



Doctoral Thesis

Unraveling microscopic origins of complex behavior of carbon and sodium with neural-network potentials

Author(s):

Eshet, Hagai

Publication Date:

2011

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-007158022> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 19877

Unraveling Microscopic Origins of Complex Behavior of Carbon and Sodium with Neural-Network Potentials

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Hagai Eshet

M. Sc. Hebrew University of Jerusalem

Date of birth

13. February 1976

citizen of

Israel

accepted on the recommendation of

Prof. Michele Parrinello

Prof. Nicola Spaldin

2011

Zusammenfassung

Das Verständnis von komplexen physikochemischen Vorgängen in Materialien bei hohen Drücken und Temperaturen ist von enormer praktischer und grundlegender Wichtigkeit. Die Schwierigkeit solche Bedingungen experimentell zu realisieren machen Computersimulationen zu einem unverzichtbaren Werkzeug um das Verhalten bei hohen Drücken und Temperaturen zu untersuchen. Wegen der Unzulänglichkeit von empirischen interatomaren Potentialen und dem hohen Rechenaufwand von *ab initio* Simulationen waren Computersimulationen von Hochdruck und Temperatur Materialien bisher nur eingeschränkt erfolgreich.

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt darin zum mikroskopischen Verständnis von bisher unverstandenen Phänomene der Elemente Kohlenstoff und Natrium bei hohen Drücken mit Hilfe von Molekulardynamik (MD) Simulationen beizutragen. Die Einschränkungen von Computersimulationen dieser Elemente werden hierbei durch den Einsatz einer neuartigen Methode zur Repräsentation von *ab initio* Potentialhyperflächen mit Hilfe von neuronalen Netzen (NN) umgangen. Diese NN Potentiale erlauben es die Genauigkeit einer *ab initio* Beschreibung der interatomaren Wechselwirkungen mit der rechnerischen Effizienz von empirischen Kraftfeldern zu kombinieren. Die in dieser Arbeit konstruierten NN Potentiale für Kohlenstoff und Natrium ermöglichen MD Studien von ungeahnter Systemgröße und Genauigkeit. Die hier präsentierten Ergebnisse befassen sich mit einer ganzen Reihe von Fragestellungen bezüglich des Verhaltens der Hochdruckphasen dieser Elemente.

Insbesondere wurde das Kohlenstoff NN Potential dazu verwendet um umfassende Berechnungen der freien Energie von Graphit und Diamant durchzuführen. Hierbei wurde gezeigt, dass Kernquanteneffekte für die beobachtete Abflachung der Koexistenzkurve unterhalb von 1000 K verantwortlich sind. Weitere Untersuchungen zur Keimbildung von Diamant liefern neue Einsichten des atomaren Mechanismus der direkten Phasenumwandlung von Graphit zu Diamant. Dies manifestiert, dass bei Graphit zu Diamant Koexistenzdruck, wegen der großen benötigten Deformationen die mit der Bildung von Diamant einhergehen, keine Phasenumwandlung beobachtet werden kann und erklärt zudem die Entstehung der hexagonalen Diamant anstatt der stabileren kubischen Phase.

Im Fall von Natrium lässt sich mit dem NN Potential das vollständige Phasendiagramm bis zu 1000 K und 120 GPa zu rekonstruieren. Zudem erlaubt es Einblicke in elektronische, strukturelle und dynamische Eigenschaften von dichtem Natrium zu gewinnen. Eines der wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit ist eine neuartige Erklärung des ungewöhnlichen Abfalls der Schmelztemperatur von Natrium bei hohem Druck. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten kann kein Zusammenhang zwischen dem Abfall der Schmelztemperatur und einem potentiellen flüssig-flüssig Phasenübergang festgestellt werden. Vielmehr lässt sich dies eher auf die Abschirmung der interatomaren Wechselwirkungen durch Leitungselektronen zurückführen, welche bei hohem Druck eine Abschwächung der abstossenden Interaktionen induzieren.

Die theoretischen Modelle und Methoden dieser Doktorarbeit erlauben es komplexe mikroskopische Vorgänge unterschiedlichster Materialien zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Arbeit haben unmittelbare Auswirkungen für das Verständnis verschiedenster Phänomene in zahlreichen Metallen und Legierungen, sowie auf Kohlenstoff basierenden Nanomaterialien.

Abstract

Understanding complex physicochemical processes in materials at high pressures and temperatures is of tremendous practical and fundamental importance. Experimental difficulties in accessing such conditions make computer simulations an indispensable tool for studying high-pressure high-temperature (HPHT) behavior. However, computer simulations have had only limited success in modeling HPHT materials mainly because of the inadequacy of empirical potentials to describe the interatomic interactions in HPHT phases and the computational expense of *ab initio* simulations.

The main objective of the research performed in this work was to contribute to the understanding of microscopic origins of previously unexplained phenomena in the behavior of high-pressure carbon and sodium using molecular dynamics (MD) simulations. The computational limitations in modeling these elements were circumvented by employing an emerging methodology for the neural-network (NN) representation of *ab initio* potential energy surfaces. The NN potentials combine the accuracy of a first-principle description of interatomic interactions with the computational efficiency of empirical force fields. The construction of the NN potentials for carbon and sodium performed in this work enabled molecular dynamics (MD) studies of these elements on an unprecedented scale. The results presented here address a number of debated questions about the behavior of high-pressure phases of these elements.

In particular, the NN potential for carbon was used to perform extensive free-energy simulations of the graphite-diamond coexistence curve

that showed that nuclear quantum effects are responsible for the flattening of the curve observed at temperatures below 1000 K. The large-scale NN-based study of diamond nucleation from graphite offered new insights into the atomistic mechanism for the direct graphite-to-diamond phase transition. It demonstrated that the transformation is not observed at the graphite-diamond coexistence pressure in the static compression experiments because of the prohibitively large strains accompanying the formation of diamond nuclei. This study also explained the formation of the metastable hexagonal diamond phase instead of the stable cubic phase by showing that the lattice distortions around nuclei of cubic diamond are substantially larger than those around hexagonal diamond nuclei.

In the case of sodium, the NN potential was used to perform reconstruction of the phase diagram in the region up to 1000 K and 120 GPa. It also enabled a unique insight into the electronic, structural and dynamical properties of dense sodium. One of the most important findings presented here is a new explanation of the dramatic anomalous drop in the melting temperature of sodium at high pressure. It was discovered that, contrary to the previous reports, the drop in melting temperatures is not a consequence of liquid-liquid phase transitions. Instead, it can be attributed to the screening of interionic interactions by conduction electrons, which at high pressure induces a softening in the short-range repulsion wall.

The theoretical models and computational methodologies presented in this thesis offer new opportunities for investigating of complex microscopic processes in a wide range of materials. The findings obtained in this work will have immediate practical implications for understanding various phenomena in the behavior of numerous metals and alloys as well as carbon-based nanomaterials.