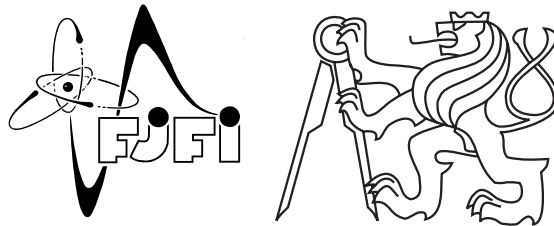


ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE  
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ

Katedra inženýrství pevných látek

Obor: Inženýrství pevných látek



**Simulace růstu tenkých vrstev  
vysokoentropických slitin pomocí metod  
molekulární dynamiky**

**Growth simulations of high entropy alloys  
thin layers by molecular dynamics methods**

**BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

Vypracoval: Petr Jaroš

Vedoucí práce: Doc. Ing. Ladislav Kalvoda, CSc.

Rok: 2021

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně a použil jsem pouze podklady (literaturu, projekty, SW atd.) uvedené v příloženém seznamu.

V Praze dne .....

.....

Petr Jaroš

## **Poděkování**

Děkuji Ladislavu Kalvodovi za čas, který mi během práce věnoval, za jeho odborné rady a podporu při sepisování této práce. Dále pak Janu Drahokoupilovi a Miroslavu Lebedovi za cenné rady. Velké poděkování také patří mému nejbližšímu okolí za podporu, kterou mi během sepisování práce poskytlo. Také děkuji organizaci MetaVO za poskytnutí výpočetní kapacity.

Computational resources were supplied by the project "e-Infrastruktura CZ" (e-INFRA LM2018140) provided within the program Projects of Large Research, Development and Innovations Infrastructures.

Petr Jaroš



**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE**  
**FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ**  
*Katedra inženýrství pevných látek*

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

*Student:* **Petr Jaroš**

*Studijní program:* **Aplikace přírodních věd**

*Obor:* **Inženýrství pevných látek**

*Akademický rok:* **2020/2021**

*Název práce:* **Simulace růstu tenkých vrstev vysokoentropických slitin pomocí metod molekulární dynamiky**

*(česky)*

*Název práce:* **Growth simulations of high entropy alloys thin layers by molecular dynamics methods**

*(anglicky)*

*Pokyny pro vypracování:*

Vysokoentropické slitiny (HEAs –High-entropy alloys) jsou unikátní skupinou látek díky svému složení, které kombinuje pět a více prvků blízkých atomových poloměrů do jednoho tuhého roztoku. HEAs slitiny nabízejí široké uplatnění v inženýrských aplikacích díky své vysoké pevnosti, tvrdosti, odolnosti proti otěru a oxidaci, nízké tepelné vodivosti, či odolnosti vůči radiaci. Díky strukturní komplexitě HEAs vyžaduje jejich vývoj aplikaci pokročilých metod počítačových simulací.

Zadaný bakalářský projekt je zaměřen na počítačovou simulaci růstu tenkých vrstev HEAs zvoleného složení založenou na metodách molekulární dynamiky (MD).

Při řešení bude student postupovat podle následujících bodů.

**I. Rešeršní/teoretická část**

- 1) Pokročilé metody MD vhodné pro simulaci růstu vrstev HEAs.
- 2) Depoziční metoda Ionized Jet Deposition (IJD).
- 3) Základní fyzikální charakteristiky simulovaných struktur vhodné pro porovnání s reálnými strukturami

**II. Praktická část**

- 1) Implementace metodiky MD vhodné pro simulace přípravy HEAs metodou IJD
- 2) Aplikace metodiky na vybranou slitinu/y; predikce výsledného strukturního uspořádání; optimalizace chemického složení a depozičních parametrů s cílem směrem ke tvorbě náhodného tuhého roztoku

- 3) Výpočet vybraných fyzikálních parametrů simulovaných struktur (např. hustota, povrchová energie, párová korelační funkce, tepelné charakteristiky)
- 4) Diskuze dosažených výsledků ve vztahu k reálným strukturám a publikovaným datům.

*Doporučená literatura:*

- [1] Lu Xie, P. Brault, Anne-Lise Thomann, Jean-Marc Bauchire: Applied Surface Science **285** (2013) 810-816.
- [2] Lu Xie, Pascal Brault, Anne-Lise Thomann, Xiao Yang, Yong Zhang, GuangYi Shang: Intermetallics **68** (2016) 78-86.
- [4] Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS): <https://lammps.sandia.gov/>.
- [3] M. Lebeda: Simulation of ion implantation. Diploma Thesis, FNSPE CTU in Prague, 2020.
- [4] J. Skočdopole: IJD deposition of ultra-hard thin layers onto substrates of high-alloy steels - an application in medicine and industry study. Diploma Thesis, FNSPE CTU in Prague, 2017.

*Jméno a pracoviště vedoucího práce:*

doc. Ing. Ladislav Kalvoda, CSc., Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze.

*Jméno a pracoviště konzultanta:*

Ing. Jan Drahokoupil, PhD., Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze.

*Datum zadání bakalářské práce:* 18. 10. 2020

*Termín odevzdání bakalářské práce:* 7. 7. 2021

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.



.....  
garant



.....  
vedoucí katedry

  
.....  
děkan

V Praze dne 18. 10. 2020

*Název práce:*

**Simulace růstu tenkých vrstev vysokoentropických slitin pomocí metod molekulární dynamiky**

*Autor:* Petr Jaroš

*Obor:* Inženýrství pevných látek

*Druh práce:* Bakalářská práce

*Vedoucí práce:* Doc. Ing. Ladislav Kalvoda, CSc.  
Katedra inženýrství pevných látek  
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská  
České vysoké učení technické v Praze

*Konzultant:* Ing. Jan Drahekoupil, PhD.  
Katedra inženýrství pevných látek  
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská  
České vysoké učení technické v Praze

*Abstrakt:* Tato práce se zabývá simulací depozice tenkých vrstev pomocí metod molekulární dynamiky. Přiblížení tohoto procesu může vést k značnému zjednodušení přípravy reálných experimentů. Cílem práce bylo vytvoření obecnějšího skriptu v programu LAMMPS, který by mohl postihnout parametry charakteristické pro metodu Ionized Jet Deposition. Funkčnost skriptu je ověřena na vysokoentropické slitině FeNiCoCuCrAl, která je deponována ve dvou stechiometriích  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  a ekvatomární stechiometrii. Výsledky jsou diskutovány v závislosti na volbě dostupných potenciálů a byly porovnány s dostupnými daty z reálných či simulovaných experimentů.

*Klíčová slova:* Molekulární dynamika, Vysokoentropické slitiny, Metoda Ionized jet deposition

*Title:*

**Growth simulations of high entropy alloys thin layers by molecular dynamics methods**

*Author:* Petr Jaroš

*Abstract:* The purpose of this work is to use the principles of the molecular dynamic in order to approach a process of a thin layer deposition. The approximation of this process can lead to significant simplification of the real experiment preparation. The aim of this work is to write a general code in LAMMPS programming language that could capture the parameter characteristics for the Ionized Jet Deposition method. This general code is applied to high entropy alloy FeNiCoCuCrAl, which is simulated in two stoichiometries  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  and equiatomic stoichiometric. The results were discussed depending on the choice of available potentials and were compared to available data.

*Key words:* Molecular dynamic, High entropy alloys, Ionized jet deposition

# Obsah

<b>Úvod</b>	<b>8</b>
<b>1 Teoretická část</b>	<b>9</b>
1.1 Molekulární dynamika . . . . .	9
1.1.1 Repetitorium statistické fyziky . . . . .	9
1.1.2 Statistické soubory . . . . .	12
1.1.3 Integrační algoritmy . . . . .	18
1.1.4 Termostaty . . . . .	21
1.1.5 Potenciály . . . . .	25
1.2 Metody minimalizace v molekulární dynamice . . . . .	29
<b>2 Praktická část</b>	<b>33</b>
2.1 Jazyk LAMMPS . . . . .	33
2.2 Metoda Ionized Jet Deposition (IJD) . . . . .	33
2.3 Vysokoentropické slitiny (HEA) . . . . .	34
2.3.1 Klíčové vlastnosti HEA slitin . . . . .	35
2.4 Nastavení simulačního experimentu . . . . .	37
2.4.1 Použité potenciály . . . . .	38
2.4.2 Nastavení simulace depozice . . . . .	41
2.5 Dosažené výsledky . . . . .	44
2.5.1 FeNiCoCuCr - Al . . . . .	44
2.5.2 FeNiCoCuCrAl - LJ . . . . .	55
<b>Závěr</b>	<b>64</b>
<b>Seznam použitých zdrojů</b>	<b>66</b>

# Úvod

Provedení depozice tenkých vrstev je časově náročný proces. Kvalitu a strukturu nanosených vrstev ovlivňuje orientace, teplota, složení substrátu, chemické složení deponovaného materiálu nebo rychlost či hustota deponovaných částic. Do procesu přípravy mohou vstoupit počítačové simulace, které nám umožní zkoumat souvislosti mezi již zmíněnými parametry depozice a vlastnostmi tenké vrstvy. Poznatky ze simulací mohou vytyčit směr, jak reálný experiment nastavit. Cílem této práce bylo vytvoření skriptu pro počítačovou simulaci, kterým bychom mohli přiblížit proces depozice tenkých vrstev.

Počítačová simulace byla zprostředkována pomocí metod molekulární dynamiky a programu LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator). V principu je molekulární dynamika založena na numerickém řešení Newtonových pohybových rovnic a umožňuje nám simulovat velké systémy obsahující statisíce atomů či molekul. Zásadní vliv na průběh a výsledek simulace pomocí metod molekulární dynamiky má volba takzvaného force fieldu neboli silového pole, které určuje míru interakce mezi částicemi v simulovaném systému. Tvorba silového pole je poměrně náročná a je založena na využití kvantově - mechanických výpočtů, případně znalosti experimentálních dat. V simulacích byla použita již vytvořená a volně dostupná silová pole. Bohužel se v průběhu času ukázaly nejasnosti ve vlastnostech použitých silových polí a práce se do jisté míry omezila na diskuzi výsledků v závislosti na jejich volbě.

Vysokoentropické slitiny představují nový koncept ve tvorbě slitin a jsou předmětem intenzivního výzkumu. Tyto slitiny se vyznačují unikátními vlastnostmi, jako je vysoká pevnost, korozivzdornost, odolnost vůči radiaci nebo nízká tepelná či elektrická vodivost. [1] Přesné definice se v odborné literatuře různí, ale v principu nazýváme vysokoentropickou slitinou, takovou slitinou, která obsahuje pět a více prvků. [1] Právě velký počet prvků ve slitině způsobuje vysokou entropii systému. V této práci byla pomocí vytvořeného skriptu zkoumána vysokoentropická slitina AlFeNiCoCuCr. Zvyšování koncentrace Al u této slitiny způsobuje přechod ze struktury FCC do struktury BCC. [2, 3] Změna struktury bývá doprovázena i zvýšením tvrdosti. [3]



# Kapitola 1

## Teoretická část

### 1.1 Molekulární dynamika

Metoda molekulární dynamiky nám nabízí jedinečnou možnost provádět simulace struktur složených z atomů či molekul a pomocí numerického řešení klasických pohybových rovnic zkoumat časový vývoj simulovaného systému. Molekulární dynamika využívá mnoha aproximací, díky kterým jsme schopni dosáhnout uspokojivého výsledku v rozumném čase. Těmito aproximacemi hlavně rozumíme zanedbání kvantových vlastností elektronů v atomových obalech a nahrazení těchto vlastností klasickými interakčními silami. Díky zanedbání vlivu elektronů jsme v současné době schopni provádět simulace bez větších problémů na osobních počítačích. V této práci budeme rozumět atomem hmotnou kuličku ve smyslu Newtonovské fyziky, které můžeme dodefinovat náboj.

Je dobré si uvědomit, že pro dosažení kýžených vlastností simulovaného systému můžeme zvolit mnoho různých přístupů a pro jeden systém tudíž získat různé výsledky v závislosti na volbě meziatomárních potenciálů nebo v závislosti na volbě algoritmu, kterým budeme kontrolovat teplotu či tlak. Volba těchto parametrů je pro dosažení výsledků, které se blíží realitě, velmi podstatná. Následující kapitoly shrnou základní principy molekulární dynamiky (MD) a nejběžněji používaných algoritmů při simulacích.

#### 1.1.1 Repetitorium statistické fyziky

V molekulární dynamice jsme schopni snadno určit mikroskopické vlastnosti systému, jelikož známe stavy jednotlivých atomů v průběhu simulace. Ovšem pokud bychom chtěli určit nebo kontrolovat makroskopické vlastnosti celého simulovaného systému (např. teplota, tlak, celková energie) budeme muset Newtonovskou fyziku obohatit o fyziku statistickou. Statistická fyzika hraje v molekulární dynamice důležitou roli.

## Fázový prostor

Mikroskopický stav systému můžeme popsat pomocí vektorů  $\vec{r}$  a  $\vec{p}$  neboli pomocí polohy a hybnosti všech částic, pro  $N$  částic dostaneme vektor

$$(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \dots, \vec{p}_N) =: (\vec{r}, \vec{p}) \quad (1.1)$$

Takto dostaneme  $2Nxd$  dimenzionální prostor, který nazveme fázový prostor. Veličina  $d$  představuje dimenzi, ve které se částice pohybují. V této práci budeme uvažovat pouze třidimenzionální prostor. Každý bod tohoto prostoru popisuje jednoznačně daný mikrostav systému.

Ve statistické fyzice se také často setkáváme s pojmem souboru. Souborem rozumíme  $\nu$  nezávislých identických systémů, tedy takových systémů, které mají stejné složení, počet stupňů volnosti a stejnou časovou závislost hamiltoniánu na kanonických proměnných a na čase.[4] Pokud uvažujeme řešení Hamiltonových rovnic:

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad \dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} \quad (1.2)$$

dostaneme časově závislé rovnice a vektor (1.1) můžeme přepsat do tvaru:

$$(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t), \vec{p}_1(t), \dots, \vec{p}_N(t)) =: (r(t), p(t)) \quad (1.3)$$

takto dostáváme trajektorii fázového prostoru neboli časový vývoj daného mikrostavu z nějaké počáteční podmínky v čase. Vezmeme-li malý objem fázového prostoru  $dx_0$  kolem bodu  $x_0 := (r(0), p(0))$  a budeme zkoumat, jak se tento objem vyvíjí v čase do bodu  $x_t$  s okolím  $dx_t$ , dojdeme k podstatné vlastnosti fázového prostoru.

Vývoj objemu  $dx_0 \rightarrow dx_t$  můžeme chápat jako transformaci souřadnic s Jakobiánem  $J(x_t, x_0)$ , tedy:

$$dx_t = J(x_t, x_0)dx_0 \quad (1.4)$$

Vyřešením rovnice (1.4) dojdeme k následujícímu výsledku:

$$\frac{d}{dt} J(x_t, x_0) = J(x_t, x_0) \sum_i \frac{\partial \dot{x}_t^i}{\partial x_t^i} \quad (1.5)$$

kde  $x_t^i$  rozumíme  $i$ -tou složku vektoru fázového prostoru  $x_t$ . Jednotlivé kroky odvození lze najít například v [5]. Rovnice (1.5) se může zdát nicneříkající, nicméně můžeme ještě využít vlastnosti Hamiltonových rovnic a to jejich nestlačitelnost, to znamená:

$$\nabla_t \cdot \dot{x}_t = 0 \quad (1.6)$$

kde symbolem  $\nabla_t$  rozumíme  $\frac{\partial}{\partial x_t}$ . Podrobnější odvození lze opět najít v [5]. Pokud je fázový prostor nestlačitelný řadí se rovnice pohybu do takzvané Hamiltonovské dynamiky, pokud by pro fázový prostor neplatila rovnice (1.6) a výraz by byl nenulový, řadili bychom rovnice do ne-Hamiltonovské dynamiky a veškeré počty by byly složitější. Nicméně tato oblast fyziky je mimo obsah této práce. Pro zajímavost více

informací lze zjistit v [6]. Pokud tedy využijeme nestlačitelnost fázového prostoru, dostaneme z rovnice (1.5)

$$\frac{d}{dt}J(x_t, x_0) = 0 \quad (1.7)$$

Rovnice (1.7) nám říká, že Jakobián transformace je vůči času konstantní, neboli objem fázového prostoru je nezávislý na čase. Tímto dostáváme důležité tvrzení známé jako *Liouvillova věta*. [4, 5]

## Liouvillova rovnice

Jak již víme, fázový prostor obsahuje veškeré možné stavy systému, ovšem soubor obsahuje pouze ty nezávislé systémy, které jsou identické. Lze předpokládat, že identické systémy se budou lišit v počátečních podmínkách, to znamená, že dostaneme množinu bodů, které zaujímají nějakou část fázového prostoru. K popisu tohoto faktu vytvoříme funkci  $f(x, t)$ , kterou nazveme *distribuční funkcí souboru* s vlastnostmi

$$f(x, t) \geq 0 \quad \int_{\mathbb{R}^n} dx f(x, t) = 1 \quad (1.8)$$

Díky těmto vlastnostem, které se shodují s vlastnostmi hustoty pravděpodobnosti, můžeme chápat distribuční funkci souboru jako poměr bodů souboru ku celkovému počtu bodů v nějaké oblasti. Tento pohled nám může dát základní představu distribuční funkce. Nicméně distribuční funkce je funkcí jak polohy tak i času, to znamená, že můžeme vývoj systému ve fázovém prostoru chápat jako fixní polohu kolem které se pohybuje celý fázový prostor nebo z pohledu druhého pozorovatele, jako v čase se vyvíjející objem ve fázovém prostoru.

Pro korektní vyjádření těchto úvah lze z Liouvillovy věty, vlastností distribuční funkce a vlastností fázového prostoru odvodit *Liouvillovu rovnici*

$$\frac{\partial}{\partial t}f(x_t, t) + \dot{x}_t \cdot \nabla_{x_t}f(x_t, t) = 0 \quad (1.9)$$

kde symbolem  $\nabla_{x_t}$  rozumíme  $\nabla_{x_t} = \frac{\partial}{\partial x_t}$ . [5][4] Liouvillovu rovnici můžeme přepsat do takzvané pasivní podoby, ve které budeme počítat nezávisle na čase, s fixními body fázového prostoru.

$$\frac{\partial}{\partial t}f(x, t) + \dot{x} \cdot \nabla_x f(x, t) = 0 \quad (1.10)$$

Odstraněním indexu  $t$  jsme tedy přešli do situace kdy fázový prostor pozorujeme z jednoho bodu a v čase se nám vyvíjí okolí. Řešení rovnice (1.10) nám dává pouze množinu funkcí. Pokud bychom chtěli určit konkrétnější podobu distribuční funkce, museli bychom vzít v potaz vlastnosti, které od souboru požadujeme.

## Pozorovatelné ve statistické fyzice

Jedna ze základních myšlenek statistické fyziky je snaha určit makroskopické vlastnosti z průměrování informací z mikrostavů v souboru. [5] Jak již víme, distribuční funkce souboru představuje hustotu pravděpodobnosti ve fázovém prostoru,

pokud bychom měli funkci  $a(x)$  na fázovém prostoru určující mikroskopické stavy, které odpovídají makroskopické pozorovatelné  $A(x)$ , můžeme určit střední hodnotu makroskopické pozorovatelné pomocí vztahu:

$$A = \langle a(x) \rangle = \int dx f(x, t) a(x) \quad (1.11)$$

O termodynamických systémech víme, že se vždy snaží dostat do rovnovážného stavu. Veličiny popisující termodynamické vlastnosti systému, který je v rovnovážné poloze, budou na čase nezávislé. Nechť tedy máme makroskopickou pozorovatelnou  $A$  popisující rovnovážný stav. Tato pozorovatelná musí být na čase nezávislá, jelikož rovnovážný stav se v čase nemění. Ovšem této vlastnosti lze dosáhnout pouze tehdy, pokud distribuční funkce pozorovatelné  $A$  v rovnici (1.11) bude na čase nezávislá. Touto úvahou můžeme dojít ke zjednodušení výrazu (1.10) neboť  $\frac{\partial}{\partial t} f(x) = 0$ . Tím dostaneme rovnici

$$\dot{\vec{x}} \cdot \nabla_x f(x) = \sum_i \frac{\partial f}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i = \{f(x), H(x)\} = 0 \quad (1.12)$$

kde výrazem  $\{f(x), H(x)\}$  rozumíme Poissonovy závorky.

Jak už bylo několikrát zmíněno, distribuční funkci lze vnímat jako hustotu pravděpodobnosti. Pro korektní normalizaci zavádíme funkci  $Z$ , kterou nazveme *partiční funkce*. Definujeme

$$Z = \int dx f(x) \quad (1.13)$$

Partiční funkci můžeme chápat jako počet mikrostavů ve fázovém prostoru, které jsou dosažitelné v rámci zadaného souboru.[5] Pokud skloubíme zmíněné vlastnosti, můžeme rovnici (1.11) přepsat do tvaru

$$A = \langle a(x) \rangle = \frac{1}{Z} \int dx a(x) f(x) \quad (1.14)$$

## 1.1.2 Statistické soubory

V předchozích kapitolách jsou zmíněny pouze vlastnosti obecných souborů. V následujících řádcích si představíme základní a nejčastěji používané statistické soubory. Každý soubor budeme definovat přes veličiny určující rovnovážný stav systému, který, jak víme, je na čase nezávislý. Na základě těchto veličin budeme schopni určit partiční funkci a stavovou rovnici, které jsou pro počítání ve statistické fyzice nezbytné.

### Mikrokanonický soubor (NVE)

Mikrokanonický soubor budeme popisovat pomocí počtu částic (N), objemu (V) a energie (E). Pomocí těchto veličin vytvoříme stavovou rovnici, kterou můžeme zapsat ve tvaru diferenciálních forem

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{p}{V}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (1.15)$$

Vztah mezi stavovou funkcí  $S(N, V, E)$  známou též jako entropie a počtem mikroskopických stavů ( $\Omega$ ) je určen jako

$$S(N, V, E) = k \ln(\Omega(N, V, E)). \quad (1.16)$$

kde  $k$  je Boltzmannova konstanta. Díky vlastnostem diferenciálních forem již z rovnic (1.15), (1.16) můžeme určit zbylé termodynamické veličiny  $p$ ,  $V$ ,  $\mu$  a  $T$ .

Rovnice (1.16) je sice velmi užitečná, nicméně ona funkce  $\Omega$  je nám zatím neznámá. K určení konkrétnější podoby můžeme dojít z pozorování, že  $\Omega$  udává počet mikrostavů souboru ve fázovém prostoru čímž se shoduje s účelem partiční funkce  $Z$ . Z teoretické fyziky také víme, že Hamiltonián představuje celkovou energii a jelikož je mikrokanonický soubor izolovaný od okolí, můžeme počítat jen s mikrostavy, pro které bude platit

$$H(x) = E \quad (1.17)$$

a mikrostavy, pro které Hamiltonián nebude dávat chtěnou energii chceme naopak vynulovat. Pro tento popis můžeme s výhodou využít vlastnosti Diracovy  $\delta$ -funkce:

$$\delta(x - a) = \begin{cases} +\infty, & x = a \\ 0, & x \neq a \end{cases} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dx \delta(x - a) = 1 \quad (1.18)$$

a námi hledaný výraz napsat v podobě:

$$f(H(x)) = \alpha \delta(H(x) - E) \quad (1.19)$$

kde  $\alpha$  je normalizace. Z tohoto přepisu můžeme upravit rovnici pro partiční funkci  $Z$ , respektive v mikrokanonickém souboru odpovídající funkci  $\Omega$  jako

$$\Omega = \alpha \int_{\Gamma} d^N p \int_{\Gamma} d^N r \delta(H(p, r) - E) \quad (1.20)$$

kde  $\Gamma$  je oblast fázového prostoru,  $\alpha$  je normalizační konstanta, jejíž hodnotu můžeme určit jako

$$\alpha = \frac{E_0}{N!(2\pi\hbar)^N} \quad (1.21)$$

kde  $N!$  se ve výrazu objevuje kvůli tomu, že každý mikrostav je stejně pravděpodobný, tudíž máme  $N!$  možností a  $E_0$  souvisí s velikostí integrovaného objemu. Podrobnější odvození lze najít v [5].

