

Projekt nr C.6.6

Modelowanie struktury mikrokryształów metodą symulowanego wyżarzania

Teoria

Potencjał Lennarda–Jonesa uwzględniający wyłącznie oddziaływanie dwuciałowe staje się niewystarczający do modelowania układów o innej strukturze niż heksagonalna (w 2D) oraz regularnej FCC (w 3D).

W modelowaniu innych struktur trzeba więc uwzględniać oddziaływania wielociałowe. Istnieje cała gama wielocząstkowych i na ogół półempirycznych potencjałów dostosowanych do modelowania właściwości różnych materiałów [1]. Do symulacji układów złożonych z pierwiastków metali alkalicznych i ziem rzadkich, samoistnych półprzewodników, metali przejściowych, miedziowców i lantanowców używa się między innymi grupy potencjałów Murrella–Mottrama [2].

Energia potencjalna V oddziaływań międzyatomowych obciąża do składowych dwu- i trójcząstkowych ma postać:

$$V = \sum_i \sum_{j>i}^{N-1} V_{ij}^{(2)} + \sum_i \sum_{j>i}^{N-2} \sum_{k>j}^N V_{ijk}^{(3)}. \quad (1)$$

Człony dwucząstkowe dane są poprzez funkcję:

$$V_{ij}^{(2)} = -D \cdot (1 + a_2 \rho_{ij}) \cdot \exp(-a_2 \rho_{ij}), \quad (2)$$

gdzie $\rho_{ij} = (r_{ij} - r_e) / r_e$, r_{ij} jest odległością między i -tą i j -tą cząstką, D jest parametrem skalującym energię, r_e jest odległością pary cząstek minimalizującą wartość (2), zaś a_2 determinuje „twardość” oddziaływania.

Trójczątkowa część energii potencjalnej (1) dana jest formułą:

$$V_{ijk}^{(3)} = D \cdot P(Q_1, Q_2, Q_3) \cdot F(a_3, Q_1), \quad (3)$$

gdzie współrzędne (Q_1, Q_2, Q_3) definiowane są poprzez układ równań:

$$\begin{pmatrix} Q_1 \\ Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} & \sqrt{1/3} \\ 0 & \sqrt{1/2} & -\sqrt{1/2} \\ \sqrt{2/3} & -\sqrt{1/6} & -\sqrt{1/6} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \rho_{ij} \\ \rho_{jk} \\ \rho_{ki} \end{pmatrix}, \quad (4)$$

zaś wielomian P i funkcja tłumiąca F definiowane są jako:

$$P(Q_1, Q_2, Q_3) = c_0 + c_1 Q_1 + c_2 Q_1^2 + c_3 (Q_2^2 + Q_3^2) + c_4 Q_1^3 + c_5 Q_1 (Q_2^2 + Q_3^2) + c_6 (Q_3^3 - 3Q_3 Q_2^2), \quad (5)$$

$$F(a_3, Q_1) = 1 / \cosh(a_3 Q_1). \quad (6)$$

Półempiryczność wzoru (1) manifestuje się w doborze parametrów potencjału dopasowujących wyniki symulacji do znanych z doświadczenia energii powierzchniowej, energii tworzenia wakansji w sieci, wartości stałej sieciowej, stałej sprężystości czy częstości fononowych.

Przykładowo dla atomów miedzi, srebra i złota wartości tych parametrów dobrane przez Coxa *et al.* [3] wynoszą:

parametr	Cu	Ag	Au
a_2	7	7	9
a_3	9	9	10
D [eV]	0,888	0,722	1,0912
r_e [Å]	2,448	2,799	2,7725
c_0	0,202	0,204	0,2794
c_1	-0,111	-0,258	-0,2770
c_2	4,990	6,027	5,3532
c_3	-1,369	-1,262	-2,4844
c_4	0,469	-0,442	5,4158
c_5	-2,630	-5,127	-11,0954
c_6	1,202	2,341	5,9364

Metoda numeryczna

Do wyznaczenia konfiguracji kilku atomów współdziałających potencjałem (1) posłużymy się metodą *symulowanego wyżarzania* [4, 5].

Na początku symulacji utworzymy pseduosferyczny klaster N atomów rozłożonych wewnątrz sfery o promieniu $\propto N^{1/3}$ tak, aby odległość między dwoma dowolnymi atomami była większa niż $0,7 r_e$ i jednocześnie każdy atom miał przynajmniej jednego sąsiada w odległości mniejszej niż $1,3 r_e$.

Metoda symulowanego wyżarzania wymaga losowej zmiany położenia atomów: nowe położenie atomu losujemy wewnątrz sfery o promieniu d , wokół jego starego położenia.

Po każdym losowym przeniesieniu pojedynczego atomu zgodnie ze schematem Metropolisia [4, 5] sprawdzamy czy zaproponowana konfiguracja atomów daje zmniejszenie całkowitej energii potencjalnej układu (1):

- jeśli tak, to akceptujemy tę konfigurację,
- w przeciwnym wypadku, taką konfigurację akceptujemy z prawdopodobieństwem danym czynnikiem boltzmannowskim $\exp(-\Delta E/k_B T)$, gdzie ΔE jest różnicą całkowitej energii obu konfiguracji, k_B stałą Boltzmana zaś T temperaturą mierzoną w skali bezwzględnej.

Procedurę przenoszenia atomów do losowo wybranych miejsc powtarzamy wielokrotnie do osiągnięcia przez układ minimum energii.

Zadania do wykonania

- Proszę napisać program poszukujący konfiguracji $N=2, \dots, 11$ atomów złota oddziaływających potencjałem (1) odpowiadającej globalnego minimum energii V_{\min} [6].
- Jako test programu proszę porównać otrzymaną w symulacji dla $N=2$ odległość między atomami z wynikiem analitycznym.
- Metoda symulowanego wyżarzania wymaga sukcesywnego obniżania temperatury: sposób i tempo tych zmian należy dobrać eksperymentalnie, tak aby mniej więcej 1/3–1/2 prób była akceptowanych. Początkową temperaturę w zależności od rozmiaru układu proszę przyjąć między 1500 [K] ($N=2$) a 2000 [K] ($N=11$).
- Mniej więcej co sto kroków Monte Carlo należy również zmieniać (zmniejszać) promień d kuli wewnątrz której losowane są nowe położenia atomów. Początkowo przyjąć $d \approx 1$ [Å].

- Dla każdego z N należy przeprowadzić około stu niezależnych „wyzarzeń” układu z różnymi (losowymi) konfiguracjami początkowymi – jako wynik symulacji wskazać konfigurację odpowiadającą najmniejszej energii V_{\min} po wykonaniu kilkudziesięciu tysięcy kroków Monte Carlo.
- Dla każdego N zwizualizować klaster i określić jego parametry: strukturę, odległości międzyatomowe, kąty międzykrawędziowe, średnią energię wiązania na atom ($E_b = -V_{\min}/N$).
- Sporządzić wykres $E_b(N)$.

Literatura

- [1] S. Erkoc, *Ann. Rev. Computat. Phys.* **IX** (2001) 1.
- [2] J. N. Murrell, R.E. Mottram, *Mol. Phys.* **69** (1990) 571.
- [3] H. Cox, X. Liu, J.N. Murrell, *Mol. Phys.* **93** (1998) 921.
- [4] F. J. Vesely, *Computational Physics, An Introduction*, Plenum Press (New York, 2000).
- [5] J. Adamowski, *Wykład z metod obliczeniowych fizyki*.
- [6] N. T. Wilson, R. I. Johnston, *Eur. Phys. J.* **D12** (2000) 161.