

# Стабильные сайты связывания атомов в кристаллах инертного газа

M@Rg

Озеров Г.К.

12 сентября 2018 г.

# Предварительные замечания

- 1 Матричная изоляция отдельных атомов:
  - составляет важный блок спектроскопических экспериментов, дополняющих газофазные методики,
  - предоставляет удобный класс модельных систем для исследования свойств точечных дефектов.
- 2 Аккомодация атомов в кристалле инертного газа  $[Rg]$  отвечает определенным конформациям ближайшего окружения — сайтам захвата.
- 3 Геометрии сайтов могут быть определены экспериментальными средствами только в ограниченном числе случаев.
- 4 Молекулярное моделирование структуры и свойств данных систем является необходимым для корректной интерпретации эксперимента.

# Задача

- Постановка: отображение параметров силового поля  $\mathcal{B}$  системы внедрения  $M@Rg$  на многообразии геометрий ближайшего окружения примесного центра  $\mathcal{Z}$  с минимальной энергией:

$$M + [Rg] \rightarrow [M@Rg]_{-N} + NRg + \Delta E(N)$$
$$\Delta E(N) = E^{[M@Rg]_{-N}} - E^{[Rg]} + NE^{Rg}$$

Ограничения:

- ▶ равновесный кристалл  $[Rg]$  с ГЦК решеткой
- ▶ нейтральные атомы в  $S$  состоянии
- Средства:
  - ▶ выбор простого и адекватного модельного потенциала  $U_{\mathcal{B}}$
  - ▶ разумный выбор сетки параметров потенциала
  - ▶ поиск глобального минимума  $U_{\mathcal{B}}$  в конфигурационном пространстве (кластерное приближение)
  - ▶ анализ стабильности по  $N$ , поиск и идентификация стабильных сайтов наименьшей энергии
- Результат: карты стабильных структурных типов  $\mathcal{B} \rightarrow \mathcal{Z}$  и значений  $N[\mathcal{B}]$ .

# Специфика подхода

- 1 **Редукция потенциала.** Для двухпараметрических парных потенциалов силовое поле задается всего двумя параметрами  $U_{\mathcal{B}} \rightarrow U_{\epsilon, \rho}$ : энергией диссоциации  $\epsilon$  и равновесным расстоянием  $\rho$  молекулы MRg:  

$$U[\epsilon_{\text{Rg}}, \rho_{\text{Rg}}, \epsilon, \rho; (\mathbf{r}_a^{\text{Rg}})_a, \mathbf{r}^{\text{M}}] = \epsilon_0 U[\epsilon_{\text{Rg}}/\epsilon_0, \rho_{\text{Rg}}/\rho_0, \epsilon/\epsilon_0, \rho/\rho_0; (\mathbf{r}_a^{\text{Rg}}/\rho_0)_a, \mathbf{r}^{\text{M}}/\rho_0].$$
 $\implies$  результаты являются общими для всех инертных газы с ГЦК решеткой, и моделирование ограничено матрицей Ar.

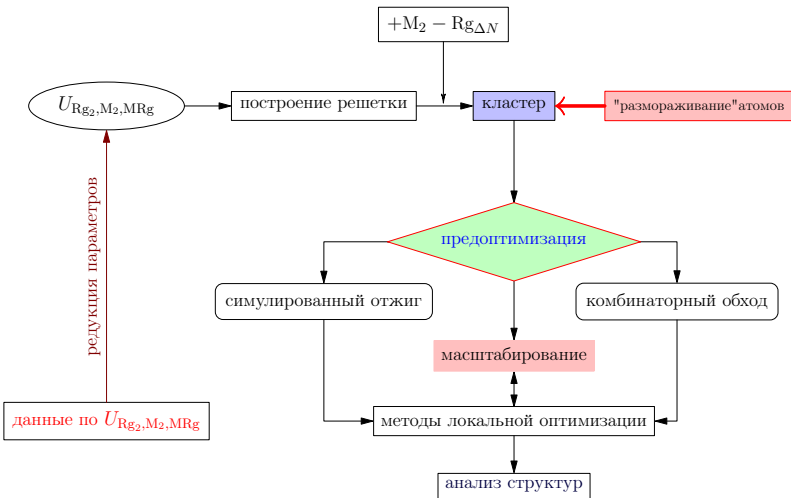
- 2 В качестве **парного потенциала** выбран потенциал Леннарда-Джонса:

$$u^{\text{LJ}}(r) = \epsilon \left[ \left( \frac{\rho}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\rho}{r} \right)^6 \right].$$

