

# **STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST**

## **MONTE CARLO SIMULACE ATOMÁRNÍCH KLASTRŮ**

**Miroslav Rapčák**

**David Pěgrímek**

**Orlová, 2009**

# **STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST**

## **MONTE CARLO SIMULACE ATOMÁRNÍCH KLASTRŮ MONTE CARLO SIMULATION OF ATOMIC CLUSTERS**

Autoři:	Miroslav Rapčák David Pěgřímek
Škola:	Gymnázium a SOŠ Orlová, p.o. Masarykova 1313, Orlová 735 14
Studijní obor:	79-41-K/401
Konzultant:	Mgr. Aleš Vítek

**Orlová, 2009**

## **Prohlášení**

*Prohlašujeme, že jsme svou práci vypracovali samostatně a použili jsme pouze podklady (literaturu, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.*

*Nemáme závažný důvod proti zpřístupnění této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.*

V ..... dne ..... podpis: .....

## **Poděkování**

**Velmi děkujeme Mgr. Aleši Vítkovi za pomoc, trpělivost a rady, které nám během práce poskytnul. Bez jeho pomoci by tato práce nemohla vzniknout.**

**Dále děkujeme skupině fyziky klastrů v čele s Doc. RNDr. René Kalusem, Ph. D. za podnětné připomínky a dotazy. Za ochotu děkujeme také Doc. RNDr. Daliboru Dvořákovi, CSc., Ing. Milanu Rapčákovi a učitelům naší školy, jmenovitě: Mgr. Jiřímu Mazurkovi a Mgr. Ladislavu Šedovi.**

## ANOTACE

Klastry stojí se svými velikostmi i vlastnostmi na spojnici jednotlivých částic a makroskopických systémů. To přináší mnoho odlišností a jejich potenciální aplikační možnosti, jako je například v dnešní době bouřlivě se vyvíjející nanotechnologie. Teoretická fyzika klastrů je relativně mladý obor. Vzniknul v sedmdesátých letech 19. stol. a dodnes se jím zabývá mnoho světových pracovišť. V anglickém jazyce bylo už mnoho publikováno, avšak ještě mnoho zůstává neobjeveno. V českém jazyce je toho doposud jen málo.

V úvodu práce je shrnuto, co jsou klastry a čím se fyzika klastrů zabývá. Práce se zabývá Monte Carlo simulacemi problémů, které jsou analyticky neřešitelné a numericky velmi náročné. Práce je zaměřena na hledání stabilních struktur atomárních klastrů a jejich termodynamických vlastností v NVT, NVE a NpT souborech.

V přílohách jsou námi napsané programy v programovacím jazyku Fortran 90, pro hledání stabilních struktur a měření termodynamických veličin ve všech jmenovaných souborech, kromě NVE, kde není možné hledat stabilní struktury. Naměřili jsme struktury malých a středně velkých klastrů a závislosti termodynamických veličin, které je popisují. Ke svým měřením jsme používali superpočítače na Ostravské univerzitě a VŠB. Na závěr práce uvádíme výhledy dalšího výzkumu v této oblasti.

Naměřené hodnoty jsou přehledně graficky zpracovány a mohou sloužit jako podklad k dalšímu výzkumu klastrů, či vývoji nových materiálů. Stabilní struktury jsou porovnány s výsledky univerzity v Cambridge a shodují se s velkou přesností. Novost práce tkví v simulaci NpT, která zatím nebyla metodou Monte Carlo pro malé klastry realizována a umožnila nám napočítat celý fázový diagram klastrů.

**Klíčová slova:** atomy, klastry, klástry, Monte Carlo, simulace, NVT, NpT, NVE, termodynamika, statistická fyzika, mikrokanonický, kanonický, Lennard-Jones, potenciál, simulované žíhání, Fortran, struktury, argon, vzácné plyny

## ANOTATION

Clusters with their properties stand in the gap of single particles and bulk matter. This brings about many differences and their potential applications like rapidly developing nanotechnology. Theoretical physics of clusters is relatively a young branch. It emerged in 70's of the 20<sup>th</sup> century and it has been an object of interest in many world workplaces up to now. Many treatises have been published in English, but much has not been discovered yet. Nothing has been published in Czech yet.

The preface summarizes, what the clusters are and what is the cluster physics deals with. The treatise is focused on Monte Carlo simulation of problems that are not solvable analytically and numerically are very hard. The treatise is focused on finding stable structures of clusters and their thermodynamical properties in NVT, NVE and NpT assemblages.

In appendix, there are programmes written by us in the programming language Fortran 90 for finding stable structures and measurement of thermodynamical quantities in all assemblages mentioned above, except NVE, where it is not possible to find stable structures. We have measured structures of small and middle-sized clusters and relations between thermodynamical quantities which describe them. For our measurements we used supercomputers at Ostrava University and Technical University of Ostrava. In the end we present new possibilities of further research in this branch.

Measured data are processed clearly and they can be used as a source in further research of clusters or developing new materials. Stable structures are compared with data measured by Cambridge University and they are accurately consistent. Newness of treatise consist in NpT simulation by Monte Carlo method, which has not been realized for clusters yet and that simulation enabled us to count the whole phase diagram of clusters.

**Key words:** atoms, clusters, Monte Carlo, simulation, NVT, NpT, NVE, thermodynamics, statistical physics, microcanonical, canonical, Lennard-Jonnes, potential, simulated annealing, Fortran, structures, argon, rare gase

## Obsah

<b>1. Úvod .....</b>	<b>8</b>
1.1 Co jsou to klastry .....	8
1.2 Význam klastrů .....	8
1.3 Modelování ve fyzice klastrů .....	9
1.4 Příprava klastrů a experimentální výzkum .....	10
<b>2. Termodynamika .....</b>	<b>11</b>
2.1 Mezimolekulární síly .....	11
2.2 Interakční modely .....	11
2.3 Nadplochy potenciální energie .....	13
2.4 Statistická termodynamika .....	14
2.4.1 Statistické soubory .....	14
2.4.2 Pravděpodobnost termodynamického stavu .....	15
2.4.3 Tepelné kapacity a fázové přechody .....	17
2.5 Termodynamika mikrosystémů .....	18
<b>3. Monte Carlo simulace .....</b>	<b>19</b>
3.1 Metoda Monte Carlo .....	20
3.2 Markovovy řetězce .....	20
3.3 Metropolisův algoritmus .....	22
3.4 Realizace Monte Carlo .....	23
3.5 Simulované žhání (simulated annealing) .....	23
3.6 Měření termodynamických vlastností klastrů .....	24
<b>4. Výsledky .....</b>	<b>27</b>
4.1 Použitá technika .....	27
4.2 Stabilní struktury .....	27
4.3 Termodynamika .....	28
<b>5. Závěr .....</b>	<b>29</b>
<b>6. Přílohy .....</b>	<b>31</b>

### Seznam tištěných příloh:

- 1.) Stabilní struktury klastrů vzácných plynů (2 – 21)
- 2.) Stabilní struktury klastrů vzácných plynů v krychlovém kontejneru
- 3.) Interakční energie klastrů vzácných plynů
- 4.) Srovnání vypočtených energií s Cambridge
- 5.) Stabilita klastrů a magická čísla
- 6.) Konvergenční profily
- 7.) Závislost interakční energie a tepelné kapacity na teplotě ( $\text{Ar}_2 - \text{Ar}_{14}$ )
- 8.) Srovnání fázových přechodů klastrů vzácných plynů
- 9.) Závislost interakční energie a tepelné kapacity na teplotě a tlaku ( $\text{Ar}_4$ )
- 10.) Závislost teploty na energii ( $\text{Ar}_{13}$ )

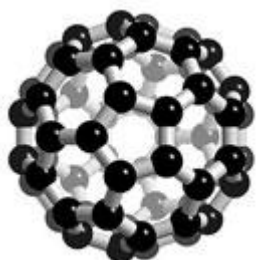
### Seznam CD příloh:

- 11.) Program pro výpočet stabilních struktur v NVT a NpT souboru a termodynamických vlastností v NVT, NpT a NVE souboru
- 12.) Zdrojové kódy k vytvořeným programům
- 13.) Kartézské souřadnice atomů stabilních struktur, které je možno vizuálně prohlédnout ve volně šiřitelném programu MolDraw, který rovněž přikládáme k práci
- 14.) Naměřená data, jejichž grafické zpracování přikládáme v tištěné podobě

# 1. Úvod

## 1.1 Co jsou to klastry?

Klastr (angl. *cluster*) je shluk atomů či molekul. Počet částic, které obvykle tvoří klastr, bývá řádově v rozmezí několika mála jednotek až několika stovek miliónů. Svou povahou patří na rozhraní mikrosvěta izolovaných atomů a malých molekul a makrosvěta kondenzované fáze. Na jedné straně pomyslné spojnice jsou malé klastry, v nichž si atomy či molekuly zachovávají do značné míry své individuální vlastnosti, na straně druhé je makroskopická tekutina či krystalická látka, ve které se individualita atomů a molekul zcela ztrácí. [1]



obr. 1.1: Fulleren  $C_{60}$   
[1]

Klastry mohou být složeny z atomů či molekul jednoho typu, nebo mohou obsahovat atomy a molekuly různých typů. První jmenované nazýváme homogenní a jsou to například klastry stříbra ( $Ag_N$ ), rtuti ( $Hg_N$ ), vody ( $[H_2O]_N$ ) nebo proslulé fullereny ( $C_N$ ) (viz. obr. 1.1). Směsné nazýváme heterogenními a je jím například klastr  $Na_NCl_M$ . [2]

Hlavním předmětem elementárního výzkumu klastrů je jejich geometrická a elektronová struktura, fyzikální a chemické vlastnosti a závislost těchto vlastností na velikosti klastrů. [2]

## 1.2 Význam klastrů

V současné době je značný zájem o teoretické i experimentální studium klastrů. Jeden z hlavních důvodů je ten, že klastry mají, při své velikosti, vlastnosti, které jsou naprosto odlišné od makroskopických látek či jednotlivých molekul a atomů. [2]

V přírodě se s klastry můžeme také setkat. Například mlha je tvořena molekulami vody, které se sdružují do párů, trojic a větších klastrů, až se z nich nakonec stanou kapičky vody, ledové krystalky nebo sněhové vločky. Vodní klastry můžeme najít také ve vysokých vrstvách atmosféry a mohou mít vliv na ozónovou vrstvu Země. Fullereny se vyskytují v malém množství v sazích, uhelných vrstvách a meteoritech. [6], [2]

Díky velkému počtu povrchových atomů v porovnání s počtem vnitřních atomů jsou klastry chemicky často velmi reaktivní a jsou schopny adsorbovat na svůj povrch další atomy. To je způsobeno nižším koordinačním číslem (mají méně blízkých sousedů) povrchových atomů. [4]

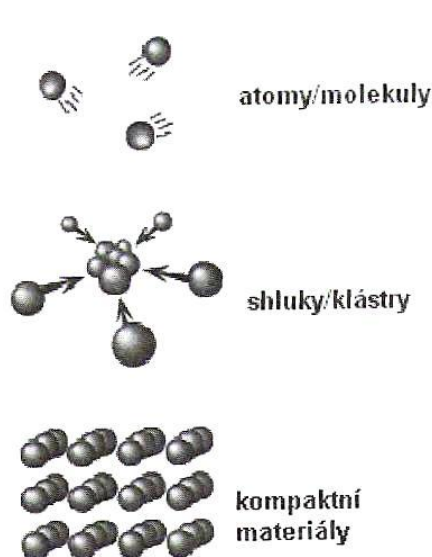
Klastry hrají důležitou roli v průběhu krystalizace, rozpouštění, fázové separaci a chemických reakcí. Mohou sloužit jako katalyzátory mnoha průmyslových reakcí. [4]

Z nanočástic mohou vznikat nové materiály, jejichž vlastnosti mohou být velmi odlišné od současných materiálů. Nové vlastnosti nanomateriálů jsou způsobeny tím, že obsahují relativně velké množství povrchových atomů, jedná se o kvantové systémy a mohou mít i strukturu, která je odlišná od krystalické struktury běžných materiálů.



O nanoklastrech někdy hovoříme jako o kvantových tečkách (angl. *quantum dots*). Tyto nanotečky mají optickou schopnost zbarvovat se, která je závislá na jejich tvaru a velikosti. Očekává se aplikace kvantových nanoteček v optoelektronice, fotosenzorice a chemii. [4] Předpokládá se také velká šíře aplikací fullerenu a z nich odvozených částic. [4]

### 1.3 Modelování ve fyzice klastrů



Protože je velké množství vlastností klastrů experimentálně těžko měřitelné, pomáhají nám je zjistit teoretické modely a počítačová technika. Data naměřená během „pseudoexperimentu“ uvnitř počítače jsou analyzována, porovnána s experimentem a mohou být dále využívána pro aplikační účely. Pseudoexperiment nemůže zcela nahradit reálné experimenty, ale představuje alternativu reálného experimentu, který je v laboratoři těžko proveditelný, nebezpečný, nebo jsou-li náklady na jeho provedení příliš velké. Navíc byla potvrzena dobrá shoda výsledků počítačových simulací a reálných experimentů. [10]

obr. 1.2: Schéma pro pochopení vzniku klastrů [4]

V teoretické fyzice klastrů se používá několik metod. Patří sem především metoda molekulární dynamiky (dále jen MD), metoda Monte Carlo (dále jen MC) a evoluční algoritmy. Evoluční algoritmy jsou výhodné především pro zjišťování stabilních struktur klastrů a jsou inspirovány přírodou. [8]

Zajímá-li nás časový vývoj systému, je vhodné použít MD. MD zobrazuje trajektorii, kterou daná částice prošla v čase na základě řešení pohybových rovnic a umožňuje i relativně jednoduchou simulaci složitých molekul. Její nevýhoda je však to, že při malých hustotách simuluje většinu času let molekuly a na rozdíl od MC neumožňuje dlouhá posunutí, což je velmi neefektivní. V neposlední řadě metoda MC dovoluje snažší implementaci technik, jak pro měření veličin, tak pro zvýšení efektivity metod (např. metoda paralel tempering MC). MC nám dovoluje také jednodušší překročení potenciálových bariér. Metoda MD je při dlouhých simulacích nepřesná. Elementy posunů atomů nejsou nekonečně malé, což má za následek odchylky od skutečné trajektorie. Simulace MC je však mnohdy zdlouhavá a neefektivní. [8]

Pro teoretické studium jsou nejdostupnější elektricky neutrální homogenní klástry vzácných plynů, protože atomy vzácných plynů jsou sféricky symetrické, mají uzavřené elektronové slupky a jejich ionizační energie je velmi vysoká. Proto je jejich interakční model velmi jednoduchý. Těmto klastrům byla v minulosti věnována značná pozornost. [16] U klastrů tvořených jinými chemickými prvky se alespoň kvalitativně očekávají podobné vlastnosti. [8]

## **1.4 Příprava klastrů a experimentální výzkum**

Klastry vzácných plynů můžeme zkoumat i experimentálně. Lze je snadno připravit v laboratoři, např. expanzí páry přes trysku do vakua. Dále je můžeme excitovat nebo disociovat ultrafialovým zářením. Můžeme zkoumat i jejich absorpční spektra. Iontové klastry lze snadno urychlit nebo roztrždit podle jejich hmotností působením elektrického nebo magnetického pole. [5]

## 2. Termodynamika

### 2.1 Mezimolekulární síly

Statistická termodynamika popisuje vlastnosti systému na základě znalostí interakce (vzájemného působení) částic, které tento systém tvoří. Molekuly na sebe působí silami, které jsou příčinou makroskopických vlastností těles. Síly jsou krátkodosahové a při vzdálenostech větších než 1 nm se prakticky neprojevují. Než se dostaneme podrobněji k základním principům termodynamiky, zaměříme se na modely interakcí částic. [10]

Současná fyzika rozlišuje čtyři základní síly: gravitační, elektromagnetickou, slabou jadernou (rozpad neutronu) a silnou jadernou (přitahování nukleonů v jádrech atomů). Interakci molekul způsobuje výhradně síla elektromagnetická. Částice se navzájem při velmi malé vzdálenosti svých jader silně odpuzují (jde o tzv. repulzi), kdy dochází k překryvu elektronových obalů. Tato odpuzivá síla je způsobena zaprvé elektrostatickým odpuzováním elektronů a za druhé se projevuje Pauliho vylučovací princip, který říká, že se dva elektrony (obecně fermiony) se stejným spinem nemohou vyskytovat ve stejném kvantovém stavu. Přitažlivé síly mohou být multipólové nebo disperzní Van der Waalsovy. Kovalentní vazby zde neuvažujeme, protože atomy klastrů obvykle nebývají vázány tímto způsobem. Mutipólová interakce je způsobena permanentní asymetrií rozložením náboje v molekule a přitažlivé síly působící mezi těmito multipóly se řídí Coulombovým zákonem. [10]

Díky disperzní Van der Waalsově interakci se mohou za nízkých teplot tvořit například i klastry vzácných plynů, přestože byly vzácné plyny ještě nedávno považovány za inertní. Disperzní síla je způsobena fluktuací náboje v elektronových obalech atomů. V atomu je téměř v každém okamžiku nesymetrické rozložení náboje, které je ale v průměru (v časově dlouhém intervalu) symetrické. Momentální asymetrie rozložení náboje má za následek vznik dipólu, který indukuje dipól i na druhém atomu a oba atomy se přitahují. [10]