## Kanonický soubor (NVT)

Mikrokanonický soubor nám dává první nahlédnutí do světa statistických souborů, avšak volba kontrolních veličin tedy počtu částic, energie a objemu není vždy zcela praktická pro přiblížení ke skutečným podmínkám. Jednou z nejčastějších úprav tohoto problému je převedení kontrolních veličin na počet částic ( $N$ ), objem

(V), teplotu (T) a spojení nového souboru s tepelným rezervoárem. Takto zavedený soubor nazveme *kanonický*.

Onen přechod mezi NVE a NVT získáme pomocí Lagendrových transformací:

$$F = E - TS \quad (1.22)$$

Zde  $F$  je nová stavová funkce, kterou nazveme *Hemholtzova volná energie* a veličinou  $E$  rozumíme celkovou energii rezervoáru a pozorovaného systému. Rovnici (1.22) můžeme opět přepsat do podoby diferenciální formy,

$$dF = -pdV + \mu dN - SdT \quad (1.23)$$

kde využijeme znalosti rovnice (1.15)

Pozorovaný systém, který je popsán kanonickým souborem je obklopen tepelným rezervoárem, který má mnohem větší energii, objem i počet částic. Jelikož si systémy mohou vyměňovat teplotu a celková energie už není veličina, která popisuje soubor, nemůžeme již využít podobných úvah jako v případě mikrokanonického souboru. Na druhou stranu můžeme využít pro odvození distribuční a partiční funkce již dosažených výsledků. Pro partiční funkci NVE souboru dvou izolovaných systémů platí vztah

$$\begin{aligned} \Omega(N, V, E) &= \alpha \int dx \delta(H(x) - E) = \\ &= \alpha \int dx_1 dx_2 \delta(H_1(x_1) + H_2(x_2) - E) \end{aligned} \quad (1.24)$$

kde  $H(x) = H_1(x_1) + H_2(x_2)$  je hamiltonián systému,  $H_1(x_1)$  je hamiltonián pozorovaného systému a  $H_2(x_2)$  je hamiltonián rezervoáru. Distribuční funkci systému obklopeného rezervoárem určíme ze vztahu (1.24). Na celý výraz aplikujeme logaritmus, abychom došli k analogii se vztahem (1.16).

$$\ln(f(x_1)) = \ln \int dx_2 \delta(H_1(x_1) + H_2(x_2) - E) \quad (1.25)$$

Se systémem  $H_2(x_2)$  počítáme jako s rezervoárem tudíž platí, že  $H_2(x_2) \gg H_1(x_1)$ . Předpokládejme, že  $H_1(x_1) = 0$ . Vztah (1.25) rozvineme do prvního řádu, to znamená využijeme aproximace

$$f(x+h) \approx f(x) + hf'(x) \quad (1.26)$$

a dostaneme přibližný vztah

$$\begin{aligned} \ln(f(x_1)) &\approx \\ &\ln \int \delta(H_2(x_2) - E) dx_2 - H_1(x_1) \frac{\partial}{\partial E} \ln \int \delta(H_2(x_2) - E + H_1(x_1))|_{H_1(x_1)=0} dx_2 \end{aligned} \quad (1.27)$$

Ve výrazu v integrálu můžeme rozpoznat partiční funkci mikrokanonického souboru a výraz přepsat díky vztahu (1.16) do tvaru kde je první člen aproximace konstantní, jelikož se jedná o charakteristiku tepelného rezervoáru. Derivaci druhého

členu můžeme určit z rovnice (1.15) jako  $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$  a tedy rovnici (1.27) přepíšeme do tvaru

$$\ln(f(x_1)) \approx \frac{S_2(N_2, V_2, E)}{k} - \frac{1}{kT} H_1(x_1) \quad (1.28)$$

A výsledným odlogaritmováním získáme úměru hustoty pravděpodobnosti stavů fázového prostoru jako

$$f(x) \propto \exp(-\beta H(x)) \quad (1.29)$$

Kde  $\beta := \frac{1}{kT}$ . Vynechání indexace systémů můžeme zdůvodnit tím, že se systémy nachází v termodynamické rovnováze. [5] Nyní když je nám známa hustota pravděpodobnosti stavů na fázovém prostoru můžeme opět přes normalizační podmínku určit tvar partiční funkce. Normalizační konstantu určíme jako

$$\alpha = \frac{1}{N!h^{3N}} \quad (1.30)$$

A výslednou partiční funkci označíme jako  $Z$  a dostaneme ji ve tvaru

$$Z(N, V, T) = \alpha \int dx \exp(-\beta H(x)) \quad (1.31)$$

Vztah mezi volnou energií  $F$  a partiční funkcí  $Z$  je dán jako

$$F = -kT \ln Z \quad (1.32)$$

a tedy vztah mezi entropií  $S$  a volnou energií  $F$  lze vyjádřit ze vztahu (1.22) jako

$$S = \frac{E}{T} + k \ln Z \quad (1.33)$$

### Izotermicko - izobarický soubor (NPT)

I když název zní poněkud exoticky, hraje tento soubor důležitou roli při simulacích systémů. Tato důležitost plyne z toho, že konstantní veličiny souboru jsou počet částic ( $N$ ), tlak ( $P$ ) a teplota ( $T$ ), a při těchto podmínkách probíhá značné množství skutečných experimentů. Pro přechod do NPT souboru využijeme vztahu (1.22) a pomocí Legendrových transformací

$$G(N, P, T) = F(N, V(P), T) + PV(P) \quad (1.34)$$

kde funkce  $G$  je známa jako Gibbsova funkce. Stavovou rovnici můžeme přepsat do tvaru

$$dG = \mu dN + V dP - S dT \quad (1.35)$$

Opět se pokusíme o vytvoření partiční funkce pro izotermicko-izobarický soubor. Vyjdeme z kanonického souboru a představíme si systém o objemu  $V$ , který je rozdělen na dvě části  $V = V_1 + V_2$  s počtem částic  $N = N_1 + N_2$  a předpokládejme, že  $V_2 \gg V_1$ ,  $N_2 \gg N_1$ , tedy systém 2 můžeme vnímat jako jakýsi

rezervoár vůči němuž je velikost systému 1 zanedbatelná. Hamiltonián zapíšeme jako  $H(x) = H_1(x_1) + H_2(x_2)$ . Partiční funkci toho systému bychom zapsali jako

$$\begin{aligned} Z(N, V, T) &= C \int \exp(\beta(H_1(x_1) + H_2(x_2))) dx_1 dx_2 = \\ &= \hat{C} \int \exp(\beta H_1(x_1)) dx_1 \int \exp(\beta H_2(x_2)) dx_2 \propto Z(N_1, V_1, T) Z(N_2, V_2, T) \end{aligned} \quad (1.36)$$

Tuto rovnici trochu upravíme, jelikož ve výše uvedeném odvození partiční funkce  $Z_1, Z_2$  nepokrývají všechny možné mikrostavy. V našem systému, který je definován jako  $V = V_1 + V_2$  spolu  $V_1$  a  $V_2$  navzájem interagují neboli se zmenšují či zvětšují tak, aby byl tlak držen jako konstantní. Rozšiřováním objemu mohou atomy dosáhnout nových mikrostavů (například nových poloh) se kterými předchozí odvození nepočítá. Tuto nelibou situaci vyřešíme následující úpravou

$$Z(N, V, T) = C \int_0^V dV_1 Z(N, V_1, T) Z(N, V - V_1, T) \quad (1.37)$$

K získání partiční funkce je nutné určení distribuční funkce systému 1. Napíšeme distribuční funkci celého systému

$$f(x) = \frac{C \exp(-\beta H(x))}{Z(N, V, T)} \quad (1.38)$$

Sdruženou distribuční funkci  $f_1(x_1, V_1)$  určíme jako

$$\begin{aligned} f_1(x_1, V_1) &= \\ &= \frac{C \exp(-\beta H_1(x_1))}{Z(N, V, T)} \int \exp(-\beta H_2(x_2)) dx_2 = \tilde{C} \frac{Z(N_2, V - V_1, T)}{Z(N, V, T)} \exp(-\beta H_1(x_1)) \end{aligned} \quad (1.39)$$

Posledním krokem je určení poměru partičních funkcí  $Z(N_2, V - V_1, T)$  a  $Z(N, V, T)$ . Partiční funkce  $Z(N, V, T)$  lze určit jako inverzní funkci ze vzorce (1.32)

$$\begin{aligned} \frac{Z(N_2, V - V_1, T)}{Z(N, V, T)} &= \frac{\exp(-\beta F(N_2, V - V_1, T))}{\exp(-\beta F(N, V, T))} = \\ &= \exp(-\beta(F(N - N_1, V - V_1, T) - F(N, V, T))) \end{aligned} \quad (1.40)$$

Můžeme využít předpokladu, že  $N \gg N_1$  a  $V \gg V_1$  a rozvinem  $F(N - N_1, V - V_1, T)$  do prvního řádu kolem  $N_1 = 0$  a  $V_1 = 0$

$$F(N - N_1, V - V_1, T) \approx F(N, V, T) - N_1 \frac{\partial F}{\partial N} - V_1 \frac{\partial F}{\partial V} \quad (1.41)$$

tento výraz můžeme s pomocí rovnice (1.23) přepsat do tvaru

$$F(N - N_1, V - V_1, T) \approx F(N, V, T) - \mu N_1 + P V_1 \quad (1.42)$$

a pokud se vrátíme k rovnici (1.40) dostaneme výraz

$$f(x_1, V_1) = \tilde{C} \exp(\beta \mu N_1) \exp(-\beta(P V_1 + H_1(x_1))) \quad (1.43)$$



Nyní jsme se zbavili systému 2 a tedy nemusíme již rozlišovat systémy idexací. Obě strany vyintegrujeme přes celý systém  $x \rightarrow \infty$ ,  $N \rightarrow \infty$  a  $V \rightarrow \infty$  dostaneme partiční funkci (označíme ji jako  $A$ ) ve tvaru

$$A(N, P, T) = \tilde{C} \int_0^\infty dV \int dx \exp(-\beta(H(x) + PV)) \quad (1.44)$$

Normalizační konstantu  $\tilde{C}$  zvolíme jako

$$\tilde{C} = \frac{1}{V_0 N! h^{3N}} \quad (1.45)$$

Jako v předchozích kapitolách určíme vztah mezi Gibbsovou energií, entropií a partiční funkcí izotermického-izobarického souboru

$$G(N, P, T) = -\frac{1}{\beta} \ln A(N, P, T) \quad (1.46)$$

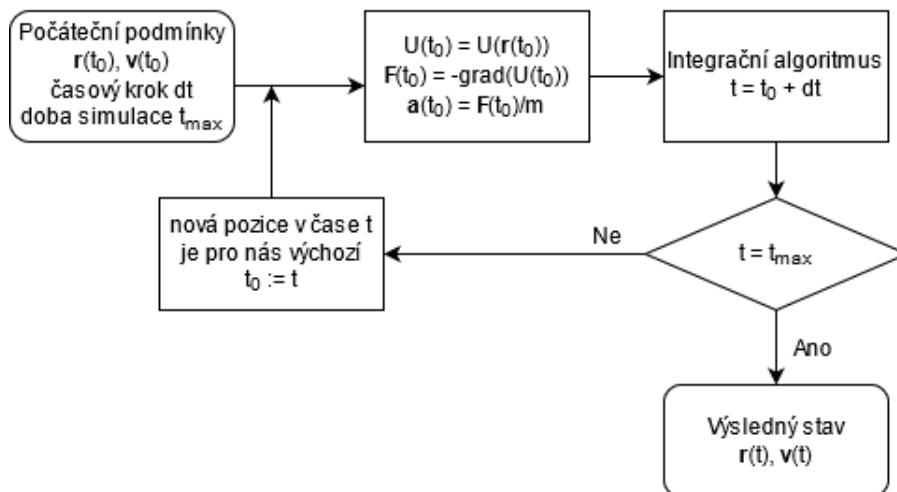
a

$$S(N, P, T) = k \ln A(N, P, T) + \frac{\mathcal{H}}{T} \quad (1.47)$$

kde  $\mathcal{H}$  představuje entalpii systému, která je dána vztahem  $\mathcal{H} = H(x) + PV$ .

### 1.1.3 Integrační algoritmy

Jak již bylo zmíněno v úvodu, molekulární dynamika je založena na řešení klasických pohybových rovnic všech částic systému. V této kapitole budou představeny základní a běžně používané numerické přístupy výpočtů pohybových rovnic simulovaného systému. Tyto algoritmy označujeme jako integrační algoritmy. Obecný princip iterací v molekulární dynamice spočívá v následující schématu:



Obrázek 1.1: Diagram iteračního schématu v molekulární dynamice, při iteracích se vychází z počátečních podmínek a daného potenciálu, nové pozice jsou získány pomocí integračního algoritmu.

Potenciál budeme zatím uvažovat ve zcela obecné podobě, pro tuto kapitolu není třeba zavádět specifické tvary potenciálů.

### Verletův algoritmus

Jeden z prvních přístupů výpočtu časového vývoje poloh simulovaných atomů ve zvoleném potenciálu byl uveden v roce 1967 v [7]. Myšlenka algoritmu je založena na Taylorově rozvoji polohového vektoru  $\vec{r}_i(t)$   $i$ -tého atomu při daném časovém kroku  $\Delta t$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \approx \vec{r}_i(t) + \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt}\Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2}(\Delta t)^2 = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{a}_i(t)}{2}(\Delta t)^2 \quad (1.48)$$

Tuto rovnici lze přepsat do následující podoby pomocí Newtonova zákona

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \approx \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m_i}\vec{F}_i(t)(\Delta t)^2 \quad (1.49)$$

Předchozí rovnici můžeme chápat i obráceně, to jest počítat s krokem  $-\Delta t$ , čímž dostaneme rovnici

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) \approx \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m_i}\vec{F}_i(t)(\Delta t)^2 \quad (1.50)$$

Sečtením rovnic (1.49) a (1.50) dostaneme rovnici

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) + \frac{1}{m_i} F_i^{\vec{}}(t) (\Delta t)^2 \quad (1.51)$$

Tuto rovnici už lze lehce přepsat do tvaru

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \frac{1}{m_i} F_i^{\vec{}}(t) (\Delta t)^2 \quad (1.52)$$

Tento předpis je znám jako Verletův algoritmus s počátečními podmínkami  $\vec{r}_i(0)$  a  $\vec{v}_i(0)$ . Rychlost v čase  $t$  můžeme určit průměrováním jako

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (1.53)$$

### Verletův algoritmus s rychlostmi

Hlavní nevýhoda Verletova algoritmu je vidět z rovnic (1.53) a (1.52); algoritmus počítá pouze polohy a rychlosti se musí dopočítávat aproximací, čímž mohou vzniknout zbytečné chyby. Tento nedostatek můžeme upravit následujícím postupem, který byl představen v [8].

Začneme opět rozvojem polohového vektoru  $i$ -tého atomu do Taylorovy řady

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \approx \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2m_i} F_i^{\vec{}}(t) (\Delta t)^2 \quad (1.54)$$

polohu  $\vec{r}_i(t)$  můžeme určit ze znalosti  $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ ,  $\vec{v}_i(t + \Delta t)$  a  $\vec{F}_i^{\vec{}}(t + \Delta t)$  jako

$$\vec{r}_i(t) = \vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{v}_i(t + \Delta t)\Delta t + \frac{1}{2m_i} \vec{F}_i^{\vec{}}(t + \Delta t) (\Delta t)^2 \quad (1.55)$$

Pokud do rovnice (1.55) dosadíme vyjádření  $\vec{r}_i(t + \Delta t)$  z (1.54) dostaneme předpis pro určování rychlostí

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} (\vec{F}_i^{\vec{}}(t) + \vec{F}_i^{\vec{}}(t + \Delta t)) \quad (1.56)$$

Touto snadnou úpravu dostaneme stabilnější verzi Verletova algoritmu. Nedochozí k zbytečným aproximacím a rychlost se vyvíjí se stejným časovým krokem jako poloha a není zpětně dopočítávána jako v původní verzi Verletova algoritmu.

### Leap-frog algoritmus

Na rozdíl od předchozích itegrátorů není Leap-frog algoritmus založen na Taylorově rozvoji, ale na úpravě vcelku přímočarého výpočtu.

Pokud bychom měli počítat dráhu nějakého hmotného bodu, postupovali bychom podle obecného schématu uvedeného na začátku této podkapitoly. Leap-frog algoritmus využívá pro výpočet nové polohy rychlost vyčíslenou v polovině časového kroku, neboli

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \Delta t \vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) \quad (1.57)$$

$$\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \vec{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{m_i} \vec{F}_i(t) \quad (1.58)$$

Nyní zbývá určit rychlost v čase  $\Delta t/2$ , jelikož počáteční podmínka je dána jako  $\vec{v}_i(0)$  nikoliv v  $\vec{v}_i(-\Delta t/2)$ , tedy  $\vec{v}_i(\Delta t/2)$  dopočítáme podle následující rovnice

$$\vec{v}_i\left(\frac{\Delta t}{2}\right) = \vec{v}_i(0) + \frac{\Delta t}{2m_i} \vec{F}_i(0) \quad (1.59)$$

Nevýhodou tohoto algoritmu může být fakt, že poloha a rychlost se nepočítají ve stejném čase, tudíž výpočet celkové energie může obsahovat určitou chybu.

## Liouvillův operátor

V této kapitole bude představena teoretičtější stánka operátorů, zavedeme takzvaný *Liouvillův* operátor, který není tak podstaný pro pochopení myšlenky integračních algoritmů, nicméně dává základ teoretičtějším aplikacím a odvozením.

Uvažujeme funkci  $a(x_t)$  na fázovém prostoru, derivaci podle času dostaneme jako

$$\frac{da}{dt} = \sum_{i=1} \frac{\partial a}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial p_i} \frac{\partial p_i}{\partial t} = \sum_{i=1} \frac{\partial a}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial a}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} = \{a, H\} \quad (1.60)$$

kde jsem využili znalosti Hamiltonových rovnic a definice Poissonových závorek. Liouvillův operátor  $L$  definujeme jako

$$iLa = \{a, H\} \quad (1.61)$$

kde  $a$  je libovolná funkce. Pokud zkombinujeme předchozí rovnici a definici Liouvillova operátoru, dostaneme rovnici

$$\frac{da(x_t)}{dt} = iLa \quad (1.62)$$

Řešení rovnice můžeme najít ve tvaru

$$a(x_t) = \exp(iLt)a(x_0) \quad (1.63)$$

Otázkou zůstává, jak Liouvillův operátor působí na počáteční stav  $a(x_0)$ , jelikož je operátor v exponenciále. Pro vyřešení této svízelné situace rozepíšeme Liouvillova operátor do dvou složek jako

$$iL = iL_1 + iL_2 \quad (1.64)$$

$$L_1 = \sum_{i=1} \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} \quad L_2 = - \sum_{i=1} \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} \quad (1.65)$$

Tímto přepisem lze výraz v exponenciále s operátor přepsat do tvaru

$$\exp(iLt) = \exp(i(L_1 + L_2)t) \quad (1.66)$$

Bohužel operátory  $L_1$  a  $L_2$  nekomutují. [5] Pokud by operátory komutovaly, mohli bychom výraz v exponenciále rozdělit na součin dvou exponenciál. Nicméně si můžeme vypomoc Trotterovou formulí. [9, 10] Tato formule nám říká, že pro dva nekomutující operátory  $A$ ,  $B$  platí následující výraz

$$\exp(A + B) = \lim_{P \rightarrow \infty} \left( \exp\left(\frac{B}{2P}\right) \exp\left(\frac{A}{P}\right) \exp\left(\frac{B}{2P}\right) \right)^P \quad (1.67)$$

Díky vztahu (1.67) můžeme výraz (1.66) přepsat do tvaru

$$\exp(iLt) = \lim_{P \rightarrow \infty} \left( \exp\left(\frac{iL_2 t}{2P}\right) \exp\left(\frac{iL_1 t}{P}\right) \exp\left(\frac{iL_2 t}{2P}\right) \right)^P \quad (1.68)$$

Pokud dodefinujeme  $\Delta t = \frac{t}{P}$ , což mimo jiné znamená, že pro  $P \rightarrow \infty$  jde  $\Delta t \rightarrow 0$ , výraz (1.68) umocníme  $\frac{1}{P}$  a využijeme toho, že pro konečná  $P$  existuje následující aproximace, dostaneme [5, 9]

$$\exp(iL\Delta t) \approx \exp\left(\frac{iL_2 \Delta t}{2}\right) \exp(iL_1 \Delta t) \exp\left(\frac{iL_2 \Delta t}{2}\right) + O(\Delta t^3) \quad (1.69)$$

K poslednímu kroku odvození působení operátoru v exponenciále použijeme definice Taylorova rozvoje exponenciely, kde  $a$  je obecný prefaktor

$$\exp\left(a \frac{\partial}{\partial x}\right) f(x) = \sum_k \frac{1}{k!} \left(a \frac{\partial}{\partial x}\right)^k f(x) = \sum_k \frac{1}{k!} a^k f(x)^{(k)} \quad (1.70)$$

tedy dostáváme Taylorův rozvoj funkce  $f(x + a)$  v  $a = 0$ . Tedy výsledné působení operátoru je

$$\exp\left(a \frac{\partial}{\partial x}\right) f(x) = f(x + a) \quad (1.71)$$

Pokud budeme uvažovat hamiltonián ve tvaru  $H = \frac{p^2}{2m} + U(x)$ , pro částici na přímce lze dojít aplikací Liouvillova operátoru ke stejnému předpisu jako má Verletův algoritmus s rychlostmi. [5]

### 1.1.4 Termostaty

Molekulární dynamika probíhá sama o sobě v mikrokanonickém souboru (NVE). Polohy jednotlivých atomů jsou aktualizovány pouze působením meziatomárních potenciálů, nedochází k disipacím, simulovaný systém je izolovaný a není v kontaktu s žádnou tepelnou lázní. Teto stav ovšem nemusí být vždy zcela ideální. V simulaci například můžeme chtít umožnit tepelnou výměnu, změnu tlaku, výměnu částic.

Těchto podmínek bychom pomocí základních algoritmů molekulární dynamiky nedosáhli. Pokud bychom chtěli dosáhnout daných podmínek, museli bychom změnit pozorovatelné veličiny, které jsou konstantní.

Algoritmy, které umožňují přechod mezi mikrokanonickým souborem (NVE) a kanonickým souborem (NVT), neboli přechod mezi konstantní energií na konstantní teplotu, nazýváme termostaty. Tento přechod nám umožní zavést do systému fluktuaci energie a bývá nejčastěji zprostředkován úpravou Newtonových pohybových rovnic tak, že jsou rychlosti přenásobeny určitým prefaktorem.

### Andersenův termostat

Andersenův termostat byl uveden v roce 1980 v [11]. Algoritmus je založený na takzvaném stochastickém párování, to znamená, že během simulace je danému atomu přiřazen čas, kdy bude jeho rychlost upravena na základě Maxwell-Boltzmannova rozdělení pro požadovanou teplotu

$$f(v) = \left( \frac{1}{2\pi kT} \right)^{\frac{2}{3}} \prod_{i=1}^n \sqrt{m_i} \exp \left( -\frac{1}{2kT} \sum_{j=1}^3 m_i v_j^2 \right) \quad (1.72)$$

kde  $T$  je chtěná teplota,  $m_i$  je hmotnost daného atomu a  $v_j$  je  $j$ -tá složka vektoru rychlosti  $i$ -tého atomu. Čas kdy daný atom bude podroben srážce s tepelnou lázní je určen náhodným generátorem založeným na Poissonovu rozdělení

$$p(t) = \nu \exp(-\nu t) \quad (1.73)$$

Přiřazení časového kroku, kdy bude  $j$ -tý atom podroben kolizi může být určen před začátkem simulace. Parametr  $\nu$  určuje s jakou frekvencí bude probíhat stochastická srážka. [11] Volba tohoto parametru ovlivňuje funkčnost termostatu, menší hodnoty zajišťují tvorbu kanonického souboru, na druhou stranu až příliš malé hodnoty  $\nu$  způsobí špatnou tepelnou kontrolu, která vede ke vzniku mikrokanonického souboru. Příliš velké hodnoty  $\nu$  naopak způsobí velké fluktuace teploty v simulaci. [12] Frekvence srážek může být zvolena podle vzorce

$$\nu = \frac{\nu_c}{N^{2/3}} \quad (1.74)$$

kde  $\nu_c$  je frekvence přirozených srážek atomů v systému a  $N$  je celkový počet atomů v systému. [11] Tato volba nám zajistí, že frekvence stochastického párování nebude převyšovat frekvenci přirozených srážek, ale je dostatečně velká, aby umožnila přechod do kanonického souboru.

