

# **Метод Монте-Карло, в котором вероятности переходов определяются межатомным потенциалом взаимодействия<sup>1</sup>**

*Ю. С. Нагорнов, к. ф.-м. н.<sup>2</sup>*

*Тольяттинский государственный университет*

*nagornovys@yandex.ru*

---

В работе предложен модифицированный алгоритм Монте-Карло для моделирования роста кристаллов, в котором определение энергии связи атомов происходит через потенциал межатомного взаимодействия. Потенциал взаимодействия выбирается в соответствии с алгоритмом, используемом в методе молекулярной динамики. В предложенный алгоритм закладывается возможность создания заведомо большего числа ячеек, чем число узлов кристаллической решетки, за счет этого возникает возможность получать различные кристаллические структуры при изменении условий моделирования. Таким образом, алгоритм моделирования позволяет проводить перестройку структуры решетки и изменение координат ее узлов в процессе роста кристаллов.

*Ключевые слова:* метод Монте-Карло, метод молекулярной динамики, моделирование роста нанокристаллов, моделирование перестройки структуры кристалла.

## **1. Введение**

Моделирование формированияnano- и микрокристаллов методом Монте-Карло (М-К) происходит на основе модели, которая определяет вероятности переходов атомов с одного на другое местоположение кристаллической решетки [1,2]. В качестве местоположения атомов в моделировании кристаллов берутся узлы кристаллической решетки, в результате сама решетка является неизменной структурой, в рамках которой проводится моделирование. При этом вероятности процессов адсорбции, десорбции и поверхностной диффузии зависят от окружения атома, величины потока атомов, температуры, давления и других внешних факторов.

В экспериментальной работе [3] методом электрохимического осаждения меди получены микро- и нанокристаллы пентагональной формы (рис.1). Зародышеобразование кристаллов пентагональной формы происходит при наличии высоких полей напряжений, поскольку при нормальных условиях структура решетки меди – гранецентрированная кубическая. Именно поэтому при моделиро-

---

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №11-01-00311-а.

<sup>2</sup>©Ю. С. Нагорнов, 2013

вании методом М-К роста кристаллов меди используют такую решетку, в которую встраиваются атомы при диффузии по поверхности и осаждении на нее. Таким образом, задача моделирования формоизменения нанокристаллов в процессе роста классическими методами Монте-Карло становится невозможной, и именно поэтому до сих пор не решалась. В настоящей работе ставится задача разработать алгоритм М-К для моделирования изменения структуры нанокристаллов так, чтобы в модели была возможна перестройка структуры решетки и изменение координат ее узлов.

Необходимо отметить, что метод молекулярной динамики (МД) для исследования процессов перестройки кристаллической решетки в процессе осаждения и возникновения упругих напряжений также не подходит по следующей причине. Метод МД на самых мощных компьютерах позволяет проводить моделирование процессов в кристалле за времена порядка наносекунд и менее. Для моделирования процессов перестройки структуры необходимы не только длительные времена, но создание условий неоднородных упругих полей, что в методе молекулярной динамики также невозможно.

## **2. Метод Монте-Карло с неклассическими переходами**

Для модификации метода Монте-Карло предлагается ввести возможность процессов перестройки атомарных структур при изменении внешних условий, таких как упругие напряжения, температура и т. д. Для этого предлагается использовать структуру пространства моделирования или состояний атома, которая включает не только узлы кристаллической решетки, но и междоузлия, а также несколько промежуточных состояний, которые должны находиться между узлами решетки.

Энергия каждого промежуточного состояния будет определяться из метода молекулярной динамики и используемого в нем потенциала взаимодействия [4]. Таким образом, метод Монте-Карло предлагается модифицировать в сторону метода МД, когда атомы будут занимать промежуточные состояния, как при моделировании в молекулярной динамике, но с той лишь разницей, что состояния будут дискретными. Вероятность перехода из состояния в состояние будет зависеть от местоположения атома, подобно тому, как это происходит в молекулярной динамике. Таким образом, манипуляции с атомами в решетке будут осуществляться в дискретном виде.

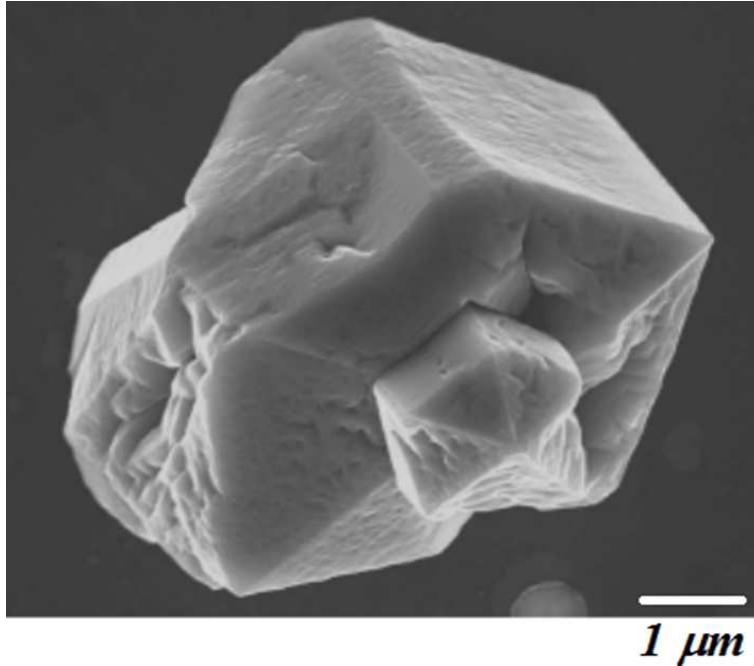


Рис. 1: Нитевидный пентагональный кристалл меди, полученный при электрохимическом осаждении в работе [3].