### 2.2 Interakční modely

Jelikož je síla vektorová veličina, není vhodná pro popis stavu soustavy, a proto zavádíme potenciál  $u$ , který je funkcí pouze vzdáleností mezi středy molekul a atomů a je aditivní. Síla působící mezi dvěma částicemi je záporně vzatá derivace potenciální energie podle vzdálenosti, neboli  $\vec{F}(\vec{r}) = -\text{gradu}(u)$ . [10]

Párový potenciál je funkcí vzdálenosti mezi středy molekul a úhlů, charakterizujících jejich vzájemnou polohu. V dalším textu se budeme zabývat jen sféricky symetrickými částicemi (vzácné plyny), jejichž potenciál závisí jen na vzdálenosti mezi středy těchto částic

$$u = f(r). \quad (2.2.1)$$

Obrázek 2.2 znázorňuje typickou závislost párového potenciálu na vzdálenosti částic. [10]

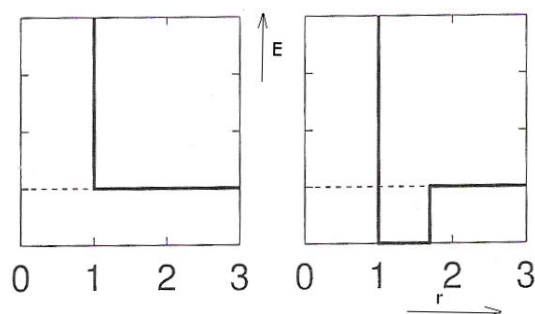
Potenciální energie vícečasticových systémů je rovna součtu párových příspěvků a korekčního členu. Pro tři částice je to

$$u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = u(r_{23}) + u(r_{12}) + u(r_{13}) + \Delta u_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}). \quad (2.2.2)$$

Korekční člen  $\Delta u_3$  se nazývá tříčasticový potenciál. Podobně se zavádí i vyšší potenciály. [10]

Jelikož jsou tříčasticové a vícečasticové korekce mnohem menší než párový potenciál jednotlivých částic, můžeme je zanedbat. Takovéto aproximaci říkáme pravidlo párové aditivity

$$U(\vec{r}^{(N)}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u(r_{ij}). \quad (2.2.3)$$



**Obr. 2.2:** Primitivní potenciály (Vpravo model tuhé koule, vlevo pravouhrlá potenciálová jáma) [8]

V následující části kapitoly se budeme zabývat modelovými párovými potenciály. Na začátek se zmíníme o dvou primitivních potenciálech, které jsou sice velmi hrubými aproximacemi skutečných systémů, ale v mnoha případech jsou pro svou jednoduchost výhodné a mají historický význam. První z nich je model tuhých koulí. Druhý potenciál je nazývaný modelem lepkavých koulí (angl. *sticky spheres*), které jsou modelovány pravouhrou potenciálovou jámou (*square well*). [10] Tato aproximace byla použita při první Monte Carlo simulaci, kdy Metropolis modeloval chování tekutin. Oba potenciály můžete vidět na obr. 2.2. [8]

Nejčastěji používaným párovým potenciálem je empirický mn potenciál. Tento potenciál velmi dobře modeluje Van der Waalsovy disperzní interakce vzácných plynů. Kvalitativně modeluje i interakci jiných prvků, či molekul. Obecně má tvar

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^m - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^n \right], \quad (2.2.4)$$

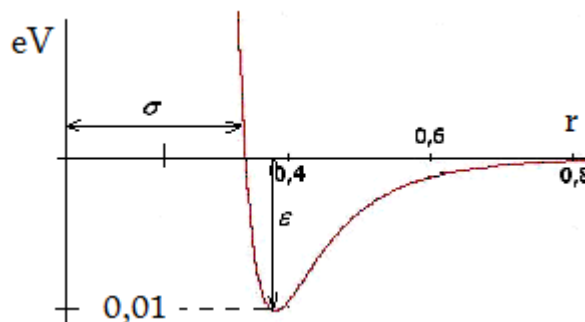
kde  $m \geq 12$ . Volba exponentů  $m = 12$  a  $n = 6$  dává jednoduchý a přitom poměrně realistický potenciál

$$u(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (2.2.4)$$

který se nazývá Lennard-Jonesův potenciál a jehož průběh je pro atomy argonu vidět na obr. 2.2. Konstantu  $\varepsilon$  nazýváme hloubkou potenciálové jámy a  $\sigma$  je vzdálenost, ve které je  $u(r) = 0$ . V tabulce 2.1 můžete vidět parametry  $\sigma$  a  $\varepsilon$  pro vzácné plyny. [10]

	$\sigma$ [nm]	$\epsilon$ [ $10^{-3}$ eV]
He	0.2556	0,8822
Ne	0.2790	3,0819
Ar	0.3405	10,342
Kr	0.3638	14,192
Xe	0.3961	19,950

**Tabulka 2.1:** Parametry Lennard-Jonesova potenciálu [10]



**Obr. 2.3:** Lennard-Jonesův potenciál pro Ar

Přesné potenciály (*ab initio* potenciály<sup>1</sup>) získáme teoreticky řešením Shrödingerovy rovnice. Interakční energie je rovna rozdílu energií základního stavu dvojice atomů a energie součtu základních stavů jednotlivých atomů. Takto se napočítají energie pro několik vzdáleností  $r$  a závislost  $u(r)$  se získá fitováním vhodné analytické formule na vypočtená data. Simulace pro zjišťování *ab initio* potenciálů se obvykle provádí metodou diffusion MC[11]

## 2.3 Nadplochy potenciální energie

V předchozí kapitole jsme se zabývali interakčními modely. V dalším textu budeme interakci atomů popisovat Lennard-Jonesovým potenciálem a budeme používat pravidlo párové aditivity.

Mějme klastř tvořený  $N$  atomy. Každý atom má z klasického pohledu svou polohu a hybnost. Obé jsou vektory o třech souřadnicích. Neuvažujeme-li rotaci, je stav atomu určen šestirozměrným vektorem ve fázovém prostoru. Fázový prostor můžeme rozdělit na dva podprostory. Prvním je prostor konfigurační, jenž udává polohu atomu. A druhým je prostor impulsový, který udává vektor hybnosti atomu. [9]

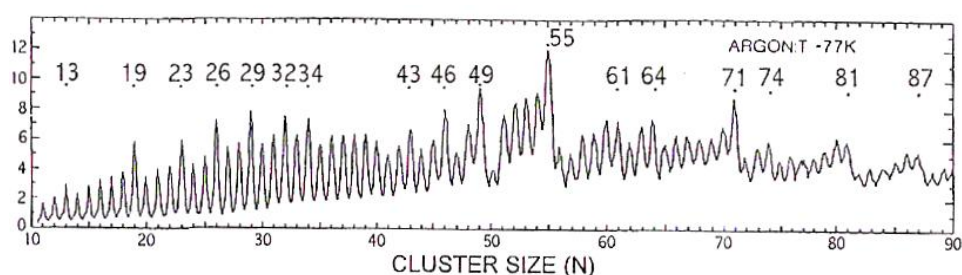
Jelikož je kinetická energie aditivní k energii interakční a s teplotou lineárně roste, nebude nás dále zajímat. Celkovou energii klastřů bychom získali přičtením členu  $\frac{1}{2} f kT$  pro danou teplotu, kde  $f$  je počet stupňů volnosti klastřů,  $k$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je termodynamická teplota. Proto nás bude zajímat jen konfigurační prostor. Máme tedy  $N$  atomů, jejichž stav je určen  $N$  polohovými vektory. Jinými slovy je stav klastřů určen  $3N$  rozměrným vektorem v konfiguračním prostoru. Nepůsobí-li na klastř vnější silové pole, nezávisí jeho energie na poloze v prostoru ani na otočení celého klastřů. Proto je šest složek vektoru, určujících stav klastřů, závislých na ostatních. Stav klastřů je ve skutečnosti určen  $3N - 6$  rozměrným vektorem v konfiguračním prostoru. Jinými slovy má klastř  $3N - 6$  stupňů volnosti. Pro lineární konfigurace klastřů je počet stupňů volnosti roven  $3N - 5$ . Každému takovému stavu je přiřazena určitá energie. Závislost energie na konfiguračním vektoru tvoří energetickou nadplochu v  $(3N - 6) + 1 = 3N - 5$  rozměrném prostoru. Energetická nadplocha (angl. *Potential energy surface*, PES) obsahuje obecně mnoho lokálních minim a jedno minimum globální. Konfiguraci odpovídající globálnímu minimu označujeme jako stabilní a konfigurace lokálních minim označujeme jako metastabilní.

<sup>1</sup> *Ab initio* (z lat.) = od počátku

Hledáme-li stav klastru s minimální energií, hledáme v podstatě globální minimum na energetické nadploše. Analyticky by se tento problém řešil nalezením bodů, v nichž jsou všechny parciální derivace podle všech ostatních proměnných nulové. V těchto bodech „podezřelých z extrému“ by se provedly druhé parciální derivace podle všech proměnných. Jsou-li všechny druhé parciální derivace v podezřelém bodě kladné, jedná se o minimum. Na závěr by se porovnal energie minim a nejhlubší minimum by se prohlásilo za globální.

Analytické hledání minim potenciálních energií se například u klastru o 13 atomech stává neřešitelným. Jednalo by se o řešení 33 rovnic o 33 neznámých. Tyto složité výpočty se provádí numericky s pomocí výpočetní techniky.

Klastry o různých počtech atomů jsou různě stabilní (mají různě hluboké globální minimum energie). Klastry o mimořádné stabilitě označujeme tzv. magickými čísly. Magická čísla určují počty atomů klastru, které tvoří zmíněné vysoce stabilní konfigurace. Vysoce stabilní jsou obvykle klastry s dokonalou strukturou dvanáctistěnu. Pro klastry vzácných plynů jsou magická čísla 13, 19, 23, 26, ... Na obr. 2.3.1 je vidět hmotnostní spektrum klastrů argonu. Vyšší píky ukazují zvýšenou stabilitu příslušných struktur. [7]



obr. 2.3.1: Hmotnostní spektrum klastrů Argonu [5]

## 2.4 Statistická termodynamika

### 2.4.1 Statistické soubory

Jak už bylo řečeno, statistická termodynamika popisuje vlastnosti systému na základě znalosti vzájemného silového působení (interakce) jednotlivých částic. Termodynamický stav soustavy charakterizují stavové veličiny, jimiž může být například teplota  $T$ , tlak  $p$ , objem  $V$ , či energie  $E$ . Každý termodynamický stav je slučitelný s velkým množstvím mikrostavů, které charakterizují vektory ve fázovém prostoru. Množinu všech mikrostavů, které jsou slučitelné s daným termodynamickým stavem, nazýváme statistickým souborem. Podle toho, jak je termodynamický systém zadán, rozlišujeme několik statistických souborů. Budou nás zajímat simulace v následujících systémech:

- 1) Mikrokanonický soubor (NVE soubor) je množina všech mikroskopických stavů s konstantním počtem částic, tlakem a energií. Odpovídá mu (adiabaticky) izolovaná soustava.

2) Kanonický soubor (NVT soubor) je množina všech mikroskopických stavů s konstantním počtem částic, objemem a teplotou. Odpovídá mu izotermicko-izochorický uzavřený systém.

3) Izotermicko-izobarický soubor (NpT soubor) je množina všech mikroskopických stavů, kterým odpovídá konstantní počet částic, tlak a teplota. [10]

## 2.4.2 Pravděpodobnost termodynamického stavu

Mikrovět je v neustálém pohybu. Částice mění své polohy a při vzájemných srážkách si vyměňují hybnosti. V důsledku toho se termodynamické veličiny stále mění s časem a fluktuují kolem svých středních hodnot

$$\langle X \rangle_{\tau} = \int_0^{\tau} X(t) dt, \quad (2.4.2.1)$$

kde  $X(t)$  je okamžitá hodnota veličiny v čase  $t$ ,  $\tau$  je časový interval měření a  $\langle X \rangle_{\tau}$  je její časový průměr. [10]

Mikrostavy odpovídající danému termodynamickému stavu se nevyskytují se stejnou pravděpodobností. Například stav, kdy jsou všechny částice plynu v rohu místnosti je mnohem méně pravděpodobný, než stav, kdy jsou částice rovnoměrně rozptýleny.

Označíme-li  $w_i$  pravděpodobnost výskytu  $i$ -tého mikrostavu a  $X_i$  hodnotu termodynamické veličiny, můžeme její souborový průměr definovat vztahem

$$\langle X \rangle_s = \sum_i w_i X_i. \quad (2.4.2.2)$$

Sumace se provádí přes všechny mikrostavy systému. [10]

Protože by výpočet časové střední hodnoty veličiny vyžadoval úplnou znalost řešení pohybových rovnic všech částic, je nutno užít pro výpočet střední hodnoty veličiny vztah 2.4.2.2 a postulovat rovnost časové střední hodnoty veličiny s jejím souborovým průměrem

$$\langle X \rangle_s = \langle X \rangle_{\tau}. \quad (2.4.2.3)$$

Tomuto vztahu se říká ergodická hypotéza a systémům, pro které platí, ergodické systémy. Dodnes není ergodická hypotéza obecně dokázána.

Statistická termodynamika dále postuluje, že pravděpodobnost mikrostavu je funkcí energie daného mikrostavu

$$w_i = f(E_i). \quad (2.4.2.4)$$

Je intuitivní, že systém preferuje stavy s nižší energií. [10]

V následující části kapitoly uvedu závislosti pravděpodobnosti nalezení mikrostavu za daných podmínek ve třech námi vyšetřovaných souborech.

Pravděpodobnost v NVE souboru – podle druhého postulátu je pravděpodobnost funkcí pouze energie daného mikrostavu. Jelikož mají všechny mikrostavy v NVE souboru stejnou energii, mají všechny jeho mikrostavy stejnou pravděpodobnost

$$w_i = w = konst. \quad (2.4.2.5)$$

A je-li  $W$  počet všech mikrostavů, je

$$w_i = \frac{1}{W}. \quad (2.4.2.6)$$

V simulacích prohledáváme jen konfigurační prostor. Proto musíme použít vztah pro pravděpodobnost výskytu dané konfigurace. Lze odvodit, že

$$w_i(\vec{r}^{(N,i)}) \sim [E - U(\vec{r}^{(N,i)})]^{\left(\frac{f}{2}-1\right)} \Theta[E - U(\vec{r}^{(N,i)})], \quad (2.4.2.7)$$

kde  $E$  je vnitřní energie systému,  $U(\vec{r}^{(N)})$  je interakční energie atomů celého systému a  $\Theta(x)$  je Heavisideova funkce, pro kterou platí  $\Theta(x) = 0$  pro  $x < 0$  a  $\Theta(x) = 1$  pro  $x \geq 0$ . [13]

Pravděpodobnost v NVT souboru - Mějme dvě NVT soustavy. Jsou-li  $E_1$  a  $E_2$  energie těchto systémů, je jejich celková energie  $E = E_1 + E_2$ . Pravděpodobnost nalezení prvního systému ve stavu  $d\Phi_1$  a zároveň druhého v  $d\Phi_2$  je rovna součinu pravděpodobností nalezení jednotlivých soustav v týchž stavech. Odtud plyne multiplikativnost rozdělovacích funkcí, resp. aditivnost jejich logaritmů

$$\ln \rho = \ln \rho_1 + \ln \rho_2. \quad (2.4.2.8)$$

Jelikož je pravděpodobnost stavu závislá pouze na vnitřní energii systému, dostáváme

$$\ln \rho(E_1 + E_2) = \ln \rho(E_1) + \ln \rho(E_2). \quad (2.4.2.8)$$

Odtud jde vidět, že  $\ln \rho$  musí být lineární funkcí energie. Pro pravděpodobnost mikrostavu dostáváme

$$w_i = \exp(\alpha - \beta E_i), \quad (2.4.2.9)$$

kde parametry  $\alpha$  a  $\beta$  jsou nezávislé na energii. Parametr  $\beta = 1/kT$  a parametr  $\alpha/kT$  má význam entropie systému a nemusíme ho v NVT simulacích uvažovat. Úplné odvození naleznete např. v [9]. V našich simulacích pokládáme  $E_i = U_i$ , kde  $U_i$  je celková interakční energie všech atomů klastru. Budeme používat vztah

$$w(\vec{r}^{(N,i)}) \sim \exp\left(-\frac{U(\vec{r}^{(N,i)})}{kT}\right), \quad (2.4.2.10)$$



kde  $k$  je Boltzmannova konstanta. [8]

Pravděpodobnost v NpT souboru – Rozdělení v tomto souboru bude podobné jako u NVT. Protože na soustavu působí vnější síly, koná vůči vnějšímu prostředí práci, nebo má vzhledem k němu potenciální energii. Celková energie (nepočítám-li s energií kinetickou) je v tomto případě

$$E_i = U_i + pV_i, \quad (2.4.2.11)$$

kde  $U$  je interakční energie systému,  $p$  je jeho tlak a  $V$  je jeho objem. Střední hodnota zavedené celkové energie je nazývána entalpií systému a značí se  $H$ . Pro pravděpodobnost stavu dostáváme

$$w_i = \exp(\alpha - \beta E_i). \quad (2.4.2.12)$$

Protože se entropie systému s rostoucím objemem zvětšuje, závisí pravděpodobnost stavu  $i$  na  $\alpha$  a lze odvodit, že

$$w(\vec{r}^{(N,i)}) \sim V_i \cdot \exp\left(-\frac{U(\vec{r}^{(N,i)}) + pV_i}{kT}\right). \quad (2.4.2.13)$$

### 2.4.3 Tepelné kapacity a fázové přechody

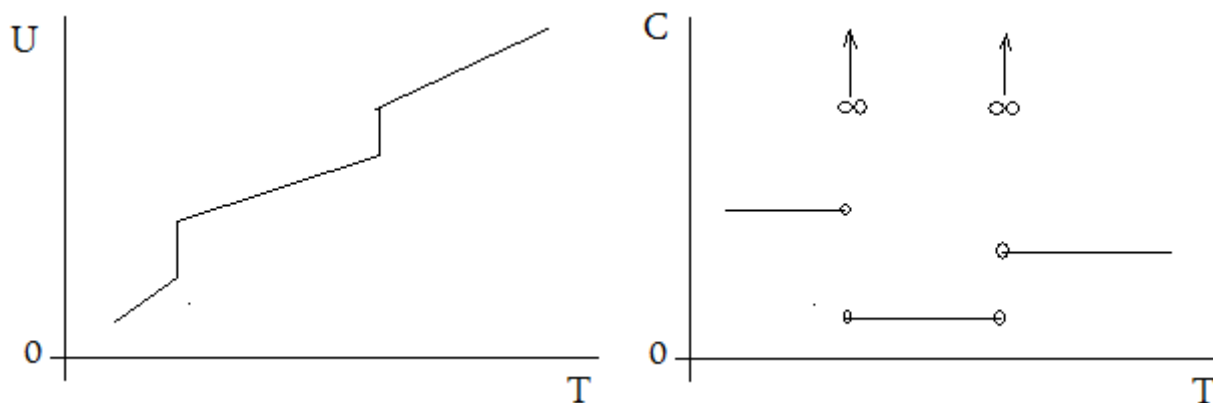
Tepelná kapacita systému je derivace jeho vnitřní energie podle teploty. Vyjadřuje, kolik tepla je třeba soustavě dodat, aby se ohřála o jeden kelvin.