- 3 В глобальной оптимизации использовался симулированный отжиг и комбинаторный поиск, с которых стартовали градиентные методы.
- 4 При классификации структур применялись различные межструктурные расстояния и метод кластеризации полной связи.



# Схема расчета



# Параметры модели

- 1 В качестве инертного газа был выбран  $Rg = Ar$  с параметрами потенциала  $\epsilon_{Rg} = 100\text{см}^{-1}$  и  $\rho_{Rg} = 3.76\text{Å}$ , Значение  $\epsilon$  менялось с 10 до  $1000\text{см}^{-1}$  как  $\epsilon = 10 \times 1.01^n\text{см}^{-1}$ , а величина  $\rho$  пробегала диапазон от 1.9 до  $5.5\text{Å}$  с шагом  $0.16\text{Å}$ .
- 2 Параметр решетки  $a$  оптимизировался минимизацией энергии атомизации и составил  $5.17\text{Å}$ , что незначительно отличается от значений, полученных с потенциалами более высокого качества.
- 3 Стартовый радиус подвижной центральной области кластера был зафиксирован на  $2a$ , в соответствии с чем радиус остального сферического фрагмента определялся из энергетике взаимодействия с поверхностными атомами и в зависимости от  $(\epsilon, \rho)$  составлял  $5 \dots 7a$ .
- 4 Масштабирование подвижной области проводилось таким образом, чтобы на конечной стадии только периферийные атомы вблизи поверхности на  $1/6$  начального радиуса фрагмента оставались замороженными.
- 5 Число удаленных атомов центрального региона варьировалось в пределах  $N = 0, \dots, 15$ .

# Анализ структур

- 1 При каждом  $(\epsilon, \rho)$  структуры с минимальными  $\Delta E(N)$ , отвечающие выпуклой оболочке  $(N, \Delta E(N))$ , рассматривались как стабильные, что определяет характеристики (например,  $N[\epsilon, \rho]$ ) стабильных структур минимальной энергии.
- 2 Для идентификации структур использовались радиальные распределения (RDF) атомов матрицы

$$\varrho(r) = \begin{cases} \frac{1}{4\pi a^2} \varrho_0(r) & r < a, \\ \frac{1}{4\pi r^2} \varrho_0(r) & r \geq a \end{cases} \quad \varrho_0(r) = \frac{1}{s\sqrt{\pi}} \sum_{i \in R_g} e^{-(r - |r_M - r_i|)^2 / s^2}$$

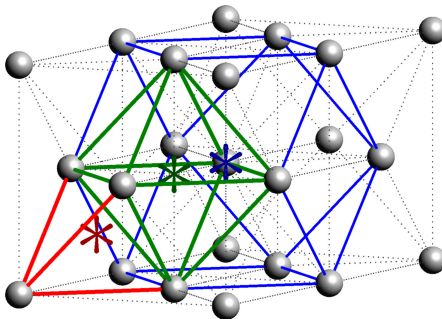
как функции  $r/a$  с  $s = 0.1a$ , для которых можно ввести “расстояние”

$$\|\varrho_a - \varrho_b\|^2 = \int_0^{\infty} [\varrho_a(r) - \varrho_b(r)]^2 dr.$$

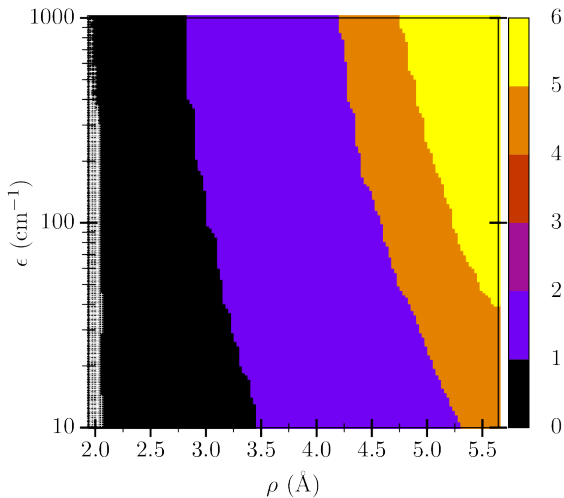
- 3 При сравнении структур применялись “ $L^2$ ” и лексикографическое расстояния между сортированными массивами длин связей.

