

Modelowanie struktury fullerenów metodą symulowanego wyżarzania

Metody Monte Carlo w Fizyce

Julia Potempa (411073)



Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica w Krakowie

21. maja 2025r.

Cel ćwiczenia

Zasymulowanie wyżarzania fullerenu C60 z zastosowaniem algorytmu SA.

1 Wstęp

1.1 Potencjał Brennera

Do zasymulowania struktury fullereny trzeba określić potencjał, który będzie opisywał oddziaływanie między dwoma atomami. Całkowitą energię stanowi suma energii oddziaływania i-tego atomu z sąsiadami:

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

Funkcja f_{cut} odpowiada za odcięcie zasięgu przestrzennego do najbliższych sąsiadów.

$$f_{cut} = \begin{cases} 1, & \text{dla } r \leq R_1 \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\frac{r-R_1}{R_2-R_1} \pi \right) \right], & \text{dla } R_1 < r \leq R_2 \\ 0, & \text{dla } r > R_2 \end{cases}$$

Parametry V_R oraz V_A odpowiadają odpowiednio za odpychanie i przyciąganie się atomów, natomiast czynnik \bar{B}_{ij} skaluje potencjał przyciągania i jest wyrażony jako średnia wyrazów opisujących krotność wiązania.

$$\begin{aligned} V_R(r) &= \frac{D_e}{S-1} \exp \left\{ \left[-\sqrt{2S} \lambda (r - R_0) \right] \right\} \\ V_A(r) &= \frac{D_e}{S-1} \exp \left\{ \left[-\sqrt{\frac{2}{S}} \lambda (r - R_0) \right] \right\} \\ \bar{B}_{ij} &= \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} \\ B_{ij} &= (1 + \zeta_{ij})^{-\delta} \\ \zeta_{ij} &= \sum_{k=1, k \neq i, j}^n f_{cut}(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \\ g(\theta_{ijk}) &= a_0 \left[1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos \theta_{ijk})^2} \right] \\ \cos \theta_{ijk} &= \frac{\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik}}{r_{ij} r_{ik}} \end{aligned}$$

Współczynnik B_{ji} liczy się dokładnie w taki sam sposób z odwróconymi indeksami.

1.2 Funkcja korelacji par (PCF)

Funkcja korelacji par określa gęstość prawdopodobieństwa znalezienia innego atomu w odległości r od wybranego atomu ustawionego w początku układu współrzędnych. Dana jest ona wzorem:

$$PCF(r) = \frac{\frac{2\Omega}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \delta(r - r_{ij})}{d\Omega}$$

gdzie: δ to symbol oznaczający deltę Diraca a Ω oznacza objętość obszaru symulacji.

$$\Omega = 4\pi r_{sr}^2$$

$$d\Omega = 2\pi r dr$$

Deltę Diraca pozbywamy się zastępując ją deltą Kroneckera, a PCF definiujemy jako histogram i liczymy średnią odległość atomów od środka:

$$r_{sr} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i$$

Definiujemy też maksymalny zakres r_{max} , czyli maksymalną odległość między atomami oraz ilość podprzedziałów M , która definiuje dr .

$$r_{max} = 2,5 \cdot r_{sr}$$

$$dr = \frac{r_{max}}{M}$$

Ostatecznie funkcja PCF przyjmuje postać tablicy 1D:

$$pcf[m] = \frac{\frac{2\Omega}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \delta_{m,k}}{2\pi r_{max} dr}$$

$$\delta_{m,k} = \begin{cases} 1, & \text{dla } k = m \\ 0, & \text{dla } k \neq m \end{cases}, \quad k = \text{floor}\left(\frac{r}{dr}\right), \quad r_{max} = \left(m + \frac{1}{2}\right) dr$$

1.3 Algorytm SA

Do przeprowadzenia algorytmu SA jest jeszcze potrzebny parametr β , który opisuje zmiany temperatury

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

W tej implementacji parametr β zmienia się wraz z postępem (iteracją) symulacji:

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

tutaj p określa nam szybkość zmian parametru β .

W trakcie symulacji położenia atomów były zmieniane losowo. Dodatkowo losowa była zmiana promienia sfery. Akceptacja poszczególnego ruchu była określana przez algorytm Metropolisa-Hastingsa.