Tepelná kapacita obecně závisí na stavu, ve kterém se soustava nachází. Při zahřívání a ochlazení soustavy nastávají nejčastěji dva případy. V prvním případě se nemění objem a v druhém se nemění tlak. Tepelné kapacity za stálého objemu a tlaku jsou

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \quad \text{a} \quad C_p = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p, \quad (2.4.2.1)$$

což jsou parciální derivace vnitřní energie podle teploty za stálého objemu v prvním případě a za stálého tlaku v případě druhém.

Soustava se může nacházet v několika fázích. Kromě skupenských stavů existují u některých látek i různé alotropické modifikace. My se zde budeme zajímat jen o skupenské stavy. Mějme led, který ohříváme. S dodáváním tepla se zvětšuje jeho teplota, až do teploty  $0^\circ\text{C}$ . Během této fáze má led nenulovou tepelnou kapacitu. Při fázovém přechodu látky dodáváme teplo, ale látka se neohřívá a energie je využita na rozbouření krystalové mřížky. Tepelná kapacita je v této fázi nekonečná. Po roztátí ledu se s dodávajícím teplem zase zvětšuje teplota a tepelná kapacita je konečná a nenulová. Během vypařování roste tepelná kapacita znovu nade všechny meze. Obrázky (2.4.2.1) kvalitativně zachycují závislosti vnitřní energie a tepelné kapacity na teplotě u makroskopických látek. Mezi fázovými přechody obecně nemusí být růst vnitřní energie lineární.



**Obr. 2.4.2.1** Kvalitativní znázornění závislosti vnitřní energie a tepelné kapacity na teplotě u makroskopických systémů

## 2.5 Termodynamika mikrosystémů

Termodynamické vlastnosti mikrosystémů a tedy i klastrů jsou velmi odlišné od termodynamických vlastností makrosystémů. V malých systémech můžeme pozorovat mnoho jevů, které se u makroskopických systémů neobjevují. Především nelze mluvit, kvůli jejich velikosti, o skupenských stavech ve smyslu jako u makroskopických systémů. Přesto se mikrosystémy mohou vyskytovat ve stavech, které jsou velmi podobné pevné, kapalné a plynné fázi makrosystémů. Definujme proto pevnou fázi mikrosystému jako stav, ve kterém jeho atomy nemění vzájemné polohy a jen kmitají kolem svých rovnovážných poloh. Kapalnou fázi definujme jako stav, ve kterém dochází k vzájemným pohybům atomů, ale vzdálenosti mezi atomy jsou malé a jejich vzájemné interakce relativně velké. Plynnou fázi označíme stav, kdy jsou mezimolekulární vzdálenosti velké a atomy mezi sebou téměř neinteragují.

Mikrosystémy jsou fázově velmi rozmanité. Fázové přechody u mikrosystémů nenastávají za dané teploty a tlaku jako u systémů makroskopických, ale jsou rozmazané a probíhají na celém intervalu teplot. Jejich tepelné kapacity nejsou v oblasti fázových přechodů nekonečné, ale tvoří pík na křivce závislosti tepelné kapacity na teplotě (viz. přílohy). S rostoucí velikostí systémů roste i velikost tohoto píku. [7]

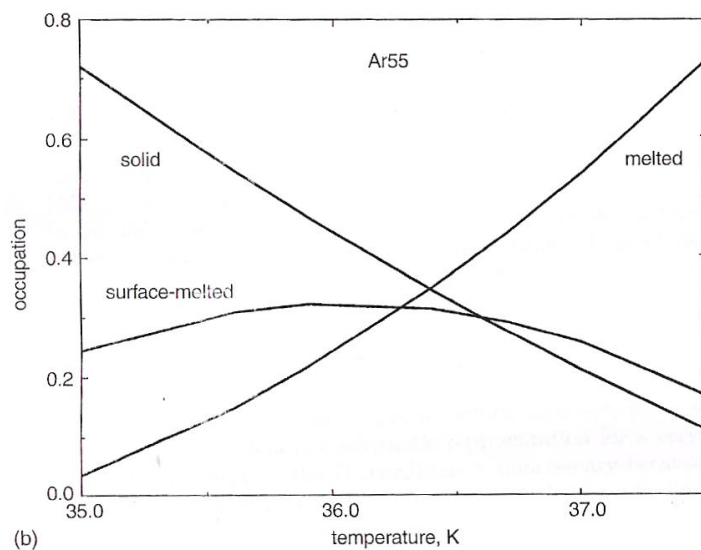
Rozmazanost fázových přechodů umožňuje koexistenci více fází na celém intervalu teplot, kdy s rostoucí teplotou přibývá pravděpodobnost výskytu jedné fáze a ubývá pravděpodobnost výskytu fáze druhé. Na určitém intervalu teplot a tlaků mohou koexistovat i všechny tři fáze. Obrázek 2.5.1 zachycuje závislost pravděpodobnosti nalezení klastru v jednotlivých fázích na teplotě v oblasti koexistence tří fází pro klastr  $Ar_{55}$ . [7]

U větších klastrů (nad  $Ar_{50}$ ) může docházet i k povrchovému tání. Při povrchovém tání je klastr tvořen pevným jádrem a povrchovými atomy (angl. *floaters*), které splňují definici kapalné fáze. U některých klastrů mohou dokonce stejným způsobem koexistovat všechny tři fáze. [7]

Dalším zajímavým jevem je výskyt záporné tepelné kapacity během fázového přechodu u některých klastrů simulovaných v NVE souboru. Klastru je dodáváno teplo a jeho teplota přitom klesá. [16] Tento jev se dá poměrně snadno vysvětlit. Dodáváme-li postupně

klastru teplo, při určité hodnotě jeho vnitřní energie se pro něj stane dostupné lokální minimum na nadploše potenciální energie odpovídající energeticky bohatšímu izomeru. Při přechodu k energeticky bohatšímu izomeru se část kinetické energie klastru musí přeměnit na energii potenciální a s poklesem kinetické energie je spojený i pokles teploty. [7]

U makroskopických systémů odpovídá každé teplotě určitá vnitřní energie. Protože teplota závisí na kinetické energii atomů a v klastrech jsou přeměny potenciální energie atomů v energii kinetickou znatelné, dochází k vzájemné fluktuaci energie mikrosystému a jeho teploty. Tato fluktuace není pro makroskopické systémy znatelná.



**Obr. 2. 5. 1.:** Procentuální pravděpodobnost nalezení klastru v dané fázi v oblasti koexistence všech tří fází pro  $Ar_{55}$  a jeho povrchové tání [7]

## 3. Monte Carlo simulace

### 3.1 Metoda Monte Carlo

Metoda Monte Carlo je metoda využívající generátoru náhodných čísel (odtud název Monte Carlo). Ve statistické fyzice se pod pojmem Monte Carlo rozumí simulování statistického souboru. První Monte Carlo simulace byla provedena r. 1953 Metropolisem na „tekutině“ tuhých koulí. [8]

Princip Monte Carlo vysvětlíme na NVT souboru a na závěr uvedeme, v čem se liší simulace v jiných souborech. Uvažujme výpočet střední hodnoty veličiny  $X$ . Potom je střední hodnota veličiny v kanonickém souboru podle ergodické hypotézy 2.4.2.3 a pravděpodobnosti (2.4.2.10)

$$\langle X \rangle = \sum_{i=1}^n w_i X(\vec{r}^{(N,i)}) = \frac{\sum_{i=1}^n X(\vec{r}^{(N,i)}) \exp(-\beta U(\vec{r}^{(N,i)}))}{\sum_{i=1}^n \exp(-\beta U(\vec{r}^{(N,i)}))}, \quad (3.1.1)$$

kde  $\vec{r}^{(N,i)}$  značí symbolicky  $k$ -tý bod v diskretním souboru bodů. I kdybychom ale rozdělili ve skutečnosti integrační interval přepsaný do diskretních hodnot na 100 dílků, což je relativně málo, dostali bychom pro 13 atomů nesmyslně velký počet konfigurací ( $n = 100^{39}$ ) a porovnání energií všech konfigurací by trvalo běžnému počítači dobu řádově několik stáří vesmíru. V praxi tedy neměříme veličiny pro každou konfiguraci, ale vybíráme jen některé. Je zde možnost volit konfigurace úplně náhodně. Tato metoda však zcela selhává pro systémy většího počtu částic, protože nedělá rozdíly mezi konfiguracemi s velkou pravděpodobností, které přispívají výrazně ke střední hodnotě a konfiguracemi, které mají malou pravděpodobnost, či jsou téměř nemožné. Řešení, které tento problém odstraňuje, spočívá v tom, že nová konfigurace je vybírána náhodně, avšak jsou upřednostňovány jen ty konfigurace, které výrazně přispívají k výpočtu střední hodnoty integrálů (angl. *importance sampling*). [8]

Prostým vkládáním částic do prázdného prostoru je zřejmě obtížné vytvořit dostatečně pravděpodobnou konfiguraci. Máme-li však nějakou pravděpodobnou konfiguraci, pak by už neměl být problém z této konfigurace vytvořit další dostatečně pravděpodobnou konfiguraci prostým posunem jednoho atomu. Tak můžeme vytvořit posloupnost konfigurací, která bude vybranou posloupností v daném souboru. Rigorózně se tento problém řeší pomocí Markovových řetězců. [8]

### 3.2 Markovovy řetězce

Markovův řetězec je posloupnost náhodných stavů (např. konfigurací klastru)  $S^{(k)}, k = 1, \dots, \infty$ , které vybíráme z jisté množiny konfigurací  $\{A_i\}, i = 1, \dots, M$ . Pro jednoduchost uvažujeme konečnou množinu konfigurací. Konfigurací klastru může být obecně nekonečně mnoho, ale protože v simulacích uvažujeme umístění atomů klastru v kouli o určitém

poloměru a protože souřadnice klastru zaokrouhlujeme na určitý, konečný, počet desetinných míst, lze vlastně i v našem případě chápat množinu všech možných konfigurací jako konečnou množinu souřadnic, byť je velmi početná.

Výskyt stavů v řetězci  $S^{(k)}$  přitom není nezávislý.  $k+1$ -tý stav závisí na stavu  $k$ -tém. Konkrétně pokud se, v čase  $k$ , vyskytne událost  $A_i$  s pravděpodobností  $w_i^{(k)}$ , pak stav  $A_j$  v čase  $k+1$  nastane s pravděpodobností  $W_{i \rightarrow j}$ . Prvek  $W_{i \rightarrow j}$  vyjadřuje pravděpodobnost přechodu ze stavu  $A_i$  do stavu  $A_j$ . [8]

Markovův řetězec je vlastně speciálním případem obecného stochastického (tzn. náhodného) procesu. Jinak řečeno, Markovův řetězec je jedna konkrétní posloupnost konfigurací. Někdy nazýváme posloupnost konfigurací trajektorii. Pokud budeme uvažovat o pravděpodobnosti všech trajektorií, pak již mluvíme o stochastickém procesu. Vytvořme  $M$ -rozměrný vektor

$$\vec{w}^{(k)} = [w^{(k)}_1, w^{(k)}_2, \dots, w^{(k)}_M], \quad (3.2.1)$$

kde jednotlivé složky  $w_i^{(k)}$  jsou pravděpodobnosti jednotlivých konfigurací  $A_i$  v  $k$ -tém kroku. Potom vektor distribuce pravděpodobnosti  $\vec{w}^{(k+1)}$  jednotlivých konfigurací  $A_i$  v  $k+1$  kroku lze vyjádřit vektorovým vztahem

$$\vec{w}^{(k+1)} = \vec{w}^{(k)} \cdot \mathbf{W}, \quad (3.2.2)$$

kde  $\mathbf{W}$  je tzv. matice přechodu a její prvky  $W_{i \rightarrow j}$  mají fyzikální význam pravděpodobnosti přechodu ze stavu  $A_i$  do stavu  $A_j$ . Matice přechodu musí splňovat tyto podmínky:

$$W_{i \rightarrow j} \geq 0 \quad \forall i, j = 1, \dots, M, \quad (3.2.3)$$

$$\sum_j W_{i \rightarrow j} = 1 \quad \forall i = 1, \dots, M, \quad (3.2.4)$$

$$\vec{w}_0 \cdot \mathbf{W} = \vec{w}_0. \quad (3.2.5)$$

Podmínka (3.2.3) plyne z definice pravděpodobnosti, která nemůže být záporná. Normovací podmínka (3.2.4) znamená, že z konkrétní konfigurace  $A_i$  vznikne jedna z konfigurací  $A_j, j = 1, \dots, M$ . [8]

Vztah (3.2.5) nám zaručuje, že v limitním počtu kroků distribuce pravděpodobnosti  $\vec{w}^{(k)}$  dospěje k rovnovážné distribuci  $\vec{w}_0$

$$\vec{w}_0 = \lim_{k \rightarrow +\infty} \vec{w} \cdot \mathbf{W}^k, \quad (3.2.6)$$

kde  $\vec{w}$  je libovolná počáteční distribuce. Ze vztahu (3.2.5) plyne, že rovnovážnou distribuci  $\vec{w}_0$  lze najít jako vlastní levý vektor stochastické matice  $\mathbf{W}$  příslušný vlastnímu číslu 1. Lze dokázat, že podmínka (3.2.5) je splněna, pokud:

- 1) všechny stavy jsou dosažitelné z libovolného stavu v konečném počtu kroků s nenulovou pravděpodobností

- 2) žádný stav není periodický (stav  $A_i$  je periodický, jestliže existuje perioda  $m$  taková, že je-li pravděpodobnost  $w_i^{(k)} = 0$ , pak  $w_i^{(k+m)} = 0$  a je-li  $w_i^{(k)} \neq 0$ , pak i  $w_i^{(k+m)} \neq 0$ )

Podmínku limitní rovnovážné distribuce (3.2.5) umíme splnit, pokud požadujeme silnější podmínku, tzv. podmínku detailní rovnováhy

$$w_{0,i} W_{i \rightarrow j} = w_{0,j} W_{j \rightarrow i}. \quad (3.2.7)$$

Je zřejmé, že vzhledem k počtu všech možných konfigurací klastru není možno hledat rovnovážnou distribuci  $\vec{w}_0$  řešením vlastního problému matice  $\mathbf{W}$ . Proto při hledání rovnovážné distribuce  $\vec{w}_0$  využíváme vlastnosti (3.2.6) a rovnovážnou distribuci konfigurací hledáme jako jednu náhodnou, konkrétní realizaci stochastického procesu, přičemž pro dostatečně velký počet kroků  $k$  nezáleží na tom, kterou konfiguraci jsme zvolili jako počáteční. [8]

### 3.3 Metropolisův algoritmus

Při simulaci termodynamického souboru zpravidla známe limitní distribuci  $\vec{w}_0$ , ale neznáme matici přechodu  $\mathbf{W}$ . Tato matice není určena jednoznačně, protože rovnice (3.2.4) a (3.2.5) představují  $2M$  podmínek pro  $M \times M$  neznámých. Proto existuje volnost v její konstrukci. Prvky matice  $\mathbf{W}$  lze rozložit

$$W_{i \rightarrow j} = \tau_{ij} \alpha_{ij}, \quad (3.3.1)$$

kde  $\tau_{ij}$  je pravděpodobnost navržení nové konfigurace  $A_j$  a  $\alpha_{ij}$  je pravděpodobnost přijetí této nové konfigurace  $A_j$ . Potom podmínku detailní rovnováhy (3.2.7) lze přepsat do tvaru

$$\frac{\alpha_{ij}}{\alpha_{ji}} = \frac{w_{0,j}}{w_{0,i}} \frac{\tau_{ji}}{\tau_{ij}}. \quad (3.3.2)$$

