

Міністерство освіти і науки України
Львівський національний університет імені Івана Франка

І. І. Штаблавий

КОМП'ЮТЕРНА ІНЖЕНЕРІЯ МАТЕРІАЛІВ РІЗНОЇ РОЗМІРНОСТІ

**методичні вказівки
до лабораторних робіт
для студентів фізичного факультету**

Львів
ЛНУ імені Івана Франка
2024

Рекомендовано до друку кафедрою
фізики металів фізичного факультету
Львівського національного університету
імені Івана Франка

Протокол № 5 від 13 травня 2024 р.

Штаблавий І. І. Комп'ютерна інженерія матеріалів різної розмірності:
методичні вказівки до лабораторних робіт для студентів фізичного
факультету. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка. – 2024. – 66 с

Метою цих методичних вказівок є розвиток у студентів навиків самостійної
роботи, дати можливість практично освоїти методи дослідження структури і
властивостей металів методами комп'ютерного моделювання.

Лабораторна робота № 1

Вивчення основних етапів моделювання та візуалізації матеріалів методом молекулярної динаміки в програмному пакеті LAMMPS та OVITO і розрахунок параметрів ґратки металів.

Мета роботи:

Ознайомитись із пакетом LAMMPS. Розрахувати параметр ґратки чистих металів. Навчитися візуалізувати атомні системи, отримані в результаті моделювання, і маніпулювати зображеннями.

Використовувані програми: програма для моделювання методом молекулярної динаміки LAMMPS, програма молекулярної графіки OVITO.

1. Призначення і роль візуалізації атомних систем

Велику роль у пізнанні людиною природи грає візуальне сприйняття нею навколишнього світу. Якими б великими не були можливості комп'ютерів, людина здатна краще, ніж вони, розпізнавати зображення і робити з цього висновки. Наприклад, людина практично миттєво може зробити висновок про наявність того чи іншого дефекту в кристалічному матеріалі за його зображенням, тоді як комп'ютеру необхідно для цього провести складні розрахунки за певним алгоритмом, спеціально створеним для розпізнавання саме цього типу дефекту. Тому в атомному комп'ютерному моделюванні структур і процесів у твердих тілах широко використовуються методи та програми візуалізації.

Основний принцип візуалізації дуже простий. Якщо є деяка система (кристал або складна молекула), що складається з одного або декількох типів атомів, координати яких відомі, то цю систему можна відобразити на екрані, зображуючи атоми у вигляді певних геометричних тіл (як правило, у вигляді

сфер) відповідно до їх відносного розташування. При цьому кожному типу атомів можна приписати певний колір, можна зобразити зв'язок між ними і т.д. Слід сказати, що сучасна техніка візуалізації дозволяє отримувати не тільки двовимірне зображення на екрані комп'ютера, але також тривимірні зображення.

Спочатку програми візуалізації були створені для зображення складних молекул. Однією з програм, призначених для цієї мети, є програма RasMol, розроблена на кафедрі біомолекулярних структур Единбурзького університету (Великобританія). Офіційний сайт (<http://www.umass.edu/microbio/rasmol/index2.htm>) містить інформацію про правила роботи з програмою, дистрибутиви останніх версій. Популярність цієї програми і доступність її кодів призвела до того, що на її основі розроблені нові більш функціональні засоби візуалізації структур (OpenRasmol, ProteinExplorer). В даний час є безліч подібних програм, більшість з яких вільно поширюється. Виявилось, що багато з них придатні також для візуалізації кристалів, оскільки останні є нічим іншим, як великими молекулами. По набору виконуваних функцій різні програми близькі одна до одної, тому, знаючи принципи візуалізації на прикладі однієї з них, легко навчитися користуватися іншими.

У даній роботі методи візуалізації атомних структур вивчаються на прикладі програми OVITO (<https://www.ovito.org/>).

2. Побудова початкової структури для моделювання засобами LAMMPS

Для первинного освоєння методів моделювання у цій роботі розглядається модель ідеальної г.ц.к. ґратки металів. Для побудови вихідної структури використовується скрипт `in.fcc`, що дозволяє побудувати розрахункову комірку г.ц.к. ґратки із заданим значенням параметра. Файли типу `.in` можна створити та редагувати будь-яким текстовим редактором

(наприклад Notepad ++). Принцип побудови вихідної структури ґратки, як і будь-якої іншої системи, досить простий, – він полягає у заповненні розрахункової комірки атомами. У випадку роботи з пакетом МД LAMMPS у скрипті задається параметр ґратки потрібного металу, маса атомів, визначається об'єм, який потрібно заповнити атомами металу і також задається тип ґратки.

3. Вибір граничних умов моделювання

Наступним підготовчим етапом моделювання є вибір граничних умов, які дають змогу при моделюванні невеликої кількості частинок вивчати об'ємні матеріали. Найчастіше використовуються періодичні граничні умови, які, у принципі, відповідають моделюванню нескінченного кристала. У цьому випадку всі атоми в комірці, що моделюється (далі суперкомірка) повторюються нескінченну кількість разів у просторі, утворюючи нескінченну комірку. Якщо вибраний атом у суперкомірці має координати r_i , то періодичні граничні умови призводять до появи віртуальних частинок з координатами

$$R_i^{\text{image}} = r_i + la + mb + nc,$$

де a , b , c – вектори вздовж ребер суперкомірки, l , m , n – будь-які цілі числа, $la + mb + nc$ – вектор прямої ґратки, r_i – радіус-вектор атома всередині комірки.

Використання періодичних граничних умов має певні обмеження при моделюванні матеріалів. Зокрема:

1. Розмір комірки повинен бути більшим за подвійний радіус обрізання потенціалу, $2R_{\text{cut}}$, тому атом i може взаємодіяти тільки з будь-яким атомом j або його віртуальним образом і не взаємодіє зі своїм власним періодичним відображенням.

2. Характерний розмір будь-яких структурних елементів або характерна відстань повинна бути меншою за розмір обчислювальної комірки.

При моделюванні у всіх або окремих напрямках можуть бути використані неперіодичні граничні умови, тобто система може бути скінченною і мати відкриті поверхні. Зокрема, може стояти завдання моделювання тонкої пластинки матеріалу, що має дві паралельні плоскі поверхні. У цьому випадку в напрямку нормалі до цих площин мають бути відключені періодичні граничні умови.

Відкрита поверхня може бути створена іншим, більш загальним способом. Для цього в напрямку, нормальному до поверхні, встановлюється значно більший розмір комірки моделювання, ніж розмір системи, що моделюється. Тоді між атомною системою в розрахунковій комірці та її періодичним образом утворюється щілина з шириною, що перевершує радіус дії потенціалу, тому через неї взаємодія відсутня.

4 Вибір потенціалу міжатомної взаємодії для моделювання

Для молекулярних рідин застосовується наближення парних потенціалів взаємодії, а одним з найбільш уживаних є потенціал Леннард-Джонса 6-12,

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

де r - відстань між центрами частинок, σ - відстань, на якій енергія дорівнює нулю, ε глибина потенційної ями. На малих відстанях частинки

відштовхуються – за це відповідає член $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$, а на великих – відштовхуються. За це відповідає член $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$.

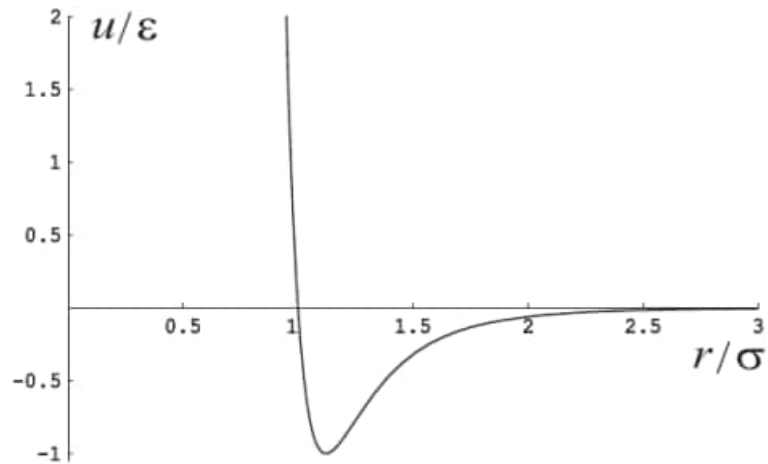


Рис. 1. Потенціал Леннарда-Джонса.

Тут r наведено у одиницях σ , а $u(r)$ – у одиницях ε

Одними з найбільш поширених потенціалів для металевих систем є так званий потенціал, який обчислюється відповідно до "методу зануреного атома" (embedded-atom method, EAM). Уцьому випадку загальна енергія бінарної системи А-В розраховується як

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{\alpha_i-\alpha_j}(r_{ij}) + \sum_i F_{\alpha_i}(\bar{\rho}_i).$$

Тут $\Phi_{\alpha_i-\alpha_j}(r_{ij})$ – парний потенціал взаємодії атомів i та j , які відповідають хімічним сортам α_i та α_j (= А або В) і рознесені на відстань r_{ij} (зазвичай відповідає чистому відштовхуванню атомів). $F_{\alpha_i}(\bar{\rho}_i)$ – енергія занурення атома сорту α_i як функція сумарної електронної густини на позиції атома i , яка обумовлена всіма іншими атомами у системі (відповідає притяганню атомів).

Ця електронна густина $\bar{\rho}_i$ визначається як:

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho_{\alpha_i}(r_{ij}).$$

Тут $\rho_{\alpha_i}(r_{ij})$ – електронна густина від атома i типу α_i на відстані r_{ij} .

5. Вибір кроку та часу моделювання

Для отримання достовірних результатів моделювання важливо правильно вибрати умови моделювання крок за часом та тривалість моделювання. Перший параметр впливає на точність розв'язання рівнянь руху, другий важливий для встановлення термодинамічної рівноваги у системі.

Зазвичай крок за часом береться в інтервалі $\Delta t=1-5$ фс. У лабораторних роботах цього практикуму рекомендується використовувати $\Delta t=2$ фс. Час моделювання, або кількість необхідних кроків, підбирається емпіричним способом так, щоб протягом цього часу досягалася необхідна точність визначення мінімуму енергії або встановлювалася термодинамічна рівновага.

6. Побудова атомної комірки засобами LAMMPS та ініціалізація процесу моделювання.

LAMMPS виконує обчислення, зчитуючи команди з вхідного скрипта (текстового файлу), один рядок за раз. Після завершення вхідного скрипту LAMMPS завершує роботу. Це відрізняється від програм, які зчитують і обробляють весь код перед початком обчислення.

Кожна команда спонукає LAMMPS виконувати певні негайні дії без урахування будь-яких команд, які можуть бути оброблені пізніше. Команди можуть установлювати внутрішню змінну, читати файл або запускати симуляцію. Ці дії можна згрупувати в три категорії:

а) команди, які змінюють глобальні налаштування (наприклад `timestep`, `newton`, `echo`, `log`, `thermo`, `restart`)

б) команди, які додають, змінюють, видаляють або замінюють стилі, які виконуються під час запуску (наприклад `pair_style`, `fix`, `compute`, `dump`, `thermo_style`, `pair_modify`);

в) команди, які виконують «запуск моделювання» або інші обчислення чи операції (наприклад `print`, `run`, `minimize`, `temper`, `write_dump`, `rerun`, `read_data`, `read_restart`).

LAMMPS не читає весь вхідний скрипт, а потім виконує моделювання з усіма налаштуваннями. Швидше, вхідний скрипт читається по одному рядку, і кожна команда виконується відразу після прочинання. Таким чином, ця послідовність команд:

```
timestep 0.5
run      100
run      100
```

робить щось інше, ніж ця послідовність:

```
run      100
timestep 0.5
run      100
```

.

У першому випадку вказаний часовий крок (0,5 фс) використовується для двох моделювань по 100 часових кроків кожна. У другому випадку крок за замовчуванням (1,0 фс) використовується для перших 100 кроків моделювання, а крок 0,5 фс використовується для другого.

Деякі команди дійсні лише тоді, коли вони слідують за іншими командами. Наприклад, ви не можете встановити температуру групи атомів, доки атоми не будуть визначені та не використано групову команду, щоб визначити, які атоми належать до групи.

Іноді команда В використовує значення, які можна встановити командою А. Це означає, що команда А має передувати команді В у вхідному скрипті, для того, щоб отримати бажаний ефект.

Вхідний скрипт LAMMPS типово складається з чотирьох частин:

а. Ініціалізація

- б. Визначення системи
- в. Налаштування симуляції
- г. Запуск моделювання

а) Ініціалізація.

Встановлення параметрів, які потрібно визначити перед створенням атомів або читанням із файлу.

