

Monte Carlo: modelowanie struktury fullerenów metodą symulowanego wyżarzania

Filip Brodacz

26 maja 2025

1 Wstęp teoretyczny

Fullereny, takie jak C_{60} , to kuliste cząsteczki zbudowane z atomów węgla połączonych w strukturze przypominającej piłkę futbolową. Atomy węgla w tej strukturze są hybrydyzowane w konfiguracji sp^2 , tworząc trzy wiązania z sąsiadami, podobnie jak w grafenie.

Do modelowania struktury użyto potencjału Brennera, który uwzględnia zarówno oddziaływania odpychające, jak i przyciągające między parami atomów, modyfikowane zależnie od lokalnej liczby sąsiadów:

$$V_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n V_i, \quad V_i = \sum_{j \neq i} f_{\text{cut}}(r_{ij}) [V_R(r_{ij}) - B_{ij} V_A(r_{ij})]$$

Potencjały mają postać:

$$V_R(r) = \frac{D_e}{S-1} \exp \left[-\sqrt{2S} \lambda (r - R_0) \right], \quad V_A(r) = \frac{D_e S}{S-1} \exp \left[-\sqrt{\frac{2}{S}} \lambda (r - R_0) \right]$$

Ograniczenie liczby wiązań do trzech osiągnięto poprzez modyfikację czynnika ζ_{ij} , który wpływa na wagę przyciągania B_{ij} :

$$\text{jeśli } \cos(\theta_{ijk}) > 0 \Rightarrow \zeta_{ij} = 10$$

Do analizy korelacji przestrzennych zastosowano funkcję korelacji par (PCF), która w wersji numerycznej przyjmuje postać histogramu:

$$\text{PCF}[m] = \frac{2 \cdot \Omega}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i} \frac{\delta_{m,k}}{2\pi r_m \Delta r}$$

gdzie $\delta_{m,k} = 1$ jeśli odległość między atomami mieści się w przedziale odpowiadającym przedziałowi histogramu.

2 Algorytm symulowanego wyżarzania (SA)

Algorytm polega na iteracyjnym przesuwaniu pozycji atomów i akceptacji nowych konfiguracji z prawdopodobieństwem Metropolisisa:

$$p_{\text{acc}} = \min \left(1, \exp \left[-\beta (V^{\text{new}} - V^{\text{old}}) \right] \right)$$

Parametr temperaturowy β zmienia się wraz z numerem iteracji:

$$\beta(\text{it}) = \beta_{\min} + \left(\frac{\text{it}}{\text{it}_{\max}} \right)^p (\beta_{\max} - \beta_{\min})$$

W każdej iteracji próbuje się także globalnie zmodyfikować promień sferyczny wszystkich atomów.

3 Wyniki

3.1 Test poprawności potencjału — struktura C₆₀

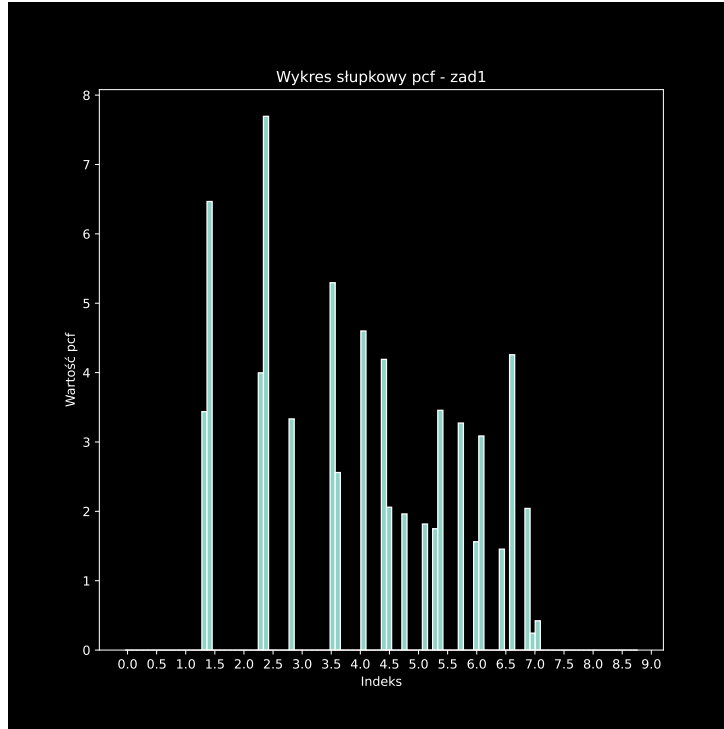
Dla testowej struktury C₆₀ z pliku uzyskano energię całkowitą