Zbývá ještě zvolit matice  $\alpha$  a  $\tau$ . Metropolis navrhl tuto konstrukci matice  $\mathbf{W}$ :

$$\alpha_{ij} = \min \left[ 1, \frac{w_{0,j}}{w_{0,i}} \frac{\tau_{ji}}{\tau_{ij}} \right] \quad (3.3.3)$$

$$\tau_{ij} = \tau_{ji}, \quad (3.3.4)$$

a odtud plyne pravděpodobnost přijetí navržené změny konfigurace

$$\alpha_{ij} = \min \left[ 1, \frac{w_{0,j}}{w_{0,i}} \right]. \quad (3.3.5)$$

Výhodou je, že nepotřebujeme znát normalizační konstantu pro pravděpodobnosti jednotlivých konfigurací. [8]

## 3.4 Realizace Monte Carlo

Cílem metody Monte Carlo je generování Markovových řetězců konfigurací jader, které zaplňují konfigurační prostor podle rozdělení odpovídající konkrétnímu termodynamickému souboru. Algoritmus simulace Monte Carlo vypadá následovně:

- 1) Volíme počáteční konfiguraci jader klastru atomu.
- 2) Náhodně změníme konfiguraci. Novou konfiguraci získáme vybráním atomu klastru a náhodnou změnou jeho polohy. Výběr atomů může probíhat náhodně nebo cyklicky.
- 3) Je-li pravděpodobnost nové konfigurace  $w_{0(\text{nová})}$  větší než pravděpodobnost konfigurace předchozí  $w_{0(\text{stará})}$ , bude nová konfigurace automaticky přijata. Je-li pravděpodobnost nové konfigurace menší než konfigurace předchozí, bude nová konfigurace přijata s pravděpodobností  $w_{0(\text{nová})}/w_{0(\text{stará})}$  a zamítnuta s pravděpodobností  $1 - w_{0(\text{nová})}/w_{0(\text{stará})}$ . Velikost náhodného přemístění atomu je přitom nastavena tak, aby poměr přijatých konfigurací ke všem navrženým konfiguracím byl přibližně 0,5.
- 4) pokračujeme bodem 2)

Dvě po sobě následující konfigurace se liší jen málo. V našich simulacích vybíráme atomy při generování nových konfigurací cyklicky. Abychom se vyvarovali nefyzikálním korelacím, je vhodné mezi dvěma měřeními několikrát pohnout každou částicí. [8]

Protože se systém na počátku simulace nacházel v námi zadaném stavu, je nutno počkat, než se ustaví termodynamická rovnováha. Konfigurace generované během této počáteční tzv. ekvilibrační fáze simulace se nezahrnují do statistického průměrování. Ekvilibrační fázi lze ukončit až v okamžiku, kdy hodnoty jednotlivých sledovaných parametrů náhodně fluktuují kolem svých středních hodnot.

## 3.5 Simulované žihání (simulated annealing)

Simulované žihání je optimalizační metoda k hledání extrémů funkcí. Je založena na náhodném prohledávání definičního oboru, kdy se snižováním daného parametru vybírají body, které jsou pravděpodobněji extrémami. [15]

Metoda simulovaného žihání je inspirována žiháním oceli, během kterého dojde k její rekrytalizaci, při které se krystalová mřížka stává pravidelnější a tím se ocel zkvalitňuje. Žihání probíhá roztavením a ohřátím oceli na vysokou žihací teplotu a postupným ochlazením, během kterého tvoří atomy pravidelnou strukturu. Dokonalost struktury je závislá na času chlazení. Nekonečně dlouhé chlazení by vedlo k naprosto dokonalé krystalové mřížce. [14]

Analogicky se postupuje u zjišťování stabilních struktur klastrů. Atomy se náhodně rozloží do prostoru a ohřejí se na relativně vysokou teplotu, kdy se svým chováním podobají ideálnímu plynu a jejich interakce jsou zanedbatelné. Konfigurace jsou přijímány úměrně s jejich pravděpodobnostmi. Pravděpodobnost se však mění s teplotou. Při vysoké teplotě je

pravděpodobnost konfigurace s nízkou energií jen o málo větší než pravděpodobnost konfigurace s energií vysokou. Snížení teploty zvýrazní rozdíly pravděpodobností. Postupným snižováním teploty jsou stále více přijímány konfigurace s nižší energií. Na konci žihání, kdy je teplota blízká absolutní nule, dostáváme stabilní konfiguraci a minimum interakční energie atomů, které tvoří klastr. Dostatečně pomalé chlazení zaručí nalezení globálního minima energie.

### 3.6 Měření termodynamických vlastností klastrů

Termodynamické měření se skládá z ekvilibrační a měřicí fáze. Během ekvilibrační fáze se systém ustavuje do stavu termodynamické rovnováhy před předešlými změnami či náhodným výběru počátečních podmínek simulace. Během fáze měření se vzorkuje termodynamická veličina, jejíž střední hodnota se počítá. Střední hodnota termodynamické veličiny konverguje s délkou simulace ke skutečné střední hodnotě. Jelikož je po jednom celoklastrovém pohybu nová konfigurace závislá na předchozí, docházelo by při měření termodynamické veličiny pro každou generovanou konfiguraci k nefyzikálním korelacím. Proto vynecháváme mezi jednotlivým vzorkováním termodynamické veličiny několik pohybů klastru.

Důležitou charakteristikou MC simulací je zlomek přijetí (angl. *acceptance ratio*), čili poměr přijatých konfigurací k celkovému počtu generovaných konfigurací. Tento poměr závisí na velikosti posunutí atomů. Bude-li posun malý, bude změna energie po jednom kroku také malá a téměř každá konfigurace bude přijata. Efektivita simulace bude také nízká, protože se konfigurace od sebe liší jen velmi málo. Existuje však optimální hodnota zlomku přijetí a jemu odpovídajícím posunům. Tato hodnota je blízká 0,5. [8]

Simulaci v NVT souboru jsme již vysvětlili a nebudeme se jí dále zabývat. V NpT souboru však nelze použít stejného algoritmu. Během NpT simulace se neprovádí jen náhodné změny poloh atomů, ale i změny objemu celého klastru. Stejným způsobem jako u NVT optimalizujeme posuny atomů, optimalizujeme v NpT i změny objemu. V NpT souboru se objevuje při použití stejného postupu jako v NVT problém, který spočívá v porušení detailní rovnováhy. Kdyby byl algoritmus stejný, byly by stavy o větším objemu vzorkovány hustěji. Element konfiguračního prostoru závisí na objemu systému. Z toho důvodu zavádíme polohové vektory v jednotkovém objemu. Například pro kulový kontejner dostaneme polohový vektor v jednotkovém objemu vydělením skutečného polohového vektoru poloměrem kontejneru. Polohové vektory v prostoru o jednotkovém objemu měníme stejně jako v NVT. Interakční energie však počítáme stále z reálných polohových vektorů. [8]

Tvar kontejneru nemusí být obecně kulový, ale může mít jiný tvar. Při vysokých tlacích mohou při simulacích v různých kontejnerech vycházet struktury odlišné od struktur vytvořených v kontejneru kulovém.

V NVE simulaci je nastavena hodnota energie systému, která se skládá z celkové kinetické energie atomů a z jejich celkové interakční energie. Tyto složky se mění jedna v druhou, ale jejich součet je vždy konstantní. Vygenerovaná konfigurace je přijata s pravděpodobností odpovídající vztahu (2.4.2.7).

V našich simulacích měříme v NVE souboru teplotu klastru. Kinetická energie je podle ekvipartičního teorému rovna  $E_k = \frac{1}{2} f k T$ . Jelikož se celková energie klastru skládá



z kinetické a interakční energie atomů a interakční energii MC jednoduše spočítá, je kinetická energie rovna rozdílu celkové zadané energie klastru a vypočtené střední interakční energie. Teplota je potom podle ekvipartičního teorému rovna

$$T = \frac{1}{\frac{1}{2} f k} (E - \langle U \rangle), \quad (3.6.1)$$

kde  $E$  je celková vnitřní energie a  $\langle U \rangle$  je střední interakční energie. [13]

Na závěr kapitoly odvodíme pro tepelnou kapacitu užitečný vztah, který budeme využívat v našich simulacích. Střední hodnota energie systému je podle (3.1.1)

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^n w_i E(\vec{r}^{(N,i)}) = \frac{\sum_{i=1}^n E(\vec{r}^{(N,i)}) \exp(-\beta U(\vec{r}^{(N,i)}))}{\sum_{i=1}^n \exp(-\beta U(\vec{r}^{(N,i)}))}. \quad (3.6.2)$$

Tepelná kapacita je derivace vnitřní energie podle teploty. Derivujeme-li střední hodnotu energie podle teploty, derivujeme podle (3.6.2) podíl řad. S využitím věty, že derivace součtu jsou rovny součtu derivací, a následnými úpravami dostáváme vztah

$$C = \frac{1}{kT} \left[ \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \right], \quad (3.6.3)$$

kde  $\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2$  je střední kvadratická fluktuace energie. Tento výsledek je intuitivní, protože v místech fázového přechodu, kdy je tepelná kapacita větší, jsou přijímány konfigurace s nízkými i vysokými hodnotami energie. Proto je fluktuace energie v místech fázového přechodu větší. [8]

Při našich měřeních využíváme teorému korespondujících stavů, podle kterého jsou stavy klastru všech vzácných plynů s výjimkou kvantově se chovajícího helia vzájemně analogické a lze je proto snadno vzájemně přepočítat. Vztahy pro přepočty veličin pro jednotlivé vzácné plyny lze odvodit z LJ parametrů a pravděpodobnosti stavu. Pro přepočet energie dostáváme vztah

$$U_2 = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} U_1. \quad (3.6.4)$$

Pro přepočet teploty v NVT souboru dostáváme

$$T_2 = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} T_1. \quad (3.6.5)$$

Pro přepočet z bezrozměrných simulací, během nichž je  $\varepsilon = 1$ , je nutno dělit pravou stranu rovnice (3.6.5) Boltzmanovou konstantou. Dostáváme tak vztah

$$T_2 = \frac{\varepsilon_2 T_1}{k} . \quad (3.6.6)$$

Pro tepelné kapacity lze dokázat z jejího definičního vztahu a s pomocí předchozích úvah, že jsou si pro všechny vzácné plyny rovny. Pro zjištění tepelné kapacity z bezrozměrné simulace lze použít vztahu analogického k (3.6.6)

$$C_2 = \frac{C_1}{k} . \quad (3.6.7)$$

## 4. Výsledky

### 4.1 Použitá technika

Programy jsou psané v jazyku Fortran 90. Pro vizualizaci stabilních struktur byl použit volně šiřitelný program MolDraw. Grafy jsou generovány programem Origin 8 a Derive.

K výpočtům byl použit uzel Orion 8 na klastru Orion Centra numericky náročných výpočtů Ostravské univerzity a šest procesorů superpočítačového centra Vysoké školy báňské technické univerzity Ostrava. Pro informaci má Orion 8 64-bitový procesor 2 x AMD Opteron 248; 2,2 GHz a paměť 8 GB ram. Dále byly použity osobní počítače s procesorem Intel Pentium Dual CPU T3200 @ 2.00 GHz a paměti 3GB ram. Orientační přehled výpočetních časů pro jeden procesor můžete vidět v tabulce (4.1.1).

Výpočetní časy	Ar 13	Ar 4
Struktura	1 min	20 s
NVT termodynamika	8 hod	1 hod
NpT termodynamika	28 dnů	5 dnů

**Obr. 4.1.1:** Výpočetní časy pro Ar<sub>13</sub> a Ar<sub>4</sub>

### 4.2 Stabilní struktury

Vytvořili jsme programy pro hledání stabilních struktur klastrů o daných počtech atomů metodou simulovaného žíhání v souborech NVT a NpT. Při vyšších tlacích vycházely u NpT simulací stejné struktury, ale menší mezimolekulární vzdálenosti a vyšší interakční energie než u simulací NVT. Například pro klastr Ar<sub>13</sub> vyšla pro nulový tlak interakční energie minima  $E = -0,458$  eV a vzdálenost nejvzdálenějších jader atomů  $l = 0,737$  nm. Při tlaku sto atmosfér  $p = 10$  MPa vyšlo minimum energie  $E = -0,456$  eV a vzdálenost nejvzdálenějších jader atomů  $l = 0,729$  nm.

Metodou simulovaného žíhání jsme naměřili stabilní struktury klastrů vzácných plynů o počtech atomů 2 - 21 v NVT souboru. Simulace byly prováděny bezrozměrně a parametry vystupující v Lennard-Jonesově potenciálu a Boltzmannova konstanta byly kladeny rovny jedné. Skutečné energie struktur a mezimolekulární vzdálenosti byly nalezeny podle teorému korespondujících stavů pouhým vynásobením parametry z tabulky 2.1.

Při extrémních tlacích závisí struktura klastru na tvaru kontejneru. Naměřili jsme stabilní struktury v krychlovém kontejneru při tlaku 50 MPa a porovnali je se strukturami při nulovém tlaku.

V dodatcích uvádíme grafické znázornění stabilních struktur pro nulový tlak a tlak 50MPa a jejich interakční energie pro jednotlivé vzácné plyny. Dále je zde srovnání námi napočtených energií s daty, které byly napočteny na univerzitě v Cambridge. Výsledky se

shodují s přesností pět setin procenta. Uvádíme také závislosti stability klastrů a interakční energie jejich atomů v závislosti na počtu atomů v klastru.

### 4.3 Termodynamika

Termodynamická měření byla provedena pro klastry argonu. Při měřeních se nejprve klastř ochladil metodou simulovaného žíhání na danou teplotu a poté se s lineárně rostoucí teplotou prováděla měření středních hodnot veličin pro jednotlivé teploty. Po každém zvýšení teploty byla vyvolána ekvilibrační fáze, která byla nastavena na 2000 celoklástrových pohybů. Stav systému byl vzorkován každých 40 kroků. Simulace byly prováděny v kulovém kontejneru a poloha těžiště byla fixována na jeho střed.

V našich simulacích je nastavení optimální hodnoty posunů zajištěno následovně: Na počátku je zadán počáteční maximální posun  $d$ . Při posunu každého atomu je voláno náhodné číslo z intervalu  $\langle -0,5; 0,5 \rangle$ , kterým je  $d$  násobeno. Takové číslo je přičteno ke každé složce polohového vektoru atomu. Při testu nové konfigurace se započítává počet přijatých a zamítnutých konfigurací. Jednou za čas je provedena změna maximálních posunů podle hodnoty zlomku přijetí konfigurace. Tímto způsobem jsou posuny nastaveny na optimální hodnotu.

Počty kroků potřebné pro vypočtení hodnot veličin s určitou přesností byly zjišťovány z konvergenčních profilů. Konvergenční profil je graf závislosti průměrné hodnoty měřené veličiny na počtu simulačních kroků. Tato průměrná hodnota fluktuuje kolem své střední hodnoty a konverguje k ní. V přílohách můžete najít ukázky konvergenčních profilů pro interakční energii klastru  $\text{Ar}_{13}$ .

V NVT souboru byly spočteny závislosti tepelných kapacit a interakčních energií na teplotě pro klastry argonu o počtech atomů 2 – 14. Dále byl naměřen výpar klastru, čili poměr počtu generovaných konfigurací, jejichž atomy překročily hranici kontejneru, k celkovému počtu generovaných konfigurací. Vše je v přílohách k práci a navíc přikládáme i grafy srovnávající fázové přechody různých klastrů.

V NpT souboru byly spočteny závislosti tepelných kapacit, interakčních energií a objemů kontejneru na teplotě a tlaku u klastru  $\text{Ar}_4$ . Tím jsme dostali jeho celý fázový diagram. Fázovým diagramem je plocha nad definičním oborem, tvořeným hodnotami tlaků a teplot. Pro simulaci tlaku byl použit primitivní model tuhé stěny kontejneru.

V NVE souboru byla změřena závislost teploty na vnitřní energii klastru  $\text{Ar}_{13}$ . Tepelnou kapacitu je možno vypočíst jako numerickou derivaci celkové energie klastru podle teploty.

## 5. Závěr

V práci jsou shrnuty myšlenky metody Monte Carlo simulací klastrů vzácných plynů. Jsou zde rozebrány simulace v souborech NVT, NpT a NVE. Vytvořili jsme programy pro zjišťování stabilních struktur klastrů vzácných plynů a jejich interakčních energií metodou simulovaného žíhání. Vytvořili jsme také program k měření interakční energie, tepelné kapacity a výparu v závislosti na teplotě v NVT souboru, program k měření interakční energie a tepelné kapacity v závislosti na tlaku a teplotě v NpT souboru a k program k měření teploty pro danou energii v NVE souboru. Všechny tyto programy i se zdrojovými kódy jsou přiloženy k práci.