Відповідними командами є `units`, `dimension`, `newton`, `processors`, `boundary`, `atom_style`, `atom_modify`.

б) Визначення системи

У LAMMPS є 3 способи визначити комірку для моделювання та зарезервувати простір для інформації про силове поле та заповнити його атомами. Можна прочитати їх із (1) файлу даних або (2) файлу перезапуску за допомогою команд `read_data` або `read_restart` відповідно. Ці файли також можуть містити інформацію про молекулярну топологію. Або (3) створення комірки для моделювання та заповнення її атомами, використовуючи команди: `lattice`, `region`, `create_box`, `create_atoms` або `read_dump`.

в) Налаштування симуляції

Після визначення атомів і молекулярної топології можна вказати різноманітні параметри: параметри для потенціалів взаємодії, параметри моделювання, вихідні параметри тощо.

г) Запуск моделювання

Моделювання молекулярної динаміки виконується за допомогою команди `run`. Мінімізація енергії (молекулярна статика) виконується за допомогою команди `minimize`.

Для побудови комірки з атомами можна використати наступний скрипт

```
# ----- INITIALIZE ----- #

units          metal #вибираємо одиниці вимірювання
dimension      3 #вибираємо розмірність системи
boundary       p p p #вибираємо граничні умови
atom_style     atomic #вибираємо тип атомів

# ----- ATOM DEFINITION ----- #

lattice        fcc 3.52 #вибираємо параметр ґратки
region         sample block 0 30 0 30 0 30 units box
#вибираємо розмір кристала по x від 0 до 30, по y від 0 до 30, по z від 0 до 30
create_box     1 sample # створюємо область для заповнення
атомами
create_atoms   1 region sample # заповнюємо область
атомами
mass           1 58.6934 # тип атомів 1 , маса атомів типу 1
становить 58,6934- в даному прикладі це маса атомів нікелю

#-----Run-----#

dump 1 all custom 100 FCC.lammpstrj id type x y z #
записуємо файл FCC.lammpstrj, в якому містяться номери атомів id, тип
атомів type і три координати x y z для подальшої візуалізації
run 1 # задаем кількість кроків в протягом яких проводиться
моделювання
```

Для мінімізації енергії системи та розрахунку параметра ґратки використаємо наступний скрипт:

```
# Find minimum energy fcc configuration

# ----- Initialize Simulation -----
clear
units metal
dimension 3
boundary p p p
atom_style atomic
atom_modify map array

# ----- Create Atoms -----
lattice fcc 6
region box block 0 10 0 10 0 10 units lattice
create_box1 box

lattice fcc 6 orient x 1 0 0 orient y 0 1 0 orient z 0
0 1
create_atoms 1 box
replicate 1 1 1

# ----- Define Interatomic Potential -----
pair_style eam/alloy
pair_coeff * * Al99.eam.alloy Al
neighbor 2.0 bin
neigh_modify delay 10 check yes
```

```
dump myDump all atom 10 dump.atom

# ----- Define Settings -----
compute eng all pe/atom
compute eatoms all reduce sum c_eng

# ----- Run Minimization -----
reset_timestep 0
fix 1 all box/relax iso 0.0 vmax 0.001
thermo 10
thermo_style custom step pe lx ly lz press pxx pyy pzz
c_eatoms
min_style cg
minimize 1e-25 1e-25 5000 10000

variable natoms equal "count(all)"
variable teng equal "c_eatoms"
variable length equal "lx/10"
variable ecoh equal "v_teng/v_natoms"

print "Total energy (eV) = ${teng};"
print "Number of atoms = ${natoms};"
print "Lattice constant (Angstroms) = ${length};"
print "Cohesive energy (eV) = ${ecoh};"

print "All done!"
```

7. Вимоги до змісту та оформлення звіту

Звіт повинен бути оформлений у вигляді файлу Winword і містити такі елементи:

- мета роботи;
- коротку теорію;
- поставлені завдання;
- скрипти з поясненнями виконуваних команд.
- малюнки візуалізованих об'єктів;
- висновки.

Лабораторна робота № 2

Моделювання процесу плавлення наночастинок нікелю методом молекулярної динаміки.

Мета роботи:

Освоїти методику отримання моделі наночастинки для моделювання. Змоделювати процес плавлення наночастинки, визначити температуру її плавлення та отримати залежність температури плавлення наночастинок від їхнього розміру (радіусу)

Використовувані програми:

- 1) програма молекулярної динаміки LAMMPS;
- 3) набір табульованих потенціалів для г.ц.к. металів (Ni, Cu, Pd, Au);
- 4) програма молекулярної графіки OVITO.

Кластери або наночастки металів відіграють важливу роль для розуміння переходу від мікроскопічної структури до макроскопічної. Кластери Ni представляють інтерес і мають потенційне значення у фізиці та хімії перехідних металів. Кластери Ni представляють особливий інтерес через їх практичне застосування у феромагнетизмі та їх суперпарамагнітної поведінки. Фазові переходи кластерів інтенсивно вивчалися як теоретично, і експериментально.

Ранні теорії плавлення були зосереджені на ролі нестійкості твердого тіла. Пізніші теорії підкреслювали роль дефектів та поверхні. З молекулярно-динамічних досліджень випливають докази того, що плавлення починається на зовнішніх поверхнях або вздовж внутрішніх дефектів, таких як межі зерен або дислокації. Вивчення плавлення в невеликих кластерах має відношення до кращого розуміння процесу плавлення та впливу розміру кластера: при

зменшенні розміру кластера частка поверхневих атомів збільшується, і роль, яку відіграє поверхня в процесі плавлення, збільшуватиметься.

Ранні дослідження показують, що (а) температура плавлення кластерів нижча, ніж температура плавлення ідеальної об'ємної твердої речовини, і (б) температура плавлення на поверхні, як очікується, буде нижчою, ніж загальна температура плавлення через безлад, що з'являється спочатку на поверхні кластера внаслідок того, що середнє координаційне число поверхневих атомів менше, ніж у об'ємних атомів для кластера заданого розміру.

Для того, щоб досліджувати процес плавлення наночастинки, можна контролювати наступні параметри:

1 . Калориметричну криву, яка є потенціальною енергією на атом як функцію температури.

3. Зміну локального розігріву, що обчислюється як

$$C/Nk_B = \frac{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2}{N(k_B T)^2},$$

де $\langle \dots \rangle$ означають усереднення по всій траєкторії, N – кількість атомів у наночастинці (нанокластері), E – середня потенціальна енергія на атом та k_B – стала Больцмана.

3. Зміна середньої міжатомної відстані, яка обчислюється як

$$d_{av} = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j}^N r_{ij},$$

де r_{ij} – це відстань між атомами i та j .

4. Відстань між найближчими сусідами d_{nn} .

5. Середнє координаційне число, яке обчислюється як

$$C_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c_i,$$

де c_i – це координаційне число атома i .

Крім того, може бути розрахована функція радіального розподілу (ФРР) і розподіл за довжинами зв'язків для деяких критичних температур. Функція радіального розподілу покаже, чи має наночастка при цій температурі кристалічну, аморфну або рідку структуру.

1. Побудова вихідної структури для моделювання

Для моделювання процесу плавлення наночастинки в даній роботі на першому етапі необхідно задати координати атомів наночастинки відповідно до моделі ідеальної г.ц.к. ґратки нікелю.

Для побудови вихідної структури потрібно використати перший скрипт з лабораторної роботи №1 та побудувати кубічну комірку з атомами з довжиною ребра куба не менше діаметра наночастинки.

На наступному етапі з-поміж всіх атомів кубічної комірки необхідно вибрати ті, відстань від яких до центру куба не більша радіуса наночастинки, тобто

$$\sqrt{(x-x_0)^2 + (y-y_0)^2 + (z-z_0)^2} \leq R_{NP}$$

де (x, y, z) – координати деякого атома, (x_0, y_0, z_0) – координати центра наночастинки, R_{NP} – радіус наночастинки.

Координати атомів наночастинки необхідно зберегти в файлі з розширенням *.dat в форматі, який можна прочитати програмою OVITO.

Оскільки програми молекулярної динаміки, в тому силі LAMMPS, вимагають, щоб розміри розрахункової комірки в кожному напрямку перевищували подвоєний радіус обрізання потенціалу, неможливо проводити моделювання системи, що містить малу кількість атомів (наприклад одну елементарну комірку). У кожному напрямку розмір розрахункової комірки L_i повинен бути кратним параметру решітки a_0 : $L_i = k_i a_0$ ($i = 1,2,3$). Оскільки радіус обрізання потенціалу звичайно становить величину близько 4-5 Å, а параметр решітки - приблизно 3.5 Å, k_i повинні бути не менше 4.

2. Вибір граничних умов для моделювання

Наступним підготовчим етапом моделювання є вибір граничних умов, які визначають, чи буде моделювання проводитися при постійному тиску або при постійному об'ємі. Для того щоб моделювати систему з постійним об'ємом, межі розрахункової комірки фіксують, тобто тримають нерухомими протягом усього часу моделювання. Для моделювання системи при постійному тиску необхідно дозволяти межах рухатися.

При моделюванні у всіх або окремих напрямках можуть бути використані неперіодичні граничні умови, тобто система може бути скінченною і мати відкриті поверхні. Зокрема, може стояти завдання моделювання тонкої пластинки матеріалу, що має дві паралельні плоскі поверхні. У цьому випадку в напрямку нормалі до цих площин мають бути «відключені» періодичні граничні умови.

Відкрита поверхня може бути створена і іншим, більш загальним способом. Для цього в напрямку, нормальному до поверхні, встановлюється значно більший розмір комірки моделювання, ніж розмір модельованої системи. Тоді між атомною системою в розрахунковій комірці і її періодичним образом утворюється «щілина» з шириною, яка перевершує радіус дії потенціалу, тому через неї взаємодія відсутня.

Моделювання плавлення наночастинок будемо здійснювати за умови сталого об'єму модельної комірки, розміри якої в кожному з вимірів в кілька разів більші за радіус обрізання потенціалу взаємодії.

3. Вибір кроку і часу моделювання

Для отримання достовірних результатів моделювання важливо правильно вибрати умови моделювання – крок за часом і тривалість моделювання. Перший параметр впливає на точність розв'язання рівнянь руху, другий важливий для встановлення термодинамічної рівноваги в системі.

Точний розв'язок рівнянь руху важливий, коли необхідно досліджувати динаміку коливань ґратки або кінетичні явища. Коли нас цікавить рівноважний стан системи, підбір часового кроку не критичний. Важливо, щоб він становив невелику частку періоду коливань атомів. Зазвичай крок за часом береться в інтервалі $\Delta t=1\div 5$ фс. У лабораторних роботах даного практикуму рекомендується використовувати $\Delta t=5$ фс.

Час моделювання, або кількість необхідних кроків, підбирається емпіричним способом так, щоб протягом цього часу досягалася необхідна точність визначення мінімуму енергії або встановлювалося термодинамічна рівновага.

4. Завдання для виконання

Робота складається з двох завдань, перше з яких стосується релаксації структури наночастинок, а друга – процесу плавлення.

Завдання 1. Моделювання релаксації наночастинок

Метою завдання є отримання рівноважної наночастинок для наступного етапу роботи.

Порядок виконання:

1. Використати скрипт поданий нижче для релаксації наночастинки. Використовуючи методику аналогічну до першої лабораторної роботи розібрати призначення кожної з виконуваних команд.

```
units metal
dimension 3
atom_style atomic
boundary p p p
read_data NP34.dat
mass 1 58.6934
pair_style eam
pair_coeff * * Ni_u3.eam
velocity all create 0.001 383123 loop all
fix 1 all nvt temp 0.001 0.001 1.0
thermo 100
thermo_style custom step temp etotal pe ke press
timestep 0.0002
dump GA10K all custom 100 NP34.lammpstrj id type x y z
minimize 1e-24 1e-26 20000 200000
write_restart NP_relaxed.restart
```

2. Візуалізувати структуру наночастинки з файлу `NP_relaxed.restart` з допомогою програми OVITO та побудувати функцію радіального розподілу атомів.

Вправа 2. Моделювання процесу плавлення наночастинки та визначення її температури плавлення.

Завданням є визначення температури плавлення наночастинок залежно від їхнього радіуса.