Tedy v aplikaci můžeme použít klasické schéma vyobrazené na obrázku 1.1 s tím rozdílem, že v  $i$ -tém kroku, který je určen na základě (1.73) bude změněna rychlost  $j$ -tého atomu podle (1.72). Andersenův termostat má několik nevýhod. Náhodné párování netvoří hladkou trajektorii rychlosti. Náhodné srážky neodpovídají vždy realitě a mohou ovlivnit výsledky experimentu. Navíc atomy, které nejsou podrobeny náhodné srážce se nadále vyvíjí v mikrokanonickém souboru.

## Berendsenův termostat

Berendsenův termostat byl představen v roce 1984 v [13] a je založen na úpravě Langevinovy pohybové rovnice

$$m_i \vec{a}_i = \vec{F}_i - m_i \gamma_i \vec{v}_i + \vec{R}_i \quad (1.75)$$

kde  $\vec{R}_i$  představuje náhodnou veličinu s nulovou střední hodnotou. [13] Koeficient  $\gamma_i$  můžeme chápat jako míru tření nebo v našem případě jako koeficient určující velikost interakce s tepelnou lázní. V článku [13] bylo ukázáno, že náhodnou veličinu  $\vec{R}_i$  lze v konstrukci Berendsenova termostatu zanedbat a Langevinovu rovnici upravit do tvaru

$$m_i \vec{a}_i = \vec{F}_i + m_i \frac{1}{2\tau_T} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \vec{v}_i \quad (1.76)$$

$T_0$  představuje teplotu tepelné lázně a  $T$  je aktuální teplota systému a  $\tau_T$  definuje jak moc je systém vázaný s termostatem. Tím dostáváme pohybovou rovnici pro Berendsenův termostat. Porovnáním (1.75) a (1.76) vidíme, že volba parametru  $\gamma$  z Langevinovy pohybové rovnice je

$$\gamma = \frac{1}{2\tau_T} \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right) \quad (1.77)$$

V následujících řádcích uvedu nástin myšlenky, která vede k volbě  $\gamma$ . Pokud uvážíme systém, který je obklopen tepelnou lázní, se kterou dochází k výměně tepla můžeme tuto výměnu popsat jako infinitesimální časovou změnu

$$\dot{T}(t) = c_v^{-1} \dot{E}(t) = \xi^{-1} (T_0 - T(t)) \quad (1.78)$$

kde  $T(t)$  a  $E(t)$  je teplota a energie systému v čase  $t$  a  $c_v$  je tepelná kapacita systému při konstantním objemu,  $T_0$  je teplota lázně a parametr  $\xi$  můžeme chápat jako veličinu určující míru interakce mezi systémem a lázní. Teplotu můžeme vyjádřit z ekvipartičního teorému a vztahu pro kinetickou energii jako

$$T = \frac{1}{2} \frac{2mv^2}{Nk} \quad (1.79)$$

kde  $N$  představuje počet stupňů volnosti. Změnu teploty  $\Delta T$  můžeme přepsat podle předchozího vzorce do tvaru

$$\Delta T(t) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{2}{Nk} (\lambda m_i v_i)^2 - \frac{1}{2} \sum_i \frac{2}{Nk} m_i v_i^2 = (\lambda^2 - 1) T(t) \quad (1.80)$$

kdy jsme využili faktu zmíněného v úvodu této kapitoly, to jest, že velmi častou myšlenkou termostatů je škálování rychlostí, v našem případě pomocí  $\lambda$ , tedy  $v \rightarrow \lambda v$ . Pokud tedy uvážíme rovnici (1.80) s rovnicí (1.78), kde nepočítáme infinitesimálně, ale s konečným krokem  $\Delta t$  a parametr  $\xi$  nahradíme již zavedeným parametrem  $\tau_T$  dostaneme vztah pro parametr  $\lambda$

$$(\lambda^2 - 1) T(t) = \frac{\Delta t}{\tau_T} (T_0 - T(t)) \quad (1.81)$$

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T(t)} - 1 \right) \quad (1.82)$$

Z tohoto vztahu již lze vyjádřit parametr  $\gamma$ . Úplné odvození lze najít například v [12].

Ve výsledku dostáváme upravené pohybové rovnice, kde je rychlost škálovaná v každém kroku faktorem  $\gamma$ . Volba parametru  $\tau_T$  ovlivňuje kvalitu fungování termostatu. Malé  $\tau_T$  způsobí nechtěné teplotní skoky při nižších teplotách. Pokud  $\tau_T$  bude dostatečně velké ( $\tau \rightarrow \infty$ ) algoritmus se zestabilní a v limitě dostáváme pohybové rovnice mikrokanonického souboru. Při volbě  $\tau_T = \Delta t$  dostáváme speciální případ Berendsenova termostatu, který nedovoluje teplotní fluktuace. Výhodou Berendsenova termostatu je, že na rozdíl od Andersenova termostatu tvoří spojitě trajektorie na fázovém prostoru, nicméně až na případ nerealistické limity  $\tau_T \rightarrow 0$  netvoří Berendsenův termostat kanonický soubor. Typické volby parametru  $\tau_T$  jsou v molekulární dynamice kolem 0.1 ps. [12]

### Nosé - Hooverův termostat

Nosé-Hooverův termostat je založen na úpravě klasického hamiltoniánu do podoby

$$H_N = \sum_{i=1} \frac{p_i^2}{2m_i s^2} + U(r) + \frac{p_s^2}{2Q} + gkT \ln(s) \quad (1.83)$$

Tento tvar hamiltoniánu byl představen v [14]. Tato metoda tedy rozšíří fázový prostor o další veličiny. Nový hamiltonián můžeme chápat tak, že jsme do systému zavedli určitý způsob kontroly jestli mají rychlosti správnou velikost. Tato kontrola je provedena smyšlenou veličinou (systémem)  $s$ , charakterizovaným parametrem  $Q$ , který nemá rozměr hmotnosti, ale rozměr *energie*.(čas)<sup>2</sup> a určuje velikost působení systému  $s$ ,  $p_s$  je přiřazená velikost hybnosti k  $s$ ,  $T$  je chtěná teplota systému a  $g$  představuje parametr spojený s počtem stupňů volnosti. Poslední výraz  $gkT \ln(s)$  můžeme chápat jako tvar potenciálu systému  $s$ . [14, 5] Podoba pohybových rovnic je následující

$$\begin{aligned} \frac{dr_i}{dt'} &= \frac{p'_i}{m_i} \\ \frac{dp'_i}{dt'} &= F_i - \frac{sp'_s}{Q} p'_i \\ \frac{ds}{dt'} &= \frac{s^2 p'_s}{Q} \\ \frac{dp'_s}{dt'} &= \frac{1}{s} \left( \sum_{i=1} \frac{p_i'^2}{m_i} - gkT \right) - \frac{sp_s'^2}{Q} \end{aligned} \quad (1.84)$$

kde jsme zavedli transformaci veličin  $p_s, p_i, t$  jako

$$p'_i = \frac{p_i}{t} \quad p'_s = \frac{p_s}{t} \quad t' = \frac{t}{s} \quad (1.85)$$



Jelikož se ukázalo, že rovnice pohybu (1.84) nejsou zcela praktické, byly tyto rovnice upraveny pomocí

$$p'_i = \frac{p_i}{s}, \quad dt' = \frac{dt}{s}, \quad \frac{1}{s} \frac{ds}{dt'} = \frac{\eta}{dt'}, \quad p_s = p_\eta \quad (1.86)$$

do tvaru

$$\begin{aligned} \frac{dr_i}{dt} &= \frac{p_i}{m_i} \\ \frac{dp_i}{dt} &= F_i - \frac{p_\eta}{Q} p_i \\ \frac{ds}{dt} &= \frac{p_\eta}{Q} \\ \frac{dp_\eta}{dt} &= \sum_{i=1} \frac{p_i^2}{m_i} - gkT \end{aligned} \quad (1.87)$$

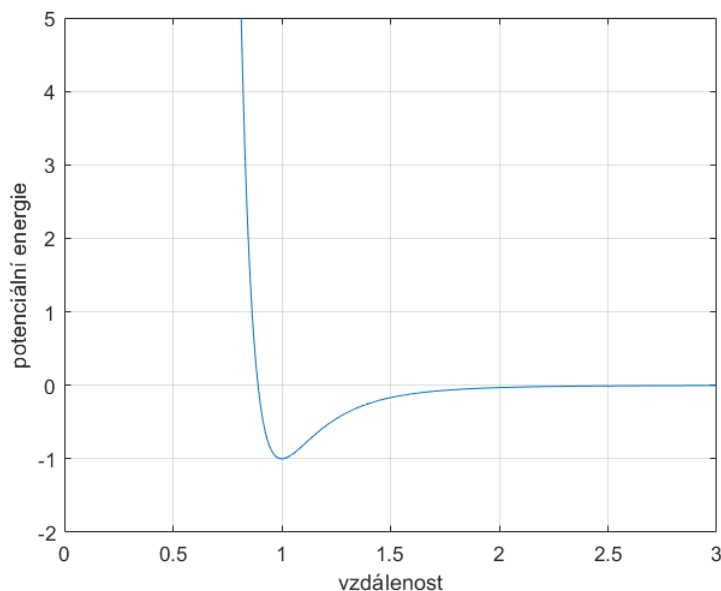
kde člen  $\eta$  můžeme chápat jako koeficient tření. Tato úprava je též známá jako Nose-Hooverův termostat. [15] Bohužel pohybové rovnice (1.84) ani rovnice (1.87) nejsou zcela vhodné pro tvorbu kanonického souboru. Tato skutečnost je dána umělým rozšířením fázového prostoru. Tímto přechodem vzniknou nové zákony zachování, pro jejichž vyřešení je třeba dostatek proměnných, více informací v [5]. Vznikla tedy otázka, jak rozšířit fázový prostor. Odpověď byla představena v [16] a spočívala v párování proměnné  $p_\eta$ , kterou můžeme chápat jako veličinu upravující hybnost systému,  $p_\eta$  tedy připojíme k další tepelné lázni, v našem případě k dalšímu Nosé-Hooveromu termostatu, který bude kontrolovat správnou hodnotu  $p_\eta$ . Tímto způsobem vytvoříme řetěz  $M$  termostatů, kde  $M-1$  termostatů bude tvořit korektní kanonický soubor a poslední  $M$ -tý se bude chovat jako klasický Nose-Hooverův termostat.

Řetěžený Nose-Hooverův termostat dosahuje velmi dobrých výsledků jak pro malé tak pro velké systémy, tvoří kanonický soubor. Z výše představených termostatů vytváří nejlepší přiblížení reálného chování simulovaných systémů.

### 1.1.5 Potenciály

V předchozích kapitolách jsem definovali základní metody výpočtu časového vývoje systému pomocí integračních algoritmů, ale aby bylo zrychlení, musí existovat síla a k tomu je třeba silového pole, díky kterému můžeme vypočítat sílu působící na atomy v simulovaném systému ( $\vec{F} = -\nabla U$ ) a tím provádět iterace podle schématu z obrázku 1.1. Určení silového pole do velké míry určuje kvalitu simulací. Obecně existují k této problematice dva hlavní přístupy založené buď na kvantově-mechanických výpočtech (časový vývoj systému je určen Schrödingerovou rovnicí) nebo na výpočtech klasické mechaniky, která se snaží pomocí aproximací nahradit kvantové interakce a vytvořit potenciál, který bude přibližně odpovídat realistickému chování. Kvantový přístup vyžaduje velké výpočetní kapacity a je i pro současné počítače velmi náročný a proto molekulární dynamika volí přístup druhý. Aproximace

potenciálů většinou vychází z předpokladu interakce dvou částic, nicméně aproximace mohou zahrnout i vícečásticové interakce. Obecně můžeme říct, že interakce se skládá z přitažlivé a odpudivé části. Výsledná křivka má obecný tvar zobrazený na obrázku 1.2.



Obrázek 1.2: Ilustrativní graf obecného tvaru funkce potenciálu. Vidíme, že existuje globální minimum, tato vzdálenost je pro izolovanou vazbu energeticky nejvýhodnější.

Z grafu vyplývá existence globálního minima, které určuje polohu, která je pro izolovanou vazbu energeticky nejvýhodnější, je také vidět silný odpudivý charakter vazby nalevo od globálního minima.

### Lennard-Jonesův potenciál

Odvození tvaru Lennard-Jonesova potenciálu vychází z představy interakce dvou jednorozměrných harmonických oscilátorů. Každý z oscilátorů se skládá z kladného a záporného náboje. Interakce mezi náboji v jedné částici je aproximována pomocí potenciálu harmonického oscilátoru  $U = \frac{1}{2}kr^2$ , kde  $k$  je tuhost pružiny. Tato aproximace se nazývá harmonická.

Kladný a záporný náboj na částici můžeme chápat jako dipól, který s časem fluktuuje. Dva dipóly interagují skrze vzájemně svázané fluktuace dipólu tak, aby systém měl vždy co nejnižší energii. To tedy znamená, aby kladný náboj na jedné částici byl nejblíže zápornému náboji na druhé částici, analogicky pro druhou částici. Tyto přitažlivé interakce převažují odpudivé síly mezi stejně nabitými náboji a vytváří vazbu, která je též známá jak Van der Waalsova. Tato aproximace je vhodná pro simulace inertních plynů a pro simulace kapalin. Lennard-Jonesův potenciál má

následující tvar

$$U(r) = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right) \quad (1.88)$$

kde parametr  $\epsilon$  udává hloubku potenciálu a parametr  $\sigma$  udává vzdálenost  $r_0$ , kde se nachází globální minimum. Tento potenciál byl zaveden v roce 1924 v [17].

## Morseův potenciál

Nevýhoda Lennard-Jonesova potenciálu spočívá v předpokladu harmonické aproximace. Tato aproximace dobře funguje pro menší výchylky, nicméně tento přístup nedokáže postihnout fakt, že se vazebné energie mezi částicemi zmenšují se vzdáleností, neboli v řeči harmonického oscilátoru, že se tuhost pružiny  $k$  zmenšuje s rostoucí vzdáleností. Morseův potenciál vycházející z řešení Schrödingerovy rovnice pro dvouatomovou molekulu byl představen v [18] a má tvar

$$U(r) = D(1 - e^{-a(r-r_0)})^2 \quad (1.89)$$

kde  $r$  je vzájemná poloha atomů a  $r_0$  je poloha globálního minima potenciálu. Parametr  $D$  určuje hloubku potenciálu a parametr  $a$  určuje jeho šířku. Vztah mezi parametry  $a$  a  $D$  je určen vztahem

$$a = \sqrt{\frac{k_0}{2D}} \quad (1.90)$$

kde konstanta  $k_0$  představuje silovou konstantu v minimu potenciálu. Morseův potenciál na rozdíl od Lennard-Jonesova potenciálu lépe vystihuje vznik vazby v závislosti na vzdálenosti. V současné době se Morseův potenciál především používá v upravené podobě s dalekodosahovou modifikací (*Morse long range potential*), díky které lze dosáhnout velmi dobrých výsledků. Více informací lze najít v [19].

## Tersoffův potenciál

Pro systémy, které vykazují směrové vazby musíme zvolit odlišný přístup, protože výše zmíněné potenciály nepočítají se směrovou závislostí. Řešení toho problému bylo představeno J. Tersoffem v roce 1988 a je známo jako Tersoffův potenciál.[20] Potenciální energie  $i$ -té částice vůči  $j$ -tým částicím je dána vztahem

$$U_{ij} = f_c(r_{ij})(f_r(r_{ij}) + b_{ij}f_a(r_{ij})) \quad (1.91)$$

funkce  $f_r(r_{ij})$  představuje repulzivní interakci,  $f_a(r_{ij})$  atraktivní interakci a funkce  $f_c(r_{ij})$  definuje počet atomů v okolí dvojice  $i - j$ , které budou započítány do interakce. Funkce atraktivní a repulzivní interakce jsou voleny ve tvaru

$$f_r(r_{ij}) = Ae^{-\lambda_1 r_{ij}} \quad f_a(r_{ij}) = Be^{\lambda_2 r_{ij}} \quad (1.92)$$

parametry  $A$ ,  $B$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  jsou voleny pro daný systém. Parametr  $b_{ij}$  z rovnice (1.91) je definován jako

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \xi_{ij})^{-1/(2n)} \quad (1.93)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k, k \neq i, j} f_c(r_{ij}) g(\Theta_{ijk}) \exp(\lambda_3^3 (r_{ij} - r_{ik})^3) \quad (1.94)$$

$$g(\Theta_{ijk}) = 1 + \left(\frac{c}{d}\right)^2 - \frac{c^2}{d^2 + (\cos \Theta_{ijk} - \cos \Theta_{ijk}^0)^2} \quad (1.95)$$

parametr  $b_{ij}$  upravuje velikost přitažlivé interakce mezi  $i$ -tým a  $j$ -tým atomem v závislosti na jejich okolí, index  $k$  v rovnici (1.94) udává množství atomů v okolí  $i - j$ -tého páru,  $\Theta_{ijk}$  je definován polohou atomů  $i, j, k$ . Parametry  $\beta, n, \lambda_3, c, d, \Theta_{ijk}^0$  volíme na základě simulovaného systému.

Velká výhoda tohoto potenciálu je v započítání okolí atomového páru, tím dokážeme lépe popsat směrové vazby. Tento potenciál se hodí pro systémy s kovalentní vazbou například pro křemík nebo uhlík.

## EAM-MEAM potenciály

Předchozí potenciály počítaly s jádrem atomu a jeho elektronovým obalem jako s jedním celkem, tím ale zanedbávaly fakt, že se elektrony mohou například v kovových vazbách téměř volně pohybovat. Pohybem elektronů vznikne jejich nerovnoměrná distribuce a to ovlivní energie vazeb což pro přístup, kde každý atom má jasně definovaný potenciál, který se nemění, znamená problém. V roce 1984 byla představena metoda takzvaných zabudovaných atomů (anglicky: embedded-atom method - EAM). [21] Tento přístup spočívá v definování takzvané hostitelské mřížky, kterou rozumíme dokonalou mřížku, kde chybí pouze jeden atom. Předpokládáme, že elektronová hustota v místě chybějícího atomu je tvořena okolními atomy a je nenulová. V následujícím kroce vložíme do chybějícího místa atom (zabudujeme atom), který bude interagovat s okolím, čímž se změní jeho potenciální energie. Velikost změny potenciální energie, která je způsobena vlivem nenulové elektronové hustoty hostitelské mřížky, se nazývá zabudovávací energie. Velikost zabudovávací energie je určena funkcí  $F$ , který závisí na hodnotě elektronové hustoty  $\rho$  hostitelské mřížky v poloze přidaného atomu. Takto jsme definovali zabudovávací energii jednoho atomu, nicméně není těžké definovat tvar potenciální energie a to na základě myšlenky, že poloha volné pozice může být v libovolném místě hostitelské mřížky a tedy sumaci přes všechny pozice hostitelské mřížky dostaneme celkovou potenciální energii ve tvaru

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i, j, i \neq j} \Phi_{ij}(r_{ij}) \quad (1.96)$$

kde  $F_i(\rho_i)$  je působení funkcionálu  $F_i$  na elektronovou hustotu hostitelské mřížky  $\rho_i$  v poloze  $i$ -tého atomu a  $\Phi_{ij}(r_{ij})$  představuje repulzivní reakci mezi atomy  $i - j$ . Tento přístup se ukázal být velmi úspěšný, nicméně nepopisoval zcela dobře směrové závislosti v kovových vazbách, proto byla v roce 1997 zavedena úprava směrové závislosti (modified embedded-atom method - MEAM)

$$\rho_i = \sum_{j, i \neq j} \rho_j^a(r_{ij}) - \alpha \sum_{j, k, j \neq k \neq i} (1 - 3 \cos^2(\Theta_{ijk}) \rho_j^a(r_{ij}) \rho_k^a(r_{ik}))$$

$$\rho_j^a(r) = \left(\frac{r}{r_1}\right)^4 e^{-\alpha(r-r_1)} \quad (1.97)$$

kde  $\rho_j^a(r)$  představuje elektronovou hustotu zabudovaného  $j$ -tého atomu v poloze  $r$ ,  $\Theta_{ijk}$  je úhel mezi vazbou atomů  $i, j, k$ ,  $r_1$  je vzdálenost prvních nejbližších sousedů a  $\alpha$  je fitovací parametr. [22] Zároveň bylo ukázáno, že vhodný funkcionál, který působí na elektronovou hustotu je ve tvaru

$$F(\rho_i) = AE_0 \frac{\rho_i}{\rho_0} \ln \frac{\rho_i}{\rho_0} \quad (1.98)$$

kde  $\rho_0$  je celková elektronová hustota hostitelské mřížky v rovnovážném stavu,  $E_0$  je celková volná energie a  $A$  je fitovací parametr. [22, 23]

Pro více informací ohledně problematiky potenciálů bych čtenáře odkázal na diplomovou práci Miroslava Lebedy. [23]

## 1.2 Metody minimalizace v molekulární dynamice

Současné simulace molekulární dynamiky probíhají obvykle v řádu nanosekund a jeden časový krok bývá většinou volen v řádu femtosekund. To znamená, že procesy, které v reálném světě trvají v řádu minut či hodin se v simulacích zkrátí na řádově nanosekundy, toto zkrácení má za následek to, že simulovaný systém nemá dostatek času, aby se projevil procesy, které probíhají v reálném světě například tvoření specifických uspořádání, tvorba struktur nebo difúze. Abychom byli schopni v krátkém čase simulace vystihnout přirozené procesy přechodu do rovnovážného stavu, můžeme simulovaný systém uvést do nepřirozeného stavu. V případě, kdy hledáme vhodné uspořádání v dané mřížce, tedy máme danou diskrétní množinu bodů můžeme zvolit přístup takzvaných genetických algoritmů. Ve zkratce, různě prohazujeme atomy či molekuly na definovaných pozicích a jelikož hledáme ideální strukturu, chceme dosáhnout rozmístění atomů/molekul s co nejnižší celkovou potenciální energií. V molekulární dynamice bohužel nemáme diskrétní množinu bodů, ale systém, který se v čase vyvíjí. V této kapitole představím možnosti, jak v molekulární dynamice minimalizovat požadované veličiny; budeme hlavně uvažovat potenciální energii.

