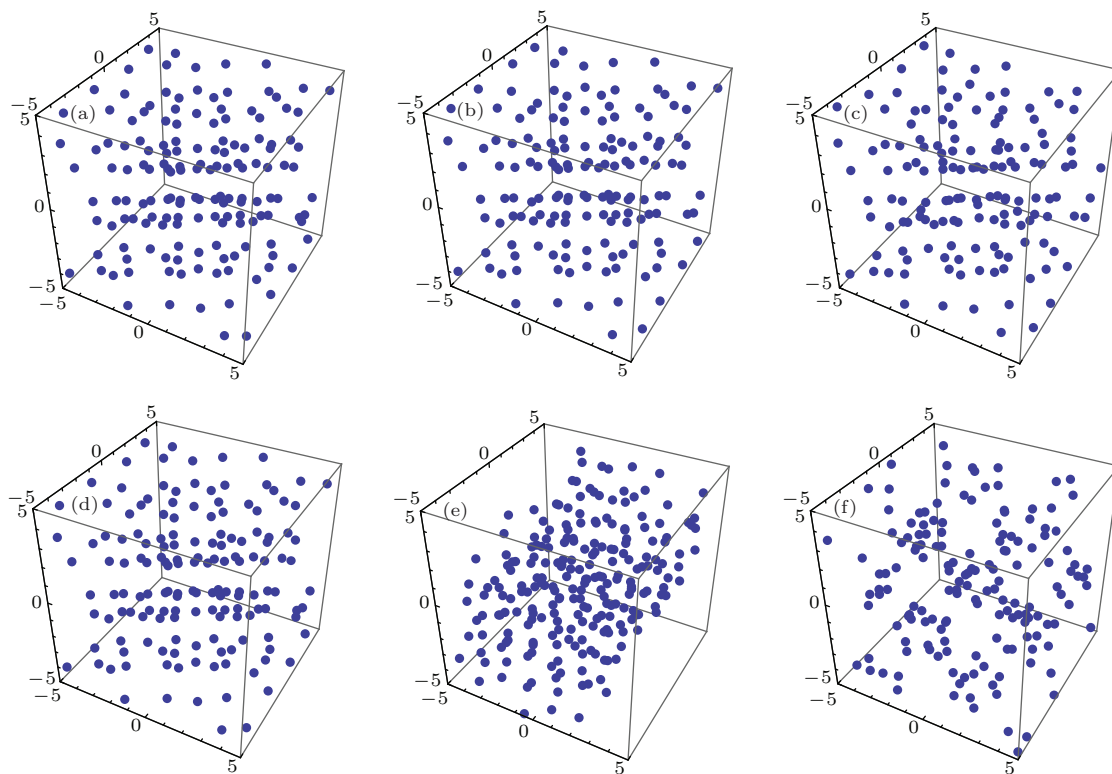


图8 在2000 K温度下,利用MD模拟10 fs后,不同势函数下Lammps模拟的结果 (a) L-J- rn 势函数; (b) L-J势函数; (c) Tersoff势函数;再经过能量最小化; (d) L-J- rn 势函数; (e) L-J势函数; (f) Tersoff势函数

Fig. 8. Partial structure of the α -boron crystal, after simulation under temperature 2000 K, after 100 time-steps (10 fs) MD simulation: (a) L-J- rn potential function; (b) L-J potential function; (c) Tersoff potential function; then after energy minimization, (d) L-J- rn potential function; (e) L-J potential function; (f) Tersoff potential function, by three different potential functions.