$$V_{\text{tot}} = -421.623 \text{ eV}$$

co daje energię wiązania na atom:

$$E_b = \frac{V_{\text{tot}}}{n} = 7.027 \text{ eV}$$

Średni promień sfery wyniósł $r = 3.52 \text{ Å}$.



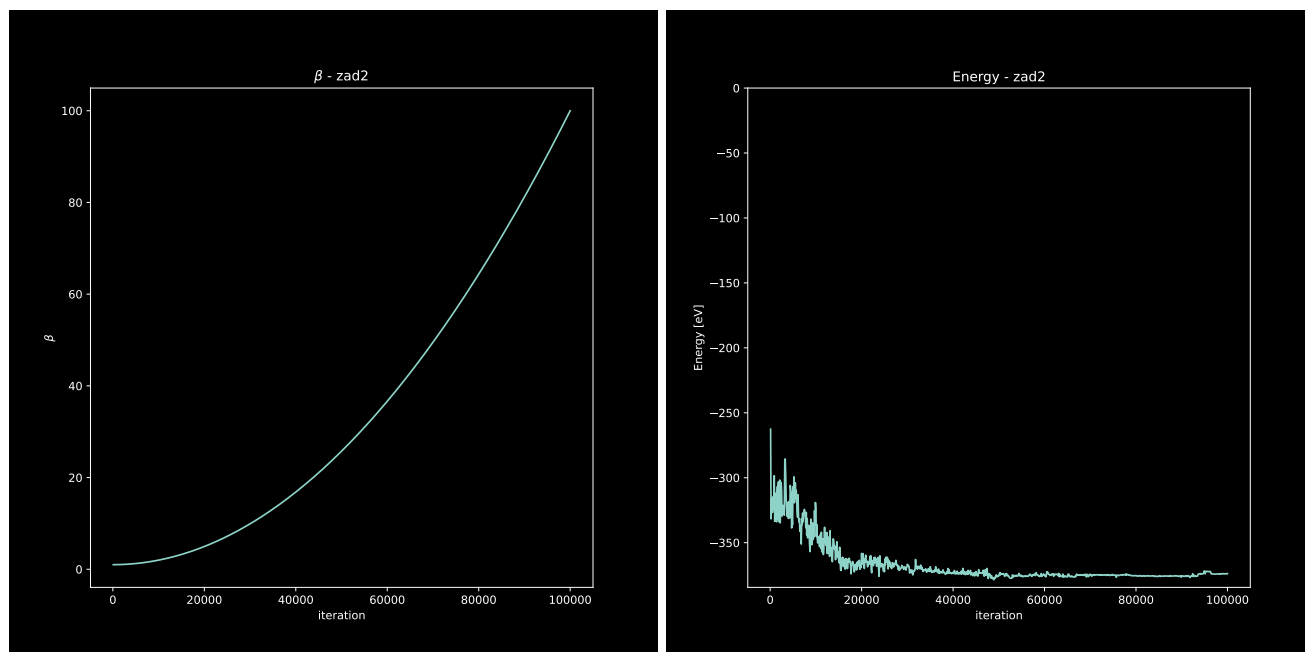
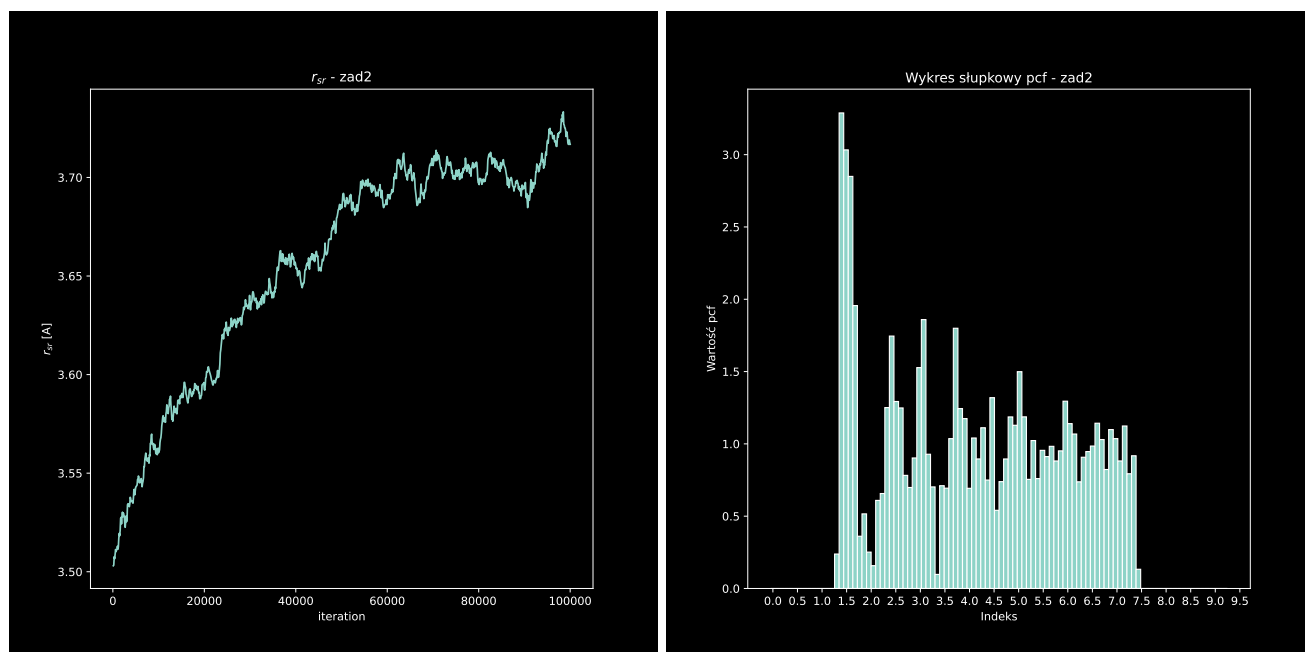
Rysunek 1: Histogram PCF dla C60 z pliku