Порядок виконання:

1. В якості вихідної структури взяти наночастинку релаксовану на попередньому етапі..
2. Використати скрипт поданий нижче для моделювання процесу плавлення наночастинок.

```
units metal
dimension 3
atom_style atomic
boundary p p p
read_restart NP_relaxed.restart
mass 1 58.6934

pair_style eam

pair_coeff * * Ni_u3.eam

velocity all create 0.001 383123 loop all
fix 1 all nvt temp 0.001 0.001 0.05
thermo 100
timestep 0.0002

compute          pe all pe/atom
dump 3 all custom 10000 en.*.dump id x y z c_pe[*]
dump 4 all custom 10000 coord.*.lammprj id type x y z

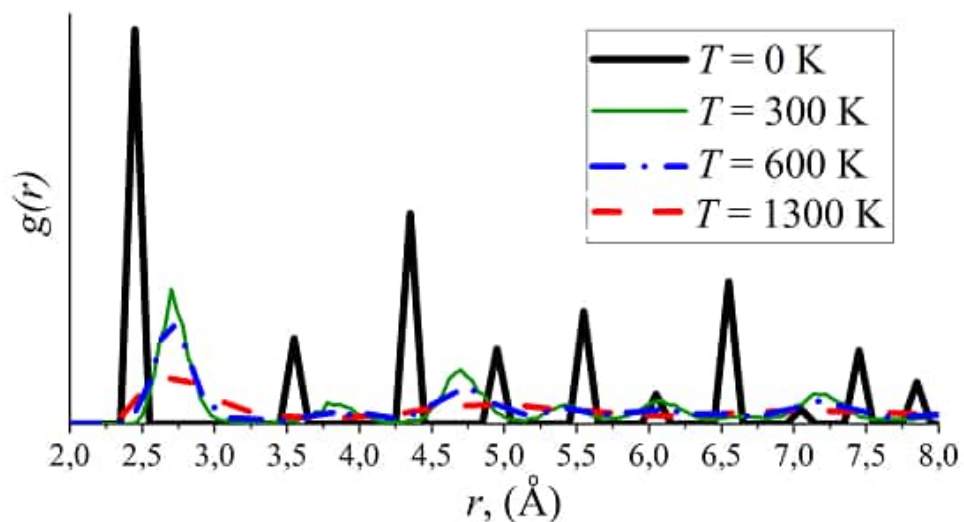
thermo_style custom step temp etotal pe ke press
```

```
dump GA10K all custom 100 NP_melting.lammpstrj id type x  
y z
```

```
run 10000
```

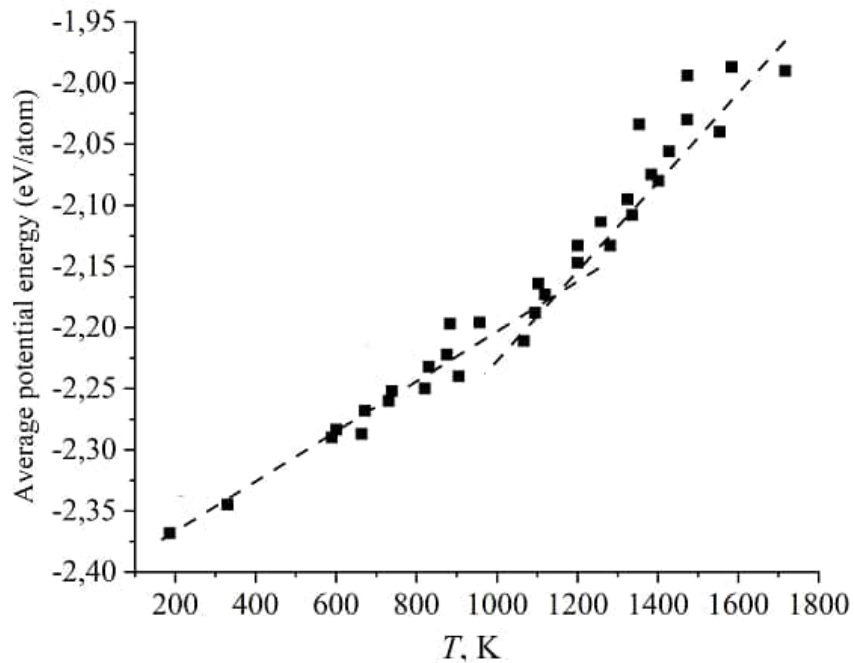
```
write_restart NP_melting.restart
```

3. Візуалізувати наночастинку з допомогою програми OVITO та побудувати функцію радіального розподілу атомів.



Приклад функцій радіального розподілу атомів.

4. Побудувати залежність потенціальної енергії від температури. Значення потенціальної енергії за різних температур міститься у файлі *log.lammps*. За графіком ви визначити область температур де змінюється нахил кривої і провести апроксимуючі лінії. Ці лінії повинні перетнутися в точці, яка відповідає температурі плавлення.



Залежність потенціальної енергії від температури.

5. Визначити температури плавлення наночастинок інших радіусів та побудувати відповідну залежність.

5. Вимоги до змісту та оформлення звіту

Звіт повинен повинен містити:

1. коротку теорію;
2. постановку завдань;
3. скрипти з коментарями, результати дослідження і рисунки структури;
4. графіки залежності енергії від температури та залежність температури плавлення наночастинок від їхнього радіуса;
5. висновки.

Лабораторна робота № 3

Моделювання процесу деформації матеріалів під дією механічного навантаження.

Мета роботи:

Освоїти методику моделювання процесу прикладання механічного навантаження при деформації матеріалів. Здійснити моделювання процесу деформації матеріалів та основі отриманих результатів побудувати криві деформації.

Використовувані програми:

- 1) програма молекулярної динаміки LAMMPS;
- 3) набір табульованих потенціалів для г.ц.к. металів (Ni, Cu, Pd, Au);
- 4) програма молекулярної графіки OVITO.
- 5) програма для побудови кривих деформації (SciDaVis).

1. Пружна та пластична деформація матеріалів.

При випробуванні на розтяг визначають опір металу малим пластичним деформаціям, який характеризують межею пропорційності σ_p , межами пружності $\sigma_{пр}$ і межею текучості σ_t (або $\sigma_{0,2}$), а також опір значним пластичним деформаціям.

При розтягуванні визначають і пластичність металу, тобто величину пластичної деформації до руйнування, яка може бути оцінена відносним видовженням зразка δ і його відносним звуженням ψ (після розриву зразка).

Діаграма розтягування показує залежність між розтягувальним навантаженням, що діє на зразок, та його деформацією. На діаграмі по осі ординат записують навантаження P , а по осі абсцис – абсолютне видовження

зразка Δl ($\Delta l = l_x - l_0$, де l_x та l_0 - кінцева (в даний момент часу) та початкова довжини зразка) - Рис. 1.

Крива зміни абсолютного видовження Δl залежно від прикладеного навантаження при розтягуванні складається з прямолінійної ділянки ОА і криволінійної АВ, що відповідає переходу в область пластичних (залишкових) деформацій і характеризується поступовим зменшенням тангенса кута нахилу кривої до осі абсцис (див. Рис. 1).

Пластичною називають деформацію, що залишається після зняття навантаження (крім того, спостерігається оборотна пластична деформація, яка, як і пружна, зникає після зняття навантаження). Величина залишкової деформації в момент руйнування служить мірою пластичності матеріалу. Якщо величина пластичної деформації до руйнування мала, то матеріал називають крихким. Пластична деформація передуює будь-якому виду руйнування (в'язкому або квазікрихкому), але при квазікрихкому руйнуванні вона дуже мала, локалізована в мікро-і субмікрооб'ємах і не виявляється при звичайних методах вимірювання макродеформації. У цьому разі необхідно забезпечити такі умови випробування (швидкість навантаження, температура випробування тощо) за яких можна було б виявити пластичність матеріалу.

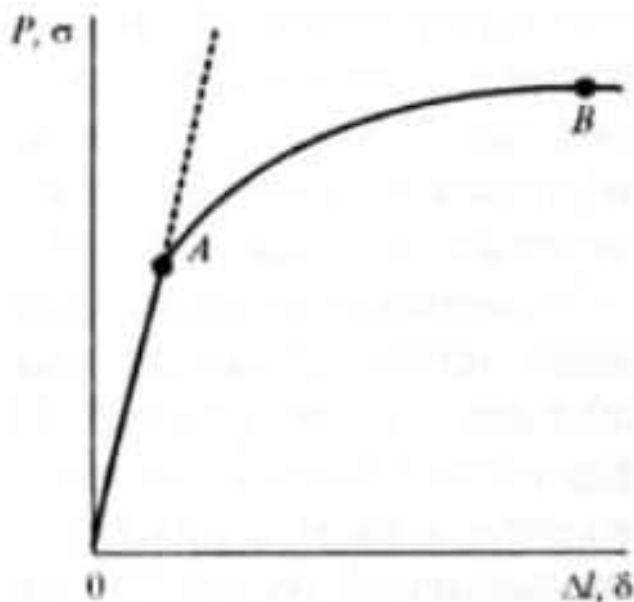


Рис. 3.1. Схематичне зображення діаграми розтягу матеріалу.

Напруження нижче точки А практично не викликають вираженої залишкової деформації і за положенням цієї точки можуть бути встановлені (з певним допуском на точність деформацій, що вимірюються) межа пружності σ_{np} , а також межа пропорційності σ_p . Тут і далі напруження отримують діленням відповідного навантаження на площу поперечного перерізу зразка до випробування.

Межа пружності σ_{np} – умовне напруження, що відповідає появі залишкових деформацій певної заданої величини (0,05; 0,001; 0,003; 0,005%); допуск на залишкову деформацію вказується в індексі при σ_{np} .

Межа пропорційності σ_p - умовне напруження, що відповідає відхиленням від лінійного ходу кривої деформації (від закону Гука), що задається певним допуском (наприклад, збільшенням тангенса кута нахилу кривої деформації до осі напруження на 25 або 50% при переході від прямолінійної ділянки до криволінійної).

Умовна межа текучості це умовне напруження, при якому залишкова деформація досягає певної величини (зазвичай 0,2% від робочої довжини зразка; тоді умовну межу текучості позначають як $\sigma_{0,2}$). Величину $\sigma_{0,2}$ визначають, як правило, для матеріалів, у яких на діаграмі відсутня ділянка або зуб текучості.

Крім експериментальних досліджень можуть проводитись і теоретичні розрахунки, присвячені вивченню механізмів деформування, протікання процесу деформування та ін. у різних металах і сплавах. В рамках цієї лабораторної роботи проводиться моделювання процесу розтягування зразків алюмінію.

2. Завдання до лабораторної роботи.

Для моделювання процесу деформації використайте скрипт поданий нижче. Пам'ятайте, що для початку моделювання в папку де поміщений файл

зі скриптом потрібно додати файл з потенціалом міжатомної взаємодії, який зазначений в скрипті.

```
# Input file for uniaxial tensile loading of single
crystal aluminum
# Mark Tschopp, November 2010

# ----- INITIALIZATION -----
-----

units          metal
dimension      3
boundary       p   p   p
atom_style     atomic
variable       latparam equal 4.05

# ----- ATOM DEFINITION -----
-----

lattice        fcc ${latparam}
region         whole block 0 10 0 10 0 10
create_box1    whole
lattice        fcc ${latparam} orient x 1 0 0 orient y 0 1 0
orient z 0 0 1
create_atoms   1 region whole

# ----- FORCE FIELDS -----
-----

pair_style     eam/alloy
pair_coeff* * Al99.eam.alloy Al
```

```

# ----- SETTINGS -----
-----

compute csym all centro/atom fcc
compute peratom all pe/atom

#####

# EQUILIBRATION
reset_timestep 0
timestep 0.001
velocity all create 300 12345 mom yes rot no
fix 1 all npt temp 300 300 1 iso 0 0 1 drag 1

# Set thermo output
thermo 1000
thermo_style custom step lx ly lz press pxx pyy pzz pe
temp

# Run for at least 10 picosecond (assuming 1 fs timestep)
run 20000
unfix 1

# Store final cell length for strain calculations
variable tmp equal "lx"
variable L0 equal ${tmp}
print "Initial Length, L0: ${L0}"

#####

# DEFORMATION
reset_timestep 0

```

```

fix      1 all npt temp 300 300 1 y 0 0 1 z 0 0 1 drag
1
variable srate equal 1.0e10
variable srate1 equal "v_srate / 1.0e12"
fix      2 all deform 1 x erate ${srate1} units box
remap x

# Output strain and stress info to file
# for units metal, pressure is in [bars] = 100 [kPa] =
1/10000 [GPa]
# p2, p3, p4 are in GPa
variable strain equal "(lx - v_L0)/v_L0"
variable p1 equal "v_strain"
variable p2 equal "-pxx/10000"
variable p3 equal "-pyy/10000"
variable p4 equal "-pzz/10000"
fix def1 all print 100 "${p1} ${p2} ${p3} ${p4}" file
Al_SC_100.def1.txt screen no

# Use cfg for AtomEye
dump      1 all cfg 250 dump.tensile_*.cfg mass type xs
ys zs c_csym c_peratom fx fy fz
dump myDump all atom 250 dump.atom
dump_modify 1 element Al

# Display thermo
thermo    1000

```

```
thermo_style custom step v_strain temp v_p2 v_p3 v_p4  
ke pe press
```

```
run 20000
```

```
#####
```

```
# SIMULATION DONE
```

```
print "All done"
```

В результаті моделювання буде створено файли з координатами атомів, використовуючи які вам необхідно візуалізувати процес деформації та навести відповідні результати у звіт. Додатково в текстовому файлі **Al_SC_100.def1.txt** ви отримаєте дані для побудови діаграм деформацій. За діаграмами деформацій необхідно визначити модуль Юнга в напрямі деформації для досліджуваного металу.