2 Metodyka

Kod realizujący symulację został zaimplementowany w języku C++, a wykresy przygotowane zostały w języku Python. Struktury 3D fullerenów zostały przygotowane za pomocą oprogramowania Discovery Studio Client. Parametry przyjęte w symulacji:

Potencjał Brennera:

- $R_0 = 1,315\text{\AA}$, $R_1 = 1,7\text{\AA}$, $R_2 = 2\text{\AA}$,
- $D_e = 6,325\text{eV}$, $S = 1,29$, $\lambda = 1,5\text{\AA}^{-1}$,
- $\delta = 0,80469$, $a_0 = 0,011304$, $c_0 = 19$, $d_0 = 2,5$.

Parametry podstawowe symulacji:

- $n = 60$, $\beta_{min} = 1$, $\beta_{max} = 100$, $p = 2$, $it_{max} = 100000$,
- $\omega_r = 10^{-4}$, $\omega_\phi = 0,05$, $\omega_\theta = 0,05$, $W_{all} = 10^{-4}$,
- $r_{start} = 3,5$, $\phi \in (0, 2\pi)$, $\theta \in (0, \pi)$, $M = 100$.

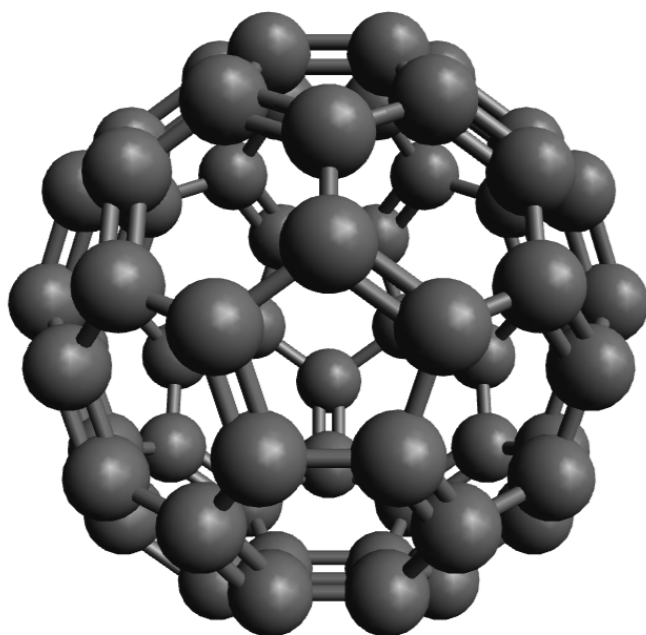
3 Wyniki

Struktura testowa

Symulacja rozpoczęła się od wygenerowania struktury początkowej fullerenu C60, przedstawionej na Rysunku 1.

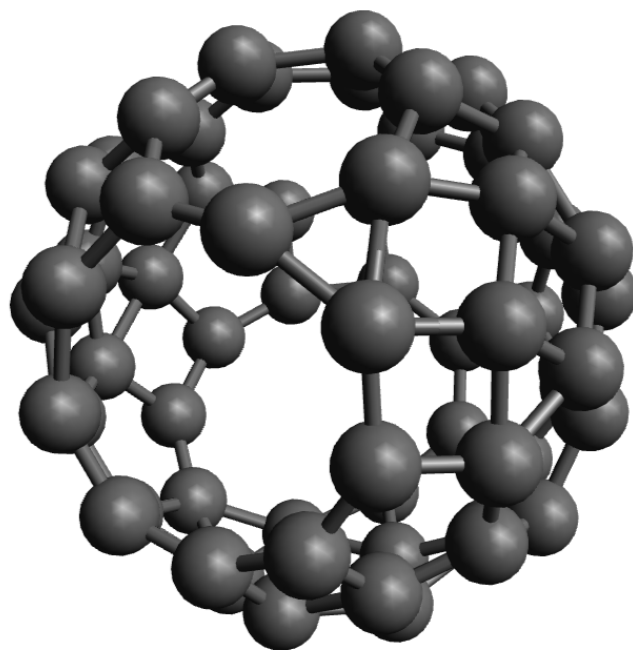
Energia układu wyniosła:

$$V_{tot} = -421,623\text{eV}, \quad E_b = -7,027\text{eV}, \quad r_{sr} = 3,524\text{\AA}$$



Rysunek 1: Wizualizacja struktury fullereny dla pliku początkowego.