Na závěr analyzujeme naměřená data, která přikládáme rovněž k práci. Stabilní struktury (tzn. struktury s globálním minimem interakční energie) jsou znázorněny ze dvou pohledů v přílohách na obr. 6.1. Na přiloženém CD jsou vygenerovány konfigurace, které je možno prohlédnout v programu Moldraw, který je rovněž na CD. U vypočtených struktur uvádíme jejich relativní interakční energie, z nichž můžeme pomocí teoremu korespondujících stavů získat skutečné interakční energie vynásobením hloubkou potenciálové jámy, která je uvedena pro jednotlivé vzácné plyny v tabulce 2.1. Ze svých úvah dále vylučme helium, protože se u něho silně projevují kvantové efekty, které nejsou předmětem této práce. Kvantové efekty jsou způsobené nízkou hmotností atomů helia a mají za následek například neschopnost helia tvořit pevnou fázi. Hélium přechází při extrémě nízkých teplotách do supratekutého stavu.

Při vysokých tlacích docházelo ke sblíživání atomů v klastru (asi o 1 % pro tlak 10 MPa) a nárůstu jejich interakční energie (asi o 0,5 % pro tlak 10 MPa). V krychlovém kontejneru docházelo při extrémních tlacích ke změně struktury klastrů. To se dělo při tlacích nad 50 MPa.

Z obr. 6.3 jde vidět, že interakční energie klastru s rostoucím počtem atomů klesá prakticky lineárně, až na nepravidelnosti u  $N = 13$  a  $N = 19$  a oblast malých klastrů. Grafy 6.4 a 6.5 porovnávají stability klastrů a ukazují zvýšenou stabilitu klastrů tvořených 13 a 19 atomy (jedná se o magická čísla). Poměrně stabilní jsou i struktury se 4 a 7 atomy.

Obr. 6.6 ukazuje závislost entalpie klastru na počtu atomů. Je vidět, že klastry s 8, 9 a 13 atomy jsou v krychlovém kontejneru a při vysokých tlacích velmi stabilní. Jak lze vidět z obr. 6.2, jedná se o struktury krychlového tvaru.

U klastrů docházelo v určitých rozmezích teplot k fázovým přechodům mezi pevným a plynným stavem. Skupenské stavy klastrů nejsou v literatuře jednotně definovány a pro potřeby této práce jsou nadefinovány v kapitole (5.2). Naměřené fázové přechody byly rozmazané. Jinými slovy v místě fázového přechodu se neměnila vnitřní energie systému s teplotou skokem, ale došlo pouze k prudkému nárůstu interakční energie. Tepelné kapacity nerostly při dané teplotě nade všechny meze, jako tomu je u makroskopických látek, ale v oblasti fázového přechodu vytvořily pík v rozmezí i několika kelvinů. S rostoucím počtem atomů docházelo k posunům fázových přechodů k vyšším teplotám, jak můžete vidět na obr. 6.6. Tento graf ukazuje teplotu, při které nabývá křivka tepelné kapacity svého maxima. Je vidět že  $\text{Ar}_{13}$  se z důvodu vysoké stability vypařuje při teplotě ztelně větší, než je teplota vypařování ostatních klastrů. Fázový přechod lze indikovat i z naměřeného výparu klastru, jehož závislost na teplotě odpovídá píku tepelné kapacity.

Jedině u klastru o 13 atomech se objevily 2 píky na křivce tepelné kapacity. První (nižší) indikuje kapalnění klastru a druhý (vyšší) indikuje jeho vypařování. Výška píky na křivce tepelné kapacity s počtem atomů roste, jak znázorňuje graf 6.12. Tím se pomalu přibližuje k nekonečnu, které nastává u makroskopických látek.

Závislost entalpie klastru a jeho tepelné kapacity na teplotě a tlaku ukazuje, že se s rostoucím tlakem fázový přechod vymazává a posunuje k vyšším teplotám. U klastrů pravděpodobně dojde při určitém tlaku ke kritickému bodu, kdy se naprosto strhává rozdíl mezi kapalnou a plynnou fází, jako je tomu u makroskopických látek.

V NpT simulacích se při nízkých tlacích prioritně minimalizuje interakční energie atomů a tato energie má rozhodující vliv na celkovou energii klastru. Při vysokých tlacích se stává prioritním objem, který má rozhodující vliv na termodynamické vlastnosti klastrů.

V okolí teploty 32,5 K byla zjištěna u klastru Ar<sub>13</sub> záporná tepelná kapacita. Klastru je dodávána energie a jeho teplota se snižuje. Tento jev je vidět na obr. 6.17 a je vysvětlen v kapitole 5.2.

Jako první v České Republice jsme provedli Monte Carlo simulaci NpT souboru pro klastry. Tato simulace byla již několikrát provedena pro makroskopický systém, ale doposud vyšel jen jediný článek zabývající se tímto problémem a to v roce 2007 v časopise Journal of computational and theoretical nanoscience. Publikace se jmenuje Study of solid-liquid phase changes of Lennard-Jones nanoclusters by NpT Monte Carlo simulations a zabývá se fázovými přechody klastrů o 38, 42 a 50 atomech. Bohužel se nám ani přes velkou snahu nepodařilo článek získat.

Na práci se chystáme navázat a je zde spousta možností dalšího studia. Přesnějších výsledků je možno dosáhnout pokročilejšími interakčními modely. Pokročilejší interakční modely by umožnily simulaci jiných prvků, než vzácných plynů, nebo simulace ionizovaných klastrů. Rychlost konvergence simulace lze zvýšit použitím výkonnějších Monte Carlo metod (např. Parallel tempering MC).

Model tuhé stěny kontejneru u NpT simulací je velmi nereálný, a proto by bylo dobré navrhnout pokročilejší interakční model dvojice atom-stěna. Ten může být například modelován harmonickým potenciálem, kdy při překročení atomu stěny kontejneru o délku  $d$  odpovídá přírůstku energie systému o  $1/2kd^2$ , kde  $k$  je nastavitelná konstanta tuhosti pružiny. Tento model je de facto Taylorovou aproximací druhého řádu reálné situace, kdy je stěna kontejneru tvořena atomy, které odpuzují atomy klastrů. Tyto interakce mohou být modelovány Lennard-Jonesovým potenciálem. Při takovémto modelování kontejneru by nastal problém s definicí objemu potřebného pro výpočet členu  $pV$ .

Další možností je například příměs dalšího prvku. Ve vícetložkové simulaci by musely být nadefinovány různé interakce pro různé dvojice druhů atomů. Dalo by se studovat rozložení jednotlivých složek klastru.

Je zde možnost simulace molekulárních klastrů nebo dokonce složitých biomolekul, jako je molekula DNA. U molekul musí být, kvůli sférické asymetrii, modelovány i jejich rotace v prostoru. Navíc se u heteroatomových molekul objevuje asymetrie rozložení náboje na molekule a je zapotřebí do výpočtu zahrnout i Coulombovu interakci. V současnosti máme rozpracovaný program na simulaci klastrů tvořených lineárními molekulami.

## 6. Přílohy

K vizualizaci naměřených dat byl použit program MolDraw. Grafy byly generovány v programu Origin 8. Vše bylo měřeno metodou Monte Carlo a jako interakční model byl použit Lennard-Jonesův potenciál a pravidlo párové aditivity.

### Seznam příloh

- 15.) Stabilní struktury klastrů vzácných plynů (2 – 21)
- 16.) Stabilní struktury klastrů vzácných plynů v krychlovém kontejneru
- 17.) Interakční energie klastrů vzácných plynů
- 18.) Srovnání vypočtených energií s Cambridge
- 19.) Stabilita klastrů a magická čísla
- 20.) Konvergenční profily
- 21.) Závislost interakční energie a tepelné kapacity na teplotě ( $Ar_2 - Ar_{14}$ )
- 22.) Srovnání fázových přechodů klastrů vzácných plynů
- 23.) Závislost interakční energie a tepelné kapacity na teplotě a tlaku ( $Ar_4$ )
- 24.) Závislost teploty na energii ( $Ar_{13}$ )

### Seznam CD příloh

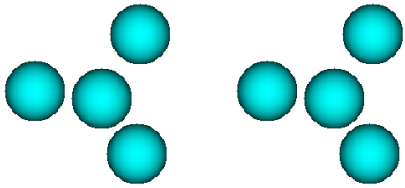
- 1.) Program pro výpočet stabilních struktur v NVT a  $NpT$  souboru a termodynamických vlastností v NVT,  $NpT$  a NVE souboru
- 2.) Zdrojové kódy k vytvořeným programům
- 3.) Kartézské souřadnice atomů stabilních struktur, které je možno vizuálně prohlédnout v programu MolDraw
- 4.) Volně šiřitelný program MolDraw
- 5.) Naměřená data, jejichž grafické zpracování přikládáme v tištěné podobě

### Stabilní struktury klastrů vzácných plynů

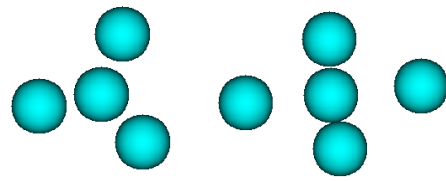
Stabilní struktury klastrů vzácných plynů a jejich interakční energie byly vypočteny metodou simulovaného žihání. Každý klastř je zobrazen ze dvou stran. Simulace byly provedeny bezrozměrně (tzn. parametry v LJ spolu s boltzmanovou konstantou byly nastaveny na nulu). Interakční energie je zde relativní a skutečnou energii klastru získáme vynásobením konstantou  $\varepsilon$  (hloubkou potenciálové jámy).