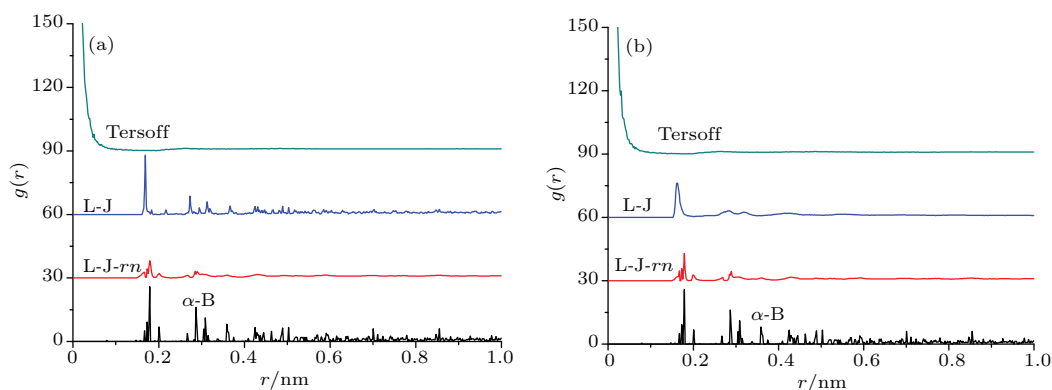


图9 在2000 K温度下,利用MD模拟1000步(100 fs)(a),经过能量最小化(b),三种势函数得到的RDF曲线与 α -B完整晶体比较

Fig. 9. RDF curves of (a) under temperature 2000 K, after 1000 time-steps (100 fs) MD simulation, then (b) after energy minimization, by three different potential functions.

图9和图10是1000步热力学演化及能量最小化对应的结果. 虽然L-J-*rn*对势型多体势给出的结果与完整晶体也有些差距[图9(b)和图10(d)所示], 但L-J对势和Tersoff势的结果已与非晶体

对应.

上述计算表明, L-J-*rn*对势型多体势能够得到与第一原理(精确而可靠)比较一致的结果.

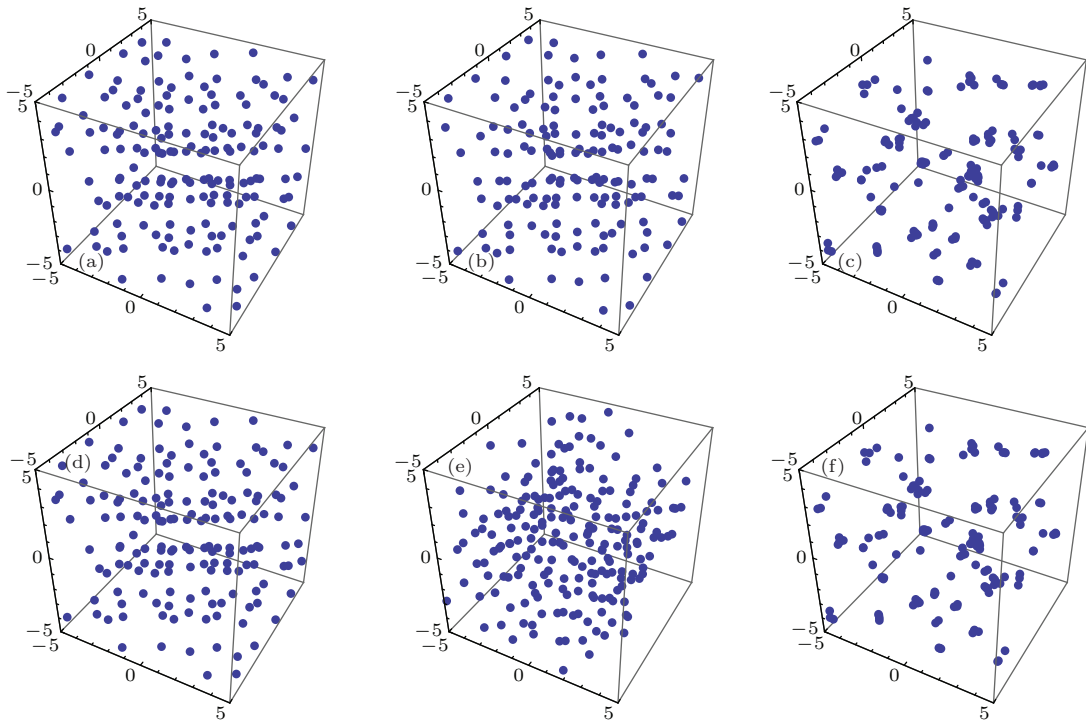


图10 在2000 K温度下, 利用MD模拟100 fs后, 不同势函数下Lammps模拟的结果 (a) L-J-*rn*势函数; (b) L-J势函数; (c) Tersoff势函数, 再经过能量最小化; (d) L-J-*rn*势函数; (e) L-J势函数; (f) Tersoff势函数

Fig. 10. Partial structure of the α -boron crystal, after simulation under temperature 2000 K, after 1000 time-steps (100 fs) MD simulation: (a) L-J-*rn* potential function; (b) L-J potential function; (c) Tersoff potential function, then after energy minimization; (d) L-J-*rn* potential function; (e) L-J potential function; (f) Tersoff potential function, by three different potential functions.