# Анализ RDF

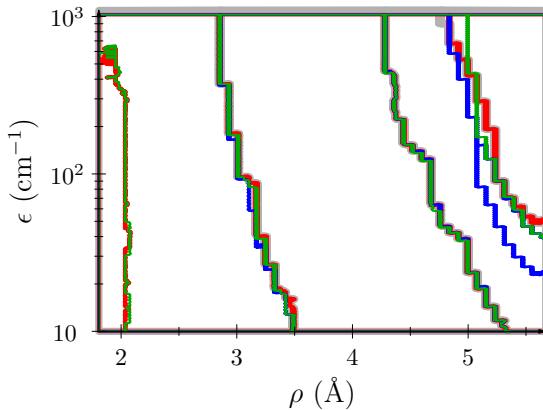
RDF могут использоваться для выяснения характера расположения атома относительно кристалла. Для этого достаточно применить МНК к асимптотикам целевой и эталонных RDF. В качестве последних здесь применялись RDF тетраэдрической (Т), октаэдрической (О) и кубоктаэдрической (С) полостей [Rg]:



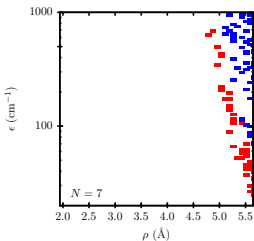
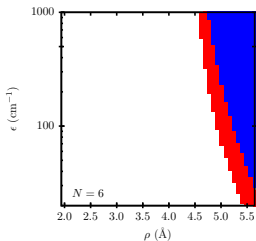
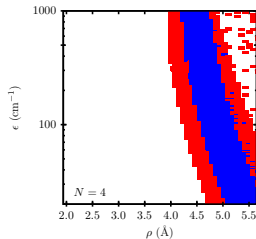
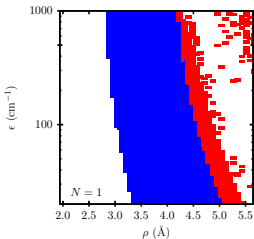
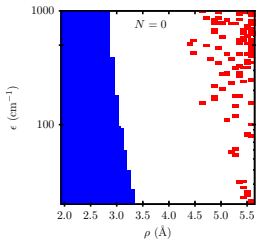
# Распределение $N[\epsilon, \rho]$