3. Вимоги до змісту та оформлення звіту

Звіт повинен повинен містити:

1. коротку теорію;
2. постановку завдань;
3. скрипти з коментарями, результати дослідження і рисунки структури;
4. Діаграми деформації та обчислений на їхній основі модуль Юнга;
5. висновки.

Лабораторна робота № 4

Дослідження процесу руйнування нановолокон.

Лабораторна робота № 5

Моделювання структури неупорядкованих систем оберненим методом Монте-Карло.

1. Вступ

Однією з основних проблем в аналізі дифракційних даних для неупорядкованих систем була відсутність будь-якого загального методу для отримання структурних моделей, які кількісно узгоджуються з даними. Найбільший аналіз надзвичайно якісний і базується на деяких рисах даних, наприклад, положеннях піків та координаційних числах, отриманих з ФРР. Моделі Monte Carlo та молекулярної динаміки, які базуються на міжатомному потенціалі іноді добре узгоджуються з експериментом (хоча порівнюються ФРР, а не СФ), але в загальному випадку узгодження лише якісне і іноді є великі відмінності. В більшості випадків неясно, яким чином потенціал має змінюватись для покращення ступеня узгодження; ітераційна процедура надзвичайно дорога комп'ютерно і була застосована лише в одному чи двох випадках.

Реверсивний Monte Carlo (RMC) метод [4] подолав ці проблеми. Це метод для отримання тривимірних моделей структури неупорядкованих матеріалів, які кількісно узгоджуються з дифракційними даними. Не потрібен міжатомний потенціал і дані з різних джерел (neutrons, X-rays, EXAFS) можна комбінувати. Структурна модель дійсно підігнана до даних і таким чином мусить давати хороше узгодження (давати, якщо дані не містять значних систематичних похибок).

RMCA - програма загального призначення для реверсивного Monte Carlo (RMC) моделювання. Ця інструкція вперше описує метод RMC і далі програму RMCA.

2. Metropolis Monte Carlo (MMC)

RMC - це варіація стандартної процедури ММС [1]. Для тих, хто не знайомий з такими методами Monte Carlo буде корисним спочатку ознайомитись з ММС. Принципово те, що ви хочете отримати статистичний ансамбль атомів (конфігурація) з Больцманівським розподілом енергій. Зручніше, ніж просто згенерувати і взяти конфігурації повністю випадкові, що дуже неефективна процедура, використати для нас вагові процедури (ланцюги Маркова), які задовольняють певним вимогам.

- а) змінні $x^{(n)}$ генеруються за правилом, яке вимагає, щоб $(n+1)^{й}$ елемент мав ймовірність розподілу $x^{(n+1)}$, який залежить лише від розподілу $x^{(n)}$ $n^{го}$ елемента.
- б) Якщо $P(x \Rightarrow y)$ - ймовірність досягнення стану y зі стану x , то $P(x \Rightarrow y)$ має дозволяти рух кожного стану в ансамблі.
- с) Мікрооберненість має задовольняти тому, що $xP(x \Rightarrow y) = yP(y \Rightarrow x)$, коли система нерівноважна. Для ансамблю, в якому число частинок, об'єм і температура фіксовані, цього можна досягти за допомогою слідуючого алгоритму.

1. N атомів поміщуються в комірку з періодичними граничними умовами, за якими ми вважаємо, що комірка оточена образами самої себе. Звичайно використовується кубічна комірка, хоча може вибиратись інша геометрія. Для сторони куба L атомна числова густина $\rho = N/L^3$ має дорівнювати потрібній густині системи. Ймовірність такої часткової конфігурації (old = o) виражається як

$$P_o \propto \exp(-U_o/kT) \quad (1)$$

де U_o - загальна потенційна енергія, яка може бути обчислена на основі конкретної форми міжатомного потенціалу, T - температура.

2. Один атом зсунувся випадковим чином. Ймовірність нової (n) конфігурації буде

$$P_n \propto \exp(-U_n/kT) \quad (2)$$

і таким чином

$$P_n/P_o = \exp(-(U_n - U_o)/kT) = \exp(-\Delta U/kT) \quad (3)$$

3. Якщо $\Delta U < 0$, нова конфігурація приймається і стає наступною стартовою точкою. Якщо $\Delta U > 0$, вона приймається з ймовірністю P_n/P_o , інакше вона відкидається і ми повертаємось до попередньої конфігурації.

4. Процедура повторюється з кроку 2.

Оскільки атоми рухаються, U зменшується доти, доки вона не досягне рівноважного значення, навколо якого вона далі й коливатиметься. Максимальний розмір випадкового руху звичайно обирається так, що відношення прийнятих та відкинутих рухів у стані рівноваги дорівнює приблизно одиниці. Конфігурації розглядаються як статистично незалежні, якщо вони розділені принаймі N прийнятими рухами і потім зберігаються. Таким чином генерується відповідний ансамбль.

3. RMC - основи методу

У RMC ми припускаємо, що експериментально виміряний СФ $A^E(Q_i)$ містить лише статистичні похибки, які мають нормальний розподіл (це обговорюватиметься в деталях пізніше). Різниця між реальним СФом, $A^C(Q_i)$, який можна обчислити з моделі реальної структури, та вимірним експериментально становить таким чином

$$e_i = A^C(Q_i) - A^E(Q_i) \quad (4)$$

і має ймовірність

$$p(e_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma(Q_i)} \exp\left(-\frac{e_i^2}{2\sigma(Q_i)^2}\right), \quad (5)$$

де $\sigma(Q_i)$ - стандартне відхилення нормального розподілу. Загальна ймовірність A^C становить

$$P = \prod_{i=1}^m p(e_i) = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi\bar{\sigma}}} \right)^m \exp\left(- \sum_{i=1}^m \frac{e_i^2}{2\sigma(Q_i)^2} \right), \quad (6)$$

де m - число точок Q_i в A^E та

$$\bar{\sigma} = \left(\prod_{i=1}^m \sigma(Q_i) \right)^{1/m}, \quad (7)$$

Для того, щоб модель структури системи використовувала A^E , ми хочемо створити статистичний ансамбль атомів, СФ якого буде задовольняти вищевказаному розподілу ймовірності. Записуючи експоненту як

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \left[A^C(Q_i) - A^E(Q_i) \right]^2 / \sigma(Q_i)^2, \quad (8)$$

потім $P \propto \exp(-\chi^2/2)$ і відразу видно, що $\chi^2/2$ у РМС еквівалентно U/kT у ММС. Алгоритм для РМС таким чином слідує.

1. Старт з початкової конфігурації з періодичними граничними умовами. Положення N атомів можуть обиратись чи випадково, чи мати відому кристалічну структуру, чи мати конфігурацію з інших моделей.

2. Обчислюється ФРР для цієї попередньої конфігурації

$$g_o^C(r) = \frac{n_o^C(r)}{4\pi r^2 \Delta r}, \quad (9)$$

де $n_o^C(r)$ - число атомів на відстані між r and $r+\Delta r$ від центрального атому, усереднена за всіма атомами. Для розміру конфігурації L має бути достатньо великим, щоб не було кореляцій в комірці, тобто щоб $g(r > L/2) = 1$. ФРР $g(r)$ обчислюється лише для $r < L/2$ та найближче оточення використовується для визначення атомного розподілу.

3. Перетворення до загального СФу

$$A_o^C(Q) - 1 = \frac{4\pi\rho}{Q} \int_0^\infty r [g_o^C(r) - 1] \sin Qr dr \quad (10)$$

дк Q - модуль вектора дифракції.

4. Обчислюється різниця між вимірним загальним СФом $A^E(Q)$ та СФом, визначеним для конфігурації $A^C(Q)$

$$\sigma_o^2 = \sum_i [A_o^C(Q_i) - A^E(Q_i)]^2 / \sum_i Q_i^2 \quad (11)$$

де сума береться за m експериментальними точками та $\sigma_o(Q_i)$ - експериментальна похибка. На практиці звичайно використовують стандартну σ , оскільки звичайно розподіл систематичних похибок невідомий.

5. Рухають один атом випадковим чином. Обчислюють нову ФРР, $g_n^C(r)$ та загальний СФ, $A_n^C(Q)$, та

$$\sigma_n^2 = \sum_i (A_n^C(Q_i) - A^E(Q_i))^2 / \sum_i Q_i^2 \quad (12)$$

6. Якщо $\sigma_n^2 < \sigma_o^2$ рух приймається і нова конфігурація стає попередньою. Якщо $\sigma_n^2 > \sigma_o^2$, то рух приймається з ймовірністю $\exp(-(\sigma_n^2 - \sigma_o^2)/2)$. Інакше він відкидається.

7. Повторюється з 5-го кроку.

У цьому процесі змінна σ^2 спочатку зменшується, доки не досягне рівноважного значення, навколо якого вона далі і коливатиметься. Результиуюча конфігурація буде тривимірною структурою, яка сумісна з загальним експериментальним СФом в межах експериментальної похибки. Далі можуть бути отримані інші статистично незалежні конфігурації. У ММС конфігурації припускаються незалежними, якщо вони розділені N прийнятими рухами, але на практиці ми звичайно використовували принаймі $5N$.

Алгоритм, використаний тут, не строго статистично правильний, оскільки ми реально беремо σ^2 (варіюючи A^C), а не дані (багатократними вимірюваннями A^E). Ми таким чином використовували

$$(\sigma_n^2 / \sigma_o^2)^{m/2-1} = \exp(-(\sigma_n^2 - \sigma_o^2) / 2) \quad (13)$$

замість $\exp(-(\sigma_n^2 - \sigma_o^2) / 2)$. Проте, However, беручи до уваги те, що більшість експериментальних даних містить не тільки статистичні похибки, та втрату прямої аналогії з ММС, було віддано перевагу вищевказаному алгоритму

Різниця між RMC та ММС просто в тому, що у RMC береться різниця між розрахованим та вимірним загальними СФами σ^2 , тоді як в ММС - потенційна енергія. Інакше кажучи, обидва алгоритми ідентичні. Це особливо важливо тому, що RMC використовує власне ланцюги Маркова, та що кінцева структура вважається статистично незалежною від початкової конфігурації. Це дає скоріше метод для ab initio визначення структури, ніж для уточнення. Проте, при деяких обставинах метод спеціально використовується як уточнення. Це включає лише прийняття рухів, які зменшують σ^2 (і.e. $\sigma \rightarrow 0$) і відповідно прийняття $T=0$ у ММС.

Схожі алгоритми були апробовані деякими іншими дослідниками. Найраніше наведено приклад у роботі Averbach з колегами [2,3], які використовували моделі лише кількох сотень атомів (все це визначалось наявністю комп'ютерів)), моделювали $g(r)$, та використовували рухи лише ті, які сходились (тобто σ^2 завжди мусило зменшуватись). Це робило результати повністю залежними від початкової конфігурації і тому метод не знайшов загального застосування. Пізніше, Bertagnolli з колегами [7] використали алгоритм, дуже схожий на RMC, але моделювали лише внутрішньомолекулярну частину $g(r)$ для ряду молекулярних рідин.

4. Складні набори даних

Алгоритм, описаний в попередньому розділі, пристосований для моделювання простого набору дифракційних даних, отриманих з використанням чи рентгенівського випромінювання, чи нейтронів, чи електронів. Для наближення може використовуватись чи СФ, чи ФРР, хоча попередній краще тому, що розподіл похибок в останньому може бути зовсім не однорідним. На практиці, спочатку проводиться наближення ФРР, а потім набір точок СФ, перед кінцевим використанням усього набору точок СФ. Це значно зменшує необхідний час.

Метод RMC більш загальний, аніж просто алгоритм, в якому набір чи набори даних можуть бути прямо розраховані із змодельованої структури. Він може бути застосований до ізотопного заміщення в дифракції нейтронів, чи аналогічно до аномального розсіювання у рентгенівській дифракції, до даних EXAFS та можливо до даних ЯМР. Усі набори даних можуть моделюватись одночасно додаванням відповідних значень χ^2 .