4 结 论

本文针对 α -B晶体($R\bar{3}m$ 群)构建一种Lennard-Jones型对势和一种对势型多体势. 利用 α -B晶体的第一原理计算结果来确定势函数参数. 并利用分子动力学的能量最小化方法对这两类势函数以及Tersoff势函数分别进行比较. 结果表明: Lennard-Jones对势和Tersoff势的结果与完整 α -B晶体构型有较大偏离; 而对势型多体势, 无论初始晶体构型完整与否, 其结果与完整 α -B晶体构型比较一致.

参考文献

[1] Yang J S, Huang D H, Cao Q L, Li Q, Wang L Z, Wang F H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 098101
 [2] Yu T, Xie H X, Wang C Y 2012 *Chin. Phys. B* **21** 026104
 [3] Zhang B L, Wang J, Hou Q 2011 *Chin. Phys. B* **20** 036105

[4] Wang X, Liu Y X, Wang Y H, Ma Z N, Shan Y N, Wang J Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** s035 (in Chinese) [王迅, 刘艳侠, 王悦华, 马振宁, 单亚拿, 王景禹 2009 物理学报 **58** s035]
 [5] Wang C Y, Wang Z Q, Meng Q Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3370 (in Chinese) [王超营, 王振清, 孟庆元 2010 物理学报 **59** 3370]
 [6] Oganov A R, Chen J H, Gatti C, Ma Y Z, Ma Y M, Glass C W, Liu Z X, Yu T, Kurakevych O O, Solozhenko V L 2009 *Nature* **457** 863
 [7] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2717
 [8] Plimpton S J 1995 *J. Comp. Phys.* **117** 1
 [9] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
 [10] Lennard-Jones J E 1924 *Proc. R. Soc. Lond. A* **106** 463
 [11] Wang X, Yu Z Q, Liu Y X, Sun H 2015 *Empirical Pairwise Many-body Potentials for C₆₀ Cluster and Diamond Crystal* (submitted to Nature)
 [12] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **37** 6991

Construction of Lennard-Jones pair potential and pairwise many-body potential for crystal α -boron*

Yu Zhi-Qing^{1)2)†} Wang Xun²⁾ Liu Yan-Xia³⁾⁴⁾ Wang Mei¹⁾ Yang He¹⁾ Xue Xiang-Xin¹⁾

1) (School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

2) (School of Science, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China)

3) (School of Physics, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

4) (Titanium Alloys Division, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(Received 14 November 2014; revised manuscript received 26 December 2014)

Abstract

For α -boron, $R\bar{3}m$ group, Lennard-Jones (L-J) pair potential function is fitted, and a pairwise many-body potential is constructed. For constructing both interatomic potentials, only the atomic average cohesive energy and geometric information are needed. And the cohesive energy and geometry of α -boron crystal are calculated by first-principles code Castep. The fitting procedure for the potentials is as follows. For L-J potential, the minimum of the function is set to be located at the nearest neighbors. For the pairwise many-body potential, L-J potential is minimal, and the form of the function is chosen as a piecewise function, which consists of the L-J function and polynomial function. The minima of L-J potential are located at the distances between the different neighbors of atoms, and the potential barriers are at the midpoints of the distances of the two neighbor minima. L-J potential, L-J pair potential, and Tersoff potential for boron are tested and compared with each other, by energy minimization method in molecular dynamics (MD) simulation. The radial distribution function is used to analyze the structure obtained from the simulation results obtained by using different potentials. The results show that the structure after minimization deviates significantly from the initial crystal of α -boron by L-J potential, and final structure is consistent well with the initial ideal crystal, with L-J potential used. The NVT ensemble is used in MD simulation, where the temperature is set to be 2000 K, and the α -boron crystal experiences the thermodynamic evolutions for 10 fs and 100 fs, to obtain the deviated initial structures. Then the minimization by MD simulation is made to test the three potentials, which also shows that the L-J potential can give the much better result than the other two potentials.

Keywords: α -boron crystal, Lennard-Jones pair potential, pairwise many-body potential, molecular dynamics

PACS: 34.20.Cf, 61.50.Lt, 61.66.-f

DOI: [10.7498/aps.64.103401](https://doi.org/10.7498/aps.64.103401)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51474056, U1261120).

† Corresponding author. E-mail: haodalong218@163.com