фицированный метод М-К будет играть роль “дискретной” молекулярной динамики. Очевидно, что шаг моделирования в методе Монте-Карло будет существенно меньшим, чем обычно, но на порядки больше шага моделирования в методе молекулярной динамики.

На рис. 2 показан двумерный пример расположения кристаллической решетки в методе Монте-Карло в классическом случае и в случае с увеличенным числом мест положения атомов решетки. По умолчанию предполагается, что атомы находятся в центре узла решетки или в центре квадрата, моделирующего расположение атома. Если решетку разбить на более мелкие элементы (рис. 2, справа), появится возможность добавить в узел “лишний” атом, который создает упругие напряжения в кристаллической решетке и будет изменять ее структуру. Однако в методе Монте-Карло пере-

ход атома из узла в соседний узел определяется числом соседей и энергией связи с соседними атомами, что в случае увеличения числа мест становится невозможным. В связи с этим возникает задача разработки нового алгоритма, который позволял бы определять вероятности переходов атомов из ячейки в ячейку без учета энергии связи, но с соблюдением основных принципов термодинамики.

Необходимо также учитывать, что в условиях, когда возникают “лишние” атомы в междуузлиях решетки, термодинамические условия являются неравновесными, поэтому говорить о термодинамическом равновесии нельзя. С другой стороны алгоритм в своем предельном случае, когда число ячеек совпадает с числом узлов решетки, должен переходить в классический алгоритм метода Монте-Карло. В предельном случае новый алгоритм должен давать такой же результат моделирования, как и классический метод Монте-Карло. Положение атома будем привязывать к узлу решетки, независимо от того, находится он в центре или в области между узлами.

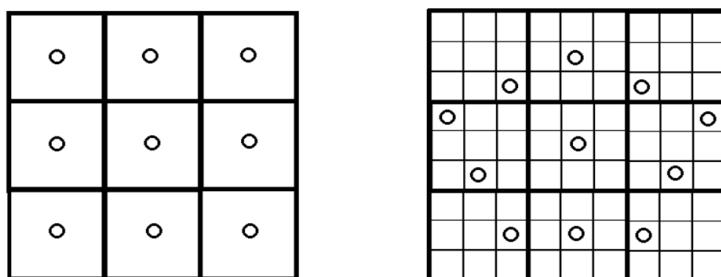


Рис. 2: Двумерный пример расположения кристаллической решетки при моделировании методом Монте-Карло в классическом случае (слева) и в случае с увеличенным числом мест атомов в решетке (справа), когда возможно появление пентагональной структуры.

### 3. Алгоритм расчета вероятностей переходов

Главным принципом термодинамики является закон сохранения энергии, который в методе МД учитывается в дифференциальных уравнениях движения, когда потенциальная энергия атомов переходит в их кинетическую и наоборот. В результате полная сумма

энергий является величиной постоянной. В методе М-К при моделировании роста кристаллов присутствует поток частиц и, соответственно, энергии, поэтому полная энергия не сохраняется, а постоянно увеличивается. Более того даже в отсутствие осаждения и при сохранении числа моделируемых частиц, происходит их диффузия по поверхности, миграция из менее энергетических состояний в более выгодные. В результате через некоторое время общая энергия системы уменьшается, в реальных кристаллах эта энергия переходит в тепло, в моделируемом кристалле этот процесс просто не учитывается. Таким образом, закон сохранения энергии в методе М-К не выполняется в обоих случаях: и при осаждении частиц и при диффузии по поверхности.

В методе Монте-Карло применяется вероятностный подход к процессу миграции атомов по поверхности, вероятность или частота таких переходов или темп процесса диффузии  $\nu$  описывается выражением:

$$\nu = \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (1)$$

где  $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  — частота тепловых колебаний атома,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура, а  $E$  — энергия, необходимая для выхода атома из положения равновесия.

В методе М-К энергия  $E$  определяется как сумма энергий связи с атомами [1,2], если имеются  $n$  соседей в первой координационной сфере и  $m$  во второй, то энергия получается как  $E = n \cdot E_1 + m \cdot E_2$ , где  $E_1$  и  $E_2$  — энергии связи с соседними атомами в первой и во второй координационной сфере соответственно.