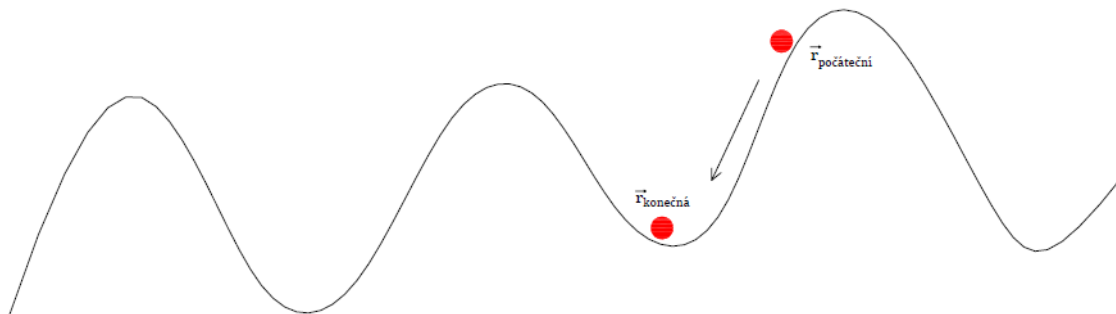
### Minimalizace gradientem

Tato metoda je spíše obecným princip, který je používán napříč různými obory. Vychází z myšlenky, že máme nějakou funkci  $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  a hledáme její lokální minimum pomocí předpisu

$$\vec{x}_{k+1} = \vec{x}_k - \alpha_k \nabla f(\vec{x}_k) \quad (1.99)$$

kde alfa je velikost kroku a o funkci  $f$  předpokládáme, že je alespoň třídy  $C^1$ . Volba kroku alfa podstatně ovlivňuje efektivitu výpočtu. V případě, že bychom tuto metodu aplikovali na minimalizaci energie, můžeme si představit, že se atom nachází v

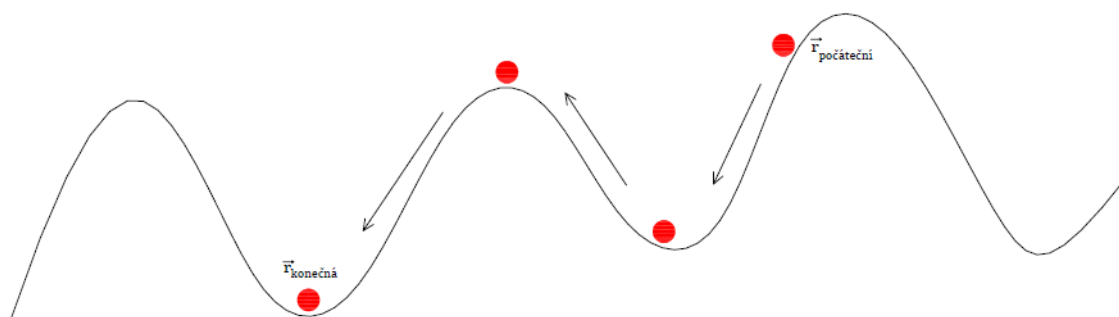
určité poloze, která je spojena s nějakým bodem energetické plochy. Pokud provedeme minimalizaci pomocí gradientu, náš atom se vydá cestou v nejbližším minimu, ovšem ničím není zaručeno, že neexistuje jiné hlubší minimum, čili že je nalezené minimum globální.



Obrázek 1.3: Atom se nachází v poloze  $\vec{r}_{pocatecni}$ , iterativním řešením rovnice (1.99) dojdeme v nové poloze  $\vec{r}_{konecna}$ , která je spjata s lokálním minimem energie systému

### Minimalizace pomocí žihání

Dle názvu má tato metoda analogii s reálnou metodou žihání. Simulovanému systému zvýšíme teplotu a tím zvýšíme i kinetickou energii simulovaných částic. Díky větší kinetické energii mají atomy možnost opustit lokální minima a tím najít výhodnější pozici. Volba teploty by měla být přiměřená vzhledem k vlastnostem simulovaného systému a rychlost růstu teploty by neměl být příliš velký například jednoty kelvinu za pikosekundu.



Obrázek 1.4: Atom se nachází v poloze  $\vec{r}_{pocatecni}$ . S rostoucí teplotou roste také kinetická energie, která umožní atomu opustit lokální energetická minima a dostat se to energeticky výhodnější polohy  $\vec{r}_{konecna}$ .

## Paralelní tempering

Tato metoda byla nejdříve zavedena pro simulace pomocí metody Monte - Carlo a pro podoby molekulární dynamiky byla upravena v roce 1999 v [24], kde byla řešena problematika skládání proteinů. Myšlenka metody spočívá ve vytvoření  $M$  identických replik simulovaného systému. Každé z  $M$  replik bude přiřazena tepelná hladina  $T_1 < \dots < T_M$ . Po spuštění minimalizace je každý  $n$ -tý krok na základě takzvaného Metropolis faktoru rozhodnuto, zda dojde mezi replikami  $i$  a  $j$  k výměně teplotních hladin  $T_i \longleftrightarrow T_j$ . [25] Metropolis faktor je pro paralelní tempering určen jako

$$\exp[(\beta_i - \beta_j)(U(\vec{r}_i) - U(\vec{r}_j))] \quad (1.100)$$

kde  $\beta_l = \frac{1}{kT_l}$ ,  $k$  je Boltzmanova konstanta,  $T_l$  je teplota  $l$ -té repliky,  $U(\vec{r}_l)$  chápeme jako potenciální energii přes všechny polohy atomů v  $l$ -tém systému.[26] Po vypočítání vzorce (1.100) určíme číslo  $P$  jako

$$P = \min\{1, \exp[(\beta_i - \beta_j)(U(\vec{r}_i^N) - U(\vec{r}_j^N))]\} \quad (1.101)$$

toto číslo porovnáme s náhodně vygenerovaným číslem  $n \in (0, 1)$ , pokud bude  $P$  větší než vygenerované číslo  $n$  dojde mezi replikami  $i$  a  $j$  k přeskoku mezi teplotními hladinami, pokud ne, výměna neproběhne a repliky zůstanou na původní teplotě. V případě, že hodnota bude rovna jedné, znamená to, že systém zůstane na teplotní hladině. Díky těmto výměnám se jednotlivé repliky můžou poměrně lehce dostat na hladiny s vyšší teplotou a tím uniknout z lokálních minim. Pokud dojde k výměně teplot, dotčeným replikám se upraví hybnosti všech atomů podle vzorce

$$p_{nove}^i = \sqrt{\frac{T_{nove}}{T_{stare}}} p^i \quad (1.102)$$

kde  $p^i$  je původní hybnost  $i$ -tého atomu.[26]

Výchozí rozložení teplotních hladin hraje podstatnou roli v efektivitě temperingu. Bylo empiricky zjištěno, že nejvýhodnější rozdělení teplot je na základně geometrické řady. [26, 27]

$$T_i = RT_{i-1} \quad i = 1, \dots, N \quad (1.103)$$

Parametr  $R$  může být určen jako

$$R = \left( \frac{T_{max}}{T_{min}} \right)^{1/N(d,p)-1}$$

$$N(d,p) = \sqrt{d} \frac{\sqrt{2} \ln(T_{max}/T_{min})}{4erf^{-1}(1-p)} + 2 \quad (1.104)$$

kde  $d$  je počet stupňů volnosti systému,  $T_{max}$ ,  $T_{min}$  představují počáteční a koncovou teplotní hladinu,  $erf^{-1}(1-p)$  je inverzní chybová funkce (*error function*) a  $p$  představuje chtěnou pravděpodobnost přeskoku mezi teplotními hladinami.  $N(d,p)$  tedy představuje minimální počet teplotních hladin pro to, abychom dosáhli pravděpodobnosti  $p$  přeskoku mezi hladinami.[27, 28] Nevýhodou tohoto přístupu je výpočetní náročnost spočívající ve vysokém počtu procesorů, ideálně jeden procesor na jednu teplotní hladinu.

Pro volbu rozložení výchozích teplotních hladin můžeme zvolit i jiný přístup, který je založen na znalosti závislosti energie systému na teplotě a kde předpokládáme, že  $E(T)$  má tvar Gaussovy funkce s šířkou  $\sigma(T)$ . Teplotní rozložení určíme na základě řešení rovnice

$$\left. \frac{\Delta E}{\Delta \sigma} \right|_{T_i} = \left. \frac{\Delta E}{\Delta \sigma} \right|_{T_{chtana}} \quad (1.105)$$

kde  $\Delta E = E(T_i) - E(T_{i-1})$  a  $\Delta \sigma = \sigma(T_i) - \sigma(T_{i-1})$ . Pravou stranu rovnice určíme z pozorování závislosti pravděpodobnosti přechodu mezi jednotlivými hladinami na  $\frac{\Delta E}{\Delta \sigma}$ . [29]

Paralelní tempering nemusí být definován pouze pro teplotní hladiny, ale například může být použit i pro různé hladiny chemického potenciálu nebo kombinován s jinými metodami. [26]



# Kapitola 2

## Praktická část

Cílem praktické části je simulace procesu depozice tenkých filmů vysokoentropické slitiny AlFeNiCrCoCu metodou Ionized jet deposition. V následujících řádcích bude nejdříve představeno nastavení simulace a obecné poznatky k voleným metodám a potenciálům. Konkrétní výsledky dosažené pro různá složení nanášené slitiny budou představeny v části Dosažené výsledky.

### 2.1 Jazyk LAMMPS

LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) je volně dostupný program umožňující provádět simulace na principu molekulární dynamiky. [30] Velkou výhodou je široká knihovna různých termostatů, barostatů, potenciálů, minimalizačních metod a možnosti simulace jak atomových tak i molekulových systémů. Navíc existuje knihovna, které umožňuje kombinovat LAMMPS s Pythonem. LAMMPS se spouští přes napsaný skript, který obsahuje chtěnou simulaci, v příkazovém řádku. Výsledky dostáváme formou textových souborů, které obsahují získaná data. Veškeré zpracování získaných dat musí experimentátor provádět pomocí vlastních kódů a LAMMPS nenabízí žádné prostředí ve kterém by bylo možné pracovat. Vizualizaci dat LAMMPS neprovádí a je třeba použít jiného programu, například program OVITO nebo již zmíněného Pythonu.[31]

### 2.2 Metoda Ionized Jet Deposition (IJD)

Metody nanášení vrstev se primárně dělí na dvě hlavní skupiny: fyzikální metody nanášení („physical vapour deposition“, PVD) a chemické metody nanášení („chemical vapour deposition“, CVD). Metody PVD jsou založeny na odpařování nebo odprašování materiálů zatímco metody CVD používají k nanášení směsi chemicky reaktivních plynů. Metoda IJD je řazena do kategorie fyzikálních metod nanášení. Princip nanášení pomocí IJD je založen na pulzní elektronové ablací. Ablací rozumíme proces, při kterém terčik s nanášeným materiálem za krátký čas přijme velké množství energie, tím se oblast dopadu zahřeje tak, že na ní dochází k lokální

ionizaci, přechodu do plazmového skupenství a následnému odpařování.

Energie se získává z pulzního elektronového zdroje, který generuje krátké elektrické výboje, které vytváří volné elektrony, ty jsou unášeny pracovním plynem (nejčastěji argon) a směřovány na terčik s nanášenou slitinou. Na terčiku dochází k ablaci a následné tvorbě a odpařování plazmy obsahující klastry deponovaného materiálu. Plazma se napařuje na substrát, kde vzniká tenká vrstva. Schématický průběh je znázorněn na následujícím obrázku.



Obrázek 2.1: Schématické zobrazení průběhu nanášení tenkých vrstev metodou IJD.[32]

Velkou výhodou metody IJD je zachovávání stechiometrie nanášené hmoty terčiku a možnosti nanášet téměř libovolné materiály. Zachování stechiometrie může hrát zásadní roli při nanášení vysokoentropických slitin. Dále také možnost upravovat podmínky, při kterých je slitina nanášena, například změnou rychlosti či četnosti dopadajících elektronů, změnou frekvence pulzů, případně vzdálenosti terčiku s nanášeným materiálem od substrátu. Těmito parametry lze ovlivňovat vlastnosti a kvalitu nanášené vrstvy.

## 2.3 Vysokoentropické slitiny (HEA)

Vysokoentropické slitiny jsou relativně nový koncept, který umožňuje tvorbu víceprvkových slitin se zajímavými vlastnostmi, například s vysokou radiační odolností, dobrou kujností, nízkou teplotní vodivostí, vysokou tvrdostí nebo odolností vůči korozi. [1] Navíc lze tyto vlastnosti získat kombinací dostupných materiálů jako jsou železo, hliník, kobalt, nikl, měď, chrom nebo mangan.

Definice vysokoentropické slitiny není zcela jednoznačná. Vyskytují se dvě možné definice, které pokrývají většinu existujících vysokoentropických slitin. První definice je založena na složení slitiny a to tak, že vysokoentropickou slitinou se rozumí slitina obsahující alespoň pět různých prvků, které jsou zastoupeny v atomárních koncentracích mezi 5 - 35 procenty. Druhá definice vychází z hodnoty konfigurační entropie. Na základě této definice rozumíme vysokoentropickou slitinu, takovou slitinu, která má konfigurační entropii větší než  $1,5R$

$$\Delta S_{config} \geq 1,5R \quad (2.1)$$

kde  $R$  je plynová konstanta a konfigurační entropií rozumíme

$$\Delta S_{config} = \sum_{i=1}^n X_i \ln(X_i) \quad (2.2)$$

kde  $n$  je počet komponentů a  $X_i$  představuje molární zastoupení  $i$ -té složky v slitině.[1]

### 2.3.1 Klíčové vlastnosti HEA slitin

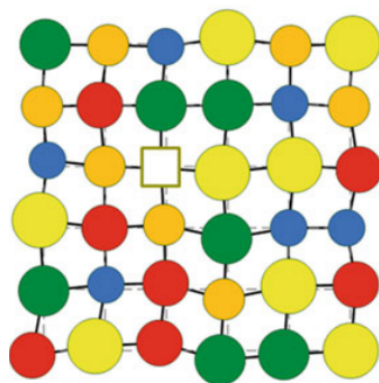
Vysokoentropické slitiny se vyznačují čtyřmi hlavními rysy: vysokoentropický efekt (high entropy effect), efekt silného pokřivení mřížky (severe lattice distortion defect), pomalou difuzí (sluggish diffusion effect) a takzvaným koktejlovým efektem (cocktail effect). Tyto čtyři vlastnosti se v anglické literatuře označují jako „Four core effects“.

#### Efekt vysoké entropie

Tento efekt ovlivňuje tvorbu výsledné fáze a mikrostruktury a dělá ji mnohem jednodušší než je očekáváno. [1] U vícesložkových slitin by se dalo očekávat, že u jednotlivých prvků budou vznikat preference a budou se tvořit binární či ternární slitiny, čímž by vznikaly složité struktury a oddělené fáze. Nicméně efekt vysoké entropie nám omezuje vznik intermetalických sloučenin a ovlivňuje tvorbu tuhých roztoků, které se nejčastěji vyskytují ve strukturách BCC, FCC a HCP. [1] Tuhé roztoky můžeme dále dělit na uspořádané a náhodné. Náhodným tuhým roztokem rozumíme strukturu, ve které všechny prvky slitiny obsazují uzlové body mřížky se stejnou pravděpodobností. [1]

#### Efekt silného pokřivení mřížky

Dle definice obsahuje vysokoentropická slitina alespoň pět různých prvků. Tato skutečnost spolu s tvorbou náhodných tuhých roztoků vede k faktu, že prvky v uzlových bodech struktury mají rozdílné okolí. Rozdílné velikosti atomů, velikosti elektronové struktury a velikosti vazeb vedou k pokřivení mřížky a následnému vzniku pnutí. Toto zakřivení vede k snížení tepelné a elektrické vodivosti a zvýšení tvrdosti. [1]



Obrázek 2.2: Schématické znázornění pokřivené 2D mřížky vysokoentropické slitiny v důsledku naeravidelného obsazení uzlových bodů mřížky. Převzato z [1].

### Efekt pomalé difuze

Nepravidelná struktura a rozdílné velikosti atomů ve slitině také ovlivňují rychlost difuze. Je předpokládáno, že vysokoentropické slitiny se budou vyznačovat pomalejší difuzí, ale tento fakt zatím nebyl jasně prokázán. [33] Vlastnost pomalejší difuze se také nazývá Sluggish Diffusion Effect a zvyšuje rekrystalizační teplotu, zpomaluje růst zrn a snižuje rychlost koroze. [1]

### Koktejlkový efekt

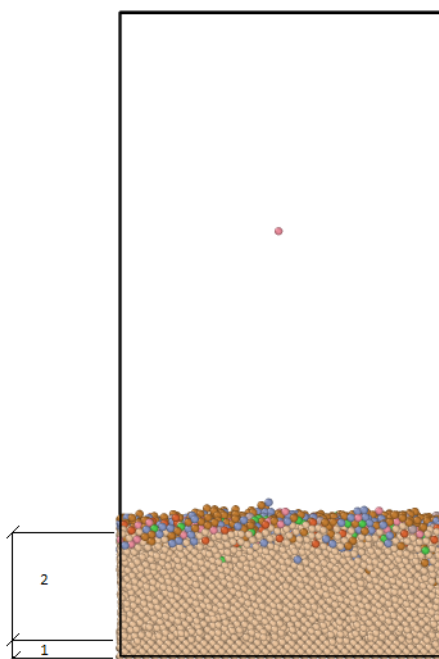
Tento efekt vyjadřuje určitou nepředvídatelnost vysokoentropických slitin spočívající v celkovém zlepšení vlastností, které nejsou primárně od slitiny očekávány. Těmito vlastnostmi rozumíme velmi nízký koeficient teplotní roztažnosti, odolnost proti únavě, vysokou houževnatost, odolnost proti lomu. Výsledné zlepšení má na svědomí složení slitiny, mikrostruktura, elektronová struktura a mnoho dalších faktorů. [33]

### AlFeCoNiCuCr

Jak zařazení podkapitoly napovídá, tato slitina se také řadí mezi vysokoentropické. Zajímavou vlastností AlFeCoNiCuCr je závislost struktury na koncentraci hliníku. Bylo ukázáno, že zvýšení koncentrace hliníku  $x$  ve složení  $\text{Al}_x\text{FeNiCoCuCr}$  kde  $x \in < 0, 3 >$  způsobuje změnu struktury z FCC do struktury FCC + BCC. U ekviatomárního složení byla pozorována kombinace struktur FCC a BCC. [3] Kombinace struktur FCC a BCC vede k větší tvrdosti materiálu. Vzorkům s malým obsahem BCC fáze byla experimentálně naměřena tvrdost 240 podle Vickerse (HV) zatímco vzorkům s kombinací FCC a BCC fáze byla naměřena tvrdost přibližně 420 HV. Bylo také ukázáno, že kromě hliníku způsobuje tvorbu BCC struktury také chrom. Naopak kobalt, měď a nikl podporují vznik FCC struktury. V oblastech s vyšší koncentrací mědi dochází k její segregaci a tvorbě FCC struktury bohaté na měď. [3]

## 2.4 Nastavení simulačního experimentu

Simulace byla prováděna pomocí programu LAMMPS. Depozice probíhala v definované oblasti o velikosti  $100 \times 100 \times 200 \text{ \AA}$ , kde byly voleny periodické okrajové podmínky ve směru osy  $x$  a  $y$ . Slitina byla nanášena na křemíkový substrát o velikosti  $100 \times 100 \times 40 \text{ \AA}$  s orientací (100). Substrát byl rozdělen na dvě části. První oblast byla zafixována s nulovou rychlostí a nulovou působící silou a byla definována do výšky  $4 \text{ \AA}$  substrátu. Tato fixace byla zavedena za účelem znemožnit pohyb substrátu, bez této fixace by se substrát mohl začít pohybovat například vlivem kmitů v mřížce nebo vlivem dopadajících atomů. Na zbylý objem substrátu byl aplikován termostat. Meziatomární interakce v křemíku byly zprostředkovány pomocí Tersoffova potenciálu [34], interakce slitiny AlFeNiCrCoCu byla zprostředkována dvěma potenciály: pro slitinu FeNiCrCoCu [35] a interakce Al - FeNiCrCoCu je zprostředkována pomocí Lennard - Jonesova potenciálu. Zvláštní volba druhého potenciálu byla nutná díky dosud neexistujícímu jednotnému potenciálu pro slitinu AlFeNiCrCoCu. Interakce Si - AlFeNiCrCoCu byla popsána Lennard-Jonesovým potenciálem zavedeným v [2]. Energetická minimalizace nanesených vrstev byla provedena pomocí paralelního temperingu.



Obrázek 2.3: Nastavení simulačního boxu depozice. Oblast 1 a 2 představuje křemíkový substrát s orientací (100). Oblast 1 je pevně zafixována s nulovou rychlostí a nulovou působící silou, oblast 2 je podrobena termostatu. Na substrát byla nanášena vrstva slitiny AlFeNiCrCoCu.

## 2.4.1 Použité potenciály

### Interakce křemík - křemík

Interakce v křemíku je zprostředkována pomocí modifikovaného Tersoffova potenciálu ve tvaru

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi_{ij}(r_{ij}) \quad (2.3)$$

kde  $E$  je potenciální energie,  $r_{ij}$  je vzdálenost mezi atomy a  $\Phi_{ij}$  má tvar

$$\Phi_{ij} = f_c(r_{ij})[A \exp(-\lambda_1 r_{ij}) - b_{ij} B \exp(-\lambda_2 r_{ij}) + c_0] \quad (2.4)$$

$$b_{ij} = (1 + \xi_{ij}^\eta)^{-\delta} \quad (2.5)$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\Theta_{ijk}) \exp[\alpha(r_{ij} - r_{ik})^\beta] \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} f_c(r) &= 1 & r &\leq R_1 \\ f_c(r) &= \frac{1}{2} + \frac{9}{16} \cos\left(\pi \frac{r - R_1}{R_2 - R_1}\right) - \frac{1}{16} \cos\left(3\pi \frac{r - R_1}{R_2 - R_1}\right) & R_1 < r < R_2 \\ f_c(r) &= 0 & r &\geq R_2 \end{aligned} \quad (2.7)$$

a funkce  $g(\Theta_{ijk})$  je ve tvaru

$$g(\Theta_{ijk}) = c_1 + \frac{c_2(h - \cos(\Theta_{ijk}))^2(1 + c_4 \exp[-c_5(h - \cos(\Theta_{ijk}))^2])}{c_3 + (h - \cos(\Theta_{ijk}))^2} \quad (2.8)$$

kde  $\Theta_{ijk}$  je úhlu mezi vazbami  $ij$  a  $ik$ . Parametry  $A, B, \alpha, h, \eta, \lambda_1, \lambda_2, R_1, R_2, \delta, c_0, c_1, c_2, c_3, c_4, c_5$  jsou vypsány v následující tabulce.

Tabulka 2.1: Parametry modifikovaného Tersoffova potenciálu, který byl použit v simulaci. Hodnoty převzaty z [34].

Parametr		Parametr	
A(eV)	3198,51383	$\beta$	3
B(eV)	117,780724	$c_0$ (eV)	-0,0059204
$\lambda_1$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	3,18011795	$c_1$	0,201232428
$\lambda_2$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	1,39343356	$c_2$	614230,043
$\eta$	2,16152496	$c_3$	996439,097
$\eta$ x $\delta$	0,544097766	$c_4$	3,33560562
$\alpha$	1,80536502	$c_5$	25,2096377
h	-0,381360867	$R_1$ ( $\text{\AA}$ )	2,54388270
		$R_2$ ( $\text{\AA}$ )	3,20569403

Tato úprava byla představena v roce 2017. Potenciál vykazuje dobré vlastnosti povrchové energie, teplotní roztažnosti a bodu tání. [34]

Tabulka 2.2: Parametry  $\epsilon$  a  $\sigma$  pro Lennard-Jonesův potenciál zajišťující párovou interakci Al - Al, Co - Co, Cr - Cr, Cu - Cu, Fe - Fe, Ni - Ni a Si - Si. Hodnoty jsou převzaty z [2]

prvek	$\epsilon$ (eV)	$\sigma$ (Å)
Al	0,392	2,620
Co	0,510	2,306
Cr	0,502	2,336
Cu	0,409	2,338
Fe	0,527	2,321
Ni	0,520	2,282
Si	0,0175	3,826

### Interakce slitina - křemík

Interakce nanášené slitiny a substrátu byla zajištěna aplikací Lennard-Jonesova potenciálu. Tento potenciál byl zvolen na základě analogie s článkem [2], kde autoři zkoumali růst tenké vrstvy ekviatomární slitiny AlFeNiCrCoCu. Volba Lennard-Jonesova potenciálu může být také podpořena tím, že dochází pouze k párové interakci, pro kterou tento potenciál poskytuje dobrý poměr výpočtové náročnosti vůči dosaženým výsledkům. Parametry  $\sigma$  a  $\epsilon$  představující párové interakce čistých prvků Al - Al, Co - Co, Cr - Cr, Cu - Cu, Fe - Fe, Ni - Ni, Si - Si jsou sepsány v tabulce 2.2.