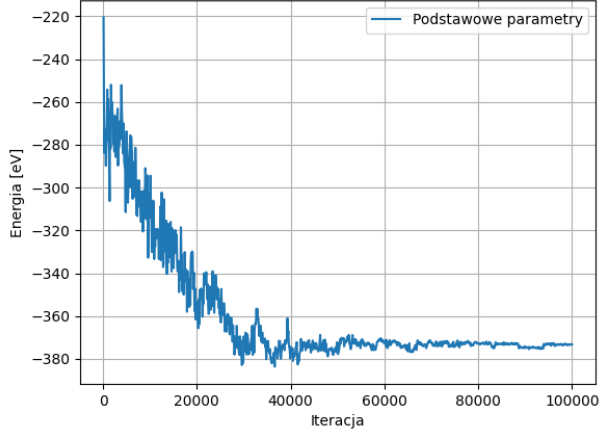
Parametry podstawowe



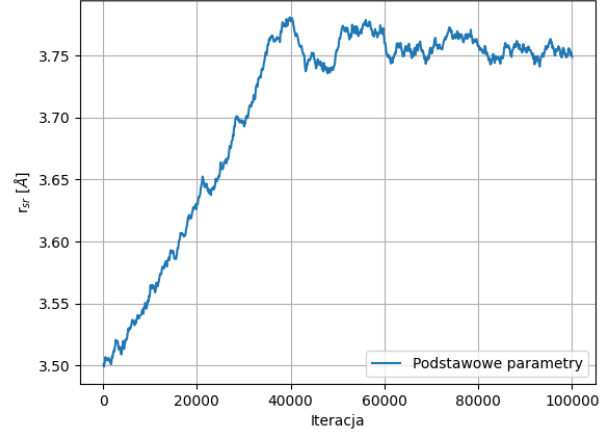
Rysunek 2: Wizualizacja struktury po symulacji wyżarzania z parametrami podstawowymi.

Symulacja wyżarzania z zastosowaniem parametrów podstawowych doprowadziła do znaczącej reorganizacji struktury, co przedstawiono na Rysunku 2. Analiza zmian energetycznych (Rysunek 3a) wykazała charakterystyczny przebieg procesu wyżarzania - początkowy gwałtowny spadek ener-

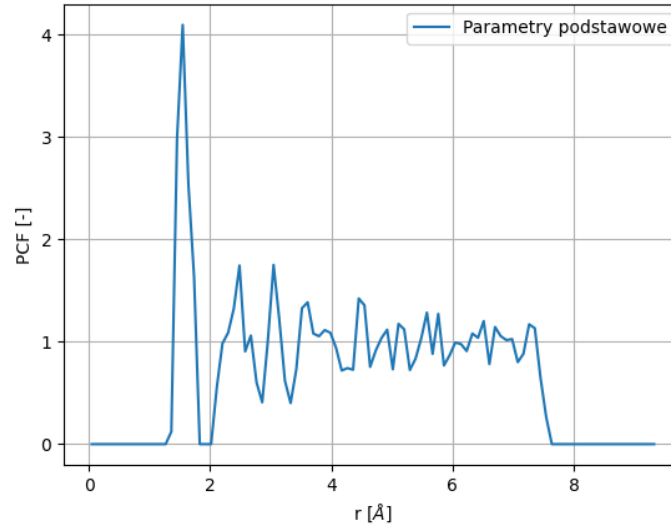
gii, po którym nastąpiła stabilizacja na poziomie $V_{tot} = -373,249\text{eV}$. Odległość średnia między atomami (Rysunek 3b) również uległa stabilizacji na poziomie $3,749\text{\AA}$, co wskazuje na osiągnięcie równowagi strukturalnej. Funkcja korelacji par (Rysunek 4) pokazuje wyraźne maksima przy charakterystycznych odległościach, co potwierdza powstanie uporządkowanej struktury z regularnymi odległościami między najbliższymi sąsiadami.



(a) Wykres zmiany energii struktury.



(b) Wykres zmiany odległości średniej między atomami.

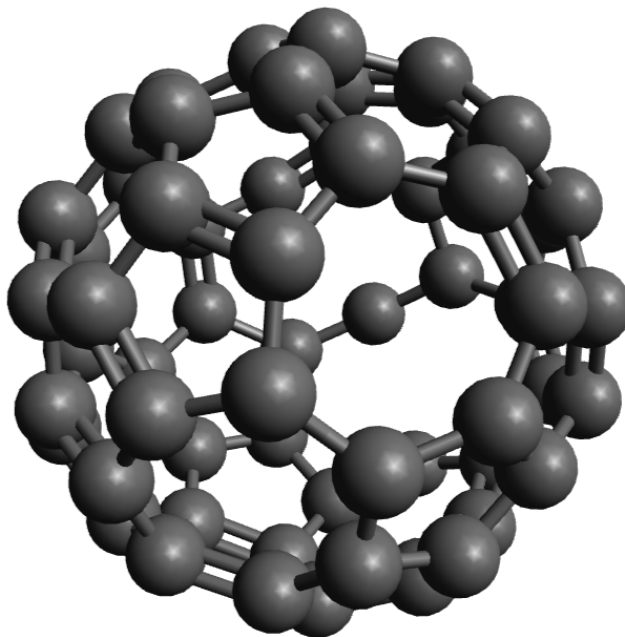


Rysunek 4: Funkcja korelacji par.

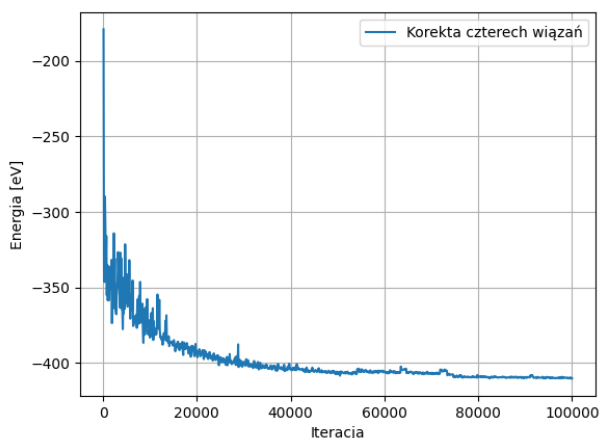
Ograniczenie do trzech wiązań

Wprowadzenie ograniczenia maksymalnej liczby wiązań na atom do trzech spowodowało dalszą optymalizację struktury (Rysunek 5). Ta modyfikacja lepiej odzwierciedla rzeczywistą naturę wią-

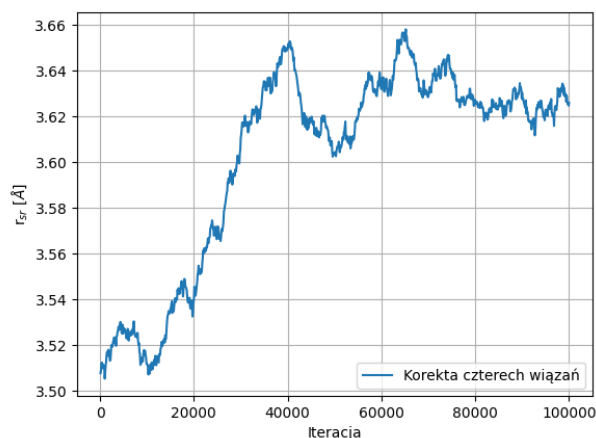
zań w fullerenach, gdzie każdy atom węgla tworzy trzy wiązania kowalencyjne. Wykres energii (Rysunek 6a) pokazuje podobny trend jak w przypadku parametrów podstawowych, jednak końcowa energia ustabilizowała się na nieco niższym poziomie ($V_{tot} = -410,164\text{eV}$). Odległość średnia między atomami (Rysunek 6b) również wykazała stabilizację w podobnym zakresie (końcowe $r_{sr} = 3,626\text{\AA}$). Funkcja korelacji par dla tej konfiguracji (Rysunek 7) przedstawia bardziej wyraźne strukturalne cechy, z ostrzejszymi pikami wskazującymi na lepiej zdefiniowane pozycje atomów.



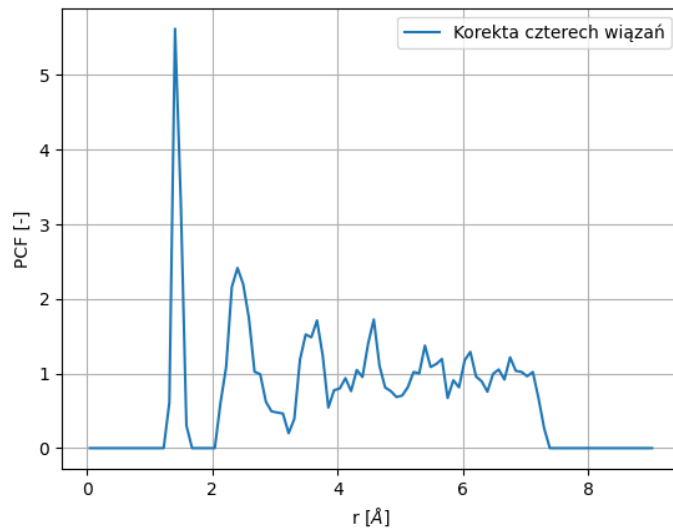
Rysunek 5: Wizualizacja struktury z ograniczeniem struktury do trzech wiązań między węglami.



(a) Wykres zmiany energii struktury.

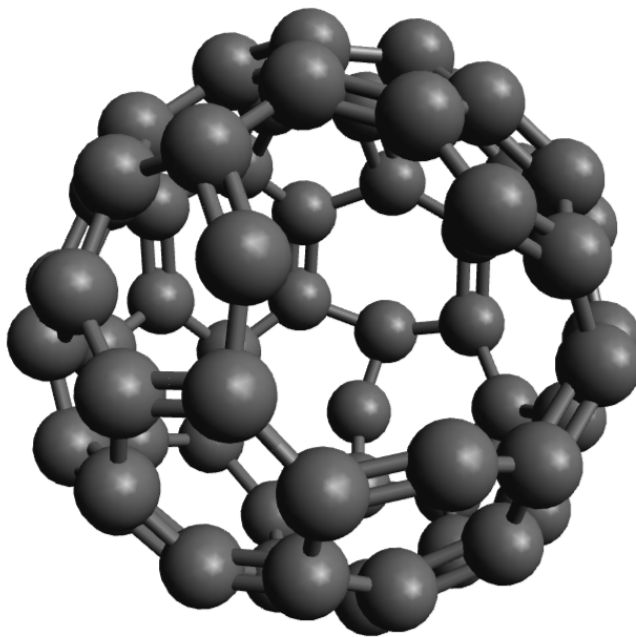


(b) Wykres zmiany odległości średniej między atomami.



Rysunek 7: Funkcja korelacji par.

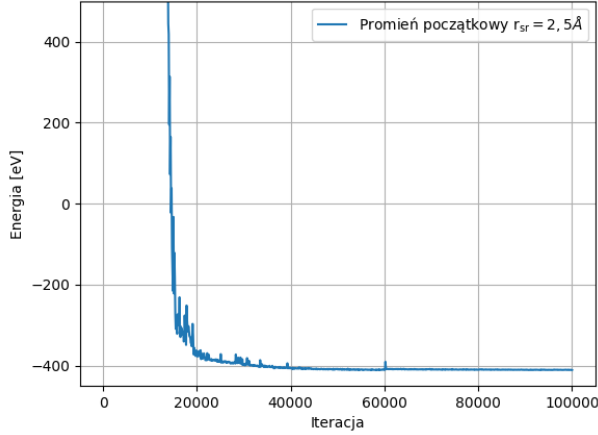
Promień startowy $r_{sr} = 2,5\text{\AA}$



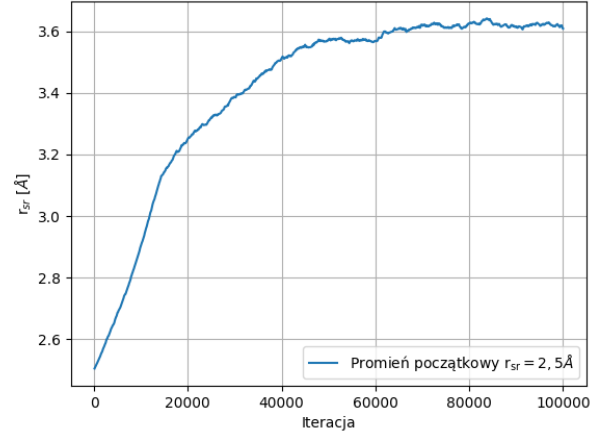
Rysunek 8: Wizualizacja struktury po symulacji wyżarzania z promieniem początkowym $r_{sr} = 2,5\text{\AA}$.

Zmiana promienia startowego na $r_{sr} = 2,5\text{\AA}$ (Rysunek 8) wpłynęła na końcową strukturę fullereanu. Mniejszy promień początkowy spowodował utworzenie bardziej zwartej struktury końcowej. Analiza energetyczna (Rysunek 9a) wykazała szybszą zbieżność do stanu równowagi w porównaniu z parametrami podstawowymi (końcowo $V_{tot} = -410,536\text{eV}$). Odległość średnia między atomami

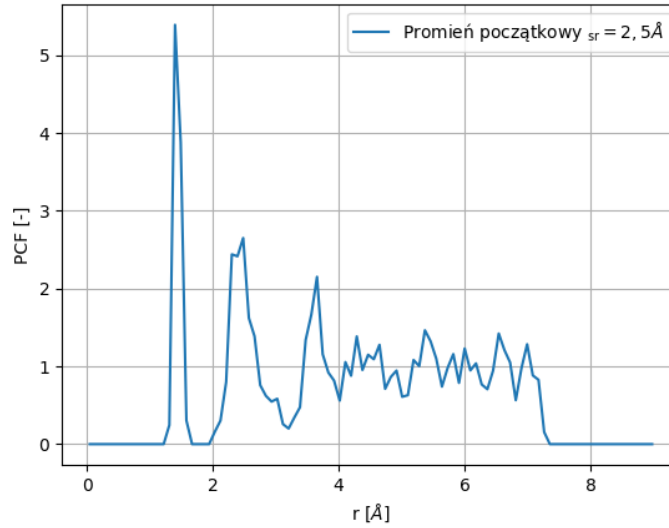
(Rysunek 9b) również szybciej się ustabilizowała, choć na podobnym poziomie jak w poprzednich przypadkach ($r_{sr} = 3,609\text{\AA}$). Funkcja korelacji par (Rysunek 10) dla tej konfiguracji pokazuje jeszcze bardziej wyraźną strukturę, co wskazuje na lepsze uporządkowanie atomów w przestrzeni.



(a) Wykres zmiany energii struktury.



(b) Wykres zmiany odległości średniej między atomami.



Rysunek 10: Funkcja korelacji par.

Zmiana parametrów podstawowych

Przeprowadzono serię ośmiu testów z różnymi parametrami (Tabela 1), systematycznie modyfikując wartości parametrów. Wyniki przedstawiono w Tabeli 2. Najniższą energię całkowitą osiągnięto w Teście nr 2 (-412,76 eV, -6,88 eV na atom) przy zwiększonych wartościach $\text{beta_max} = 200$. Test 6 ze zwiększonym parametrem $w_r = 10^{-3}$ również dał bardzo dobre rezultaty (-412,63 eV, -6,88 eV

na atom). Najgorsze wyniki uzyskano w Teście 8 (-398,48 eV, -6,64 eV na atom) przy zwiększonych wartościach w_{phi} i $w_{\text{theta}} = 0,1$, co wskazuje na negatywny wpływ zbyt dużych wag kątowych na stabilność struktury. Promień średni we wszystkich testach pozostał w zakresie 3,58-3,61 Å, z wyjątkiem Testu 8, gdzie osiągnął 3,8 Å, co można skorelować z wyższą (mniej stabilną) energią.

Tabela 1: Parametry zastosowane do kolejnych symulacji (kolorem zaznaczone zmiany).

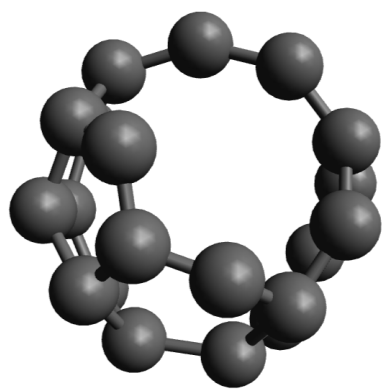
Parametr	Podstawowe	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4	Test 5	Test 6	Test 7	Test 8
beta_min	1	0,5	2	1	1	1	1	1	1
beta_max	100	50	200	100	100	100	100	100	100
p	2	2	2	1	3	2	2	2	2
w_r	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-4}
w_phi	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,01
w_theta	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,01

Tabela 2: Wyniki testów.

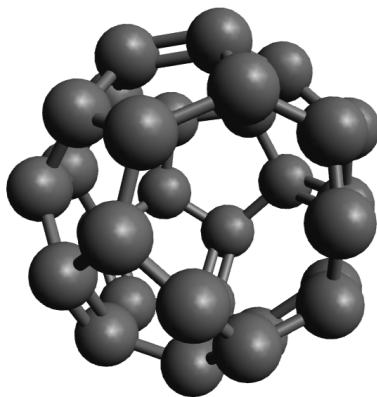
Nr testu	Energia [eV]	Energia wiązania na atom [eV]	Promień średni [Å]
1	-408,00	-6,80	3,60
2	-412,76	-6,88	3,61
3	-406,52	-6,78	3,60
4	-410,27	-6,84	3,61
5	-407,30	-6,79	3,60
6	-412,63	-6,88	3,58
7	-409,56	-6,83	3,61
8	-398,48	-6,64	3,8

Zmiana liczby atomów w strukturze

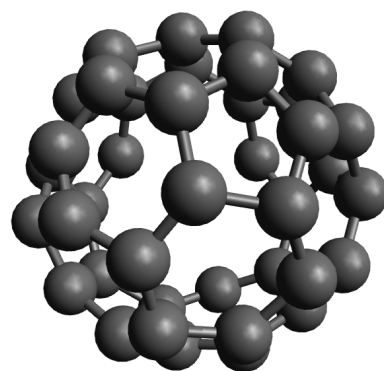
Badanie wpływu liczby atomów na stabilność struktury (Rysunek 12) wykazało interesującą zależność energii wiązania na atom od rozmiaru klastra. Energia wiązania na atom maleje wraz ze wzrostem liczby atomów. Wizualizacje struktur dla różnych liczb atomów ($n = 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100$) pokazują ewolucję od małych, nieregularnych klastrów do większych, bardziej uporządkowanych struktur przypominających fragmenty fullerenów. Struktura dla $n = 60$ wykazuje najbardziej regularne, sferyczne uporządkowanie, co potwierdza szczególną stabilność fullerenu C60, natomiast najniższą energię struktury posiada struktura z $n=100$. Większe struktury ($n > 60$) wykazują tendencję do tworzenia bardziej złożonych, często wydłużonych konfiguracji, co może wskazywać na przejście od struktur fullerenopodobnych do innych form alotropowych węgla.



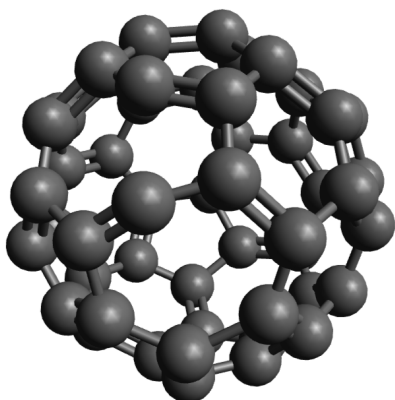
(a) Struktura dla $n=20$.



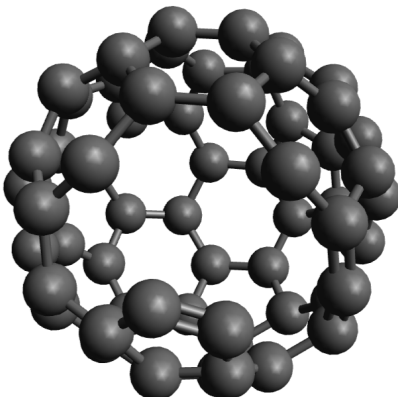
(b) Struktura dla $n=30$.



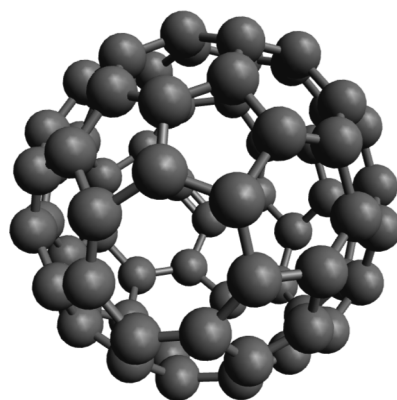
(c) Struktura dla $n=40$.