# Наложение карт типов

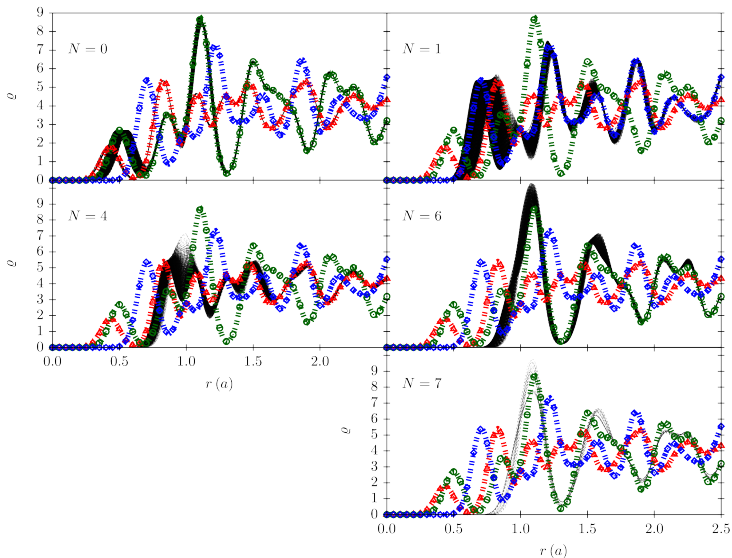


# Области стабильности различных $N$



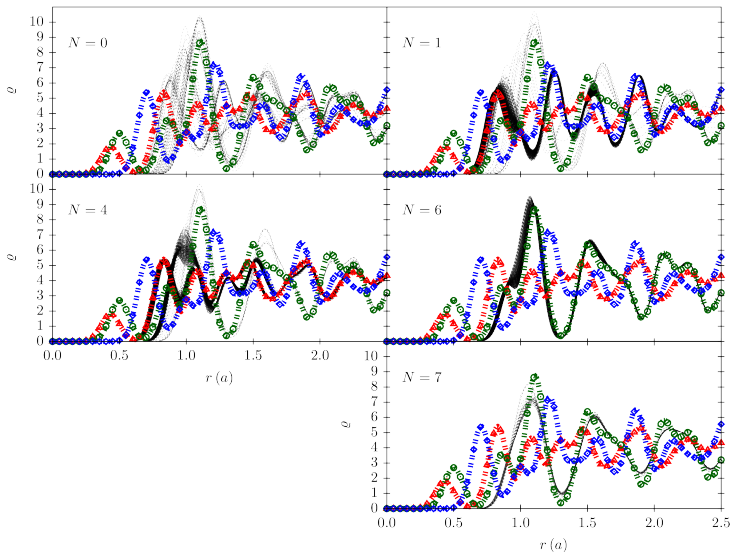
области **стабильности** и  
“**метастабильности**”  $N$

# RDF сайтов с наименьшей энергией

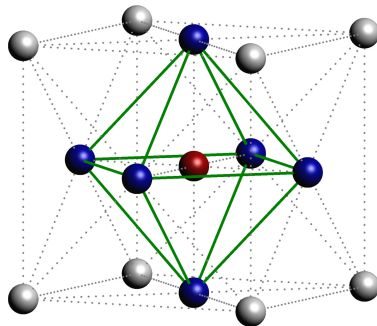
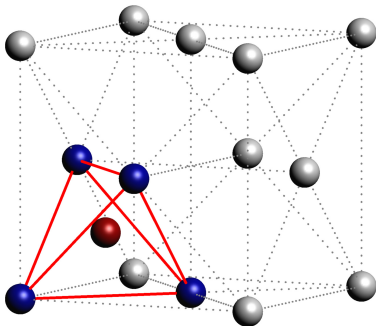




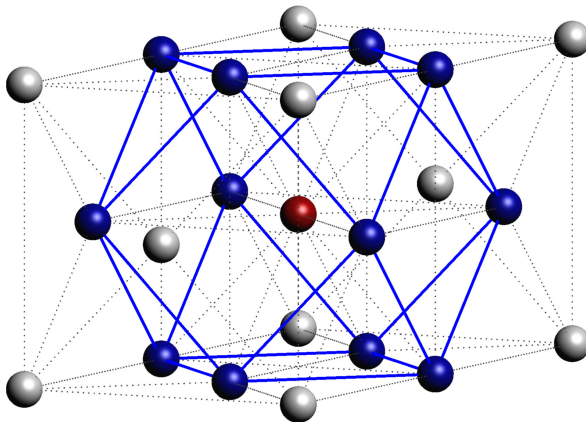
# RDF остальных стабильных сайтов



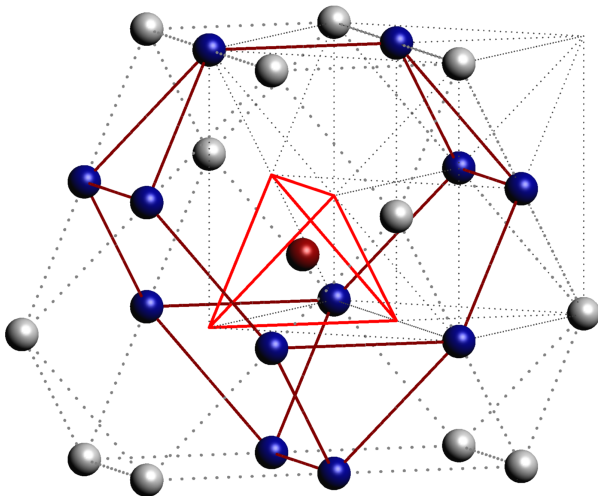
# Атом в полости. $N=0$



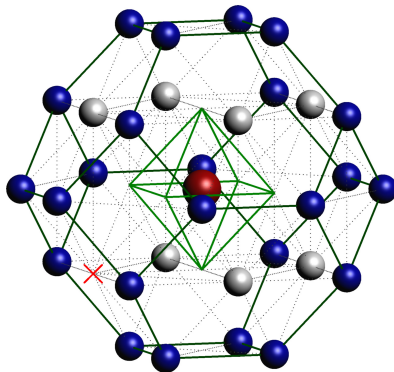
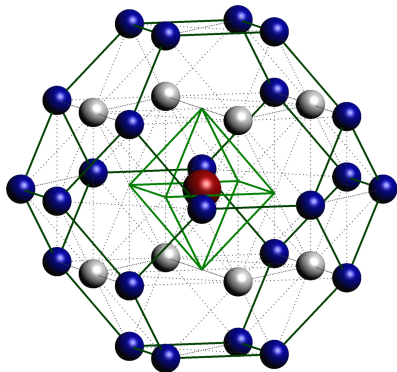
# Сайт замещения. $N=1$



# Тетраэдрическая вакансия. N=4



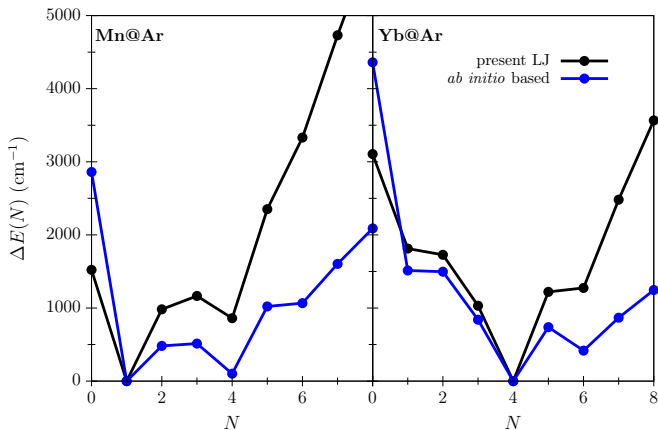
# Октаэдрическая вакансия. N=6,7



# Сравнение стабильностей некоторых атомов в матрице Ar

атом	$\rho$ , Å	$\epsilon$ , см <sup>-1</sup>	карты стабильностей	<i>ab initio</i> расчет
H	3.59	33	$N = 1, C$	$N = 1, C$
Mn	4.52	76	$N = 1, C; N = 4, T$	$N = 1, C; N = 4, T$
Na	4.99	42	$N = 1, C; N = 4, T$	$N = 1, C; N = 4, T; N = 6, O$
Yb	5.03	69	$N = 4, T; N = 6, O; N = 1, C$	$N = 4, T; N = 6, O; N = 1, C$
Eu	5.22	66	$N = 4, T; N = 6, O$	$N = 4, T; N = 6, H; N = 1, C$
Ba	5.58	64	$N = 6, O; N = 4, T$	$N = 6, O; N = 4, T; N = 1, C$

# Сопоставление зависимостей энергии аккомодации



# Основные результаты

- 1 Сформулирован и реализован эффективный метод поиска глобального минимума энергии точечного дефекта в кристалле.
- 2 Получены распределения областей стабильности чисел удаленных атомов матрицы и установлено, исчерпываются ли структуры внедрения вариантами, следующими из простого кристаллографического рассмотрения.
- 3 Показано, что карты мотивов связывания дают возможность:
  - (a) теоретического моделирования без предварительной глобальной оптимизации
  - (b) делать предположения об устойчивости атомных сайтов.

При этом несмотря на допущения относительно вида потенциалов взаимодействия и пренебрежения энтропийными вкладками в анализе стабильности, результаты модели полезны для качественной интерпретации спектров матрично-изолированных атомов.