Для багатокомпонентної системи, де наближення проводиться для кількох різних загальних ССФів (показано індексом k) ми маємо

$$\chi^2 = \sum_k \chi_k^2 = \sum_k \sum_{i=1}^m [F_k^C(Q_i) - F_k^E(Q_i)]^2 / \sum_k (Q_i)^2. \quad (14)$$

Для дифракції нейтронів

$$F_k^E(Q_i) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha k} b_{\beta k} (A_{\alpha\beta}(Q_i) - 1), \quad (15)$$

де c_{α} - концентрація і $b_{\alpha k}$ - довжина когерентного розсіювання для часток α у зразку k . $A_{\alpha\beta}(Q_i)$ - парціальні СФи. Для рентгенівської дифракції

$$F_k^E(Q_i) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha k}^*(Q_i) f_{\beta k}^*(Q_i) (A_{\alpha\beta}(Q_i) - 1) \quad (16)$$

де

$$f_{\alpha k}^*(Q_i) = f_{\alpha k}(Q_i) / \sum_{\beta} c_{\beta} f_{\beta k}(Q_i)^2 \quad (17)$$

$f_{\square k}(Q_i)$ - Q - залежний форм-фактор для рентгенівських променів довжиною \square_k . Нормалізовані значення $f_{\square k}^*(Q_i)$ використовуються у визначенні $F_{\square k}^E(Q_i)$ для звичайного випадку розсіяної інтенсивності, виміряної з постійною статистичною похибкою. Для даних EXAFS

$$F_{\square k}^E(Q_i) = \square_{\square} 4 \square_{\square} \int \square r^2 (g_{\square \square}(r)-1) f_{\square}(Q_i, r) dr \quad (18)$$

Де ми замінили k на \square у $F^E(Q_i)$, тому, що спектр вимірюється для краю адсорбції часток \square . Тут $f_{\square}(Q_i, r)$ - це вклад у спектр EXAFS простого атому типу \square на відстані r , який розраховується згідно стандартному аналізу даних EXAFS програмами з SERC Daresbury типу EXCURV92. Коли наближуються дані EXAFS, можливе введення Q -вагів у спектри.

Для одночасного наближення наборів даних, отриманих за різними експериментальними методиками, то окремі значення \square^2 просто сумуються для отримання одного значення. Відповідна вагова частка різних наборів даних визначається вибором різних значень \square . Очевидно, що необхідний комп'ютерний час значно зростає, коли наближуються складні набори даних.

5. Обмеження

Інша інформація, яка не може бути використана прямо, може використовуватись у формі обмежень; вона може включати ЯМР, ЕПР, Раманівське розсіювання та хімічні особливості. Найбільш загальне використане обмеження - це найближча можлива відстань між двома атомами. Через систематичні похибки в експериментальних даних, та часто через обмежену область даних, дані дозволять деяким атомам підійти зблизько один до одного. Проте, ми знаємо, що це фізично неможливо, оскільки вільний об'єм визначений. Часто реалістичні значення для найближчої можливої відстані можна визначити з прямого Фур'є-перетворення виміряних СФів. Це ясно видно, якщо було зроблено непридатний вибір у вигляді фальшивого піку на $g(r)$ при низьких r .

Не дивлячись на те, що вибір умови найближчої відстані дуже простий, він дуже могутній, коли використовується разом з фіксованою густиною. Для багатьох матеріалів домінуючий ефект, визначаючий структуру, - це упакування, і отже включення інформації відносно атомних розмірів (це швидше мінімальні розміри, ніж, наприклад, іонні радіуси) неявним чином у моделі строго обмежує число структур, які не протирічать даним.

Другим, найбільш загально вживаним обмеженням, є координація (КЧ) атомів. КЧ n_{ij} визначається як число атомів типу j між двома фіксованими відстанями атомів типу i . Звичайно найменша фіксована відстань - це найближча відстань наближення двох типів атомів (чи рівноцінно нуля). Якщо ми визначимо відношення атомів типу j у конфігурації з власною координацією як f_{RMC} , та бажану пропорцію такої ж координації як f_{req} , то ми можемо додати додатковий член у χ^2 :

$$\chi^2 = \dots + (f_{req} - f_{RMC})^2 / \chi_c^2 \quad (19)$$

Очевидно, що багатократні координаційні обмеження можна застосовувати додаванням додаткових членів. Параметр χ_c у цьому випадку діє просто як ваговий для координаційного обмеження по відношенню до даних. Якщо $\chi_c \approx 0$, то дійсно неможливо для атомів з координаційним обмеженням змінити його; це можна використати для імітування ефекту ковалентного зв'язку. В багатьох випадках Monte Carlo моделювання твердої сфери з такими координаційними обмеженнями, що є RMC без даних, може використовуватись для отримання структур з придатними топологіями перед наближенням власне даних.

Це - обмеження координаційних чисел окремих (хоча і невизначених) атомів. Також можливе обмеження аналогічним чином середніх координаційних чисел. Середні координаційні числа можуть бути отримані з даних EXAFS, і використання обмежень координаційних чисел, а не наближення спектру, є альтернативним шляхом використання таких даних.

6. RMC - чому використовувати його?

Є численні методи структурного моделювання, від найпростіших моделей "ручного будування" чи "ручного малювання" до традиційних MC або MD моделювань. Проте RMC має декілька переваг.

1. RMC використовує усі наявні структурні дані, не тільки окремі риси, кількісним, а не якісним чином. Багато моделей, що використовують окремі риси, наприклад положення піків та координаційні числа з ФРР, можуть вводити в оману.

2. RMC є незалежним від потенціалу. Якщо потенціал існує, то використання його в моделюваннях MC чи MD також дає кількісне узгодження з експериментальними СФами, що так само добре як і RMC (і надіємось, що результати будуть подібними!). Проте мало потенціалів забезпечують таке кількісне узгодження і в деяких випадках поки що неможливо забезпечити потенціали, які б дали хоча б якісне узгодження. Також більшість моделювань порівнюються з експериментом на рівні $g(r)$, оскільки конфігурації надто малі, щоб дозволити перетворення до $A(Q)$. З обговорених вище причин очевидно, що для хорошого структурного моделювання порівняння треба робити на рівні $A(Q)$.

3. Оскільки RMC моделює тривимірні структури, $g^C(r)$ та $A^C(Q)$ має відноситись до фізично можливих структур; модель підкоряється простим, але потужним обмеженням фіксованої густини та вільного об'єму (мінімальні атомні розміри). Проте $g^E(r)$, отримана стандартними методами може містити похибки, які означають, що вона *не може* відповідати фізично можливій структурі; це внутрішнє неузгодження. У випадку багатокомпонентних систем немає вимог узгодження до парціальних ФРР, отриманих стандартними методами, тоді як в RMC вони повинні бути узгоджені та фізично можливі. Це обмеження покращує розділ парціальів у випадках, коли матриця розділу погано визначена. Це також означає, що деяка інформація

щодо парціалів може бути отримана для невизначених випадків, де ніщо не може бути отримано стандартними методами.

4. Різні типи даних, наприклад, нейтронна чи рентгенівська дифракція, може бути змодельована. Різні набори даних можуть мати різні області Q , пробіли, розриви і т.п. Також легко включати додаткові обмеження для структури; вони можуть бути у вигляді іншої експериментальної інформації (напр. ЯМР) чи бути деяким типом знань, чи припущень, про систему (напр. ідеї хімічного зв'язку).

5. RMC легко адаптується до різних фізичних проблем.

7. Унікальність

Тривимірна структура, отримана RMC *не* унікальна, це просто модель, яка узгоджується з даними та іншими додатковими обмеженнями. Інші методи. Які дають структури, які рівноцінно узгоджуються з даними, є рівноцінно правильними і немає методу для визначення яка "правильна" у відсутності будь-якої додаткової інформації. Єдиним можливим недоліком RMC є те, що він має тенденцію отримувати більш неупорядковані дані, які узгоджуються з даними та обмеженнями, тобто конфігураційна ентропія максимізована. Проте, це нейтралізується здатністю включати додаткові обмеження, що означає, що додаткове впорядкування може бути нав'язане і досліджено буде область узгоджених структур; виявлені неузгоджені можуть бути усунуті.

В окремих випадках для системи, у якій міжатомний потенціал дійсно попарно адитивний, існує теоритичне обґрунтування для визначення тривимірної структури з одомірної $g(r)$ чи $A(Q)$ [11]. Дана потенційна однозначність визначає структуру

$$\phi(r) \Rightarrow (g^{(2)}(r_1, r_2), g^{(3)}(r_1, r_2, r_3), g^{(4)}(r_1, r_2, r_3, r_4) \dots \quad (20)$$

де $g^{(2)}(r_1, r_2) = g(r)$ і $g^{(n)}(\dots)$ - це n -частинкові кореляційні функції, тобто для парного адитивного потенціалу існує функціональне співвідношення між $\phi(r)$ і $g(r)$ таке як

$$g^{(2)}(r_1, r_2) \Rightarrow \phi(r) \quad (21)$$

що означає, що $g(r)$ однозначно визначає $\phi(r)$. (Це не говорить, що ми можемо записати співвідношення, лише те, що воно існує.) Якщо $g(r)$ визначає $\phi(r)$ та $\phi(r)$ визначає структуру, то $g(r)$ визначає структуру

$$g(r) \Rightarrow g^{(3)}(r_1, r_2, r_3), g^{(4)}(r_1, r_2, r_3, r_4) \dots \quad (22)$$

Теоретичні перевірки показали, що в таких випадках, де потенціал цілковито попарно адитивний, метод RMC працює задовільно [21].

Потенціали у реальних системах ніколи не бувають повністю попарно адитивні (хоча такі потенціали використовуються в основному в MC та MD моделюваннях). Проте вищевказаний результат показав, що точно виміряні $g(r)$ чи $A(Q)$ містять значну кількість інформації про тривимірну структуру. RMC - єдиний можливий шлях для спроби отримання цієї інформації. У випадках, коли є значні тричасткові члени у потенціалі, для їх врахунку можна використовувати обмеження. У випадку молекулярних рідин, наприклад, молекули можна явно включати у модель.

8. Застосування RMC

Існують численні різні застосування моделювання RMC. Тут їх сумовано, з посиланнями, і за об'єктами і за методиками.

1. RMC метод [4,8,11,17,18,21,27,28,33-35,37,48].
2. Дифракція нейтронів [4-6,8-16, 18-20,22-29,31-34,36-38,40-44,47].
3. Рентгенівська дифракція [8,9,14,24,28,33,39,45,46].
4. EXAFS [17].
5. Використання обмежень [19,22,28,33,34].

6. Комбінування експериментальних методик [8,14,24,28,33,34,36].
7. Елементарні рідини: згущені інертні гази [4,23,32], рідкі метали [20,32], рідкі напівпровідники [32], молекулярні рідини [9,32].
8. Бінарні рідини: рідкі металічні розплави [19,43,44], рідкі напівпровідники [6], розплавлені солі [5,15].
9. Водні розчини [10].
10. Ковалентні стекла: силікати [14], Ag^+ fast ion conducting стекла [25,31,36], аморфний вуглець [24].
11. Металічні стекла [38-42,45-47].
12. Магнетизм у металічних стеклах [22].
13. Структурне невпорядкування у кристалах: Ag^+ fast ion провідники [12,13,26,29], C_{70} [30].

9. RMC - деталі моделювання

9.1. Конфігураційний розмір та форма

Коли стартуємо з початкової конфігурації, маємо розрахувати $g(r)$. Це включає в себе сумування порядку N^2 . Проте, для кожного руху частки, необхідно лише розрахувати зміни в $g(r)$, відповідно для частинки, яка рухалася, тобто сумування порядку N . Аналогічно і в ММС, але не в молекулярній динаміці (MD), де всі рухи порядку N^2 (за вилюченням обірваного потенціалу). З цієї причини моделювання МС можуть включати набагато більше конфігурацій, ніж використовується в MD. Звичайно ми використовували $N > 1500$, та $N \sim 30000$. Розмір моделі важливий для моделювання $A^E(Q)$, оскільки $g^C(r)$ може розраховуватись лише до $r=L/2$. Для того, щоб мати змогу перетворити $g^C(r)$ прямо в $A^C(Q)$, необхідно, щоб $g^C(r > L/2) = 1$. Будь-які значні відхилення від цього, завдяки чи довгодіючим кореляціям, чи статистичним флуктуаціям, можуть викликати хвилі обриву при низьких Q в $A^C(Q)$. Розмір також умісний при моделюванні $g^E(r)$,

оскільки він визначає статистичні флуктуації в $g^C(r)$ і отже ефективне значення $\square(r)$.