Parametry pro Lennard - Jonesův potenciál zajišťující interakci slitina - křemík byly vypočítány pomocí přibližné aproximace

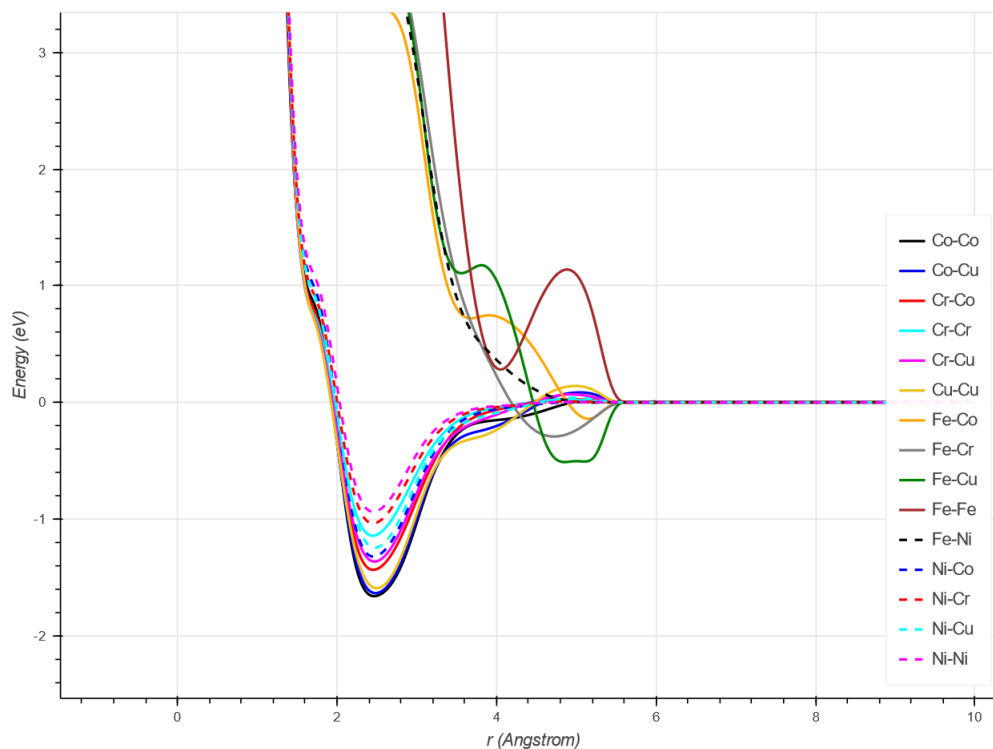
$$\begin{aligned}\epsilon_{ij} &= (\epsilon_i \epsilon_j)^{(1/2)} \\ \sigma_{ij} &= \frac{(\sigma_i + \sigma_j)}{2}\end{aligned}\tag{2.9}$$

kde  $\epsilon_i$  respektive  $\sigma_i$  jsou parametry Lennard - Jonesova potenciálu pro jednoprvkovou interakci a  $\epsilon_{ij}$  respektive  $\sigma_{ij}$  jsou parametry binární interakce (například Si - Al). [2]

### Interakce slitina - slitina

Interakce slitina - slitina byla zprostředkována pomocí EAM potenciálu. Tento druh potenciálu vykazuje velmi dobré vlastnosti při simulacích kovů. Bohužel se ukázalo, že EAM potenciál představený v [2] není reprodukovatelný z důvodu chybějících parametrů pro kobalt. V této práci byl použit dostupný EAM potenciál pro slitinu FeNiCoCuCr. [35] Potenciál není určen pro námi studovanou slitinu FeNiCoCuCrAl, proto jsme dodefinovali interakci FeNiCoCuCr - Al pomocí Lennard - Jonesova potenciálu s využitím již představené metody (2.9) a hodnot uvedených v tabulce 2.2. Při použití tohoto potenciálu se během výpočtů projevilo nevysvětlitelné chování atomů železa. Železo se během depozice nezabudovávalo do nanášené

vrstvy a při zvýšení teploty odlétlo ze substrátu. Při bližším zkoumání se ukázalo, že data ze článku [35] a data prezentovaná na webu Interatomic Potentials Repository, kde je námi používaný potenciál k dispozici, nejsou ve shodě. [36]



Obrázek 2.4: Závislost potenciální energie na vzdálenosti pro potenciál slitiny FeNiCoCuCr představený v [35]. Obrázek převzat z [36].

Z obrázku 2.4 je vidět, že interakce (NiCoCuCr) - Fe nabývá až repulzivního charakteru. Toto chování není v článku [35] diskutováno. Z tohoto důvodu jsme pro simulaci ještě zvolili potenciál založený na hodnotě parametrů z tabulky 2.2 a jednotlivé hodnoty pro párové interakce slitina - slitina, substrát - slitina byly vypočítány podle vzorce (2.9).

Také jsme provedli dva experimenty nanášení, kdy jsme nanášeli čisté železo a čistý nikl. Interakce Ni - Ni respektive Fe - Fe byly zprostředkovány EAM potenciálem pro FeNiCoCuCr. [35] Chtěli jsme zjistit zda-li se repulzivní chování železa vůči substrátu objevuje i při depozici čistého železa, abychom vyloučili vliv ostatních prvků ve slitině. Pro porovnání jsem nanášeli za stejných podmínek čistý nikl, abychom měli srovnání, jak potenciál [35] funguje pro jiný čistý prvek.

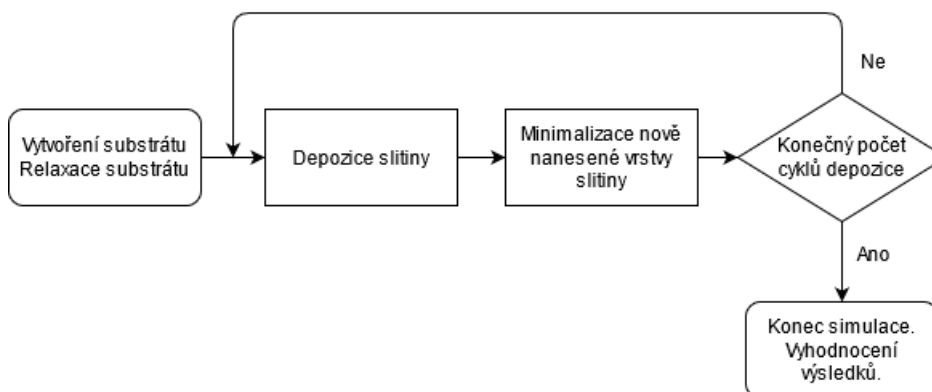
Zjistili jsme, že se i při depozici čistého železa objevuje nevysvětlitelné repulzivní chování železa vůči substrátu. Pro porovnání železa se nanaslo zanedbatelné množství, přibližně 0,03 % z počtu dopadajících atomů, zatímco niklu se nanaslo přibližně 48 %.

Abychom ještě více ověřili chování EAM potenciálu FeNiCoCuCr [35], provedli jsme experiment, kdy jsme deponovali pouze slitinu FeNiCoCuCr v ekviatomární stechiometrii. I při tomto experimentu železo vykazovalo již zmiňované vlastnosti.



## 2.4.2 Nastavení simulace depozice

Simulací pomocí molekulární dynamiky jsme se pokusili přiblížit nanášení tenkých vrstev metodou IJD. Nanášení probíhalo formou opakujícího se cyklu. Jeden cyklus se skládal z depoziční části, kde probíhala depozice slitiny, a části minimalizační, kde jsme se snažili minimalizovat energii nově nanesené vrstvy. Tento postup



Obrázek 2.5: Průběh simulace nanášení tenké vrstvy metodou IJD

při simulaci byl zvolen za účelem přiblížení metody IJD, kde nanášení neprobíhá spojitě, ale na substrát vždy dorazí odpařený plazmový obláček slitiny a nově nanesená slitina má určitý čas na ustálení, než dorazí další obláček slitiny. Z důvodu výpočetní náročnosti tohoto schématu jsme prováděli minimalizaci ve chvíli, kdy bylo na substrátu nanášeno přibližně 4000 atomů. Teplota substrátu křemíku během celé simulace byla nastavena na 300K a byla kontrolována pomocí Berendsenova termostatu. Rychlost přilétajících atomů AlFeNiCrCoCu byla zvolena na základě ekvipartičního teorému a kinetické energie daného atomu.

$$\frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}mv^2$$

$$v = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (2.10)$$

Rychlosti pro jednotlivé atomy jsou sepsány v tabulce 2.3. LAMMPS umožňuje nastavit distribuci rychlostí ve zvoleném intervalu. Tuto funkci jsme v simulaci využili a nastavili rychlosti v intervalu od 300 m/s do 600 m/s. Tím jsme se pokusili přiblížit skutečnosti, že rychlosti atomů nikdy nemají pouze jednu hodnotu.

Tabulka 2.3: Velikosti rychlostí jednotlivých atomů určených dle vzorce (2.10) pro teplotu  $T = 300\text{K}$ .

nanášený prvek	rychlost [m/s]	nanášený prvek	rychlost [m/s]
Al	526,6	Co	356,3
Fe	365,0	Cr	379,3
Ni	357,0	Cu	343,1

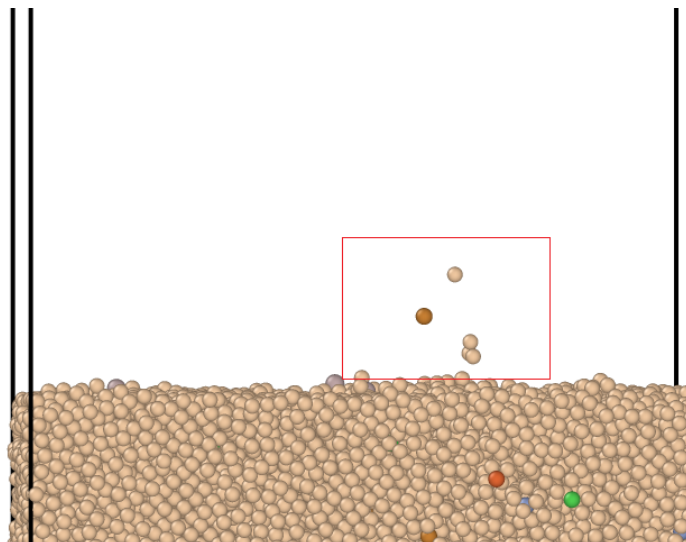
V jednom nanášecím cyklu jsme nanесли 100 atomů zkoumané slitiny, jeden cyklus trval 110 000 kroků; 100 000 kroků trvala depozice a 10 000 kroků bylo ponecháno na

relaxaci, pro případné doběhnutí posledních nanesených atomů. Nastavení simulace depozice je shrnuto v tabulce 2.4.

Tabulka 2.4: Shrnutí nastavení depozice použitého během simulací.

	Nastavení simulace depozice
Časový krok	0,001 ps
Velikost křemíkového substrátu	100x100x40 Å <sup>3</sup>
Teplota substrátu	300K
Termostat	Berendsen s parametrem $\tau = 0,001$ ps
Počet nanesených atomů za jeden cyklus	100
Střední plošná hustota nanášení	$\rho = 0,01$ atomů/Å <sup>2</sup>
Délka jednoho cyklu	110 000 kroků

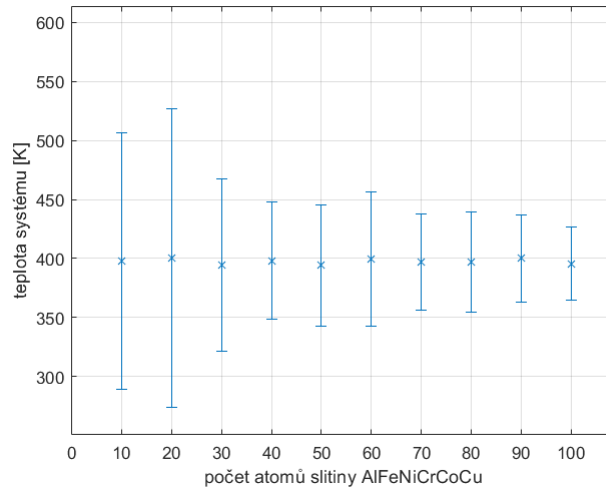
Délka jednoho cyklu byla nastavena na základě empirického pozorování tak, abychom nenanášeli příliš hustý oblak atomů, a na základě metody simulace nanášení ze článku [2]. V rámci simulace může docházet také k odprašování substrátu vlivem dopadu nanášeného atomu nebo může dojít k repulzivní interakci nanášeného atomu s povrchem substrátu. Odprašené atomy mohou nežádoucím způsobem ovlivňovat nově nanášené atomy nebo působit problémy při minimalizaci, proto jsme tyto atomy vždy po ukončení depoziční části cyklu vymazali viz. obrázek 2.6. Tyto odprašené atomy jsme mohli vymazat z toho důvodu, že v reálném experimentu by se již v oblasti depozice nevyskytovaly.



Obrázek 2.6: V červeném rámečku jsou znázorněny odprašené atomy křemíku. Tyto atomy mohou nežádoucím způsobem ovlivňovat průběh simulace, proto tyto atomy po ukončení depoziční části odstraníme.

## Minimalizace

Minimalizaci jsme prováděli pomocí paralelního temperingu. Tato metoda byla představena v teoretickém úvodu této práce. Jelikož jsme paralelní tempering prováděli za účelem minimalizace energie, není volba mikrokanonického souboru vhodná, protože mikrokanonický soubor vychází z předpokladu konstantní energie. Abychom dosáhli chtěné minimalizace a vhodně využili myšlenku paralelního temperingu, musíme přejít do kanonického souboru. V minimalizační části jsme v paralelním temperingu používali řetězený Nose-Hooverův termostat. Je dobré si uvědomit, že termostaty fungují na principu statistiky, tedy potřebují dostatek částic v systému, aby správně fungovaly. Tento efekt se může nemile projevit v případě, že bychom paralelní tempering prováděli na malém počtu atomů. Tím pádem by mohlo dojít ke špatné kontrole teploty systému. Tento jev je ilustrován na následujícím grafu, který ukazuje kvalitu kontroly teploty Nose-Hooverova termostatu na základě počtu částic ekvatomární slitiny AlFeNiCrCoCu. Teplota slitiny měla být udržována na teplotě 400K.



Obrázek 2.7: Graf závislosti teploty ekvatomární slitiny AlFeNiCrCoCu na počtu částic. Teplota byla kontrolována Nose-Hooverovým termostatem s nastaveným parametrem  $T_{damp} = 0,05$  ps. Simulace byla provedena pomocí programu LAMMPS a požadovaná teplota systému byla nastavena na 400K.

Pro rozložení teplotních hladin v paralelním temperingu jsme použili geometrickou řadu s vypočítanými parametry dle vzorce (1.104). Důležitost volby rozložení teplotních hladin je vidět z následujícího příkladu. Byly provedeny dvě simulace paralelního temperingu aplikovaného na 4100 atomů nanosené slitiny AlFeNiCrCoCu, pro obě simulace bylo voleno 12 teplotních hladin. V jednom případě byly teplotní hladiny rozloženy podle geometrické řady od 400K do 1800K (Nastavení 1) v druhém případě byly hladiny rozloženy podle vzorce (1.104) od 1500K do 1725K (Nastavení 2) s voleným parametrem  $p = 0,43$ .

Tabulka 2.5: Tabulka znázorňující vliv rozložení teplotních hladin na pravděpodobnost přechodu mezi jednotlivými teplotními hladinami. Hodnoty v tabulce určují pravděpodobnost s jakou repliky opustí dané teplotní hladiny.

teplotní hladina	1	2	3	4	5	6
Nastavení 1 [ $10^{-3}$ %]	3,4	3,4	3	3,3	5	5,4
Nastavení 2 [%]	0,35	0,3	0,31	0,29	0,28	0,36
teplotní hladina	7	8	9	10	11	12
Nastavení 1 [ $10^{-3}$ %]	5,4	4	5	6,6	5	5,4
Nastavení 2 [%]	0,33	0,31	0,3	0,32	0,34	0,31

Z tabulky 2.5 je vidět vliv rozložení teplotních hladin na průběh minimalizace. Pokud intervaly mezi výchozími teplotními hladinami budou moc velké, nebudou efektivně probíhat přeskoky mezi teplotními hladinami, což nežádoucím způsobem ovlivní účinnost temperingu.

## 2.5 Dosažené výsledky

V této části budou představeny výsledky simulace depozice. Slitiny byly nanášeny ve stechiometrii  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  a přibližně ekvatomární stechiometrii. Tyto stechiometrie byly zvoleny na základě dostupných dat. [2, 37] Ekviatomární stechiometrie byly také zvoleny z důvodu vyloučení vlivu stechiometrie na podivné chování železa, protože EAM potenciály používané pro interakce ve slitině jsou optimalizované pro přibližně ekviatomární složení.

### 2.5.1 FeNiCoCuCr - Al

V této podkapitole se budeme věnovat výsledkům při nastavení kdy interakce ve slitině je zprostředkována pomocí EAM potenciálu Fe-Ni-Co-Cu-Cr [35] a interakce (FeNiCoCuCr) - Al je zprostředkována Lennard - Jonesovým potenciálem.

#### Vlastnosti depozice

Efektivita nanášení slitiny na čistý substrát je pro obě stechiometrie přibližně 13 %. Efektivitou nanášení rozumíme, kolik procent z chtěného počtu atomů se v simulaci uchytilo na substrátu.

Tabulka 2.6: Efektivita nanášení jednotlivých prvků pro dvě stechiometrická složení. Hodnoty vyjadřují kolik procent z nanášených atomů se uchytilo na substrátu.

stechiometrie	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
$\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$	26 %	13 %	13 %	11 %	9 %	13 %
AlCoCrCuFeNi - ekviatomární	15 %	14 %	14 %	12 %	8 %	12 %

Z představených dat lze usoudit, že se slitina na substrát zachytávala v relativně malém množství. Toto slabé zachytávání může být způsobeno poměrně slabou vazbou mezi nanášenou slitinou a křemíkovým substrátem. Síla vazby vychází z tabulky 2.2. Z důvodu slabé vazby slitina - křemík začala pro obě stechiometrie růst homogennější vrstva při koncentraci přibližně 0,1 atomů/Å<sup>2</sup>. Do té doby se většina nanesených atomů odprášila vlivem nově dopadajících atomů. Pokud bychom efektivitu nanášení vyhodnotili od chvíle, kdy je povrch substrátu pokryt hustotou 0,1 atomů/Å<sup>2</sup>, hodnoty se zlepšily.

Tabulka 2.7: Efektivita nanášení počítaná od chvíle, kdy na křemíkovém substrátu byla hustota nanesené slitiny 0,1 atomů/Å<sup>2</sup>. Hodnoty vyjadřují kolik procent z nanášené koncentrace se uchytilo na substrátu.

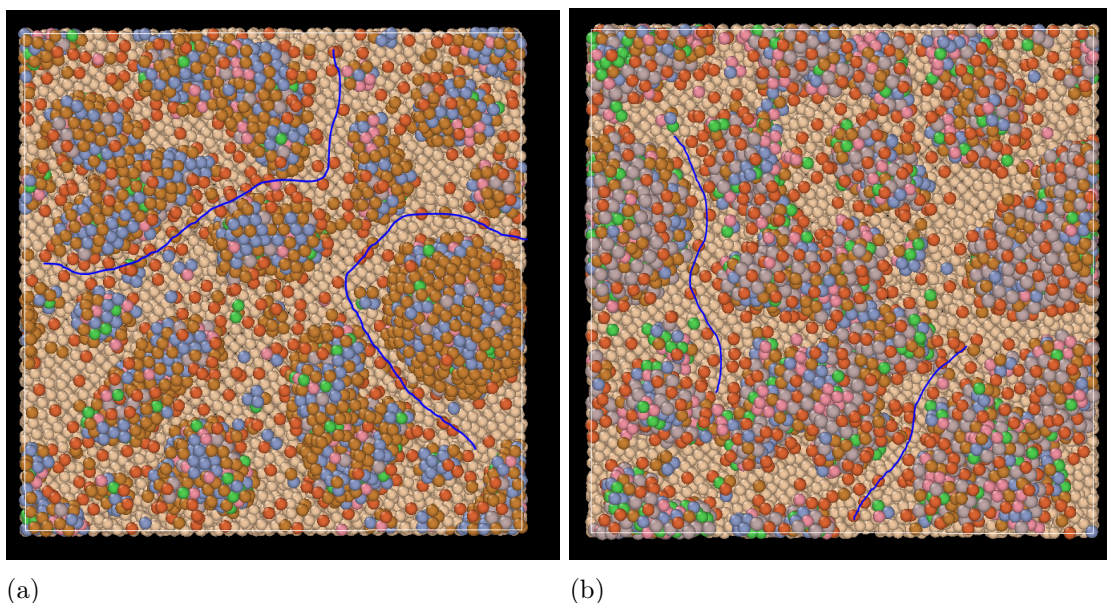
stechiometrie	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
Al <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> Cr <sub>32</sub> Cu <sub>39</sub> Fe <sub>12</sub> Ni <sub>6</sub>	85 %	41 %	42 %	37 %	12 %	40 %
AlCoCrCuFeNi - ekviatomární	89 %	58 %	67 %	63 %	33 %	51%

Tabulka 2.8: Výsledný poměr prvků v nanesené vrstvě. Na výsledcích je jasně vidět nízké zastoupení železa a vyšší zastoupení hliníku.

stechiometrie	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
AlCoCrCuFeNi - ekviatomární	25 %	15,6 %	18,7 %	17,9 %	9 %	13,8 %
Al <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> Cr <sub>32</sub> Cu <sub>39</sub> Fe <sub>12</sub> Ni <sub>6</sub>	4,9 %	8,8 %	36,4 %	39,7 %	3,6 %	6,6%

V tabulce 2.7 jsou jasně vidět dva trendy, které již bylo možno tušit z tabulky 2.6. Hliník se nanáší lépe než zbylé prvky slitiny, tento jev lze vysvětlit tím, že hliník není součástí EAM potenciálu a je v interakci slitina - slitina dodefinován pomocí Lennard - Jonesova potenciálu. Druhým faktorem je, že železo se nanáší výrazně hůře než zbylé prvky slitiny. Zdá se, že tento jev je nejspíše nevhodnou vlastností použitého EAM potenciálu viz. diskuze v kapitole Použité potenciály. Během depozice také vznikaly preference, kdy se železo nezabudovávalo do slitiny a vytvářelo kanálky. Tento jev byl výraznější u varianty Al<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>Cr<sub>32</sub>Cu<sub>39</sub>Fe<sub>12</sub>Ni<sub>6</sub>. Tento jev může být v důsledku dvou skutečností. První je, že EAM potenciál je optimalizovaný na ekviatomární složení, a druhý je ten, že v ekviatomárním složení je větší koncentrace hliníku, který je dodefinován pomocí Lennard - Jonesova potenciálu a může částečně kompenzovat repulzivní chování v interakci (NiCoCuCr) - Fe zobrazenou na obrázku 2.4.

Stechiometrie také ovlivňovala růst vrstvy. Zatímco slitina se stechiometrií Al<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>Cr<sub>32</sub>Cu<sub>39</sub>Fe<sub>12</sub>Ni<sub>6</sub> vykazovala růst charakterizovaný tvorbou větších klastrů, u ekviatomárního složení rostla vrstva spíše ve formě pilířů, díky tomu se i lišily velikosti ploch povrchů. U verze s ekviatomárním složením byla plocha nanesené vrstvy přibližně 32 000 Å<sup>2</sup>, zatímco u Al<sub>2</sub>Co<sub>9</sub>Cr<sub>32</sub>Cu<sub>39</sub>Fe<sub>12</sub>Ni<sub>6</sub> byla plocha nanesené vrstvy 26 000 Å<sup>2</sup>.



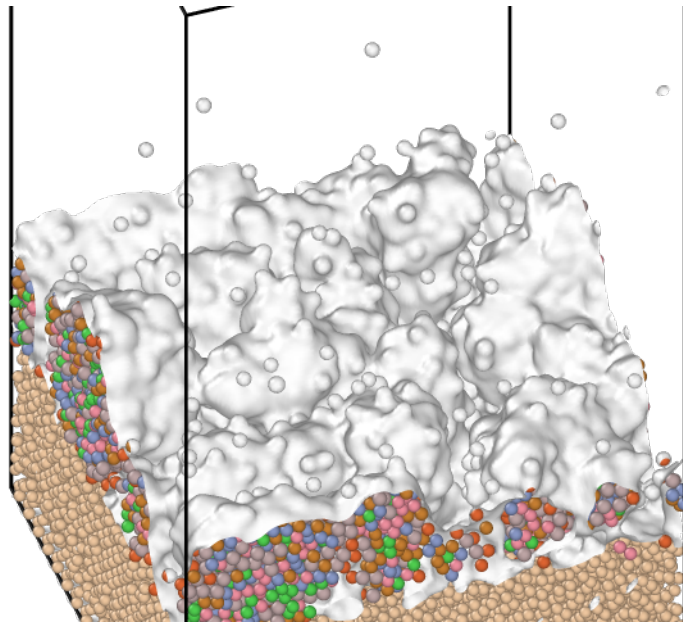
Obrázek 2.8: Tvorba preferenčního umístění železa (na obrázku červené kuličky) je zvýrazněna modrou linií. Železo se umísťuje do kanálek mezi shluky nanášené slitiny. Na (a) je znázorněno nanášení stechiometrie  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$ , na (b) je znázorněna ekviatomární stechiometrie.