Fulleren C60 z pliku

3.2 Symulacja SA z losowymi pozycjami startowymi

Dla położenia startowych $r_i = 3.5 \text{ Å}$ oraz losowych kątów sferycznych uzyskano strukturę zbliżoną do sferycznej. Zarejestrowano wyraźne maksimum funkcji korelacji par (PCF), wskazujące na lokalne uporządkowanie atomów.

- Końcowa energia: $V_{\text{tot}} \approx -380 \text{ eV}$
- Średni promień: $r_{sr} \approx 3.73 \text{ Å}$

Rysunek 2: (L) wartość β w zależności od iteracji (P) Energia w funkcji iteracjiRysunek 3: (L) r_{sr} w funkcji iteracji; (P) PCF histogram

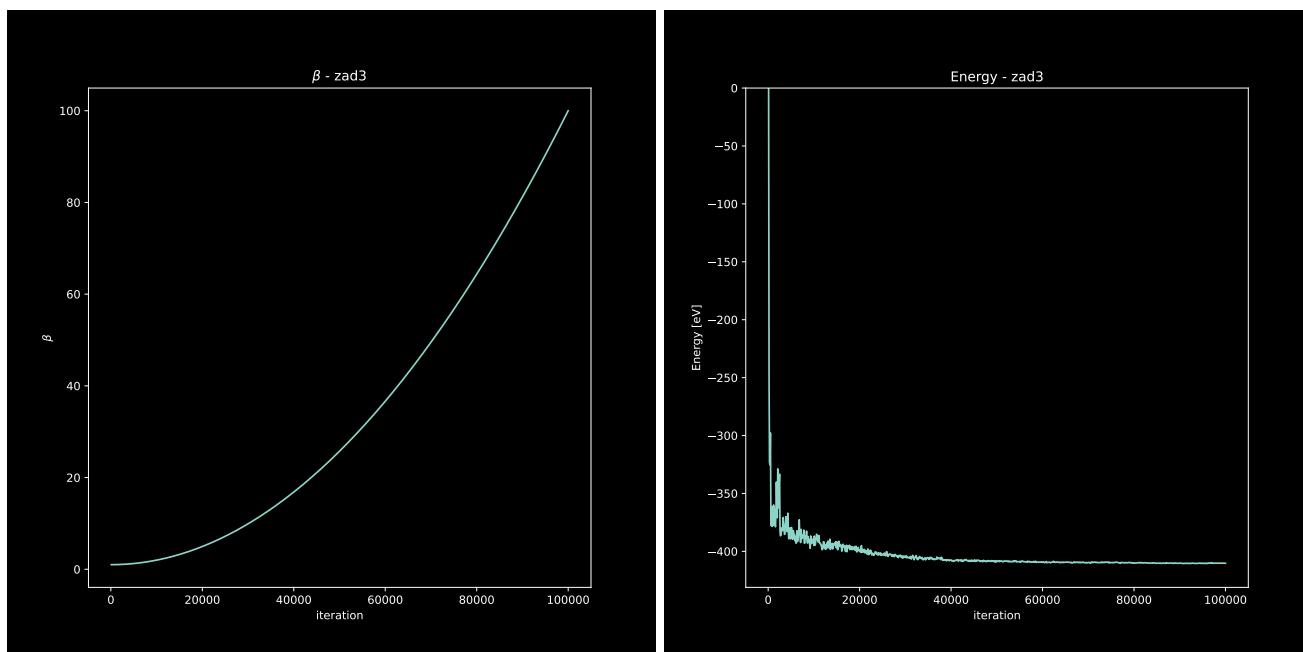
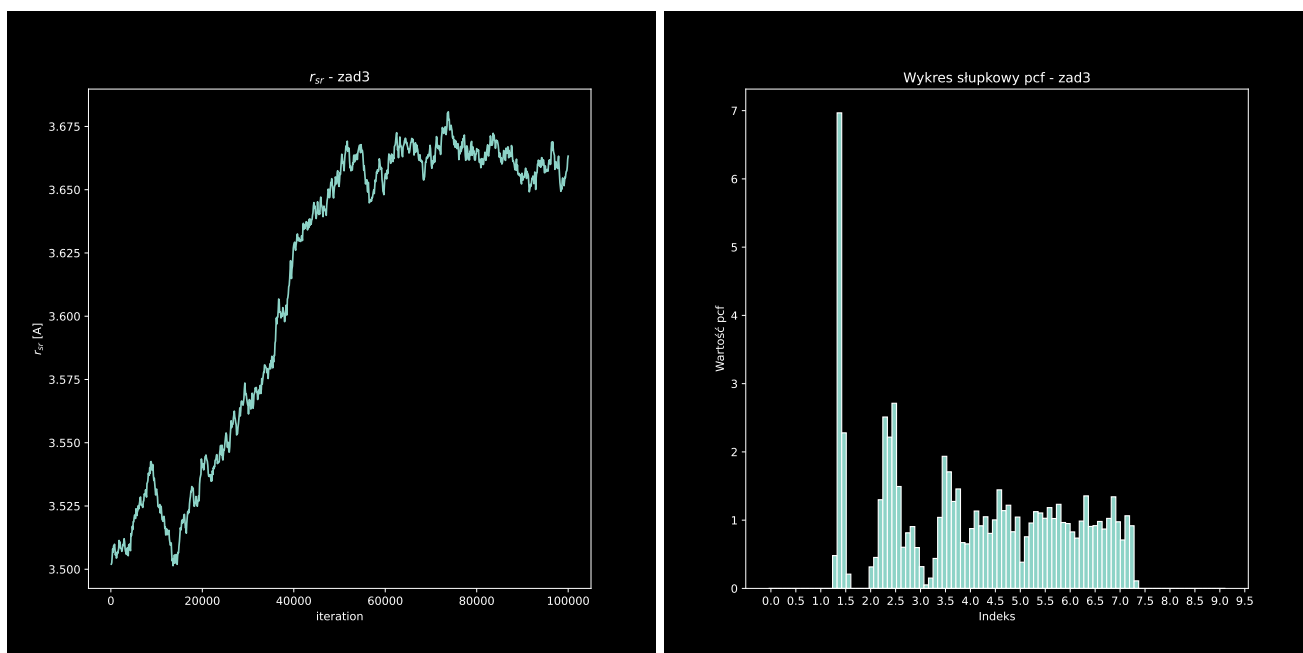
Fulleren C60 zad2