Іноді, якщо є довгодіючі кореляції, неможливо зробити ящик достатньо великий, щоб $g^C(r>L/2)=1$ було добрим наближенням. Проте, є обхід цієї проблеми. Ефект кінцевого розміру ящика на розрахованому СФі виникає з синус-Фур'є-перетворення, де при розрахунку $F^C(Q)$ аргумент $g(r)-1$ домножується на крокову функцію, яка є одиничною для $r<L/2$ та нульовою для $r>L/2$. Використання теореми згортки для Фур'є-перетворення дає змогу показати, що це еквівалентно згортці $F^C(Q)$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F^C(Q') \frac{\sin L / 2(Q - Q')}{Q - Q'} dQ' = \\ & = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} F^C(Q') \left[\frac{\sin L / 2(Q - Q')}{Q - Q'} - \frac{\sin L / 2(Q + Q')}{Q + Q'} \right] dQ' \end{aligned}, \quad (23)$$

Для порівняння з експериментальними даними, ми далі виконаємо таку згортку перед використанням даних як вхідних у програмі RMC. Програма **CONVOL** призначена для цієї задачі. Напроти, можна взяти модель для ФРР, використавши програму **MCGR**, і потім наблизити її.

9.2. Найближча доступна відстань двох атомів

Для ідеальних даних відстані найменшого наближення двох атомів визначаються обрізанням $g^E(r)$ при низьких r . Проте для неідеальних даних, особливо коли $A^E(Q)$ суттєво обрізаний на максимальному значенні Q , найближча відстань не буде добре означеною. З цієї причини, він звичайно чутливий до вказання дозволених відстаней найближчого доступу, іншими словами до визначення виключеного об'єму. Це також зберігає значний час, оскільки рухи, коли атоми підходять надто близько один до одного можна відкинути перед розрахунком змін у $g^C(r)$. Для хороших даних вказаний найближчий підхід може бути дещо меншим дійсного значення, але для поганих даних його необхідно обирати більш уважно. Якщо значення буде надто велике, то це звичайно видно, оскільки результуюча $g^C(r)$ має гострий

обрив замість поступового зменшення до нуля. Якщо значення надто низьке, то $g^C(r)$ матиме гострі піки при низьких значеннях r .

Хоча це досить просте обмеження для структури, воно також досить потужне, оскільки накладення і виключеного об'єму, і фіксованої густини обмежує можливі конфігурації. Його також можна розглядати як накладення твердосферного відштовхувального потенціалу. У випадку, наприклад, двокомпонентної системи, де діаметри твердих сфер достатньо відрізняються, це обмеження дозволяє отримати деяку інформацію про всі три парціальні ФРР чи СФи, в той час як для стандартного рішення необхідно мати їх три. Це цінно у випадку, коли необхідні ізотопи недоступні для дифракції нейтронів. Оскільки результуюча структура таким чином залежить від вибору радіусів, потрібно, якщо можливо, робити вибір, опираючись на іншу експериментальну інформацію, аніж на спробу знайти їх як вільні параметри.

9.3. Максимальний розмір випадкового руху

Максимальний розмір, Δ , випадкового руху визначається співвідношенням прийнятих чи відкинутих рухів, яке також визначається величиною, яку структура може змінити з кожним рухом. Якщо Δ дуже мале, то майже всі рухи приймаються, але структура мало змінюється, коли ж він дуже великий, лише небагато рухів приймаються і середні структурні зміни також малі. Якщо ми спробуємо вибрати Δ таким, щоб співвідношення прийнятих до відкинутих рухів становило приблизно одиницю, як це часто робиться в ММС, то це приведе нас до значення $\Delta < 0.1E$. Середні структурні зміни на один рух звичайно максимальні при $0.1 < \Delta < 0.3 \text{ \AA}$? відношенням прийняти/відкинути приблизно 0.5, тому звичайно застосовується саме ця область.

Коли старт відбувається від структури зі значною різницею від "реальної" структури, можливо, що певні атоми потраплять у "ловушку" в деякому локальному оточенні. Це локальний мінімум процедури мінімізації,

а не потрібний нам глобальний мінімум. Шляхом для обходу цієї проблеми є проведення моделювання доти, доки не досягнуться великі значення \square , наприклад до 10 E. В той же час важко прийняти будь-який рух, щоб вивести конфігурацію з локального мінімуму. (Термін "локальний" чи "глобальний" використовується тут незвичним чином; "глобальний" відноситься до будь-якого мінімуму, який задовольняє критерію наближення "локальний" до будь-якого мінімуму, який цього не дає. Ми спеціально не бажаємо досягти стандартного глобального мінімуму, простої структури, яка найближча до даних, оскільки дані містять похибки.)

Якщо коефіцієнт упаковки (відношення виключеного об'єму до загального об'єму) високий, як з багатьма металічними стеклами, то необхідно використовувати маленькі рухи, щоб приймалось достатнє їх число. Сходження процедури RMC може бути дуже повільним. Шляхом для "прискорення" процесу є штучне зменшення обрізань на деякий час, тобто зменшення коефіцієнту упаковки, і потім збільшення його пізніше, коли буде досягнуто краще наближення даних.

Див. підрозділ 9.8 для обговорення розміру рухів у відношенні до використання координаційних обмежень.

9.4. r - інтервал і Q -область

Коли моделюється $A^E(Q)$, мінімум інтервалу r визначається максимальним значенням Q , Q_m . Роздільна здатність реального простору становить тоді $2\square/Q_m$; кожна вимагає приблизно п'ять точок на цю область, тому інтервал r становить приблизно $2\square/(5Q_m)$. Для простих рідин, де структура в $A^E(Q)$ розширена до $Q \approx 10 \text{ \AA}^{-1}$ це становить придатним інтервал приблизно 0.1 \AA , тоді як для молекулярних рідин чи стекл з структурою до $Q \approx 40 \text{ \AA}^{-1}$ приданий інтервал $0.025 - 0.05 \text{ \AA}$. Проте відмічено, що зменшення інтервалу r для фіксованого числа часток збільшує статистичну похибку в $g^C(r_j)$, тому необхідно збільшити розмір моделі. Маючи велике число точок r , маємо також зростання часу перетворення при моделюванні СФу, та

зростання коефіцієнтів файлу, при моделюванні даних EXAFS. Потрібно досягти компромісу при врахуванні усіх цих факторів.

Мінімальне значення Q , що може бути промодельоване, дається за $Q_{\min} = 2\pi/L$. Якщо ви спробуєте наблизити менші значення r , то ефект буде непередбачуваний. Наприклад, якщо використати набагато менше Q_{\min} , то це може привести до окремих флуктуацій густини, з періодом $2\pi/L$, у конфігурації. Зауважимо, що слабкі флуктуації з цим періодом можна спостерігати у багатьох моделях, не тільки в RMC.

9.5. Експериментальна похибка: \square

Алгоритм RMC припускає, що ми маємо лише статистичні похибки. На практиці це не так, але уся процедура через це не є неправильною. Све ж може бути отримана тривимірна структура, яка узгоджується з експериментальними даними в межах деякої вимірної похибки, хоча ця міра тепер менш визначена.

Реальний експериментальний СФ $A^E(Q)$ може мати і статистичні, і систематичні похибки. Тому можна очікувати, що статистичні похибки будуть малі при великому $A^E(Q)$, і навпаки, на практиці вимога проведення поправок на контейнер та фон у багатьох експериментах означає, що статистичні похибки часто будуть зовсім нерівномірно розподілені. У багатьох рентгенівських експериментах час набору імпульсів вибирається для осмисленого отримання рівномірного розподілу. Оскільки ми часто не маємо знань про ймовірний розподіл систематичних похибок, то це звичайно спрощується при припущенні постійного значення \square при всіх Q , хоча \square може коливатись, залежно від набору даних. Проте є випадки, коли великі значення \square використовувались для окремої області Q , де було відомо, що вони є в даних. Встановленням $\square(Q)$ при надзвичайно великому значенні, ці похибки можна ефективно ігнорувати.

Коли $A^E(Q)$ перетворюється в $g^E(r)$, похибки перерозподіляються. Є також вроджені статистичні похибки $g^C(r)$. Порівняння на стадії $g(r)$ може

потім не дати точно такого результату, як при порівнянні на стадії $A(Q)$. Це звичайно набагато перебільшується, коли вводяться додаткові похибки у $g^E(r)$ через обрив $A^E(Q)$. Також варто видмитити, що певні риси $A^E(Q)$, а саме "передпика" чи "перший гострий дифракційний пік" в деяких стеклах та рідинах при $Q \approx 1E^{-1}$, відноситься до невеликих, довгодіючих коливань $g^E(r)$. Можливо, що така структура реального простору може "ігноруватись" у значній мірі, якщо амплітуда коливання порівняна по величині з обраним значенням $\square(r)$. З цих причин, особливо рекомендується, щоб RMS використовувалось для моделювання $A^E(Q)$ де тільки можливо. Проте, можливо також, що у випадках, де є добре визначені піки $g(r)$, наприклад для ковалентного зв'язку, та відповідно, коливання в $A^E(Q)$ виходять за межі Q , СФ при високих Q не наближається так добре, як при малих Q . Піки в $g^C(r)$ будуть тоді менші та ширші. Щоб побороти це, можна одночасно наближати і $A^E(Q)$, і $g^E(r)$ (краще отриману інверсійним методом, як у програмі **MCGR**).

З вищенаведеного обговорення очевидно, що точне значення \square невідоме в багатьох окремих випадках; воно може далі розглядатись як параметр моделювання. Якщо ми візьмемо, по аналогії з ММС, що $\square^2 = U/kT$, то \square відповідає kT . При нормальних обставинах ми використовували значення \square , яке становило приблизно 1% амплітуди вхідних даних (значення типової експериментальної похибки). Проте, воно є правдоподібним, то моделювання досягатиме локального мінімуму, і далі, як у загальній процедурі інших моделювань, ми матимемо зростання значення \square , (аналогічно росту температури). Після виконання моделювання для проміжку \square далі матимемо зменшення до його початкового значення. Навпаки, якщо ми обдуманно хочемо знайти локальний мінімум, найближчий до конкретної початкової конфігурації, то ми можемо ефективно встановити $\square=0$ прийняттям лише тих рухів, які зменшують \square^2 .

Загалом ми виявили для невпорядкованих структур, що глобальний мінімум \square^2 відносно широкий і для його досягнення необхідні невеликі зміни \square чи d . However for more ordered structures, such as crystals, this would not be

the case and global minimisation of χ^2 would only be achieved by simulated annealing with χ as the control parameter.

9.6. Ренормування

Експериментальні дані звичайно містять невеликі похибки номування у вигляді мультиплікативних чи адитивних констант. Можливе врахування таких похибок в межах алгоритму RMC. Це буде особливо важливо, коли це стосується даних ізотопного заміщення при дифракції нейтронів, коли відносна нормалізація різних СФів повинна бути коректною. Необхідний мультиплікативний коефіцієнт, який мінімізує χ^2 , є

$$\frac{\sum_i A^E(Q_i)A^C(Q_i)}{\sum_i A^E(Q_i)^2}, \quad (24)$$

Рекомендується, щоб таке ренормування виконувалось лише як уточнення, коли розумне наближення вже досягнуто і коефіцієнт ренормування близький до 1. Якщо потрібне значення значно відрізняється від 1, то явно необхідно перевірити експериментальні дані.

Адитивний коефіцієнт, який мінімізує χ^2 , є

$$\frac{1}{m} \sum_i [A^E(Q_i) - A^C(Q_i)]^2, \quad (25)$$

В основному безпечно використовувати цей коефіцієнт для всіх даних, і все ж таки знову, якщо значення сильно відрізняється від очікуваного, початкові дані треба перевірити.

Коли обидва коефіцієнти використовуються одночасно, формула буде більш складна [6].

9.7. Визначення структурного фактору і т.п.

Для цілей RMCA вхідні дані, чи СФи, визначаються слыдуючим чином. Дані, які не визначені цим шляхом, мають бути відповідно модифіковані.

$$G(r) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=\alpha}^n \gamma_{\alpha\beta} [g_{\alpha\beta}(r) - 1], \quad (26)$$

де $\gamma_{\alpha\beta}$ - визначені коефіцієнти. Якщо ви бажаєте моделювати парціальні ФРР, напр. $g_{12}(r)$, то всі коефіцієнти, крім γ_{12} , необхідно встановити рівними нулю і 1 має бути віднята від даних. Неможливо відняти значення зміщення від $G(r)$ всередині програми, оскільки вона мусить спрямовувати її до нуля при великих r .

$$S(Q) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=\alpha}^n \gamma_{\alpha\beta} [A_{\alpha\beta}(Q) - 1], \quad (27)$$

де $\gamma_{\alpha\beta}$ - визначені коефіцієнти. Парціальні СФи можна змоделювати таким же чином, як і ФРР. Зауважимо, що $G(r)$ - пряме перетворення $S(Q)$.

$$F(Q) = \sum_{\alpha=1}^n \sum_{\beta=\alpha}^n \gamma_{\alpha\beta}(Q) [A_{\alpha\beta}(Q) - 1], \quad (28)$$

де $\gamma_{\alpha\beta}(Q)$ - Q -залежні коефіцієнти, які даються в тому ж файлі, що й $F(Q)$. Зауважимо, що пряме перетворення $F(Q)$ не є $G(r)$, через Q -залежність коефіцієнтів. Звичайно для рентгенівських даних ми визначаємо

$$\gamma_{\alpha\beta}(Q) = \frac{c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha}(Q) f_{\beta}(Q)}{\sum_{\alpha} c_{\alpha} f_{\alpha}(Q)^2}, \quad (29)$$

де $f_{\alpha}(Q)$ - форм-фактор для часток α . $F(Q)$ тоді прямує до постійного значення при великих Q і зміщення і ренормування можуть бути застосовані.

Для даних EXAFS коефіцієнти є обидва Q - та r - залежними, і СФ визначається як

$$E_{\alpha}(Q) = \sum_{\beta} 4\pi\rho_{\beta} \int r^2 [g_{\alpha\beta}(r) - 1] f_{\beta}(Q, r) dr, \quad (30)$$

Значення $f_{\beta}(Q, r)$ даються в окремому від даних файлі.

9.8. Використання координаційних обмежень

Координаційні обмеження є одними з найбільш значних і повчальних "інструментів" у програмі RMCА. Опис того, як вони діють, краще дати на деяких прикладах.

9.8.1. Молекулярні рідини

Модель води можна зконструювати слідуючим чином. Молекула Н-О-Н може міститись у сфері радіусом r_0 Å, з центром на атомі О. Ми починаємо з випадкового оточення отнів О при відповідній густині і виконуємо твердосферне моделювання (RMC без даних) і з обмеженням найближчого підходу r_0 Å, доки не буде атомів надто близько один від одного. Два атоми Н потім додаються до кожного атому О з відносними положеннями (x,y) and $(-x,y)$. Результуюча конфігурація тепер є набором вирівняних молекул Н-О-Н. Твердосферне моделювання виконується знову, з тим обмеженням, що кожен О координований з двома Н між r_0 і $r_0 + \Delta r$ Å, для знищення молекулярного вирівнювання. Обмеження далі зберігається і наближаються дані. Молекули можуть залишатись "зв'язаними", але є гнучкими; кут зв'язку Н-О-Н буде визначатись даними. Якщо бажана умова кутового зв'язку, то це можна зробити вимогою до кожного Н мати одного Н сусіда (що в молекулі) в межах відповідної відстані. Оскільки обмеження довжини кута зв'язку О-Н має строго тільки малі розміри руху (порядку 0.05 Å), то його можна використати і сходження буде тепер повільним.

9.8.2. Сітчаті стекла

Si у силікатних стеклах координує чотири О. Тетраедр SiO_4 розподіляє О у кожна вершину (мостикові кисні) з іншими тетраедрами. У чистому SiO_2 усі кисні мостикові; коли додаються лужні оксиди, деякі вершини О більше не поділені і вони відомі як немостикові. Тетраедри з n мостиковими О відомі як частинки Q_n , і їх відносні пропорції можна виявити з даних MAS NMR.

Для моделювання таких стекел ми візьмемо початкову конфігурацію випадкових Si при відповідній густині. Координаційні обмеження 4-, 3- і 2-кратних координацій (відповідно до пропорцій часток Q_n) застосовуються між відповідними відстанями і виконується твердосферне моделювання до задоволення обмежень. На пізніших етапах цього процесу може бути необхідно рухати понад- і під-координовані атоми навколо конфігурації вручну, інакше процес займе дуже багато часу. Атоми O додаються посередині кожного Si-Si зв'язку, і ординарні атоми O додаються поблизу усіх атомів Si, які координовані менш ніж чотирма O. Результуюча конфігурація тепер має коректну топологію, але довжини зв'язків Si-O усі невірні. Виконується твердосферне моделювання, з відповідними обмеженнями координації Si-O для утворення зв'язків Si-O, поки не виконаються усі умови найближчого підходу. Потім можна наближати дані. Оскільки обмеження надзвичайно суворі, можна використовувати лише невеликі розміри рухів (порядку 0.05 Å) і сходження буде повільним.

9.9. Metropolis Monte Carlo

Програма RMCA може також використовуватись для стандартного ММС моделювання чи з твердими сферами, чи з потенціалом. Оскільки накладання відстаней найближчого підходу еквівалентне існуванню твердих сфер, для твердосферного моделювання ці відстані потрібно вибрати як власні і не вказувати експериментальних даних, тобто число наборів експериментальних даних дорівнює нулю. У більшості випадків можна рекомендувати, щоб відповідне твердосферне моделювання виконувалось перед будь-якою спробою наближення даних.

Коли використовується потенціал, він визначається у вигляді таблиці з таким же інтервалом r , як і для визначення $g(r)$. Це робить обчислення енергії дуже швидкими, але не є відповідним методом для "власне" ММС моделювання. У цьому випадку лише мається на увазі, що потенціал

використовується для отримання початкової конфігурації, чи як додаткове обмеження процедури RMC.

9.10. Достатнє використання RMC

Час роботи програми RMCA залежить від числа атомів у конфігурації, числа використаних точок r , і числа точок даних і наборів даних. Для багатьох конкретних застосувань необхідний час може варіюватись від годин до місяців, так як він чутливий до стратегії, яка зменшує його, як тільки можливо. Загальний підхід може бути слідуючим.

1. Використовуйте відповідні до задачі параметри, тобто не використовуйте величезних конфігурацій (хоча завжди більше ніж 1000 атомів) і т.п.
2. Створюйте початкові конфігурації, які задовольняють усім обмеженням. Якщо будуть використовуватись лише умови найближчого підходу, то для цього можна використати програму **MOVEOUT**. Інакше **RMCA** треба виконати без експериментальних даних. Якщо координиційні обмеження будуть використані на першому кроці, то це може зайняти дуже багато часу.
3. Якщо використовуються дифракційні дані, спочатку наблизьте лише $G(r)$ чи $g_{\square\square}(r)$ (бажано отримані використанням **MCGR**). Це краще, ніж наближати безпосередньо до СФу, так як перетворення від r до Q трудомістке. Наближуйте всі наявні дифракційні дані. Наближення простого набору і наступне додавання іншого загалом не збережуть час, крім того набори даних містять так чи інакше дуже схожу інформацію. Цього можна досягти використанням програми **PARTIALS**.
4. Наближуйте підмножину точок Q в СФах, наприклад при інтервалах 0.1\AA^{-1} , за виключенням наближення дифракційних даних від кристалів, де вимагається роздільна здатність забезпечується малими інтервалами в експериментальній області Q .
5. Додавайте дані EXAFS, якщо це необхідно. Хоча EXAFS забезпечує інформацію лише про близьке впорядкування, це загалом безпечно для

отримання доброго сходження з першими дифракційними даними. Проте це не завжди має місце і можливо потім буде необхідно послабити наближення дифракційних даних, щоб дані EXAFS наближались задовільно.

б. Нарешті, наближайте до всіх експериментальних точок, хоча не використовуйте більше, ніж підтверджується експериментальною роздільною здатністю.

10. Програма RMCA

10.1. Виконання програми

Дана версія RMCA (версія 3) написана як програма загального призначення для моделювання багатокomпонентних систем з використанням експериментальних дифракційних даних як обмежень. Коли виконується RMCA, вона має бути підтримана іменами, використаними для всіх її файлів даних. Це звичайно робиться (в залежності від комп'ютера на якому інстальована програма) в командній строці, наприклад

rmca cscl

буде виконувати програму RMCA з файлами, названими **cscl** з різними розширеннями. Це ім'я використовується для всього числа файлів, необхідних програмі. Загальні параметри програми вказуються в **name.dat**. Для першого виконання має бути файл **name.cfg**, який містить положення, чи конфігурацію атомів. Він необхідний лише один раз для розрахунку $g(r)$ на початку виконання надалі обчислюються лише зміни в $g(r)$. Для полегшення цього гістограми, які представляють $g(r)$, так само як бінарне представлення атомних координат, записуються у файл **name.his** при припиненні роботи програми. Під час наступного виконання ці гістограми, та координати атомів будуть зчитані спочатку з **name.his**, а не з файлу

конфігурації, хоча будь-які параметри зміняться при вимозі перерахунку гистограми $g(r)$. Збережені конфігурації буде записано в **name.sav**, а вихідні результати - в **name.out**. Інформація про стан програми записується в **name.log**.

10.2. Файл конфігурації

Звичайно конфігурація кубічна, але можна використовувати паралелепіпед. Якщо моделюється кристалічна система, то очевидно, що розміри ящика повинні вибиратись відповідно до загального числа елементарних комірок в кожному напрямку, з числом комірок, вибраним так, щоб розміри за напрямками були наскільки можливо однакові.

Координати атомів визначаються в членах координат ящика і нормовані до границь ± 1.0 . Координати ящика далі визначаються у членах лабораторних координат за матрицею, наведеною зверху у файлі конфігурації. Значення цієї матриці хоча й строго необхідні, але є відносними; їх абсолютні значення переобчислюються за густиною під час кожного виконання програми і записуються у новий конфігкраційний файл. Проте деякі програми для аналізу конфігурацій не перевіряють густину (і можуть давати хибні результати), тому завжди важливо використовувати абсолютні значення. Для кубічного ящика діагональні члени матриці дорівнюють половині довжини ящика ($L/2$) в Å.

Числа різних типів атомів та порядок їх координат даються зверху конфігураційного файлу. Далі у вигляді простого списку йдуть атомні координати. Вибір формату, в якому система буде неявно ідентифікована в конфігураційному файлі (інакше ніж в заголовку) робиться обдуманно; конфігурації можуть бути легко змінені чи використані як початкові для різних систем з мінімальною кількістю змін. Такий же формат файлу конфігурації використовується для молекулярних систем, де молекули визначаються і координатами, і кутами Ейлера.

Приклад файлу конфігурації наведено в Appendix I.

10.3. Файл даних

Файл даних RMCA **name.dat** може пірозділятися на різні підрозділи. Їх опис наведено нижче підрозділ за підрозділом. Приклад файлу наведено в Appendix II.

10.3.1. Загальні параметри

title	<i>character</i> <i>*80</i>	Заголовок для виконання
Rho	<i>real</i>	Числова густина системи в атомах на кубічний Å.
rcut	<i>real</i> <i>array</i>	Найближчий дозволений підхід для двох частинок. Можуть бути значення для кожної парціальної $g(r)$. Тобто $n(n+1)/2$ значень для n -компонентної системи. Для всіх інших частин програми парціали даються в порядку 1-1, 1-2, ..., 1- n , 2-2, ..., 2- n , ... n - n . Дивись підрозділ 9.2 для опису використання цього параметру.
delta	<i>real</i> <i>array</i>	Максимальний рух для кожного типу частинок. Рекомендується значення в діапазоні 0.05-0.5. Дозволяється нульове значення, в цьому випадку програма не пробуватиме рухати ці частинки. Дивись підрозділ 9.3 для опису використання цього параметру.
dr	<i>real</i>	Проміжок для розрахунку $g(r)$. Дивись підрозділ 9.4 для опису використання цього параметру.
moveout	<i>logical</i>	Встановлюється .true. тоді, і тільки тоді, коли деякі частинки не задовольняють обмеженням обрізання і ви хочете рухати переважно їх. 10% часу для вибору однієї з цих частинок і 10% часу для вибору будь-якої частинки.
ncoll	<i>integer</i>	Число конфігурацій для набору після сходження. Програма

		зупиниться, коли буде досягнуто <i>ncoll</i> конфігурацій.
iprint	<i>integer</i>	Визначає як часто видається звіт для виводу на екран. Він видається після кожних <i>iprint</i> згенерованих рухів, виключаючи лише ті які приймаються. <i>iprint</i> має бути не надто малим, інакше буде багато надлишкового часу для постійного записування у .log файл і він стане надто велеким.
timeli m	<i>real</i>	Час для виконання програми, в хвилинах.
timesa v	<i>real</i>	Інтервал, через який результати зберігаються у вихідних файлах (вони завжди зберігаються при закінченні програми). Якщо програма зупиняється на довгий час, краще зберегти результати тепер, і потім зберегти час. Результати краще не зберігати надто часто, оскільки це просто займе надлишковий час при записі великих файлів.

10.3.2. Параметри, які відносяться до всіх наборів даних

nexpt	<i>integer array</i>	Чотири значення, для числа наборів експериментальних даних різних типів. Перший – число обмежень $G(r)$, другий – число $S(Q)$, третій - число $F(Qs)$, (для мети цієї програми різниця між $S(Q)$ і $F(Q)$ в тому, що перша має постійні коефіцієнти парціальних СФів, тоді як друга має Q - залежні коефіцієнти, як може бути у випадку рентгенівських даних), і четвертий - число наборів даних EXAFS. Визначення цих величин у членах парціальних СФів і ФРР дається в розділі 9.7.
--------------	--------------------------	--

10.3.3. Параметри для кожного обмеження $G(r)$

file	<i>character</i> *80	Файл, який містить експериментальні дані.
nx1,nx2	<i>integers</i>	Вказує на першу і останню використовувану точки даних. Якщо nx2 більше ніж число точок даних, остання точка використаних даних буде останньою взятою. Якщо значення r , відповідне nx2 більше ніж $L/2$ то nx2 буде відповідно зменшене.
c	<i>real</i>	Стала для віднімання від даних на вході.
coeff	<i>real array</i>	Коефіцієнти для кожної парціальної $G(r)$.
Sigma	<i>real</i>	Використовуване стандартне відхилення.
renorm	<i>logical</i>	.true. якщо потрібне ренормування даних.

10.3.4. Параметри для кожного обмеження $S(Q)$

file	<i>character</i> *80	Файл , який містить експериментальні дані.
nx1,nx2	<i>integers</i>	Індекси першої і останньої точки даних в експериментальному файлі даних. Якщо nx2 більше ніж число точок даних, остання точка використовуваних даних береться як остання дана точка.
c	<i>real</i>	Стала для віднімання від даних на вході.
coeff	<i>real array</i>	Коефіцієнти кожного парціального $S_{\text{фу}}$.
sigma	<i>real</i>	Використовуване стандартне відхилення.
renorm	<i>logical</i>	.true. якщо потрібне ренормування даних.
m		
offset	<i>logical</i>	.true. для віднімання сталої від даних.

10.3.5. Параметри для кожного обмеження $F(Q)$

file	<i>character</i> *80	Файл, який містить експериментальні дані і коефіцієнти парціальних СФів.
nx1,nx2	<i>integers</i>	Індекси першої і останньої точки даних в експериментальному файлі даних. Якщо nx2 більше ніж число точок даних, остання точка використовуваних даних береться як остання дана точка.
C	<i>real</i>	Стала для віднімання від даних на вході.
sigma	<i>real</i>	Використовуване стандартне відхилення.
renorm	<i>logical</i>	.true. якщо необхідне ренормування даних
offset	<i>logical</i>	.true. для віднімання сталої від даних

10.3.6. Параметри для всіх даних EXAFS (тільки якщо вони присутні)

rmax	<i>real</i>	Максимальне використовуване значення r .
weight	<i>integer</i>	Дані є ваговими з Q^{weight} . Експериментальні дані можуть бути неваговими, оскільки зваження відбувається в самій програмі. Дані та наближення, які записуються у файл .out , повинні мати Q вагу.

10.3.7. Параметри для кожного обмеження EXAFS

file	<i>Character</i> *80	Файл, який містить експериментальні дані.
nx1,nx2	<i>Integers</i>	Індекси першої і останньої точки даних в експериментальному файлі даних. Якщо nx2 більше ніж

		число точок даних, остання точка використуваних даних береться як остання дана точка. Коли моделюються дані EXAFS разом з дифракційними даними значення $nx1$ і $nx2$ повинні відповідати значенням Q , які є підрядом таких же значень Q , як і файли дифракційних даних, та таким же чином у файлі коефіцієнтів EXAFS, де значення Q беруться з файлів дифракційних даних.
nx3, nx4	<i>Integers</i>	Індекси першої і останньої точки даних для обчислення χ^2 для даних EXAFS. $Nx3$ та $nx4$ повинні лежати в межах $nx1$ і $nx2$. Ці додаткові параметри даються для даних EXAFS тому, що можна моделювати різні діапазони даних EXAFS без перерахунку коефіцієнтів EXAFS.
edge	<i>Integer</i>	Індекс номера використуваної частки абсорбційного краю.
file	<i>Character</i> *80	Файл, який містить коефіцієнти EXAFS.
sigma	<i>Real</i>	Використовуване стандартне відхилення.
renorm	<i>Logical</i>	.true. якщо необхідне ренормування даних. Не рекомендується, якщо ця опція використовується з даними EXAFS, оскільки може відбутись ренормування негативного числа, відповідного за фазовий зсув ϕ .
offset	<i>Logical</i>	.true. для віднімання сталої від даних.

10.3.8. Параметри для координаційних обмежень

ncoor d	<i>Integer</i>	Число координаційних обмежень.
--------------------	----------------	--------------------------------

10.3.9. Параметри для кожного координаційного обмеження (одна лінія на обмеження)

types	<i>Integer</i>	Тип центральної частки.
typen	<i>Integer</i>	Тип сусідніх часток.
rcoord	<i>real</i>	Дві відстані між якими розраховується координаційне число.
coordno	<i>real</i>	Бажане координаційне число.
coordfrac	<i>real</i>	Доля центральних часток, яким бажано мати це координатне число.
sigmac	<i>real</i>	Ефективний параметр ваги цього обмеження відносно інших та наближення даних.

10.3.10. Параметри для обмежень середньої координації (одна лінія на обмеження)

ncoord	<i>Integer</i>	Число координаційних обмежень.
---------------	----------------	--------------------------------

10.3.11. Параметри для кожного обмеження середньої координації

types	<i>integer</i>	Тип центральної частки.
typen	<i>integer</i>	Тип сусідніх часток. Відмітимо, що для обмежень середнього КЧ, на відміну від обмежень розподілу координаційних чисел, немає різниці в обмеженнях, отриманих обміном сусідів і центральної частки, окрім потрібного значення координаційного числа, так як обмеження отримується просто інтегруванням $g_{ij}(r)$ і $g_{ij}(r) = g_{ji}(r)$.

rcoord	<i>real</i>	Дві відстані, між якими розраховується КЧ.
coordn o	<i>real</i>	Бажане середнє КЧ.
sigmac	<i>real</i>	Ефективний параметр ваги цього обмеження відносно інших та наближення даних.

10.3.12. Параметри, які стосуються потенціалу

usepot	<i>logical</i>	.true. якщо використовується потенціал. Тут потрібні параметри тільки тоді.
temp	<i>real</i>	Абсолютна температура.
eunits	<i>real</i>	Одиниці енергії потенціалу (в інших словах - коефіцієнт перетворення в Дж).
weight	<i>real</i>	Ваговий коефіцієнт для потенціалу. Для використання програми як стандартне моделювання Metropolis Monte Carlo має бути 1.
file	<i>character</i> *80	Файл даних, який містить потенціал, табульований на інтервалах $\square r$.

11. Файли експериментальних даних

Файли, які містять експериментальні дані є форматом DATA як у серії програм **NDP**. Число точок дається у першій лінії, друга лінія містить заголовок чи іншу інформацію, і наступні лінії містять значення $Q, S(Q)$ чи $r, g(r)$ в дві колонки. Приклад файлу наведено в Appendix III.

Якщо коефіцієнти парціальних СФів включаються у файли, напр. для даних $F(Q)$, як визначено в підрозділі 9.7, то вони наводяться після значень $F(Q)$ в порядку $11, 12, \dots, 1n, 22, 23, \dots, 2n, \dots, nn$. Для рентгенівських даних файли у цьому форматі можна отримати з файлів формату DATA, використавши програму **XCOEFF**. Є опція для нормування форм факторів трьома іншими

шляхами, залежно від того, як визначені початкові дані. Приклад файлу наведено в Appendix III.

Відмітимо, що якщо більш ніж один набір даних застосовується, то вони мають бути всі визначені при однакових точках Q , чи r . Вам лише необхідно підпорядкувати ці точки, якщо можливо, для використання наборів даних, які перекривають різні області Q , забезпечивши їх визначення при однакових Q , коли вони перекриваються. **NDP** програма **REBIN** може використовуватись для отримання наборів даних, які задовольняють цій вимозі.

12. Інші наявні програми

Є три інші наявні програми. **RMCX** наближає дані ординарного кристалічного дифузного розсіювання, **RMSM** використовує напівтверді молекули і **RMSMAG** моделює магнітне дифузне розсіювання. **RMSPOW**, для визначення кристалічної структури, яка базується на даних порошкової дифракції (бреггівське розсіювання), тільки розвивається.

13. Інсталяція програм RMC

13.1 Текст програми

Програма написана на трохи розширеному Fortran-77 і скомпільована під VAX Fortran, так як і деякі інші версії мови. Нестандартні риси є, такі як використання імен довших 6 символів, використання символу підкреслення, використання конструкцій **DO WHILE** і **DO...ENDDO**. Більшість тексту міститься в одному файлі. Підпрограмами часової залежності і зчитування і запису конфігураційного файлу, які залежать від типу комп'ютера, знаходяться в двох інших файлах.

Конфігурація атомів зберігається у файлі зі стандартним форматом, придатним для систем будь-якого числа компонентів і для молекулярних систем. Так як цей файл буде необхідно зчитати будь-якими іншими

програмами аналізу, то придатні для зчитування і запису підпрограми зберігаються окремо від головної програми. Так, що ідентичний текст для головної програми можна використовувати для будь-якої машини, на якій ви хочете працювати. Генератор випадкових чисел повинен підтримуватись. У VAX Fortran функція **ran(seed)** генерує випадкове число у інтервалі від 0 до 1. Інші версії Fortran мають бути еквівалентні.

Програма написана з загальною метою і розміщає простір масивів під час виконання. Загальний доступний простір масивів вказується параметром на початку тексту і може мінятися в залежності від системи комп'ютера.

13.2. Компіляція і виконання програми

Текст містить наступні файли:

rmca.for	Головна програма
rmc_cfg.for	Підпрограми зчитування і запису
rmc_vax.for	VAX version
ran.for	генератор випадкових чисел (не потрібен для VAX)

усі з яких можна зкомпілювати і зв'язати (після будь-яких необхідних змін) будь-яким чином на відповідній комп'ютерній системі. Зроблено так, що програма виконується з підтримкою параметрів у командній лінії.

13.3. Файли прикладів:

Є деякі приклади файлів, які демонструють використання програми і які можна використати для тестування. Це приклад розплавленої міді. Конфігурація мала, лише 250 атомів, так що програма виконається швидко і частково, оскільки великі файли затримуються при передачі по E-mail. Приклад складається зі слідуєчих файлів:

cu.dat вхідні дані

cusq.dat експериментальний структурний фактор

cu.cfg конфігурація 250 атомів

cuconv.cfg конфігурація, яка зійшлася

Файл **cu.cfg** містить придатну початкову конфігурацію, яку можна використати для виконання програми. Сходження буде швидке для такої малої конфігурації. Приклад конфігурації після сходження в **cuconv.cfg**. Відмітимо, що сходження з експериментальними даними не надзвичайно добре, оскільки розміри конфігурації малі; тому коливання в $g(r)$ не затухли на великих відстанях, де розраховувалось $g(r)$, наприклад на половині розміру ящика. Проте цього достатньо для швидкого прикладу. Ви виявите, що при використанні великих конфігурацій (скажімо 1000-2000 атомів) можливо наближення до експерименту дійсно буде дуже добрим.

14. Використання RMCA

RMCA *не є* програмою "чорного ящика". *Не можна* сказати, що буде "правильна" структура будь-якого матеріалу і вона *не дає* чудові результати при поганих даних. Що RMCA *дозволяє* робити, так це під контролем, визначити, яка інформація про тривимірну структуру може дійсно бути отримана з відповідних експериментальних даних. Щоб зробити це, її потрібно використовувати розумно і обдуманно. Отримана інформація повинна також використовуватись безпристрасним чином. Якщо модель RMC не узгоджується з відомою теорією, то її не можна просто ігнорувати. Якщо моделювання RMC дає значно відмінні структури, які узгоджуються з однаковими даними, то це не є недоліком методу, а швидше всього ілюструє невідповідність даних. Різні моделі RMC можуть далі використовуватись для передбачення чи можуть різні, чи більш точні експерименті відрізнитись від моделі. Так робиться прогрес.

Навчальне видання

ШТАБЛАВИЙ Ігор Іванович

КОМП'ЮТЕРНА ІНЖЕНЕРІЯ МАТЕРІАЛІВ РІЗНОЇ РОЗМІРНОСТІ

*методичні вказівки
до лабораторних робіт
для студентів фізичного факультету*

Львівський національний університет імені Івана Франка

Фізичний факультет

29005, Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8