Таким образом, соотношение (1) задает частоту процессов в классическом методе М-К с энергией  $E$ , при этом атом колеблется около положения равновесия в узле решетки. Если ввести дополнительные ячейки для атома около положения равновесия, то в реальном кристалле атом будет периодически находиться в различных ячейках, причем время нахождения атома в ячейке будет определяться амплитудой колебаний или температурой, а также энергией взаимодействия с соседними атомами.

Энергия взаимодействия атомов в методе МД задается потенциалом межатомного взаимодействия, при этом сумма потенциалов всех ближайших соседей определит потенциальную энергию атома. Определяя потенциальную энергию ячеек, находящихся вблизи атома, при помощи потенциала межатомного взаимодействия, как

это происходит в методе МД, мы создаем тем самым потенциальное поле для атома. В этом случае вероятность перехода будет определяться разностью энергий между ячейками, в которой находится атом и соседними. Тот случай, в котором атомы будут находиться в соседних ячейках, практически исключен, поскольку потенциал взаимодействия имеет экспоненциальную форму, что приведет к тому, что в соседних с атомом ячейках потенциальная энергия будет существенно выше, чем в других. В процессе моделирования вероятность перехода в ячейки с существенно большей потенциальной энергией практически равна нулю.

Таким образом, выбор энергии в выражении (1) из принципа суммирования потенциалов межатомного взаимодействия, должен с одной стороны обеспечить предельный переход в классический алгоритм М-К, с другой стороны создает возможность конфигурировать атомы в зависимости от энергии взаимодействия и внешних условий. Действительно, если число ячеек совпадает с числом узлов кристаллической решетки, то энергия для классического М-К определяется как сумма энергий связи в первой и во второй координационной сферах, в нашем случае, эта энергия будет совпадать с энергией, вычисляемой по предлагаемому алгоритму, поскольку энергия связи определяется как раз потенциалом взаимодействия. Здесь естественным образом возникает ограничение на выбор потенциала взаимодействия  $U(r)$ , т.е. потенциал  $U(r)$ , не зависимо от того парный или не парный, выбирается из условия, чтобы в *идеальной решетке* сумма потенциальной энергии взаимодействия была равна энергии связи. Только в этом случае два алгоритма (классический М-К и М-К с дополнительными ячейками) дадут идентичный результат моделирования.

Необходимо отметить, что для металлов потенциал  $U(r_{ij})$  описывается многочастичным взаимодействием, где кроме парной части потенциала подразумевается еще вклад от функции, зависящей от окружения и имеющей физический смысл электронной плотности в данной точке пространства:

$$U(r_{ij}) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (2)$$

где  $\phi_{ij}(r_{ij})$  — парная часть потенциала, а функция  $\Phi_i(\rho_i)$  описывает взаимодействие, зависящее от электронной плотности  $\rho_i$  в точке, которая задается в виде суммы:

$$\rho_i(r_{ij}) = \sum_{j=1}^N f_j(r_{ij}) \quad (3)$$

В результате алгоритм моделирования будет содержать следующие шаги:

1. Инициализация системы — создание структуры ячеек, начало расположения атомов по ячейкам, задание формы потенциала и его параметров.
2. Создание списка событий диффузии и адсорбции, определение равновероятных событий, ранжирование и группировка событий по вероятности.
3. Выбор события и определение временного шага.
4. Выбор атома для которого происходит выбранное событие.
5. Изменение конфигурации атомов.
6. Перерасчет событий и их вероятностей в соответствии с межатомным потенциалом взаимодействия.
7. Перегруппировка событий по вероятностям.
8. Переход на этап 3 до тех пор пока не выполняется условие на выход.

#### 4. Заключение

В работе разработан алгоритм Монте-Карло для моделирования изменения структуры нанокристаллов, позволяющий проводить перестройку структуры решетки и изменение координат ее узлов. Алгоритм учитывает заведомо большее число ячеек, чем число узлов кристаллической решетки, за счет этого возникает возможность получать различные кристаллические структуры при изменении условий моделирования. Предложенный алгоритм расчета методом Монте-Карло предполагает также определение энергии связи через потенциал межатомного взаимодействия в соответствии с алгоритмом, используемом в методе молекулярной динамики.

## Список литературы

- [1] *Нагорнов Ю.С., Мельников Б.Ф., Золотов А.В.* Подходу моделирования формирования нанокристаллов в процессе карбонизации пористого кремния // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2012. № 4. С. 89–93.
- [2] *Костишко Б.М., Золотов А.В., Нагорнов Ю.С.* Моделирование деградации рельефа нанопористого кремния в процессе отжига в неоднородном температурном поле // Физика и техника полупроводников. 2009. Т. 43. № 3. С. 372–375.
- [3] *Ясников И.С., Денисова Д.А.* Формоизменение габитуса микрокристаллов меди электролитического происхождения при ингибировании роста низкоэнергетических граней // Письма в Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 2012. Т. 95. №5. С. 270–272.
- [4] *Нагорнов Ю.С., Махмуд-Ахунов Р.Ю., Костишко Б.М., Голованов В.Н., Светухин В.В., Кац А.В.* О температурной зависимости межатомного потенциала при молекулярно-динамическом моделировании свойств диоксида урана // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Математическое моделирование физических процессов. 2010. № 4. С. 27–34.