3.3 Symulacja z modyfikowanym potencjałem (maks. 3 wiązania)

Po ograniczeniu liczby tworzonych wiązań do 3, struktura końcowa lepiej odzwierciedla układ fullerenowy. Histogram PCF wykazał preferowaną odległość między sąsiadami:

$$r_{NN} \approx 1.45 \text{ Å}$$

- Końcowa energia: $V_{\text{tot}} \approx -405 \text{ eV}$
- Średni promień: $r_{sr} \approx 3.66 \text{ Å}$

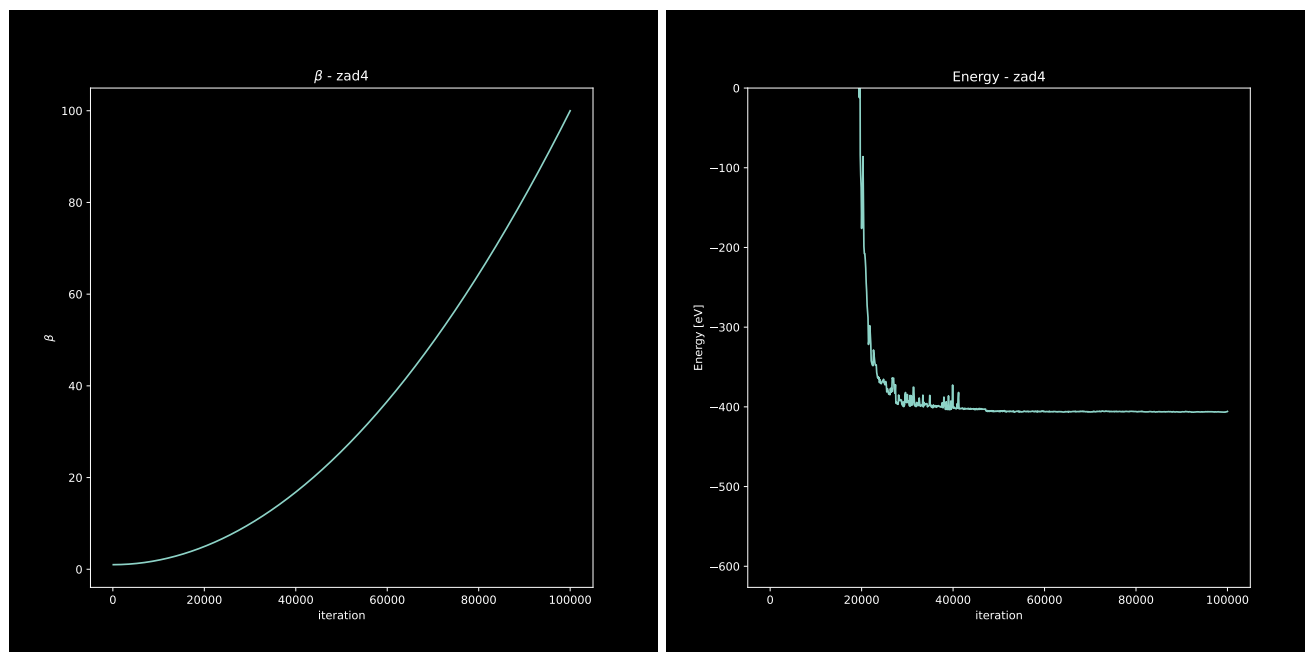
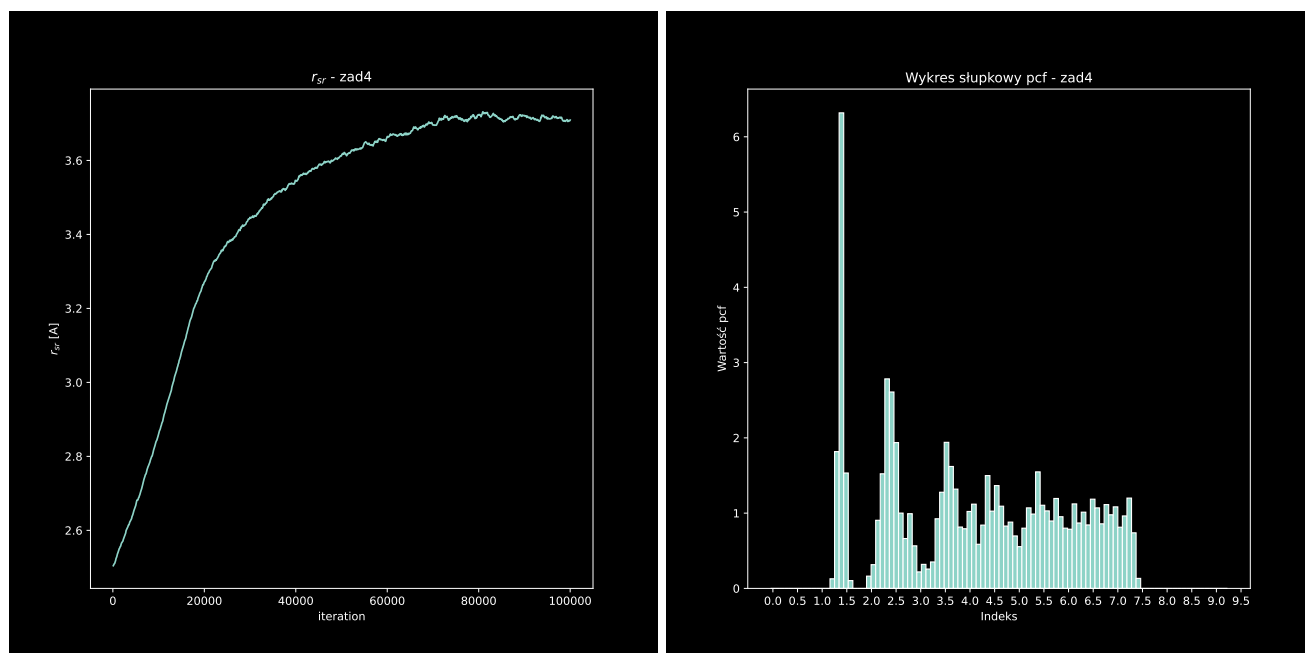
Rysunek 4: (L) wartość β w zależności od iteracji (P) Energia w funkcji iteracjiRysunek 5: (L) r_{sr} w funkcji iteracji; (P) PCF histogram