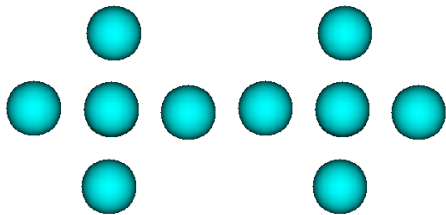
Ar<sub>4</sub> U = -6



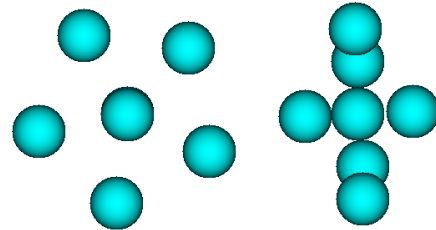
Ar<sub>5</sub> U = -9,104



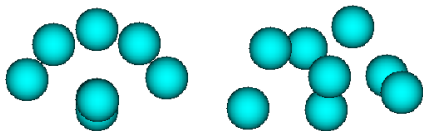
Ar<sub>6</sub> U = -12,71



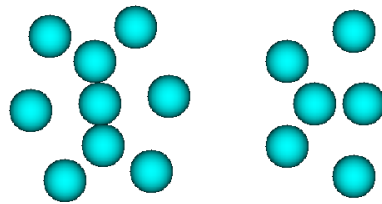
Ar<sub>7</sub> U = -16,506



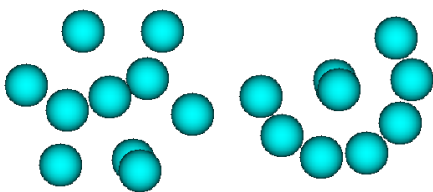
Ar<sub>8</sub> U = -19,822



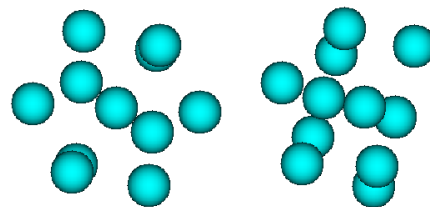
Ar<sub>9</sub> U = -24,116



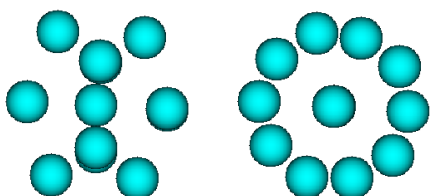
Ar<sub>10</sub> U = -28,425



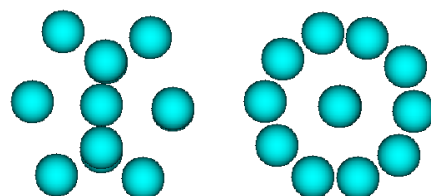
Ar<sub>11</sub> U = -32,77



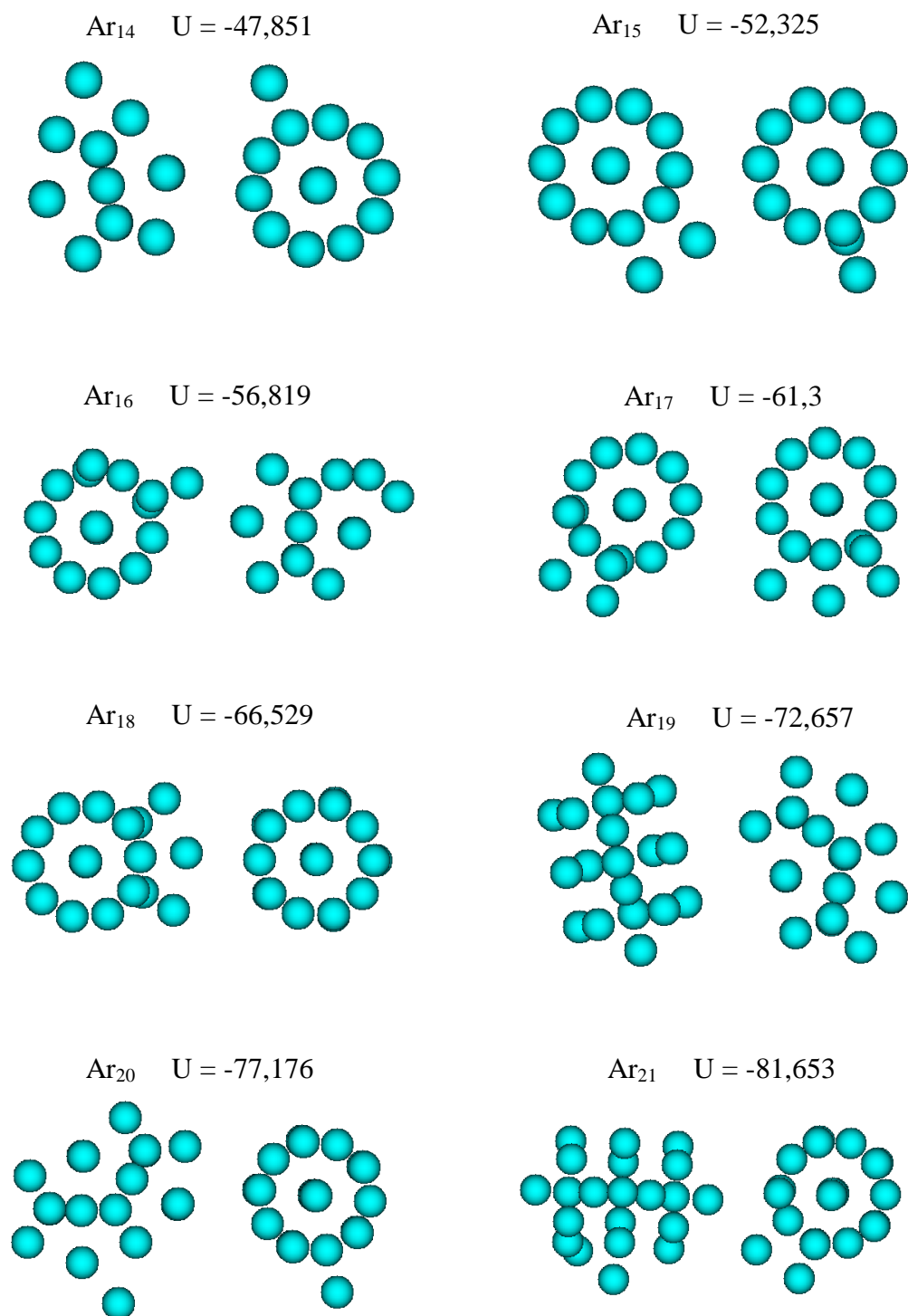
Ar<sub>12</sub> U = -37,975



Ar<sub>13</sub> U = -44,334



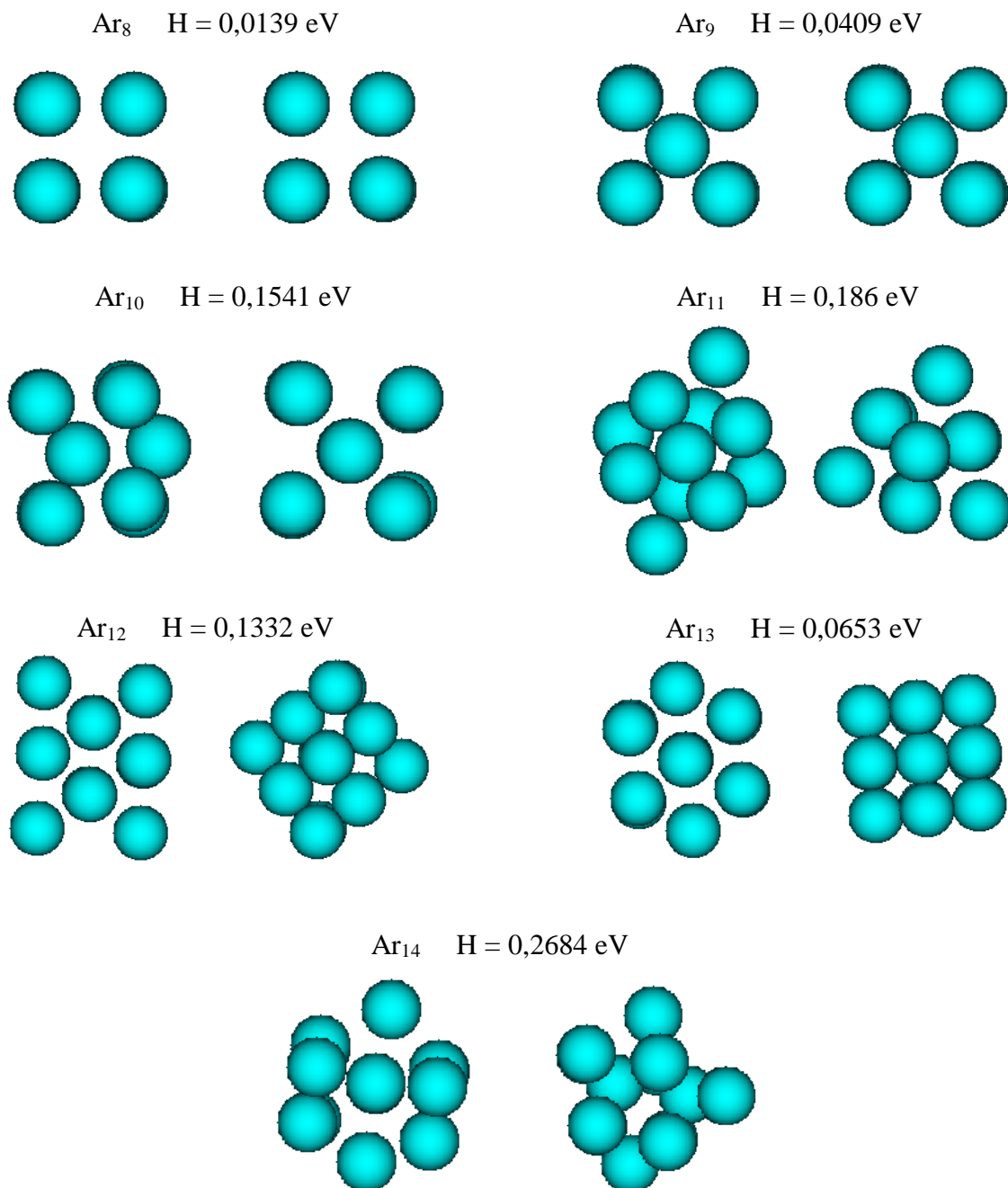




**Obr. 6.1:** Struktura a interakční energie klastrů vzácných plynů 2 - 21

## Stabilní struktury klastrů vzácných plynů v krychlovém kontejneru

Uvádíme konfigurace a entalpie některých klastrů argonu v krychlovém kontejneru. Simulace byla prováděna při tlaku 50 MPa. Každý klastř je zobrazen ze dvou stran.



Obr. 6.2: Stabilní struktury v krychlovém kontejneru 8 - 14

## Interakční energie klastrů vzácných plynů

V následující tabulce jsou vypočteny interakční energie klastrů vzácných plynů kromě helia, u kterého se silně projevuje kvantové chování.  $E_{LJ}$  značí interakční energii naměřenou při bezrozměrné simulaci. Ostatní energie jsou v eV.

Atomů	$E_{\perp}$	Ne	Ar	Kr	Xe
2	-3	-0,01146	-0,03103	-0,04258	-0,05985
3	-6	-0,02291	-0,06205	-0,08515	-0,1197
4	-9,104	-0,03477	-0,09415	-0,1292	-0,18162
5	-12,71	-0,04854	-0,13145	-0,18038	-0,25356
6	-16,506	-0,06304	-0,17071	-0,23425	-0,32929
7	-19,822	-0,0757	-0,205	-0,28131	-0,39545
8	-24,116	-0,0921	-0,24941	-0,34225	-0,48111
9	-28,425	-0,10856	-0,29397	-0,40341	-0,56708
10	-32,77	-0,12515	-0,33891	-0,46507	-0,65376
11	-37,875	-0,14464	-0,3917	-0,53752	-0,75561
12	-44,334	-0,16931	-0,4585	-0,62919	-0,88446
13	-47,851	-0,18274	-0,49488	-0,6791	-0,95463
14	-52,325	-0,19983	-0,54115	-0,7426	-1,04388
15	-56,819	-0,21699	-0,58762	-0,80638	-1,13354
16	-61,3	-0,2341	-0,63396	-0,86997	-1,22294
17	-66,529	-0,25407	-0,68804	-0,94418	-1,32725
18	-72,657	-0,27748	-0,75142	-1,03115	-1,44951
19	-76,303	-0,2914	-0,78913	-1,08289	-1,52224
20	-81,653	-0,31183	-0,84446	-1,15882	-1,62898

**Tabulka 6.1:** Interakční energie klastrů vzácných plynů 2 - 20

### Srovnání vypočtených energií s Cambridge

V této tabulce jsou porovnány výsledky bezrozměrných simulací se simulacemi provedenými na Univerzitě v Cambridge. První sloupec udává počet atomů, ve druhém jsou námi napočtené interakční energie a ve třetím sloupci jsou energie naměřené v Cambridge. Poslední sloupec ukazuje procentuální odchylku naměřených dat.

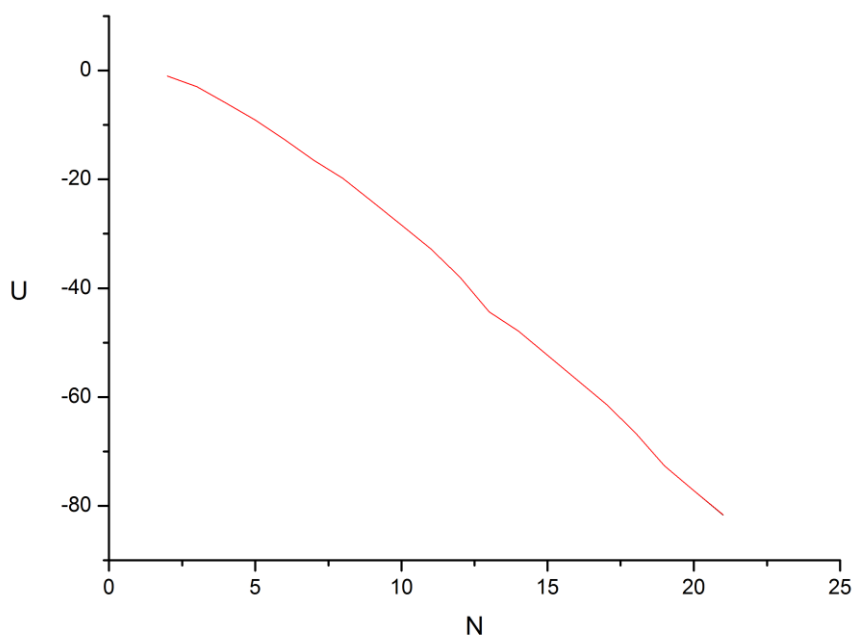
Atomů	Naše	Cambridge	Chyba [%]
3	-3	-3	0
4	-6	-6	0
5	-9,104	-9,104	0
6	-12,71	-12,712	-0,01573
7	-16,506	-16,505	0,00606
8	-19,822	-19,821	0,00505
9	-24,116	-24,113	0,01244
10	-28,425	-28,413	0,04223
11	-32,77	-32,77	0
12	-37,975	-37,975	0
13	-44,334	-44,327	0,01579

14	-47,851	-47,845	0,01254
15	-52,325	-52,323	0,00382
16	-56,819	-56,816	0,00528
17	-61,3	-61,318	-0,02936
18	-66,529	-66,531	-0,00301
19	-72,657	-72,66	-0,00413
20	-77,176	-77,177	-0,0013
21	-81,653	-81,685	-0,03917

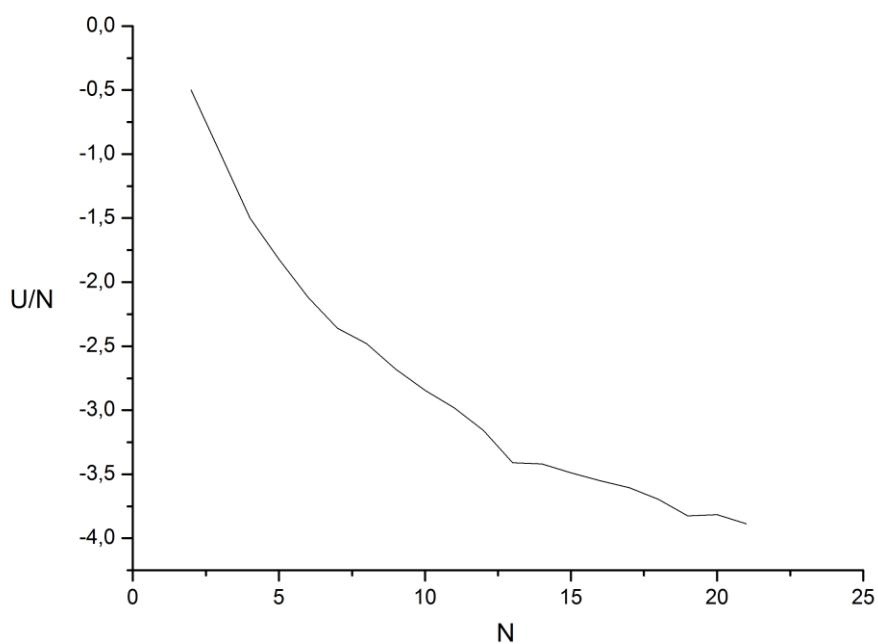
**Tabulka 6.2:** Srovnání naměřených dat s Cambridge

### Stabilita klastrů a magická čísla

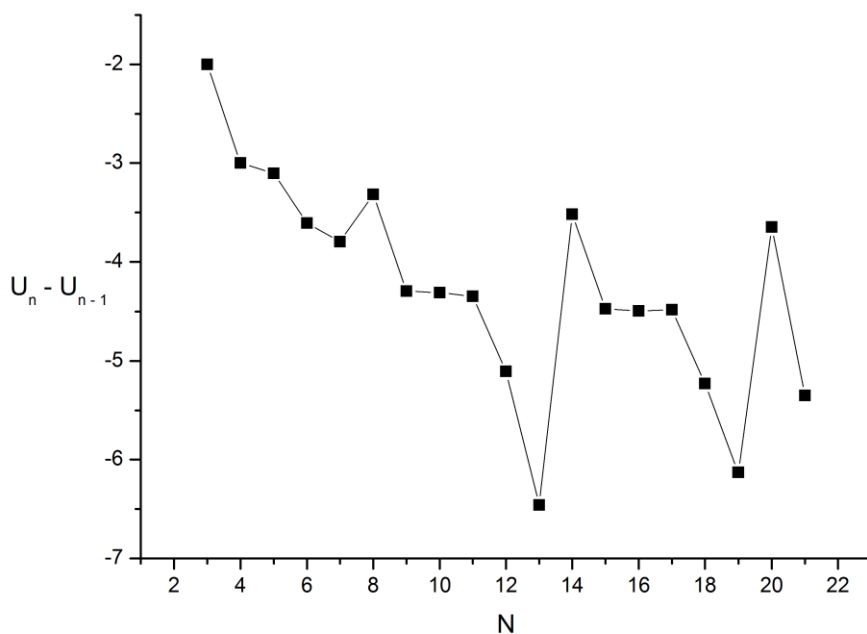
Následující grafy znázorňují závislosti stability klastru na počtu atomů. Obr. 6.3 ukazuje závislost vnitřní energie na počtu atomů, které tvoří klastr. Obr. 6.4 vyjadřuje závislost energie, připadající na jeden atom klastru, na počtu atomů, které klastr tvoří. Obr. 6.5 znázorňuje závislost rozdílu interakční energie klastru a interakční energie klastru předchozího na počtu atomů v klastru. Poslední obr. 6.6 ukazuje závislost entalpie klastru v závislosti na počtu atomů klastru při tlaku 50 MPa. První tři grafy jsou bezrozměrné a poslední je v eV.



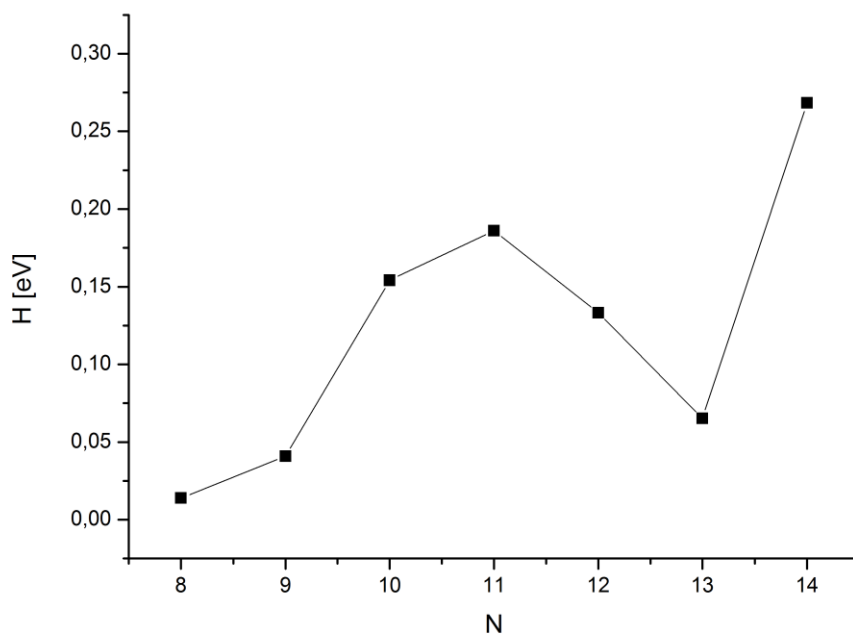
**Obr. 6.3:** Závislost interakční energie klastrů na počtu atomů



**Obr. 6.4:** Interakční energie připadající na jeden atom v závislosti na počtu atomů v klastru



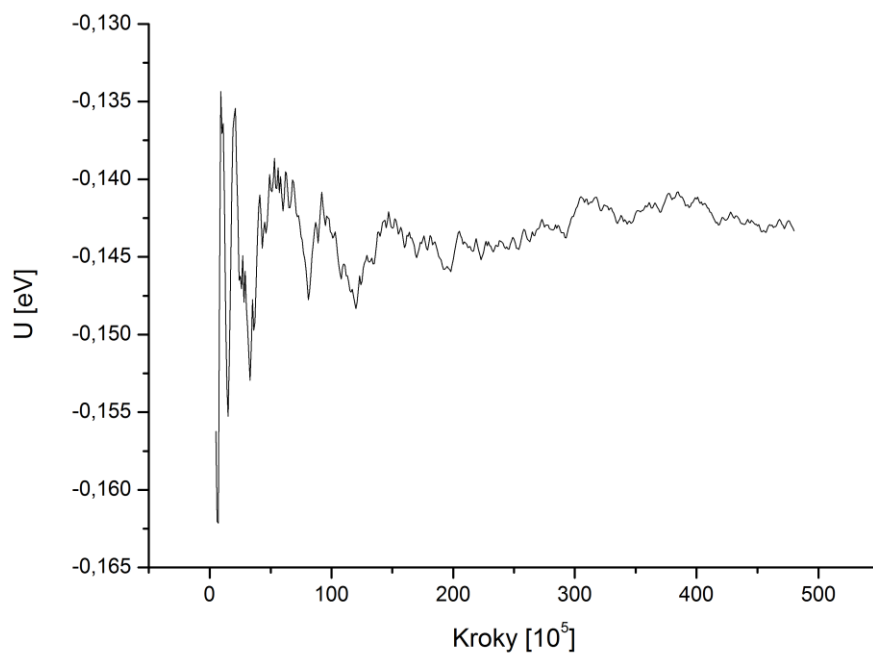
**Obr. 6.5:** Rozdíl interakční energie klastru a interakční energie klastru předchozího v závislosti na počtu atomů