## Žihání

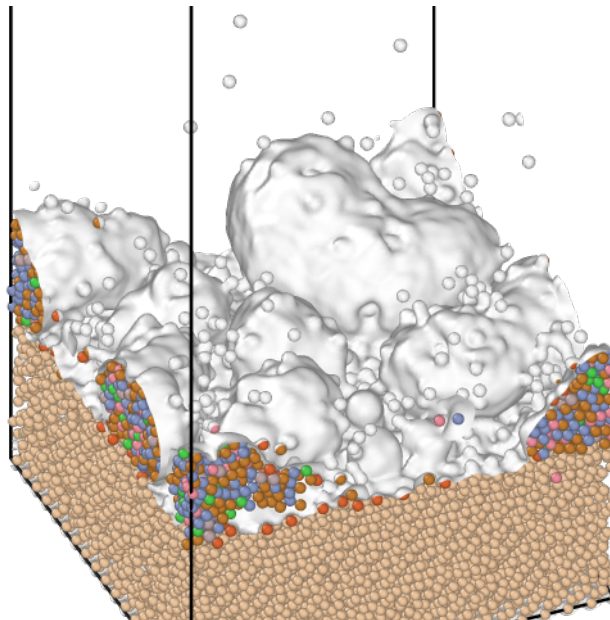
Žihání jsme prováděli za účelem zjištění závislosti potenciální energie na teplotě a pro případné srovnání s metodou paralelního temperingu. Žihání jsme prováděli v teplotním rozmezí 100K - 2000K. Teplota se zvětšovala každých 100 000 časových kroků (jeden časový krok je 1 fs) o 100K. Zároveň jsme pozorovali chování železa během žihání.

Z obrázku 2.10 je patrné, že existují dvě oblasti, kde je zaznamenána větší změna potenciální energie na atom, tudíž i celková změna energie systému. Jedna oblast je kolem 800K a druhá kolem 1400K. Zmenšení potenciální energie si můžeme vysvětlit tím, že atomy v systému mají dostatečně velkou kinetickou energii na to, aby opustili svá lokální energetická minima. Tyto změny jsou patrnější na grafu 2.10a. Slabší projev u ekviatomárního složení může způsobit již zmíněná vlastnost vysokoentropických slitin a to tvorba náhodných tuhých roztoků. Jelikož na grafu 2.10b je znázorněna závislost pro ekviatomární stechiometrii a jelikož sama depozice je již v rámci možností LAMMPSu náhodná, nemusí atomy v tomto systému vykazovat takovou potřebu změnit polohu za účelem nižší energie. Naopak se může projevit vliv s teplotou rostoucí kinetické energie.

Během žihání se začaly nečekaně separovat atomy železa, což jsme nakonec přisoudili vlastnosti použitého EAM potenciálu. Separací rozumíme jev, kdy určitý atom odlétne z povrchu a tím nevratně opustí nanášenou vrstvu. V systému se stechiometrií  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  se separovalo 75 % již nanášených atomů železa a u ekviatomární stechiometrie se separovalo 76 %. Tento jev se objevoval pouze u železa, u ostatních prvků byl zanedbatelný. Graf 2.11 zobrazuje velikost změny



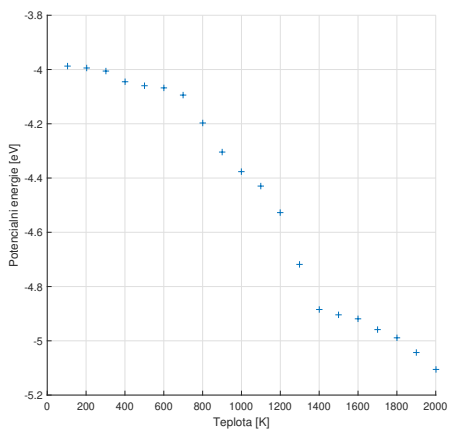
(a)



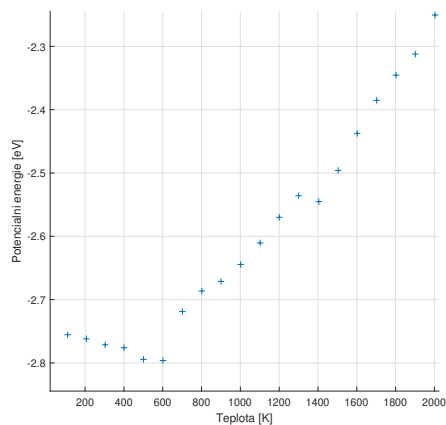
(b)

Obrázek 2.9: Obrázek zobrazující rozdílný průběh růstu vrstvy v závislosti na stechiometrii. a - ekvatomární stechiometrie, b -  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$ .

poloh atomů od výchozích pozic zvaný též displacement. Změnou od výchozí pozice rozumíme velikost rozdílu počátečního a koncového polohového vektoru atomu při určité teplotě, při přeskočení na novou teplotu se výchozí polohy aktualizují a proces měření se opakuje. Změna polohy je chápána jako absolutní velikost a měří se pro všechny atomy nanesené slitiny. Hodnoty ve grafech jsou zprůměrované a průměrná směrodatná odchylka pro  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  je  $\pm 9,1 \text{Å}$  a pro ekvatomární stechiometrii  $\pm 18,3 \text{Å}$ . Hodnoty velikosti změn polohy jsou také do jisté míry ovlivněny separovaným železem.

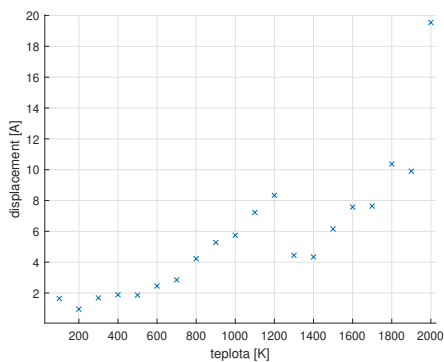


(a)

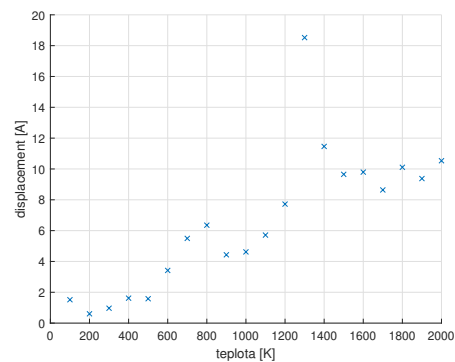


(b)

Obrázek 2.10: Grafy zobrazující změnu potenciální energie vztaženou na jeden atom pro  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  (a) a pro ekvatomární stechiometrii (b).



(a)

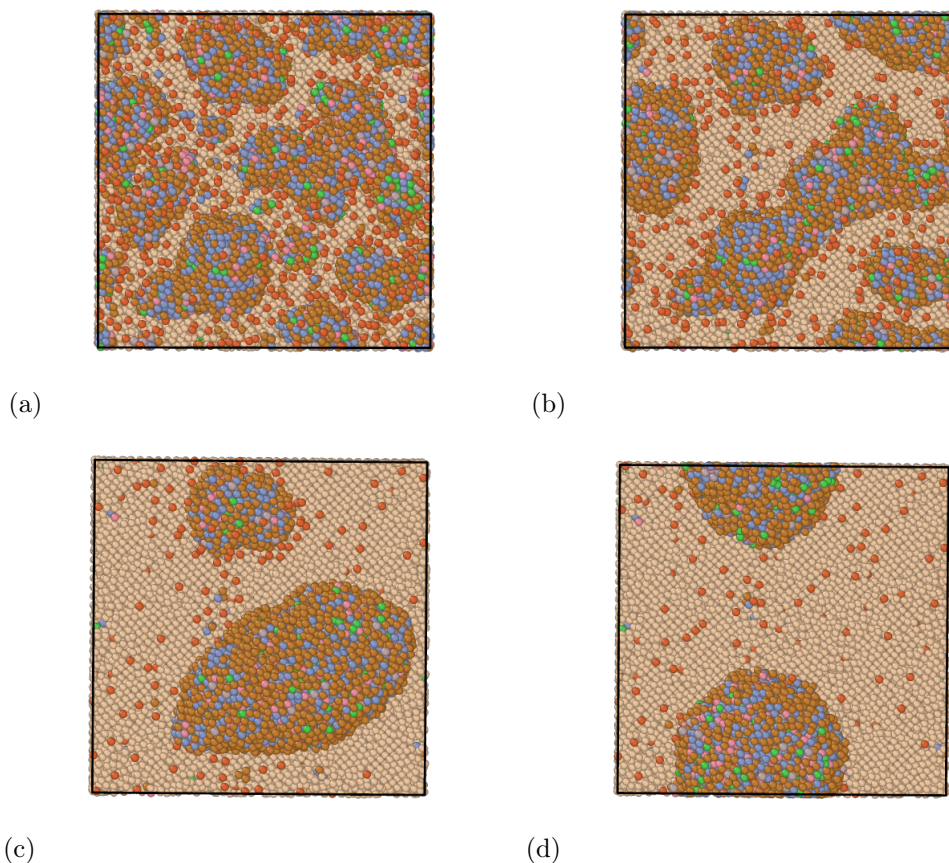


(b)

Obrázek 2.11: Grafy zobrazující velikost změny polohy atomů od výchozí pozic v závislosti na teplotě.  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  (a), ekvatomární stechiometrie (b).

Následující snímky (obrázek 2.12 a-d) hezky dokumentují vznik klastrů během žhání vysokoentropické slitiny  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$ . Obdobně vznikaly klastry i u ekvatomárního složení.





Obrázek 2.12: Průběh žíhání  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$ . Na jednotlivých obrázcích jsou zobrazeny teplotní hladiny: a - 100K, b - 900K, c - 1500K, d - 2000K. Druhy atomů jsou rozlišeny barvou; Al - šedá, Co - růžová barva, Cr - modrá, Cu - bronzová, Fe - červená, Ni - zelená, Si - běžová.

### Paralelní tempering

Z důvodu omezené výpočetní kapacity jsme prováděli paralelní tempering pro přibližně 4000 atomů na dvou teplotních intervalech 830K - 940K a 1400K - 1583K. Teplotní hladiny byly rozloženy v intervalu: 830K, 838K, 847K, 856K, 865K, 874K, 883K, 892K, 902K, 911K, 921K, 930K, 940K a ve druhém intervalu následovně: 1400K, 1414K, 1429K, 1443K, 1458K, 1473K, 1489K, 1504K, 1519K, 1535K, 1551K, 1567K, 1583K. Tempering probíhal 0,5 ns a přeskoky mezi teplotními hladinami byli povoleny každých 0,1 ps. Pravděpodobnost přechodu mezi hladinami byla nastavena na 0,5.

Z výsledných hodnot  $p$  je vidět velký rozdíl od požadované pravděpodobnosti 50 %. Za tento fakt nejspíše může separace, především železa. Jak u žíhání, tak i při paralelním temperingu tvořilo železo majoritní část separovaných atomů. Po provedení paralelního temperingu mezi 830K - 940K zůstalo pro  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  61 % původní koncentrace Fe a 76 % původní koncentrace Fe pro ekviatomární stechiometrii. Při paralelním temperingu mezi teplotami 1400K - 1583K zůstalo pro  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  33 % původní koncentrace Fe a 21 % původní koncentrace Fe

Tabulka 2.9: Výsledky metody paralelního temperingu v rozmezí 830 K - 940 K. Veličinou  $\Delta E$  rozumíme změnu potenciální energie na jeden atom. Veličinou  $p$  rozumíme pravděpodobnost přechodu mezi teplotními hladinami. Separací rozumíme to, kolik atomů nenávratně opustilo nanosenou vrstvu.

	$\Delta E$ [eV]	$p$ [%]	separace [%]
Al <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> Cr <sub>32</sub> Cu <sub>39</sub> Fe <sub>12</sub> Ni <sub>6</sub>	-0,8	8 ± 2	6
AlCoCrCuFeNi - ekviatomární	-0,06	35 ± 5	3

Tabulka 2.10: Výsledky metody paralelního temperingu v rozmezí 1400 K - 1583 K. Veličinou  $\Delta E$  rozumíme změnu potenciální energie na jeden atom. Veličinou  $p$  rozumíme pravděpodobnost přechodu mezi teplotními hladinami. Separací rozumíme to, kolik atomů nenávratně opustilo nanosenou vrstvu.

	$\Delta E$ [eV]	$p$ [%]	separace [%]
Al <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> Cr <sub>32</sub> Cu <sub>39</sub> Fe <sub>12</sub> Ni <sub>6</sub>	-1,31	8 ± 4	12
AlCoCrCuFeNi - ekviatomární	-0,03	20 ± 7	10

pro ekviatomární stechiometrii. Další vliv na výslednou pravděpodobnost přechodu může mít i konstrukce pseudonáhodného generátoru čísel v jazyku LAMMPS, ten by pak ovlivnil funkčnost rozhodování Metropolis faktoru.

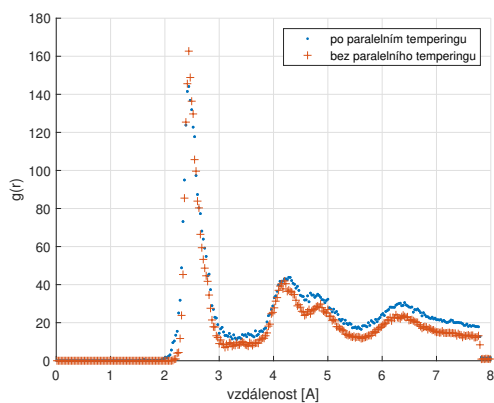
V následující tabulce 2.11 je znázorněna velikost změny pozice každého atomu od výchozí polohy do ukončení celého procesu paralelního temperingu. Hodnoty jsou průměrem přes všechny repliky a atomy v simulaci. Velikost chápeme v absolutní hodnotě. Porovnáním tabulek 2.11 a 2.10, 2.9 je vidět, že větší změny polohy atomů

Tabulka 2.11: Zprůměrované hodnoty všech atomů v simulaci určující velikost změny polohy z výchozí polohy. Hodnoty chápeme v absolutní velikosti.

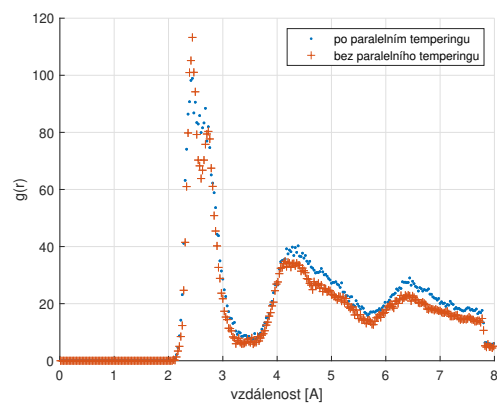
teplotní interval	830K - 940K	1400K-1583K
Al <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> Cr <sub>32</sub> Cu <sub>39</sub> Fe <sub>12</sub> Ni <sub>6</sub>	20 ± 35 Å	44 ± 67 Å
ekviatomární stechiometrie	5 ± 17 Å	25 ± 26 Å

se objevují v situacích, kdy také došlo k výraznějšímu zmenšení potenciální energie. Obecně lze říci, že pro minimalizaci energie je lepší, když atomy projdou větší oblast systému.

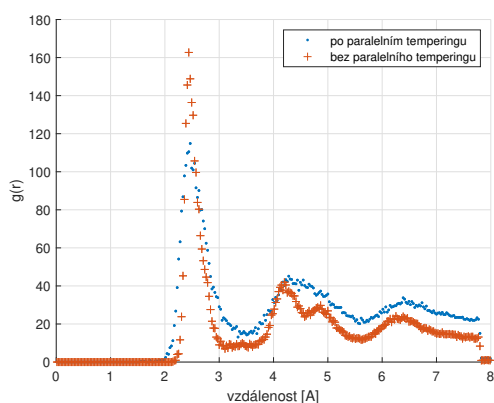
Na obrázku 2.13 je vidět srovnání radiální distribuční funkce (RDF) systému před paralelním temperingem a po paralelním temperingu. Pro paralelní tempering na intervalu 830K-940K není vidět větší změna ve tvaru RDF. Pro teplotní interval 1400K - 1583K se vidět mírné vyhlazení tvaru RDF.



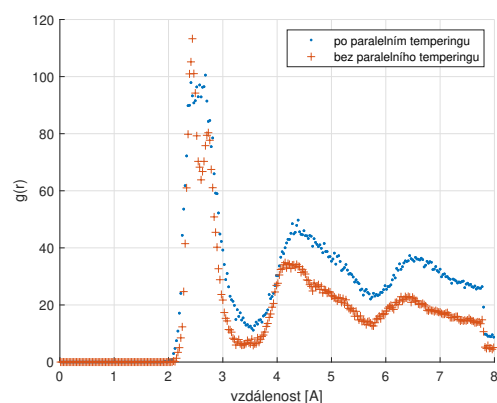
(a)



(b)



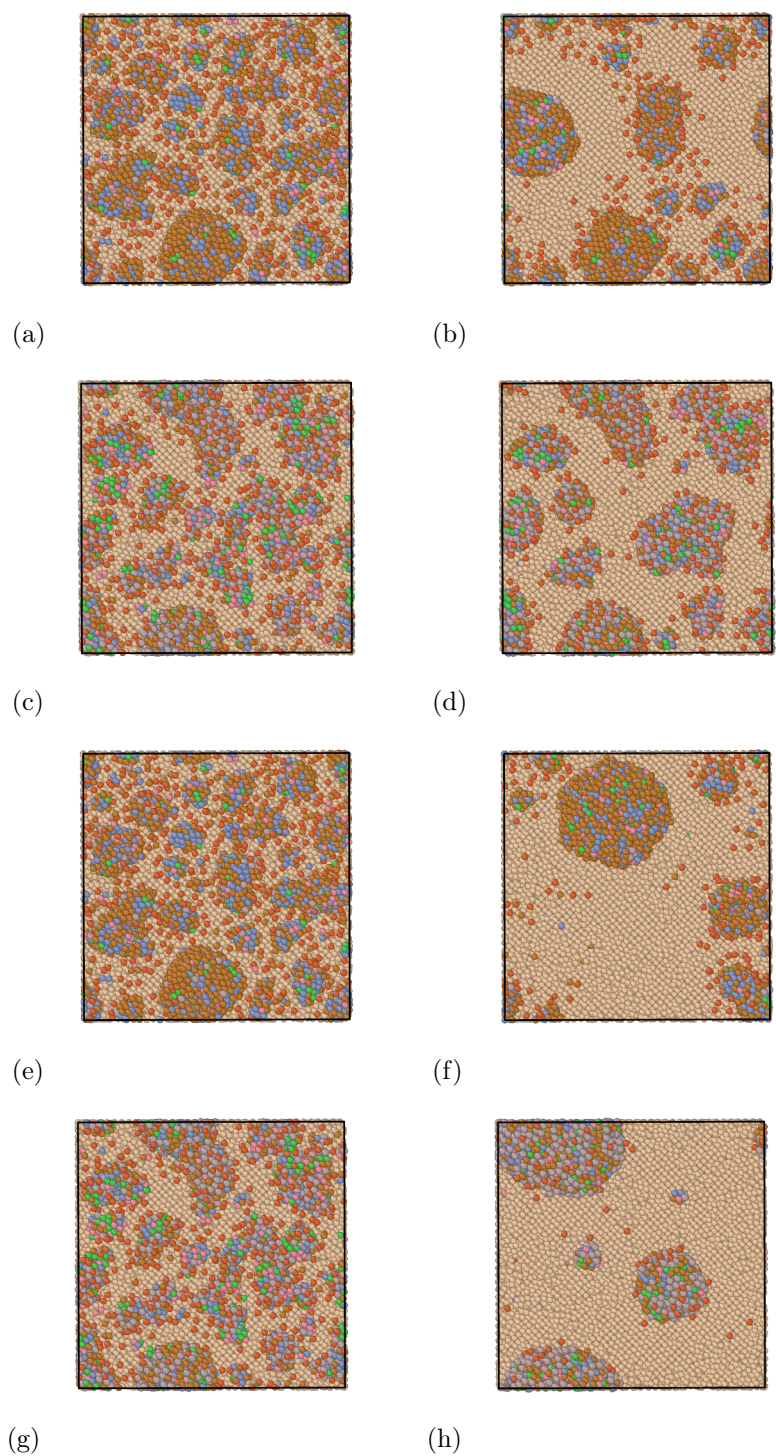
(c)



(d)

Obrázek 2.13: Srovnání radiálních distribučních funkcí před a po paralelním temperingu: a -  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  mezi 830K - 940K, b - ekvatomární stechiometrie mezi 830K - 940K, c -  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  mezi 1400K-1583K, d - ekvatomární stechiometrie mezi 1400K-1583K.