Fulleren C60 zad3

3.4 Symulacja od niższej wartości r_{init}

W tej części $r_{init} = 2.5$

- Końcowa energia: $V_{tot} \approx -410 \text{ eV}$
- Średni promień: $r_{sr} \approx 3.68 \text{ Å}$

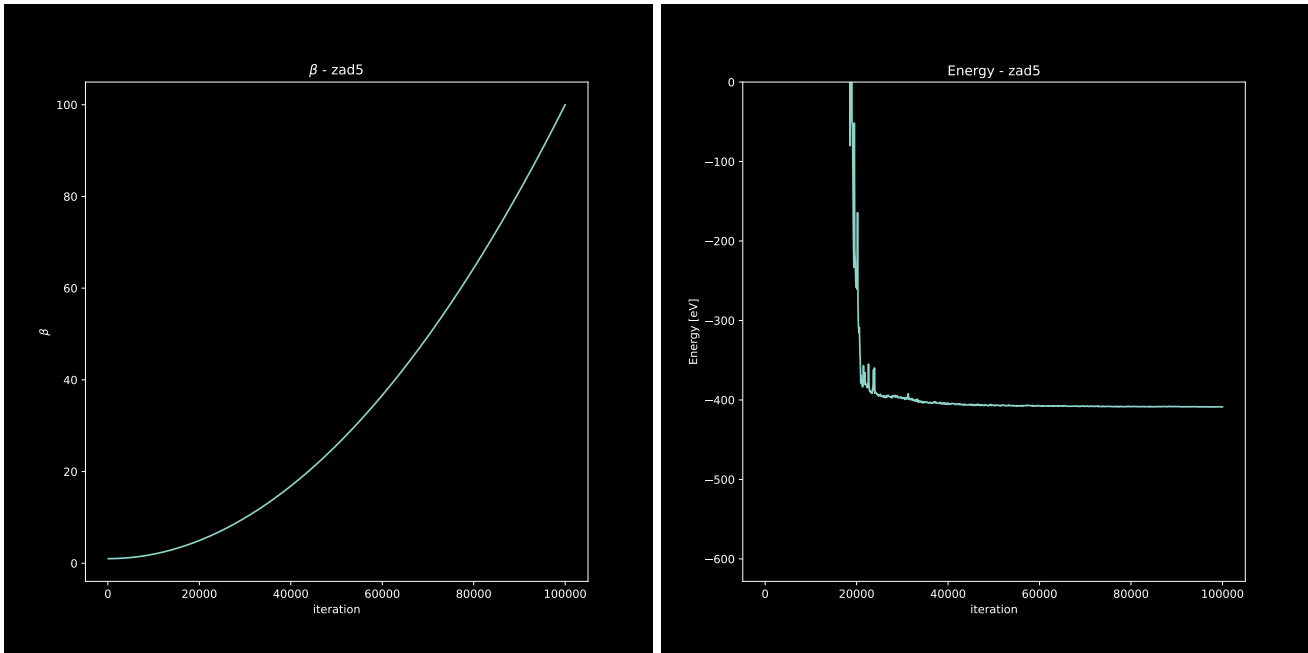
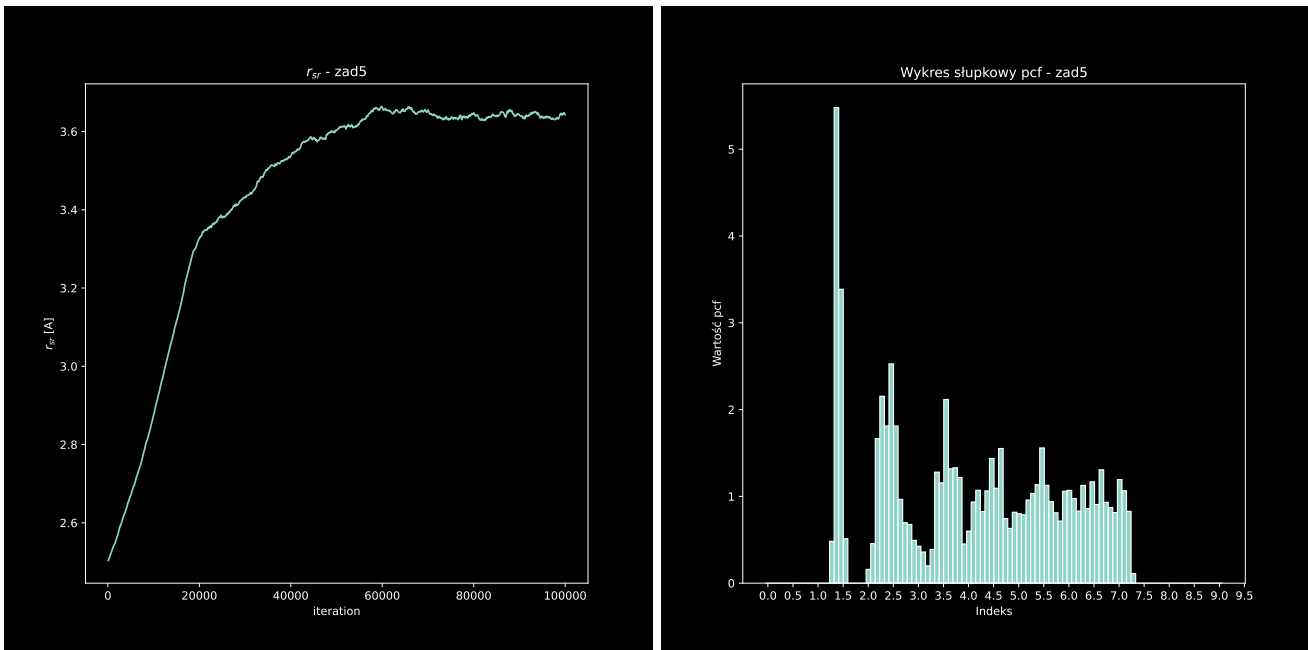
Rysunek 6: (L) wartość β w zależności od iteracji (P) Energia w funkcji iteracjiRysunek 7: (L) r_{sr} w funkcji iteracji; (P) PCF histogram

Fulleren C60 zad4

3.5 Wpływ parametrów SA na wynik końcowy

Analizie poddano wpływ różnych konfiguracji parametrów SA: $\beta_{\min}, \beta_{\max}, p, w_r, w_\phi, w_\theta$. Najlepsze rezultaty osiągnięto dla:

$$w_r = 10^{-5}, \quad w_\phi = 0.05, \quad w_\theta = 0.05$$

Rysunek 8: (L) wartość β w zależności od iteracji (P) Energia w funkcji iteracjiRysunek 9: (L) r_{sr} w funkcji iteracji; (P) PCF histogram

Fulleren C60 zad5

3.6 Stabilność fullerenów dla różnych wartości n

Przeprowadzono serię symulacji dla $n \in [30, 40]$, startując od losowego rozmieszczenia na sferze o promieniu $r = 2.5 \text{ Å}$. Dla każdego przypadku obliczono energię wiązania na atom:

$$E_b = \frac{V_{\text{tot}}}{n}$$

Największą stabilność zaobserwowano dla:

$$n = 30, \quad n = 36$$

Fulleren n=30
Fulleren n=31
Fulleren n=32
Fulleren n=33
Fulleren n=34
Fulleren n=35
Fulleren n=36
Fulleren n=37
Fulleren n=38
Fulleren n=39
Fulleren n=40

4 Podsumowanie

Zastosowanie metody symulowanego wyżarzania pozwala na uzyskanie stabilnych konfiguracji atomów w strukturach fullerenopodobnych. Poprawna parametryzacja potencjału Brennera oraz ograniczenie liczby sąsiadów zapewniają zgodność z rzeczywistą strukturą C_{60} . Analiza PCF potwierdziła istnienie lokalnego uporządkowania, a zmiana parametrów SA wpływa istotnie na końcową geometrię oraz energię układu.