**Obr. 6.6:** Závislost entalpie na počtu atomů v krychlovém kontejneru pro Ar 8 - 14

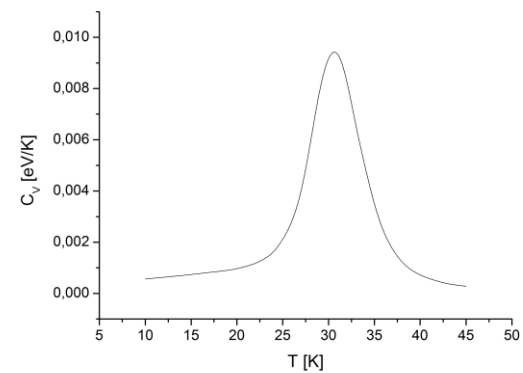
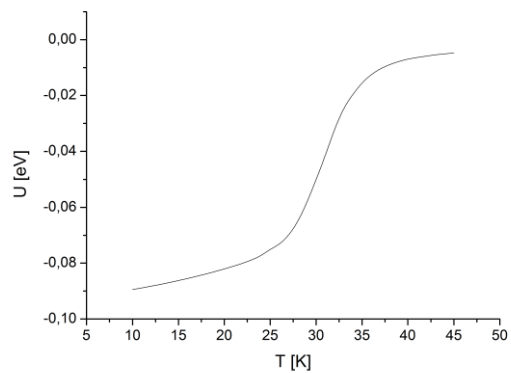
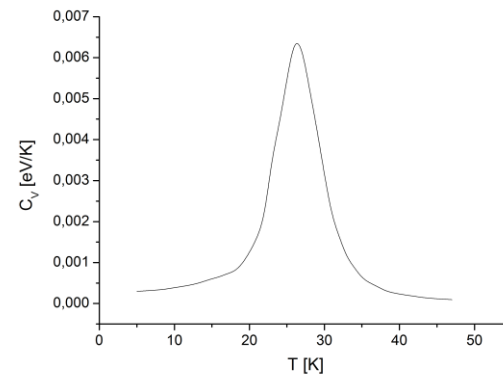
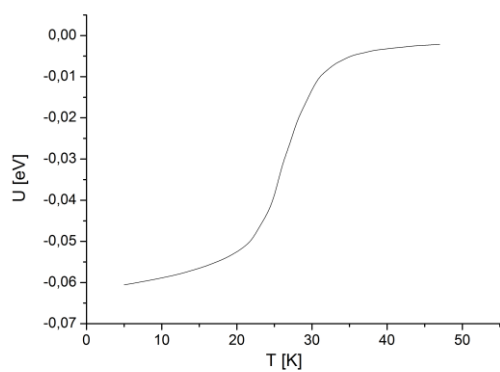
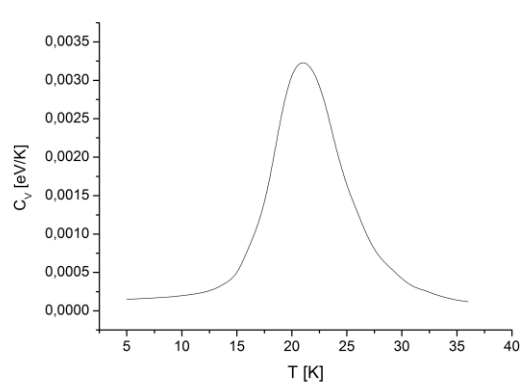
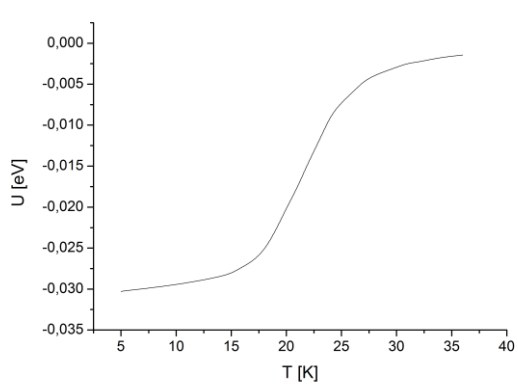
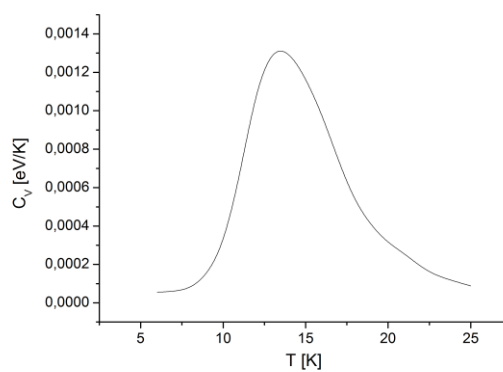
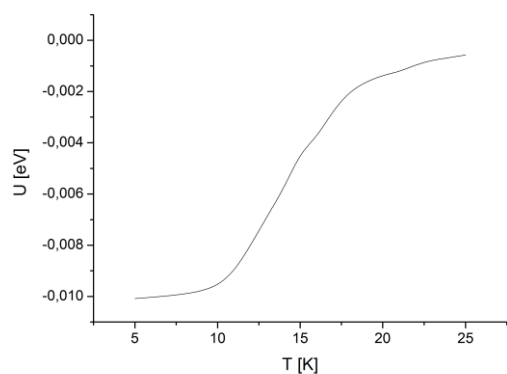
### Konvergenční profily

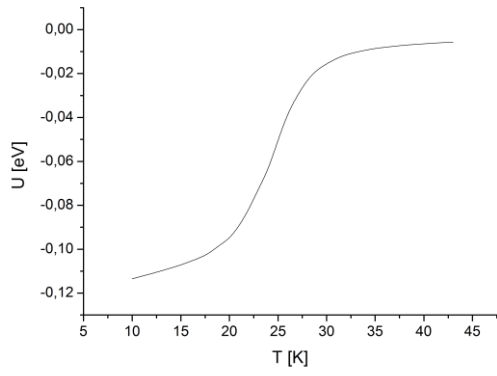
Ukázka konvergenčního profilu interakční energie pro klastr  $\text{Ar}_{13}$  v NVT simulaci.



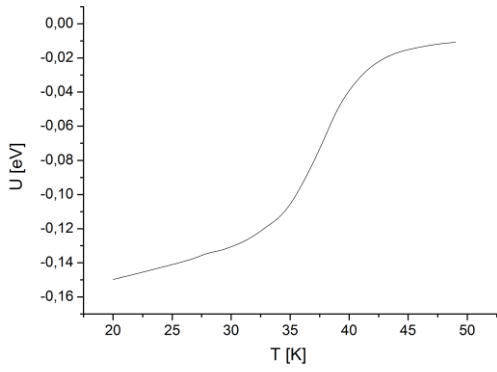
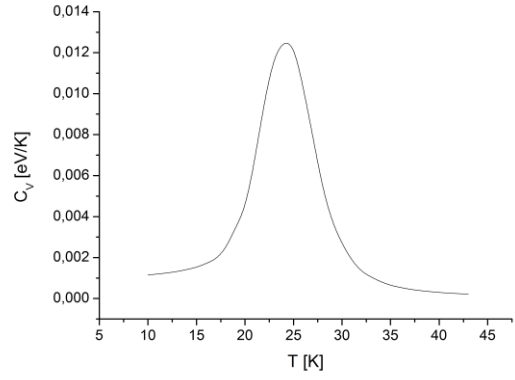
**Obr. 6.7:** Konvergenční profil interakční energie pro klastr  $\text{Ar}_{13}$  v NVT simulaci

## Závislost interakční energie a tepelné kapacity na teplotě ( $\text{Ar}_2 - \text{Ar}_{14}$ )

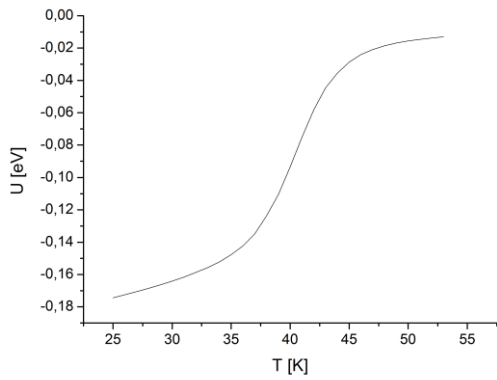
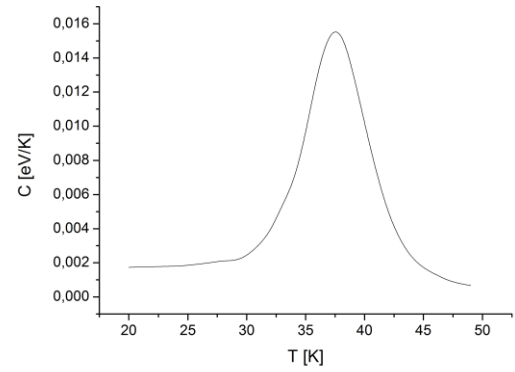




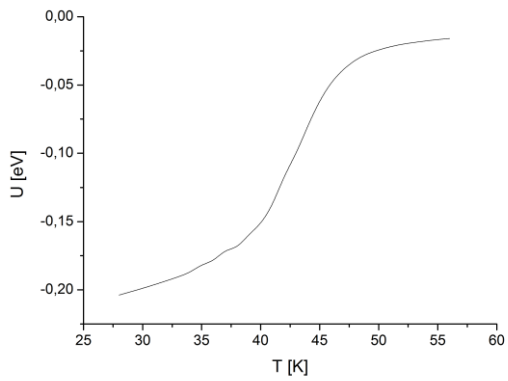
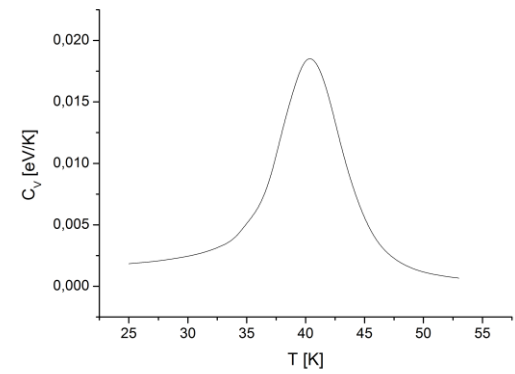
$Ar_6$



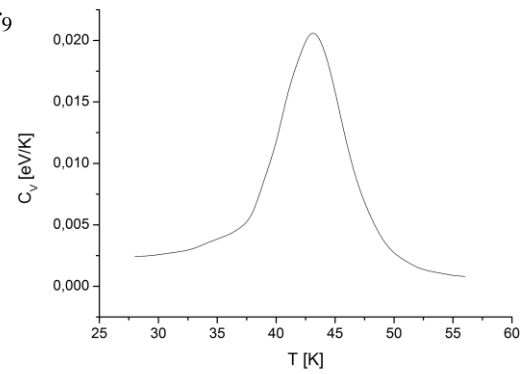
$Ar_7$



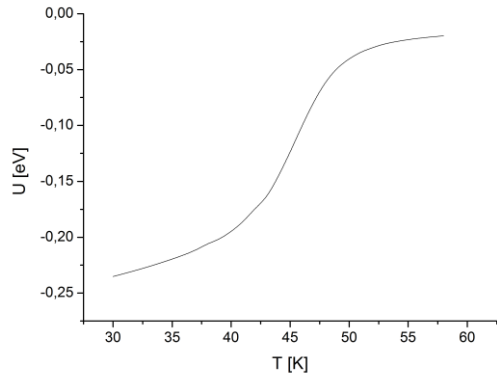
$Ar_8$



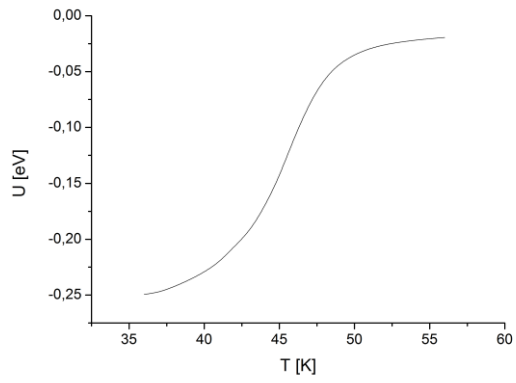
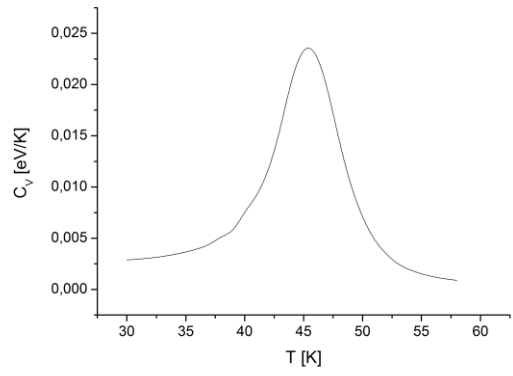
$Ar_9$



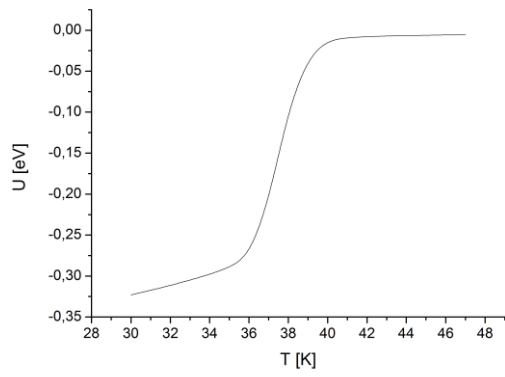
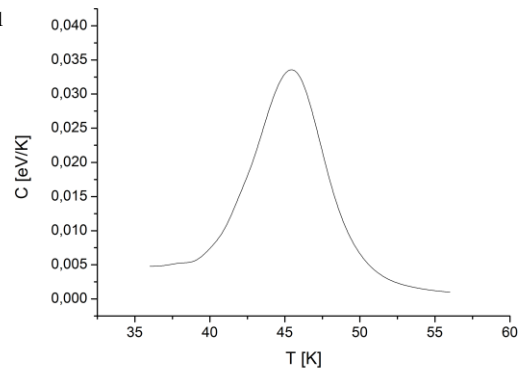




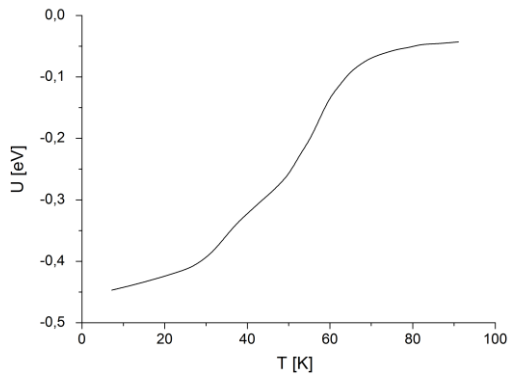
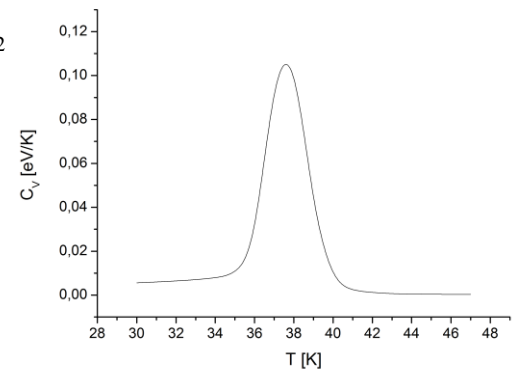
Ar<sub>10</sub>



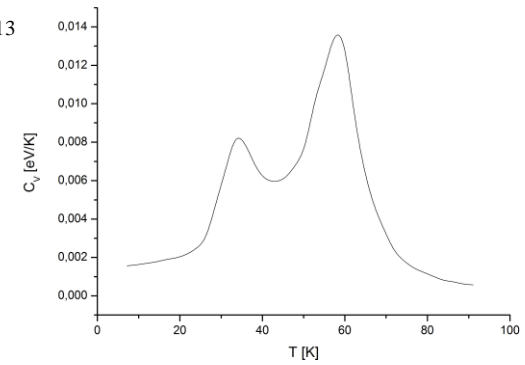
Ar<sub>11</sub>

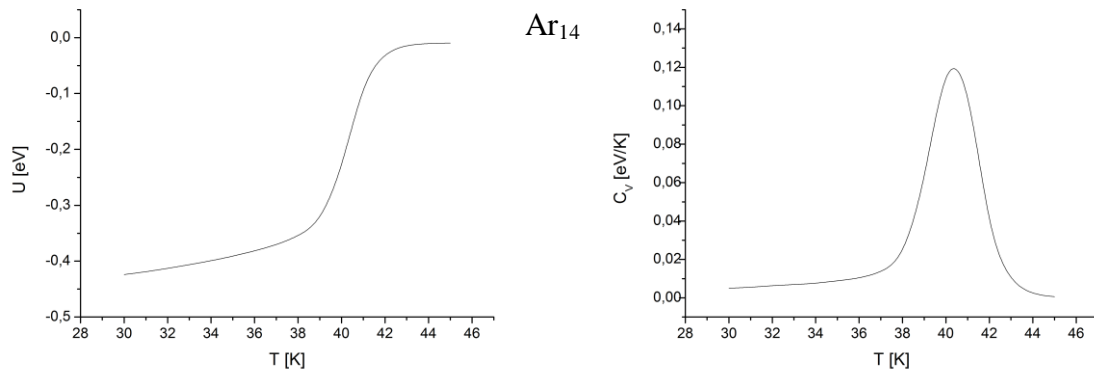


Ar<sub>12</sub>



Ar<sub>13</sub>

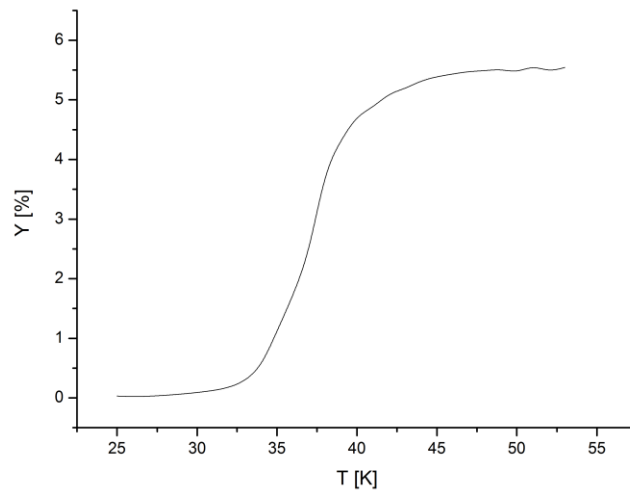




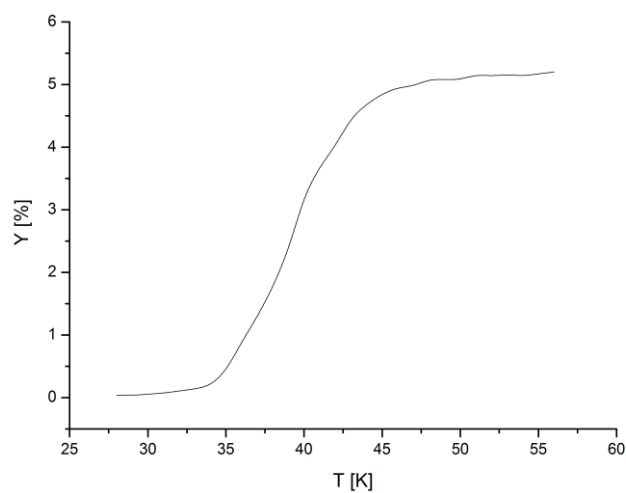
**Obr. 6.8:** Závislost vnitřní energie (vlevo) a tepelné kapacity (vpravo) pro klastry  $\text{Ar}_2 - \text{Ar}_{14}$

### Srovnání fázových přechodů klastrů vzácných plynů

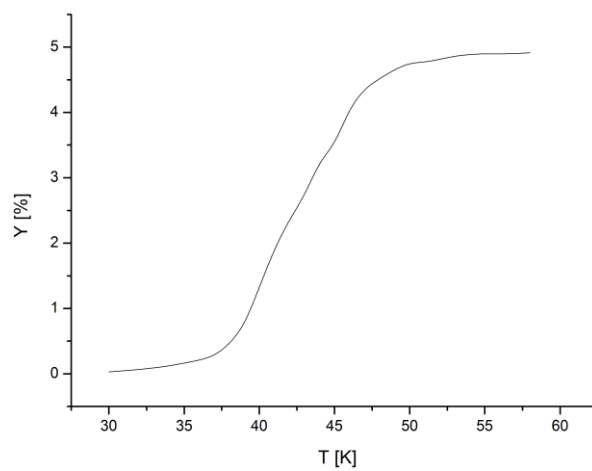
Následující grafy srovnávají fázové přechody jednotlivých klastrů. První tři jsou křivky výparu pro klastry  $\text{Ar}_8$ ,  $\text{Ar}_9$  a  $\text{Ar}_{10}$ . Jedná se o procentuální množství konfigurací, jejichž atomy překročí stěnu kontejneru. Na obr. 12 je srovnána výška píku tepelné kapacity a rozsah teplot, kdy dochází k fázovému přechodu pro klastry  $\text{Ar}_2 - \text{Ar}_8$ . Poslední graf ukazuje závislost teploty fázového přechodu na počtu atomů v klastru.