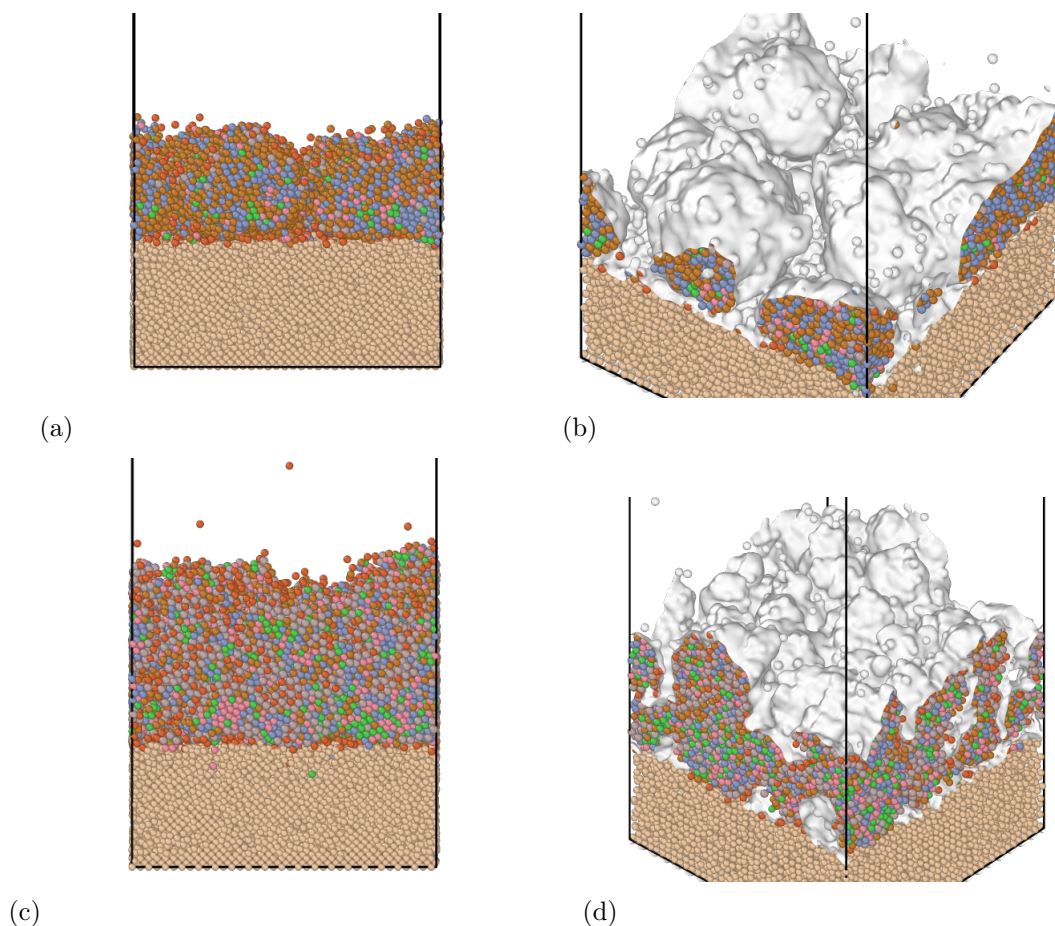
Obrázek 2.14 zobrazuje změnu povrchu vrstvy během paralelního temperingu. Je patrná tvorba klastrů. Méně patrná je u ekvatomární stechiometrie, toto může být zapříčiněno menší koncentrací mědi, která vykazuje tvorbu klastrů na křemíkovém substrátu navíc pro slitinu  $\text{FeNiCoCuCrAl}$  byla pozorována separace mědi v oblastech s její větší koncentrací. [3]



Obrázek 2.14: Obrázky zobrazující výsledek paralelního temperingu: na levé straně počáteční stav, na straně pravé je zobrazen stav koncový; a, b - paralelní tempering pro  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  mezi teplotami 830K-940K; c, d - paralelní tempering pro ekviatomární stechiometrii mezi teplotami 830K-940K; e, f - paralelní tempering pro  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  mezi teplotami 1400K-1583K; g, h - paralelní tempering pro ekviatomární stechiometrii mezi teplotami 1400K-1583K

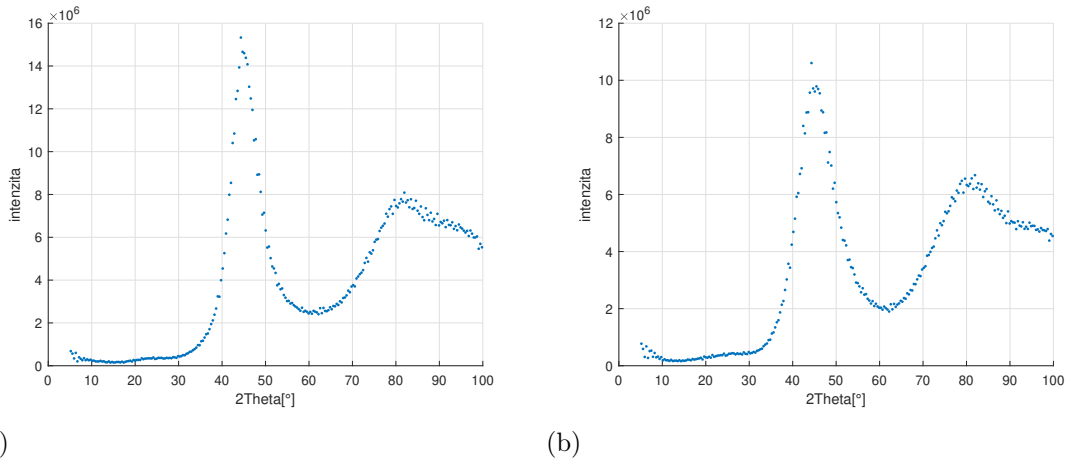
## Depozice bez minimalizace

Kvůli výrazné změně stechiometrie železa vlivem separace, kvůli časovým důvodům a kvůli omezené výpočetní kapacitě jsme opustili původní schéma z obrázku 2.5, kde jsme chtěli nanášet novou vrstvu až po provedení minimalizace předchozí. Provedli jsme depozici vrstvy bez minimalizace. Při tomto experimentu bylo nanášeno pro  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  13867 atomů, pro ekviatomární složení 25175 atomů. Oba experimenty probíhaly po stejně dlouhou dobu. Rozdíl v efektivitě nanášení může být patrný z již představených tabulek 2.6, 2.7. Další důvod velkého rozdílu počtu nanesených atomů je koncentrace hliníku, který se nanáší výrazně lépe. Počet nanesených atomů se také odrazil ve výšce nanesené vrstvy. Pro  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  byla výška nanesené vrstvy 78,1 Å a ekviatomární stechiometrii byla výška nanesené vrstvy 103,7 Å. Slitina s ekviatomárním složením vykazovala růst charakterizovaný tvorbou pilířů. U  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  byl růst charakterizován tvorbou klastrů. Obě simulace trvaly 66 ns.



Obrázek 2.15: Zobrazení nanesené vrstvy: a,b -  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$ ; c,d - ekviatomární stechiometrie.

Jelikož jsme při tomto nastavení dosáhli poměrně homogenní vrstvy, pokusili jsem se určit pomocí LAMMPSu obrazec rentgenové difrakce a výsledek porovnat s mřížkovými parametry z článků [3, 37, 38].



Obrázek 2.16: Obrázce difrakce vypočítané pomocí programu LAMMPS. a -  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$ , b - ekvatomární stechiometrie.

Pomocí rentgenové difrakce byla pro slitinu  $\text{FeNiCoCuCrAl}$  experimentálně zjištěna existence dvou fází FCC a BCC. FCC fáze se projevovovala difrakčním maximem pro úhel  $2\Theta = 42,8^\circ$ , tomuto maximu byla přiřazena rovina (111). BCC fáze se projevovovala difrakčním maximem pro úhel  $2\Theta = 44,8^\circ$ , tomuto maximu byla přiřazena rovina (110). Intenzity difrakčních maxim jednotlivých fází závisely na chemickém složení slitiny  $\text{FeNiCoCuCrAl}$ . Mřížkový parametr byl pro FCC fázi určen na  $3,66 \text{ \AA}$  a pro BCC fázi  $2,86 \text{ \AA}$ . [39]

Mřížkový parametr jsme určili pomocí Braggova zákona

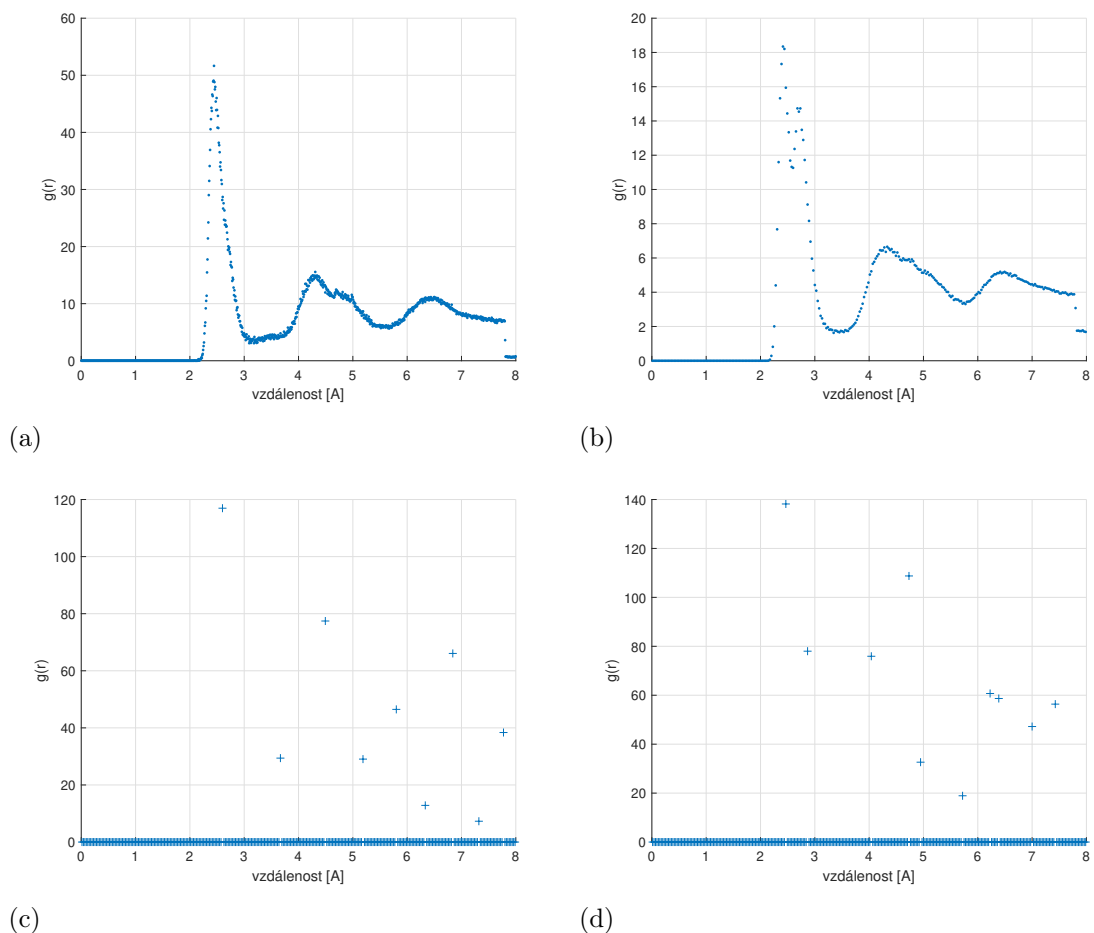
$$2d_{hkl} \sin(\Theta) = n\lambda \quad (2.11)$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Vlnová délka byla  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  a za  $n$  jsme volili 1. Z difrakčních obrazců na obrázku 2.16 jsme vyčetli pro  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  první maximum  $2\Theta = 44,33^\circ$ , stejnou hodnotu prvního maxima měla i ekvatomární stechiometrie. Je možné, že pro ekvatomární složení se v difrakčním obrazci vyskytuje ještě jedno maximum v  $2\Theta = 45,09^\circ$ , pro toto tvrzení bychom ovšem potřebovali více atomů v systému a přesnější difrakční obrazec. Pokud bychom první maximum přiřadili k BCC struktuře a rovině (110), dostali bychom mřížkový parametr  $a = 2,84 \text{ \AA}$ , což je hodnota blízká experimentálně naměřené hodnotě  $2,86 \text{ \AA}$ .

Pro výsledky z deposice jsme také vypočítali radiální distribuční funkci (RDF), jelikož jsme dosáhli jiné výsledné stechiometrie, nemohli jsme přímo porovnat dostupná data z [37, 38]. Zvolili jsme přibližný postup, kdy jsme vytvořili dvě struktury chromu; jednu FCC s mřížkovým parametrem  $3,66 \text{ \AA}$  a druhou BCC strukturu s mřížkovým parametrem  $2,86 \text{ \AA}$ . Zvolili jsme chrom, protože je jeho protonové číslo nejbližší průměru protonových čísel celé slitiny. Z takto vytvořených struktur jsme vypočítali radiální distribuční funkci a porovnali pozice maxim.

U RDF pro ekvatomární stechiometrii je vidět rozdělení dvou maxim na pozicích  $2,4 \text{ \AA}$  a  $2,7 \text{ \AA}$ . Toto rozdělení může ukazovat na větší poměr BCC fáze v ekvatomárním složení. Pro čistou BCC fázi je z obrázku 2.17d vidět také blízkost dvou maxim



Obrázek 2.17: Vypočítané RDF pro: a -  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$ , b - ekvatomární stechiometrii, c - Cr ve struktuře FCC, d - Cr ve struktuře BCC.

v intervalu 2,4 - 3 Å. Přítomnost BCC fáze u  $\text{AlFeNiCoCuCr}$  s vyšší koncentrací hliníku by byla ve shodě s experimentem. [3]

## 2.5.2 FeNiCoCuCrAl - LJ

V této kapitole budou představeny výsledky ze simulace, při které byl použit Lennard - Jonesův potenciál pro interakci Fe - Ni - Co - Cu - Cr - Al i pro interakci  $(\text{FeNiCoCuCrAl})$  - Si.

### Vlastnosti depozice

Efektivita nanášení byla pro dvě stechiometrie velmi rozdílná. Zatímco pro  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  se efektivita nanášení pohybovala kolem 32 %, u ekvatomární stechiometrie depozice téměř vůbec neprobíhala. Na rozdíl od předchozí varianty s EAM potenciálem se všechny prvky nanášely s přibližně stejnou efektivitou. Opět hrál roli také vliv pokrytí povrchu. U slitiny  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  se při pokrytí povrchu hustotou 0,1 atomů/Å<sup>2</sup> výrazně zlepšila efektivita nanášení a to dokonce

Tabulka 2.12: Efektivita nanášení jednotlivých prvků pro dvě stechiometrická složení. Hodnoty vyjadřují kolik procent z nanášené koncentrace se uchytilo na substrátu.

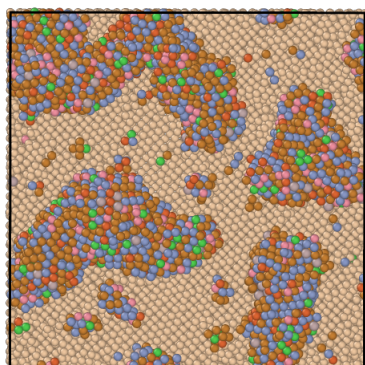
stechiometrie	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
$\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$	31 %	32 %	32 %	32 %	32 %	33 %
AlCoCrCuFeNi - ekvatomární	0,009%	0,005 %	0,007 %	0,009 %	0,01 %	0,01 %

na 98 - 99 % pro všechny nanášené prvky. Růst vrstvy  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  se vyznačoval tvorbou větších klastrů a jevy spojené s železem, které jsme diskutovali v předešlé části nebyly zaznamenány. Jedním z možných důvodů tak špatné efektivity nanášení u ekvatomární stechiometrie může být fakt, že plocha substrátu byla pokryta hustotou 0,01 atomu/Å<sup>2</sup>. Tento výsledek je zajímavý i z toho důvodu, že simulace pro obě stechiometrie probíhaly stejně dlouho a v přibližně stejných podmínkách.

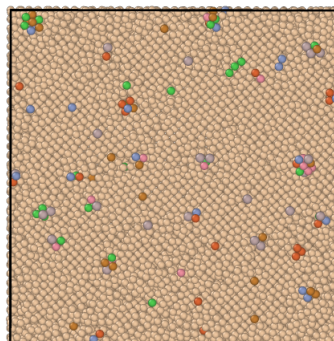
Tabulka 2.13: Výsledné zastoupení prvků v nanesené slitině.

stechiometrie	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
$\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$	2 %	9 %	32 %	38,8 %	12,1 %	6,1 %

Z tabulky 2.13 je vidět, že jsme dosáhli přesně požadovaného zastoupení jednotlivých prvků ve slitině. Plocha nanesené vrstvy pro  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$  je



(a)

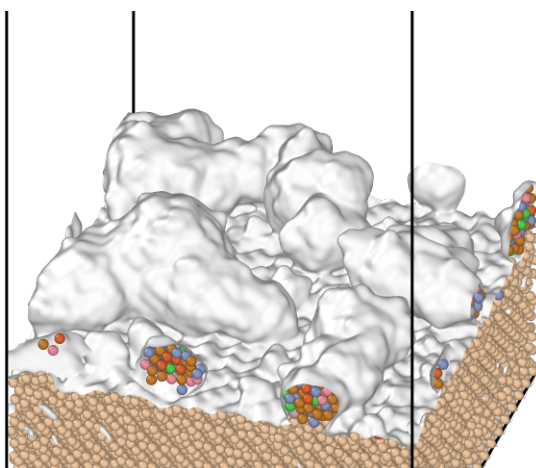


(b)

Obrázek 2.18: Obrázek (a) znázorňující výsledek depozice s 4823 atomy slitiny se stechiometrií  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$ . Obrázek (b) znázorňuje výsledek depozice slitiny s eviatomárním složením. Oba experimenty probíhaly 16,5 ns.

25370 Å<sup>2</sup>. Jelikož se nám v simulaci nepodařilo v tomto nastavení nanést slitinu v ekvatomárním složení, omezí se následující diskuze pouze na výsledky slitiny  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$ .

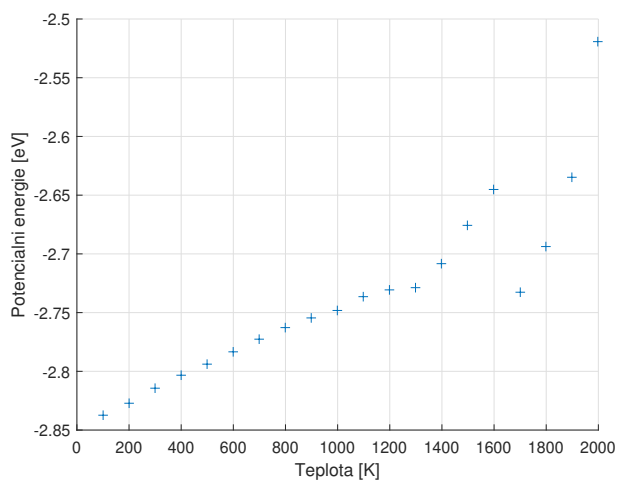




Obrázek 2.19: Povrch nanesené slitiny se stechiometrií  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$ , plocha povrchu je  $25370 \text{ \AA}^2$ .

## Žihání

Žihání jsme prováděli stejným způsobem jako v minulém případě. Závislost potenciální energie na teplotě je zobrazena na grafu 2.20.

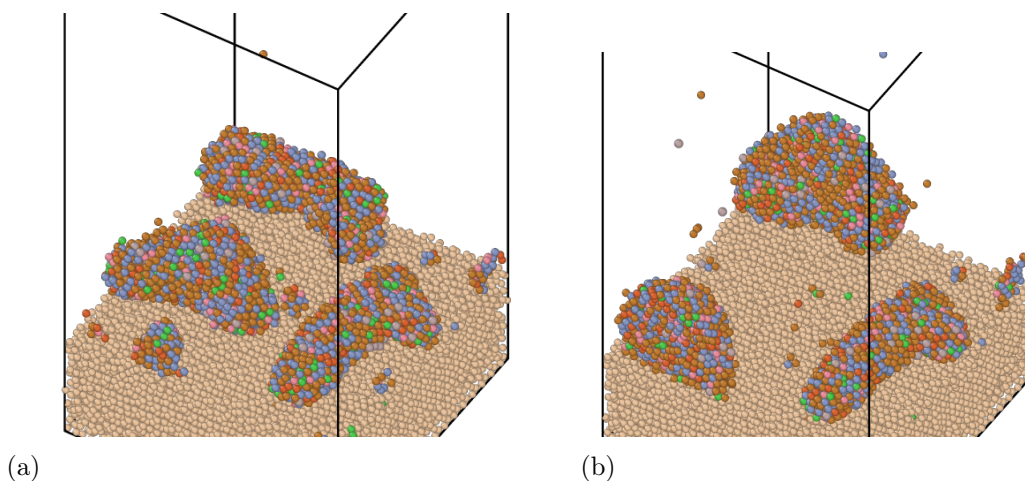


(a)

Obrázek 2.20: Graf zobrazující změnu potenciální energie vztahenou na hodnotu jednoho atomu pro  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$ .

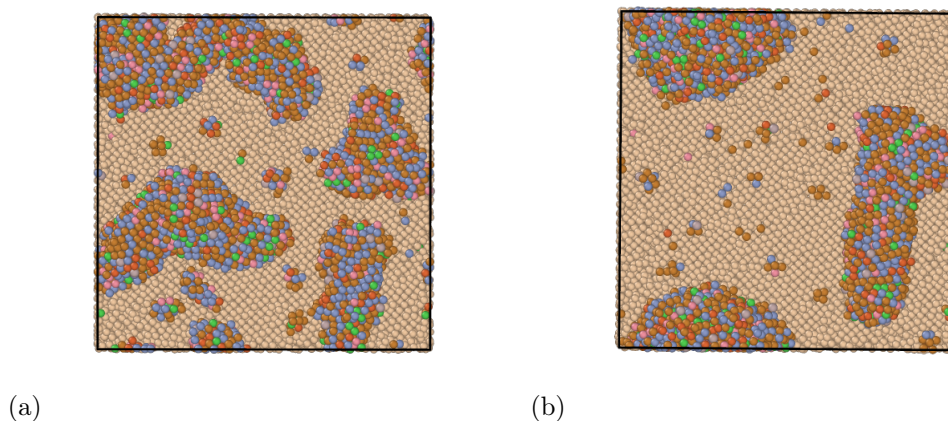
Z grafu 2.20 plyne, že žiháním jsme nedocílili zmenšení energie. Na intervalu 1400K - 1600K vidíme nárůst potenciální energie a následný pokles. Tento jev může být způsoben změnou morfologie vrstvy, kdy začal jeden klastr růst na druhém.

Růst je vidět na obrázku 2.21, kdy se mezi teplotami 1400K - 1700K v levé části obrázku spojily dva větší klastry. Výkyv energie může být způsoben neuspořádaným pohybem a následným ustálením na nové pozici. Celková změna povrchu po žihání



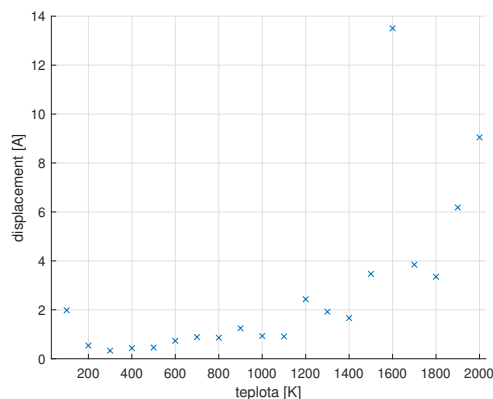
Obrázek 2.21: Zobrazení změny morfologie povrchu  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  během žíhání. Je vidět spojení dvou klastrů v levém horním rohu. Obraz (a) je systém při teplotě 1400K obraz (b) je systém při teplotě 1700K.

mezi teplotami 100K - 2000K pro  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  je zobrazena na obrázku 2.22.



Obrázek 2.22: Zobrazení změny morfologie vrstvy  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  během žíhání. Obraz (a) zobrazuje systém při teplotě 100K, obraz (b) zobrazuje systém při teplotě 2000K.

Změna polohy atomů během žíhání  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  dosahovala poměrně malých hodnot, až na situaci při teplotě 1600K. Tato teplota je v intervalu, kdy docházelo k spojování dvou klastrů, a výkyv v hodnotě změn polohy může být způsoben tímto jevem. Hodnoty změn poloh atomů zobrazené na grafu 2.23 jsou zprůměrované hodnoty změn polohy všech atomů nanesené slitiny v systému. Průměrná změna polohy je  $2,7 \pm 6,2 \text{ \AA}$ , chápána v absolutní hodnotě jako velikost rozdílu počátečního a koncového polohového vektoru.



Obrázek 2.23: Velikost průměrné změny polohy atomů během žhání  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$ .

Celková separace během žhání již nanesené slitiny  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  byla 5 %. Hodnoty separace pro jednotlivé prvky jsou vypsány v následující tabulce 2.14.

Tabulka 2.14: Hodnoty separace již nanesených atomů během žhání mezi teplotami 100K - 2000K.

stechiometrie	Al	Co	Cr	Cu	Fe	Ni
$\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$	17 %	2 %	2 %	9 %	2 %	2 %

### Paralelní tempering

Paralelní tempering byl proveden na dvou teplotních intervalech 830K - 940K a 1400K - 1583K. Teplotní hladiny byly rozloženy v intervalu: 830K, 838K, 847K, 856K, 865K, 874K, 883K, 892K, 902K, 911K, 921K, 930K, 940K a ve druhém intervalu následovně: 1400K, 1414K, 1429K, 1443K, 1458K, 1473K, 1489K, 1504K, 1519K, 1535K, 1551K, 1567K, 1583K. Tempering probíhal 0,5 ns a přeskoky mezi teplotními hladinami byli povoleny každých 0,1 ps. Pravděpodobnost přechodu mezi hladinami byla nastavena na 0,5.

Tabulka 2.15: Výsledky metody paralelního temperingu v rozmezí 830K - 940K. Veličinou  $\Delta E$  rozumíme změnu potenciální energie na jeden atom. Veličinou  $p$  rozumíme pravděpodobnost přechodu mezi teplotními hladinami. Separací rozumíme kolik atomů nenávratně opustilo povrch substrátu během paralelního temperingu.

	$\Delta E$ [eV]	$p$ [%]	separace [%]
$\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$	0,03	$32 \pm 12$	0 %

Je vidět, že během paralelního temperingu se neseperoaly z povrchu žádné atomy což je opak situace, kdy byl použit EAM potenciál. Změna potenciální energie byla minimální

Tabulka 2.16: Výsledky metody paralelního temperingu v rozmezí 1400 K - 1583 K. Veličinou  $\Delta E$  rozumíme změnu potenciální energie na jeden atom. Veličinou  $p$  rozumíme pravděpodobnost přechodu mezi teplotními hladinami. Separací rozumíme kolik atomů nenávratně opustilo povrch substrátu během paralelního temperingu.

	$\Delta E$ [eV]	$p$ [%]	separace [%]
Al <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> Cr <sub>32</sub> Cu <sub>39</sub> Fe <sub>12</sub> Ni <sub>6</sub>	-0,02	27 ± 9	0,001

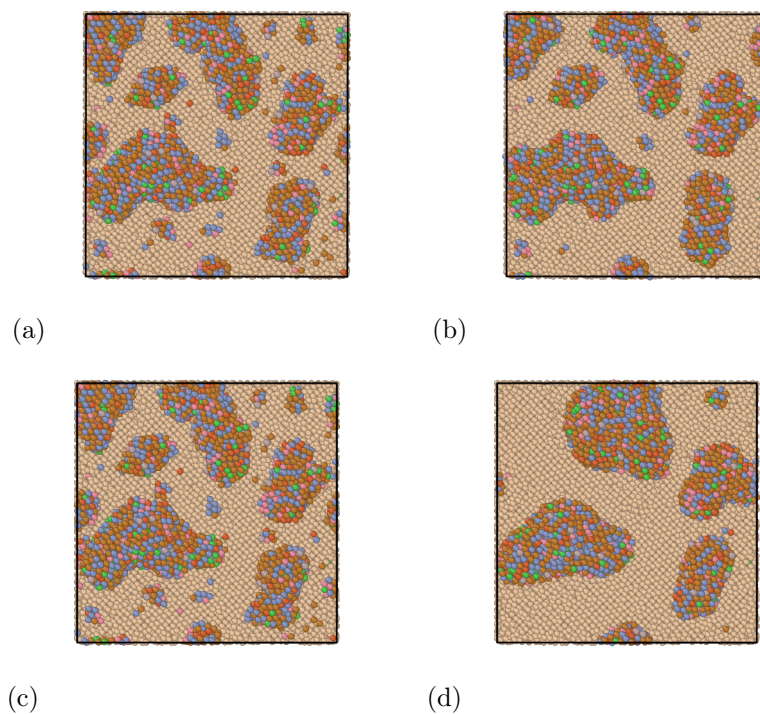
Během paralelního temperingu docházelo také k poměrně malým změnám polohy. Průměrná velikost změny polohy s průměrnou směrodatnou odchylkou je vyčíslena v tabulce 2.17. Hodnoty jsou zprůměrovány přes všech třináct replik a přes všechny atomy v simulaci.

Tabulka 2.17: Zprůměrované hodnoty všech atomů v simulaci určující velikost změny polohy z výchozí pozice. Hodnoty chápeme v absolutní velikosti.

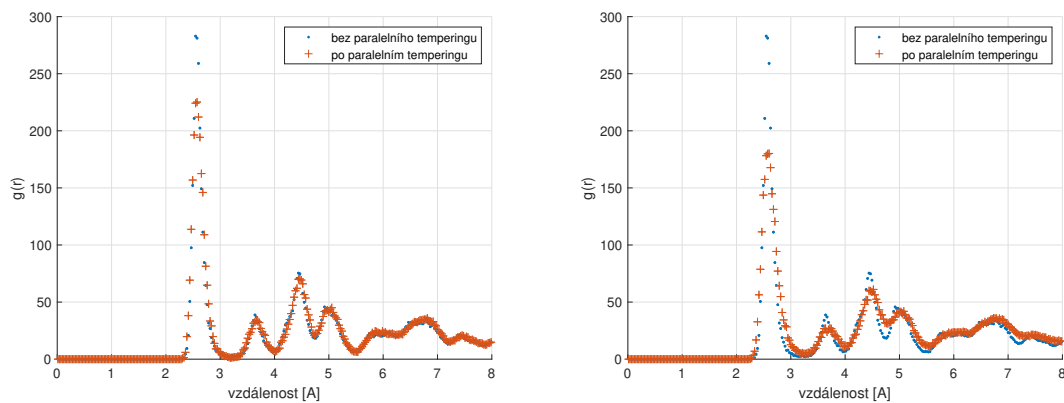
teplotní interval	830K - 940K	1400K-1583K
Al <sub>2</sub> Co <sub>9</sub> Cr <sub>32</sub> Cu <sub>39</sub> Fe <sub>12</sub> Ni <sub>6</sub>	1,6 ± 2,6 Å	5,1 ± 5,7 Å

Malá velikost změn energie i malá změna poloh atomů může být opět vysvětlena tvorbou náhodných tuhých roztoků u vysokoentropických slitin. Na obrázku 2.24 je vidět změna morfologie vrstvy. Opět je patrné shlukování menších klastrů do větších. Tvorba větších klastrů je viditelnější u vyšší teplotní hladiny 1400K - 1583K. To je v souladu s očekávaným vyšším koeficientem povrchové difúze při vyšší teplotě. Celkově se morfologie vrstvy výrazně nemění.

Na grafu 2.25 je vidět porovnání radiální distribuční funkce před a po paralelním temperingu. Minimalizace neměla na rozložení atomů ve vrstvě téměř žádný vliv.



Obrázek 2.24: Obrázky zobrazující výsledek paralelního temperingu. Na levé straně počáteční stav, na straně pravé stav koncový; a, b - paralelní tempering pro  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  mezi teplotami 830K-940K; c, d - paralelní tempering pro  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  mezi teplotami 1400K-1583K.

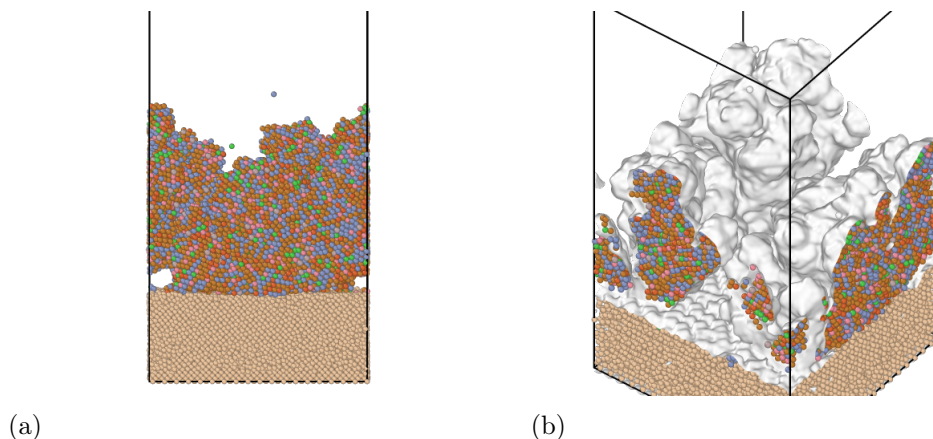


Obrázek 2.25: Srovnání radiálních distribučních funkcí pro před a po paralelním temperingu: a -  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  mezi 830K - 940K, b -  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  mezi 1400K-1583K.

### Depozice bez minimalizace

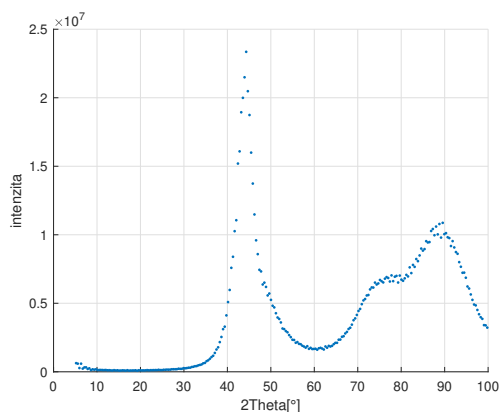
Také u této varianty jsme provedli z již zmíněných důvodů depozici bez minimalizace. Vlivem velmi dobré efektivity nanášení se nanaslo 28880 atomů slitiny.

Vrstva narostla do výšky 125,1 Å a měla plochu 58880 Å<sup>2</sup>. Růst vrstvy je zobrazen na obrázku 2.26.



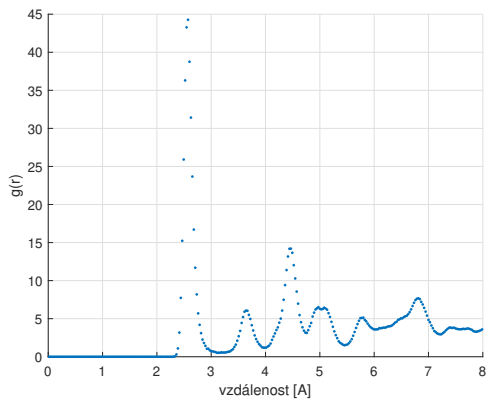
Obrázek 2.26: Výsledky ze simulace depozice tenké vrstvy, (a) boční pohled, (b) zobrazení povrchu vrstvy.

Z těchto výsledků depozice jsme se také pokusili určit mřížkový parametr z rentgenového obrazce. Opět jsme využili znalosti experimentálních dat. První difrakční maximum z námi získaného difrakčního obrazce bylo opět pod úhlem  $2\Theta = 44,33^\circ$  což by mohlo odpovídat BCC struktuře a podle vzorce (2.11) jsme určili mřížkový parametr  $a = 2,84 \text{ \AA}$ , což je opět blízko skutečně naměřenému parametru  $2,86 \text{ \AA}$ . Pokud bychom toto maximum přiřadili FCC struktuře a indexovali ho (111), dostali bychom mřížkový parametr  $3,53 \text{ \AA}$ . Tato hodnota je odlišná od experimentální hodnoty  $3,66 \text{ \AA}$ .

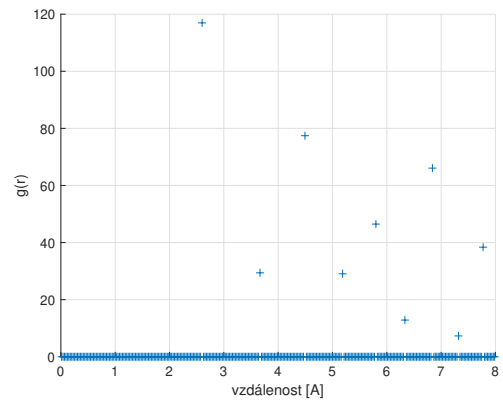


Obrázek 2.27: Obrazce difrakce vypočítané pomocí jazyku LAMMPS pro  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$ .

Jelikož jsme depozicí dosáhli přesně požadovaného zastoupení jednotlivých prvků v slitině, lze použít ke srovnání radiálních distribučních funkcí již dostupná data z [37]. Bohužel se výsledky moc nepodobají, shodují se pouze v prvním maximu na  $2,6 \text{ \AA}$  a potom na maximu v pozici  $4,5 \text{ \AA}$ . Mnohem více se výsledná RDF podobá RDF čisté fázi FCC pro chrom. Srovnání dvou RDF lze vidět na obrázku 2.28. Z



(a)



(b)

Obrázek 2.28: a - RDF  $\text{Al}_2\text{Co}_9\text{Cr}_{32}\text{Cu}_{39}\text{Fe}_{12}\text{Ni}_6$ ; b - RDF Cr v čisté struktuře FCC. Depozice probíhala bez minimalizace.

tohoto srovnání by vyplývalo, že v deponované vrstvě majoritně převládá FCC fáze. Což by bylo ve shodě s experimentem. [3]

## Závěr

V této práci jsme se pokusili o přiblížení procesu depozice tenké vrstvy pomocí metod molekulární dynamiky. Simulovali jsme depozici vysokoentropické slitiny FeNiCoCuCrAl ve dvou stechiometriích  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  a ekviatomární stechiometrii. Bohužel jsme nechtěně demonstrovali, jak podstatná je volba potenciálu a jak potenciál může zásadně ovlivnit výsledky simulace. Jelikož neexistoval dostupný potenciál pro slitinu FeNiCoCuCrAl, použili jsme EAM potenciál pro slitinu FeNiCoCuCr. Interakci (FeNiCoCuCr) - Al jsme dodefinovali pomocí Lennard - Jonesova potenciálu. Během simulací jsme objevili možný nedostatek EAM potenciálu pro vysokoentropickou slitinu FeNiCoCuCr. Tento nedostatek se projevoval v separaci železa, tím pádem i nízkou efektivitou nanášení železa. Snažili jsme se eliminovat systematické chyby v simulaci, provedli jsme depozici slitiny FeNiCoCuCr bez hliníku, abychom vyloučili vliv dodefinované interakce pomocí Lennard - Jonesova potenciálu. Dále jsme provedli samotnou depozici železa a pro srovnání i samotnou depozici niklu. V obou simulacích se železo chovalo podobně. Z tohoto důvodu byl proveden ještě jeden experiment, kde byla interakce ve slitině zprostředkována pouze Lennard - Jonesovým potenciálem, i když obecně je pro simulace kovů mnohem lepší EAM potenciál. Použití Lennard - Jonesova potenciálu odstranilo problém se železem a celkově se nám sjednotily efektivita nanášení jednotlivých prvků. Zároveň se ukázal zajímavý fakt vlivu stechiometrie na efektivitu nanášení. Zatímco u EAM potenciálu nebyl rozdíl v efektivitě nanášení pro jednotlivé stechiometrie velký, s Lennard - Jonesovým potenciálem byl vliv stechiometrie zásadní. Při použití Lennard - Jonesova potenciálu se slitina s ekviatomární stechiometrií vůbec nenanášela i když byla deponována za stejných podmínek jako zbylé verze. Dalším zajímavým faktorem ovlivňujícím efektivitu nanášení bylo pokrytí povrchu substrátu. Nezávisle na volbě potenciálu se ukázalo, že při pokrytí povrchu substrátu hustotou přibližně  $0,1 \text{ atomu}/\text{Å}^2$  se výrazně zlepšila efektivita nanášení. Nabízí se další možné zkoumání, jestli je tato vlastnost definována nastavením interakce substrát - slitina nebo jestli je obecnějšího charakteru.

Vyzkoušeli jsem také využití algoritmů a metod pro minimalizaci energie. Výraznější změny energie ( $-1,31 \text{ eV}$ ) jsme dosáhli pomocí paralelního temperingu pro slitinu  $\text{Al}_2 \text{Co}_9 \text{Cr}_{32} \text{Cu}_{39} \text{Fe}_{12} \text{Ni}_6$  při použití EAM potenciálu v kombinaci s Lennard - Jonesovým potenciálem pro interakci s hliníkem. Pro zbývající simulace se změny potenciální energie pohybovali v řádu desetin, spíše setin. Minimalizace měla větší dopad na změnu povrchu a morfologii vrstvy. Při minimalizaci docházelo na povrchu k tvoření větších klastrů, tento efekt by mohl ovlivnit způsob růstu vrstvy a díky minimalizaci by mohl být podchycen. Metoda paralelního temperingu se ukázala být



lepší než metoda žíhání. Paralelní tempering zajistit vždy snížení potenciální energie, zatímco u žíhání docházelo i ke zhoršení výsledné potenciální energie, zvláště pro vyšší teploty.

Kvůli časovým a technickým důvodům jsme upustili od myšlenky zabudovat minimalizaci do procesu simulace depozice dle schématu na obrázku 2.5 . K tomuto ústupku nás vedl i fakt, že v dostupné literatuře minimalizaci během depozice nepoužívají. Z vypočítaných dat jsme se pokusili určit strukturu nanosené vrstvy spolu s mřížkovým parametrem a pokusili jsme se zaznamenat vliv stechiometrie na výslednou strukturu. Získaná data musíme brát s rezervou kvůli nejasnostem v potenciálech, nicméně jsme zaznamenali vliv hliníku, který ve vyšších koncentracích podporuje vznik BCC struktury. Zároveň jsme na základě difrakčního obrazce (vypočteného pomocí programu LAMMPS) určili mřížkový parametr BCC struktury, který byl téměř ve shodě s experimentálními daty.

Hlavním problémem při realizaci této práce se ukázal být chybějící kvalitní potenciál, který bychom mohli použít v našich simulacích. Nabízí se možnost vytvoření potenciálu pro slitinu FeNiCoCuCrAl a vylepšení potenciálů pro interakci slitina - substrát. Pokud bychom měli kvalitní potenciál, mohli bychom v simulacích přistoupit k optimalizaci chemického složení slitiny a procesu depozice s ohledem na strukturu a tvorbu tuhých roztoků. Tyto kroky budou realizovány v další fázi našeho výzkumu.

# Seznam použitých zdrojů

- [1] Michael C. Gao et al. *High-entropy alloys: Fundamentals and applications*. 2016, s. 1–516. ISBN: 9783319270135. DOI: 10.1007/978-3-319-27013-5.
- [2] Lu Xie et al. “AlCoCrCuFeNi high entropy alloy cluster growth and annealing on silicon: A classical molecular dynamics simulation study”. In: *Applied Surface Science* 285.PARTB (2013), s. 810–816. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.08.133. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.08.133>.
- [3] Chung Chin Tung et al. “On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system”. In: *Materials Letters* 61.1 (2007), s. 1–5. ISSN: 0167577X. DOI: 10.1016/j.matlet.2006.03.140.
- [4] Kvasnica Jozef. *Statistická fyzika*. Czech. Vyd. 1. Praha: Academia, 1983.
- [5] Mark E. Tuckerman. *Statistical Mechanics : Theory and Molecular Simulation*. Oxford: Oxford University Press, 2010, s. 1–722. ISBN: 9780191523465. URL: <https://ebookcentral.proquest.com>.
- [6] Mark E. Tuckerman et al. “A Liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal-isobaric ensemble”. In: *Journal of Physics A: Mathematical and General* 39.19 (2006), s. 5629–5651. ISSN: 03054470. DOI: 10.1088/0305-4470/39/19/S18.
- [7] L. Verlet. “Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules.” In: *Physical Review* 9.2 (1967), s. 183–195. ISSN: 00223727. DOI: 10.1103/physrev.159.98.
- [8] William C. Swope et al. “A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters”. In: *The Journal of Chemical Physics* 76.1 (1982), s. 637–649. ISSN: 00219606. DOI: 10.1063/1.442716.
- [9] Naomichi Hatano a Masuo Suzuki. “Finding Exponential Product Formulas of Higher Orders”. In: *Quantum Annealing and Other Optimization Methods* 3 (2005), s. 37–68. DOI: 10.1007/11526216\_2. arXiv: 0506007 [math-ph].
- [10] Marco Rozgic. *Integration Methods, Thermostats and Barostats in Molecular Dynamics*. 2015. DOI: 10.13140/RG.2.1.4680.4960. URL: <https://www.researchgate.net/publication/281633140%20Integration>.
- [11] Hans C. Andersen. “Molecular Dynamics Simulations at constant pressure and/or temperature”. In: *The Journal of Chemical Physics* 2384.1980 (1980), s. 21–41. DOI: 10.1063/1.439486.

- [12] Philippe H. Hünenberger. “Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations”. In: *Advances in Polymer Science* 173 (2005), s. 105–147. ISSN: 00653195. DOI: 10.1007/b99427.
- [13] H. J.C. Berendsen et al. “Molecular dynamics with coupling to an external bath”. In: *The Journal of Chemical Physics* 81.8 (1984), s. 3684–3690. ISSN: 00219606. DOI: 10.1063/1.448118.
- [14] Shuichi Nosé. “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods”. In: *The Journal of Chemical Physics* 81.1 (1984), s. 511–519. ISSN: 00219606. DOI: 10.1063/1.447334.
- [15] William G. Hoover. “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions.” In: *Physical Review A* (1985). ISSN: 01728083. DOI: 10.1103/PhysRevA.31.1695.
- [16] Glenn J. Martyna, Michael L. Klein a Mark Tuckerman. “Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics”. In: *The Journal of Chemical Physics* 97.4 (1992), s. 2635–2643. ISSN: 00219606. DOI: 10.1063/1.463940.
- [17] J. E. Jones. “On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas”. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 106.738 (1924), s. 463–477. ISSN: 0950-1207. DOI: 10.1098/rspa.1924.0082.
- [18] Philip M. Morse. “Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. vibrational levels”. In: *Physical Review* 457.1927 (1929).
- [19] Robert J. Le Roy, Yiye Huang a Calvin Jary. “An accurate analytic potential function for ground-state N<sub>2</sub> from a direct-potential-fit analysis of spectroscopic data”. In: *Journal of Chemical Physics* 125.16 (2006). ISSN: 00219606. DOI: 10.1063/1.2354502.
- [20] J. Tersoff. “Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon”. In: *Physical Review Letters* 61.25 (1988), s. 2879–2882. ISSN: 00319007. DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2879.
- [21] Murray S. Daw a M. I. Baskes. “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals”. In: *Physical Review B* 29.12 (1984), s. 6443–6453. ISSN: 01631829. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.6443.
- [22] M. I. Baskes. “Determination of modified embedded atom method parameters for nickel”. In: *Materials Chemistry and Physics* 50.2 (1997), s. 152–158. ISSN: 02540584. DOI: 10.1016/S0254-0584(97)80252-0.
- [23] M. Lebeda. “Simulace iontové implantace. Diplomová práce, FJFI ČVUT v Praze”. 2020.
- [24] Yuko Okamoto Yuji Sugita. “Replica exchange molecular dynamics method for protein folding simulation.” In: *Chemical Physics Letters* (1999), s. 141–151. DOI: 10.1016/S0009-2614(99)01123-9.

- [25] David J. Murray-Smith. “Experimental modelling: system identification, parameter estimation and model optimisation techniques”. In: *Modelling and Simulation of Integrated Systems in Engineering* (2012), s. 165–214. DOI: 10.1533/9780857096050.165.
- [26] David J. Earl a Michael W. Deem. “Parallel tempering: Theory, applications, and new perspectives”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* (2005).
- [27] Cristian V. Ciobanu a Cristian Predescu. “Reconstruction of silicon surfaces : A stochastic optimization problem”. In: *Physical Review B* 085321 (2004), s. 1–11. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.085321.
- [28] Mihaela Predescu a Cristian V. Ciobanu. “The incomplete beta function law for parallel tempering sampling of classical canonical systems”. In: *Journal of Chemical Physics* 120.9 (2004), s. 4119–4128. ISSN: 00219606. DOI: 10.1063/1.1644093.
- [29] Nitin Rathore, Manan Chopra a Juan J. De Pablo. “Optimal allocation of replicas in parallel tempering simulations”. In: *Journal of Chemical Physics* 122.2 (2005). ISSN: 00219606. DOI: 10.1063/1.1831273.
- [30] *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)*. 2021. URL: <https://lammmps.sandia.gov/>.
- [31] *OVITO*. 2021. URL: <https://www.ovito.org/>.
- [32] P.Nozar. “Ionized Jet Deposition Technique, a new class of thin film deposition equipment.” In: *Proceedings of Vacuum Symposium, Coventry, 16 October 2014*. (2017).
- [33] D. B. Miracle a O. N. Senkov. “A critical review of high entropy alloys and related concepts”. In: *Acta Materialia* 122 (2017), s. 448–511. ISSN: 13596454. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [34] G. P. Purja Pun a Y. Mishin. “Optimized interatomic potential for silicon and its application to thermal stability of silicene”. In: *Physical Review B* 95.22 (2017), s. 1–21. ISSN: 24699969. DOI: 10.1103/PhysRevB.95.224103. arXiv: 1703.08888.
- [35] Diana Farkas a Alfredo Caro. “Model interatomic potentials and lattice strain in a high-entropy alloy”. In: *Journal of Materials Research* 33.19 (2018), s. 3218–3225. ISSN: 20445326. DOI: 10.1557/jmr.2018.245.
- [36] *Interatomic Potentials Repository*. 2021. URL: <https://www.ctcms.nist.gov/potentials/>.
- [37] Lu Xie et al. “Molecular dynamics simulation of Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni high entropy alloy thin film growth”. In: *Intermetallics* 68 (2016), s. 78–86. ISSN: 09669795. DOI: 10.1016/j.intermet.2015.09.008. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2015.09.008>.
- [38] Lu Xie et al. “Molecular dynamic simulation of binary Zr x Cu 100-x metallic glass thin film growth”. In: *Applied Surface Science* 274 (2013), s. 164–170. ISSN: 01694332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.03.004. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.03.004>.

- [39] V. Dolique et al. “Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis”. In: *Surface and Coatings Technology* 204.12-13 (2010), s. 1989–1992. ISSN: 02578972. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.12.006. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.12.006>.