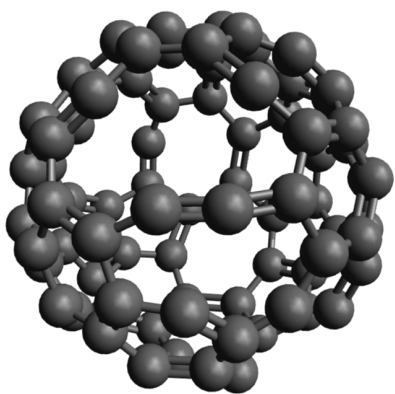
(d) Struktura dla $n=50$.



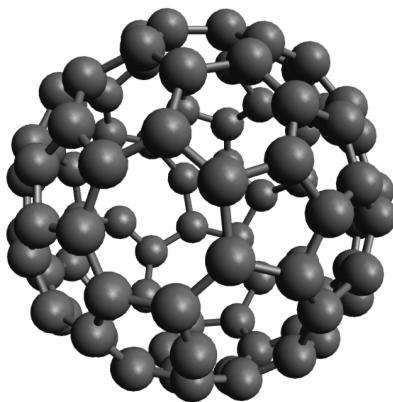
(e) Struktura dla $n=60$.



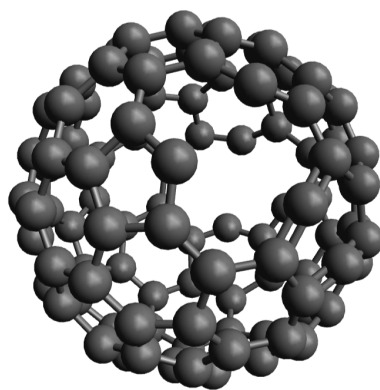
(f) Struktura dla $n=70$.



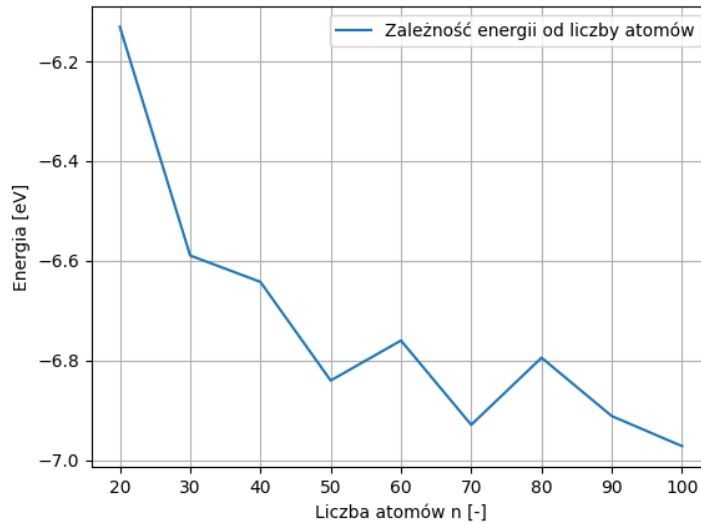
(g) Struktura dla $n=80$.



(h) Struktura dla $n=90$.



(i) Struktura dla $n=100$.



Rysunek 12: Wykres energii wiązania na jeden atom w zależności od liczby atomów.

4 Wnioski

Przeprowadzone symulacje metodą wyżarzania symulowanego z wykorzystaniem potencjału Brennera wykazały wysoką skuteczność algorytmu SA w optymalizacji struktury fullereny C₆₀, prowadząc do znaczącej poprawy stabilności energetycznej ze struktury początkowej (-421,623 eV) do konfiguracji końcowych w zakresie -373 do -413 eV. Wprowadzenie realistycznego ograniczenia liczby wiązań na atom do trzech oraz optymalizacja parametrów ($\text{beta_max}=200$, $\text{omega_r}=10^{-3}$) pozwoliły osiągnąć najniższe energie (-412,76 eV), podczas gdy zbyt wysokie wagi kątowe negatywnie wpłynęły na stabilność struktury. Badanie wpływu liczby atomów potwierdziło szczególną stabilność fullereny C₆₀ w porównaniu z mniejszymi klasterami oraz większymi strukturami, które wykazują tendencję do tworzenia wydłużonych konfiguracji przypominających inne formy alotropowe węgla. Metoda wyżarzania symulowanego z potencjałem Brennera stanowi skuteczne narzędzie do przewidywania stabilnych konfiguracji struktur węglowych, choć jej dalszy rozwój powinien uwzględniać efekty kwantowe oraz dynamikę temperaturową.