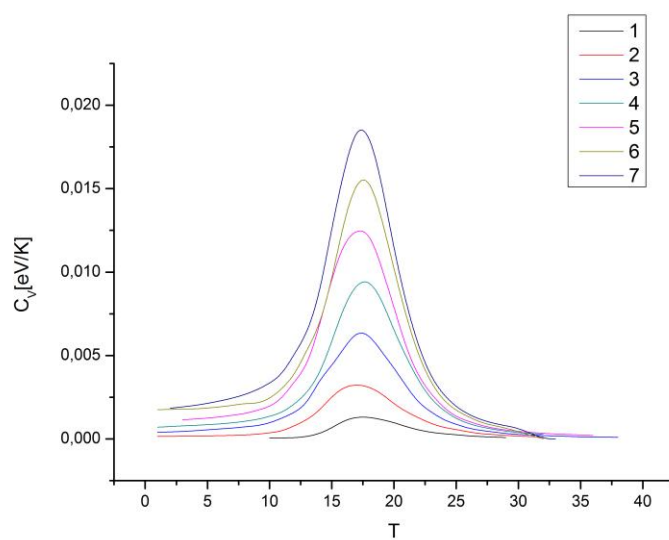
**Obr. 6.9:** Závislost výparu na teplotě pro  $\text{Ar}_8$



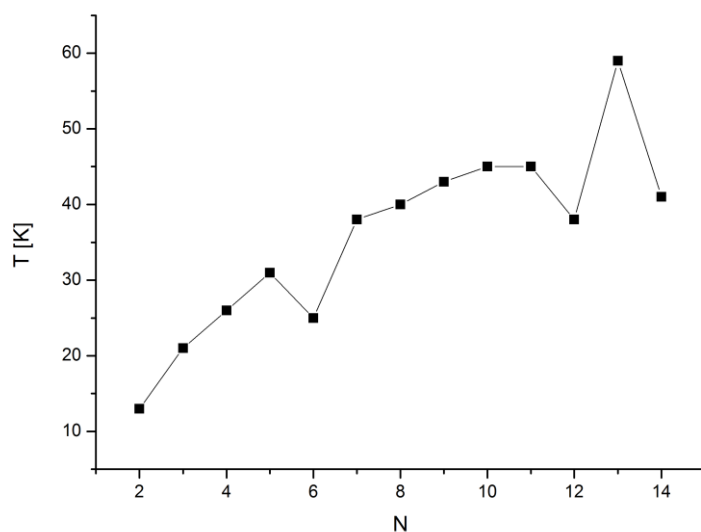
**Obr. 6.10:** Závislost výparu na teplotě pro  $Ar_9$



**Obr. 6.11:** Závislost výparu na teplotě pro  $Ar_{10}$



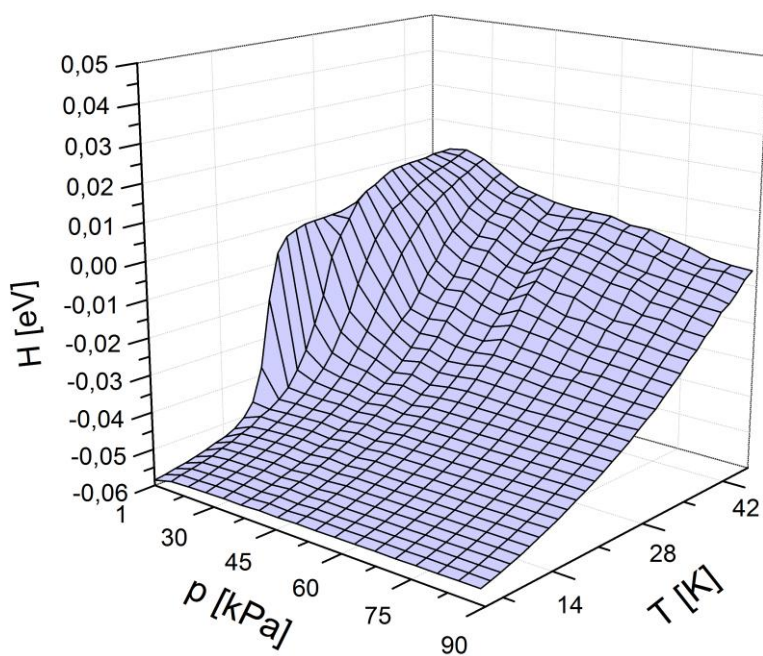
**Obr. 6.12:** Srovnání tepelných kapacit pro klastrů  $Ar_2 - Ar_8$



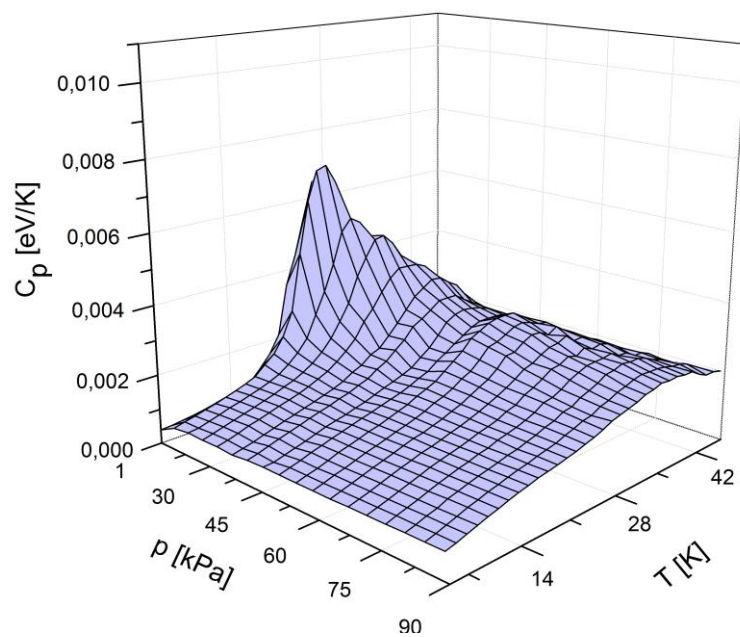
**Obr. 6.13:** Závislost teploty fázového přechodu na počtu atomů klastru

### Závislost interakční energie a tepelné kapacity na teplotě a tlaku ( $\text{Ar}_4$ )

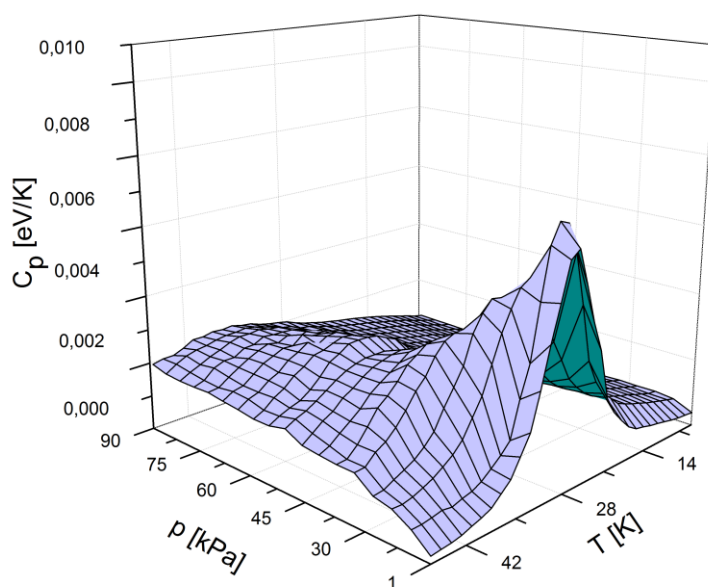
Grafy byly naměřeny NpT simulací. Obr. 6.14 je plocha závislosti entalpie klastru na teplotě a tlaku a další dva grafy jsou plochami tepelné kapacity v závislosti na teplotě a tlaku ze dvou pohledů.



**Obr. 6.14:** Plocha závislosti entalpie klastru  $\text{Ar}_4$  na teplotě a tlaku



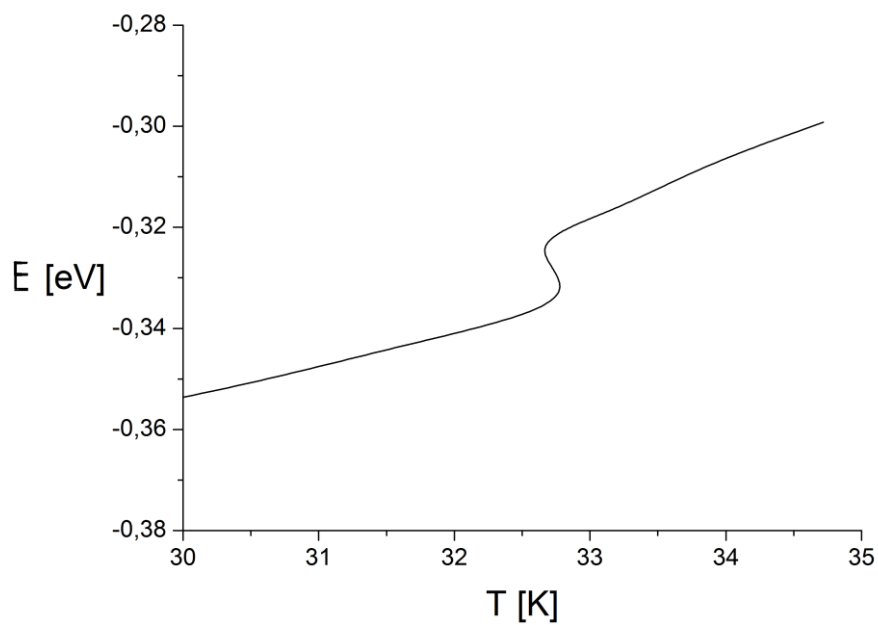
**Obr. 6.15:** Plocha závislosti tepelné kapacity klastru  $Ar_4$  na teplotě a tlaku



**Obr. 6.16:** Plocha závislosti tepelné kapacity klastru  $Ar_4$  na teplotě a tlaku

## Závislost teploty na energii klastru Ar<sub>13</sub>

Obr. 6.17 je detailním pohledem závislosti vnitřní energie (kinetické i interakční) klastru Ar<sub>13</sub> v okolí teplot 31 K – 35 K. Tento graf byl naměřen NVE simulací.



**Obr. 6.17:** Závislost vnitřní energie klastru Ar<sub>13</sub> v rozmezí teplot 30 K – 35 K

## SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

NVT	kanonický soubor	$W_{i \rightarrow j}$	pravděpodobnost přechodu
NVE	mikrokanonický soubor	$\vec{w}$	distribuce pravděpodobnosti
NpT	izobaricko-izotermický soubor	$\mathbf{W}$	matice přechodu
MC	metoda Monte Carlo	$\tau_{ij}$	pravděpodobnost navržení konfigurace
MD	metoda molekulární dynamiky	$\alpha_{ij}$	pravděpodobnost přijetí konfigurace
PES	nadplocha potenciální energie	$H$	entalpie
LJ	Lennard-Jonesův potenciál	$S^{(k)}$	posloupnost stavů
$\vec{F}$	síla	$A_i$	konfigurace atomů
$\vec{r}$	polohový vektor	$V$	objem
$u$	mezičásticový potenciál	$p$	tlak
$\Delta u_3$	tříčásticový potenciál	$C_p$	tepelná kapacita za stálého tlaku
$T$	termodynamická teplota	$C_v$	tepelná kapacita za stálého objemu
$f$	počet stupňů volnosti	$k$	Boltzmannova konstanta
$\sigma$	parametr v LJ	$\rho$	rozdělovací funkce
$\varepsilon$	parametr v LJ	$w$	pravděpodobnost mikrostavu
$\langle X \rangle$	střední hodnota veličiny	$W$	počet mikrostavů
$\tau$	časový interval	$E$	energie systému
$t$	čas	$U$	interakční energie částic systému
$N$	počet částic	$\Phi$	fázový objem

## LITERATURA

- [1] *Skupina fyziky klastrů* [online]. 2007-. [cit. 3.4.2009]. Dostupný z URL: <http://artemis.osu.cz:8080/artemis/fyzika/>
- [2] JOHNSTON, R. L. *Atomic and molecular clusters*. 1st ed. Birmingham: University Taylor & Francis 2002 ISBN 0-748-40931-9
- [3] *Wikipedia : Cluster (physics)* [online]. 2009-. [cit. 3.4.2009]. Dostupný z URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/>
- [4] BARABASZOVÁ, K. *Nanotechnologie a nanomateriály*. 1. vyd. Ostrava: tiskárna Schenk 2006. ISBN 80-248-1210-X
- [5] CONNERADE, J. P., SOLOVYOV, A. V., *Atomic cluster collision*. 2004 1st ed. London: Imperial college press, 2004. ISBN 1-86094-7
- [6] *Protonated water custers in interstellar clouds, the upper atmosphere and biomolecules* [online]. 2001-. [cit. 3.4.2009]. Dostupný z URL: <http://pro3.chem.pitt.edu/>
- [7] KHANNA, S. N., CASTLAMAN, A. W. *Quantum phenomena in clusters and nanostructures*. 1st ed. Berlin: Springer, 2003. ISBN 3-540-00015
- [8] NEZBEDA, I., KOLAFKA, J., KOTRLA, M. *Úvod do počítačových simulací*. 2. vyd. Praha: Nakladatelství Karolinum. 2003, ISBN 80-246-0649-6
- [9] KVASNICA, J., *Statistická fyzika*. 1. vyd. Praha: nakladatelství Academia. 1982, ISBN 104-21-852
- [10] MALIJEVSKÝ, A., *Lekce ze statistické termodynamiky* 2. vyd. Praha: nakladatelství VŠCHT. 1998, ISBN 80- 7080-335-5
- [11] STONE, A. J., *The theory of intermolecular forces*. 1st ed. Oxford: Oxford University Press, 1997, ISBN 0-19-855883-X
- [12] AZIZ, R. H., Interatomic potential for rare-gases: Pure and mixed interactions, In KLEIN, M. L. (ed) *Inert gases*. Mnichov: Verlag, 1984
- [13] PEARSON, E. M., HALICIOGLU T., TILLER W. A., *Physical Review A* 32 3030 1985
- [14] *Wikipedia : Simulated annealing* [online]. 2009-. [cit. 3.4.2009]. Dostupný z URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/>
- [15] TEUKOLSKY S., VETTERLING W., FLANNERY. B., *Numerical recipes in Fortran 90*. 2. vyd. Cambridge: Cambridge University Press ISBN 0-521-43064-X
- [16] BRIANT, C. L., BURTON J. J. 1975., Molecular dynamics study of the structure and thermodynamics properties of argon microclusters. *Journal of Chemical Physics*, 1975, vol. 63, s. 2045.
- [17] WALES D. J., DOYE. J. P. K., *Physical Chemistry A, Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms*