

AGH

Akademia Górniczo-Hutnicza

im. Stanisława Staszica

w Krakowie

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Symulacje komputerowe stabilności atomowych klastrów metalicznych w kwazikryształach i związkach międzymetalicznych

Bartłomiej Łabno

Rozprawa doktorska wykonana w Katedrze Informatyki Stosowanej i
Fizyki Komputerowej pod opieką prof. dr hab. Janusza Adamowskiego

Kraków 2011

Podziękowania

Dziękuję prof. dr hab. Januszowi Adamowskiemu za współpracę, oraz opiekę naukową i merytoryczną pomoc w czasie wykonywania obliczeń. Dziękuję również dr Lucjanowi Pytlikowi za współpracę przy analizie krystalograficznej struktury stopów oraz pomocne wskazówki w kierunkach obliczeń. Jestem wdzięczny prof. dr hab. Januszowi Wolnemu oraz dr inż. Bartłomiejowi Kozakowskiemu za wprowadzenie w problematykę badań struktury stopów metalicznych i współpracę.

Duża część obliczeń zawartych w rozprawie została wykonana w Akademickim Centrum Obliczeniowym Cyfronet w ramach grantu obliczeniowego MNiSW/SGI3700/AGH/084/2006.

Spis treści

| | |
|---|----|
| Spis rysunków | 7 |
| Spis tabel | 11 |
| Rozdział 1. Wstęp | 13 |
| 1.1. Motywacja | 13 |
| 1.2. Cele rozprawy | 14 |
| 1.3. Organizacja pracy | 15 |
| Rozdział 2. Wprowadzenie | 17 |
| 2.1. Kwazikryształy | 17 |
| 2.1.1. Odkrycie kwazikryształów i nowa definicja kryształu | 17 |
| 2.1.2. Mozaika Penrose’a i modele struktury kwazikryształów | 18 |
| 2.1.3. Stop AlNiCo | 21 |
| 2.2. Złożone stopy metaliczne | 23 |
| 2.2.1. Stop β -Mg ₂ Al ₃ | 24 |
| 2.3. Potencjały efektywne oddziaływania atom-atom | 27 |
| 2.4. Metody obliczeniowe | 32 |
| 2.4.1. Metoda dziel i rządź | 32 |
| 2.4.2. Metoda symulowanego wyżarzania | 34 |
| 2.4.3. Użyte biblioteki i programy | 36 |
| Rozdział 3. Stop AlNiCo | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 3.1. Problemy opisu struktury stopu AlNiCo | 37 |
| 3.2. Przygotowanie danych | 40 |
| 3.3. Wyniki algorytmu symulowanego wyżarzania | 45 |
| 3.4. Wnioski | 54 |
| Rozdział 4. Stop Mg_2Al_3 | 61 |
| 4.1. Problemy opisu struktury stopu MgAl | 61 |
| 4.1.1. Klaster sferyczny dookoła pozycji 8b obsadzonej przez atom Mg(23) | 62 |
| 4.1.2. Atomy interfejsu | 62 |
| 4.1.3. Druga strefa koordynacyjna dookoła pozycji atomowej Mg(23) | 64 |
| 4.1.4. Pozycje atomowe z prawdopodobieństwem obsadzenia równym 1 | 66 |
| 4.2. Komórka prymitywna | 66 |
| 4.3. Poszukiwanie modelu klastra sferycznego w otoczeniu pozycji 8b | 68 |
| 4.3.1. Analiza złożoności obliczeniowej algorytmu | 71 |
| 4.3.2. Analiza konfiguracji klastra sferycznego | 72 |
| 4.3.3. Optymalizacja konfiguracji klastra sferycznego metodą symulowanego wyżarzania | 77 |
| 4.4. Większe układy konstruowane z klastrów | 79 |
| 4.4.1. Dwa klastry sferyczne | 79 |
| 4.4.2. Dwa klastry sferyczne uzupełnione o interfejs | 80 |
| 4.4.3. Dwa klastry sferyczne, klaster interfejsu i druga strefa koordynacyjna dookoła klastrów sferycznych | 83 |
| 4.4.4. Komórka prymitywna | 85 |
| 4.4.5. Wprowadzenie periodycznych warunków brzegowych | 86 |
| 4.5. Porównanie wyników dla faz β i β' | 93 |
| 4.6. Entropia konfiguracyjna | 94 |
| 4.6.1. Entropia klastra sferycznego | 94 |
| 4.6.2. Entropia interfejsu oraz atomów drugiej strefy koordynacyjnej | 97 |
| 4.6.3. Rola wakansji w jednej z pozycji atomowych | 98 |
| 4.7. Pozostałe symulacje przeprowadzone dla komórki elementarnej Mg_2Al_3 | 100 |
| 4.7.1. Losowe konfiguracje atomów w komórce elementarnej | 100 |
| 4.7.2. Zależność energii od liczby atomów konfiguracji | 105 |
| 4.8. Wnioski | 107 |

| | |
|------------------------------------|-----|
| Rozdział 5. Podsumowanie | 111 |
| Bibliografia | 115 |

Spis rysunków

| | |
|---|----|
| 2.1. Mozaika Penrose’a zbudowana z dwóch elementów pozwala pokryć aperiodycznie dowolną powierzchnię | 19 |
| 2.2. Obraz struktury AlNiCo uzyskany z mikroskopu elektronowego z widocznymi klastrami | 20 |
| 2.3. Stała sieciowa faz β i β' w funkcji temperatury w próbce $\text{Mg}_{38.5}\text{Al}_{61.5}$ wyżarzanej w temperaturze 400°C | 25 |
| 2.4. Umieszczenie klastrów sferycznych utworzonych z pozycji atomowych o prawdopodobieństwie obsadzenia mniejszym niż 1 otaczających pozycję atomową Mg(23) | 26 |
| 2.5. Model komórki elementarnej β - Mg_2Al_3 uzyskany z zastosowaniem kryterium najmniejszej możliwej odległości między atomami. | 28 |
| 2.6. Energia potencjalna oddziaływania atom-atom w funkcji odległości pomiędzy atomami dla stopu AlNiCo – oddziaływania Al-Al, Al-Ni i Al-Co. | 30 |
| 2.7. Energia potencjalna oddziaływania atom-atom w funkcji odległości pomiędzy atomami dla stopu AlNiCo – oddziaływania Ni-Ni, Co-Co i Ni-Co. | 31 |
| 2.8. Energia potencjalna oddziaływania atom-atom w funkcji odległości pomiędzy atomami dla stopu AlMg | 33 |
| 3.1. Pozycje atomowe na płaszczyźnie xy w klastrach C0, C1, C2 i C3. | 38 |
| 3.2. Położenia atomów na płaszczyźnie xy w klastrze C5. | 39 |
| 3.3. Klaster C5 z zaznaczonymi wiązaniami międzyatomowymi | 41 |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.4. | Zmiana temperatury układu w kolejnych krokach algorytmu symulowanego wyżarzania. | 44 |
| 3.5. | Energia potencjalna klastra C5 w kolejnych krokach symulacji dla różnych temperatur początkowych | 47 |
| 3.6. | Wartości energii na atom w elektronowoltach (oś pionowa) obliczane dla klastrów C0-C8 (oś pozioma) dla różnych proporcji atomów Ni i Co w stopie. . . | 48 |
| 3.7. | Energia potencjalna w funkcji liczby kroków dla zestawu danych C (klastry C1-C5). | 50 |
| 3.8. | Energia potencjalna w funkcji liczby kroków dla zestawu danych C (klastry C6-C8). | 51 |
| 3.9. | Wartości energii na atom w elektronowoltach (oś pionowa) obliczane dla klastrów C0-C8 (oś pozioma) dla różnych proporcji atomów Ni i Co w stopie po wykonaniu minimalizacji energii metodą symulowanego wyżarzania | 53 |
| 4.1. | Konfiguracja stopu Mg_2Al_3 w sąsiedztwie pozycji atomowej 8b obsadzonej przez atom Mg(23). | 63 |
| 4.2. | Dwa klastry sferyczne, których środek stanowią atomy Mg(23) w pozycji 8b wraz z klastrem interfejsu między nimi. | 65 |
| 4.3. | Wzajemne ułożenie sąsiadujących klastrów sferycznych (X,Y), oraz klastrów interfejsów (INT0, INT1, INT2). | 66 |
| 4.4. | Zewnętrzna sieć 104 atomów o prawdopodobieństwie obsadzenia równym 1 tworząca szkielet układu. | 67 |
| 4.5. | Komórka prymitywna – rombościan foremny rozpięty na wektorach łączących początek układu współrzędnych z środkami ścian sześcianu opisującego komórkę elementarną. | 67 |
| 4.6. | Komórka prymitywna składająca się z dwóch klastrów sferycznych i czterech klastrów interfejsu. | 69 |
| 4.7. | Histogram przedstawiający liczbę możliwych stabilnych konfiguracji atomowych w zależności od liczby atomów dla klastra sferycznego w otoczeniu Mg(23). . . . | 73 |
| 4.8. | Energetycznie zoptymalizowane 17-atomowe klastry sferyczne. | 75 |
| 4.9. | Energetycznie zoptymalizowane 16-atomowe klastry sferyczne. | 76 |
| 4.10. | 17-atomowa zoptymalizowana konfiguracja klastra sferycznego Mg_2Al_3 uzyskana w wyniku zastosowania algorytmu symulowanego wyżarzania. | 78 |

| | |
|--|-----|
| 4.11. Klastry interfejsu tworzące układy atomowe o najniższych energiach potencjalnych. | 82 |
| 4.12. Trzy przykładowe konfiguracje układu dwóch klastrów sferycznych z klastrem interfejsu. | 85 |
| 4.13. Kolejne kroki konstrukcji komórki prymitywnej dla układu C17-B16. | 88 |
| 4.14. Zależność energii potencjalnej układu C17-C16 od promienia kuli zawierającej atomy uwzględnione w obliczeniach. | 91 |
| 4.15. Porównanie propozycji obsadzenia pozycji o niezidentyfikowanym typie atomu obsadzającego w fazie β' oraz energetycznie zoptymalizowanych struktur z obliczeń. | 92 |
| 4.16. Histogram liczby konfiguracji w zależności od energii potencjalnej E , uzyskany na podstawie ok. 3,7 miliardów stabilnych konfiguracji atomowych klastra sferycznego otaczającego pozycję 8b zajmowaną przez Mg(23). | 95 |
| 4.17. Entropia konfiguracyjna dla klastra sferycznego 8b formowanego dookoła atomu Mg(23). | 96 |
| 4.18. Entropia klastra interfejsu w funkcji energii potencjalnej E | 97 |
| 4.19. Entropia układu atomów tworzących drugą strefę koordynacyjną dookoła jednego z klastrów sferycznych w funkcji energii potencjalnej E | 99 |
| 4.20. Porównanie entropii konfiguracyjnych w funkcji energii potencjalnej na atom układu dwóch klastrów sferycznych: 17+17 atomów oraz 16+17 atomów. | 101 |
| 4.21. Histogram uzyskany w wyniku 1 200 000 kroków symulacji losowego obsadzania pozycji atomowych komórki elementarnej Mg_2Al_3 | 102 |
| 4.22. Entropia konfiguracyjna obliczona na podstawie histogramu dla stabilnych konfiguracji powstałych w wyniku losowego obsadzenia komórki elementarnej Mg_2Al_3 | 103 |
| 4.23. Ewolucja energii potencjalnej w procesie symulowanego wyżarzania dla komórki elementarnej Mg_2Al_3 | 104 |
| 4.24. Wykres energii potencjalnej E na atom w funkcji liczby atomów układu. | 106 |

Spis tabel

| | | |
|------|--|----|
| 2.1. | Parametry do wzoru 2.1 na energię potencjalną dla stopu AlNiCo. | 32 |
| 2.2. | Parametry do wzoru 2.1 na energię potencjalną dla stopu MgAl. | 33 |
| 3.1. | Liczba atomów w klastrach C0-C8, z podziałem na aluminium i metale przejściowe TM – nikiel i kobalt. | 42 |
| 3.2. | Udział procentowy zawartości poszczególnych pierwiastków w klastrach AlNiCo obsadzonych w proporcjach względnych Ni i Co zbliżonych do 75% Ni i 25% Co – zestaw B. | 46 |
| 3.3. | Udział procentowy zawartości poszczególnych pierwiastków w klastrach AlNiCo obsadzonych w proporcjach względnych Ni i Co zbliżonych do 50% Ni i 50% Co – zestaw C. | 46 |
| 3.4. | Udział procentowy zawartości poszczególnych pierwiastków w klastrach AlNiCo obsadzonych w proporcjach względnych Ni i Co zbliżonych do 25% Ni i 75% Co – zestaw D. | 49 |
| 3.5. | Wartości energii potencjalnej dla stopu AlNi (zestaw danych A) obliczone w kolejnych etapach symulacji. | 56 |
| 3.6. | Wartości energii potencjalnej dla stopu AlCo (zestaw danych E) obliczone w kolejnych etapach symulacji. | 57 |
| 3.7. | Wartości energii potencjalnej dla stopu AlNiCo (zestaw danych B - proporcje względne Ni - Co to 75%-25%) obliczone w kolejnych etapach symulacji. | 58 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.8. | Wartości energii potencjalnej dla stopu AlNiCo (zestaw danych C - proporcje względne Ni - Co to 50%-50%) obliczone w kolejnych etapach symulacji. | 59 |
| 3.9. | Wartości energii potencjalnej dla stopu AlNiCo (zestaw danych D - proporcje względne Ni - Co to 25%-75%) obliczone w kolejnych etapach symulacji. | 60 |
| 4.1. | Pozycje atomowe tworzące klaster sferyczny w komórce elementarnej β - Mg_2Al_3 . | 64 |
| 4.2. | Pozycje atomowe tworzące klaster interfejsu w komórce elementarnej β - Mg_2Al_3 . | 65 |
| 4.3. | Konfiguracje klastra sferycznego o najniższej energii potencjalnej. | 74 |
| 4.4. | Klasy interfejsu tworzące układy atomowe o najniższych energiach potencjalnych. | 81 |
| 4.5. | Wyniki dla układów złożonych z dwóch klastrów sferycznych i klastra interfejsu | 84 |
| 4.6. | Wyniki obliczeń energii dla najstabilniejszych konfiguracji komórek prymitywnych. | 87 |
| 4.7. | Przegląd energii konfiguracji komórek prymitywnych dla Mg_2Al_3 , składających się z różnych klastrów elementarnych. | 90 |

Rozdział 1

Wstęp

Rozdział ten opisuje zagadnienia związane z wyznaczaniem struktury stopów atomowych oraz spotykane przy tym trudności. Porównane zostają zalety i wady różnych metod do tego służących. Do rozwiązania problemów występujących w klasycznym opracowaniu danych eksperymentalnych proponowane są symulacje komputerowe. Wyznaczone są cele pracy, które powinny być zrealizowane za pomocą tych symulacji. Opisana jest w skrócie zawartość pozostałych rozdziałów.

1.1. Motywacja

Jednym z zadań fizyki ciała stałego jest badanie struktury stopów atomowych. Służą do tego zazwyczaj narzędzia doświadczalne: mikroskopia elektronowa, naświetlanie i jonowanie, dyfrakcja rentgenowska i neutronowa, rozpraszanie neutronowe, itp [1]. Niestety, technologie doświadczalne mają ograniczenia, które czasem uniemożliwiają weryfikację modeli teoretycznych z żądaną dokładnością. W celu rozwiązania tego problemu przydatne są symulacje komputerowe, które również mają ograniczenia, ale

zazwyczaj inne niż metody doświadczalne. Możliwe staje się więc ominięcie ograniczeń metod doświadczalnych i uzyskanie uzupełniających wyników, pozwalających na porównanie wyników doświadczeń z teorią.

W ciągu ostatnich 50-60 lat odkryte zostały takie związki atomowe jak kwazikryształy i złożone związki metaliczne. Z różnych powodów dotychczas stosowane metody eksperymentalne [1, 2] nie pozwalają na dokładne określenie struktury tych związków. Nie została też zbadana dokładnie stabilność energetyczna tych związków oraz czynniki, które mają na nią wpływ. Obecnie pojawia się możliwość badania stabilności z wykorzystaniem symulacji komputerowych. Dzięki teoretycznym modelom oddziaływań sił międzyatomowych z doświadczalnie dopasowanymi parametrami możliwe jest stworzenie komputerowego modelu układów atomowych i wykonanie symulacji jego zachowania. Badając zależności energetyczne, można dokładnie sprawdzić, co wpływa na stabilność układu atomów. Stosując algorytmy minimalizacji energii, można pokusić się o podanie dokładnego modelu struktury atomowej. Dokonując zaś przeglądu różnych konfiguracji można obliczyć entropię układu.

Oczywiście symulacje komputerowe również mają ograniczenia, z których najbardziej znaczące dla wyników symulacji to: skończona dokładność teoretycznego modelu wprowadzonego do symulacji oraz ograniczona moc obliczeniowa. Przewaga doświadczenia, to z pewnością działanie na rzeczywistej strukturze, podczas gdy symulacja komputerowa działa jedynie na modelu tej struktury oraz modelu oddziaływań międzyatomowych. Wyniki symulacji są więc tak dobre, jak użyty model. Można oczywiście używać bardziej skomplikowanych modeli, ale niestety wymagają one większej mocy obliczeniowej. Dostępna moc obliczeniowa decyduje również o tym, jak duże układy atomów można użyć w symulacji oraz ile kroków algorytmu symulacji można wykonać. W obliczeniach potrzebny jest kompromis pomiędzy wszystkimi tymi parametrami.

1.2. Cele rozprawy

Głównym celem tej rozprawy jest przebadanie stabilności energetycznej struktur atomowych charakterystycznych dla kwazikryształów oraz złożonych związków metalicznych za pomocą symulacji komputerowych.

Dla związku AlNiCo , reprezentującego kwazikryształy, zbadana zostanie stabilność klastrow użytych do modelowania jego struktury. Dla każdego z klastrow obliczona zostanie energia potencjalna w zależności od względnych proporcji niklu i kobaltu. Energia każdego z klastrow będzie optymalizowana w celu znalezienia najstabilniejszej struktury atomów.

Dla związku Mg_2Al_3 , reprezentującego złożone związki metaliczne, wykonany zostanie przegląd energii konfiguracji tworzonych przez kilka charakterystycznych grup atomowych. Najstabilniejsze konfiguracje posłużą do budowy większych struktur atomowych oraz zaproponowaniu modelu tego stopu. Dla klastrow tworzących strukturę związku Mg_2Al_3 wyznaczona zostanie również entropia konfiguracyjna. Bardzo pomocna w badaniach struktur metalicznych jest analiza symetrii [3].

1.3. Organizacja pracy

Rozdział 2 jest teoretycznym wprowadzeniem do zagadnień związanych z kwazikryształami i złożonymi związkami metalicznymi. Zawiera krótki przegląd osiągnięć w badaniach tych związków oraz wskazuje główne problemy, na które napotyka się w tych badaniach. Przedstawione są podstawowe modele służące do opisu struktury związków, będących obiektem badań tej rozprawy. Rozdział ten wprowadza również metody obliczeniowe, które zostały użyte w tej rozprawie oraz opis potencjałów efektywnych, które zostały użyte do modelowania oddziaływań międzyatomowych. *Rozdział 3* koncentruje się na stopie AlNiCo , który jest przedstawicielem kwazikryształów. Struktura tego stopu zostaje przybliżona przy pomocy klastrow oraz przebadana pod względem stabilności energetycznej. Pozycje poszczególnych atomów są wyznaczone możliwie dokładnie, przy wykorzystaniu optymalizacji energii potencjalnej układu. Przebadana została również energia układu w zależności od proporcji poszczególnych pierwiastków w stopie. *Rozdział 4* przedstawia wyniki obliczeń uzyskane dla stopu MgAl . W szczególności omawia on ustalanie optymalnych energetycznie klastrow będących częściami składowymi tego stopu. Wykorzystuje do tego zaawansowane techniki upraszczające złożoność obliczeniową symulacji. Z uzyskanych klastrow elementarnych budowany jest model stopu. Różne warianty elementów składowych pozwalają na porównanie ener-

gii alternatywnych struktur i znalezienie najstabilniejszych energetycznie układów. Oprócz badań struktury, przedstawione zostały również wyniki obliczeń entropii układu, które były możliwe, dzięki ogromnej liczbie przebadanych konfiguracji. *Rozdział 5* podsumowuje uzyskane wyniki, opisuje realizację celów postawionych pracy oraz wskazuje kierunki dalszych badań.

Wprowadzenie

Rozdział ten zawiera wprowadzenie do fizyki kwazikryształów i złożonych związków metalicznych, prezentuje dotąd otrzymane najważniejsze wyniki oraz problemy z nimi związane. W szczególności zaprezentowane są wyniki dla stopu AlNiCo – przedstawiciela kwazikryształów, oraz Mg_2Al_3 – przedstawiciela złożonych związków metalicznych. Dla obu związków przedstawiony został przegląd proponowanych modeli i struktur. Następnie zaprezentowane są algorytmy i metody obliczeniowe używane w tej rozprawie. Przedstawione są również potencjały efektywne, które są wykorzystywane do obliczeń energetycznych.

2.1. Kwazikrystały

2.1.1. Odkrycie kwazikryształów i nowa definicja kryształu

Klasyczna krystalografia oparta jest na założeniu dyskretnej symetrii translacyjnej, która z kolei narzuca ograniczenia na możliwe elementy symetrii kryształu, a w szczególności na osie symetrii. Mogą one być wyłącznie dwu-, trzy-, cztero- i sześciokrotne.

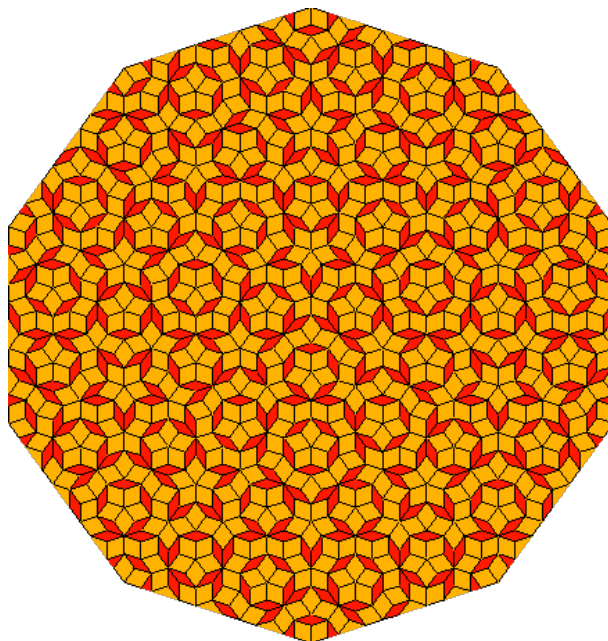
Aż do początku lat 80-tych XX wieku wszystkie odkryte struktury krystaliczne były z tą teorią zgodne [4]. Kryształ był zdefiniowany jako periodycznie powtarzająca się struktura, a więc wymagał symetrii translacyjnej, formy porządku dalekiego zasięgu [5]. Przyjmowano, że odwrotna implikacja jest również prawdziwa, a porządek dalekiego zasięgu to synonim symetrii translacyjnej.

W roku 1982 Dan Shechtman odkrył nową fazę metaliczną z uporządkowaniem dalekiego zasięgu, lecz bez właściwości symetrii translacyjnej w szybko zakrzepniętym $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ [6]. Obrazy dyfrakcyjne wskazały na dwudziestościenną symetrię, uważaną za niemożliwą do osiągnięcia w strukturze krystalicznej. Odkrycie nowej fazy metalicznej, charakteryzującej się wyraźnie ostrym, dyskretnym widmem dyfrakcyjnym, świadczącym o uporządkowaniu dalekiego zasięgu, było szokujące dla całego środowiska krystalograficznego. Potwierdzenie istnienia tej fazy w innych laboratoriach, oraz szereg kolejnych odkryć faz kwazikrystalicznych w innych związkach doprowadził do dyskusji, której zwieńczeniem była zmiana definicji kryształu przez Międzynarodową Unię Krystalograficzną na: "dowolne ciało stałe charakteryzujące się wyraźnie dyskretnym obrazem dyfrakcyjnym" [4].

Struktury kwazikrystaliczne zostały odkryte w około stu związkach metalicznych, ale jedynie dla kilku z nich eksperymentalnie udowodniono stabilność termodynamiczną w wysokiej temperaturze [7]. Wiele z nich jest natomiast jest układami metastabilnymi, uzyskiwanymi w procesie szybkiego krzepnięcia. Pomimo wielu badań im poświęconym, nadal nie jest znana ich dokładna struktura atomowa, a jedynie kilka spośród stabilnych kwazikryształów było badanych ilościowo. Walter Steurer podkreśla, że na wiele pytań dotyczących kwazikryształów nie ma jeszcze odpowiedzi [1]. Nadal nie wiadomo co powoduje tworzenie i stabilizuje kwazikryształy, ani też czy są one stabilizowanymi entropowo fazami wysokotemperaturowymi, czy też może są stabilne termodynamicznie w temperaturze 0 K?

2.1.2. Mozaika Penrose'a i modele struktury kwazikryształów

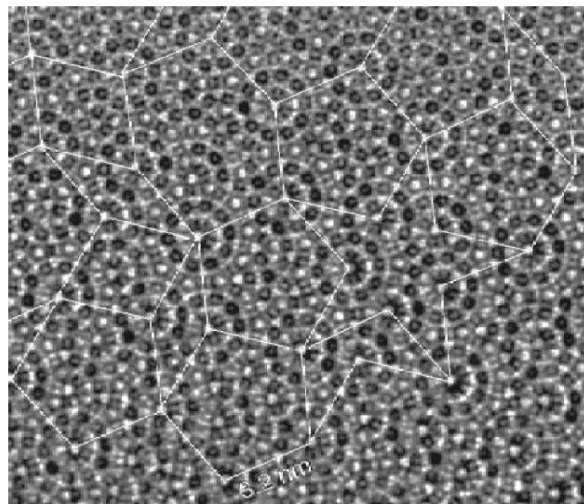
W artykułach wydanych w latach 1961 i 1965 [8, 9, 10] Hao Wang przedstawił problem polegający na znalezieniu procedury, która miała decydować, czy dany zestaw kwadratowych elementów o pokolorowanych brzegach może zostać tak ułożony, aby



Rysunek 2.1. Mozaika Penrose’a zbudowana z dwóch elementów pozwala pokryć aperiodycznie dowolną powierzchnię [13].

pokrył przestrzeń, a sąsiadujące boki elementów były jednakowego koloru. Rotacja i odbicie były operacjami zabronionymi. Wang domniemywał, że jeśli zestaw elementów może pokryć przestrzeń, to może ją pokryć periodycznie i istnieje procedura pozwalająca tego dokonać. W 1964 roku Robert Berger w swojej pracy doktorskiej zaprzeczył przypuszczeniom Wanga, wskazując zestaw elementów pokrywający przestrzeń nieperiodycznie. Berger skonstruował taki zestaw, składający się z 20426 elementów [10, 11, 12]. Później znalazł on mniejszy zestaw, składający się z 104 elementów, a Donald Knuth [10] zdołał zredukować ich liczbę do 92. Robinson [10] przerobił kwadratowe elementy na wielokąty, a kolorowane brzegi można zastąpił odpowiednimi wypustkami. Zezwalając dodatkowo na operacje obrotu i odbicia, zmniejszył w ten sposób liczbę elementów wymuszających pokrycie powierzchni w sposób aperiodyczny do sześciu.

Roger Penrose [10] do stworzenia aperiodycznego pokrycia powierzchni zastosował układ sześciu elementów, nie będących kwadratami. W 1974 roku zredukował ich liczbę do czterech, a niedługo później do dwóch [14, 15]. Mozaikę Penrose’a zbudowaną z dwóch elementów prezentuje rysunek 2.1. Penrose opatentował swoją strukturę, w



Rysunek 2.2. Obraz struktury AlNiCo uzyskany z mikroskopu elektronowego z widocznymi klastrami [16]. Na strukturę stopu białymi liniami nałożona została mozaika Penrose’a.

nadziei na profity wynikające z użycia jej przez producentów puzzli, kafelków itp. Nie spodziewał się, że zostanie ona zastosowana do opisu struktury kwazikryształów oraz stanie się punktem wyjścia do tworzenia dla nich modelu pozycji atomowych. Strukturę stopu AlNiCo uzyskaną przy pomocy mikroskopu elektronowego, na którą nałożono mozaikę Penrose’a przedstawia rysunek 2.2.

Poszukując modelu struktury kwazikryształów numerycznie udowodniono, że w procesie topnienia mogą tworzyć się niskoenergetyczne klastry, czyli układy złożone z kilku/kilkudziesięciu atomów, które łączą się razem w uporządkowane struktury w procesie krzepnięcia [17]. Jeong i Steinhardt zaproponowali klastrowe spojrzenie na strukturę kwazikryształów [18]. Opiera się ono na tworzeniu makroskopowej struktury z jak najgęstszego upakowania mikroskopowych klastrów posiadających lokalnie niską energię [19, 20, 21]. W przypadku kwazikryształów każdy z atomów może być elementem kilku niskoenergetycznych klastrów, częściowo się nakładających. Jeong i Steinhardt [18] zakładali, że sieć nakładających się klastrów spowoduje silne korelacje pomiędzy odległymi obszarami, które dodatkowo uwydatnią kwaziperiodyczne uporządkowanie struktury atomowej. Zainspirowało to Petrę Gummelt [12, 22, 23, 24], która zaproponowała jeden dziesięciokątny element - klaster, pozwalający na budowę aperiodycznej struktury. Element ten wymusza częściowe nakładanie się sąsiednich

klastrów na siebie. Każdy atom w takim układzie należy do wielu klastrów, co idealnie wpisuje się w podejście Jeong’a i Steinhardta [18]. Pokrycie powierzchni klastrem Petry Gummelt [12, 24] tworzy mozaikę Penrose’a.

Steinhardt zauważył, że chemiczne znaczenie mają nawet klastry mniejsze od klastra Petry Gummelt, czyli o rozmiarach liniowych poniżej 0,2 nm [25]. Rozpoczęło to proces poszukiwania mniejszych klastrów, pozwalających przybliżyć bardziej skomplikowane struktury. Cockayne [26] zaproponował klaster o rozmiarach liniowych, oraz powtarzalności w kierunku osi z równych 0,02 nm. Zostały również zaproponowane klastry C0, C1 i C2 składające się z 6, 9 i 19 atomów [27, 28, 29]. W celu uzyskania kolejnych klastrów, które zawierają większą liczbę atomów używana jest procedura inflacji [30, 31]. Podejście klastrowe jest bogatym narzędziem i odniosło sukces w opisywaniu i modelowaniu struktury kwazikryształów [32]. Pozostaje jednak nadal pytanie, jak stabilne są klastry, oraz jaki mają wpływ na stabilność całego kwazikryształu?

Do modelowania struktury kwazikryształów używa się też innych, równoległe rozwijanych podejść, jak modelowanie struktury w układach n -wymiarowych, gdzie $n > 3$. Struktura periodyczna w tej przestrzeni może być rzutowana na przestrzeń trójwymiarową, tworząc strukturę kwazikrystaliczną [33, 34]. Innym sposobem tworzenia struktury kwazikrystalicznej jest użycie algorytmu inflacji, który pozwala na generowanie większych struktur, z mniejszych według ściśle określonych reguł [30].

2.1.3. Stop AlNiCo

AlNiCo tworzy termodynamicznie stabilne próbki o wysokiej doskonałości dla wielu proporcji atomów składowych [35]. Szczególnie interesująca jest faza: $\text{Al}_{0.70}\text{Ni}_{0.21}\text{Co}_{0.09}$, której struktura jest periodyczna w kierunku z okresem $c = 0,409$ nm oraz kwazi-periodyczna w kierunkach x i y prostopadłych do tej osi, z długością charakterystyczną, zwaną stałą kwazisieci $a_0 = 0,243$ nm [36]. Ta struktura wydaje się najwłaściwsza do teoretycznego modelowania, ponieważ nie ma w niej kwazi-periodycznej modulacji, ani podwajania w kierunku z występującego w innych fazach. W celu opisu struktury AlNiCo proponowano różne podejścia i modele, np. opisane w [37, 38] modele budowane w oparciu dane eksperymentalne uzyskane z analizy rentgenowskiej. Modele te z biegiem czasu poprawiano [39, 40, 41, 42], jednak nadal nie są one wystarczająco do-

kładne. Przyczyną tego jest między innymi to, że metale przejściowe Ni i Co, znajdują obok siebie w tablicy Mendelejewa, oraz pełnią podobne chemiczne role w kryształach składających się z aluminium i metalu przejściowego [43]. Nie są one rozróżniane przez badanie promieniami rentgena ani dyfrakcję elektronową. Ponadto AlNiCo nie ma skończonej komórki elementarnej, a jego struktura elektronowa jest trudna do modelowania. Składa się ona z układu pasm s, p i d blisko poziomu Fermiego, na co zwraca uwagę Mihalkovic [44, 45]. Proponuje on zunifikowane podejście polegające na połączeniu dopasowania do danych rentgenowskich z obliczeniami energii potencjalnej stopu w oparciu o potencjał dwuatomowy. Zgadza się z nim Henley [46], który zaleca badania energetyczne stopu w temperaturze zera bezwzględnego, ale również jego zachowania w temperaturze niezerowej z wykorzystaniem dynamiki molekularnej lub obliczeń typu Monte Carlo. Według niego analizowane powinny być najpierw małe układy, z których pozyskana byłaby wiedza o wzorcach i motywach ułożeń atomów występujących w stopie. Na podstawie tych obserwacji tworzone byłyby więzy, ograniczające możliwe położenia atomowe. Dzięki tym więzom możliwe byłyby obliczenia znacznie większych układów. Opierając się na tym schemacie Mihalkovic i Henley [47] wraz z zespołem wykonali symulacje, które bazowały na następujących założeniach opartych na danych uzyskanych eksperymentalnie:

1. wszystkie atomy są ułożone w warstwy w kierunku z , oddalone od siebie o $\frac{c}{2} = 0,204$ nm, a układ dwóch warstw periodycznie powtarza się w kierunku z z okresem c ,
2. istnieje nieliczna, dyskretna klasa wektorów łączących atomy z najbliższymi sąsiadami, do której należą wszystkie wektory układu o długościach z dokładnością do 0,01 nm,
3. odległości pomiędzy kolejnymi pozycjami atomowymi są wyznaczane albo wprost poprzez pomnożenie wektorów bazowych przez stałą kwazisieci: $\pm a_0 e_i$ lub poprzez dodanie takich wektorów, przy czym wektory e_i są jednostkowymi wektorami wyznaczającymi pięciokrotną symetrię na płaszczyźnie – kąty pomiędzy nimi wynoszą wielokrotność $\frac{2\pi}{5}$.

Wykorzystując założenia 2 i 3 zredukowano liczbę dostępnych pozycji atomowych do dyskretnego zbioru punktów znajdujących się na wierzchołkach rombów o bokach równych stałej kwazisieci i kątach ostrych równych 36° i 72° odpowiadających "cien-

kiemu” i ”grubemu” rombowi. Zgodnie z założeniem 1 nałożono na siebie dwie niezależne płaszczyzny, pozwalając atomom zajmować losowo pozycje z dostępnego zbioru. Po odkryciu faworyzowanych niskoenergetycznych motywów usunięte zostały zbędne stopnie swobody, a symulacja odbywała się na znacznie ograniczonych modelach struktur [48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55]. Minusem jest oczywiście sam fakt wprowadzenia tych więzów, które umożliwiają tworzenie dużo większych układów, ale równocześnie ograniczają swobodę atomów do dyskretnego zbioru położeń.

Jedną z prób dokładniejszego wyznaczenia struktury stopu AlNiCo przeprowadził Paweł Kuczera [4], porównując obraz dyfrakcyjny uzyskany eksperymentalnie z obrazem dyfrakcyjnym wyliczonym na podstawie przyjętych pozycji atomowych. Poprzez zastosowanie optymalizacji za pomocą metody gradientów sprzężonych, minimalizował wartość różnicy pomiędzy tymi obrazami dyfrakcyjnymi w funkcji położeń atomów dekorujących rombową strukturę Penrose’a. Minimalizacja ta została przeprowadzona przy szeregu ograniczeń:

- atomy znajdujące się na krawędziach jednostek strukturalnych mogą się przemieszczać jedynie wzdłuż tych krawędzi, a atomy znajdujące się na wierzchołkach nie mogą się przemieszczać wcale,
- romby stanowiące element strukturalny są dekorowane symetrycznie, więc przesunięcia wszystkich atomów powinny się odbywać z zachowaniem symetrii,
- w trakcie obliczeń powinny zostać zachowane warunki przylegania rombów.

Warto zwrócić uwagę, że zastosowana metoda służy do szukania lokalnego minimum energii układu atomów.

2.2. Złożone stopy metaliczne

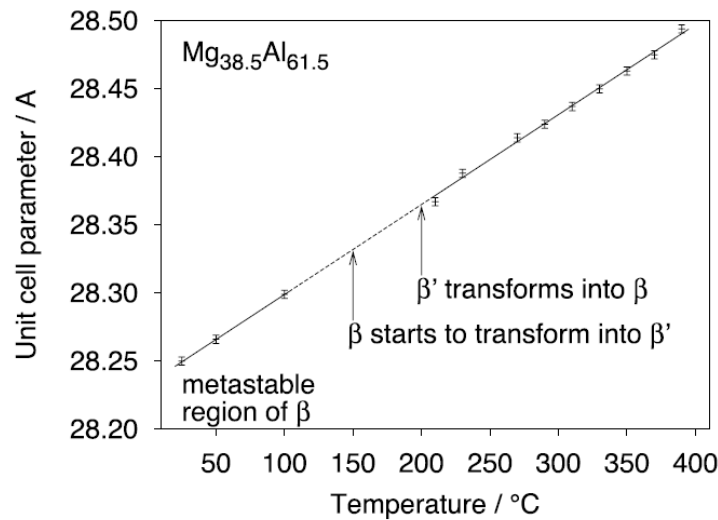
Złożone stopy metaliczne to skomplikowane związki różnych atomów z dużymi stałymi sieciowymi rzędu kilku nanometrów. W ich komórkach elementarnych znajduje się od stu do kilku tysięcy atomów, co zdecydowanie odróżnia je od prostych stopów oraz elementarnych klastrów metalicznych, których komórki elementarne składają się najwyżej z kilkudziesięciu atomów. Można powiedzieć, że w skali nanometrów złożone związki metaliczne przypominają klasyczne kryształy, lecz przyglądając się struktu-

rze pojedynczej komórki elementarnej, zauważa się grupowanie atomów w klastry, co upodabnia złożone związki metaliczne do kwazikryształów [56]. W złożonych stopach metalicznych poza standardowymi źródłami nieporządku takimi jak podmiana atomów, tworzenie szczelin, oraz pojawianie się wakansji, występują także dwa specyficzne dla nich defekty: niepełne obsadzenie pozycji atomowych, które są zbyt blisko siebie, aby były obsadzone równocześnie, oraz nieporządek konfiguracyjny wynikający z statystycznie różnych możliwych orientacji wewnętrznych klastrów atomów.

2.2.1. Stop β -Mg₂Al₃

Stop MgAl posiada kilku faz metalicznych [57], z których faza β -Mg₂Al₃ jest najbardziej skomplikowana. Została ona odkryta w 1936 roku przez Riederera [58], który na podstawie badań dyfrakcyjnych proszku zaproponował heksagonalną strukturę tego związku z ośmioma jednostkami Mg₅Al₈ w komórce elementarnej. Zmierzona przez niego gęstość wynosiła 2,23 g/cm³. Laves i Moller wykazali na podstawie badań dyfrakcyjnych proszku, że faza β jest izomorficzna z Cu₄Cd₃ [59]. Perlitz [60, 61] badał mały fragment stopu składający się wagowo w 38% z magnezu, a w 62% z aluminium i odkrył, że reprezentuje on kubiczną grupę przestrzenną Fd3m (O_h⁷) z komórką elementarną o boku równym 2,822 nm, zawierającą około 1166 atomów. Liczbę atomów w komórce elementarnej wyznaczył z gęstości zmierzonej przez Riederera [58] przyjmując skład ilościowy Mg₂Al₃. W 1965 roku Sten Samson [62] zaproponował model strukturalny składający się z 672 dwudziestościanów, 252 wielościanów Friaufa [63] i 244 innych mniej lub bardziej nieregularnych wielościanów. Wprowadził on również używane od tej pory nazewnictwo pozycji atomowych, które jest stosowane także w tej rozprawie. Stop Mg₂Al₃ ma bardzo małą gęstość, co daje nadzieję na zastosowania go jako dobry materiał termoelektryczny lub do przechowywania wodoru [64, 65].

Wraz z rozwojem technik badania struktury kryształów oraz technologii pozwalających na uzyskiwanie dużych (ponad 1 cm³) próbek kryształu o wysokiej jakości [66] ponownie przebadano fazę β -Mg₂Al₃. Przeprowadzono dokładne badania termiczne [2], które wykazały iż w temperaturach poniżej 100 °C obserwuje się metastabilną fazę β . Pomiędzy 100 °C, a 200 °C zachodzi częściowa transformacja fazy β do fazy β' . W tym zakresie temperatur obie fazy są obecne w stopie. W temperaturach powyżej 214°C



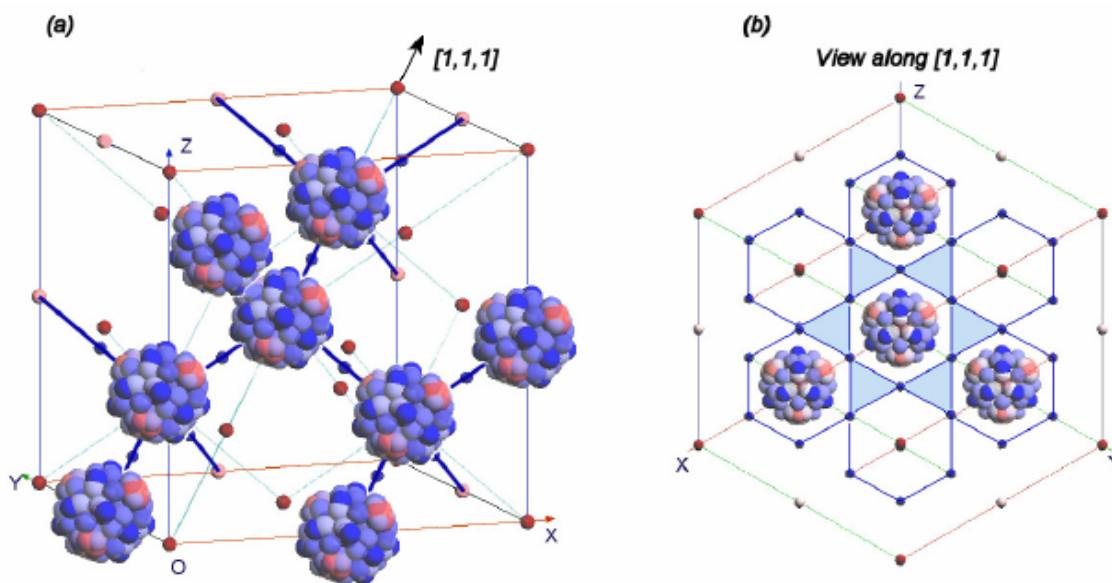
Rysunek 2.3. Stała sieciowa faz β i β' w funkcji temperatury w próbce $\text{Mg}_{38.5}\text{Al}_{61.5}$ wyrażanej w temperaturze 400°C [2]. W temperaturze poniżej 100 °C występuje metastabilna faza β . W zakresie temperatur 100 – 214°C pojawia się faza β' i występuje razem z fazą β .

W temperaturach powyżej 214°C występuje jedynie faza β .

faza β' znika i obserwowana jest jedynie faza β , której stała sieci rośnie liniowo wraz z temperaturą, jak pokazuje rysunek 2.3. Faza β' jest uważana za prekursora fazy równowagowej β , która tworzy się w wyniku procesów egzotermicznych [67]. Wyróżnione fazy posiadają następujące parametry [2]:

1. kubiczna faza β - Mg_2Al_3 (cF1168) ma stałą sieci $a = 2,8242(2)$ nm i jest opisana grupą przestrzenną Fd3m (nr 227),
2. rombościenna faza β' - Mg_2Al_3 (hR293) ma stałe sieci $a = 1,9968(2)$ nm $c = 4,89114(8)$ nm i jest opisana grupą przestrzenną R3m (nr 160).

Pozycje atomowe w komórce elementarnej β - Mg_2Al_3 są wyznaczone przez 23 krytalograficznie nierównoważne pozycje Wyckoffa [68], z których 11 ma prawdopodobieństwo obsadzenia mniejsze niż 1 [56]. Generuje to w sumie 1832 możliwe do obsadzenia pozycje atomowe w komórce elementarnej, z których 840 jest obsadzonych z prawdopodobieństwem równym 1 przez atomy magnezu lub aluminium. Pozostałe 992 pozycje mają prawdopodobieństwo obsadzenia mniejsze od 1. Pozycje z prawdopodobieństwem obsadzenia równym 1 spełniają lokalne ograniczenia odległościowe, tzn. nie mogą być zlokalizowane wobec siebie bliżej niż 0,25092 nm [56]. Jeśli znajdowałyby



Rysunek 2.4. Umieszczenie klastrów sferycznych utworzonych z pozycji atomowych o prawdopodobieństwie obsadzenia mniejszym niż 1 otaczających pozycję atomową Mg(23) [3]. Rysunek (a) pokazuje położenie klastrów w komórce elementarnej β - Mg_2Al_3 , natomiast rysunek (b) pokazuje ich rzut na płaszczyznę prostopadłą do osi $[1,1,1]$.

się bliżej, to ich promienie jonowe przekrywałyby się wzajemnie. Ograniczenia tego nie spełniają pozycje o prawdopodobieństwie obsadzenia mniejszym niż 1. Pozycje obsadzone z prawdopodobieństwem 1 tworzą szereg heksagonalnych warstw ułożonych prostopadle do osi $[1,1,1]$, które działają jak zewnętrzny szkielet dla pozycji z prawdopodobieństwem obsadzenia mniejszym niż 1 [69, 70]. Pozycje z prawdopodobieństwem obsadzenia mniejszym niż 1 tworzą klastry sferyczne otaczające pozycję atomową Mg(23) obsadzoną z prawdopodobieństwem równym 1 [3]. Klastry te są widoczne na rysunku 2.4.

Model zakładający prawdopodobieństwo obsadzenia poszczególnych pozycji atomowych mniejsze niż 1 jest oczywiście statystycznym przybliżeniem rzeczywistości, gdyż nie obserwujemy fragmentów atomu rozlokowanych w różnych miejscach. Ponieważ taki model jest niewygodny, próbowano stworzyć model w którym występują jedynie w pozycje atomowe z prawdopodobieństwem obsadzenia równym 1 [56]. W

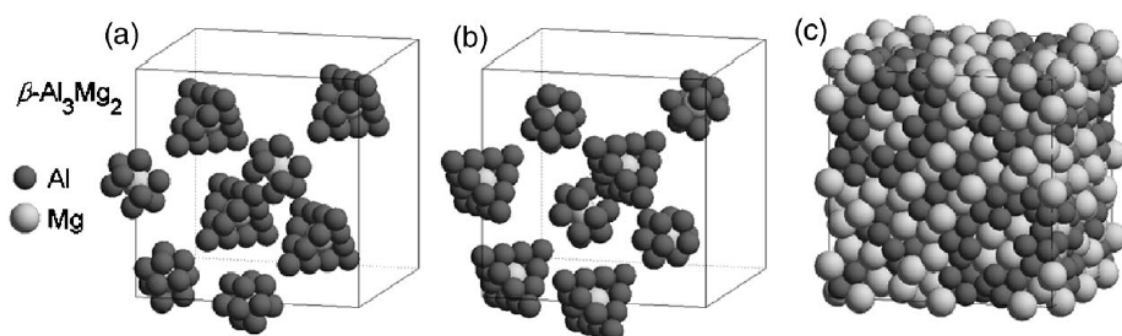
takim modelu każda pozycja jest równoważna jednemu, pełnemu atomowi. Model taki jest przedstawiony na rysunku 2.5. Został on stworzony w następujący sposób:

- obsadzone zostały wszystkie pozycje atomowe z prawdopodobieństwem obsadzenia równym 1, a więc: Al(1), Al(2), Al(3), Al(5), Al(16), Al(22), Mg(4), Mg(6), Mg(15), Mg(17), Mg(18), Mg(23) (numeracja zgodna z: [62]),
- uzyskane w poprzednim kroku pozycje atomowe zostały zwielokrotnione zgodnie z kubiczną grupą symetrii przestrzennej $Fd-3m$ (nr 227), tworząc 840 atomów bazy,
- dla ośmiu klastrów sferycznych otaczających pozycje atomowe Mg(23) zastosowano kryterium najmniejszej możliwej odległości międzyatomowej. Pozycje atomowe o prawdopodobieństwie obsadzenia mniejszym niż 1 znajdujące się względem siebie w odległości bliższej niż 0,25092 nm zastępowano jedną uśrednioną pozycją atomową o prawdopodobieństwie obsadzenia równym jeden. Utworzone zostały dwie możliwe konfiguracje:
 1. zdeformowany pięciokątny graniastosłup zbudowany z Mg(23), czterech Al(8), czterech Al(10), oraz dwóch dodatkowych Al(8) umiejscowionych po zewnętrznej stronie ścian, będących podstawami tego graniastosłupa,
 2. czworościan zbudowany z atomów: jednego Mg(23), dwunastu Al(7) i czterech Al(21),
- na koniec dodawane były pozycje atomowe Al(12), Al(14), Al(20), Mg(11), Mg(13) i Mg(19) w taki sposób, aby zachowane zostało kryterium najmniejszej możliwej odległości międzyatomowej.

Utworzony w zgodzie z powyższym modelem układ ma 1168 atomów, z czego 720 to atomy aluminium, a 448 to atomy magnezu. Należy szczególnie podkreślić, że model ten został stworzony jedynie w oparciu o kryterium najmniejszej odległości między atomami poprzez odpowiednie łączenie pozycji o prawdopodobieństwie obsadzenia mniejszym niż 1 tak, aby kryterium to pozostawało spełnione.

2.3. Potencjały efektywne oddziaływania atom-atom

Walter Harrison użył teorii pseudopotencjałów do opisu oddziaływań pomiędzy atomami metali przejściowych [71]. John Moriarty użył równań Kohna-Shama [72]



Rysunek 2.5. Model komórki elementarnej β - Mg_2Al_3 uzyskany z zastosowaniem kryterium najmniejszej możliwej odległości między atomami [56]. Grupy pozycji atomowych o prawdopodobieństwie obsadzenia mniejszym niż 1, występujące w odległości bliższej niż 0,25092 nm zostały zastąpione przez pozycje atomowe o prawdopodobieństwie obsadzenia równym jeden i uśrednionym położeniu. Na rysunkach (a) i (b) zaprezentowano klastry tworzące się dookoła pozycji atomowych Mg(23): czworościan foremny oraz zdeformowany graniastosłup o podstawie pięciokąta foremnego z dwoma dodatkowymi atomami przy podstawach. Rysunek (a) przedstawia pierwsze z proponowanych orientacji klastrów, zaś rysunek (b) drugie.

Rysunek (c) przedstawia pełną komórkę elementarną.

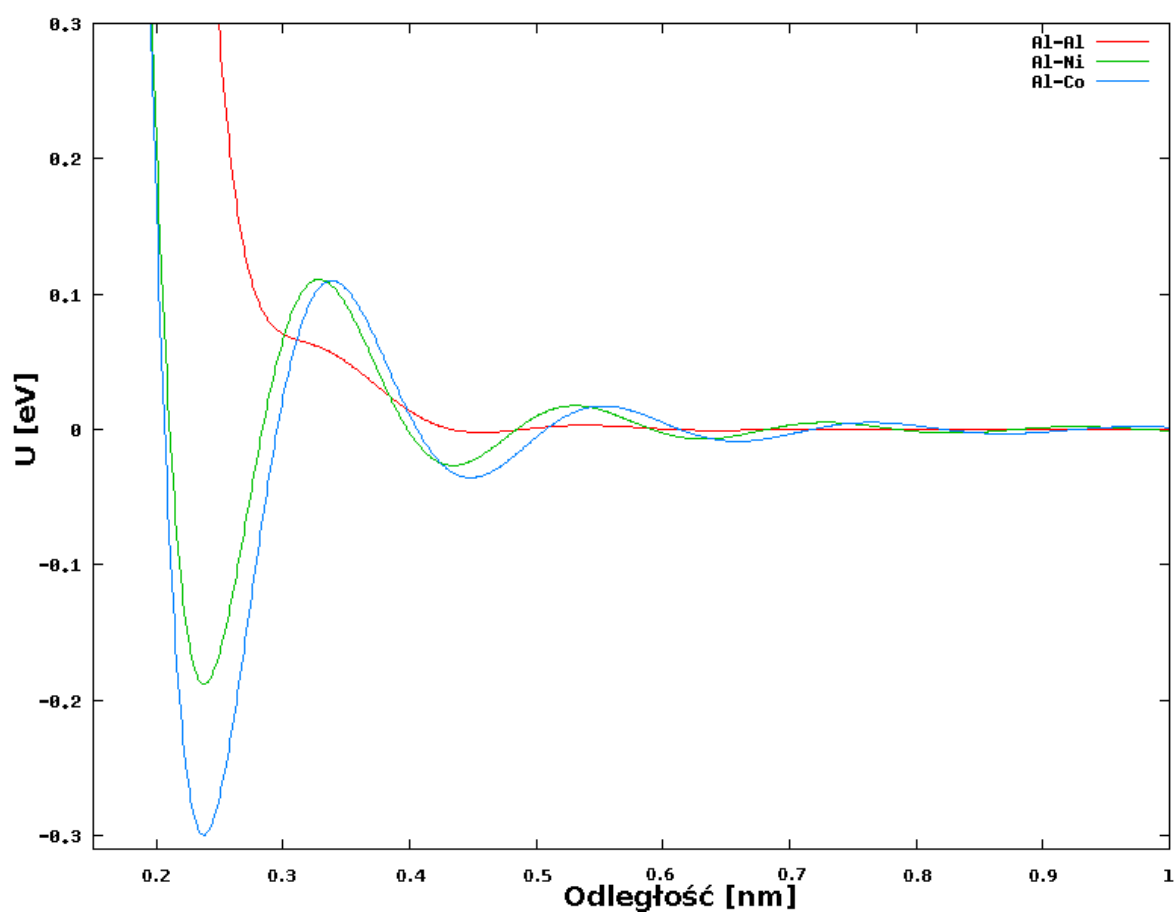
do wprowadzenia poprawek do uogólnionej teorii pseudopotencjałów [73]. Teorię tę optymalizował i rozwinął dla metali o pustych lub wypełnionych pasmach d [74] oraz częściowo wypełnionych [75]. Przy współpracy z Markiem Widomem uogólniona teoria pseudopotencjałów została rozszerzona na stopy metali przejściowych, w szczególności składających się z dwóch pierwiastków: aluminium i metalu przejściowego o zawartości mniejszej niż 30% [76]. Sprawdzono również, że diagramy fazowe dla stopów $\text{Al}_{1-x}\text{Co}_x$ oraz $\text{Al}_{1-x}\text{Ni}_x$ z $x < 0,3$ tworzone w oparciu o tę teorię wiernie odtwarzają diagramy fazowe uzyskane doświadczalnie [77]. Teoria pseudopotencjałów została następnie zastosowana do stopów składających się z trzech metali: Al-Co-Cu oraz Al-Co-Ni [78]. Uogólniona teoria pseudopotencjałów dzieli energię stopu na trzy składniki: objętościowy, dwuatomowy oraz wieloatomowy. Składnik objętościowy nie wywiera żadnej siły i może zostać zaniedbany dla stałej objętości i proporcji składników stopu. Składniki wieloatomowe są małe, z wyjątkiem klastrów zawierających sąsiadujące ze sobą metale przejściowe. Dominujący wpływ na energię potencjalną stopu ma składnik dwuatomowy [47]. Mankamentem wzoru na potencjał oddziaływania atom-atom podanego w pracy [78] było nadmierne, nieobserwowane w rzeczywistości, przyciąganie pomiędzy atomami metali przejściowych znajdującymi się w odległości mniejszej niż 0,4 nm. Zjawisko to zostało zrównoważone przez wprowadzenie do wzoru składnika odwzorowującego odpychające oddziaływanie wieloatomowe [79]. Ostatecznie uzyskany wzór pozwala na obliczenie energii potencjalnej stopu poprzez zsumowanie energii potencjalnych oddziaływań dwuatomowych.

Wzór na energię potencjalną oddziaływania dwuatomowego wygląda następująco:

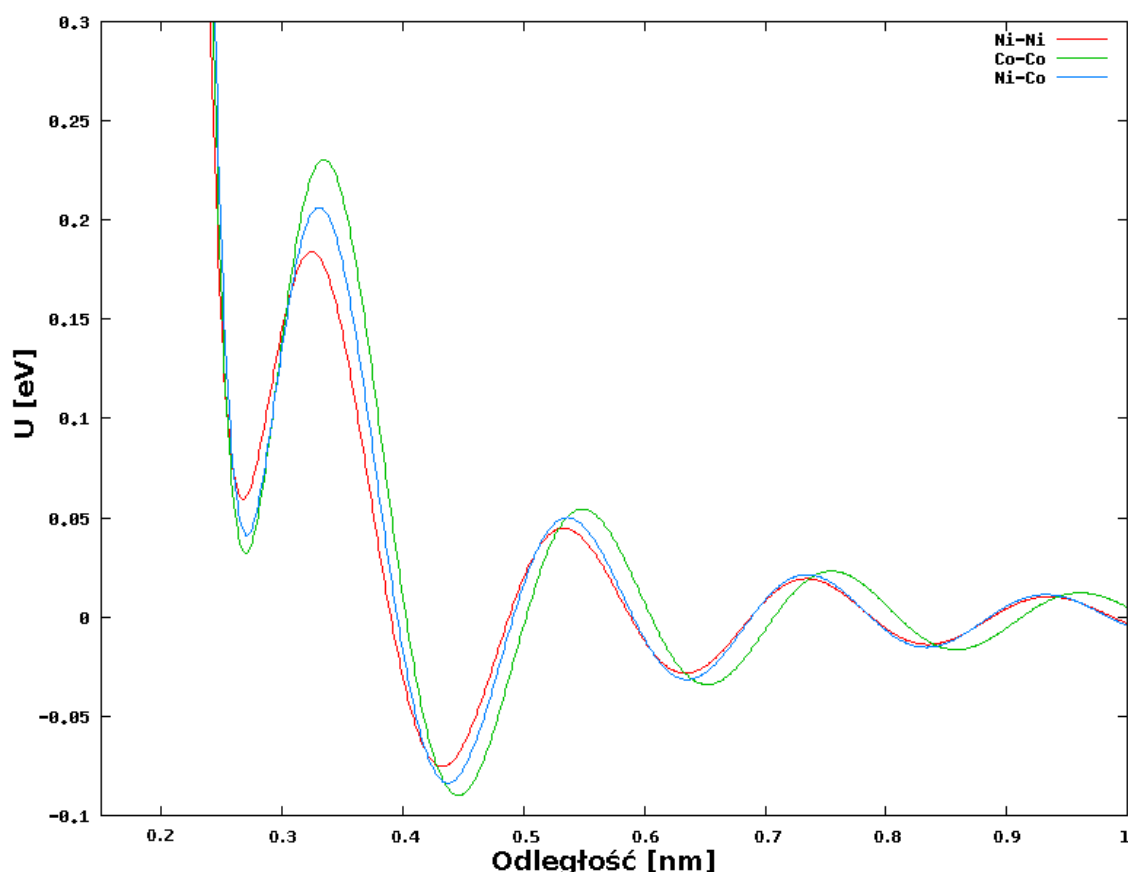
$$U(r_{12}) = \left(\frac{A}{r_{12}}\right)^B + \frac{C}{r_{12}^D} \cos(Er_{12} + F) \quad (2.1)$$

gdzie r_{12} jest odległością pomiędzy oddziałującymi atomami. Wartości parametrów A, B, C, D, E i F dla stopu AlNiCo prezentuje tabela 2.1. Obliczoną według tego wzoru energię potencjalną prezentują rysunki: 2.6 i 2.7. Można na nich w szczególności zaobserwować, że:

- energia potencjalna oddziaływań Al-Ni i Al-Co posiada głębokie pierwsze minimum dla odległości międzyatomowej w okolicy 0,25 nm, a drugie minimum w okolicy 0,45 nm;



Rysunek 2.6. Energia potencjalna oddziaływania atom-atom w funkcji odległości pomiędzy atomami dla stopu AlNiCo (równanie 2.1) z parametrami z tabeli 2.1 – oddziaływania Al-Al, Al-Ni i Al-Co [47, 80, 81].



Rysunek 2.7. Energia potencjalna oddziaływania atom-atom w funkcji odległości pomiędzy atomami dla stopu AlNiCo (równanie 2.1) z parametrami z tabeli 2.1 – oddziaływania Ni-Ni, Co-Co i Ni-Co [47, 80, 81].

- energia potencjalna oddziaływania Al-Co ma głębsze minima, niż energia potencjalna oddziaływania Al-Ni;
- energia potencjalna oddziaływań pomiędzy atomami przejściowymi Ni i Co ma płytkie minimum dla odległości atomowej w okolicy 0,26 nm;
- energia potencjalna oddziaływania Al-Al rośnie silnie dla odległości mniejszej niż 0,29 nm, co odpowiada silnemu odpychaniu się tych atomów, a wraz z wzrostem odległości energia potencjalna powoli dąży do 0.

Uogólniona teoria pseudopotencjałów została również zastosowana do opisu oddziaływań w stopie MgAl. Parametry wzoru 2.1 dla tego stopu zostały przedstawione w tabeli 2.2, natomiast energia potencjalna została przedstawiona na rysunku 2.8.

Oprócz opisanego powyżej sposobu obliczania energii potencjalnej, można znaleźć

| | Al-Ni | Al-Co | Co-Ni | Co-Co | Ni-Ni | Al-Al |
|---|-----------|------------|-----------|----------|-----------|-----------|
| A | 1,563555 | 1,64426 | 2,361408 | 2,358907 | 2,312051 | 2,230762 |
| B | 4,965579 | 6,467446 | 9,765785 | 8,852068 | 10,115240 | 7,903999 |
| C | 8,279772 | -10,381269 | -4,689294 | 5,125976 | -3,708160 | 18,244497 |
| D | 3,752331 | 3,736210 | 2,699239 | 2,668622 | 2,633777 | 5,314587 |
| E | -3,209036 | -3,007042 | 3,189162 | 3,064415 | 3,144080 | -3,315572 |
| F | -1,572299 | 13,718762 | -1,550407 | 8,160512 | -1,212423 | -6,826925 |

Tabela 2.1. Parametry do wzoru 2.1 na energię potencjalną dla stopu AlNiCo [47, 80, 81]. Parametry B, D i F są bezwymiarowe, jednostką parametru A jest $\left[(\text{eV} \cdot \text{m} \cdot 10^{-10})^{\frac{1}{B}}\right]$, jednostką C jest $\left[(\text{eV} \cdot \text{m} \cdot 10^{-10})^D\right]$, a jednostką E jest $[\text{m}^{-1}]$ (użyte we wzorach B i D to parametry bezwymiarowe z tabeli).

w literaturze również inne podejścia, np. parametryzację proponowaną przez Papanicolaou dla stopów AlNi [82] lub obliczanie energii potencjalnej z pierwszych zasad dla stopów MgAl [83]. W niniejszej rozprawie wybrano podejście pochodzące od Mikhailovica [80] ze względu na prostotę i dobre uzasadnienie fizyczne wzoru 2.1. Użycie parametryzacji 2.1 pozwoliło na wykonanie złożonych obliczeń dla układów wieloatomowych w skończonym czasie.

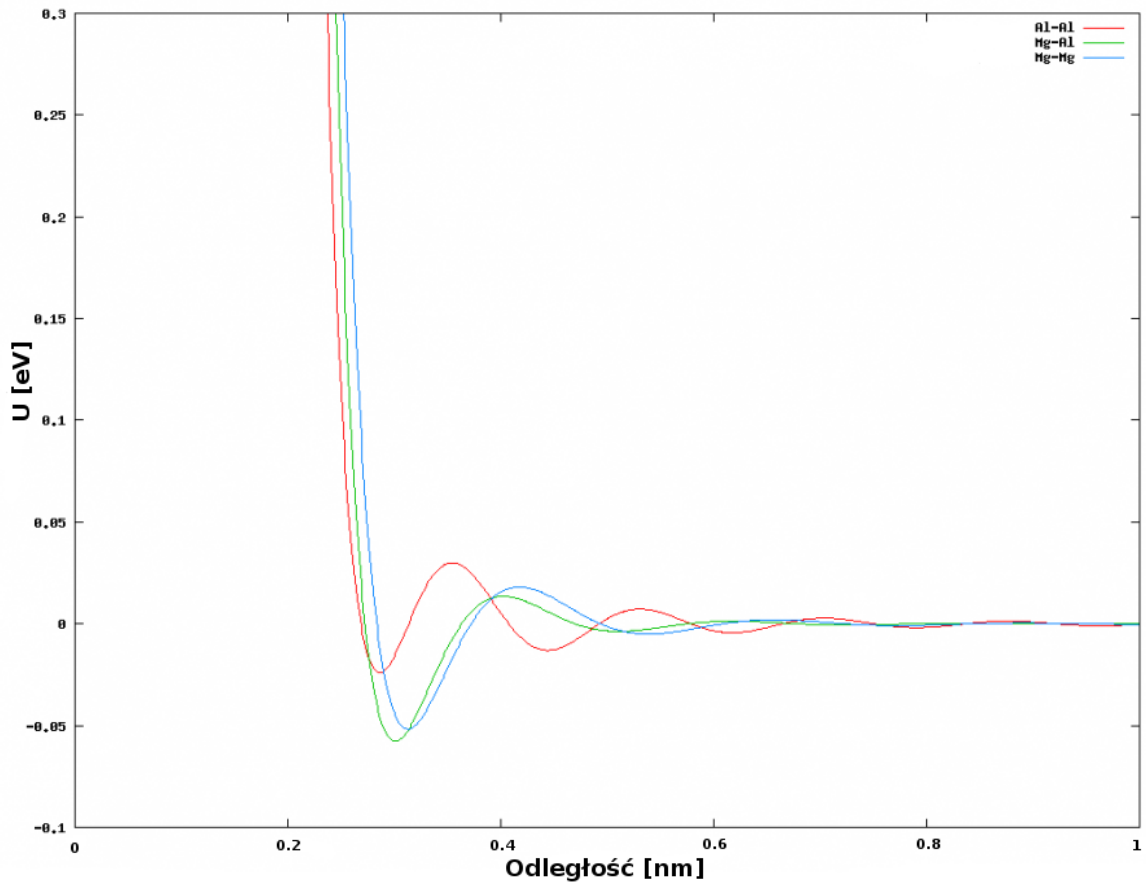
2.4. Metody obliczeniowe

2.4.1. Metoda dziel i rządź

Metoda dziel i rządź nie jest właściwie algorytmem obliczeniowym, lecz wzorcem projektowym używanym w konstrukcji algorytmów. Opiera się ona na rekurencyjnym podziale złożonego problemu na dwa lub więcej podproblemów tego samego typu. Rekurencyjny podział następuje dopóki podproblemy nie są na tyle proste, aby dało je się łatwo rozwiązać. Rozwiązania podproblemów są składane razem, w celu uzyskania rozwiązania problemu wyjściowego [84]. Knuth [85] datuje pierwsze użycia tego algorytmu na 200 lat p.n.e., kiedy to był on używany przy sortowaniu i wyszukiwaniu elementu z listy, oraz w algorytmie Euklidesa szukania największego wspólnego dzielnika dwóch liczb [85]. Także współczesne algorytmy często wykorzystują wzorec dziel i rządź. Są

| | Al-Al | Mg-Al | Mg-Mg |
|---|------------|-------------|------------|
| A | 2,1464638 | 2,1906017 | 2,2167827 |
| B | 11,8462676 | 13,8354321 | 10,6287471 |
| C | -2,1506702 | -33,5066875 | 21,9099054 |
| D | 3,4029909 | 5,5507244 | 4,9386244 |
| E | 3,6556757 | 2,9857648 | 2,7105516 |
| F | -3,8670382 | -3,0310549 | -5,4980473 |

Tabela 2.2. Parametry do wzoru 2.1 na energię potencjalną dla stopu MgAl [2, 81]. Parametry B, D i F są bezwymiarowe, jednostką parametru A jest $\left[(\text{eV} \cdot \text{m} \cdot 10^{-10})^{\frac{1}{B}}\right]$, jednostką C jest $\left[(\text{eV} \cdot \text{m} \cdot 10^{-10})^D\right]$, a jednostką E jest $[\text{m}^{-1}]$ (użyte we wzorach B i D to parametry bezwymiarowe z tabeli).



Rysunek 2.8. Energia potencjalna oddziaływania atom-atom w funkcji odległości pomiędzy atomami dla stopu AlMg (równanie 2.1) z parametrami z tabeli 2.2 [2, 81].

to np. szybka transformata Fouriera [86, 87] oraz algorytm sortowania przez sklepanie von Neumanna [85].

Cechy schematu dziel i rządź [84]:

- pozwala na rozwiązanie skomplikowanych problemów poprzez zredukowanie ich do problemów prostych,
- redukuje złożoność obliczeniową np. dla szybkiej transformaty Fouriera z $O(N^2)$ do $O(N \log(N))$,
- pozwala na rozproszenie obliczeń w równoległych środowiskach obliczeniowych (każdy z podproblemów stanowi osobny zamknięty problem do rozwiązania),
- umożliwia efektywne użycie pamięci (odpowiednio mały podproblem używa mniej pamięci niż problem początkowy), dzięki czemu możliwe jest wykorzystanie pamięci o szybszym czasie dostępu.

Schemat dziel i rządź został zastosowany w tej rozprawie do rozbicia skomplikowanego problemu oddziaływań międzyatomowych w stopie na szereg podproblemów, co zostało opisane szczegółowo w sekcji 4.3.

2.4.2. Metoda symulowanego wyżarzania

Podstawy fizyczne metody

Algorytm symulowanego wyżarzania służy do poszukiwania ekstremum globalnego funkcji wielu zmiennych. Jest on skuteczny szczególnie wtedy, gdy jest ono ukryte pośród wielu ekstremów lokalnych [88]. Metoda ta powstała na bazie technologii, a w szczególności procesów zachodzących przy hartowaniu metalu, czyli podgrzewaniu go i schładzaniu, w celu uzyskania bardziej wytrzymałych struktur krystalicznych. Po podgrzaniu metalu do wysokiej temperatury, zwiększa się energia kinetyczna atomów, pozwalając im na swobodniejsze poruszanie. Jeśli temperatura będzie powoli obniżana, to atomy będą tracić tę mobilność, zaczną tworzyć stabilne wiązania chemiczne i strukturę krystaliczną, będącą układem najkorzystniejszym energetycznie, a więc o najmniejszej energii. Dzieje się tak, gdy temperatura jest obniżana powoli. Jeśli temperatura będzie spadała gwałtownie, to atomy nie utworzą jednolitego monokryształu, lecz raczej polikryształ lub metastabilny stan amorficzny. Oba te przypadki to układy o

energii wyższej niż globalne minimum, odpowiadają one jednemu z minimów lokalnych energii.

Energia potencjalna konfiguracji atomowej obliczana jest jako suma energii oddziaływania dla wszystkich par atomów przy użyciu wzoru

$$E = \sum_{\substack{i,j=1 \\ j>i}}^N U(r_{ij}) \quad (2.2)$$

gdzie $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, $U(r_{ij})$ jest energią potencjalną oddziaływania atomów położonych w r_i i r_j (wzór 2.1).

Prawdopodobieństwo, że atom w układzie będącym w stanie równowagi termodynamicznej w temperaturze T przejdzie ze stanu o energii potencjalnej E do stanu o energii potencjalnej E' jest opisywane rozkładem Boltzmanna:

$$p = C e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} \quad (2.3)$$

gdzie C – stała normalizacyjna, k_B – stała Boltzmanna, $\Delta E = E' - E$.

Ze wzoru 2.3 wynika, iż im większa jest różnica energii między stanami ΔU tym mniejsze jest prawdopodobieństwo przejścia między tymi stanami. Prawdopodobieństwo to jest większe dla wyższej temperatury i maleje wraz z nią. Użycie prawdopodobieństwa 2.3 w symulacji umożliwia atomom wyrwanie się z lokalnych minimów. Daje to szansę, że przeniosą się one w pozycje umożliwiające osiągnięcie globalnego minimum. Jeżeli temperatura dąży do zera bezwzględnej, to układ osiąga stabilną konfigurację o najmniejszej energii dla $T = 0$. W praktyce obliczeniowej, w celu zwiększenia prawdopodobieństwa osiągnięcia globalnego minimum energii, wprowadza się wiele różnych konfiguracji początkowych, licząc na to że jedna z nich, przy odpowiednim tempie schładzania układu, doprowadzi do globalnego minimum. Niedogodnością jest konieczność doboru odpowiedniej szybkości schładzania, ponieważ gdy jest ona zbyt duża, to układ może utknąć w lokalnym minimum, odpowiadającym jakiemuś stanowi metastabilnemu.

Metoda symulowanego wyżarzania może służyć do szukania minimum dowolnej funkcji, zależnej od wielu parametrów, np. położenia. Zastosowano ją między innymi do rozwiązywania problemu komiwojażera.

Algorytm numeryczny

Algorytm symulowanego wyżarzania składa się z następujących kroków [89, 90]:

1. wylosowanie konfiguracji początkowej, dla której obliczona zostaje funkcja celu, np. całkowita energia potencjalna E ;
2. losowa zmiana jednego z elementów konfiguracji oraz obliczenie dla zmienionej konfiguracji nowej wartości energii (E');
3. porównanie wartości E i E' :
 - a) jeśli $E' < E$, to zmieniona konfiguracja zostaje zaakceptowana i następuje przejście do kroku 2;
 - b) jeśli $E' > E$, to obliczana jest różnica energii $\Delta U = E' - E$ oraz obliczane jest prawdopodobieństwo przejścia układu ze stanu o energii E do stanu o energii E' , zgodnie z wzorem 2.3. Następnie losowana jest liczba z przedziału $\langle 0, 1 \rangle$ zgodnie z rozkładem jednorodnym, a zmieniona konfiguracja zostaje zaakceptowana, jeśli liczba ta jest mniejsza od obliczonego prawdopodobieństwa p (2.3). W przeciwnym przypadku zmieniona konfiguracja zostaje odrzucona. Algorytm wraca do punktu 2.

Algorytm jest wykonywany albo dla określonej liczby kroków, albo do spełnienia pewnych warunków, np. osiągnięcia spadku energii w określonej ilości kroków poniżej pewnej założonej wartości.

2.4.3. Użyte biblioteki i programy

W wykonanych obliczeniach wykorzystywane były biblioteki:

- **GNU Scientific Library** oferująca bogate wsparcie w dziedzinie różnorodnych algorytmów numerycznych [91],
- **The GNU Multiple Precision Arithmetic Library** pozwalająca na operacje na dowolnie dużych liczbach oraz dowolne ustawienie precyzji obliczeń [92].

Do wizualizacji struktur atomowych wykorzystywano program Jmol [93].

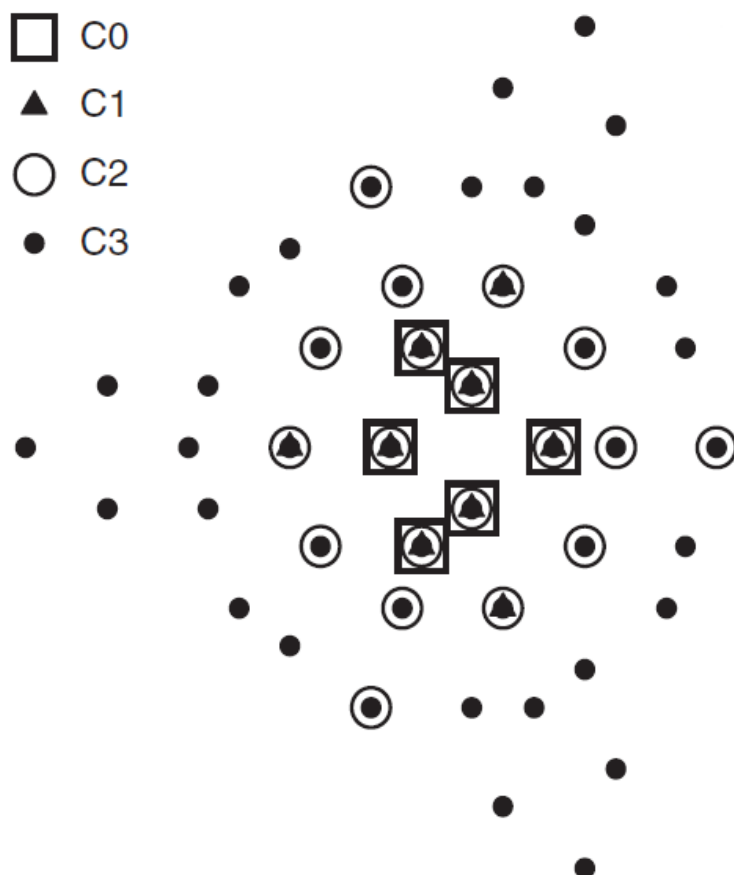
Rozdział 3

Stop AlNiCo

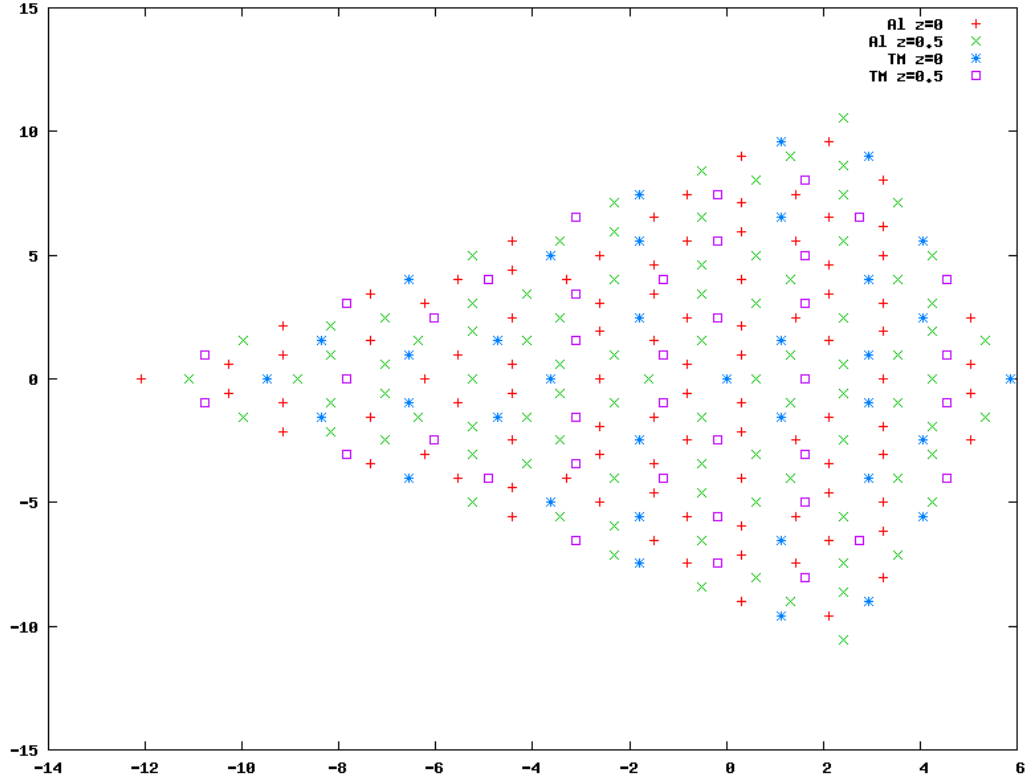
Rozdział ten prezentuje wyniki symulacji wykonanych dla stopu AlNiCo, w celu odpowiedzi na pytania dotyczące stabilności energetycznej klastrów używanych do opisu struktury tego stopu. Obliczenia zostały wykonane dla dziewięciu klastrów o różnej liczbie atomów. Dla każdego z nich utworzono kilka wersji różniących się względnym udziałem atomów niklu i kobaltu w obsadzaniu pozycji przypisanych metalom przejściowym. Dla wszystkich zestawów obliczono energię potencjalną, oraz wykonano minimalizację tej energii w zależności od położenia atomów klastra.

3.1. Problemy opisu struktury stopu AlNiCo

W rozdziale 2.1.2 przedstawiono modele stosowane do opisu struktury kwazikrystalicznej, takie jak mozaika Penrose’a, lub też przybliżające ją modele klastrowe. Postawione zostało pytanie, jak stabilne są klastry? Wiąza się z nim również pytania: ile minimalnie atomów tworzących klastry jest potrzebnych, aby przybliżyć strukturę kwazikrystaliczną oraz jak dokładne jest to przybliżenie? Aby odpowiedzieć na te pyta-



Rysunek 3.1. Pozycje atomowe na płaszczyźnie xy w klastrach C0, C1, C2 i C3 [94]. Sześć pozycji atomowych należących do klastra C0 jest zaznaczonych kwadratami, dziewięć pozycji atomowych klastra C1 trójkątami, dziewiętnaście pozycji atomowych klastra C2 okręgami, a czterdzieści pięć pozycji atomowych klastra C3 kropkami. Pozycje klastrów niższego rzędu należą również do każdego z klastrów wyższego rzędu.



Rysunek 3.2. Położenia atomów na płaszczyźnie xy w klastrze C5. Atomy aluminium usytuowane w płaszczyźnie $z = 0$ oznaczone są czerwonymi krzyżykami, zaś atomy aluminium usytuowane w płaszczyźnie $z = c/2$, gdzie c to stała sieci, oznaczone są zielonymi krzyżykami. Pozycje zajmowane przez metale przejściowe (TM) - nikiel i kobalt są oznaczone gwiazdką dla $z = 0$ lub kwadratem dla $z = c/2$. Jednostką długości jest stała kwazisieci $a_0 = 0,243$ nm [36].

nia przeprowadzone zostały symulacje komputerowe, badające energetyczną stabilność klastrow. Do obliczeń użyto klastrow K4, K7 i K17 opisanych w pracach [27, 28, 29], oznaczonych dla potrzeb symulacji jako klastry C0, C1 i C2. Przy pomocy procedury inflacji [30] wygenerowano z nich kolejne klastry C_n , gdzie $n = 3, 4, 5, 6, 7, 8$ jest stopniem inflacji [94]. Pozycje atomowe w klastrach C0, C1, C2 i C3 przedstawia rysunek 3.1.

Opisane powyżej klastry są dwuwymiarowe i określają rozłożenie rzutów pozycji atomowych na płaszczyznę. Aby wygenerować model trójwymiarowy wykorzystano aktualne modele dziesięciokątnych kwazikryształów, które zakładają rozłożenie atomów w dwóch warstwach, przesuniętych względem siebie w kierunku z [95]. W obliczeniach

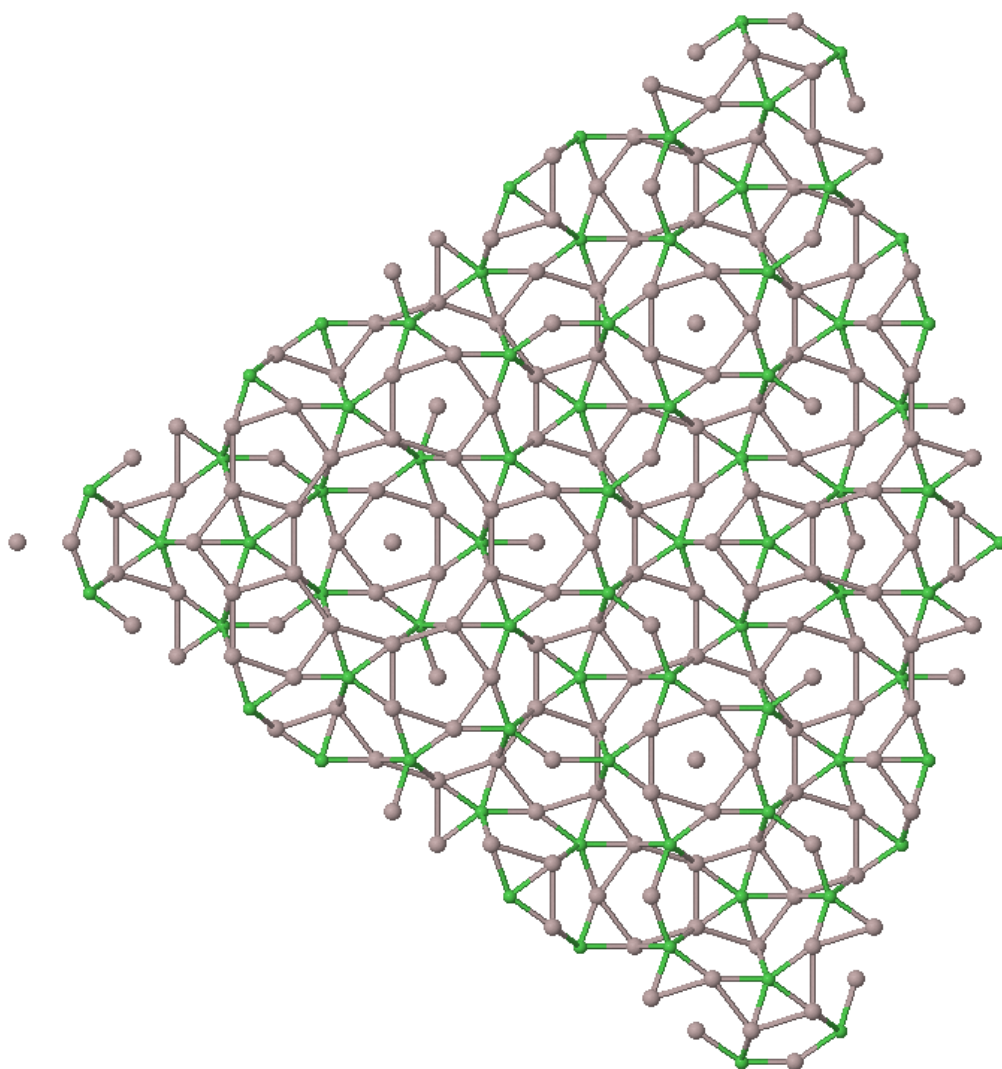
użyty został model [95], pozwalający na zróżnicowanie rodzaju atomu na aluminium lub metal przejściowy oraz jego położenie w kierunku z , w zależności od wartości składowej z_{\perp} rzutu regularnej struktury krystalicznej w pięciowymiarowej przestrzeni na trójwymiarową przestrzeń rzeczywistą. Składową z_{\perp} oblicza się poprzez zsumowanie składowych w przestrzeni pięciowymiarowej i wykonanie na otrzymanej sumie dzielenia modulo 5 [34].

- Jeśli składowa z_{\perp} jest równa 1 lub 2, to atom znajduje się w płaszczyźnie $z = 0$.
- Jeśli składowa z_{\perp} jest równa 3 lub 4, to atom znajduje się w płaszczyźnie $z = c/2$, gdzie c jest stałą sieci równą 0,409 nm [36].
- Jeśli składowa z_{\perp} jest równa 2 lub 3, to atom jest atomem aluminium.
- Jeśli składowa z_{\perp} jest równa 1 lub 4, to atom jest atomem metalu przejściowego (TM).

Dzięki zastosowaniu tego modelu, możliwe jest utworzenie trójwymiarowej struktury kwazikrystalicznej. Rysunek 3.2 prezentuje pozycje atomowe wygenerowane według powyższych zasad dla klastra C5. Czerwonymi krzyżykami zaznaczone są atomy Al znajdujące się na płaszczyźnie $z = 0$, a zielonymi atomy w płaszczyźnie $z = \frac{c}{2}$. Niebieskie gwiazdki oznaczają atomy metali przejściowych (TM) z płaszczyzny $z = 0$, natomiast fioletowe kwadraty pozostałe atomy metali przejściowych (TM). Ten sam klaster atomowy został przedstawiony na rysunku 3.3, który prezentuje wiązania międzyatomowe, dzięki którym możliwe jest lepsze wizualne przedstawienie motywów tworzących wewnątrz klastra. W tabeli 3.1 przedstawiona została liczba atomów w każdym z badanych klastrów oraz liczba atomów aluminium i atomów metali przejściowych (TM) z udziałem procentowym.

3.2. Przygotowanie danych

Model opisany w sekcji 3.1 ma jedną wadę. Atomy niklu i kobaltu nie są rozróżnione. W badaniach spektroskopowych nie stanowi to dużej różnicy, gdyż atomy te są na tyle zbliżone do siebie, że właściwie nie da się ich odróżnić za pomocą analizy widma dyfrakcyjnego. Tutaj uwidacznia się przewaga symulacji komputerowych, gdyż



Rysunek 3.3. Klaster C5 z zaznaczonymi wiązaniami międzyatomowymi. W celu prezentacji wiązań kule reprezentujące atomy mają promienie równe około 20% promienia jonowego. Aluminium jest zaznaczone kolorem szarym, zaś metale przejściowe nikiel i kobalt kolorem zielonym.

Tabela 3.1. Liczba atomów w klastrach C0-C8, z podziałem na aluminium i metale przejściowe TM – nikiel i kobalt.

| Nazwa | Liczba wszystkich atomów | Liczba atomów Al | Liczba atomów TM (Ni + Co) |
|-------|--------------------------|------------------|----------------------------|
| C0 | 6 | 3 (50%) | 3 (50%) |
| C1 | 9 | 5 (55,6%) | 4 (44,4%) |
| C2 | 19 | 13 (68,4%) | 6 (31,6%) |
| C3 | 45 | 32 (71,1%) | 13 (28,9%) |
| C4 | 106 | 74 (69,8%) | 32 (30,2%) |
| C5 | 258 | 184 (71,3%) | 74 (28,7%) |
| C6 | 650 | 466 (71,7%) | 184 (28,3%) |
| C7 | 1663 | 1197 (72%) | 466 (28%) |
| C8 | 4287 | 3090 (72,1%) | 1197 (27,9%) |

potencjał opisany w sekcji 2.3 jest inny dla niklu i kobaltu i pozwala na ich rozróżnienie.

W celu rozwiązania tego problemu utworzone zostały następujące zestawy danych:

- zestaw A - wszystkie pozycje atomowe obsadzone przez atomy metali przejściowych zostały obsadzone przez nikiel,
- zestaw B - pozycje atomów metali przejściowych zostały obsadzone przez nikiel i kobalt w proporcji zbliżonej do 75% pozycji niklu i 25% pozycji kobaltu (tabela 3.2),
- zestaw C - pozycje atomów metali przejściowych zostały obsadzone przez nikiel i kobalt w proporcji zbliżonej do 50% pozycji niklu i 50% pozycji kobaltu (tabela 3.3),
- zestaw D - pozycje atomów metali przejściowych zostały obsadzone przez nikiel i kobalt w proporcji zbliżonej do 25% pozycji niklu i 75% pozycji kobaltu (tabela 3.4),
- zestaw E - wszystkie pozycje atomowe obsadzone przez atomy metali przejściowych zostały obsadzone przez kobalt.

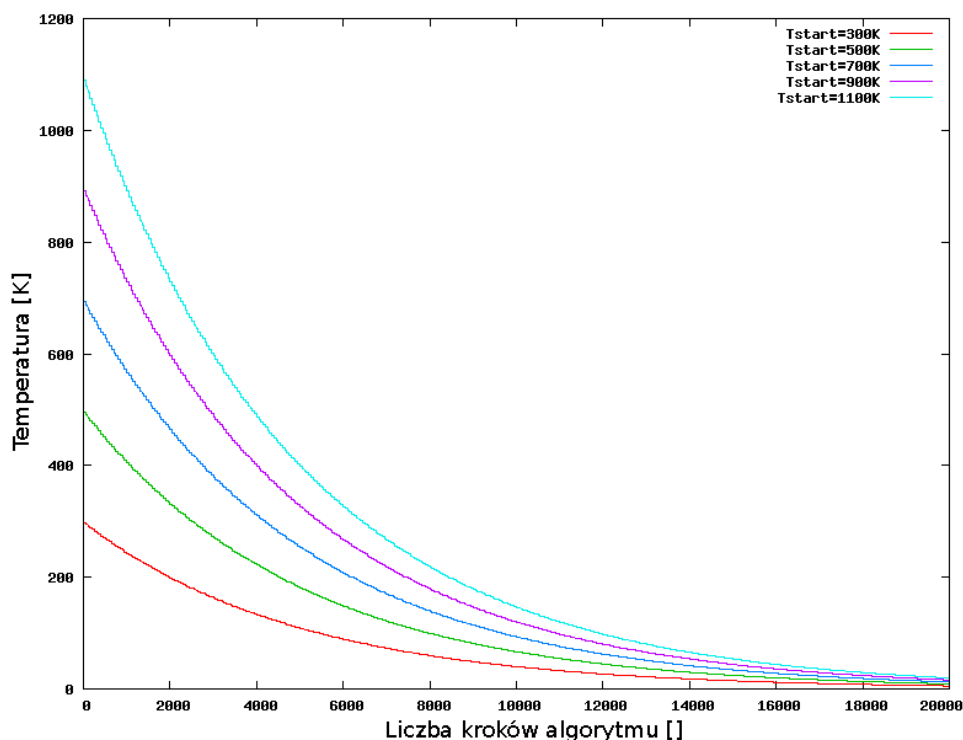
Zestawy A i E były najprostsze do utworzenia, gdyż wymagały obsadzenia odpowiednio niklem lub kobaltem wszystkich pozycji atomowych w klastrach C0-C8 przypisanych atomom przejściowym opisanym w sekcji 3.2. Dla uzyskanych konfiguracji

obliczona została energia potencjalna uzyskana z wzoru 2.1. Wyniki zostały zaprezentowane w pierwszych dwóch wierszach tabel 3.5 dla AlNi i 3.6 dla AlCo. Następnie ponownie obliczono energię potencjalną dla klastrów atomowych, lecz z wykorzystaniem periodycznych warunków brzegowych w kierunku z . Wyniki są zaprezentowane w wierszach trzecim i czwartym tabel 3.5 i 3.6.

Procedura tworzenia zestawów B, C i D rozpoczynała się podobnie. Najpierw pozycje przypisane atomom przejściowym obsadzano niklem i kobaltem w proporcji przyjętej dla danego zestawu. Liczbę atomów poszczególnych pierwiastków tworzących badane klastry prezentują tabele 3.2, 3.3 i 3.4. Warto zwrócić uwagę, że nie zawsze możliwe było osiągnięcie dokładnie takiego względnego stosunku atomów niklu i kobaltu, jak zakładano dla danego zestawu danych obliczeniowych. Trudność ta występowała zwłaszcza w mniejszych klastrach, które miały zbyt małą liczbą atomów, aby osiągnąć ich dokładne względne proporcje.

Aby urealnić losowe rozłożenie atomów niklu i kobaltu na pozycjach przeznaczonych dla metali przejściowych w badanych klastrach, przeprowadzono minimalizację energii potencjalnej układu metodą symulowanego wyżarzania z periodycznymi warunkami brzegowymi w kierunku z . W każdym kroku algorytmu losowano parę atomów niklu i kobaltu. Atomy te zamieniano ze sobą bezwarunkowo, jeśli prowadziło to do spadku energii układu lub też z prawdopodobieństwem wynikającym z rozkładu Boltzmana w przypadku wzrostu energii potencjalnej układu.

W celu ustalenia temperatury początkowej wykonano kilka próbnych symulacji dla klastra C5 i temperatur początkowych 300K, 500K, 700K, 900K i 1100K. Symulacja wykonywana była przez 20 000 kroków obliczeniowych, w których temperatura malała co 50 kroków o 1%, co zostało przedstawione na rysunku 3.4, który pokazuje zależność temperatury układu w funkcji kroku obliczeniowego. Wykres 3.5 przedstawia zależność energii potencjalnej w funkcji kroku obliczeniowego dla tej samej symulacji. Widoczny na nim jest początkowy wzrost energii układu w ciągu pierwszych 2-3 tysięcy iteracji algorytmu wyżarzania. Wzrost ten jest oczywiście największy dla symulacji rozpoczynających się w wyższych temperaturach. Następnie od ok. 4 tys. iteracji, aż do 20 tysięcy iteracji następuje spadek energii potencjalnej układu. Wartość energii końcowej jest niższa niż początkowej i różni się nieznacznie dla różnych temperatur początko-



Rysunek 3.4. Zmiana temperatury układu w kolejnych krokach algorytmu symulowanego wyżarzania. W celu ustalenia temperatury początkowej symulacji wykonano kilka próbnych przebiegów dla klastra C5 i temperatur początkowych 300 K (linia czerwona), 500 K (linia zielona), 700 K (linia ciemnoniebieska), 900 K (linia fioletowa) i 1100 K (linia jasnoniebieska).

Wykonano 20 000 kroków symulacji, co 50 kroków temperatura malała o 1%.

wych symulacji. Najniższą wartość energii uzyskano dla temperatury początkowej 500 K. Została więc ona użyta w dalszych symulacjach.

Dla wszystkich klastrów z zestawów B, C i D wykonano minimalizację metodą symulowanego wyżarzania z parametrami takimi jak w najlepszej z powyżej opisanych symulacji próbnych, a więc temperaturą początkową $T = 500\text{K}$, malejącą co 50 kroków o 1%. Symulacja trwała 20 000 kroków obliczeniowych. W jej wyniku uzyskano energetycznie optymalne rozłożenie atomów niklu i kobaltu na pozycjach przeznaczonych dla metali przejściowych w proporcjach właściwych dla zestawu obliczeniowego. Wyniki energii uzyskanej w wyniku symulowanego wyżarzania przedstawiają dwa pierwsze wiersze tabel 3.7 (zestaw B), 3.8 (zestaw C) i 3.9 (zestaw D).

Wartości energii potencjalnej klastrów dla zestawów obliczeniowych A, B, C, D i E zebrane zostały na wykresie 3.6. Widać na nim, że najwyższe energie otrzymano dla zestawu A, składającego się z aluminium i niklu, najniższą zaś energię otrzymano dla zestawu E składającego się z aluminium i kobaltu. Energie obliczone dla zestawów B, C i D znajdują się pomiędzy energiami dla zestawów A i E. Są one tym niższe (i tym samym układy są bardziej stabilne) im większy jest udział kobaltu względem niklu w klastrze. Rysunek 3.6 pokazuje, że dla wszystkich proporcji względnych zawartości Ni i Co, energia klastra C0 jest niższa od C1, która jest znów niższa od C2. Energia maleje wyraźnie dla klastra C3 i C4 i wszystkich kolejnych aż do ostatniego klastra C8.

3.3. Wyniki algorytmu symulowanego wyżarzania

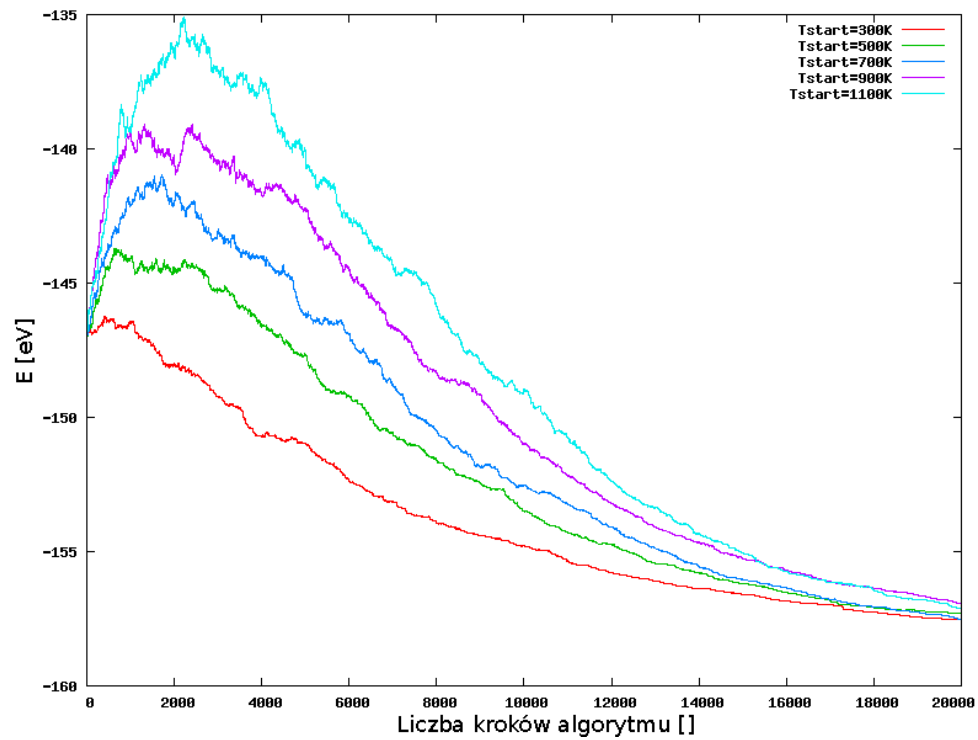
W poprzednim punkcie opisano sposób utworzenia konfiguracji klastrów C0-C8 obsadzonych zgodnie z proporcjami odpowiadającymi zestawom A-E oraz wyniki metody symulowanego wyżarzania dla ustalonych położań atomów w zestawach B, C i D w celu znalezienia energetycznie optymalnego rozłożenia atomów niklu i kobaltu. Wszystkie z uzyskanych konfiguracji klastrów poddane zostały kolejnej optymalizacji za pomocą metody symulowanego wyżarzania dla zmienianych położań atomów. Tym razem minimalizowana była energia potencjalna układu w zależności od położań atomów. W każdym kroku algorytmu losowany był jeden atom, dla którego zapisywano położenia x_0 , y_0 i z_0 . Losowane były 3 liczby: δ_x , δ_y i δ_z z zakresu $[-\Delta, \Delta]$, a

Tabela 3.2. Udział procentowy zawartości poszczególnych pierwiastków w klastrach AlNiCo obsadzonych w proporcjach względnych Ni i Co zbliżonych do 75% Ni i 25% Co – zestaw B.

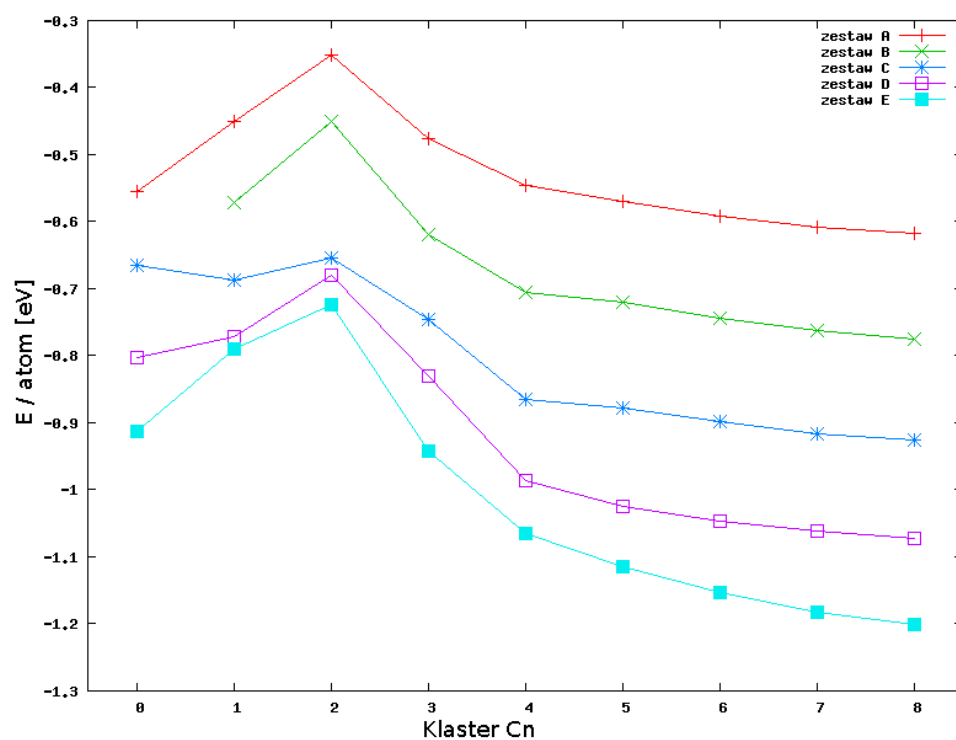
| Nazwa układu | Liczba wszystkich atomów | Liczba atomów Al | Liczba atomów Ni | Liczba atomów Co |
|--------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------|
| C0_B | 6 | 3 (50%) | 3 (50%) | 0 (0%) |
| C1_B | 9 | 5 (55,6%) | 3 (33,3%) | 1 (11,1%) |
| C2_B | 19 | 13 (68,4%) | 5 (26,3%) | 1 (5,3%) |
| C3_B | 45 | 32 (71,1%) | 10 (22,2%) | 3 (6,7%) |
| C4_B | 106 | 74 (69,8%) | 24 (22,6%) | 8 (7,5%) |
| C5_B | 258 | 184 (71,3%) | 56 (21,7%) | 18 (7%) |
| C6_B | 650 | 466 (71,7%) | 138 (21,2%) | 46 (7,1%) |
| C7_B | 1663 | 1197 (72%) | 350 (21%) | 116 (7%) |
| C8_B | 4287 | 3090 (72,1%) | 898 (20,9%) | 299 (7%) |

Tabela 3.3. Udział procentowy zawartości poszczególnych pierwiastków w klastrach AlNiCo obsadzonych w proporcjach względnych Ni i Co zbliżonych do 50% Ni i 50% Co – zestaw C.

| Nazwa układu | Liczba wszystkich atomów | Liczba atomów Al | Liczba atomów Ni | Liczba atomów Co |
|--------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------|
| C0_C | 6 | 3 (50%) | 2 (33,3%) | 1 (16,7%) |
| C1_C | 9 | 5 (55,6%) | 2 (22,2%) | 2 (22,2%) |
| C2_C | 19 | 13 (68,4%) | 3 (15,8%) | 3 (15,8%) |
| C3_C | 45 | 32 (71,1%) | 7 (15,6%) | 6 (13,3%) |
| C4_C | 106 | 74 (69,8%) | 16 (15,1%) | 16 (15,1%) |
| C5_C | 258 | 184 (71,3%) | 37 (14,3%) | 37 (14,3%) |
| C6_C | 650 | 466 (71,7%) | 92 (14,2%) | 92 (14,2%) |
| C7_C | 1663 | 1197 (72%) | 233 (14%) | 233 (14%) |
| C8_C | 4287 | 3090 (72,1%) | 599 (14%) | 598 (13,9%) |



Rysunek 3.5. Energia potencjalna klastra C5 w kolejnych krokach symulacji dla różnych temperatur początkowych 300 K (linia czerwona), 500 K (linia zielona), 700 K (linia ciemnoniebieska), 900 K (linia fioletowa) i 1100 K (linia jasnoniebieska), których zmiana w czasie została przedstawiona na rysunku 3.4. Klaster C5 został umieszczony zgodnie z periodycznymi warunkami brzegowymi w kierunku z . Widoczny jest silny wzrost energii potencjalnej układu w pierwszych 2-3 tysiącach kroków symulacji. W kolejnych krokach energia potencjalna układu spada eksponencjalnie.



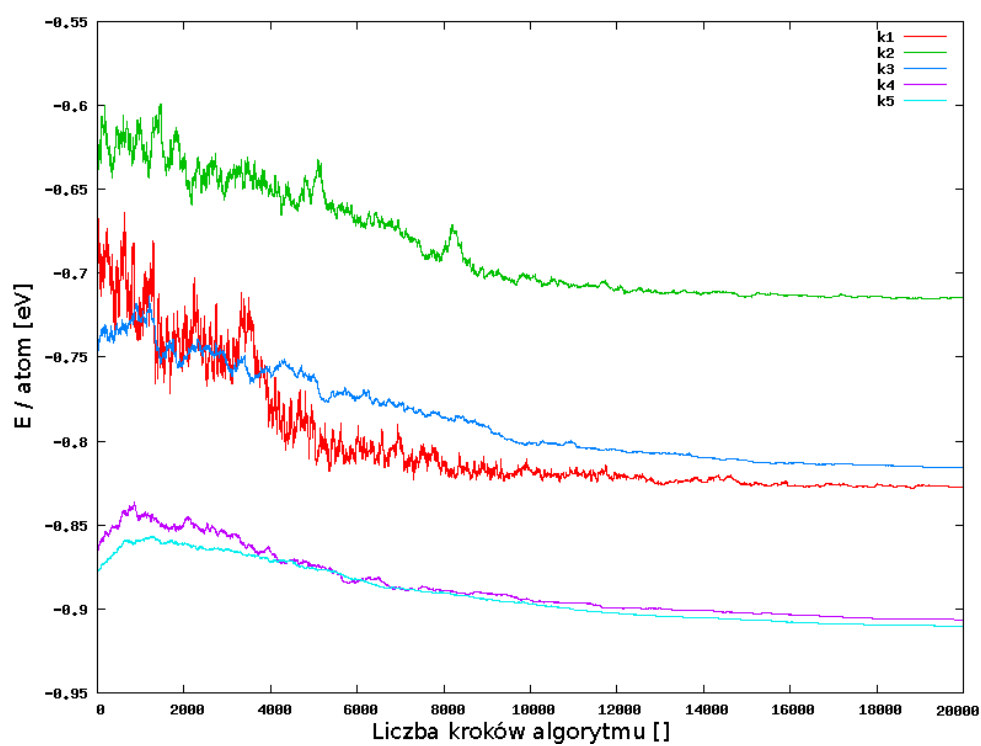
Rysunek 3.6. Wykres przedstawia wartości energii na atom w elektronowoltach (oś pionowa) obliczane dla klastrów C_0 - C_8 (oś pozioma) dla różnych proporcji atomów Ni i Co w stopie (zestawy A-E). Zestawy A i E mają pozycje przeznaczone na metale przejściowe (TM) w całości obsadzone odpowiednio niklem i kobaltem. Zestawy B, C i D mają pozycje TM obsadzone niklem i kobaltem zgodnie z proporcjami w tabelach 3.2, 3.3 i 3.4. Sposób ich obsadzenia tych pozycji optymalizowano algorytmem symulowanego wyżarzania.

Tabela 3.4. Udział procentowy zawartości poszczególnych pierwiastków w klastrach AlNiCo obsadzonych w proporcjach względnych Ni i Co zbliżonych do 25% Ni i 75% Co – zestaw D.

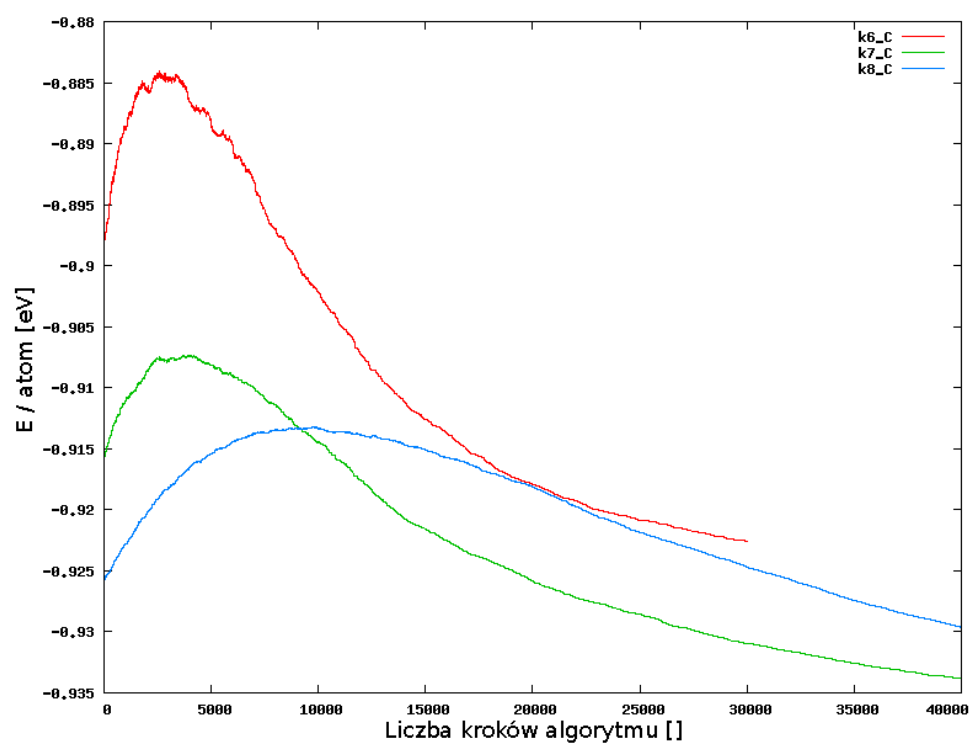
| Nazwa układu | Liczba wszystkich atomów | Liczba atomów Al | Liczba atomów Ni | Liczba atomów Co |
|--------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------|
| C0_D | 6 | 3 (50%) | 1 (16,7%) | 2 (33,3%) |
| C1_D | 9 | 5 (55,6%) | 1 (11,1%) | 3 (33,3%) |
| C2_D | 19 | 13 (68,4%) | 2 (10,5%) | 4 (21,1%) |
| C3_D | 45 | 32 (71,1%) | 4 (8,9%) | 9 (20%) |
| C4_D | 106 | 74 (69,8%) | 8 (7,5%) | 24 (22,6%) |
| C5_D | 258 | 184 (71,3%) | 19 (7,4%) | 55 (21,3%) |
| C6_D | 650 | 466 (71,7%) | 46 (7,1%) | 138 (21,2%) |
| C7_D | 1663 | 1197 (72%) | 117 (7%) | 349 (21%) |
| C8_D | 4287 | 3090 (72,1%) | 300 (7%) | 897 (20,9%) |

wybrany atom był przesuwany do pozycji o współrzędnych $x_0 + \delta_x$, $y_0 + \delta_y$ i $z_0 + \delta_z$. Dla układu z przesuniętym atomem obliczana była energia potencjalna układu. Nowe położenie było akceptowane bezwarunkowo, jeśli powodowało spadek energii układu lub z prawdopodobieństwem boltzmanowskim (wzór 2.3) w przypadku wzrostu energii układu.

Parametry symulacji zostały dobrane eksperymentalnie. Większość symulacji została przeprowadzona dla 20 000 kroków obliczeniowych. Symulacje dla układów C7 były wykonywane dla 30 000 kroków obliczeniowych, a dla C8 z 40 000 krokami, ponieważ większe układy wymagały dłuższego wyżarzania. Parametry algorytmu były dobierane metodą prób i błędów. Do klastrów C0-C7 temperaturę początkową ustawiano na $T=700\text{K}$, natomiast dla klastrów C8 użyto temperatury początkowej $T=900\text{K}$. Większy klaster potrzebował wyższej temperatury, aby opuścić lokalne minima. Temperatura symulacji była zmniejszana co 100 kroków obliczeniowych o 1%, a w przypadku klastra C8 co 200 kroków. Wartość początkowa parametru Δ wynosiła 0,01 nm i była zmniejszana co 150 kroków (dla C8 co 300 kroków) o 0,5%, ale jedynie pod



Rysunek 3.7. Energia potencjalna w funkcji liczby kroków dla zestawu danych C (klastry C1-C5). Obliczone energie minimalne zawiera tabela 3.8.



Rysunek 3.8. Energia potencjalna w funkcji liczby kroków dla zestawu danych C (klastry C6-C8). Obliczone energie minimalne zawiera tabela 3.8.

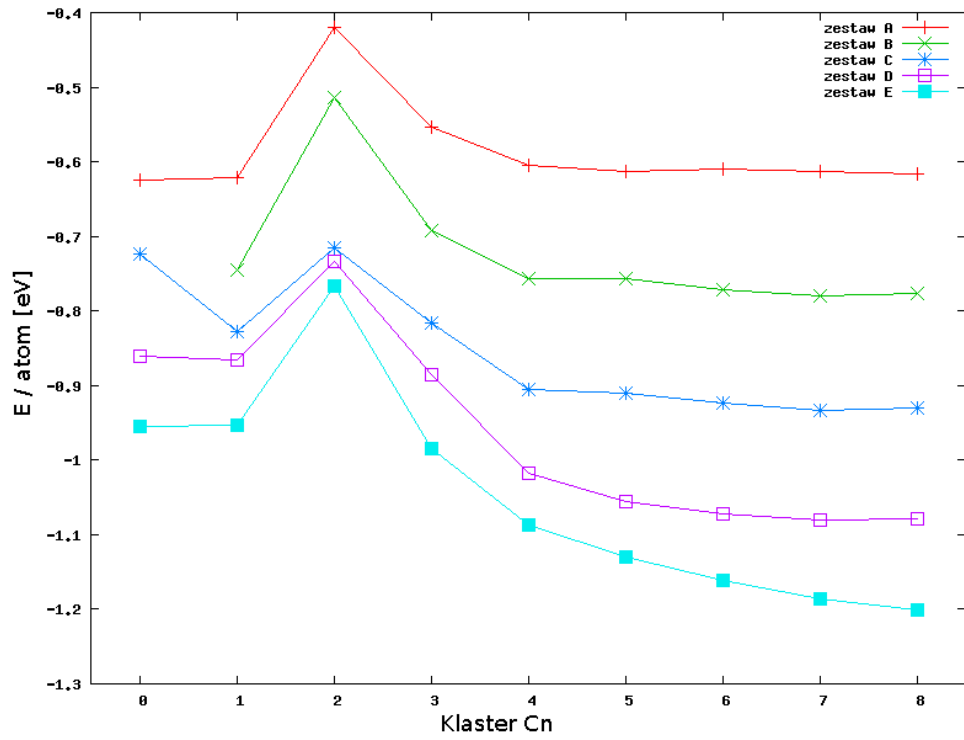
warunkiem, że od ostatniej zmiany zaakceptowano mniej niż 10% konfiguracji. Był to samodopasowujący się parametr, ograniczający zasięg ruchu atomu w pojedynczym kroku algorytmu.

Ewolucję energii w kolejnych krokach algorytmu symulowanego wyżarzania wykonanego na zestawie danych C przedstawiają rysunki 3.7 dla klastrów C1-C5 i 3.8 dla klastrów C6-C8. Na wykresach tych widoczny jest początkowy wzrost energii potencjalnej układu, związany z wyjściem układu z lokalnego minimum energetycznego. Wzrost ten jest szczególnie zauważalny dla większych klastrów C6-C8. Widoczne jest, że dla tych układów energia jest dość skomplikowaną funkcją odległości. W dalszej części symulacji energia wyraźnie spada. Wyniki energii końcowej symulowanego wyżarzania zostały zamieszczone w wierszach 3 i 4 tabel 3.7, 3.8 i 3.9 dla zestawów odpowiednio B, C i D, oraz w wierszach 5 i 6 tabel 3.5, 3.6 dla zestawów A i E. Ostatni wiersz w tych tabelach wskazuje procentową zmianę energii potencjalnej układu w wyniku zastosowania symulowanego wyżarzania - liczoną wg. wzoru

$$Z = \frac{E_1 - E_2}{E_1} \times 100\% \quad (3.1)$$

gdzie Z jest względną zmianą energii wyrażoną w procentach, E_1 to energia potencjalna układu przed wyżarzaniem, a E_2 to energia potencjalna układu po wyżarzaniu. Zebrane razem wyniki dla energii potencjalnej osiągniętej w wyniku symulowanego wyżarzania przeprowadzonego dla wszystkich klastrów i wszystkich zestawów danych przedstawia rysunek 3.9.

Dla wszystkich klastrów dla zestawów B-E oraz dla klastrów C0-C7 z zestawu A energia potencjalna po wykonaniu symulowanego wyżarzania była niższa od energii początkowej. Niestety nie udało się uzyskać takiego wyniku dla klastra C8 z zestawu danych A. Porównując wykres 3.9 z 3.6 widać, że jego podstawowe własności odkryte przed wykonaniem wyżarzania zostały zachowane po wykonaniu algorytmu. Nadal energia jest tym niższa, im większy względny udział kobaltu wobec niklu. Klaster C2 wykazuje zdecydowany wzrost energii na atom względem klastrów C1 i C3 dla wszystkich zestawów danych. Dla kolejnych klastrów im większy klaster tym osiągnięta energia na atom jest niższa. Przeglądając wyniki zaprezentowane w tabelach 3.5, 3.6, 3.7, 3.8 i 3.9 można zauważyć, że największy procentowy spadek energii odnotowały



Rysunek 3.9. Wartości energii na atom w elektronowoltach (oś pionowa) obliczane dla klastrów C0-C8 (oś pozioma) dla różnych proporcji atomów Ni i Co (zestawy A-E) w stopie po wykonaniu minimalizacji energii metodą symulowanego wyżarzania. Zestawy A i E mają wszystkie pozycje przeznaczone na metale przejściowe (TM) obsadzone odpowiednio niklem i kobaltem. Zestawy B, C i D mają pozycje TM obsadzone niklem i kobaltem zgodnie z proporcjami w tabelach 3.2, 3.3 i 3.4. Sposób obsadzenia tych pozycji optymalizowano algorytmem symulowanego wyżarzania.

klastry najmniejsze. Dla klastra C1 energia spadła od 12 do 27 % w zależności od zestawu obliczeniowego. Tłumaczyć to można zbyt małą wielkością klastra, aby mógł on dobrze przybliżać wielkie układy kwazikrystaliczne. Procentowe spadki energii w wyniku symulowanego wyżarzania uzyskane dla większych klastrów C3-C8 były już mniejsze: od 4-16% dla C3 do 0,03-0,5 % dla C8. Powodami tego były z jednej lepszy opis dużych struktur przez większe kwazikrystały, ale również większe wymagania stawiane algorytmowi optymalizacji przez duże układy. Wymagają one dłuższego i wolniejszego wyżarzania. Wyniki wskazują, że możliwa jest jeszcze pewna niewielka optymalizacja struktury stopu. Z drugiej strony osiągnięte minima nie są energetycznie bardzo odległe od pozycji startowych (zazwyczaj od ułamka procenta do kilku procent), co wskazuje, iż zastosowane modelowanie struktury kwaziperiodycznej stopu AlNiCo przy pomocy podejścia klastrowego jest dość dokładne, co jest słuszne w ramach użytego modelu opisującego oddziaływania międzyatomowe. Warto również zauważyć, że największy spadek energii osiągnięto dla symulowanego wyżarzania wykonanego na zestawie danych, w którym wszystkie pozycje przeznaczone atomom metali przejściowych obsadzono niklem.

3.4. Wnioski

Wykonane zostały obliczenia energii klastrów C0-C8 opisujących strukturę stopu AlNiCo dla różnych względnych proporcji niklu i kobaltu. Uzyskane wyniki pozwalają odpowiedzieć na kilka postawionych pytań. Przede wszystkim dla wszystkich zestawów danych i dla wszystkich klastrów obliczone energie były ujemne. Oznacza to, że wszystkie z użytych klastrów są stabilne energetycznie. Odpowiedź na pytanie, które klastry są najbardziej stabilne jest trudniejsza, gdyż zależy ona zarówno od względnych proporcji metali przejściowych obsadzających pozycje dla nich przeznaczone w klastrze, jak i od typu i wielkości klastra. Dla klastrów C3 do C8 im więcej atomów zawiera klaster tym niższa energia klastra przypada na atom i jest on bardziej stabilny. Inaczej zachowują się klastry C0-C2, dla których zazwyczaj najbardziej stabilny jest klaster C0, a najmniej – C2. Wydaje się, że składają się one ze zbyt małej ilości atomów, aby dobrze przybliżać duże układy. Szczególnie nieprzydatny do odtworzenia struktury

ry kwazikryształu wydaje się być klastery C2, dla którego można odnotować znaczący wzrost energii potencjalnej układu dla wszystkich sprawdzanych przypadków. Większe klastry C3-C8 wydają się już dość dobrze odwzorowywać rzeczywiste stopy AlNiCo.

Drugą z odkrytych prawidłowości była zależność energii potencjalnej układu od wzajemnych proporcji niklu i kobaltu. Im większy udział kobaltu względem niklu w stopie, tym osiągnięta energia potencjalna badanego klastra jest niższa. Takiego zachowania można się spodziewać, przyglądając się dokładnie wykresom zależności energii potencjalnej na rysunkach 2.6 i 2.7, dla których pierwsze minimum energii oddziaływania Al-Co oraz Co-Co jest głębsze od odpowiednich minimów dla oddziaływań Al-Ni oraz Ni-Ni. Obie z prawidłowości: wzrost stabilności układu wraz ze wzrostem liczby atomów w klastrze, jak i wraz z wzrostem względnego udziału kobaltu w stopie, zostają zachowane po wykonaniu optymalizacji struktury metodą symulowanego wyżarzania.

Ogólna analiza osiągniętych wyników wskazuje, iż zastosowane modele klastrowe dość dobrze sprawdzają się w opisie struktury stopu AlNiCo. Wyniki optymalizacji wskazują, iż możliwe jest znalezienie głębszego minimum energetycznego. Spodziewana poprawa wyników powinna być jednak nieznaczna (najwyżej o kilka procent). Przeprowadzone obliczenia potwierdzają zgodność przyjętego modelu opisu struktury kwazikrystalicznej przy pomocy klastrów z eksperymentem.

| Stop AlNi | C0_A | C1_A | C2_A | C3_A | C4_A | C5_A | C6_A | C7_A | C8_A |
|---|--------|--------|--------|---------|---------|----------|----------|-----------|-----------|
| energia - układ w próżni [eV] | -2,175 | -2,983 | -4,657 | -13,961 | -36,903 | -92,286 | -237,145 | -618,683 | -1611,888 |
| energia/atom - układ w próżni [eV] | -0,362 | -0,331 | -0,245 | -0,310 | -0,348 | -0,358 | -0,365 | -0,372 | -0,376 |
| energia - periodyczne warunki brzegowe (PWB) [eV] | -3,332 | -4,054 | -6,684 | -21,416 | -57,736 | -146,861 | -384,050 | -1011,265 | -2648,584 |
| energia/atom - PWB [eV] | -0,555 | -0,450 | -0,352 | -0,476 | -0,545 | -0,569 | -0,591 | -0,608 | -0,618 |
| energia po wyżarzaniu - PWB [eV] | -3,744 | -5,591 | -7,983 | -24,950 | -63,979 | -158,170 | -396,485 | -1018,598 | — |
| energia/atom po wyżarzaniu - PWB [eV] | -0,624 | -0,621 | -0,420 | -0,554 | -0,604 | -0,613 | -0,610 | -0,613 | — |
| zmiana energii Z po wyżarzaniu [%] | -12,36 | -37,91 | -19,43 | -16,50 | -10,813 | -7,70 | -3,24 | -0,73 | — |

Tabela 3.5. Wartości energii potencjalnej dla stopu AlNi (zestaw danych A) obliczone w kolejnych etapach symulacji. Podane zostały energie dla klastrów od C0 do C8. Pierwsze dwa wiersze dotyczą energii obliczonej dla układu znajdującego się w próżni, przy czym atomy znajdują się w pozycjach startowych. Wiersz trzeci i czwarty to energie tych samych klastrów, obliczone z zastosowaniem periodycznych warunków brzegowych (PWB) w kierunku z . Wiersze piąty i szósty zawierają energie końcowe po wykonaniu minimalizacji energii w funkcji położenia atomów za pomocą algorytmu symulowanego wyżarzania. Ostatni wiersz zawiera procentową zmianę energii w wyniku wyżarzania obliczoną

wg. wzoru 3.1.

| Stop AlCo | C0_E | C1_E | C2_E | C3_E | C4_E | C5_E | C6_E | C7_E | C8_E |
|---|--------|--------|--------|---------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| energia - układ w próżni [eV] | -3,662 | -5,152 | -9,181 | -27,385 | -71,337 | -178,46 | -459,477 | -1196,997 | -3118,766 |
| energia/atom - układ w próżni [eV] | -0,61 | -0,572 | -0,483 | -0,609 | -0,673 | -0,692 | -0,707 | -0,720 | -0,727 |
| energia - periodyczne warunki brzegowe (PWB) [eV] | -5,479 | -7,115 | -13,75 | -42,394 | -113,001 | -287,717 | -749,64 | -1966,522 | -5147,5 |
| energia/atom - PWB [eV] | -0,913 | -0,790 | -0,724 | -0,942 | -1,066 | -1,115 | -1,153 | -1,182 | -1,201 |
| energia po wyżarzaniu - PWB [eV] | -5,730 | -8,580 | -14,56 | -44,341 | -115,202 | -291,662 | -755,559 | -1972,221 | -5149,231 |
| energia/atom po wyżarzeniu - PWB [eV] | -0,955 | -0,953 | -0,766 | -0,985 | -1,087 | -1,130 | -1,162 | -1,186 | -1,201 |
| zmiana energii Z po wyżarzaniu [%] | -4,58 | -20,59 | -5,89 | -4,60 | -1,95 | -1,37 | -0,79 | -0,29 | -0,03 |

Tabela 3.6. Wartości energii potencjalnej dla stopu AlCo (zestaw danych E) obliczone w kolejnych etapach symulacji. Podane zostały energie dla klastrów od C0 do C8. Pierwsze dwa wiersze dotyczą energii obliczonej dla układu znajdującego się w próżni, przy czym atomy znajdując się w pozycjach startowych. Wiersz trzeci i czwarty to energie tych samych klastrów, obliczone z zastosowaniem periodycznych warunków brzegowych (PWB) w kierunku z. Wiersze piąty i szósty zawierają energie końcowe po wykonaniu minimalizacji energii w funkcji położenia atomów za pomocą algorytmu symulowanego wyżarzania. Ostatni wiersz zawiera procentową zmianę energii w wyniku wyżarzania obliczoną

wg. wzoru 3.1.

| Stop AlNiCo | C1_B | C2_B | C3_B | C4_B | C5_B | C6_B | C7_B | C8_B |
|---|--------|--------|---------|---------|----------|----------|-----------|-----------|
| energia - periodyczne warunki brzegowe (PWB) [eV] | -5,144 | -8,540 | -27,860 | -74,774 | -186,037 | -483,815 | -1269,486 | -3323,273 |
| energia/atom - PWB [eV] | -0,572 | -0,450 | -0,619 | -0,705 | -0,721 | -0,744 | -0,763 | -0,775 |
| energia po wyżarzaniu - PWB [eV] | -6,708 | -9,764 | -31,196 | -80,184 | -195,396 | -500,817 | -1296,596 | -3325,916 |
| energia/atom po wyżarzaniu - PWB [eV] | -0,745 | -0,514 | -0,693 | -0,756 | -0,757 | -0,771 | -0,780 | -0,776 |
| zmiana energii Z po wyżarzaniu [%] | -30,4 | -14,33 | -11,97 | -7,24 | -5,03 | -3,51 | -2,14 | -0,08 |

Tabela 3.7. Wartości energii potencjalnej dla stopu AlNiCo (zestaw danych B - proporcje względne Ni - Co to 75%-25%) obliczone w kolejnych etapach symulacji. Podane zostały energie dla klastrów od C1 do C8. Pierwsze dwa wiersze dotyczą energii obliczonej z zastosowaniem periodycznych warunków brzegowych (PWB) w kierunku z. Wiersz trzeci i czwarty to wyniki minimalizacji energii w funkcji położenia atomów za pomocą algorytmu symulowanego wyżarzania. Ostatni wiersz zawiera procentową zmianę energii w wyniku wyżarzania obliczoną wg. wzoru 3.1.

| Stop AlNiCo | C0_C | C1_C | C2_C | C3_C | C4_C | C5_C | C6_C | C7_C | C8_C |
|---|--------|--------|---------|---------|---------|----------|----------|-----------|-----------|
| energia - periodyczne warunki brzegowe (PWB) [eV] | -3,988 | -6,193 | -12,435 | -33,571 | -91,752 | -226,482 | -583,692 | -1522,824 | -3969,570 |
| energia/atom - PWB [eV] | -0,665 | -0,688 | -0,654 | -0,746 | -0,866 | -0,878 | -0,898 | -0,916 | -0,926 |
| energia po wyżarzaniu - PWB [eV] | -4,337 | -7,449 | -13,582 | -36,710 | -96,078 | -234,885 | -599,695 | -1552,953 | -3985,275 |
| energia/atom po wyżarzaniu - PWB [eV] | -0,723 | -0,828 | -0,715 | -0,816 | -0,906 | -0,910 | -0,923 | -0,934 | -0,930 |
| zmiana energii Z po wyżarzaniu [%] | -8,75 | -20,28 | -9,22 | -9,35 | -4,71 | -3,71 | -2,74 | -1,98 | -0,40 |

Tabela 3.8. Wartości energii potencjalnej dla stopu AlNiCo (zestaw danych C- proporcje względne Ni - Co to 50%-50%) obliczone w kolejnych etapach symulacji. Podane zostały energie dla klastrow od C0 do C8. Pierwsze dwa wiersze dotyczą energii obliczonej z zastosowaniem periodycznych warunków brzegowych (PWB) w kierunku z. Wiersz trzeci i czwarty to wyniki minimalizacji energii w funkcji położenia atomów za pomocą algorytmu symulowanego wyżarzania. Ostatni wiersz zawiera procentową zmianę energii w wyniku wyżarzania obliczoną wg. wzoru 3.1.

| Stop AlNiCo | C0_D | C1_D | C2_D | C3_D | C4_D | C5_D | C6_D | C7_D | C8_D |
|---|--------|--------|---------|---------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| energia - periodyczne warunki brzegowe (PWB) [eV] | -4,820 | -6,945 | -12,896 | -37,370 | -104,491 | -264,404 | -680,741 | -1765,089 | -4599,649 |
| energia/atom - PWB [eV] | -0,803 | -0,772 | -0,679 | -0,830 | -0,986 | -1,025 | -1,047 | -1,061 | -1,073 |
| energia po wyżarzaniu - PWB [eV] | -5,167 | -7,787 | -13,944 | -39,829 | -107,777 | -272,227 | -696,878 | -1797,726 | -4623,179 |
| energia/atom po wyżarzaniu - PWB [eV] | -0,861 | -0,865 | -0,734 | -0,885 | -1,017 | -1,055 | -1,072 | -1,081 | -1,078 |
| zmiana energii Z po wyżarzaniu [%] | -7,20 | -12,12 | -8,13 | -6,58 | -3,14 | -2,96 | -2,37 | -1,85 | -0,51 |

Tabela 3.9. Wartości energii potencjalnej dla stopu AlNiCo (zestaw danych D- proporcje względne Ni - Co to 25%-75%) obliczone w kolejnych etapach symulacji. Podane zostały energie dla klastrów od C0 do C8. Pierwsze dwa wiersze dotyczą energii obliczonej z zastosowaniem periodycznych warunków brzegowych (PWB) w kierunku z. Wiersz trzeci i czwarty to wyniki minimalizacji energii w funkcji położenia atomów za pomocą algorytmu symulowanego wyżarzania. Ostatni wiersz zawiera procentową zmianę energii w wyniku wyżarzania obliczoną wg. wzoru 3.1.

Rozdział 4

Stop Mg_2Al_3

Rozdział prezentuje wyniki obliczeń energii potencjalnej i entropii konfiguracyjnej wykonane dla stopu Mg_2Al_3 . Komórka elementarna stopu została podzielona na kilka charakterystycznych grup pozycji atomowych. Dla każdej z tych grup poszukiwane były najstabilniejsze konfiguracje atomów obsadzających te pozycje, tworzące elementarne klastry. Najlepsze wyniki były dodatkowo optymalizowane. Konfiguracje klastrów elementarnych były następnie ze sobą łączone, aby przybliżyć strukturę pełnej komórki elementarnej. Zaproponowane zostały modele struktury dla faz β i β' stopu Mg_2Al_3 , w których wszystkie pozycje są obsadzone z prawdopodobieństwem $p = 1$. Ogromna liczba przebadanych konfiguracji pozwoliła na obliczenie entropii konfiguracyjnej.

4.1. Problemy opisu struktury stopu MgAl

Struktura stopu Mg_2Al_3 została wstępnie opisana w rozdziale 2.2.1. Jednym z problemów dokładnego opisu struktury zaprezentowanej w pracy [2] są prawdopodobieństwa obsadzenia pozycji atomowych mniejsze od 1. Próba znalezienia modelu,

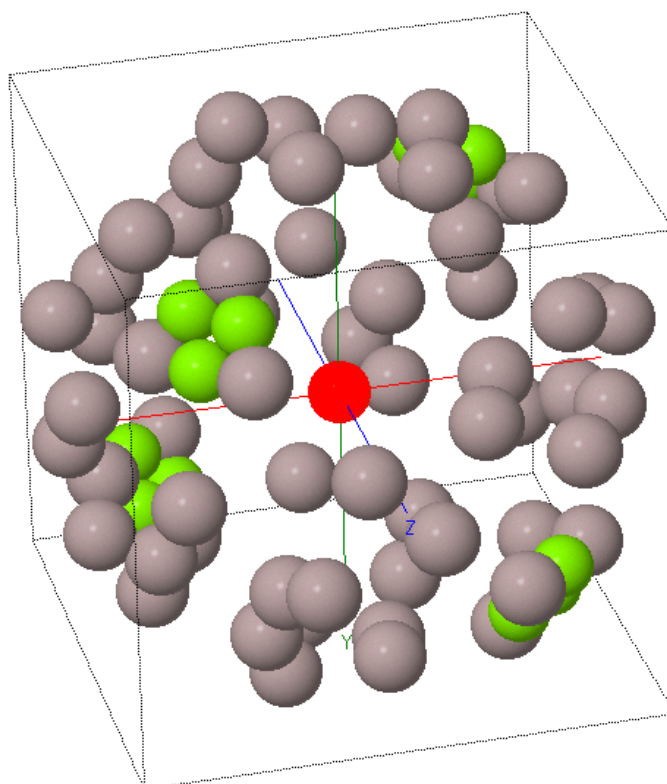
w którym pozycje atomowe byłyby obsadzone z prawdopodobieństwem równym 1, została podjęta w pracy [56], jednakże wykorzystano w niej jedynie geometryczne kryterium minimalnej odległości pomiędzy pozycjami atomowymi, przez co była mało dokładna. Celem obliczeń zaprezentowanych w tym rozdziale jest uzyskanie modelu stopu Mg_2Al_3 w którym pozycje atomowe byłyby obsadzone z prawdopodobieństwem $p = 1$. Model taki został skonstruowany w oparciu o kryterium minimalnej energii potencjalnej, przy użyciu potencjałów opisanych w rozdziale 2.3. Przy ich pomocy została obliczona energia potencjalna, która następnie została poddana minimalizacji w celu znalezienia optymalnej struktury stopu. Na wykresie 2.8 widać, że wraz z zmniejszaniem się odległości pomiędzy atomami, energia potencjalna rośnie do nieskończoności. Oznacza to wzrastającą siłę odpychającą między atomami, uniemożliwiającą wystąpienie dwóch atomów w odległości mniejszej niż minimalna. Do obliczeń użyte zostały dane określające położenie i obsadzenie pozycji atomowych zaprezentowane w pracy [2]. Układy utworzone na bazie tych pozycji, stanowiące punkt wyjściowy do obliczeń, zostaną zaprezentowane poniżej.

4.1.1. Klaster sferyczny dookoła pozycji 8b obsadzonej przez atom Mg(23)

W komórce elementarnej $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$ znajduje się osiem pozycji 8b, które są obsadzone z prawdopodobieństwem równym 1 przez atom Mg(23). Każda z nich jest równocześnie środkiem sfery, na której powierzchni znajdują się 72 pozycje atomowe o prawdopodobieństwie obsadzenia mniejszym niż 1. Wiele z tych pozycji znajduje się zbyt blisko siebie, aby możliwe było równoczesne ich obsadzenie. Z zsumowania prawdopodobieństw obsadzenia wszystkich 72 pozycji otaczających atom centralny wynika, że równocześnie obsadzonych jest średnio 16,32 pozycji (17,32 po dodaniu atomu centralnego). Wszystkie te pozycje atomowe zostały zaprezentowane na rysunku 4.1 oraz opisane w tabeli 4.1.

4.1.2. Atomy interfejsu

Pomiędzy klastrami sferycznymi opisanymi w punkcie 4.1.1 znajduje się grupa 26 pozycji atomowych o prawdopodobieństwie obsadzenia mniejszym od 1. Pełnią one rolę interfejsu pomiędzy sąsiednimi klastrami sferycznymi i pośredniczą w oddziały-



Rysunek 4.1. Konfiguracja stopu Mg_2Al_3 w sąsiedztwie pozycji atomowej 8b obsadzonej przez atom $\text{Mg}(23)$, który został zaznaczony kolorem czerwonym. Atomy magnezu są oznaczone na zielono, a aluminium na szaro. Centralna pozycja jest obsadzona z prawdopodobieństwem równym 1, a pozostałe pozycje z prawdopodobieństwem mniejszym od 1.

Tabela 4.1. Pozycje atomowe tworzące klaster sferyczny w komórce elementarnej β - Mg_2Al_3 . R_s jest odległością od centralnej pozycji 8b. R_{prp} jest odległością od przekątnej komórki elementarnej w kierunku $[1,1,1]$ [96].

| Pozycja | Etykieta | Prawdopodobieństwo obsadzenia [2] | R_s [nm] | R_{prp} [nm] |
|---------|----------|--------------------------------------|------------|----------------|
| Mg(23) | 8b | 1,00 | 0,0000 | 0,0000 |
| Al(7) | 96g | 0,5256 | 0,3177 | 0,2697 |
| Al(8) | 96g | 0,2203 | 0,3075 | 0,1799 |
| Al(9) | 96g | 0,1673 | 0,299 | 0,2076 |
| Al(10) | 96g | 0,1047 | 0,2813 | 0,2485 |
| Al(20) | 96g | 0,1309 | 0,3153 | 0,0737 |
| Mg(19) | 96g | 0,211 | 0,3123 | 0,0392 |

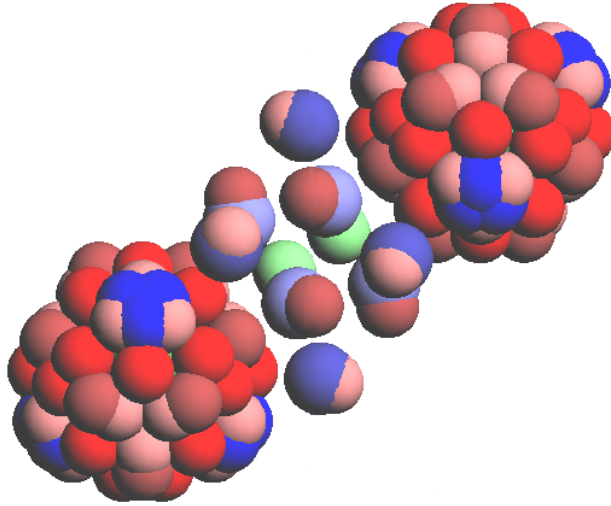
waniu między nimi. Pozycje te można pogrupować w 13 par, przy czym w każdej parze atomy znajdują się tak blisko siebie, że tylko jedna z pozycji atomowych pary może być obsadzona. Prawdopodobieństwa obsadzenia pozycji atomowych w każdej parze sumują się do 1. Pozycje atomowe tworzące interfejs wraz z sąsiadującymi pozycjami klastrów sferycznych są zaprezentowane na rysunku 4.2. Pozycje tworzące klaster interfejsu przedstawia tabela 4.2. Położenie sąsiadujących ze sobą klastrów sferycznych i klastrów interfejsu jest zaprezentowane na rysunku 4.3.

4.1.3. Druga strefa koordynacyjna dookoła pozycji atomowej Mg(23)

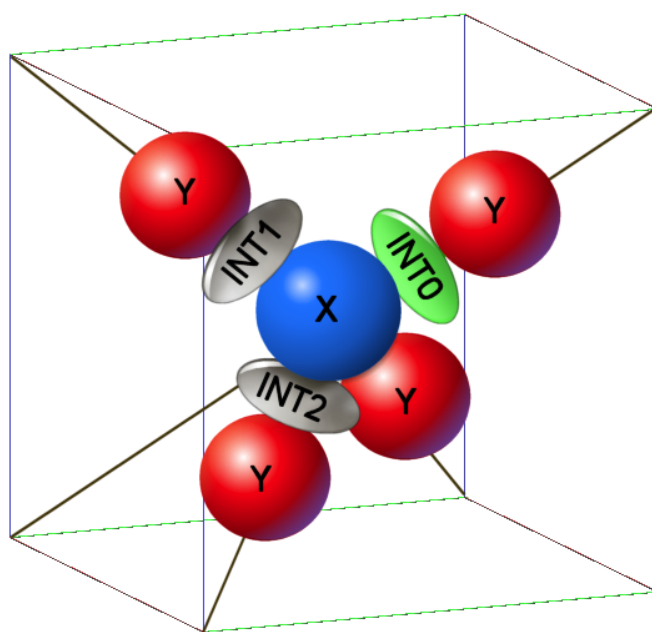
Klaster sferyczny opisany w punkcie 4.1.1 jest otoczony zewnętrzną grupą atomów, tworzącą pewnego rodzaju skorupę. Składa się ona z 48 pozycji atomowych z prawdopodobieństwem obsadzenia mniejszym niż 1. Podczas obliczeń odkryto, że dla fazy β wszystkie te pozycje mogą zostać uzyskane poprzez rotację klastra interfejsu (opisanego w podpunkcie 4.1.2) dookoła pozycji atomowej Mg(23). W ten sposób z klastra interfejsu INT0 z rys. 4.3 można utworzyć klastry INT1 i INT2 oraz niewidoczny na tym rysunku klaster INT3.

Tabela 4.2. Pozycje atomowe tworzące klaster interfejsu w komórce elementarnej β -Mg₂Al₃. R_c jest odległością od centralnej pozycji 16c. R_{prp} jest odległością od przekątnej komórki elementarnej w kierunku [1,1,1].

| Pozycja | Etykieta | Prawdopodobieństwo obsadzenia [2] | R_c [nm] | R_{prp} [nm] |
|---------|----------|--------------------------------------|------------|----------------|
| Mg(11) | 96g | 0,695 | 0,3738 | 0,3205 |
| Al(12) | 96g | 0,314 | 0,3915 | 0,3505 |
| Mg(13) | 96g | 0,3938 | 0,2349 | 0,2005 |
| Al(14) | 96g | 0,6057 | 0,2755 | 0,2606 |
| Al(21) | 32e | 0,4816 | 0,0978 | 0,0000 |



Rysunek 4.2. Dwa klastry sferyczne, których środek stanowią atomy Mg(23) w pozycji 8b wraz z klastrem interfejsu między nimi. Klastry sferyczne są budowane na 72 pozycjach atomowych o prawdopodobieństwie obsadzenia $p < 1$, klaster interfejsu zaś na 26 pozycjach także z $p < 1$ [96]. Pozycje obsadzone przez atomy magnezu są zaznaczone na niebiesko, a pozycje obsadzone aluminium na czerwono. Odcień koloru jest tym bledszy im mniejsze jest prawdopodobieństwo obsadzenia danej pozycji. Kolorem zielonym oznaczono dwie pozycje w centralnej części interfejsu, możliwe do obsadzenia przez aluminium, z których jedna zawsze jest obsadzona, a druga zawsze pusta.



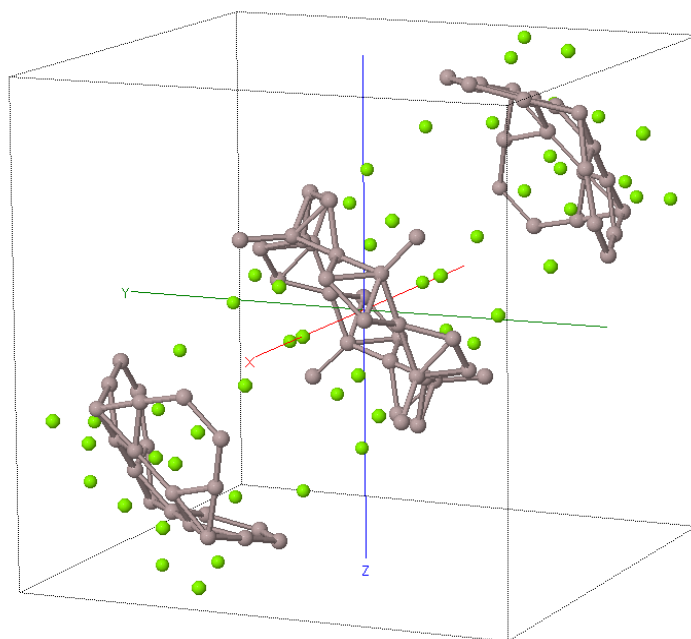
Rysunek 4.3. Wzajemne ułożenie sąsiadujących klastrów sferycznych (X,Y), oraz klastrów interfejsów (INT0, INT1, INT2) [96].

4.1.4. Pozycje atomowe z prawdopodobieństwem obsadzenia równym 1

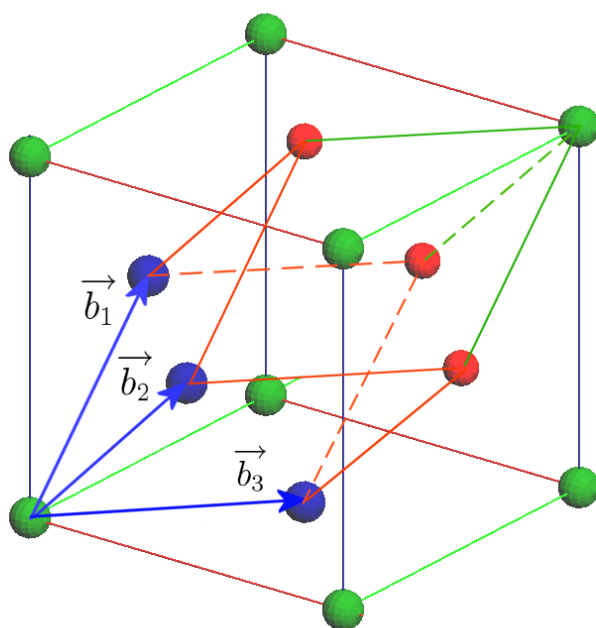
Wszystkie opisane powyżej klastry są zanurzone w zewnętrznej sieci pozycji atomowych z prawdopodobieństwem obsadzenia równym 1. Istnieją 104 takie pozycje atomowe, które stabilizują z zewnątrz całą konfigurację – pełnią rolę szkieletu zewnętrznego. Są one przedstawione na rysunku 4.4.

4.2. Komórka prymitywna

Faza $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$ posiada powierzchniowo centrowaną kubiczną komórkę elementarną. Komórkę tę można zastąpić równoważnymi jej komórkami prymitywnymi. Są to rombościany foremne, rozpięte na wektorach łączących środek układu współrzędnych z centralnymi punktami ścian sześciangu komórki elementarnej. Wektory te opisane jako \vec{b}_1 , \vec{b}_2 i \vec{b}_3 wraz z utworzoną przez nie komórką prymitywną są zaprezentowane na rysunku 4.5. Porównując objętości można przekonać się, że jedna komórka elementarna składa się z czterech komórek prymitywnych. W każdej z komórek prymitywnych



Rysunek 4.4. Zewnętrzna sieć 104 atomów o prawdopodobieństwie obsadzenia równym 1 tworząca szkielet układu. Otacza ona pozycje zaprezentowane na rysunku 4.2



Rysunek 4.5. Komórka prymitywna – rombościan foremny rozpięty na wektorach łączących początek układu współrzędnych z środkami ścian sześcianu opisującego komórkę elementarną.

znajdują się dwa klastry sferyczne i cztery klastry interfejsu. Oznacza to, że każda komórka prymitywna składa się z 210 pozycji atomowych z prawdopodobieństwem obsadzenia $p = 1$, $2 \times 72 = 144$ pozycji klastrów sferycznych z $p < 1$ i $4 \times 26 = 104$ pozycji klastrów interfejsu z $p < 1$. Pozycje te przedstawia rysunek 4.6.

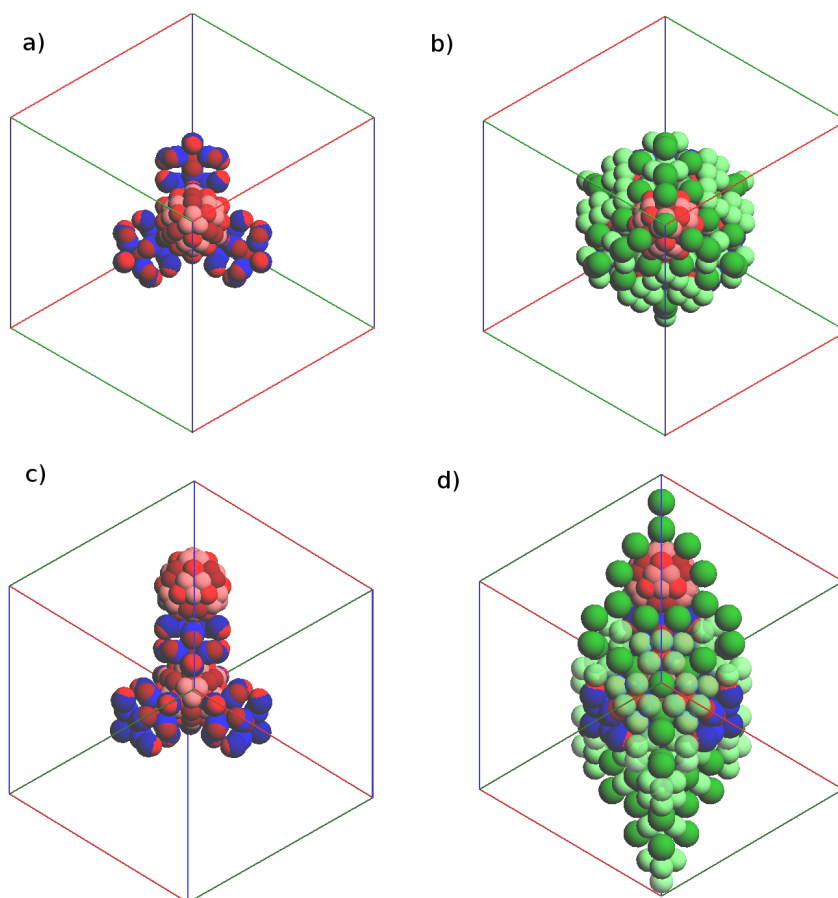
Przedstawiona na rysunku 4.6 komórka prymitywna dobrze opisuje strukturę stopu MgAl dla temperatur stopu niższych niż 214°C , w których kubiczna faza β o wysokiej symetrii i stałej $a = 2,82$ nm transformuje się do rombościennej fazy β' o niskiej symetrii i stałych sieci $a = 1,9968$ nm oraz $c = 4,89114$ nm [2]. Dyfrakcja rentgenowska pokazuje, że jednostka elementarna fazy β' jest bardzo bliska komórce prymitywnej fazy β . Porównując symetrię klastrów, z których składa się komórka prymitywna, można zauważyć, że klastry X i Y z rysunku 4.3 są równoważne w fazie wysokosymetrycznej β , lecz stają się nierównoważne w fazie niskosymetrycznej β' . Analogiczna zmiana zachodzi dla klastrów interfejsu. W fazie β klastry INT0, INT1, INT2 i INT3 są sobie równoważne i każdy z nich można przekształcić w pozostałe za pomocą operacji obrotu wokół pozycji 8b. W fazie β' klastry INT1, INT2 i INT3 nadal pozostają sobie równoważne, jednak przestają być równoważne klastrowi INT0.

4.3. Poszukiwanie modelu klastra sferycznego w otoczeniu pozycji 8b

Analiza struktury Mg_2Al_3 została rozpoczęta od klastra sferycznego, opisanego w punkcie 4.1.1. Próba porównania wszystkich możliwych konfiguracji tworzonych przez atomy, prowadzi do konieczności przegłądnięcia $2^{72} = 4,72 \times 10^{21}$ konfiguracji. Liczba ta jest w rzeczywistości trochę mniejsza, gdyż nie wszystkie pozycje atomowe mogą być obsadzone naraz w związku z kryterium minimalnej odległości między atomami [56]. Tak ogromna liczba konfiguracji prowadzi do problemu wysokiej złożoności obliczeniowej, co oznacza że nie jest możliwe proste porównanie energii potencjalnych wszystkich konfiguracji. Dlatego zastosowana została metoda "dziel i rządź" opisana w punkcie 2.4.1. Energia potencjalna konfiguracji atomowej obliczana jest według wzoru 2.2.

Poniżej przedstawiony jest schemat obliczeń.

1. Układ 72 pozycji atomowych zlokalizowanych na powierzchni sfery otaczającej



Rysunek 4.6. Komórka prymitywna składająca się z dwóch klastrów sferycznych i czterech klastrów interfejsu [96]. a) Widok z góry na klastry tworzące komórkę prymitywną. Widoczny jest klaster sferyczny oraz trzy klastry interfejsu. Pozycje atomowe klastrów sferycznych są zaznaczone różnymi odcieniami koloru czerwonego, przy czym kolor jest bardziej intensywny dla wyższego prawdopodobieństwa obsadzenia. Sąsiadujące z sobą pozycje atomowe klastra interfejsu są oznaczone przekrywającymi się kulami czerwoną i niebieską. W tym przypadku jedna pozycja pary jest obsadzona, a druga nie. b) Pozycje atomowe widoczne na a) zostały otoczone zewnętrznym szkieletem pozycji o prawdopodobieństwie obsadzenia $p = 1$, które oznaczone są kolorem zielonym. c) Widok z boku na klastry pokazane na a). Widoczne są: drugi klaster sferyczny, oraz klaster interfejsu pomiędzy klastrami sferycznymi, które były niewidoczne na rys. a). d) Klastry widziane z boku zostały obudowane pozycjami atomowymi o prawdopodobieństwie obsadzenia równym 1, które tworzą zewnętrzny szkielet.

atom centralny został podzielony na cztery części, będące czterema ćwiartkami sfery, składającymi się z 18 pozycji atomowych każda. W celu stabilizacji układu, do każdej z ćwiartek dodany został centralny atom magnezu $\text{Mg}(23)$. Każda z pozostałych pozycji atomowych może być obsadzona właściwym jej rodzajem atomu, bądź też pozostać pusta. Kolejne układy atomów są tworzone z wszystkich możliwych kombinacji tych stanów.

2. Dla wszystkich 2^{18} możliwych konfiguracji atomów na 18 pozycjach atomowych każdej ćwiartki obliczana jest energia potencjalna według wzoru 2.2. Jeśli obliczona energia potencjalna jest mniejsza od zera, a więc konfiguracja jest stabilna, to jest ona zapisywana w pliku. Jeśli energia potencjalna jest większa lub równa 0, wtedy zostaje pominięta z powodu niestabilności rozważanego układu atomów. Jeśli którekolwiek dwa atomy znajdują się w odległości bliższej niż 0,25092 nm, która jest minimalną dopuszczalną odległością między atomami [56], to taka konfiguracja również zostaje pominięta.
3. Z obliczonych w poprzednim kroku stabilnych konfiguracji ćwiartek sfery tworzone są połówki sfery. Każda stabilna konfiguracja pierwszej ćwiartki jest łączona z każdą stabilną konfiguracją drugiej ćwiartki. Daje to całkowitą liczbę $n_{q1} \times n_{q2}$ możliwych konfiguracji, gdzie n_{q1} jest liczbą stabilnych konfiguracji pierwszej ćwiartki, a n_{q2} liczbą stabilnych konfiguracji drugiej ćwiartki. Dla każdej z konfiguracji połowy sfery, która została utworzona w powyższy sposób, powtórnie obliczana jest energia potencjalna. Zapamiętywane są tylko konfiguracje z energią potencjalną mniejszą od zera. W analogiczny sposób tworzone są możliwe konfiguracje drugiej połówki sfery, powstające ze stabilnych konfiguracji trzeciej i czwartej ćwiartki.
4. Dopuszczalne konfiguracje całej sfery są tworzone poprzez połączenie każdej stabilnej konfiguracji pierwszej i drugiej połówki sfery. Dla takich konfiguracji liczona jest energia potencjalna i jeśli konfiguracja jest stabilna, zostaje ona zachowana. Ostatnim krokiem jest posortowanie konfiguracji, zaczynając od tych z najniższą energią potencjalną.

Algorytm ten wraz z uzyskanymi wynikami jest przedmiotem publikacji [97].

4.3.1. Analiza złożoności obliczeniowej algorytmu

Na złożoność obliczeniową każdego kroku wyliczania energii potencjalnej układu składa się obliczenie energii oddziaływania pomiędzy każdą parą atomów. Liczba wykonywanych operacji równa jest sumie postępu arytmetycznego o: wyrazie początkowym równym 1, wyrazie końcowym równym liczbie atomów tworzących układ, pomniejszonej o 1, różnicy równej 1.

Układy poddawane obliczeniom składały się z 19, 37 i 73 atomów, co wiązało się z obliczeniem energii oddziaływania między parą atomów odpowiednio 171, 666 i 2628 razy. Pozostaje jeszcze złożoność wynikająca z liczby konfiguracji, dla których energia jest liczona. Klasyczny algorytm przeglądania wszystkich możliwych konfiguracji ma złożoność rzędu $O(2^k)$, gdzie k jest liczbą pozycji atomowych o prawdopodobieństwie obsadzenia mniejszym od 1. Każdej z tych pozycji odpowiadają dwa stany: stan obsadzenia, lub braku obsadzenia. Z tego powodu liczba 2 jest podstawą funkcji wykładniczej przybliżającej złożoność obliczeniową. Rozważany układ sferyczny 73 pozycji atomowych, z których 72 ma prawdopodobieństwo obsadzenia mniejsze od 1, wymaga więc $2^{72} = 4,72 \times 10^{21}$ kroków obliczeń energii, co przemnożone przez 2628 obliczeń energii oddziaływania pomiędzy parami atomów w każdym z kroków, daje zawrotną liczbę $1,24 \times 10^{25}$ operacji.

Złożoność obliczeniowa algorytmu opisanego w punkcie 4.3 byłaby podobna, jeśli algorytm nie odrzucałby niestabilnych układów o energiach większych od 0 eV. Odrzucanie niestabilnych układów we wczesnych etapach obliczeń, gdzie energia jest obliczana dla układów składających się z mniejszej liczby atomów (ćwiartki i połówki sfery) powoduje olbrzymie redukcje w liczbie wykonywanych obliczeń. W obecnych badaniach wykonane zostało $6,23 \times 10^{12}$ obliczeń energii oddziaływania między dwoma atomami. Oznacza to, że zastosowany algorytm działał $1,99 \times 10^{12}$ (czyli praktycznie dwa biliony) razy szybciej, niż klasyczny przegląd wszystkich konfiguracji, dzięki czemu wykonanie obliczeń stało się możliwe.

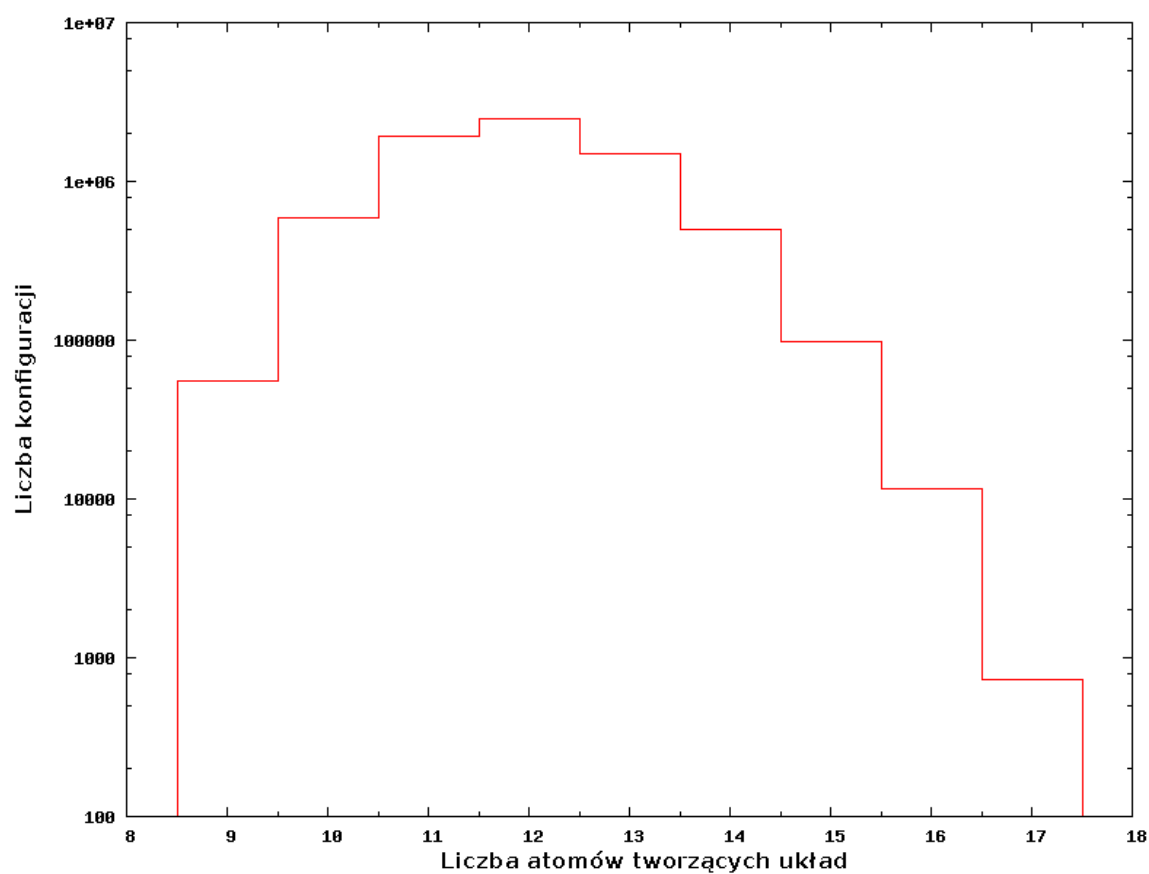
Tak ogromne przyspieszenie obliczeń jest możliwe dzięki przeglądaniu nie wszystkich konfiguracji, lecz jedynie konfiguracji stabilnych o energii potencjalnej mniejszej od zera. Wszystkie konfiguracje o dodatnich energiach potencjalnych, a więc niesta-

bilne, zostają odrzucone już na etapie układu z niewielką liczbą atomów. Pozwala to między innymi na szybkie wyeliminowanie konfiguracji, które nie spełniają kryterium minimalnej możliwej odległości. Istnieje niewielkie ryzyko, że odrzucony niestabilny układ atomów stawałby się stabilny dopiero po połączeniu z innym układem. Jeżeli układ atomów ma duży dodatni wkład do energii potencjalnej powodujący jego niestabilność na wczesnych etapach obliczeń, to nawet jeśli tę stabilność uzyskałby po połączeniu ćwiartek sfery w połówki lub połówek w całą sferę, to nie byłby dobrym kandydatem na układ o najniższej energii potencjalnej. Dlatego też obliczenia zostały przeprowadzone ze świadomością niewielkiego ryzyka pominięcia stabilnych konfiguracji, lecz przy założeniu, że zjawisko to jest marginalne i nie ma wpływu na najważniejsze uzyskane wyniki.

4.3.2. Analiza konfiguracji klastra sferycznego

Porównanie wszystkich stabilnych konfiguracji klastra sferycznego wskazało, że nie jest możliwe utworzenie klastra składającego się z liczby atomów większej niż 17 (centralny atom $\text{Mg}(23)$ i 16 atomów położonych na otaczającej go sferze). Histogram dla 7 151 186 stabilnych konfiguracji uzyskanych w zależności od liczby tworzących je atomów został zaprezentowany na rysunku 4.7. Dodanie kolejnych atomów powoduje skokowy wzrost energii układu, prowadzący do naruszenia jego stabilności energetycznej. Wynik ten jest zgodny z oczekiwaną średnią liczbą atomów równą 17,32 wskazaną w podpunkcie 4.1.1.

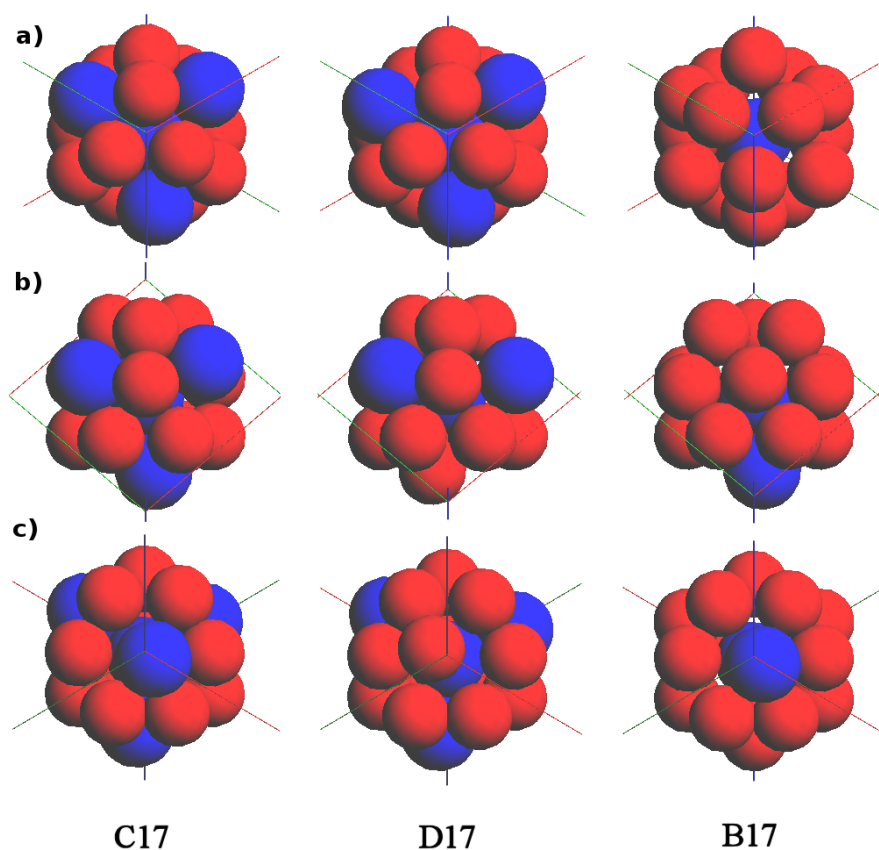
Najstabilniejszą konfigurację atomową posiada 17-atomowy układ o energii potencjalnej $E = -1,6934$ eV ($-0,0996$ eV na atom), który nazwany został C17. Konfigurację tę tworzy centralny atom $\text{Mg}(23)$, otoczony przez cztery atomy $\text{Mg}(19)$ oraz 12 atomów $\text{Al}(7)$. Odnaleziono zostało sześć równoważnych konfiguracji o tej energii, pozostających z sobą w bezpośrednich relacjach symetrii. Każde dwie z nich można przekształcić w siebie za pomocą operacji obrotu wokół pozycji 8b obsadzonej przez atom $\text{Mg}(23)$. Warto zauważyć, że konfiguracja ta różni się od jednej z konfiguracji zaproponowanych przez Jeglica w [56] i opisanych w rozdziale 2.2.1 jedynie obsadzeniem czterech pozycji atomowych – u Jeglica występuje obsadzenie 4 pozycji $\text{Al}(21)$, w konfiguracji C17 obsadzone są zaś pozycje $\text{Al}(7)$.



Rysunek 4.7. Histogram przedstawiający liczbę możliwych stabilnych konfiguracji atomowych w zależności od liczby atomów. Powstał on w wyniku przeglądu konfiguracji atomowych klastra sferycznego otaczającego atom magnezu Mg(23) w pozycji 8b według algorytmu opisanego w punkcie 4.3.

Tabela 4.3. Konfiguracje klastra sferycznego o najniższej energii potencjalnej. Kolumny Al(7)-Al(20), Mg(19), odpowiadające pozycjom atomowym z tabeli 4.1, zawierają liczbę atomów obsadzających wskazane pozycje dla odpowiedniej konfiguracji. E_s oznacza energię potencjalną na atom uzyskaną podczas przeglądu wszystkich konfiguracji według algorytmu z punktu 4.3. E_k jest energią potencjalną uzyskaną w wyniku procedury optymalizacji opisanej w punkcie 4.3.3.

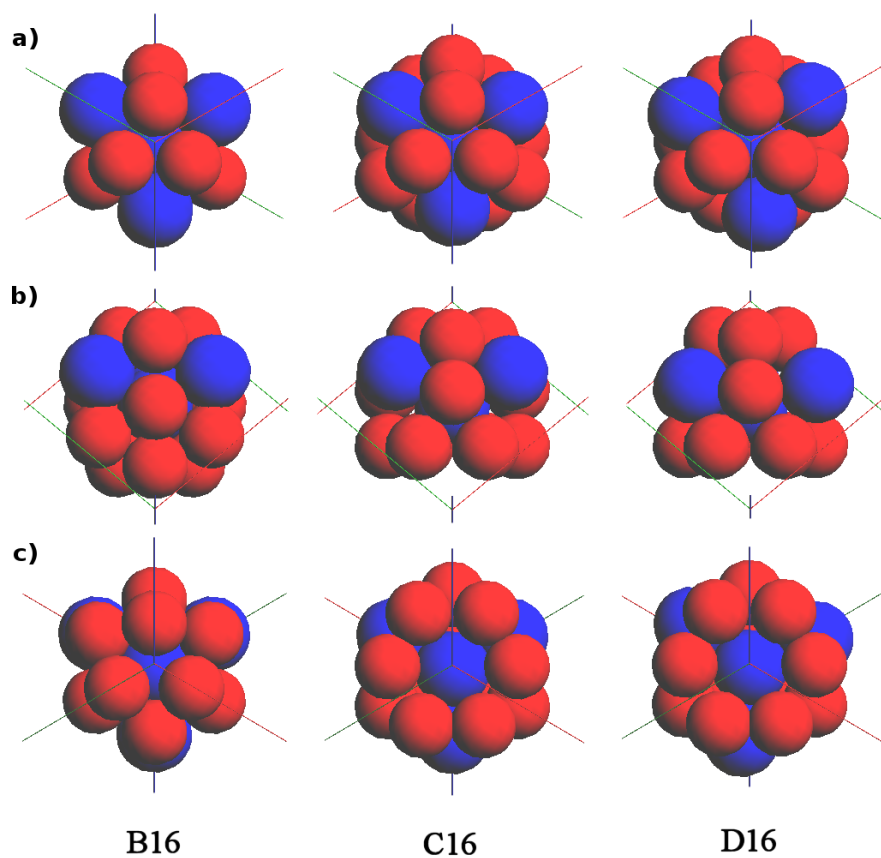
| Nazwa | | | | | | | | |
|-------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|------------|------------|
| konfigura- cji | Al(7) | Al(8) | Al(9) | Al(10) | Al(20) | Mg(19) | E_s [eV] | E_k [eV] |
| C17 | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | -0,0996 | -0,1468 |
| D17 | 12 | 0 | 0 | 0 | 1 | 3 | -0,0716 | -0,1348 |
| E17 | 12 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | -0,0428 | -0,1243 |
| B17 | 9 | 3 | 0 | 0 | 3 | 1 | -0,0205 | -0,1187 |
| A17 | 12 | 0 | 0 | 0 | 3 | 1 | -0,0150 | -0,1096 |
| G16 | 11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | -0,0990 | -0,1469 |
| F16 | 11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | -0,0981 | -0,1469 |
| E16 | 11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | -0,0969 | -0,1469 |
| D16 | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | -0,0896 | -0,1316 |
| C16 | 12 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | -0,0884 | -0,1315 |
| B16 | 3 | 3 | 3 | 3 | 0 | 3 | -0,0886 | -0,1262 |



Rysunek 4.8. Energetycznie zoptymalizowane 17-atomowe klastry sferyczne. (a) widok z góry, (b) widok z boku, (c) widok z dołu. Konfiguracje te obrazują układy z tabeli 4.3 [96].

Poza konfiguracją o najniższej energii otrzymano z obliczeń również kilkadziesiąt układów o energiach wyższych o mniej niż 0,01 eV od najniższej energii układu. Każdy z tych układów był obserwowany w co najmniej kilku wariantach, przekształcalnych w siebie nawzajem za pomocą podstawowych operacji symetrii. Uzyskane wyniki, zaprezentowane w tabeli 4.3, uszeregowane są od najniższych energii. Kilka najbardziej charakterystycznych z przebadanych konfiguracji zostało przedstawionych na rysunkach 4.8 i 4.9.

Wszystkie ze znalezionych 17-atomowych konfiguracji o niskiej energii były zbliżone budową do wielościanu Friaufa z różnymi obsadzeniami pozycji atomowych. Konfiguracje 16-atomowe najczęściej również przypominały budowę wielościan Friaufa, lecz z defektem polegającym na usunięciu jednego z atomów. Znaleziono zostały również konfiguracje 16-atomowe, takie jak B16, przypominające budowę graniastosłup o pod-



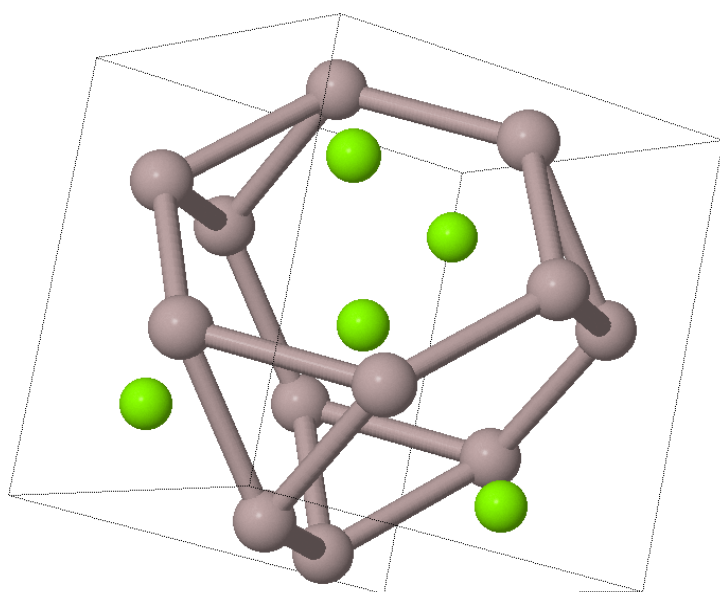
Rysunek 4.9. Energetycznie zoptymalizowane 16-atomowe klastry sferyczne. Pierwsza linia (a) to widok z góry, druga (b) – widok z boku, trzecia (c) – widok z dołu. Konfiguracje te obrazują układy z tabeli 4.3 [96].

stawie pięciokąta foremego. Przedstawione konfiguracje klastra sferycznego zostały użyte w dalszych obliczeniach, w których większe układy atomowe były składane z elementarnych klastrów.

4.3.3. Optymalizacja konfiguracji klastra sferycznego metodą symulowanego wyżarzania

Wszystkie obliczenia, opisane w punkcie 4.3.2, zostały wykonane na zdyskretyzowanym zbiorze pozycji atomowych o różnym prawdopodobieństwie obsadzenia tych pozycji. Najbardziej interesujące konfiguracje, czyli te, które miały najniższą energię, zostały poddane dalszej optymalizacji metodą symulowanego wyżarzania. Minimalizowana była energia potencjalna układu, w funkcji położenia atomów, które zmieniały się w ciągłej trójwymiarowej przestrzeni. Poszukiwana była energia odpowiadająca najbardziej stabilnej konfiguracji, czyli energia stanu podstawowego, odpowiadająca globalnemu minimum energii. Standardowe symulacje rozpoczynały się w temperaturze 700 K i były wykonywane w 200 000 kroków (2 000 000 dla małej liczby atomów). Temperatura była obniżana co 50 kroków o 1%. Wylosowany atom mógł się poruszać w jednym kroku symulacji w trójwymiarowej przestrzeni ograniczonej sześcianem o boku równym 0,1 nm. Bok tego sześcianu malał o 0,5% co każde 150 kroków algorytmu, ale tylko wtedy, jeśli mniej niż 10% losowanych konfiguracji zostało zaakceptowanych w ciągu ostatnich 150 kroków. W przeciwnym wypadku bok sześcianu pozostawał bez zmian.

Zastosowanie minimalizacji za pomocą algorytmu symulowanego wyżarzania na ogół prowadziło do niewielkiego przesunięcia atomów składających się na konfigurację klastra sferycznego, co powodowało większą symetrię oraz niższą energię układu. Warto zwrócić uwagę na to, że klastry sferyczne były w tym przypadku optymalizowane w izolacji bez uwzględnienia sąsiednich klastrów, które występują w rzeczywistych układach. Dla najbardziej stabilnej konfiguracji C17, optymalizacja doprowadziła do obniżenia energii z $E = -1,6934$ eV ($-0,0996$ eV na atom) do $E = -2,4949$ eV ($-0,1468$ eV na atom). Atomy w pozycjach Mg(19) zostały nieco przesunięte do miejsc oddalonych 0,3067 nm od atomu centralnego Mg(23). Atomy w pozycjach Al(7) zostały przesunięte w pozycje odległe od atomu centralnego o 0,3214 nm. Kąt pomiędzy atomami



Rysunek 4.10. 17-atomowa zoptymalizowana konfiguracja klastra sferycznego Mg_2Al_3 uzyskana w wyniku zastosowania algorytmu symulowanego wyżarzania. Atomy Mg(19) wraz z centralnym Mg(23) są zaznaczone na zielono. Tworzą one idealny czworościan. Atomy Al(7) zaznaczone na szaro tworzą idealny wielościan Friaufa.

Mg(19) - Mg(23) - Mg(19) wyniósł $109,5^\circ$, co wskazuje, że atomy Mg(19) utworzyły idealny czworościan. Atomy Al(7) utworzyły idealny wielościan Friaufa, przenikający się z czworościanem tworzonym przez atomy Mg(19). Układ atomów o minimalnej energii został przedstawiony na rysunku 4.10. Wyniki optymalizacji dla pozostałych wyróżnionych konfiguracji klastra sferycznego przedstawia kolumna E_k w tabeli 4.3.

4.4. Większe układy konstruowane z klastrów

Dzięki znalezieniu najkorzystniejszej energetycznie konfiguracji klastra sferycznego, możliwe jest budowanie na jego bazie większych konfiguracji, odwzorowujących większy obszar komórki elementarnej Mg_2Al_3 .

4.4.1. Dwa klastry sferyczne

Pierwsza ze struktur budowanych na bazie klastra sferycznego powstaje z połączenia dwóch klastrów tego typu. Układy takie występują w komórce elementarnej $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$ i charakteryzują się symetrią względem punktu leżącego dokładnie w środku odległości pomiędzy oboma klastrami. Oba klastry sferyczne są sobie równoważne. Podobny układ klastrów występuje w fazie $\beta'\text{-Mg}_2\text{Al}_3$ z tym, że w tej fazie oba klastry nie muszą być sobie równoważne. Przeprowadzona została symulacja polegająca na przeglądzie wszystkich stabilnych konfiguracji takiego układu. Najpierw z jednego klastra sferycznego poprzez inwersję względem środka układu współrzędnych uzyskano drugi klaster. Następnie przeglądnięto iloczyn kartezyjski konfiguracji stabilnych klastra pierwszego, uzyskanych z obliczeń wykonanych w punkcie 4.3 i analogicznych stabilnych konfiguracji klastra drugiego. Konfiguracją o najniższej energii okazał się układ dwóch klastrów 17-atomowych (C17 + C17) o energii -3,3817 eV (-0,0995 eV na atom). W grupie stabilnych konfiguracji, ale o wyższych energiach, można było też zaobserwować kombinacje pozostałych klastrów opisanych w tabeli 4.3, przy czym większą stabilność wykazywały układy złożone z dwóch klastrów 17-atomowych oraz klastra 17-atomowego i 16-atomowego.

4.4.2. Dwa klastry sferyczne uzupełnione o interfejs

Dla najbardziej stabilnych układów dwóch klastrów sferycznych, uzyskanych w punkcie 4.4.1, wykonany został przegląd wszystkich możliwych konfiguracji interfejsu, który jest tworzony przez atomy z tabeli 4.2. Pozycje atomowe w tym klastrze występują parami w tak bliskiej odległości, iż nie jest możliwe ich równoczesne obsadzenie. Cecha ta została wykorzystana do uproszczenia obliczeń, w których przyjęto, że przeglądany jest układ 13 pozycji atomowych, z których każda mogła występować w 3 konfiguracjach:

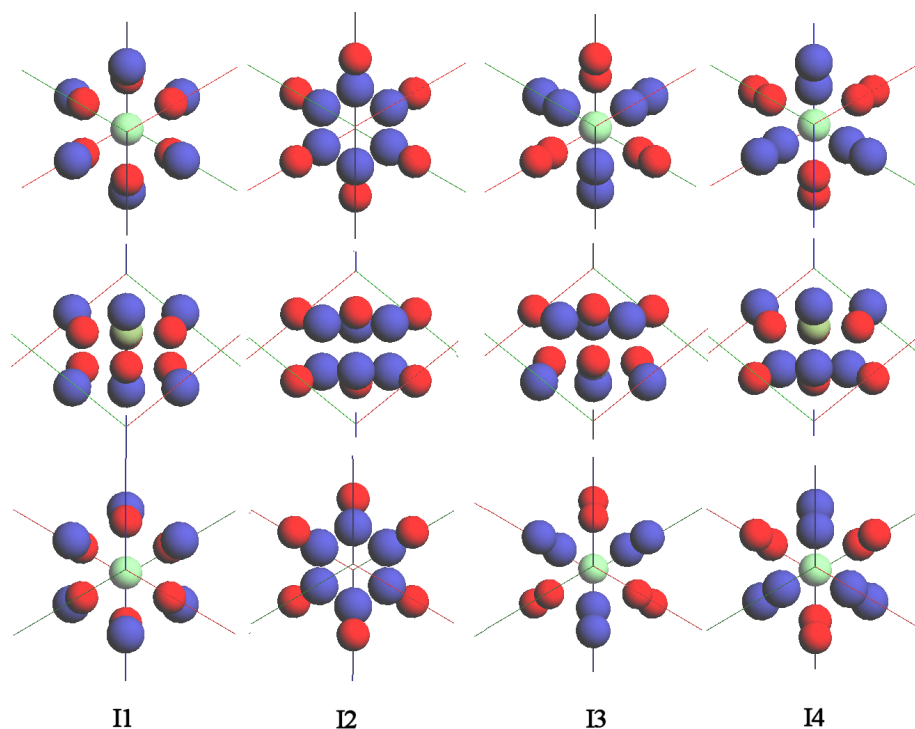
1. konfiguracja: pozycja atomowa jest obsadzona atomem magnezu,
2. konfiguracja: pozycja atomowa jest obsadzona atomem aluminium,
3. konfiguracja: pozycja atomowa jest pusta.

W ten sposób liczba konfiguracji do przejrzenia została zredukowana z $2^{26} = 6,7 \times 10^7$ do $3^{13} = 1,5 \times 10^6$, co oznacza ok. 42-krotną redukcję czasu obliczeń. Obliczenia wykazały, że lista konfiguracji interfejsów, które umożliwiają uzyskanie stabilności układu jest dość krótka i składa się z dziesięciu konfiguracji. Wszystkie składają się z 13 lub 12 atomów z różnym udziałem Al i Mg. Konfiguracje te różnią się również sposobem obsadzenia pozycji atomowej Al(21) (dostępne są dwie, symetryczne względem środka klastra interfejsu pozycje) oraz obecnością lub brakiem osi potrójnej symetrii. Jedynie klastry posiadające taką oś mogą zajmować pozycje interfejsu INT0 z rysunku 4.3 i być obecne w wysokotemperaturowej fazie wysokosymetrycznej β . Klastry nie posiadające osi trójkrotnej symetrii mogą występować w pozycjach interfejsów INT1, INT2 i INT3 w niskotemperaturowej fazie niskosymetrycznej β' . Przegląd uzyskanych w trakcie obliczeń klas interfejsów jest przedstawiony w tabeli 4.4, oraz na rysunku 4.11.

Tabela 4.5 przedstawia wyniki dla układów złożonych z dwóch energetycznie optymalnych klastrów sferycznych X, Y (rysunek 4.3) oraz klastra interfejsu INT0 leżącego między nimi. Została ona podzielona na dwie części. W górnej prezentowane są układy powstałe z połączenia dwóch 17-atomowych klastrów sferycznych, a w dolnej układy utworzone z połączenia klastrów 16- i 17-atomowego. Dla każdej kombinacji klastrów X i Y zaprezentowane zostały dwa klastry interfejsu prowadzące do dwóch najniższych

Tabela 4.4. Klastry interfejsu tworzące układy atomowe o najniższych energiach potencjalnych. Kolumny Mg(11), Al(12), Mg(13) i Al(14) podają liczbę atomów obsadzających wskazaną pozycję atomową z tabeli 4.2. Kolumna "oś symetrii C_3 " wskazuje, czy jest obecna oś trójkrotnej symetrii, równoległa do przekątnej komórki elementarnej w kierunku [1,1,1]. Dwie pozycje atomowe Al(21) znajdują się w centralnej części klastra interfejsu, na tyle blisko siebie, że równocześnie może być obsadzona tylko jedna z nich. Stąd w kolumnie odpowiadającej tej pozycji zastosowano kodowe oznaczenie "góra" i "dół" aby rozróżnić konfiguracje w których obsadzona była pozycja znajdująca się powyżej i poniżej geometrycznego środka klastra interfejsu oraz "brak", gdy żadna z nich nie jest obsadzona.

| Symbol | Liczba atomów | Mg(11) | Al(12) | Mg(13) | Al(14) | Al(21) | oś symetrii C_3 |
|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|-------------------|
| I1 | 13 | 6 | 0 | 0 | 6 | góra | tak |
| I1' | 13 | 6 | 0 | 0 | 6 | dół | tak |
| I1'' | 12 | 6 | 0 | 0 | 6 | brak | tak |
| I2 | 12 | 0 | 6 | 6 | 0 | brak | tak |
| I3 | 13 | 3 | 3 | 3 | 3 | dół | tak |
| I4 | 13 | 3 | 3 | 3 | 3 | góra | tak |
| I5 | 13 | 5 | 1 | 2 | 4 | dół | nie |
| I6 | 12 | 5 | 1 | 2 | 3 | dół | nie |
| I7 | 13 | 5 | 1 | 3 | 3 | dół | nie |



Rysunek 4.11. Klastery interfejsu tworzące układy atomowe o najniższych energiach potencjalnych. Wiersz pierwszy pokazuje widok z góry, drugi – widok z boku, trzeci – widok z dołu względem osi $[1,1,1]$. Centralnie położona jasnozielona kula reprezentuje pozycję Al(21), posiadającą dwa alternatywne, symetryczne położenia opisane w tabeli 4.4.

energii układu (kolumny E_s). Dla niektórych z układów wykonywano optymalizację energii potencjalnej, wykorzystując bardziej stabilny energetycznie interfejs. Wyniki tej optymalizacji są zaprezentowane w kolumnie E_k .

Wyraźnie widać, że dla układu składającego się z dwóch symetrycznych 17-atomowych klastrów sferycznych oraz klastra interfejsu najniższą energię potencjalną zarówno przed procesem optymalizacji jak i po jego wykonaniu ma układ składający się z dwóch klastrów C17 i klastra interfejsu I1 (lub symetrycznego I1'). Jest to najlepszy kandydat do opisu struktury fazy β pod względem energetycznym. Trochę wyższe energie posiadają kombinacje klastrów sferycznych C17 i D17, a także układy z udziałem klastrów E17 i B17. W przypadku układów łączących klastry 16- i 17-atomowe z klastrem interfejsu najniższą energię potencjalną ma połączenia klastra C17 z klastrem E16 oraz klastrem interfejsu I1'' (równoważnym klastrowi I1 bez centralnego atomu). Trochę wyższą energię potencjalną uzyskano dla kolejnych połączeń klastra C17 z klastrami D16, C16, B16 i E16, oraz różnych wersji interfejsu I1. Warto zauważyć, że prawie wszystkie z wymienionych w tabeli 4.5 układów atomowych zawierają interfejs I1 lub jego symetryczny odpowiednik I1' lub też jego wersję I1'' z wyłączeniem centralnego atomu. Drugą ważną własnością jest dosyć znaczny spadek energii potencjalnej układu w wyniku przeprowadzonej optymalizacji, który w przypadku układu o najniższej energii wynosił -0,506 eV czyli ok. 44%.

Na rysunku 4.12 zaprezentowane są trzy przykładowe układy z tabeli 4.5. Pierwszy z nich – układ o najniższej energii C17-C17 może być użyty jedynie w wysokotemperaturowej wysokosymetrycznej fazie β , gdyż oba klastry sferyczne w nim występujące są sobie krystalograficznie równoważne. Dwa pozostałe układy: C17-D17 i C17-B17 złożone są z nierównoważnych klastrów, przez co są dobrymi kandydatami do opisu niskotemperaturowej i niskosymetrycznej fazy β' -Mg₂Al₃.

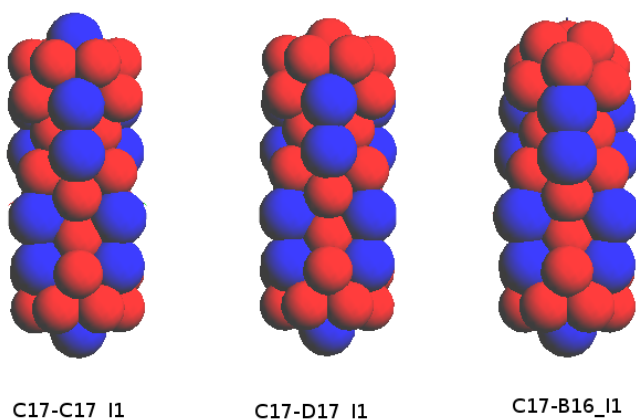
4.4.3. Dwa klastry sferyczne, klaster interfejsu i druga strefa

koordynacyjna dookoła klastrów sferycznych

Do uzyskanych w poprzednim punkcie konfiguracji dwóch klastrów sferycznych i klastra interfejsu dodawane były atomy na pozycjach tworzących drugą strefę koordynacyjną (opisanych w punkcie 4.1.3). Przeprowadzony przegląd energii potencjalnej,

Tabela 4.5. Wyniki dla układów złożonych z dwóch klastrów sferycznych i klastra interfejsu. Górna część tabeli podaje wyniki dla układów w których oba klastry sferyczne są 17-atomowe. Dolna część tabeli podaje wyniki dla układów w których jeden z klastrów sferycznych jest 16-, a drugi 17-atomowy. Kolumna Int. zawiera symbol interfejsu użytego w układzie, a kolumna E_s energię obliczoną dla tego układu na atom. Dla niektórych układów wykonano minimalizację energii na atom metodą symulowanego wyżarzania, której wyniki zawiera kolumna E_k .

| X17 | Y17 | Int | $E_s[\text{eV}]$ | Int | $E_s[\text{eV}]$ | $E_k[\text{eV}]$ |
|-----|-----|------|------------------|-----|------------------|------------------|
| C17 | C17 | I1' | -0,1148 | I1 | -0,1148 | -0,1654 |
| C17 | D17 | I1' | -0,1055 | I1 | -0,1056 | -0,1614 |
| D17 | C17 | I1 | -0,1055 | I1' | -0,1056 | -0,1614 |
| D17 | D17 | I1' | -0,0963 | I1 | -0,0963 | — |
| C17 | E17 | I1' | -0,0962 | I1 | -0,0963 | -0,1579 |
| E17 | C17 | I1 | -0,0962 | I1' | -0,0963 | -0,1579 |
| C17 | B17 | Ix | -0,0879 | I3 | -0,0893 | -0,1564 |
| D17 | E17 | I1' | -0,0870 | I1 | -0,0870 | — |
| X17 | Y16 | Int | $E_s[\text{eV}]$ | Int | $E_s[\text{eV}]$ | $E_k[\text{eV}]$ |
| C17 | E16 | I1'' | -0,1112 | Ix | -0,1112 | — |
| C17 | D16 | I1' | -0,1127 | I1 | -0,1127 | — |
| C17 | C16 | I1'' | -0,1092 | I1' | -0,1092 | — |
| C17 | B16 | I1' | -0,1092 | I1 | -0,1095 | — |
| D17 | E16 | I1' | -0,1017 | Ix | -0,1019 | — |
| D17 | D16 | I1 | -0,1032 | I1' | -0,1033 | — |
| D17 | C16 | I1'' | -0,0997 | I1' | -0,0998 | — |
| D17 | B16 | I1' | -0,0998 | I1 | -0,1001 | — |



Rysunek 4.12. Trzy przykładowe konfiguracje układu dwóch klastrów sferycznych z klastrem interfejsu. Wszystkie konfiguracje wykorzystują interfejs I1. Są to kombinacje C17-C17 (przykład dwóch takich samych klastrów sferycznych symetrycznych względem punktu znajdującego się w połowie odległości między nimi), C17-D17 (dwa nierównoważne 17-atomowe klastry sferyczne), C17-B16 (dwa klastry sferyczne o różnej liczbie atomów).

oraz jej minimalizacja metodą symulowanego wyżarzania wykazały, iż druga strefa koordynacyjna jest równoważna trzem klastrom interfejsu, z których każdy można przekształcić w pozostałe za pomocą operacji obrotu wokół pozycji Mg(23). Dlatego też układy atomowe, tworzące drugą strefę koordynacyjną, zostały zastąpione układami złożonymi z trzech klastrów interfejsu INT1, INT2 i INT3.

4.4.4. Komórka prymitywna

Z klastrów sferycznych i klastrów interfejsu skonstruowana została komórka prymitywna w sposób przedstawiony na rysunkach 4.3 i 4.6. Z rysunku 4.3 wynika, że jeden klaster sferyczny X jest otoczony czterema klastrami sferycznymi Y. Pomiedzy klastrami sferycznymi znajdują się klastry interfejsu. Z rysunku 4.6 wynika, że tylko jeden z klastrów sferycznych Y znajduje się w tej samej komórce prymitywnej co X. Oba są ze sobą połączone klastrem INT0. Interfejsy INT1, INT2 i INT3 łączą klaster X z trzema pozostałymi klastrami Y znajdującymi się w sąsiednich komórkach prymitywnych. Klastry te muszą być identyczne z klastrem Y z pierwszej komórki prymitywnej, gdyż znajdują się na krystalograficznie równoważnych pozycjach 8b. Interfejsy INT1,

INT2 i INT3 nie muszą być takie same jak INT0, ponieważ proste łączące środek klastra X i środki klastrów Y znajdujących się w sąsiednich komórkach prymitywnych nie są osiami potrójnej symetrii (jak to ma miejsce dla klastra INT0). Dlatego też konfiguracje zawierające interfejsy INT1, INT2 i INT3 muszą zostać obliczone osobno. Klaster INT0 jest im równoważny jedynie w wysokosymetrycznej fazie β , nie jest zaś w fazie niskosymetrycznej β' .

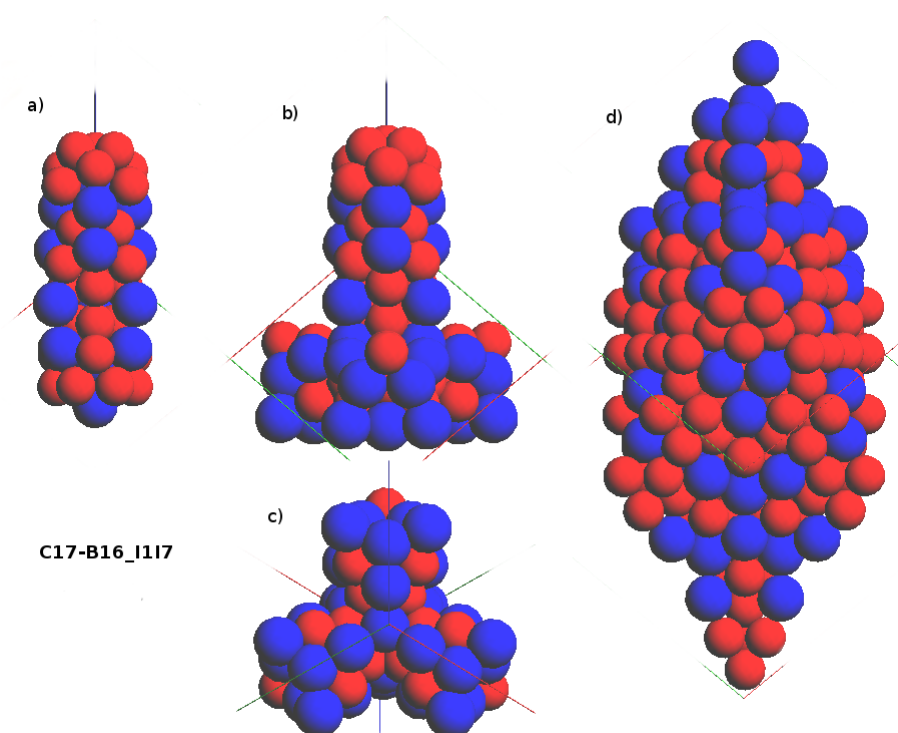
Wybór klastra interfejsu INT1 (a tym samym równoważnych mu interfejsów INT2 i INT3) pozwala na skonstruowanie układu składającego się z dwóch klastrów sferycznych i czterech klastrów interfejsu. Dodanie kolejnych 208 pozycji atomowych o prawdopodobieństwie obsadzenia równym 1 pozwala na utworzenie pełnej komórki prymitywnej zawierającej od 290 do 294 atomów. Kolejne etapy konstrukcji komórki elementarnej są zaprezentowane na rysunku 4.13, przedstawiającym budowanie układu C17-B17. Dla utworzonych w ten sposób komórek prymitywnych obliczana jest energia potencjalna bez uwzględnienia sąsiednich komórek. Prowadzi to do dość dużego udziału efektu powierzchniowego w obliczaniu energii. Wyniki obliczeń są zaprezentowane w tabeli 4.6. Komórki prymitywne nie zostały poddane optymalizacji energii, aby ich oryginalny rombościenny układ został zachowany do dalszych obliczeń wykorzystujących okresowe warunki brzegowe, pozwalające na wyeliminowanie efektu powierzchniowego. W tabeli widać, że najstabilniejsze układy są tworzone przez kombinacje klastra C17 z klastrami 16-atomowymi. Z drugiej strony układy oparte na klastrach D17 i B17, pomimo wyższych energii, również posiadają głębokie minima energetyczne, niewiele płytsze od minimum globalnego. Dla układów zawierających klastry C17 i D17, preferowany energetycznie jest klaster interfejsu I1, zaś dla układów opartych na klastrze B17 korzystniejszy energetycznie staje się klaster interfejsu I4.

4.4.5. Wprowadzenie okresowych warunków brzegowych

Aby zasymulować rzeczywiste warunki panujące we wnętrzu kryształu, zastosowane zostały okresowe warunki brzegowe dla różnych konfiguracji komórki prymitywnej otrzymanych w poprzednim punkcie. Centralna komórka prymitywna została obłożona dookoła 26 sąsiednimi komórkami. Znacznie zwiększało to liczbę atomów, oraz czas obliczeń. W celu redukcji czasu obliczeń z powstałego układu atomów wycinano kulę

Tabela 4.6. Wyniki obliczeń energii dla najstabilniejszych konfiguracji komórek prymitywnych. Każda konfiguracja jest jednoznacznie identyfikowana przez podanie klastrow X, Y, INT0 i INT1. E_s oznacza energię potencjalną, zaś E_a oznacza energię potencjalną na atom dla odpowiedniej konfiguracji komórki prymitywnej.

| X17 | Y16 | INT0 | INT1 | Liczba atomów | E_s [eV] | E_a [eV] |
|-----|-----|------|------|---------------|------------|------------|
| C17 | D16 | I1 | I7 | 293 | -57,7111 | -0,19697 |
| C17 | C16 | I1 | I7 | 293 | -57,5490 | -0,19641 |
| C17 | D16 | I1 | I3 | 293 | -57,1886 | -0,19518 |
| C17 | C16 | I1 | I3 | 293 | -57,0266 | -0,19463 |
| C17 | D16 | I1 | I5 | 293 | -56,8836 | -0,19414 |
| C17 | C16 | I1 | I5 | 293 | -56,7214 | -0,19359 |
| C17 | B16 | I1 | I7 | 293 | -56,6235 | -0,19325 |
| C17 | B16 | I1 | I3 | 293 | -56,1027 | -0,19148 |
| C17 | B16 | I1 | I5 | 293 | -55,7966 | -0,19043 |
| C17 | D16 | I1 | I1 | 293 | -55,5984 | -0,18976 |
| C17 | C16 | I1 | I1 | 293 | -55,4356 | -0,18920 |
| D17 | D16 | I1 | I7 | 293 | -57,2532 | -0,19540 |
| D17 | C16 | I1 | I7 | 293 | -57,0916 | -0,19485 |
| D17 | D16 | I1 | I3 | 293 | -56,7296 | -0,19362 |
| D17 | C16 | I1 | I3 | 293 | -56,5680 | -0,19306 |
| D17 | D16 | I1 | I5 | 293 | -56,4230 | -0,19257 |
| D17 | C16 | I1 | I5 | 293 | -56,2613 | -0,19202 |
| D17 | B16 | I1 | I7 | 293 | -56,1660 | -0,19169 |
| D17 | B16 | I1 | I3 | 293 | -55,6441 | -0,18991 |
| D17 | B16 | I1 | I5 | 293 | -55,3363 | -0,18886 |
| D17 | D16 | I1 | I1 | 293 | -55,1386 | -0,18819 |
| D17 | C16 | I1 | I1 | 293 | -54,9762 | -0,18763 |
| B17 | D16 | I4 | I7 | 293 | -56,4553 | -0,19268 |
| B17 | C16 | I4 | I7 | 293 | -56,2930 | -0,19213 |
| B17 | D16 | I4 | I3 | 293 | -55,9166 | -0,19084 |
| B17 | C16 | I4 | I3 | 293 | -55,7543 | -0,19029 |
| B17 | D16 | I4 | I5 | 293 | -55,6055 | -0,18978 |
| B17 | C16 | I4 | I5 | 293 | -55,4431 | -0,18923 |
| B17 | B16 | I4 | I7 | 293 | -55,3627 | -0,18895 |



Rysunek 4.13. Kolejne kroki konstrukcji komórki prymitywnej dla układu C17-B16. Rys. a) Dwa klastry sferyczne X,Y zostają połączone przez interfejs INT0. Rys. b) powstały w ten sposób układ zostaje otoczony trzema równoważnymi sobie interfejsami INT1, INT2 i INT3, widocznymi z dołu względem osi $[1,1,1]$ na Rys. c). Rys. d) utworzony układ zostaje umieszczony w zewnętrznym szkieletcie atomów o prawdopodobieństwie obsadzenia równym

1.

o środku w połowie przekątnej w kierunku $[1,1,1]$ centralnej komórki prymitywnej, co dało znaczne oszczędności czasu obliczeń. W tym celu dla wszystkich atomów obliczany był parametr ϵ_j według wzoru

$$\epsilon_j = \frac{r_{0j}}{R_u} \quad (4.1)$$

gdzie $r_{0j} = |\vec{r}_0 - \vec{r}_j|$, przy czym r_0 wskazuje punkt znajdujący się w połowie przekątnej $[1,1,1]$ centralnej komórki prymitywnej, a r_j wskazuje położenie j -go atomu układu. R_u jest połową długości przekątnej układu 27 sąsiadujących komórek prymitywnych w kierunku $[1,1,1]$, równą trójkrotności połowy przekątnej jednej komórki prymitywnej w kierunku $[1,1,1]$. Do obliczeń używane były tylko te atomy, dla których wyliczony parametr ϵ_j był mniejszy niż globalnie nałożone ograniczenie ϵ . Dla $\epsilon = 1$ wszystkie atomy układu 27 sąsiadujących komórek prymitywnych byłyby uwzględnione w obliczeniach. Wpływ tego uproszczenia obrazuje rysunek 4.14, pokazujący wartość energii potencjalnej układu w stanie początkowym (górna krzywa) i po procesie optymalizacji (dolna krzywa) w zależności od parametru ϵ ograniczającego ilość atomów uwzględnionych w obliczeniach. Widoczne jest, że wartości energii dla obu krzywych stabilizują się już dla wartości $\epsilon = 0,25$. W dalszych obliczeniach użyto parametru $\epsilon = 0,3$.

Do obliczeń zostały użyte konfiguracje uzyskane w punkcie 4.4.4. Po zastosowaniu dla nich periodycznych warunków brzegowych obliczana była energia potencjalna, zgodnie z wzorem 4.2, będącym zmodyfikowaną wersją wzoru 2.2:

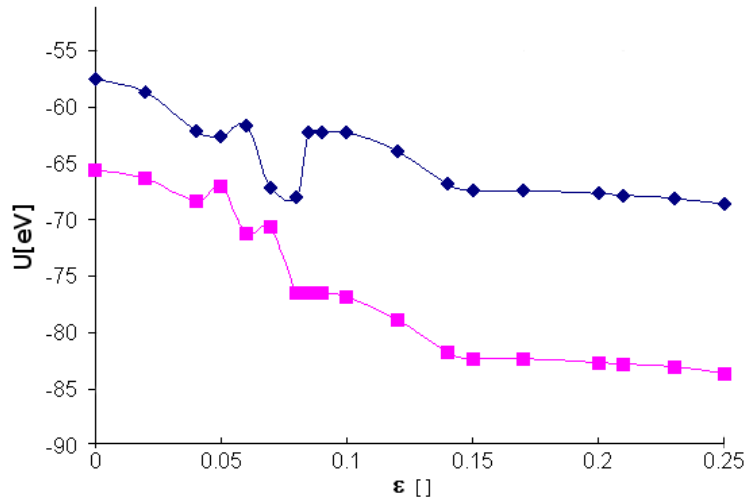
$$E = \sum_{i=1}^{N'_i} \sum_{\substack{j=1 \\ j>i}}^{N'_j} U(r_{ij}) \quad (4.2)$$

gdzie $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$, $U(r_{ij})$ jest energią potencjalną oddziaływania atomów położonych r_i i r_j (wzór 2.1), natomiast N'_i jest równa liczbie atomów w centralnej komórce prymitywnej, a N'_j jest równa liczbie wszystkich atomów użytych w obliczeniach, znajdujących się w komórce centralnej oraz w komórkach ją otaczających.

Po obliczeniu energii potencjalnej, wykonano jej optymalizację przy pomocy metody symulowanego wyżarzania. Dla każdego z układów optymalizacja była wykonywana kilkakrotnie. Najniższe z uzyskanych energii końcowych posłużyły do wyboru najkorzystniejszych energetycznie konfiguracji, których krótki przegląd przedstawia tabela 4.7. Każda z konfiguracji jest jednoznacznie zdefiniowana przez podanie typów kla-

Tabela 4.7. Przegląd energii konfiguracji komórek prymitywnych dla Mg_2Al_3 , składających się z różnych klastrow elementarnych. Wszystkie zaprezentowane komórki zawierają 293 atomy. Pogrubieniem zostały zaznaczone najniższe energie uzyskane w procesie symulowanego wyżarzania. Podkreślone wartości energii oznaczają przypadki w których symulowane wyżarzanie zakończyło doprowadziło do utworzenia stanu metastabilnego układu.

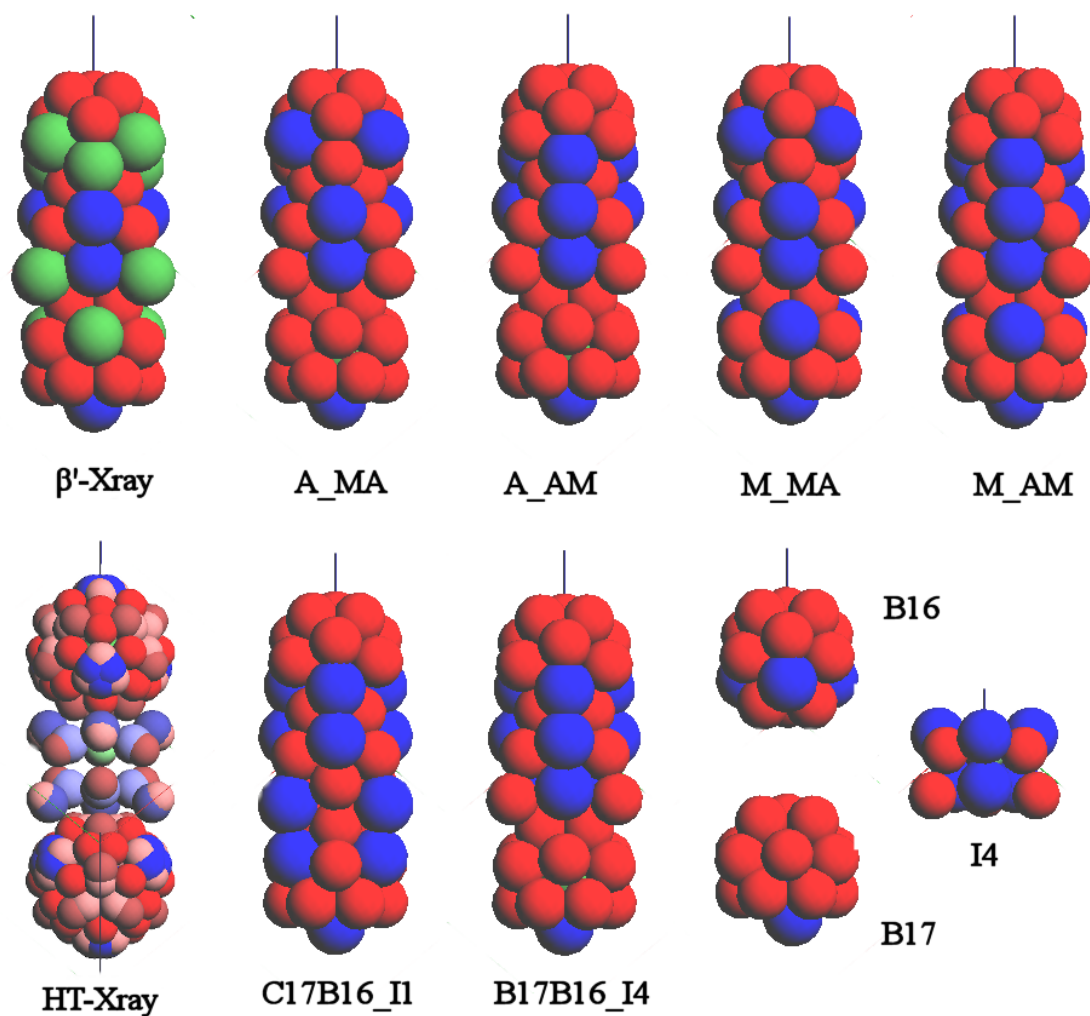
| X17 | Y16 | INT0 | INT1 | Il. at. | Mg | Al | %Mg | Typ | E_{si} | E_{sp} | E_k [eV] | E_k/at [eV] |
|--------------|---------------|------|------|---------|-----|-----|-------|-------|----------|----------|-----------------|----------------------|
| B17 | B16 | I4 | I7 | 293 | 112 | 181 | 38,22 | start | -55,35 | -78,05 | -83,6164 | -0,28538 |
| B17 | B16 | I4 | I7 | 293 | 112 | 181 | 38,22 | opt. | -55,90 | -82,40 | -83,5749 | -0,28524 |
| C17 | B16 | II | I7 | 293 | 115 | 178 | 39,25 | start | -56,65 | -79,40 | -84,3673 | -0,28794 |
| C17 | B16 | II | I7 | 293 | 115 | 178 | 39,25 | opt. | -56,70 | -83,20 | -84,3673 | -0,28794 |
| C17 | C16 | II | I7 | 293 | 115 | 178 | 39,25 | start | -57,55 | -68,60 | <u>-83,5051</u> | -0,28500 |
| C17 | C16 | II | I7 | 293 | 115 | 178 | 39,25 | opt. | -56,80 | -83,15 | -84,3679 | -0,28794 |
| C17 | D16 | II | I7 | 293 | 115 | 178 | 39,25 | start | -57,70 | -68,55 | -83,5049 | -0,28500 |
| C17 | D16 | II | I7 | 293 | 115 | 178 | 39,25 | opt. | -56,75 | -82,40 | -83,5054 | -0,28700 |
| D17 | B16 | II | I7 | 293 | 114 | 179 | 38,91 | start | -56,15 | -78,90 | -84,0253 | -0,28678 |
| D17 | B16 | II | I7 | 293 | 114 | 179 | 38,91 | opt. | -56,35 | -82,85 | -84,0253 | -0,28678 |
| D17 | C16 | II | I7 | 293 | 114 | 179 | 38,91 | start | -57,10 | -68,10 | <u>-83,1937</u> | -0,28394 |
| D17 | C16 | II | I7 | 293 | 114 | 179 | 38,91 | opt. | -56,65 | -82,35 | -84,0255 | -0,28678 |
| D17 | D16 | II | I7 | 293 | 114 | 179 | 38,91 | start | -57,25 | -68,05 | <u>-83,1993</u> | -0,28396 |
| D17 | D16 | II | I7 | 293 | 114 | 179 | 38,91 | opt. | -56,40 | -82,85 | -84,0256 | -0,28678 |
| β' -XA | β' -YAM | I4 | I7 | 293 | 112 | 181 | 38,22 | start | | -64,527 | -83,5748 | -0,28523 |
| β' -XA | β' -YMA | I4 | I7 | 293 | 112 | 181 | 38,22 | start | | -65,096 | -83,5752 | -0,28523 |
| β' -XM | β' -YAM | I4 | I7 | 293 | 115 | 178 | 39,25 | start | | -65,263 | -84,5034 | -0,28840 |
| β' -XM | β' -YMA | I4 | I7 | 293 | 115 | 178 | 39,25 | start | | -66,125 | -84,8799 | -0,28969 |



Rysunek 4.14. Zależność energii potencjalnej układu C17-C16 od parametru ϵ ograniczającego liczbę atomów uwzględnionych w obliczeniach. Górna krzywa przedstawia energię startowej konfiguracji komórki elementarnej, dolna zaś jej zoptymalizowaną wersję. Do obliczenia energii dla danego parametru ϵ użyte były wszystkie atomy układu, dla których parametry ϵ_j obliczone według wzoru 4.1 były mniejsze bądź równe od ϵ .

strów X17, Y16, INT0 i INT1. Pierwsze trzy grupy konfiguracji znajdujących się w tabeli różnią się użytym klastrem X17. Dodatkowo w tabeli podane są liczby atomów aluminium (kolumna Al) i magnezu (kolumna Mg) tworzące konfigurację oraz procentowy udział magnezu w stopie (kolumna % Mg). Obliczenia były wykonywane przy użyciu albo oryginalnych pozycji klastrów elementarnych albo ich wersji wynikającej z optymalizacji – są one oznaczone w kolumnie "typ" odpowiednio jako "start" i "opt.". Kolumna E_{s1} podaje energię potencjalną konfiguracji początkowej pojedynczej komórki prymitywnej, zaś kolumna E_{sp} energię potencjalną konfiguracji początkowej komórki prymitywnej obliczoną z uwzględnieniem periodycznych warunków brzegowych. Ostatnie dwie kolumny zawierają najniższą z energii uzyskanych w procesie optymalizacji z periodycznymi warunkami brzegowymi oraz tę samą energię przypadającą na atom.

W pierwszej grupie układów z tabeli 4.7 godna uwagi jest konfiguracja B17-B16, dla której obie symulacje początkowe zbiegają się do podobnej wartości energii, tworząc podobną konfigurację końcową. W drugiej grupie, która opisuje zachowanie klastra C17, wyniki są bardziej zróżnicowane. W wyniku procesu optymalizacji uzyskiwane



Rysunek 4.15. Porównanie propozycji obsadzenia pozycji o niezidentyfikowanym typie atomu obsadzającego w fazie β' oraz energetycznie zoptymalizowanych struktur z obliczeń [96]. W górnym wierszu widoczne są konfiguracje β' -Xray - modelu fazy β wynikające z eksperymentu, w którym zielone kule oznaczają pozycje atomowe, w których nie można jednoznacznie określić czy są obsadzane aluminium czy magnezem, oraz cztery możliwe realizacje obsadzenia tych pozycji w układach A_MA, A_AM, M_MA, M_AM. W dolnym wierszu pokazana jest struktura wysokotemperaturowej fazy β oraz trzy jej modele wynikające z analizy energetycznej.

są dwie geometrycznie odmienne od siebie konfiguracje o różnych wartościach energii potencjalnej. Pogrubione liczby podają najniższe energie uzyskane we wszystkich obliczeniach. Trzecia grupa zawiera konfiguracje klastra D17, przy których również są osiągnane dwie różne wartości energii potencjalnej, których dostępność jest uzależniona od konfiguracji startowej. W tabeli znajdują się trzy przypadki (oznaczone podkreśleniami), dla których nie jest osiągnięte globalne minimum energii. Wynika to ze zbyt dużej złożoności energii jako funkcji położenia atomów, co blokuje optymalizację przy niefaworyzowanych położeniach początkowych. Więcej takich przypadków można znaleźć w tabeli 4.6, ale żaden nie prowadzi do energii układu niższej niż opisane w tabeli 4.7.

4.5. Porównanie wyników dla faz β i β'

W celu weryfikacji uzyskanych wyników zostały one porównane z modelem fazy β' stopu Mg_2Al_3 utworzonym na podstawie danych uzyskanych z badań dyfrakcji promieni rentgenowskich. Struktura niskotemperaturowej fazy β' została do pewnego stopnia rozwiązana w publikacji [2]. Potwierdzone zostało, że klastry sferyczne zawarte w komórce prymitywnej nie są sobie równoważne [56, 62]. Obsadzenie kilku pozycji atomowych nie zostało określone. Są to pozycje: M7c (Al7), M10a (Al10), M19b (Mg19), należące do klastrów sferycznych X i Y, oraz M12a,b (Al12), M13c (Mg13), należące do klastrów interfejsu. Pozycje te są widoczne na rysunku 4.15 zaznaczone jako zielone kule w układzie β' -Xray, przedstawiającym model fazy β' utworzony w oparciu o analizę rentgenowską. Cztery sąsiadujące z nim układy: A_MA, A_AM, M_MA, M_AM powstają z układu β' -Xray poprzez obsadzenie pozycji oznaczonych na nim zielonymi kulami przez aluminium lub magnez. Nazwa układu jest tworzona z sposobu obsadzenia pozycji M7c, M10a i M19b, np. A_MA oznacza, że pozycja M7c jest obsadzona przez atom aluminium, M10a jest obsadzona przez atom magnezu, a pozycja M19b jest obsadzona przez atom aluminium. Dla układów tych wyliczono energię potencjalną (dolne wiersze tabeli 4.7). W tabeli 4.7 podano wyniki dla klastrów typu β' -XA lub β' -XM (ostatnia litera A lub M odpowiada pierwszej literze, poprzedzającej znak podkreślenia w oznaczeniach układów z rysunku 4.15) oraz klastra Y16 typu β' -YAM lub

β' -YMA (ostatnie dwie litery odpowiadają dwóm literom znajdującym się po znaku podkreślenia w oznaczeniach układów z rysunku 4.15).

W dolnym wierszu na rysunku 4.15 pokazana jest struktura zgodna z modelem wysokotemperaturowej fazy β z równoważnymi klastrami X i Y, utworzony na podstawie eksperymentu [2]. Kolejne dwa układy to energetycznie zoptymalizowane struktury C17-B16 oraz B17-B16 uzyskane z obliczeń. Można zauważyć, że model struktury B17-B16 jest identyczny z wersją A-AM struktury β' . Warto zauważyć, że nie była to struktura o najniższej energii (tabela 4.7). Struktura o najniższej energii, czyli C17-B16, jest bardziej podobna do wysokotemperaturowej fazy β niż do struktury β' , choć klastry ją tworzące nie spełniają wymagań wysokiej symetrii właściwej dla fazy β . Może ona być stanem przejściowym w przekształcaniu fazy β w fazę β' . Niewielkie różnice w energiach potencjalnych pomiędzy różnymi konfiguracjami wskazują, że w rzeczywistym układzie mogą współistnieć różne konfiguracje, co tłumaczy problem z prawdopodobieństwem obsadzenia poszczególnych pozycji atomowych mniejszym niż 1, który pojawia się w eksperymencie [2].

4.6. Entropia konfiguracyjna

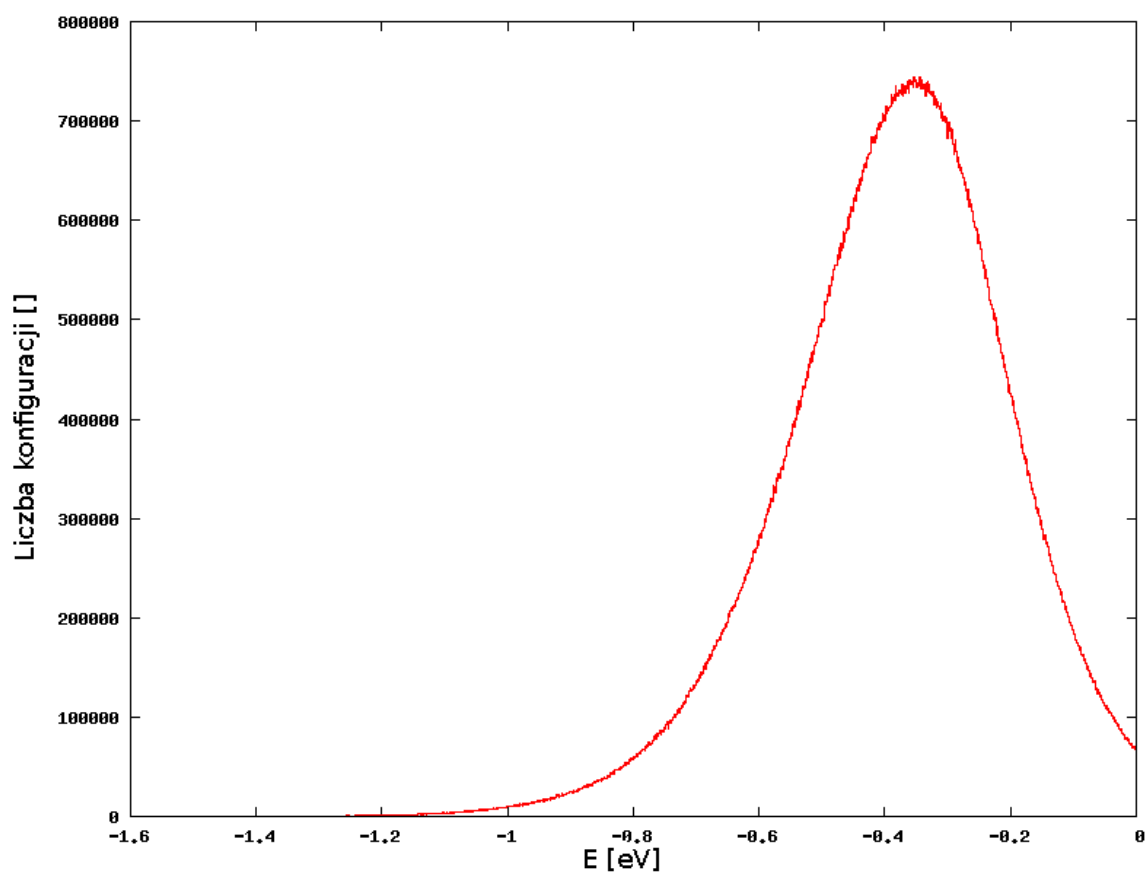
4.6.1. Entropia klastra sferycznego

Wielka liczba (3,7 miliardów) konfiguracji stabilnych uzyskanych z obliczeń, opisanych w sekcji 4.3, pozwala na obliczenie entropii konfiguracyjnej za pomocą metody zaprezentowanej w artykule [16]. Entropia konfiguracyjna jest liczona według następującego wzoru:

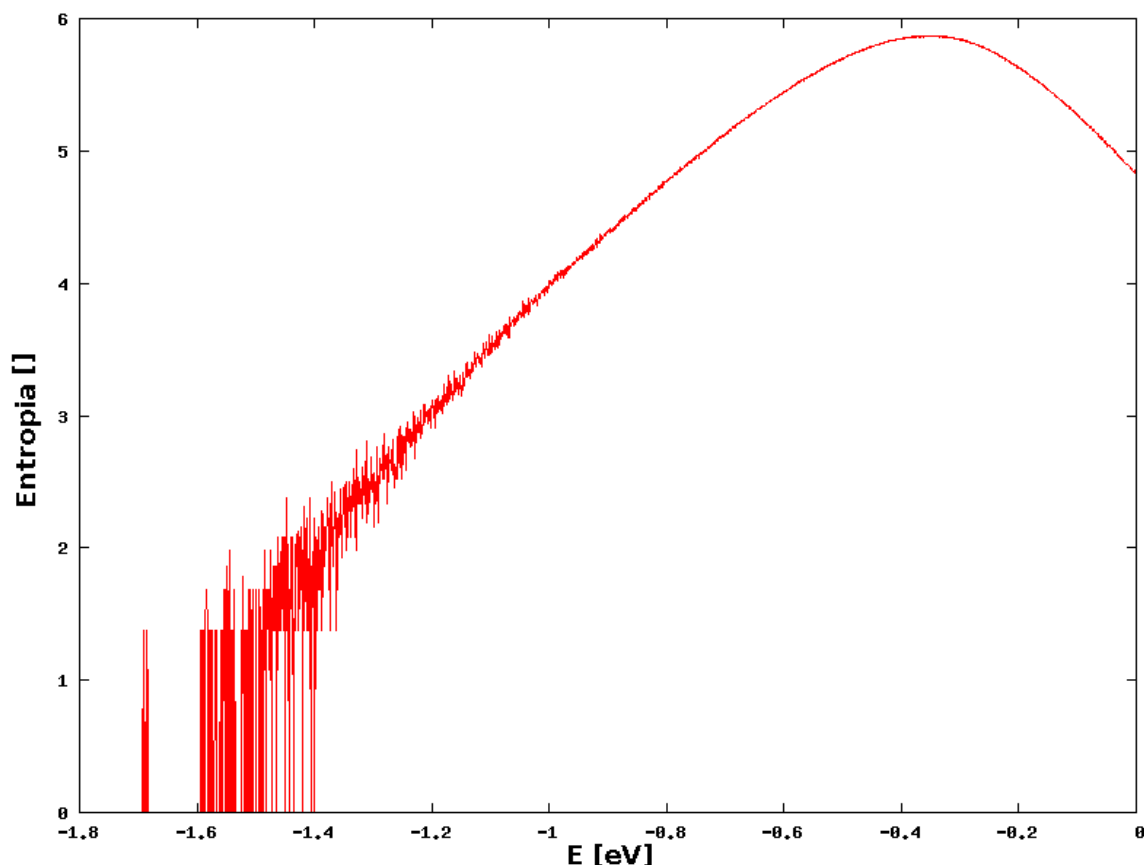
$$S(E) = \ln g(E) \quad (4.3)$$

gdzie $g(E)$ jest liczbą stanów układu o energii E , uzyskaną z histogramu przedstawiającego liczbę konfiguracji w zależności od energii E . Entropia S jest w tej rozprawie przyjęta jako wartość bezwymiarowa.

Histogram uzyskany z przeglądu konfiguracji klastra sferycznego otaczającego atom magnezu $\text{Mg}(23)$ jest zaprezentowany na rysunku 4.16. Widać na nim maksimum dla energii ok. -0,375 eV oraz wyraźny spadek liczby konfiguracji osiągających wartości energii zbliżającej się do 0. Widoczny jest również długi ogon rozciągający się w stronę



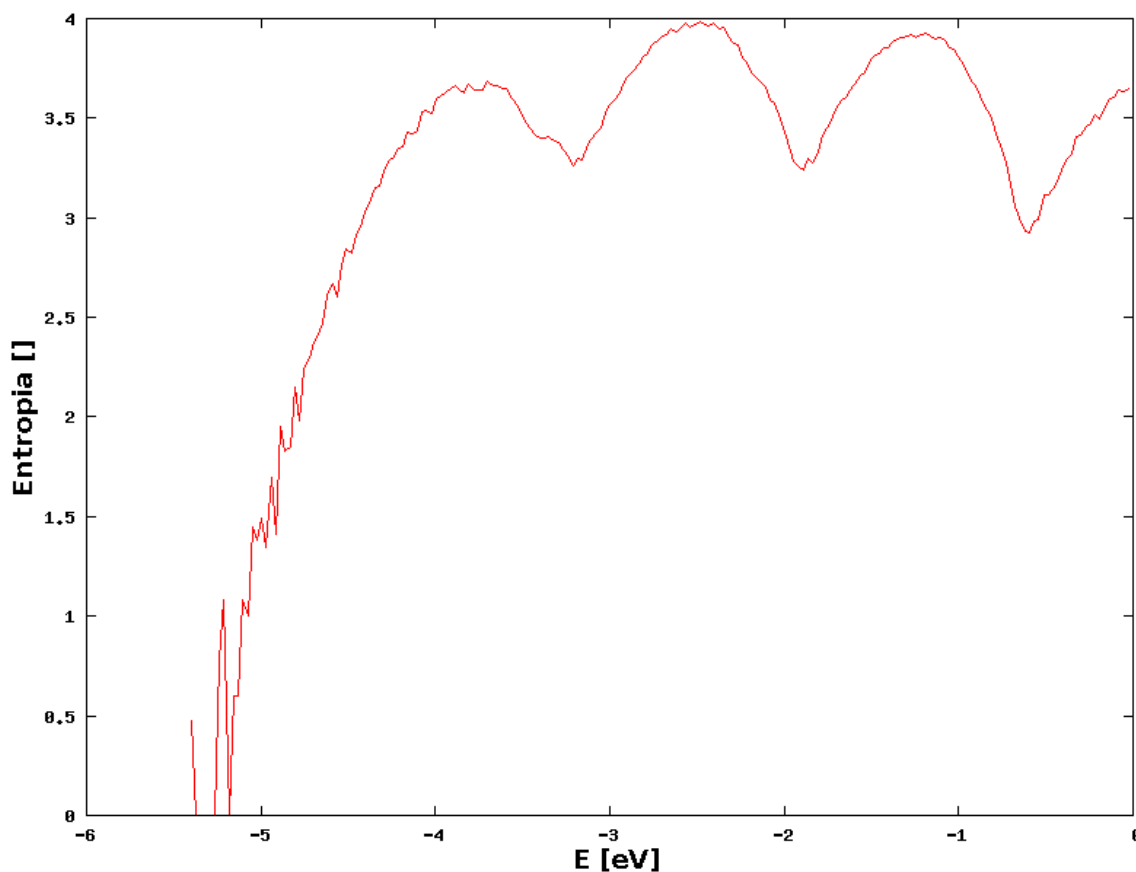
Rysunek 4.16. Histogram liczby konfiguracji w zależności od energii potencjalnej E , uzyskany na podstawie ok. 3,7 miliardów stabilnych konfiguracji atomowych klastra sferycznego otaczającego pozycję 8b zajmowaną przez $\text{Mg}(23)$.



Rysunek 4.17. Entropia konfiguracyjna dla klastra sferycznego 8b formowanego dookoła atomu $\text{Mg}(23)$, która została obliczona według wzoru 4.3 na podstawie histogramu z rysunku 4.16. Szczególnie interesująca jest duża przerwa energetyczna pomiędzy układami o najniższych energiach $E \approx -1,7$ eV a kolejnymi układami o energiach wyższych niż $E = -1,6$ eV.

Maksimum entropii przypada na energię $E \approx -0,375$ eV.

ujemnych energii. Za pomocą tego histogramu przy zastosowaniu wzoru 4.3 obliczona została entropia konfiguracyjna, która została zaprezentowana na rysunku 4.17. Można na nim zauważyć wąski obszar energii odpowiadający podstawowemu stanowi układu o energii $E \approx -1,7$ eV, który jest oddzielony od stanów o wyższej energii przerwą energetyczną szeroką na ok. 0,1 eV. Kolejne przerwy energetyczne są już dużo mniejsze, a przebieg entropii staje się ciągły wraz ze wzrostem energii. Można z tego wyciągnąć wniosek, że konfiguracje odpowiadające stanowi podstawowemu są zlokalizowane w wąskim przedziale energii. Przekształcenie tych konfiguracji do konfiguracji o wyższych energiach wymaga energii co najmniej 0,1 eV.



Rysunek 4.18. Entropia klastra interfejsu w funkcji energii potencjalnej E , uzyskana w wyniku przeglądu wszystkich stabilnych konfiguracji klastra interfejsu. Do układu dwóch klastrów 17-atomowych o najniższej energii potencjalnej dołączany był klaster interfejsu we wszystkich możliwych konfiguracjach. Na wykresie można zauważyć przerwę energetyczną szerokości ok. 0,15 eV pomiędzy stanem podstawowym o energii ok. -5,4 eV a stanami o wyższych energiach.

4.6.2. Entropia interfejsu oraz atomów drugiej strefy koordynacyjnej

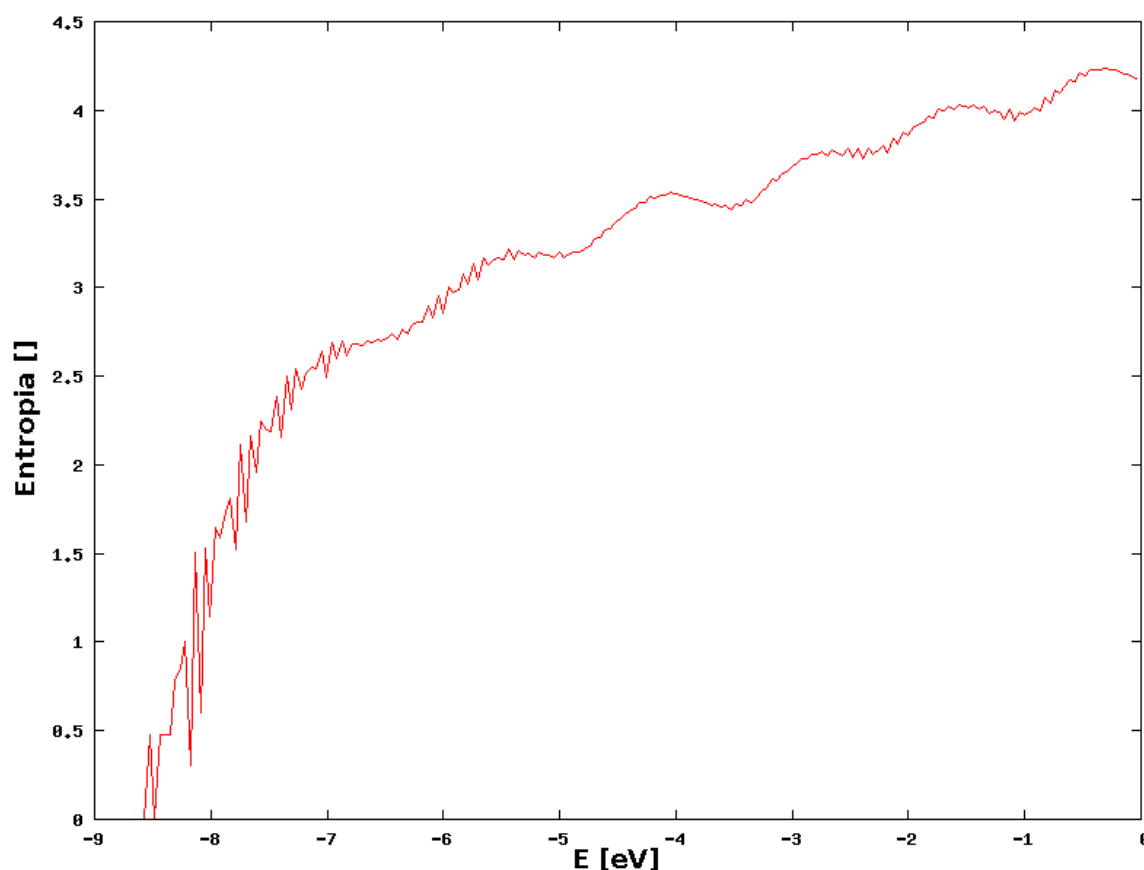
Obliczenia entropii w funkcji energii potencjalnej klastra interfejsu wykonano za pomocą przeglądu wszystkich jego stabilnych konfiguracji. Obliczenia energii dla każdej z konfiguracji klastra interfejsu wykonywano przez połączenie jej z układem dwóch 17-atomowych klastrów sferycznych o najniższej energii. Obliczona entropia została zaprezentowana na rysunku 4.18. Widać na nim, że podobnie jak dla entropii klastra sferycznego (wykres 4.17), stan podstawowy o najniższej energii (w przypadku rozważanego układu równej ok. -5,4 eV) jest oddzielony od stanów o wyższych energiach przerwą energetyczną o szerokości ok. 0,15 eV. Dla energii wyższych niż ok. -5,2 eV

wykres entropii w funkcji energii uciągła się. Wydaje się więc, że przejścia pomiędzy stanami energetycznymi w klastrze interfejsu są płynniejsze niż w klastrze sferycznym. Dla wyższych energii układu na wykresie można zauważyć oscylacje entropii. Entropia w okolicy $E = -3,8$ eV, $-2,5$ eV i $-1,2$ eV ma lokalne szerokie maksima. Wynika stąd, że osiągnięcie stanów o tych energiach jest bardziej prawdopodobne, aczkolwiek brak wyraźnych przerw energetycznych między nimi wskazuje na znaczną płynność przechodzenia układu pomiędzy tymi konfiguracjami.

Analogiczne obliczenia wykonano również dla grupy atomów tworzących drugą strefę koordynacyjną dookoła jednego z klastrów sferycznych. Do dwóch klastrów sferycznych połączonych klastrem interfejsu, tworzących układ o najniższej energii dodawano wszystkie możliwe konfiguracje klastra tworzonego na atomach znajdujących się w drugiej strefie koordynacyjnej dookoła jednego z klastrów sferycznych. Na tej podstawie utworzono histogram oraz wyliczono entropię zaprezentowaną na rysunku 4.19. W przeciwieństwie do wcześniejszych wykresów, entropia na rys. 4.19 jest na ogół ciągła już od wartości najniższej energii równej ok. $-8,6$ eV. Dla wyższych energii widoczne są niewielkie oscylacje, takie jak obserwowane dla stanów energetycznych klastra interfejsu. W świetle wykonanych wcześniej obliczeń, klastry tworzone na pozycjach atomowych drugiej strefy koordynacyjnej są równoważne klastrom z trzema obróconymi wokół pozycji $\text{Mg}(23)$ klastrami interfejsu. Ponieważ oscylacje entropii występowały dla pojedynczego klastra interfejsu, więc ich występowanie w układzie będącym złożeniem trzech klastrów interfejsu nie jest zaskoczeniem.

4.6.3. Rola wakansji w jednej z pozycji atomowych

W celu głębszego wyjaśnienia roli centralnych klastrów sferycznych X17 i X16, obliczono entropię konfiguracyjną układu dwóch klastrów sferycznych X17-Y17, oraz układu X17-Y16. Została ona zaprezentowana na rysunku 4.20. Widać na nim, że dla dwóch klastrów 17-atomowych, wykres entropii w funkcji energii potencjalnej przypadającej na atom jest nieciągły i wskazuje na istnienie konfiguracji o dość dobrze określonych dyskretnych poziomach energetycznych, pomiędzy którymi występują przerwy rzędu $0,002$ eV na atom. Jeśli z jednego z klastrów usunie się jeden atom, to wykres entropii staje się ciągły, z jedną przerwą energetyczną pomiędzy stanem podstawo-



Rysunek 4.19. Entropia układu atomów tworzących drugą strefę koordynacyjną dookoła jednego z klastrów sferycznych w funkcji energii potencjalnej E . Została ona uzyskana w wyniku przeglądu wszystkich możliwych stabilnych konfiguracji tego układu. Do obliczeń używano układu dwóch 17-atomowych klastrów sferycznych połączonych klastrem interfejsu, który miał najniższą energię potencjalną. Dołączane do niego były wszystkie możliwe konfiguracje klastrów tworzonych na pozycjach atomowych tworzących drugą strefę koordynacyjną dookoła jednego z klastrów sferycznych.

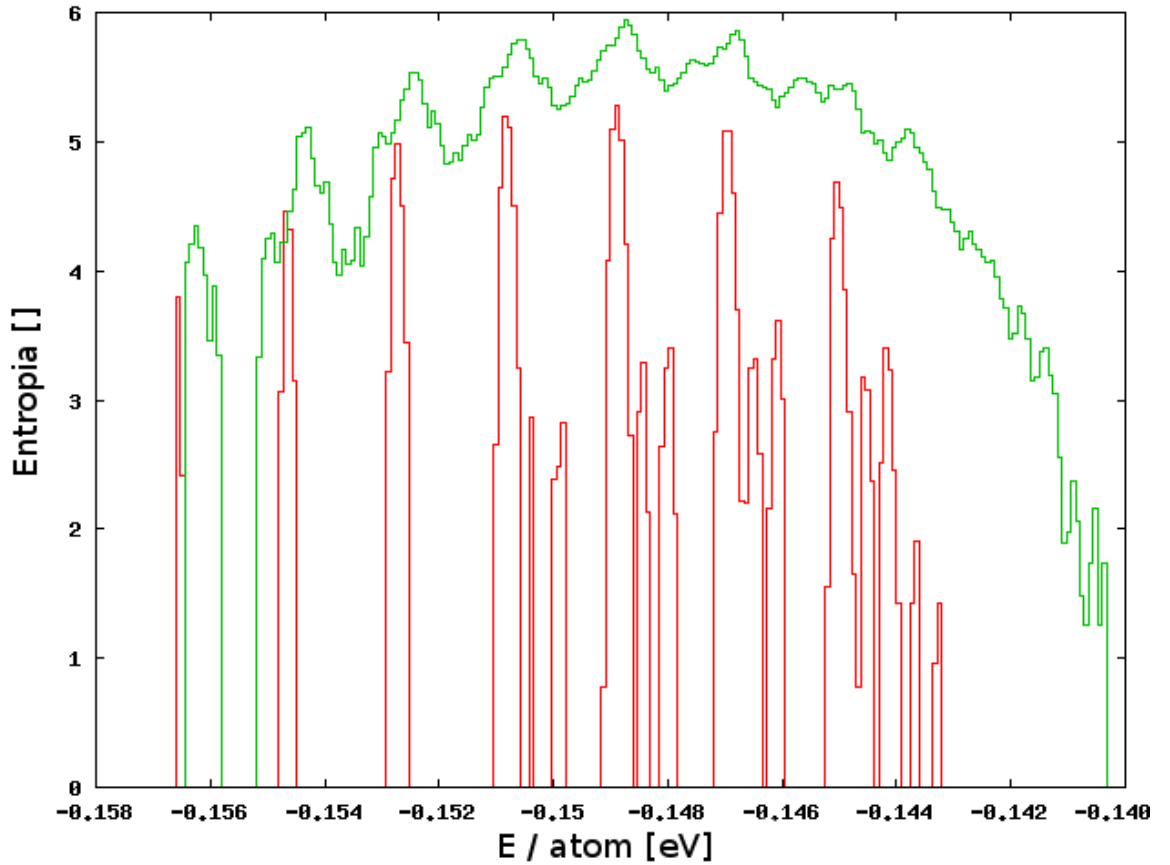
wym a stanami o wyższej energii. Przerwa ta jest dużo mniejsza niż odpowiadająca jej przerwa energetyczna występująca w układzie dwóch klastrów 17-atomowych, a stan podstawowy ma energię nieco wyższą. Przedstawiony wykres pokazuje, jak dużą rolę pełni obecność lub brak jednego atomu w jednym z klastrów. Układ z defektem może w dużo prostszy i płynniejszy sposób przechodzić pomiędzy stanami o różnych energiach, podczas gdy układ bez defektu występuje w wąskich przedziałach energii i potrzebuje znacząco większej energii do zmiany stanu. Zaobserwowany efekt może mieć duże znaczenia dla termodynamicznego zachowania się stopu.

4.7. Pozostałe symulacje przeprowadzone dla komórki elementarnej Mg_2Al_3

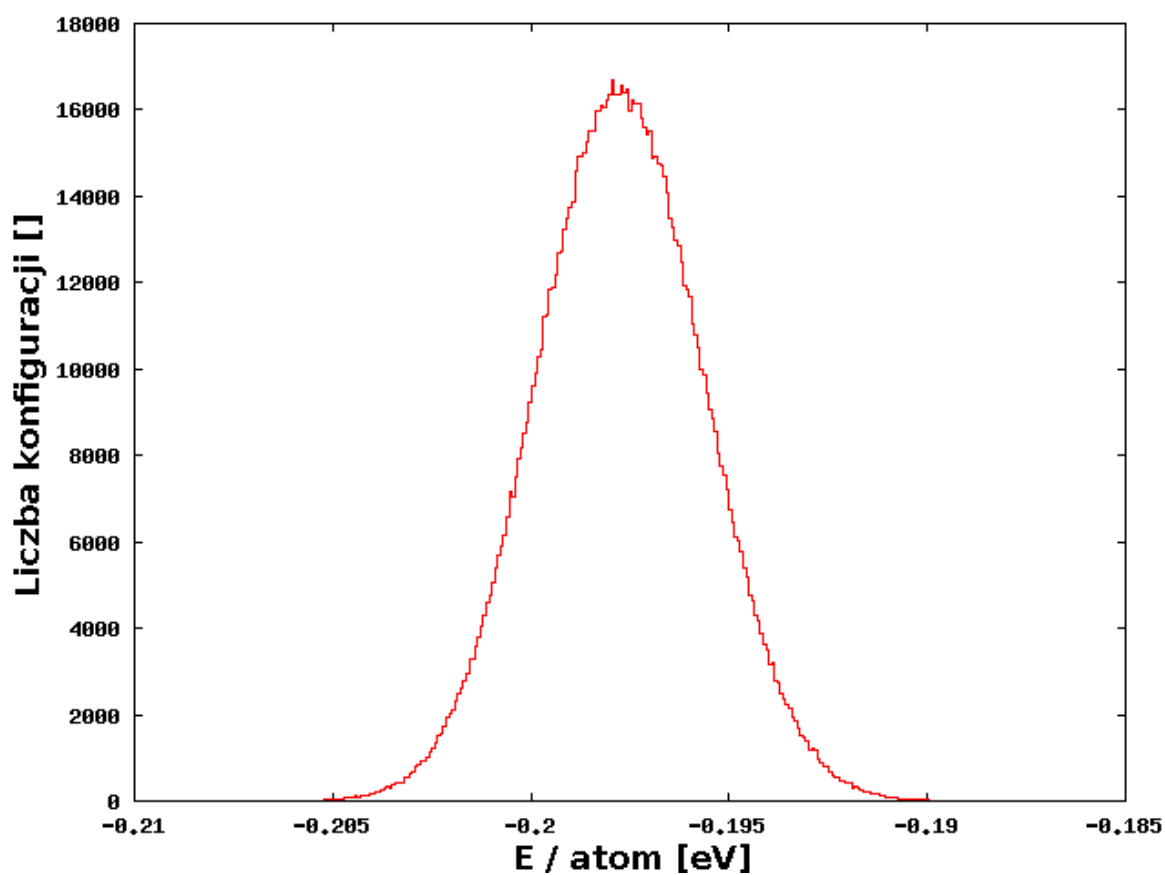
4.7.1. Losowe konfiguracje atomów w komórce elementarnej

Przeprowadzone w tej części badań symulacje opierały się na losowym obsadzeniu dyskretnego zbioru pozycji atomowych wchodzących w skład komórki elementarnej Mg_2Al_3 . Każdy krok symulacji rozpoczynał się od wylosowania ciągu składającego się ze wszystkich pozycji atomowych występujących w komórce elementarnej. Następnie obsadzano atomami pozycje atomowe w kolejności występowania w wylosowanym ciągu. Wraz z dodaniem kolejnego atomu, sprawdzane było kryterium minimalnej odległości pomiędzy atomami układu. Jeśli obsadzenie pozycji powodowało złamanie tego kryterium, to taka pozycja nie była obsadzana i następowało przejście do próby obsadzania kolejnej pozycji w wylosowanym ciągu. Po obsadzeniu wszystkich możliwych pozycji obliczana była energia potencjalna utworzonego układu. Wykonano 1 200 000 kroków powyższej symulacji, co pozwoliło na narysowanie histogramu przedstawionego na rysunku 4.21 i obliczenia na podstawie wzoru 4.3 entropii zaprezentowanej na rysunku 4.22. Najniższa z uzyskanych energii wynosiła -241,194 eV dla układu 1164 atomów, co daje energię na atom równą -0,2072 eV. Maksimum obliczonej entropii występuje dla energii na atom równej -0,1977 eV.

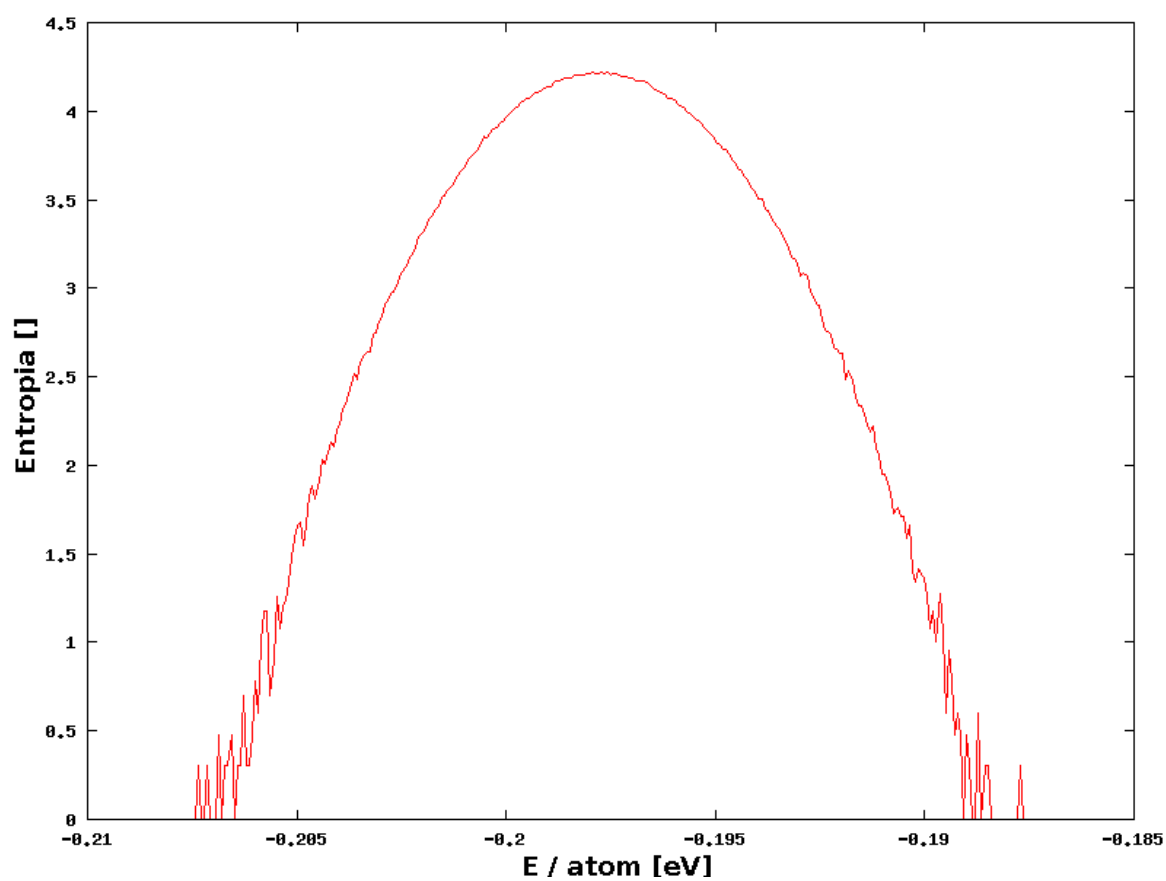
Układ atomów o najniższej energii został następnie poddany dalszej optymalizacji z użyciem algorytmu symulowanego wyżarzania. W 200 000 krokach algorytmu zmniejszano temperaturę z 450 K co 50 kroków o 1%, zaś bok sześcianu, w którym losowane



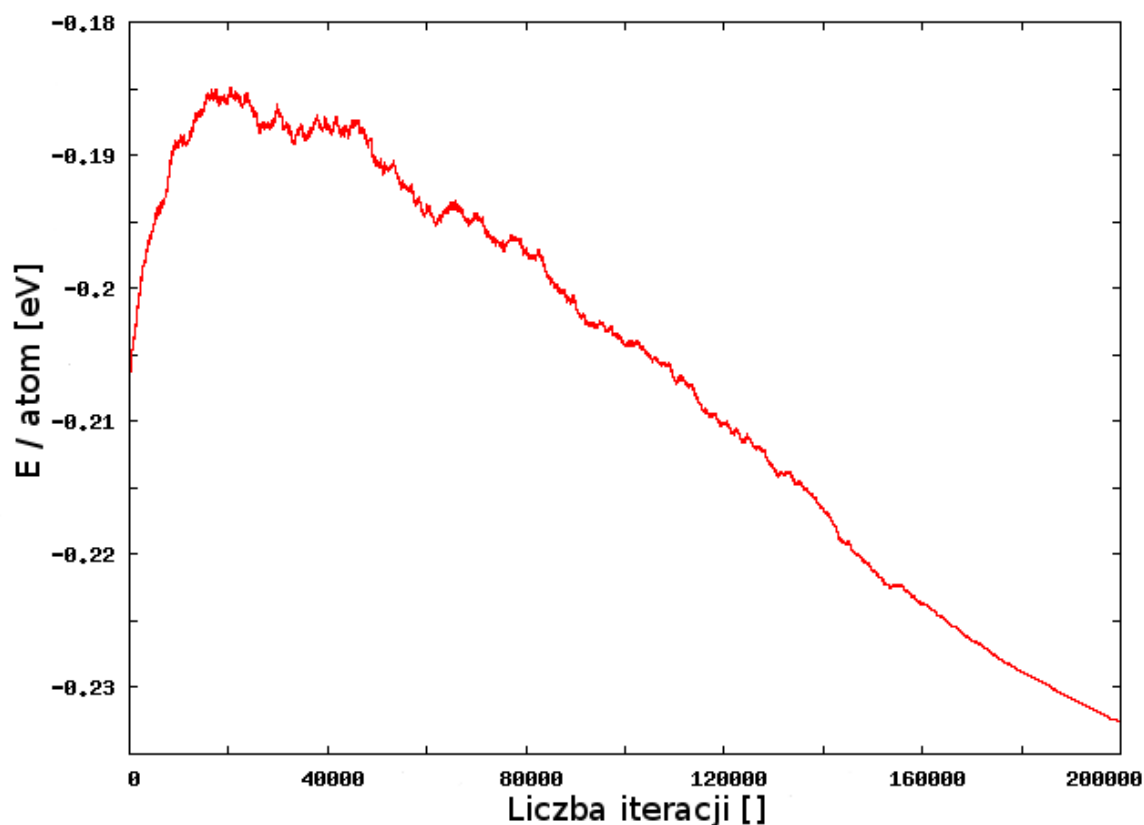
Rysunek 4.20. Porównanie entropii konfiguracyjnych w funkcji energii potencjalnej na atom układu dwóch klastrów sferycznych: 17+17 atomów (krzywa czerwona) oraz 16+17 atomów (krzywa zielona). Wykres entropii pary klastrów 17-atomowych ma silnie wyróżnione, prawie dyskretne pasma energii, dla których entropia jest niezerowa, oraz dość duże przerwy pomiędzy nimi. Jeśli z jednego z klastrów usunięty zostanie jeden atom, to wykres entropii konfiguracyjnej dla dużej części zakresu energii uciąga się, zaś przerwa energetyczna pomiędzy dwoma najniższymi stanami energetycznymi zostaje wyraźnie zmniejszona.



Rysunek 4.21. Histogram uzyskany w wyniku 1 200 000 kroków symulacji losowego obsadzenia pozycji atomowych komórki elementarnej Mg_2Al_3 . Pozycje, których obsadzenie powodowałoby złamanie kryterium minimalnej odległości atomowej, zostały pominięte, rozważane więc były jedynie konfiguracje stabilne.



Rysunek 4.22. Entropia konfiguracyjna obliczona według wzoru 4.3 na podstawie histogramu z rysunku 4.21 dla stabilnych konfiguracji Mg_2Al_3 uzyskanych poprzez losowe obsadzenie pozycji atomowych występujących w komórce elementarnej.



Rysunek 4.23. Ewolucja energii potencjalnej w procesie symulowanego wyżarzania dla komórki elementarnej Mg_2Al_3 .

były kolejne położenia atomu, zmniejszany był co 150 kroków o 0,5% zaczynając od wartości początkowej 0,02 nm. W wyniku działania algorytmu energia początkowa równa -241,194 eV (-0,2072 eV/atom) została zmniejszona do wartości końcowej -270,7226 eV (-0,2325 eV/atom). Zależność energii od liczby iteracji przedstawia rysunek 4.23. Widać na nim początkowo wzrost energii układu, a następnie jej znaczny spadek do wartości o ok. 12,2 % niższej niż energia początkowa symulacji. Spadek energii na wykresie nie wypłaszcza się przy 200 000 kroku obliczeniowym, co wskazuje, że dalsza symulacja mogłaby jeszcze bardziej obniżyć energię.

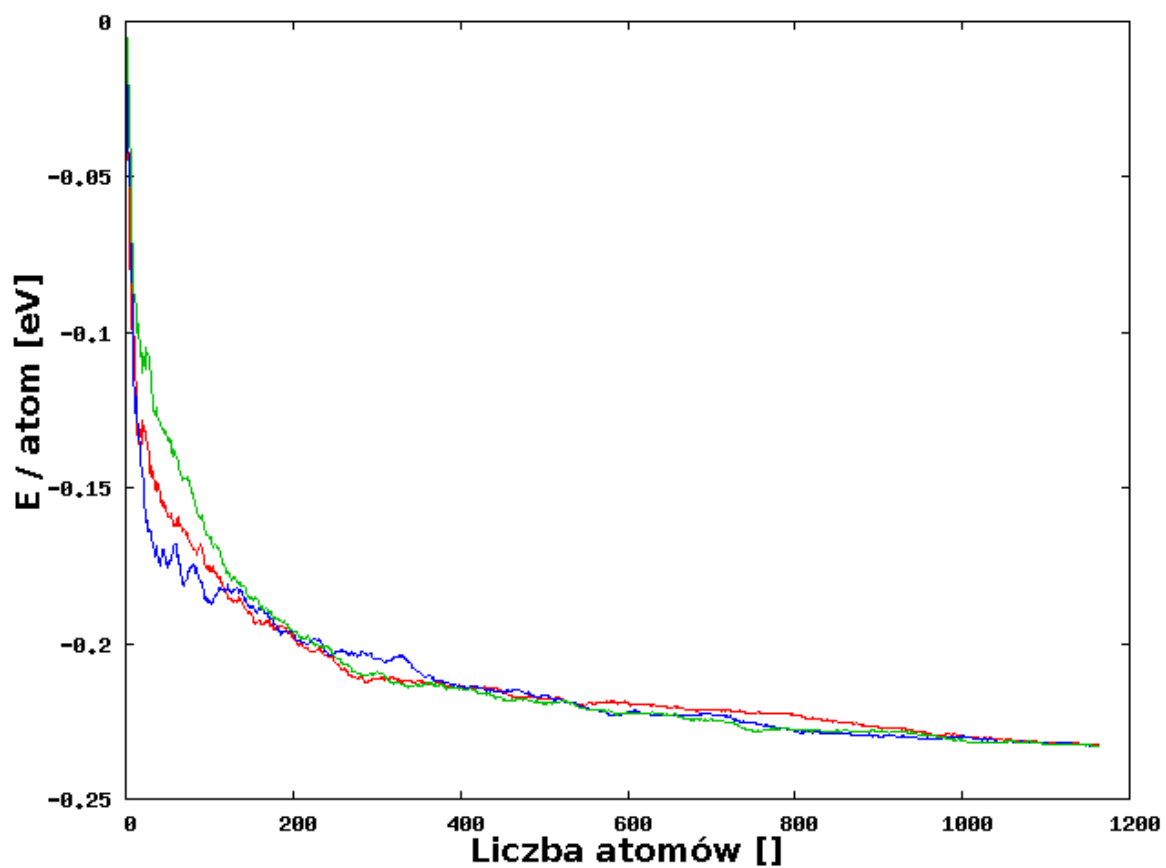
Z powyższych obliczeń można wnioskować przede wszystkim to, że badany układ posiada bardzo dużo stanów metastabilnych. Losowe obsadzenie pozycji atomowych tworzących komórkę elementarną $\beta\text{-Mg}_2\text{Al}_3$, dążące do maksymalizacji liczby atomów w komórce wskazało, że najliczniej reprezentowane są stany o energii na atom ok.

-0,1977 eV, dla której wykres entropii 4.21 osiąga maksimum. Energia ta jest porównywalna z energiami komórek prymitywnych badanych w punkcie 4.4.4, należy jednak pamiętać, że na komórkę elementarną składają się cztery komórki prymitywne. Przeprowadzone obliczenia symulowanego wyżarzania, a w szczególności wykres ewolucji energii potencjalnej podczas tych obliczeń przedstawiony na rysunku 4.23 pokazały, że losowe obsadzanie komórki elementarnej prowadzi do głębokiego minimum lokalnego, związanego ze stanem metastabilnym. Obecność takich stanów metastabilnych tłumaczy problemy ze znalezieniem struktury stopu klasycznymi metodami oraz pojawiające się prawdopodobieństwo obsadzenia poszczególnych pozycji atomowych mniejsze niż 1.

4.7.2. Zależność energii od liczby atomów konfiguracji

Konfiguracja o najniższej energii otrzymana w wyniku z symulacji opisanej w punkcie 4.7.1 zawierająca 1164 atomy została użyta do zbadania zachowania się energii układu w zależności od liczby atomów w konfiguracji. Pierwszym krokiem symulacji było wybranie jednego z atomów układu. Utworzony został ciąg, w którym znalazły się wszystkie pozostałe pozycje atomowe, uszeregowane według rosnącej odległości od wybranego atomu, zaczynając od odległości najmniejszej. Symulacja polegała na tworzeniu kolejnych układów atomów, zaczynając od wybranego na początku atomu i dodając w każdym kroku kolejne atomy z utworzonego ciągu. W każdym kroku algorytmu dodawany był jeden atom i liczona była energia potencjalna całego układu, która następnie była dzielona przez liczbę atomów.

Rysunek 4.24 prezentuje wyniki przeprowadzonej symulacji. Widać na nim, że wybór początkowego atomu symulacji wpływał na energię układu w niewielkim stopniu i to głównie w początkowych fazach symulacji. Największy spadek energii potencjalnej na atom obserwowany jest przy zwiększaniu układu do wielkości 20-30 atomów, następnie dość szybko energia spada do układów o wielkości ok. 200 atomów, a w końcu stopniowo wypłaszcza się dla układów o większej liczbie atomów. Przedstawiony spadek energii można przybliżyć funkcją eksponencjalną. Z wykresu widać, że układy składające się z ok. 300-400 atomów mają energię potencjalną wyższą o ok. 25% od układów składających się z prawie 1200 atomów. Wykres ten pozwala więc oszacować



Rysunek 4.24. Wykres energii potencjalnej E na atom w funkcji liczby atomów układu. Trzy kolory reprezentują trzy różne wybrane atomy początkowe.

z jakim błędem obliczeń należy się liczyć, jeśli do symulowania zachowania układu o większej liczbie atomów użyje się klastrów składających się z mniejszej liczby atomów. W rozprawie oszacowano, że fizycznie sensowne wyniki można otrzymać uwzględniając ok. 1000 atomów w konfiguracji.

4.8. Wnioski

W powyższym rozdziale zaprezentowane zostały wyniki symulacji wykonanych na złożonym stopie metalicznym Mg_2Al_3 w celu poznania struktury jego faz β i β' . Obliczenia zostały rozpoczęte od badania struktury klastra sferycznego składającego się z 72 pozycji atomowych o prawdopodobieństwie obsadzenia mniejszym niż 1 otaczających pozycję atomową Mg(23) o prawdopodobieństwie obsadzenia $p = 1$. Przeglądnięte zostały wszystkie stabilne konfiguracje tego klastra. Najbardziej stabilne okazały się układy 17- i 16-atomowe, które zostały następnie użyte do modelowania większych struktur. Należy podkreślić, że przegląd wszystkich stabilnych konfiguracji był możliwy dzięki wykorzystaniu schematu obliczeniowego "dziel i rządź", który pozwolił na ok. dwa biliony razy szybsze wykonanie obliczeń niż klasyczny przegląd wszystkich konfiguracji. Najkorzystniejsza energetycznie konfiguracja 17-atomowa została poddana optymalizacji energii potencjalnej z wykorzystaniem metody symulowanego wyżarzania. Optymalizacja ta sprowadziła układ do regularnej geometrycznej postaci przenikających się czworościanu foremego i wielościanu Friaufa. Struktura ta wykorzystuje 13 pozycji atomowych zbliżonych do tych użytych w jednej ze struktur proponowanych w pracy [56].

Kolejnym etapem obliczeń było utworzenie większych układów atomów poprzez połączenie dwóch klastrów sferycznych oraz przebadanie stabilności klastra interfejsu znajdującego się między nimi. Etap ten pozwolił na znalezienie najstabilniejszych konfiguracji klastra interfejsu, które również zostały następnie wykorzystane do budowy większych struktur. Przegląd konfiguracji atomów tworzących drugą strefę koordynacyjną pozwolił na jej utożsamienie z odpowiednio przekształconymi klastrami interfejsu. Doprowadziło to do uproszczenia modelu przez zastąpienie układu atomów

tworzących drugą strefę koordynacyjną przez trzy klastry interfejsu INT1, INT2 i INT3.

Z konfiguracji klastrów elementarnych utworzona została komórka prymitywna. Składa się ona z dwóch klastrów sferycznych oraz czterech klastrów interfejsu. Modelując strukturę wysokosymetrycznej fazy β należało przyjąć, że klastry sferyczne w komórce prymitywnej są wzajemnie równoważne i przekształcalne w siebie nawzajem poprzez inwersję względem punktu znajdującego się na środku odcinka łączącego środki tych sfer. Dodatkowo prawdziwa była równoważność pomiędzy wszystkimi klastriami interfejsu INT0, INT1, INT2 i INT3, które były przekształcalne w siebie nawzajem poprzez operację obrotu wokół środka sfery, który otaczały. Dla fazy niskosymetrycznej β' klastry sferyczne nie były sobie równoważne. Klastry INT1, INT2 i INT3 były równoważne sobie nawzajem, lecz nie były równoważne klastrowi INT0. Z kombinacji stabilnych konfiguracji klastrów elementarnych utworzone zostały konfiguracje komórki prymitywnej, dla których obliczana była energia potencjalna. W celu zminimalizowania efektu powierzchniowego komórka elementarna została umieszczona w otoczeniu wszystkich sąsiadujących z nią komórek elementarnych. Dla konfiguracji o najniższej energii potencjalnej wykonana została optymalizacja energii metodą symulowanego wyżarzania. Uzyskane wyniki pozwoliły na zaproponowanie modelu faz β i β' stopu Mg_2Al_3 , w którym pozycje atomowe mają prawdopodobieństwo obsadzenia $p = 1$. Dla fazy β najniższą energię potencjalną ma układ sferycznych klastrów C17 i interfejsu I1. Dla fazy β' zaproponowany został układ składający się z klastrów B17 i B16 z interfejsami I4 i I7, który zgadza się z modelami eksperymentalnymi [2]. Pozwala on na rozróżnienie sposobu obsadzenia kilku pozycji atomowych, dla których model bazujący na eksperymencie nie był jednoznaczny. Małe różnice w energii potencjalnej pomiędzy różnymi konfiguracjami wskazują jednak na współistnienie różnych wariantów konfiguracji, co jest spójne z uzyskiwanymi eksperymentalnie prawdopodobieństwami obsadzenia poszczególnych pozycji atomowych mniejszymi niż 1.

Ogromna liczba konfiguracji poszczególnych klastrów atomowych pozwoliła na wyznaczenie entropii konfiguracyjnej układu. Obliczenia zostały przeprowadzone dla klastra sferycznego, dla którego znaleziono stan podstawowy oddzielony przerwą energetyczną od stanów o wyższych energiach. Przeprowadzone porównanie entropii konfigu-

racji 17- i 16-atomowych klastra sferycznego wskazuje na istnienie wąskich przedziałów energii, odpowiadających różnym konfiguracjom klastra 17-atomowego. Przedziały te oddzielone od siebie wyraźnymi przerwami energetycznymi, które odpowiadają nie-realizowalnym konfiguracjom. Znalezione bardziej ciągły przebieg entropii w funkcji energii w przypadku klastrów 16-atomowych. Wskazuje to na znaczną rolę wakansji w przechodzeniu klastra sferycznego pomiędzy różnymi stanami energetycznymi. Ciągłe przebiegi entropii w funkcji energii uzyskane dla klastra interfejsu również wskazują na możliwość uczestniczenia tego klastra w przekształcaniu konfiguracji klastrów sferycznych.

Przeprowadzone zostały również symulacje komputerowe opierające się na losowym obsadzeniu pozycji atomowych w komórce elementarnej β -Mg₂Al₃. Wykazały one istnienie stanów metastabilnych o dość głębokim minimum lokalnym, które powodują problemy w badaniu struktury stopu klasycznymi metodami. Zbadano wpływ liczby atomów uwzględnionych w obliczeniach na energię przypadającą na atom w badanym układzie. Pozwala to oszacować wpływ przybliżania większego układu mniejszymi układami na obliczoną wartość globalnego minimum energii.

Rozdział 5

Podsumowanie

Rozdział ten podsumowuje najważniejsze wyniki uzyskane w rozprawie. Opisana została realizacja postawionych celów rozprawy. Wskazane zostały kierunki dalszych badań.

Celem niniejszej rozprawy doktorskiej było zbadanie stabilności klastrów atomowych w związkach kwazikrystalicznych, których reprezentantem jest stop AlNiCo, oraz w złożonych związkach metalicznych na przykładzie stopu Mg_2Al_3 . Aby cel ten osiągnąć przeprowadzono obliczenia całkowitej energii potencjalnej różnych konfiguracji wieloatomowych z wykorzystaniem efektywnych potencjałów międzyatomowych opisanych w rozdziale 2.3. Pozwoliło to na znalezienie konfiguracji stabilnych energetycznie.

W stopie AlNiCo badana była stabilność kolejnych, coraz większych układów klastrów przybliżających strukturę kwazikrystaliczną. Utworzono zestawy danych dla różnych wzajemnych proporcji niklu i kobaltu. Obliczono dla nich energię potencjalną oraz wykonywano optymalizację energii zarówno ze względu na rodzaj atomów obsa-

dających pozycje atomowe jak i położenia atomów. Szukane było minimum globalne energii potencjalnej układu, która odpowiada stanowi o największej stabilności. Wyniki obliczeń wskazują, iż wszystkie z użytych klastrów są stabilne dla wszystkich względnych proporcji zawartości niklu i kobaltu użytych w obliczeniach. Stwierdzono, że możliwa jest wprowadzenie dalsza optymalizacja położenia atomów, aczkolwiek jej wpływ na energię potencjalną układu nie powinien być większy niż kilka procent. Jednak dalsze obliczenia na dużą skalę i badania eksperymentalne struktury są wskazane w celu potwierdzenia tych wyników. Z otrzymanych wartości energii potencjalnych dla różnych wielkości klastrów można również wnioskować, które z nich lepiej, a które gorzej nadają się do modelowania struktury, oraz jaka jest ich dokładność obliczeń w ramach przyjętego modelu.

Dla stopu Mg_2Al_3 podjęty został problem ustalenia struktury atomowej jego olbrzymiej komórki elementarnej. W komórce elementarnej wydzielone zostały grupy pozycji atomowych uzyskiwane doświadczalnie. Wiele z tych pozycji miało prawdopodobieństwo obsadzenia przez atom mniejsze od jeden. Ze względu na zbyt małe odległości międzyatomowe niemożliwe było równoczesne obsadzenie niektórych z nich. Pierwszy etap obliczeń wykonano dla klastra sferycznego zawierającego 73 pozycje atomowe. Dzięki znacznemu uproszczeniu złożoności obliczeniowej przy użyciu metody "dziel i rządź", możliwe było przeglądnięcie większości możliwych stabilnych konfiguracji. Odkryto, że najniższe energetycznie konfiguracje są zdegenerowane i posiadają co najmniej kilka różnych wariantów wynikających z operacji symetrii. Konfiguracją o najniższej energii potencjalnej okazał się układ bardzo bliski złożeniu wielościanu Friaufa z czworościanem foremnym z nieznacznie przesuniętymi pozycjami atomowymi. Układ ten był bardzo podobny do jednej z konfiguracji proponowanych w modelu opartym na eksperymencie opisanym w pracy [56]. Po zastosowaniu procesu minimalizacji energii dla klastra sferycznego umieszczonego w próżni, pozycje atomowe utworzyły idealny wielościan Friaufa i idealny czworoąt foremny, które przenikały się wzajemnie. Zbadane zostały również inne warianty ułożenia pozycji atomowych tworzące konfiguracje o wyższych energiach.

Bazując na wynikach obliczeń pierwszego etapu dla klastra sferycznego Mg_2Al_3 utworzono bardziej skomplikowane modele, pozwalające na opisanie coraz większych

obszarów komórki elementarnej. Ostatecznie utworzono model komórki prymitywnej, składający się z dwóch klastrów sferycznych, czterech klastrów interfejsu oraz otaczających je atomów o prawdopodobieństwie obsadzenia równym jeden. Cztery sąsiadujące komórki prymitywne są równoważne komórce elementarnej. Aby zbadać strukturę atomową sieci krystalicznej, użyto periodycznych warunków brzegowych. Różne wersje klastrów, służących do budowy modeli komórki prymitywnej, utworzyły bardzo szeroką bazę układów atomowych, dla których zostały wykonane obliczenia. Kilka najstabilniejszych układów zostało opisanych możliwie dokładnie. Optymalizacja z wykorzystaniem algorytmu symulowanego wyżarzania pozwoliła znaleźć konfiguracje układów atomów w najstabilniejszej postaci. Tak znalezione konfiguracje zostały zaproponowane jako modele odpowiednio dla fazy wysokosymetrycznej β i fazy niskosymetrycznej β' stopu Mg_2Al_3 . Niektóre z uzyskanych konfiguracji wydają się być dobrymi kandydatami na strukturę przejściową pomiędzy fazami β i β' .

Dzięki wykonaniu obliczeń dla ogromnej liczby konfiguracji atomowych, możliwe było wyznaczenie entropii konfiguracyjnej badanych struktur. Entropia obliczona dla klastra sferycznego wykazuje istnienie wyraźnej przerwy energetycznej pomiędzy stanami o najniższej energii, a stanami o energii wyższej. Porównanie dyskretnej entropii klastrów sferycznych składających się z 17 atomów, z prawie ciągłą entropią uzyskaną dla układów 16-atomowych wykazało, że brak jednego atomu może mieć istotny wpływ na własności układu, umożliwiając łatwiejsze transformacje klastra pomiędzy różnymi konfiguracjami. Brak wakansji atomowej lokalizuje konfigurację układu w wąskim przedziale energetycznym ze stosunkowo dużymi przerwami energetycznymi pomiędzy różnymi konfiguracjami.

Wyniki obliczeń wykonanych w tej rozprawie powinny być użyteczne przy określaniu struktury kwazikryształów i związków międzymetalicznych, wypełniając lukę pomiędzy wnioskami wynikającymi z interpretacji danych eksperymentalnych oraz teorii symetrii.

Bibliografia

- [1] Steurer, W. (2004) *Z. Kristallogr.* **210**, 391–446.
- [2] Feuerbacher, M., Thomas, C., Makongo, J. P. A., Hoffmann, S., Carrillo-Cabrera, W., Cardoso, R., Grin, Y., Kreiner, G., Joubert, J.-M., Schenk, T., Gastaldi, J., Nguyen-Thi, H., Mangelinck-Noël, N., Billia, B., Donnadieu, P., Czyrska-Filemonowicz, A., Zielinska-Lipiec, A., Dubiel, B., Weber, T., Schaub, P., Krauss, G., Gramlich, V., Christensen, J., Lidin, S., Fredrickson, D., Mihalkovic, M., Sikora, W., Malinowski, J., Brühne, S., Proffen, T., Assmus, W., Boissieu, M. d., Bley, F., Chemin, J.-L., Schreuer, J., Steurer, W. (2007) *Z. Kristallogr.* **222(6)**, 259–288.
- [3] Sikora, W., Malinowski, J., Kuna, A., Pytlik, L. (2008) *J. Phys.: Conf. Ser.* **104**, 012–023.
- [4] Kuczera, P. (2009) Udokładnianie struktury dekalonalnego kwazikryształu Al-Ni-Co z wykorzystaniem metod statystycznych, praca magisterska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Kraków.
- [5] Senechal, M. (1995) *Quasicrystals and geometry*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [6] Shechtman, D., Blech, I., Gratias, D., Cahn, J. W. (1984) *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1951–1953.
- [7] Levine, D. Steinhardt, P. J. (1984) *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2477–2480.
- [8] Wang, H. (1961) *Bell System Tech. Jour.* **40(1)**, 1–41.
- [9] Wang, H. (1965) *Scient. Amer.* pp. 98–106.

- [10] http://en.wikipedia.org/wiki/Penrose_tiling 13.01.2011.
- [11] Gardner, M. (1997) Penrose Tiles To Trapdoor Ciphers, And the Return of Dr. Matrix, The Mathematical Association of America, Nowy Jork.
- [12] Gummelt, P. (1996) *Geometr. Dedic.* **62**, 1–17.
- [13] <http://www.itap.physik.uni-stuttgart.de/gaehler/tilings/pen.gif> 21.06.2010.
- [14] Penrose, R. (1978) *Eureka* **39**, 16–32.
- [15] Janot, C. (1994) Quasicrystals: A Primer, Oxford University Press, Avon.
- [16] Reichert, M. Gähler, F. (2003) *Phys. Rev. B* **68(21)**, 214–202.
- [17] Jónsson, H. Andersen, H. C. (1988) *Phys. Rev. Lett.* **60(22)**, 2295–2298.
- [18] Jeong, H.-C. Steinhardt, P. C. (1994) *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1943–1946.
- [19] Steinhardt, P. J. (1997) *Proc. Natl. Acad. Sci.* **93**, 14267–14270.
- [20] Gähler, F. (2000) *Materials Science and Engineering A* **294-296**, 199–204.
- [21] Jeong, H.-C. Steinhardt, P. C. (1997) *Phys. Rev. B* **55**, 3520–3532.
- [22] Trebin, H.-R. e. (2003) Quasicrystals. Structure and physical properties., Die Deutsche Bibliothek, Weinheim.
- [23] Gummelt, P. (2004) *J. of Non-cryst. Solids* **334&335**, 62–67.
- [24] Gummelt, P. (2006) *Z. Kristallogr.* **221**, 582–588.
- [25] Steurer, W. (2006) *Z. Kristallogr.* **221**, 402–411.
- [26] Cockayne, E. (2000) *Materials Science and Engineering A* **294-296**, 224–227.
- [27] Wolny, J., Kozakowski, B., Dabrowska, A. (2006) *Phil. Mag.* **86**, 637.
- [28] Dabrowska, A., Kozakowski, B., Wolny, J. (2005) *Acta Cryst. A* **61**, 350–357.
- [29] Duda, M., Kozakowski, B., Wolny, J. (2007) *J. Non-Cryst. Solids* **353**, 2500–2505.
- [30] Sinha, A. Kande, D. (2006) *Phil. Mag. Lett.* **86**, 75–80.
- [31] http://intendo.net/penrose/info_2.html 16.01.2011.
- [32] Steurer, W. (2006) *Phil. Mag.* **86**, 1105–1113.
- [33] Ben-Abraham, S., Lerer, Y., Snapir, Y. (2003) *J. of Non-Cryst. Solids* **334 & 335**, 71–76.
- [34] Kozakowski, B. (2007) Analiza dyfrakcyjna dwuwymiarowych kwazikryształów, praca doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Kraków.
- [35] Ritsch, S., Beeli, C., Nissen, H. U., Godecke, T., Scheffer, M., Luck, R. (1998) *Phil. Mag. Lett.* **140**, 67–75.

-
- [36] Takakura, H., Yamamoto, A., Tsai, A. P. (2001) *Acta Cryst. A* **57**, 576–585.
- [37] Burkov, S. E. (1991) *Phys. Rev. Lett.* **67**(5), 614–617.
- [38] Burkov, S. E. (1993) *Phys. Rev. B* **47**(18), 12325–12328.
- [39] Yamamoto, A., Kato, K., Shibuya, T., Takeuchi, S. (1990) *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1603–1606.
- [40] Deloudi, S., Kobas, M., Steurer, W. (2006) *Phil. Mag.* **86**, 581–585.
- [41] Inukai, M., Soda, K., Kato, M., Yagi, S., Yokoyama, Y. (2008) *Z. Kristallogr.* **223**, 851–854.
- [42] Yamamoto, A., Takakura, H., Abe, E. (2005) *Phys. Rev. B* **72**, 144202.
- [43] Cockayne, E. Widom, M. (1998) *Phys. Rev. Lett.* **81**(3), 598–601.
- [44] Mihalkovič, M., Zhu, W. J., Henley, C. L., Oxborrow, M. (1996) *Phys. Rev. B* **53**(14), 9002–9020.
- [45] Mihalkovič, M., Zhu, W. J., Henley, C. L., Phillips, R. (1996) *Phys. Rev. B* **53**(14), 9021–9044.
- [46] Henley, C. L. (2006) *Phil. Mag.* **86**, 1123–1129.
- [47] Mihalkovic, M., Al-Lehyani, I., Cockayne, E., Henley, C. L., Moghadam, N., Moriarty, J. A., Wang, Y., Widom, M. (2002) *Phys. Rev. B* **65**, 104205.
- [48] Henley, C., Mihalkovic, M., Widom, M. (2002) *J. of Alloys and Comp.* **342**, 221–227.
- [49] Gu, N., Mihalkovič, M., Henley, C. L. (2006) *Phil. Mag. Lett.* **86**, 593–599.
- [50] Gu, N., Mihalkovič, M., Henley, C. L. (2007) *Phil. Mag. Lett.* **87**, 923–933.
- [51] Lim, S., Mihalkovič, M., Henley, C. L. (2008) *Z. Kristallogr.* **223**, 843–846.
- [52] Lim, S., Mihalkovič, M., Henley, C. L. (2008) *Phil. Mag.* **88**, 1977–1984.
- [53] Mihalkovič, M., Henley, C. L., Widom, M. (2004) *J. Non-Cryst. Solids* **334&335**, 177–183.
- [54] Widom, M., Al-Lehyani, I., Mihalkovič, M. (2004) *J. Non-Cryst. Solids* **334&335**, 86–90.
- [55] Gu, N., Mihalkovic, M., Henley, C. L. (2006) *ArXiv Condensed Matter e-prints*.
- [56] Jeglič, P., Komelj, M., Klanjšek, M., Tkalec, U., Vrtnik, S., Feuerbacher, M., Dolinšek, J. (2007) *Phys. Rev. B* **75**(1), 014–202.
- [57] Okamoto, H. (1998) *J. Phase Eq.* **19**, 598.
- [58] Riederer, K. (1936) *Z. Metallk.* **28**, 312.
- [59] Laves, F. Moller, K. (1938) *Z. Metallk.* **30**, 232.

- [60] Perlitz, H. (1944) *Nature* **154**, 606.
- [61] Perlitz, H. (1946) *Chalmers, Tekniska Högskolans Handlingar* **50**, 6.
- [62] Samson, S. (1965) *Acta Cryst.* **19(3)**, 401–413.
- [63] Christiansen, J. (2007) Non-Standard Crystallography, Examples in 3- and 3+1 dimensional space. Praca doktorska, Stockholm University, Department of Physical, Inorganic, and Structural Chemistry, Sztokholm.
- [64] Urgnani, J., Di Chio, M., Palumbo, M., Feuerbacher, M., Fernandez, J. F., Leardini, F., Baricco, M. (2009) *J. Phys.: Conf. Ser.* **144**, 012016.
- [65] Suwarno, H., Adi, W. A., Insani, A. (2009) *Atom Indonesia* **35**, 11–18.
- [66] Lipińska-Chwałek, M., Balanetsky, S., Thomas, C., Roitsch, S., Feuerbacher, M. (2007) *Intermet.* **15(7)**, 833–837.
- [67] Scudino, S., Sperling, S., Sakaliyska, M., Thomas, C., Feuerbacher, M., Kim, K., Ehrenberg, H., Eckert, J. (2008) *Acta Materialia* **56**, 1136–1143.
- [68] http://reference.iucr.org/dictionary/Wyckoff_position 16.01.2011.
- [69] Wolny, J., Kozakowski, B., Duda, M., Kusz, J. (2008) *Phil. Mag. Lett.* **88**, 501–507.
- [70] Wolny, J., Duda, M., Kozakowski, B. (2010) *J. Phys.: Conf. Ser.* **226**, 012035.
- [71] Harrison, W. A. (1969) *Phys. Rev.* **181(3)**, 1036–1053.
- [72] Kohn, W. Sham, L. J. (1965) *Phys. Rev.* **140(4A)**, A1133–A1138.
- [73] Moriarty, J. A. (1977) *Phys. Rev. B* **16(6)**, 2537–2555.
- [74] Moriarty, J. A. (1982) *Phys. Rev. B* **26(4)**, 1754–1780.
- [75] Moriarty, J. A. (1988) *Phys. Rev. B* **38(5)**, 3199–3231.
- [76] Moriarty, J. A. Widom, M. (1997) *Phys. Rev. B* **56(13)**, 7905–7917.
- [77] Widom, M. Moriarty, J. A. (1998) *Phys. Rev. B* **58(14)**, 8967–8979.
- [78] Widom, M., Al-Lehyani, I., Moriarty, J. A. (2000) *Phys. Rev. B* **62(6)**, 3648–3657.
- [79] Al-Lehyani, I., Widom, M., Wang, Y., Moghadam, N., Stocks, G. M., Moriarty, J. A. (2001) *Phys. Rev. B* **64(7)**, 075109.
- [80] *Parametry energii potencjalnej zostały uzyskane dzięki uprzejmości M. Mihalkovica.*
- [81] Mihalkovič, M., Henley, C. L., Widom, M., Ganesh, P. (2008) *arXiv: [cond-mat.mtrl-sci]* p. 0802.2926v2.
- [82] Papanicolaou, N. I., Chamati, H., Evangelakis, G. A., Papaconstantopoulos, D. A. (2003) *Comp. Mat. Science* **27(1-2)**, 191–198.

-
- [83] Jelinek, B., Houze, J., Sungho Kim, Horstemeyer, M. F., Baskes, M. I., Seong-Gon Kim (2007) *Phys. Rev. B* **75**, 054106.
- [84] http://en.wikipedia.org/wiki/Divide_and_conquer_algorithm 6.11.2010.
- [85] Knuth, D. E. (1998) *The Art of Computer Programming: Volume 3, Sorting and Searching*, Addison-Wesley, .
- [86] Heideman, M. T., Johnson, D. H., Burrus, C. S. (1984) *IEEE ASSP Mag.* **1**, 14–21.
- [87] Frigo, M. Johnson, S. G. (2005) *Proc. of the IEEE 93* **2**, 216–231.
- [88] Łabno, B. (2004) *Modelowanie struktury mikrokryształów metodą symulowanego wyżarzania*. Praca inżynierska., Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Kraków.
- [89] Pang, T. (2006) *An introduction to computational physics*, Cambridge University Press, Nowy Jork.
- [90] Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T. (1992) *Numerical Recipes in C. The Art of Scientific computing*, Cambridge University Press, Cambridge.
- [91] <http://www.gnu.org/software/gsl/> 6.11.2010.
- [92] <http://gmplib.org/> 6.11.2010.
- [93] <http://jmol.sourceforge.net/> 6.11.2010.
- [94] Wolny, J., Kozakowski, B., Duda, M., Łabno, B., Adamowski, J. (2008) *Phil. Mag.* **88**, 2041–2047.
- [95] Cervellino, A., Haibach, T., Steurer, W. (2002) *Acta Cryst. B* **58**, 8–33.
- [96] Łabno, B., Pytlik, L., Adamowski *w przygotowaniu*.
- [97] Łabno, B., Pytlik, L., Adamowski, J., Wolny, J., Duda, M. (2010) *J. Phys.: Conf. Ser.* **226**, 012036.