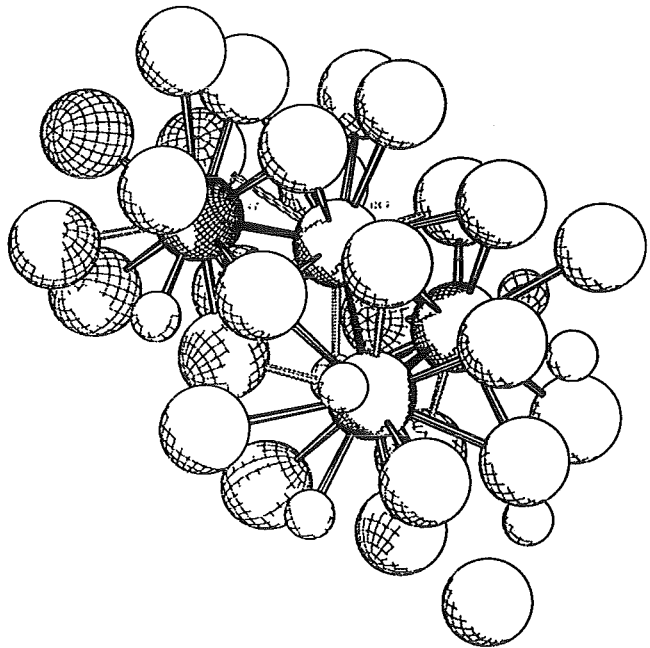


Moleculaire dynamica aan amorf $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$

L.D. van Ee

Begeleiders:
Dr. B.J. Thijsse
Dr.ir. J. Sietsma

Afstudeerdocent:
Prof.dr.ir. A. van den Beukel



17 december 1993

Vakgroep Fysische en Chemische Materiaalkunde
Materiaalkunde T.U. Delft

Voorwoord

Dit rapport is het tweede deel van het mijn afstudeerverslag. Het bevat een beschrijving van de principes van de moleculaire dynamica (MD) en behandelt het uitgevoerde MD-onderzoek naar de aard van atoombewegingen in amorf $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$. Het afstudeerwerk omvat een tijdsspanne van vier maanden en is uitgevoerd in het kader van het onderzoek naar structuurrelaxatie in de vakgroep.

De resultaten van het onderzoek worden gepubliceerd in de Proceedings van de MRS Fall Meeting 1993 [Thijssse, B.J., L. van Ee en J. Sietsma, 1993].

Graag wil ik Barend Thijssse en Jilt Sietsma bedanken voor hun hulpvaardigheid en enthousiasme. Dat de toekomstige samenwerking in mijn positie als onderzoeker in opleiding net zo vruchtbaar en plezierig moge blijken te zijn. Tevens wil ik mijn vriendin Desiree en mijn huisgenoten Jan-sake en Kitty bedanken voor hun steun in moeilijke tijden.

Dit rapport is op verschillende manieren te lezen.

- Lezers die geïnteresseerd zijn in de principes van de MD en de achtergrond van de interpretatie van de resultaten worden verwezen naar de hoofdstukken 2 en 3.
- Wie vooral belang stelt in het uitgevoerde onderzoek aan $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$, kan volstaan met het lezen van de hoofdstukken 4 en 5.

Delft, 12 December 1993

Leon van Ee

SAMENVATTING

Met behulp van moleculaire dynamica simulaties is het mogelijk om een verzameling atomen te volgen in de tijd. Hierbij kunnen alle thermodynamische en statistische eigenschappen worden bestudeerd en zo kan inzicht verkregen worden in de aard van atombewegingen op een wijze die experimenteel niet mogelijk is.

Het doel van het onderzoek is de aard van de atombewegingen in amorf $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ met behulp van de moleculaire dynamica te onderzoeken.

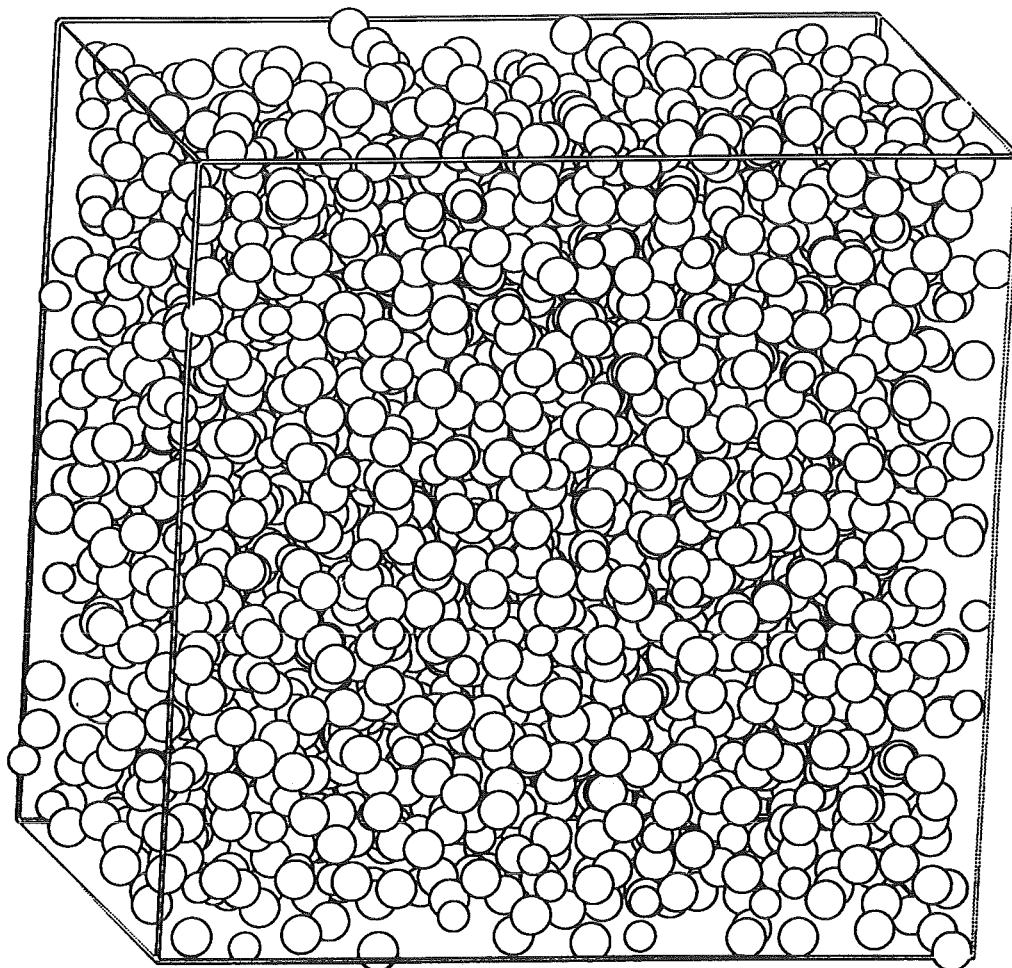
Het onderzoek is uitgevoerd met behulp van het *velocity* Verlet algoritme bij constant volume, aantal atomen en een bij benadering constante temperatuur. Hierbij is gebruik gemaakt van kubusvormige periodieke randvoorwaarden en *spherical cutoff*. De beginconfiguratie is met behulp van de Reverse Monte Carlo (RMC) techniek gefit aan de experimenteel bepaalde radiële distributie functie en de paarpotentiaal set is bepaald uit het verloop van theoretische en experimenteel bepaalde potentialen.

Het systeem blijkt een duidelijk waarneembare glasovergang te hebben die ligt bij $T_g^* = 0.94$ (951 K) en de atombewegingen vertonen tijds- en ruimtecorrelatie. De tijdsrelatie blijkt uit het verloop van de *mean square drift* voor korte en lange tijden en de Van Hove functie. De overgang van zuivere trilling naar ongecorrleerde diffusie blijkt voor de temperaturen $T^* > 1.2$ (1214 K) erg snel plaats vinden. Bij een temperatuur $T^* = 1.2$ wordt de dynamica minder snel om bij en onder de glasovergangstemperatuur erg langzaam te worden. De atombewegingen en botsingen blijven hier voor een lange tijd gecorreleerd. De ruimtecorrelatie in de vorm van ketensprongen blijkt bij alle temperaturen voor te komen. De verdeling van het aantal ketens met een bepaalde lengte is een continue functie, die ook de geïsoleerde sprongen (ketenlengte 1) omvat. De verdeling heeft voor de temperaturen onder de glastemperatuur een zelfde verloop en zou een intrinsieke eigenschap kunnen zijn van de dynamica in amorfe stoffen.

INHOUDSOPGAVE

Voorwoord	iii
Samenvatting	v
1. Inleiding	1
2. Moleculaire dynamica	3
2.1 Inleiding	3
2.2 De achtergrond	4
2.2.1 De microscopische en macroscopische toestand	4
2.2.2 Het ensemblegemiddelde	5
2.2.3 Het tijdsgemiddelde	6
2.2.4 Het gemiddelde in een MD-simulatie	7
2.3 De potentiaal	8
2.4 De methodiek	10
2.5 De gereduceerde grootheden	11
2.6 De begrenzing van het systeem	12
2.7 Het afkappen van de potentiaal	14
2.8 MD aan een kanoniek ensemble	15
2.8.1 De druk, de totale en de potentiële energie	16
2.8.2 De temperatuur en de kinetisch energie	17
3. De interpretatie van de resultaten	19
3.1 Inleiding	19
3.2 De structuuranalyse	20
3.2.1 De structuurfactor	20
3.2.2 De paarcorrelatie functie	22
3.2.3 De gereduceerde radiële distributie functie	23
3.2.4 De Bhatia-Thornton structuurfactoren	24
3.2.5 De naaste burens analyse	26
3.2.6 De Voronoi volume distributie	26
3.3 De dynamische analyse	27
3.3.1 De snelheidsautocorrelatiefunctie en de trillingstoestandendichtheid	28
3.3.2 De <i>mean square drift</i>	29
3.3.3 De Van Hove functie	29
3.3.4 De ketenanalyse	31

4. Voorbereidingen MD aan $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$	33
4.1 De algemene opzet van het onderzoek	33
4.2 Diffractie aan amorf $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$	33
4.3 De gereduceerde grootheden	35
4.4 De materiaal- en tijdconstanten	36
4.5 De beginconfiguratie	38
4.5.1 De MD-beginconfiguratie	38
4.5.2 De RMC-beginconfiguratie	38
4.6 De paarpotentialen	40
4.6.1 Inleiding	40
4.6.2 De Hausleitner / Hafner potentiaal set	41
4.6.3 De Cowlam / Hafner potentiaal set	44
4.6.4 Zeven modificaties aan de Cowlam / Hafner potentiaal set	47
4.6.4.1 De zeven onderzochte potentiaal sets	47
4.6.4.2 De zeven potentiaal sets en ontmenging	48
4.6.4.3 De zeven potentiaal sets en de radiële distributie functie	49
4.6.5 De Cowlam / Hafner / Lennard-Jones potentiaal set	52
4.7 Het effect van de invoer op een mogelijk evenwicht	54
4.7.1 De weg naar evenwicht	54
4.7.2 Drie evenwichtsprocessen	55
4.8 Samenvatting	57
5. Resultaten van MD aan $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$	59
5.1 Het overzicht van de simulaties	59
5.2 De glasovergang	62
5.3 De structuuranalyse	64
5.3.1 De temperatuurafhankelijkheid van de radiële distributie functie	64
5.3.2 De verdeling van de naaste burens	66
5.3.3 De Voronoi volumes	68
5.4 De dynamische analyse	69
5.4.1 De snelheidsautocorrelatie functie	69
5.4.2 De kooibeweging	71
5.4.3 De <i>mean square drift</i>	71
5.4.4 De Van Hove functie	74
5.4.5 De ketensprongen	77
5.5 Samenvatting	78
6. Conclusie	81
Literatuur	83
Bijlage A. De symbolenlijst	85



Figuur 1.1 Een $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ atoom configuratie in een MD-simulatie. De kleine cirkels zijn de B atomen, de grote cirkels zijn de Ni atomen.

1. Inleiding

Amorfe metalen, ook wel metallische glazen genoemd, zijn legeringen in een vaste toestand zonder kristalstructuur. Ze worden verkregen door het metaal vanuit de vloeibare fase zeer snel af te koelen, zodat de vloeistofstructuur wordt ingevroren. De ingevroren structuur is geen evenwichtsstructuur en het amorfe metaal zal proberen een toestand met een lagere energie te bereiken. Dit proces wordt structuurrelaxatie genoemd [Koebrugge, 1991]. De experimentele methoden om de mechanismen van de structuurrelaxatie te onderzoeken leveren alleen informatie over de thermodynamische (macroscopische) toestand. Met behulp van computersimulaties, in het bijzonder de moleculaire dynamica, is het mogelijk om de bewegingen van individuele atomen (de microscopische toestand) te bestuderen.

Met behulp van moleculaire dynamica simulaties is het mogelijk om een verzameling atomen (figuur 1.1) te volgen in de tijd. Hierbij kunnen alle thermodynamische en statistische eigenschappen worden bestudeerd en zo kan inzicht verkregen worden in de aard van atombewegingen op een wijze die experimenteel niet mogelijk is.

Het doel van dit rapport is het beschrijven van de moleculaire dynamica simulatie aan amorf $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ om de aard van de atombewegingen tijdens relaxatie te onderzoeken.

Bij de bespreking dient er rekening mee te worden gehouden dat MD enkele beperkingen met zich meebrengt. De simulatie beslaat maar een kort tijdsinterval en omvat maar een klein aantal atomen (ongeveer 1 ns voor enkele duizenden atomen). Verder wordt de interactie tussen de atomen benaderd met een eenvoudige paarpotentiaal.

De opbouw van dit rapport is als volgt. In hoofdstuk 2 wordt een beschrijving gegeven van de principes van de MD. De uitvoer van een MD-simulatie bestaat uit een serie atoomposities en snelheden op een bepaald tijdstip. In hoofdstuk 3 wordt beschreven hoe deze gegevens omgezet kunnen worden in interpreteerbare grootheden. Voor het uitvoeren van een MD-simulatie dienen de effectieve paarpotentiaal, de beginconfiguratie en een aantal materiaal- en tijdsconstanten bekend te zijn. De keuze van deze variabelen voor de simulatie aan amorf $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ wordt beargumenteerd in hoofdstuk 4. De resultaten van de simulatie worden in hoofdstuk 5 gepresenteerd en tenslotte volgt in hoofdstuk 6 de conclusie van het onderzoek.

2. Moleculaire dynamica

2.1 Inleiding

De statistische mechanica kent maar weinig theorieën die, uit een complete beschrijving van de posities en snelheden van atomen, de thermodynamische eigenschappen exact kunnen berekenen. Een voorbeeld is het perfecte gas en de toestandsvergelijking $PV = Nk_bT$. Is deze berekening niet mogelijk dan kan in sommige gevallen de theorie benaderd worden met een model dat met behulp van de grote rekenkracht van computers kan worden opgelost. Bijvoorbeeld de Percus Yevick benadering voor de Ornstein Zernike theorie, die leidt tot een beschrijving van vloeistofstructuren. Door middel van computersimulaties is het dus mogelijk een brug te slaan tussen de theorie en het experiment, waardoor het mogelijk wordt om zowel het model als de theorie te testen. Tevens kunnen simulaties nieuwe inzichten opleveren. Daar waar de complexiteit van een systeem het onmogelijk maakt om met pen en papier te doorgronden hoe het systeem zich gedraagt, kan dit gedrag wel aan de hand van computersimulaties gevolgd worden.

Met behulp van MD-simulaties is het mogelijk om een verzameling individuele atomen te volgen in de tijd. Hierbij kunnen alle thermodynamische en statistische eigenschappen worden bestudeerd en zo kan bijvoorbeeld inzicht verkregen worden in de aard van atoombewegingen op een wijze die niet experimenteel mogelijk is. De methode heeft echter wel enkele beperkingen; De simulatie beslaat maar een kort tijdsinterval en omvat maar een klein aantal atomen (ongeveer 1 ns voor enkele duizenden atomen). Verder moet de interactie tussen de atomen benadert worden met een eenvoudige potentiaal.

Paragraaf 2.2 leert dat de macroscopische grootheden van een microscopisch systeem via een tijds- en een ensemblegemiddelde bepaald kunnen worden. Het gemiddelde dat tijdens MD-simulaties wordt bepaald is een soort tijdsgemiddelde en afhankelijk van de toestandsomstandigheden ook een ensemblegemiddelde.

De interacties tussen atomen worden beschreven met een potentiaal. In paragraaf 2.3 wordt toegelicht hoe de potentiaal benaderd kan worden met een effectieve paar potentiaal.

Paragraaf 2.4 beschrijft hoe voor een verzameling atomen de verplaatsingen en de snelheden berekend kunnen worden aan de hand van de effectieve paar potentiaal. Paragraaf

2.5 bespreekt het reduceren van de grootheden waardoor de berekeningen eenvoudiger worden en de vergelijking van de resultaten wordt vergemakkelijkt. Paragraaf 2.6

behandelt de periodieke randvoorwaarden waarmee wordt voorkomen dat er in de MD grens-effecten optreden. Met behulp van de *minimum image convention* en de *spherical cutoff* uit paragraaf 2.7 wordt het aantal berekeningen beperkt. Tenslotte worden in

paragraaf 2.8 de thermodynamische eigenschappen van een systeem tijdens een MD-simulatie bij constant volume, temperatuur en aantal atomen besproken.

2.2 De achtergrond

Een MD-simulatie geeft zijn resultaten in de vorm van posities en snelheden van atomen op bepaalde tijdstippen. Voordat de gegevens geanalyseerd worden, moet bekend zijn wat het verband is tussen de opeenvolgende gegevens en of ze gemiddeld mogen worden.

Paragraaf 2.2.1 licht de microscopische en de macroscopische toestand van een systeem toe. Vervolgens worden in paragraaf 2.2.2 het ensemblagemiddelde, in paragraaf 2.2.3 het tijdsgemiddelde en in paragraaf 2.2.4 het gemiddelde in de MD besproken.

2.2.1 De microscopische en macroscopische toestand

In een geïsoleerd macroscopisch systeem bevinden zich N atomen, die voor de eenvoud identiek worden verondersteld. Dit systeem is te beschrijven met een microscopische toestand en met een macroscopische toestand.

De macroscopisch (thermodynamische) toestand wordt bepaald door een kleine groep variabelen; bijvoorbeeld door N , de temperatuur T en het volume V . Alle andere thermodynamische eigenschappen (zoals de dichtheid ρ of de soortelijke warmte C_v) zijn met behulp van deze gegevens, de toestandsvergelijking en de fundamentele vergelijkingen uit de thermodynamica te berekenen. Dit geldt zelfs voor de diffusie coëfficiënt D en de structuurfactor $S(Q)$. Hoewel deze grootheden informatie geven over de microstructuur zijn ze alleen afhankelijk van de macroscopische toestand [Allen, 1989].

De microscopische (mechanische) toestand wordt bepaald door de plaatsen en impulsen van de individuele atomen. Elk atoom heeft 3 plaats- en 3 impulscoördinaten en een beschrijving van het totale systeem bevat dus $3N$ plaatscoördinaten

$$\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$$

waarbij $\mathbf{r}_h$ de plaatsvector is van deeltje h en $3N$ impulscoördinaten

$$\mathbf{p}^N = \{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$$

waarbij $\mathbf{p}_h$ de impulsvector is van deeltje h . Deze variabelen samen definiëren één toestandspunt (*phase point*) in een $6N$ dimensionale toestandruimte (*phase space*). Daar de snelheden en posities van de atomen veranderen in de tijd, beschrijft het systeem dus een baan door deze toestandruimte. De beschreven baan zal nooit een andere baan snijden, m.a.w. de toekomst van een systeem in een bepaald toestandspunt is niet afhankelijk van zijn verleden..

Het berekenen van een geobserveerde macroscopische grootheid kan worden uitgevoerd door het ensemblagemiddelde of het tijdsgemiddelde uit een verzameling microscopische toestanden bepalen. Beide gemiddeldes worden toegelicht in de volgende paragrafen

2.2.2 Het ensemblegemiddelde

Het ensemblegemiddelde volgt uit de statistische mechanica:

Een verzameling van microscopische toestanden met een specifieke reeks macroscopische eigenschappen wordt een ensemble genoemd. Er zijn een aantal soorten ensembles. In dit verslag zullen de kanonieke ensembles aan bod komen, dit zijn toestanden met dezelfde N , V , T . De kanonieke toestandruimte wordt dan gevuld door de toestandspunten van het kanoniek ensemble.

De verdeling van de toestandspunten van het ensemble wordt beschreven met een toestandruimte dichtheidswaarschijnlijkheid $f^{(N)}(r^N, p^N; t)$ (*phase space probability density*), die meestal toestandruimte distributie functie genoemd wordt.

$f^{(N)}(r^N, p^N; t) dr^N dp^N$ is de kans dat op tijdstip t het systeem in een macroscopische toestand is, die wordt gegeven door een toestandspunt, dat ligt in het kleine $6N$ dimensionale toestandruimte elementje $dr^N dp^N$.

Als de toestandruimte dichtheidswaarschijnlijkheid een ensemble in evenwicht beschrijft, dan verdwijnt de tijdsafhankelijkheid. De verdeling van de mogelijke microscopische toestanden is constant. Er komen geen nieuwe toestanden bij en er gaan geen oude weg. De door het systeem afgelegde baan zal in de loop van de tijd langs alle mogelijke evenwichtstoestanden gaan en uiteindelijk weer op zijn uitgangspunt terug komen. Dit wordt de ergoditeit van het systeem genoemd.

Uit de ergoditeit volgt dat een gedurende een bepaalde tijdspanne geobserveerde thermodynamische grootheid Ψ_{obs} te berekenen is door het gemiddelde van de grootheid te bepalen uit de in het evenwichtsenemble voorkomende toestanden (Dit is de methode van Gibbs.).

$$\Psi_{obs} = \langle \Psi \rangle_{ens} = \sum_{ens} \Psi(r^N, p^N) f^{(N)}(r^N, p^N) \quad (2.1)$$

De grootte van de geobserveerde grootheid is dus afhankelijk van de kans dat een toestand voorkomt en van het verband tussen een toestand en de grootheid.

Voor een kanoniek ensemble geldt

$$f^{(N)}(r^N, p^N) = \frac{\exp[-\beta H_N(r^N, p^N)]}{Q_N(V, T)} \quad (2.2)$$

waarin $\beta = (1/k_b T)$ en $Q_N(V, T)$ een normalisatie factor is, die de kanonieke partitie functie genoemd wordt. Deze volgt uit de voorwaarde

$$\int \int f^{(N)}(r^N, p^N) dr^N dp^N = 1 \quad (2.3)$$

zodat

$$Q_N(V, T) = \int \int \exp[-\beta H_N(r^N, p^N)] dr^N dp^N \quad (2.4)$$

$H_N(r^N, p^N)$ is de Hamiltoniaan van het systeem en wordt gegeven door

$$H_N(r^N, p^N) = K(p^N) + U(r^N) \quad (2.5)$$

Hierin is $U(r^N)$ de totale potentiële energie en $K(p^N)$ de totale kinetische energie van het systeem [Hansen, 1986]. Merk op dat in formule (2.2) een Boltzmann factor voorkomt. De verdeling van de kans om een systeem in een bepaalde toestand aan te treffen is een Boltzmannverdeling.

De kinetische energie is alleen afhankelijk van de impulsen

$$K(p^N) = \sum_{h=1}^N \frac{p_h^2}{2m_h} \quad (2.6)$$

waarin m_h de massa is van het atoom h .

De Hamiltoniaan (2.5) heeft de bekende formulering volgens de klassieke mechanica. De klassieke mechanica is geldig indien er geen quantum mechanische verschijnselen optreden en is dus niet toepasbaar op zeer lage temperaturen.

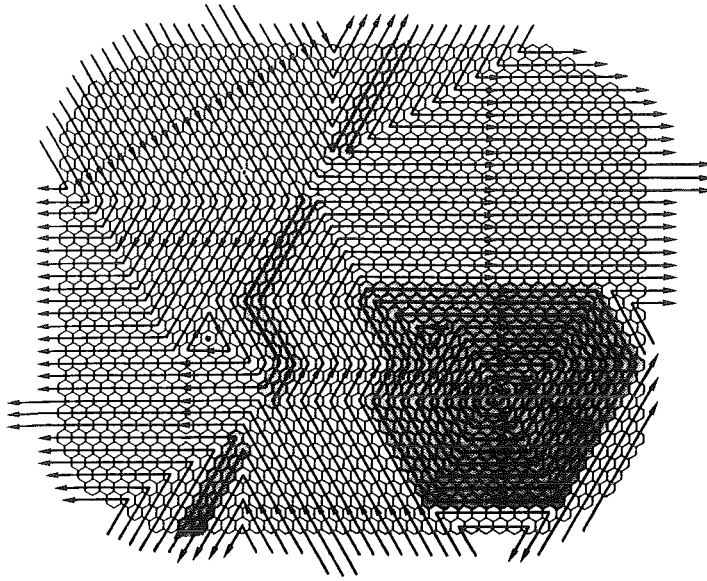
2.2.3 Het tijdsgemiddelde

Zoals vermeld wordt het verloop van de microscopische toestand van een systeem beschreven met een baan door de toestandsruimte. De geobserveerde grootheid Ψ_{obs} volgt, indien het tijdsinterval t_{obs} lang genoeg is, uit het tijdsgemiddelde over de baan

$$\Psi_{obs} = \langle \Psi(r^N, p^N; t) \rangle_{tijd} = \lim_{t_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{t_{obs}} \int_0^{t_{obs}} \Psi(r^N, p^N; t) dt \quad (2.7)$$

Het berekenen van de integraal naar oneindige tijden is ondoenlijk en er wordt genoeg genomen met een beperkte observatie tijd.

Of de observatietijd lang genoeg is hangt af van de ergoditeit. Figuur 2.1 geeft een voorbeeld van een toestandsruimte. Als in deze figuur een ergodische toestandsruimte was uitgezet, hadden alle banen deel uitgemaakt van de enige, alles omvattende baan. Dit is echter niet het geval. Een integratie die start in het grijze gebied zal geen zinnige resultaten opleveren, omdat niet alle facetten van de toestandsruimte worden bezocht. Tevens kunnen barrières (figuur 2.1) optreden waar alleen maar een paar banen langs kunnen. Een integratie over een kort tijdsinterval zal in deze situatie een slecht gemiddelde opleveren.



Figuur 2.1 Een schematische representatie van de toestandruimte. De hexagonale cellen representeren toestandspunten. Een barrière en een gebied met korte gesloten banen zijn grijs aangegeven.

2.2.4 Het gemiddelde in een MD-simulatie

In MD-simulaties wordt met behulp van de bewegingsvergelijkingen van Newton de baan van de microscopische toestand voor een tijd t_{obs} uitgerekend. Hierbij wordt echter niet de volledige baan van het systeem bepaald, maar slechts x_{obs} punten op deze baan omdat wordt gerekend met een eindig kleine tijdstap $\delta t = t_{\text{obs}} / x_{\text{obs}}$. Het met een MD-simulatie bepaalde gemiddelde van een geobserveerde grootheid Ψ_{obs} is dus een soort tijdsgemiddelde

$$\Psi_{\text{obs}} = \langle \Psi \rangle_{\text{tijd}} = \frac{1}{x_{\text{obs}}} \sum_{x=1}^{x_{\text{obs}}} \Psi(r^N, p^N; x\delta t) \quad (2.8)$$

De simulatie wordt uitgevoerd aan een systeem met specifieke macroscopische eigenschappen (bijvoorbeeld constante N , V , T) en de toestandspunten die door de simulatie worden gegenereerd zijn dus onderdeel van een ensemble.

Een simulatie wordt gestart met vanuit een microscopische begintoestand. Indien deze begintoestand geen onderdeel is van het evenwichtsensemble, zal de macroscopische toestand van het systeem in de loop van de tijd veranderen totdat de microscopische toestand onderdeel uitmaakt van het evenwichtsensemble. (Zoals later zal worden toegelicht, bewegen de atomen in een toestand zich in de richting van het door hun omgeving opgelegde minimum in potentiële energie, waardoor de toestand evolueert naar een evenwicht.)

Indien voldaan wordt aan de voorwaarden

1. De begintoestand moet het mogelijk maken dat, naarmate de simulatie vordert, de toestand van het systeem past in het evenwichtsensemble;
2. De middeling wordt uitgevoerd in een evenwichtsensemble;
3. De ergoditeit dient gewaarborgd te blijven (Dit is voor een reëel systeem echter nooit te bewijzen.),

is het mogelijk om beginnende bij de begintoestand een opeenvolgende serie punten te berekenen waarvan de microscopische toestand na verloop van tijd past in het evenwichtsensemble. Het ensembledigemiddelde van de geobserveerde grootheid is dan gelijk aan het in de MD berekende soort tijdsgemiddelde. De grootheid is dus op een correcte wijze te bepalen door het gemiddelde te nemen van de per MD stap berekende grootheid; formule 2.8, waarbij x_{obs} een groot aantal stappen moet zijn.

Wordt niet aan deze voorwaarden voldaan dan is het niet mogelijk om een ensemble gemiddelde te bepalen. Dit is van belang voor de periode tussen de begintoestand en het bereiken van het evenwicht. Het bepalen van het tijdsgemiddelde is wel mogelijk, maar het is beter om de verandering van de grootheid te volgen. Deze verandering geeft immers informatie over het verloop van de toestand naar evenwicht. Er dient hierbij echter wel opgemerkt te worden dat de gevolgde weg afhankelijk is van de begintoestand.

2.3 De potentiaal

De totale potentiële energie U van een systeem volgt uit de onderlinge interacties van de aanwezige atomen. Deze interacties kunnen worden beschreven met potentialen. In het algemene geval wordt de potentiële energie gegeven door

$$U = \sum V_1(\underline{r}_h) + \sum_h \sum_{k>h} V_2(\underline{r}_h, \underline{r}_k) + \sum_h \sum_{k>h} \sum_{m>k>h} V_3(\underline{r}_h, \underline{r}_k, \underline{r}_m) + \dots \quad (2.9)$$

De eerste term in deze formule staat voor de invloed van velden, zoals bijvoorbeeld de zwaartekracht, welke in de hier bedreven MD niet voorkomen. De tweede en volgende termen zijn respectievelijk de paar-, triplet- etc. interacties. Van deze termen is de twee-deeltjes interactie het grootst. De bijdrage van de drie-deeltjes interactie is veel kleiner, maar wordt belangrijker naarmate de dichtheid toeneemt. Door een *effectieve* paar-potentiaal te definiëren tracht men de potentiaal te benaderen. Deze effectieve paar-potentiaal bevat naast de twee deeltjes interacties ook het gemiddelde (over het volume van het systeem) van de meer-deeltjes interacties. Dit maakt de effectieve paar-potentiaal afhankelijk van de structuur en de samenstelling. De potentiële energie schrijft men dan als

$$U \approx \sum_h \sum_{k>h} V^{\text{eff}}(\underline{r}_{hk}) \quad (2.10)$$

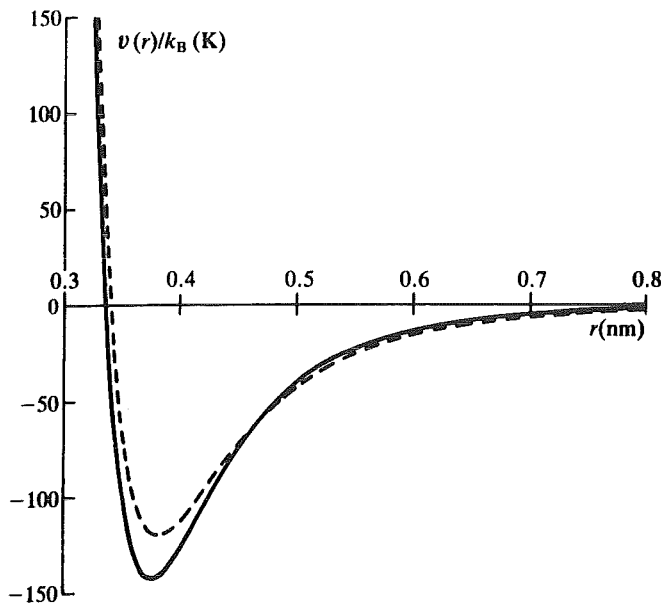
waarin $V^{\text{eff}}(\underline{r}_{hk})$ de effectieve paar-potentiaal is. Deze hangt alleen af van de afstand $\underline{r}_{hk} = |\underline{r}_h - \underline{r}_k|$ tussen de twee deeltjes h en k . Het toevoegsel "eff" wordt meestal weggelaten.

De effectieve paar potentiaal $V^{\text{eff}}(r_{hk})$ bestaat uit twee delen; een afstotend en een aantrekkend deel. Het afstotende deel is het gevolg van het overlappen van de elektronenschillen van twee deeltjes op korte afstand. Het heeft dus een bereik dat ongeveer gelijk is aan de gemiddelde interatomaire afstand. Het aantrekkende deel is het gevolg van bindingsinteracties tussen de atomen en zorgt er dus voor dat de atomen bij elkaar blijven. Het heeft een veel groter bereik en varieert minder snel met de afstand.

Een voorbeeld van een effectieve paarpotentiaal is de Lennard-Jones potentiaal; deze bevat een aantrekkende term r^{-6} (die exact is in het geval van dipool-dipool wisselwerking) en een afstotende term r^{-12} (die empirisch is bepaald, maar ook wordt gebruikt vanwege zijn mathematisch gemak)

$$V^{LJ}(r_{hk}) = 4\epsilon_{hk} \left[\left(\frac{\sigma_{hk}}{r_{hk}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{hk}}{r_{hk}} \right)^6 \right] \quad (2.11)$$

waarin ϵ_{hk} de diepte van de potentiaal put is en σ_{hk} de botsingsdiameter (dit is de afstand waarop $V^{LJ}(r_{hk})$ gelijk is aan nul). Als voorbeeld is een Lennard-Jones en een experimenteel bepaalde effectieve paarpotentiaal voor argon weergegeven in figuur 2.2.



Figuur 2.2 Twee effectieve paarpotentialen voor argon. De doorgetrokken lijn is de BBMS potentiaal [Maitland, 1971] en de onderbroken lijn is de Lennard-Jones potentiaal.

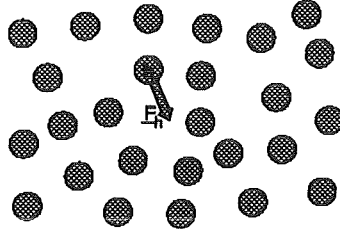
Het is ook nuttig om de zogenaamde paar viriaal $w(r_{hk})$ te definiëren

$$w(r_{hk}) = r_{hk} \frac{dV(r_{hk})}{dr_{hk}} \quad (2.12)$$

De paar viriaal wordt gebruikt voor de het berekenen van de druk en de onderlinge krachten die atomen op elkaar uit oefenen. (Zie de paragrafen 2.4 en 2.7)

2.4 De methodiek

De moleculaire dynamica beoogt voor een verzameling atomen het tijdsverloop van het toestandspunt te bepalen. Hiertoe moeten dus voor elke tijdstap de snelheid en de plaats van de atomen berekend worden. Deze worden berekend met behulp van de bewegingsvergelijkingen uit de klassieke mechanica.



Figuur 2.3 Een verzameling atomen en de kracht op atoom h.

Beschouw de verzameling atomen in figuur 2.3. De aanwezige atomen oefenen als gevolg van de paarpotentiaal krachten op elkaar uit. De kracht $\underline{F}_h$ die de verzameling atomen uit oefent op atoom h wordt gegeven door

$$\underline{F}_h = - \sum_{k \neq h} \underline{\nabla}_h V^{eff}(r_{hk}) \quad (2.13)$$

Als gevolg van deze kracht zal het atoom h zich verplaatsen. De versnelling $\underline{a}_h$ volgt uit de bewegingsvergelijking

$$\underline{a}_h = \frac{1}{m_h} \underline{F}_h = - \frac{1}{m_h} \sum_{k \neq h} \frac{w(r_{hk})}{r_{hk}^2} \underline{r}_{hk} \quad (2.14)$$

waarbij gebruik is gemaakt van formule 2.12 en 2.13. Het atoom beweegt naar de positie met een lagere potentiële energie. Een verzameling bestaat uit enkele honderden tot een paar duizend atomen. Daar bij de berekening gebruik wordt gemaakt van de paarpotentiaal is het aantal uit te voeren berekeningen om de kracht te bepalen evenredig met het aantal mogelijke atoomparen ($\frac{1}{2}N^2$). Dit is dus erg groot (zo'n 5×10^5 berekeningen bij 1000 atomen).

De nieuwe positie en snelheid van elk atoom worden berekend met het *velocity* Verlet algoritme [Swope, 1982]. De berekening beslaat 2 stappen.

In de eerste stap worden uit de plaats $\underline{r}_h$, de snelheid $\underline{v}_h$ en de versnelling $\underline{a}_h$ van elk atoom op tijdstip t , de plaats op tijdstip $t+\delta t$ en de snelheid op tijdstip $t + \frac{1}{2}\delta t$ berekend met behulp van de vergelijkingen

$$\underline{r}_h(t + \delta t) = \underline{r}_h(t) + \delta t \underline{v}_h(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \underline{a}_h(t) \quad (2.15)$$

en

$$\underline{v}_h(t + \frac{1}{2}\delta t) = \underline{v}_h(t) + \frac{1}{2}\delta t \underline{a}_h(t) \quad (2.16)$$

In de tweede stap wordt de versnelling op $t+\delta t$ berekend met behulp van formule 2.15 en de snelheid $\underline{v}_h$ op tijdstip $t+\delta t$ volgt tenslotte uit

$$\underline{v}_h(t + \delta t) = \underline{v}_h(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\delta t \underline{a}_h(t + \delta t) \quad (2.17)$$

Deze vergelijkingen zijn allen afgekapte Taylor-reeks ontwikkelingen en zijn dus benaderingen.

Het *velocity* Verlet algoritme heeft als voordeel boven andere algoritmen (bijvoorbeeld Verlet's originele algoritme, het *leap frog* algoritme of het Gear predictor-corrector algoritme) dat de plaats, snelheid en versnelling alle op hetzelfde tijdstip bekend zijn en dat het de afrondingsfouten minimaliseert [Allen, 1989].

Wil een MD-simulatie zinnige resultaten opleveren, dan moet de tijdstap δt beduidend kleiner zijn dan de trillingsperiode van de atomen. Als vuistregel wordt aangehouden dat δt een orde kleiner is dan de trillingsperiode [Allen, 1989].

Dit houdt in dat δt in de orde van 10^{-14} s is. Deze kleine tijdstap gecombineerd met het grote aantal berekeningen per tijdstap heeft tot gevolg dat MD-simulaties veel rekentijd kosten. Bij de huidige stand van zaken is voor een systeem van 2000 atomen een tijdsduur van 1 ns net haalbaar.

2.5 De gereduceerde grootheden

In een MD-simulatie worden de gebruikte grootheden gereduceerd aan de hand van vier eenheden:

1. de diepte ϵ van het potentiaal minimum,
2. de plaats σ van het potentiaal minimum,
3. de massa m_i van één atoom van het type i ,
4. de Boltzmann constante.

De definitie van σ is niet gelijk aan de definitie van σ die in de Lennard-Jones potentiaal wordt gebruikt. Bij de Lennard-Jones potentiaal is σ namelijk het snijpunt van de potentiaal met de x-as. De toegepaste gereduceerde grootheden (tabel 2.1) worden aangegeven door het desbetreffende symbool met een *.

Er zijn twee redenen voor het gebruik van gereduceerde grootheden:

De eerste reden is programma-technisch. Door het reduceren worden de tijdens de simulatie uit te voeren berekeningen eenvoudiger en verloopt de simulatie dus sneller. Tevens worden bij het gebruik de afrondingsfouten geminimaliseerd.

De tweede reden is dat door het gebruik van gereduceerde eenheden de resultaten uit de simulatie gelden voor alle systemen met eenzelfde gereduceerde vorm van de potentiaal. Zo zal bijvoorbeeld een systeem met een twee maal zo diepe potentiaal put en een twee maal zo hoge temperatuur dezelfde resultaten opleveren. Het vergelijking van MD

resultaten in de literatuur wordt met het gebruik van gereduceerde eenheden dus eenvoudig. Dit geldt echter alleen voor een éénatomig systeem. Voor een binair systeem bevat de potentiaal meer informatie (drie minima) dan dat in de reductie kan worden meegenomen (één minimum).

Tabel 2.1 De gereduceerde grootheden

grootheid	symbool + definitie
energie	$E^* = E / \epsilon$
temperatuur	$T^* = T k_b / \epsilon$
lengte	$r^* = r / \sigma$
massa	$m^* = m / m_i$
tijd	$t^* = t / \sigma \sqrt{(m_i / \epsilon)}$
snelheid	$v^* = v / \sqrt{(\epsilon / m_i)}$
druk	$P^* = P \sigma^3 / \epsilon$
kracht	$F^* = F \sigma / \epsilon$
diffusiecoëf.	$D^* = D \sqrt{(m_i / \epsilon)} / \sigma$
frequentie	$\nu^* = \nu \sigma \sqrt{(m_i / \epsilon)}$

2.6 De begrenzing van het systeem

In een simulatie wordt gebruik gemaakt van een beperkt aantal atomen. De simulatie-ruimte is dus begrensd tot een lengte van ongeveer 30 Å (in tegenstelling tot een macroscopisch systeem). Door het introduceren van grenzen ontstaan twee problemen:

- De atomen kunnen uit de ruimte lopen.
- De begrenzing kan invloed hebben op de eigenschappen van het systeem.

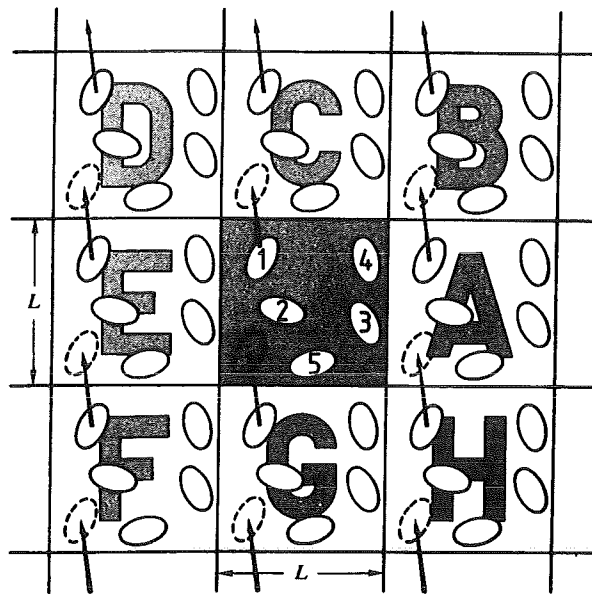
Als de aantrekkende krachten tussen de atomen niet in staat zijn om het systeem bij elkaar te houden dan is het eerste probleem op te lossen door de atomen op te sluiten in een potentiaal met de vorm van een container. Het tweede probleem wordt dan echter niet opgelost. De container-potentiaal beïnvloedt de eigenschappen. Uiteraard wordt dit effect groter naarmate het aantal atomen in het systeem kleiner is.

Het grenzen-probleem kan worden opgelost door gebruik te maken van periodieke randvoorwaarden (*periodic boundary conditions*) [Born, 1912]. Hierbij wordt uitgegaan van een kubus die de complete set atomen bevat. Deze kubus wordt vervolgens in gedachten oneindig maal gedupliceerd zodat er een oneindig rooster ontstaat. Hierbij bevat elke kubus dus dezelfde atoomconfiguratie. De plaats- en snelheidsberekeningen worden alleen uitgevoerd voor atomen in de centrale kubus, waarbij de atomen in de omringende kubussen wel worden meegenomen bij de berekening van de kracht. Na de berekeningen

worden de atomen in elke kubus op dezelfde manier verplaatst als hun beeld in de centrale kubus. Indien tijdens de simulatie een atoom uit de centrale kubus loopt, dan bewegen zijn periodieke beelden in de buur-kubussen op dezelfde manier. Een van zijn beelden zal dus via de tegenoverliggende zijde de centrale kubus binnenkomen. In figuur (2.4) wordt dit verduidelijkt. Uiteraard wordt feitelijk niet met een oneindig aantal kubussen gerekend. Daar de atoomconfiguraties in alle kubussen gelijk zijn, hoeven in principe alleen de locaties van de atomen in de centrale kubus bekend te zijn. (Wil men echter de diffusie van de atomen bestuderen, dan is het noodzakelijk om de locaties van de oorspronkelijke set atomen te blijven volgen.)

Het gebruik van periodieke randvoorwaarden heeft twee voordelen:

- Het uit de kubus lopen van atomen levert geen problemen op. Voor elk atoom dat wegloopt komt er een nieuw atoom binnen. De totale dichtheid blijft dus constant.
- De centrale kubus heeft geen wanden en er zijn dan ook geen atomen die beïnvloed worden door grens-effecten.



Figuur 2.4 Een twee dimensionale representatie van periodieke randvoorwaarden. Het centrale vierkant is omringd door de vierkanten A, B, C, etc. De $\circ$ zijn atomen. Van atoom 1 is de verplaatsing aangegeven.

Een belangrijk nadeel van de beperkte afmetingen van het simulatie-systeem wordt niet opgeheven door het gebruik van periodieke randvoorwaarden: De eigenschappen van het oneindig periodiek systeem zijn niet altijd gelijk aan die van het macroscopisch systeem dat het wil benaderen. Dit heeft drie oorzaken:

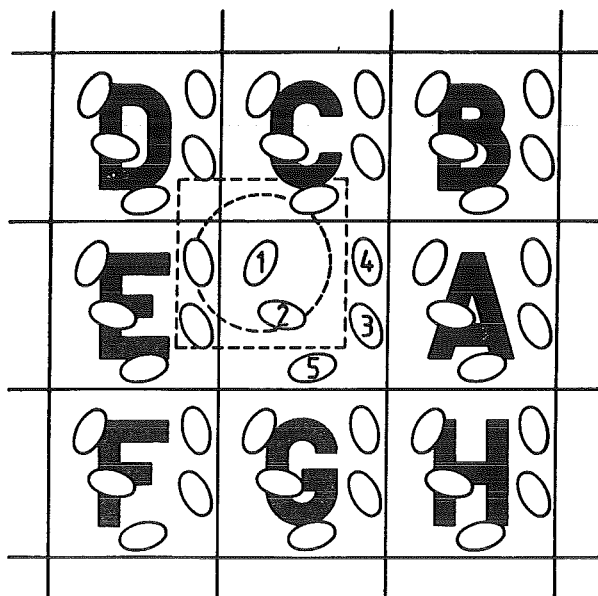
- A. De overeenkomst in eigenschappen is afhankelijk van de verhouding tussen de reikwijdte van de interatomaire potentiaal en de lengte van de kubusribbe. Bij het berekenen van de kracht op een atoom bij een potentiaal met een reikwijdte r_p in een kubus met halve ribbelengte $\frac{1}{2}L$, heeft dit atoom voor $r > \frac{1}{2}L$ interacties met originele of beeld atomen die ook al een beeld of origineel hebben voor $r < \frac{1}{2}L$. De atomen "merken" dat ze in een periodiek systeem zitten en het systeem krijgt dus een ongewenste periodieke symmetrie opgelegd.

- B. Er kunnen geen fluctuaties met een lange golflengten voorkomen. Het is zodoende onmogelijk een vloeistof te simuleren in de nabijheid van het gas-vloeistof kritisch punt omdat de lengte van de kritische fluctuaties macroscopisch zijn. Ook is aangetoond dat tijdens snel afkoelen de kiem-snelheid en de snelheid waarmee een vaste stof of een glas gevormd worden, worden beïnvloed [Honeycutt,1984].
- C. Het systeem is in principe kristallijn met een eenheidscel ter grootte van een periodieke randvoorwaarden kubus.

Periodieke randvoorwaarden blijken in de praktijk echter weinig invloed te hebben op de thermodynamische eigenschappen, indien de simulatie niet geschiedt in de buurt van fase-overgangen en de reikwijdte van de potentiaal niet te groot is in verhouding tot de afmetingen van de kubus [Allen, 1989]. Het is echter aan te raden te onderzoeken of dit ook klopt voor het te bestuderen systeem. Hiertoe kunnen twee tests worden uitgevoerd. Ten eerste kunnen de resultaten vergeleken worden met werkelijke metingen. Indien deze niet beschikbaar zijn, kan ten tweede een extra simulatie worden uitgevoerd, waarbij het aantal atomen in de kubus, en dus ook het volume c.q. de ribbe van de kubus, wordt vergroot.

2.7 Het afkappen van de potentiaal

Reële potentialen zijn aflopende machten en hebben dus een oneindige lengte. Voor atoom 1 (figuur 2.5) in een periodieke randvoorwaarden ruimte betekent dit dat in principe de krachten tussen dit atoom en alle andere aanwezige atomen (een oneindig aantal) moeten worden berekend. Dit is natuurlijk onuitvoerbaar.



Figuur 2.5 Een twee dimensionale representatie van periodieke randvoorwaarden. Het centrale vierkant is omringd door de vierkanten A, B, C, etc. De $\circ$ zijn atomen. Atoom 1 is het centrum van het gestippelde *minimum image convention* vierkant en de gestippelde *spherical cutoff* cirkel.

Een oplossing ligt in het feit dat de waarde van de potentiaal sterk af neemt met toenemende afstand. De lange staart zal dus nagenoeg geen bijdrage hebben aan de krachten tussen de atomen en mag worden verwaarloosd. Dit kan op twee manieren:

Een eerste afkapping van de potentiaal volgt uit de periodieke randvoorwaarden. In paragraaf 2.6 is gesteld dat, indien de potentiaal langer is dan een halve kubus ribbe, het systeem een ongewenste periodieke symmetrie opgelegd krijgt. De berekening van de kracht op atoom 1 mag dus alleen worden uitgevoerd op alle atomen die in een kubus liggen met ribbe L en atoom 1 als centrum. Dit wordt de *minimum image convention* genoemd [Metropolis, 1953]. In het twee dimensionale voorbeeld in figuur 2.5 is deze kubus weergegeven als gestippeld vierkant. Het aantal atomen dat wordt meegenomen in de berekening is gelijk aan N , het aantal atomen in het systeem.

Een verdergaande afkapping van de potentiaal is mogelijk doordat de effectieve lengte (figuur 2.2) van een potentiaal over het algemeen korter is als een kubus ribbe. Hiertoe wordt de potentiaal op nul gesteld voor afstanden $r \geq r_c$, waarin r_c de *cutoff*-afstand is. Dit wordt de *spherical cutoff* genoemd [Allen, 1989]. In figuur 2.5 is de methode weergegeven als een gestippelde cirkel met atoom 1 als middelpunt. De *cutoff*-afstand mag, zoals gezegd, nooit groter zijn als een half maal de kubus ribbe L . Het gemiddeld aantal atomen X dat wordt meegenomen in de berekening is gelijk aan

$$X = \frac{4\pi r_c^3}{3L^3} \times N \quad (2.18)$$

Bij beide methoden heffen de in paragraaf 2.6 besproken nadelen A en C op, maar hebben tot gevolg dat de thermodynamische eigenschappen van het systeem worden beïnvloed. Daar dit ongewenst is, is het noodzakelijk dat de ribbelengte L of de *cutoff*-afstand op een verstandige manier worden gekozen. Er dient een evenwicht te worden gevonden tussen de grootte van de afwijking en de snelheid van de simulatie. Indien de potentiaal een grote effectieve lengte heeft kan dit inhouden dat de *cutoff*-afstand de lengte van een halve kubus ribbe overschrijdt. Het is dan noodzakelijk de staart van de potentiaal aan te passen of een groter systeem te kiezen [Allen, 1989, Hfdst 5].

2.8 MD aan een kanoniek ensemble

In een kanoniek ensemble worden het volume V , het aantal atomen N en de temperatuur T constant gehouden. De in de MD gemaakte benaderingen hebben een zekere invloed op de grootheden van een kanoniek ensemble. Een van de gevolgen is dat het systeem niet perfect kanoniek is omdat de temperatuur niet perfect constant is. De eigenschappen van de druk, de totale energie E en de potentiële energie U worden besproken in paragraaf 2.8.1. De kinetische energie K en de temperatuur worden in paragraaf 2.8.2 behandeld.

2.8.1 De druk, de totale en de potentiële energie

In het ideale geval dat de paarpotentiaal niet wordt afgekapt geldt in de limiet van de tijdstap δt naar nul dat de totale energie

$$E = K + U \quad (2.19)$$

tijdens de simulatie constant is. Het systeem volgt een volledig bekende baan in de toestandsruimte.

De eindige tijdstap in de MD en de noodzakelijke afkapping van de potentiaal t.g.v. de eindige afmetingen van het systeem hebben twee gevolgen:

1. De totale energie is niet constant door twee effecten:
 - A. Bij het gebruik van een eindige *cutoff* straal de potentiële energie niet constant is. Het afkappen van de paarpotentiaal veroorzaakt namelijk een discontinuïteit in de paarpotentiaal op een afstand $r_{hk} = r_c$. Het gevolg is dat de potentiële energie niet constant blijft op het moment dat de afstand tussen twee willekeurige atomen deze grens overschrijdt.
 - B. Bij het gebruik van een eindige tijdstap worden alle tijdsafhankelijke berekeningen (de formules 2.15, 2.16 en 2.17) niet meer exact opgelost.

Het niet constant zijn van de energie bemoeilijkt de controle van een MD-simulatie. Dit probleem is te omzeilen door de effectieve paarpotentiaal met een constante $V^{\text{eff}}(r_c)$ te verhogen. De potentiaal

$$\begin{aligned} V_{sh}(r_{hk}) &= V^{\text{eff}}(r_{hk}) - V^{\text{eff}}(r_c) & r_{hk} \leq r_c \\ &= 0 & r_{hk} > r_c \end{aligned} \quad (2.20)$$

heeft geen discontinuïteit. De verschuiving heeft geen invloed op de kracht omdat hij geen invloed heeft op de afgeleide van de potentiaal. De met behulp van $V_{sh}(r_{hk})$ berekende totale energie wordt de *shifted* energie genoemd. Tijdens de simulatie is de *shifted* energie constant voor de limiet van de tijdstap δt naar nul, maar niet gelijk aan de werkelijke totale energie.

2. De groottes van de berekende potentiële energie (formule 2.10), de totale energie (indirect via U, formule 2.19) en de druk uit

$$P = \rho_0 k_b T - \frac{1}{3} \frac{\rho_0}{N} \sum_h^N \sum_{h>k}^N w(r_{hk}) \quad (2.21)$$

komen niet overeen met de werkelijk groottes. Deze grootheden worden berekend met de afgekapte paarpotentiaal of viriaal $w(r_{hk})$ en zijn dus te groot.

De verschillen kunnen echter zo klein mogelijk gehouden worden door er van uit te gaan dat rond ieder atoom voor $r > r_c$ de gemiddelde dichtheid ρ_0 heerst. De bijdrage van de potentiaal en viriaal voor $r > r_c$ is dan voor ieder atoom dus gelijk en constant in de tijd en kan dus bij het resultaat worden opgeteld. Deze methode kost dus geen extra rekentijd.

2.8.2 De temperatuur en de kinetische energie

De temperatuur is direct gekoppeld aan de kinetische energie

$$K = \frac{3}{2} k_b TN \quad (2.22)$$

waarin k_b de Boltzmann constante is. De kinetische energie wordt berekend uit de snelheden (impulsen) van de atomen met behulp van formule (2.6). Door de initiële snelheden van de atomen aan te passen zijn de grootte van de kinetische energie en van de temperatuur dus instelbaar.

Het niet constant zijn van de totale energie heeft echter tot gevolg dat tijdens de simulatie ook de temperatuur varieert. De kinetische energie kan met formule (2.6) voor elke tijdstap worden uitgerekend omdat alle snelheden bekend zijn. Met behulp van formule (2.22) kan vervolgens de temperatuur berekend worden.

De controle over de temperatuur is te bewerkstelligen door na elke berekening de snelheid te schalen. Deze schaling geschiedt voor elk willekeurig atoom h als volgt:

$$\underline{v}_h = \underline{v}_h \left[1 + \frac{\delta t}{\tau_r} \left(\frac{T_{reg}}{T} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.23)$$

Hierin is τ_r de relaxatie tijd en T_{reg} de gewenste temperatuur. De relaxatie tijd is een variabele die voor iedere simulatie ingesteld moet worden. Over het geheel gezien heeft de temperatuurcontrole tot gevolg dat de tweede wet van Newton niet correct wordt opgelost.

3. De interpretatie van de resultaten

3.1 Inleiding

De verwerking van de resultaten is natuurlijk afhankelijk van de eigenschap die men wil onderzoeken. Omdat echter alle facetten van een systeem met elkaar verbonden zijn, zal de te onderzoeken eigenschap op vele manieren te bestuderen zijn. Het is dus nuttig om zoveel mogelijk informatie uit de resultaten te halen. Verder schept dit ook de mogelijkheid om het programma te controleren op fouten.

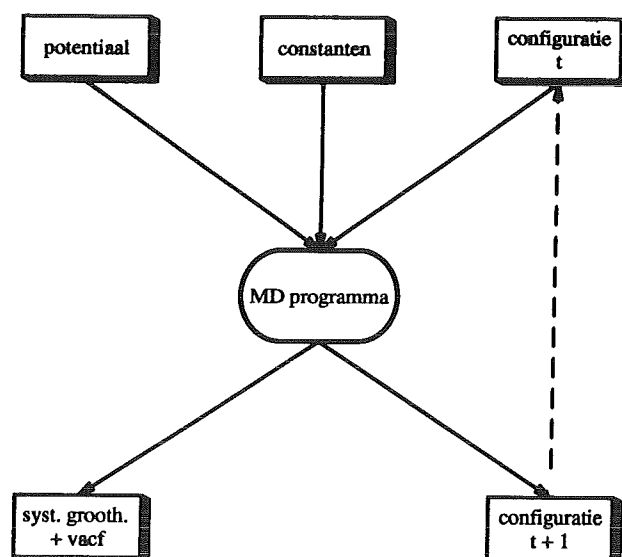
Tijdens een MD-simulatie worden op discrete tijdstappen de posities en snelheden van de atomen berekend. Het is onmogelijk om al deze data voor elke tijdstap te bewaren. (Een set posities en snelheden voor 2000 atomen neemt ongeveer 200 kilobyte in beslag) Voor de meeste analysemethoden is dit echter ook niet nodig en kan volstaan worden met het bewaren van de gegevens met een bepaald tijdsinterval.

- De structuur analyse onderzoekt de structuur op een bepaald tijdstip en heeft alleen de posities op dat tijdstip nodig.
- De dynamische analyse onderzoekt de atombewegingen. Dit kan door het met een bepaald tijdsinterval vergelijken van de posities en snelheden van de atomen.

Voor het tijdsverloop van de in hoofdstuk 1 besproken systeem grootheden (E^* , K^* , U^* , shifted E^* , T^* en P^*) en de in paragraaf 3.3.1 te bespreken snelheidsautocorrelatiefunctie is echter wel alle informatie per tijdstap gewenst. Het is dus noodzakelijk dat deze al tijdens de simulatie berekend worden.

In figuur 3.1 is de globale datastroom in een MD-simulatie weergegeven.

De structuur analyse wordt besproken in paragraaf 3.2 en de dynamische analyse in paragraaf 3.3.



Figuur 3.1 De globale datastroom in een MD-simulatie

3.2 De structuuranalyse

De verzameling van atoomposities op één tijdstip bevat alle informatie over de atoomstructuur op dat tijdstip. Er zijn verscheidene analyse technieken om de series getallen om te zetten naar interpreteerbare structuurgrootheden. Dit wordt ook wel de statische analyse genoemd omdat slechts informatie over de structuur op één tijdstip wordt verkregen.

In een evenwichtssysteem (of tijdens een langzaam veranderend systeem) zal ondanks de beweging van de atomen (verandering van de microscopische toestand), de structuur (de macroscopische situatie) niet (veel) veranderen. De verschillende structuur analyses mogen in zo'n geval gemiddeld worden over meerdere tijden. Dit is voor structurele MD-analyses van groot belang omdat, door het beperkt aantal atomen in een simulatie, de nauwkeurigheid van één enkele analyse niet groot is.

Tijdens experimenten wordt met behulp van diffractie technieken de structuurfactor (paragraaf 3.2.1) bepaald. In een MD-simulatie wordt de aan de structuurfactor verwante radiële distributie functie (paragraaf 3.2.3) en de paar correlatie functie (paragraaf 3.2.2) bepaald. Een tweede methode om diffractie resultaten weer te geven is aan de hand van de Bhatia-Thornton structuurfactor (paragraaf 3.2.4). Alle vier de functies zijn nauw met elkaar verbonden en beschrijven zowel de korte (naaste burenen) als de lange afstandsorde. Met behulp van de burenanalyse (paragraaf 3.2.5) en de Voronoi volume distributie (paragraaf 3.2.6) kan extra korte afstandsorde informatie worden verkregen.

3.2.1 De structuurfactor

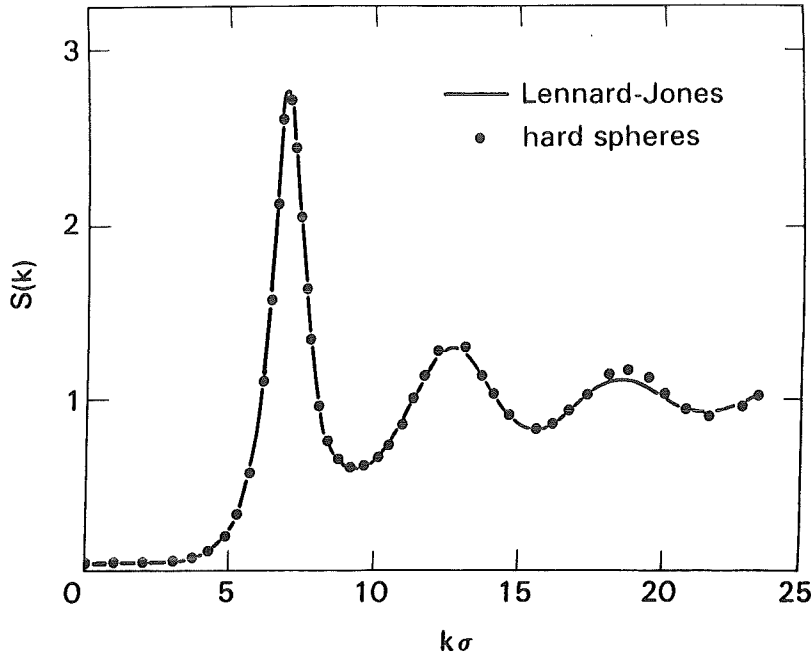
In de praktijk wordt de structuur van een materiaal onderzocht met behulp van diffractietechnieken, hetzij met Röntgenstraling of met neutronen. Beide technieken geven hun resultaten in de vorm van een totale structuurfactor $S(Q)$. Hierin is Q het golfgetal van de straling. Q is gedefinieerd als

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (3.1)$$

waarbij λ de golflengte van de gebruikte straling is en 2θ gelijk is aan de verstrooiingshoek. De totale structuurfactor wordt berekend uit de coherent verstrooide intensiteit per atoom $I_c(Q)$:

$$S(Q) = \frac{I_c(Q) - [\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2]}{\langle b \rangle^2} \quad (3.2)$$

Hierin staat b de coherente verstrooiingslengte en geeft $\langle \dots \rangle$ een middeling aan over de atoomfracties. Dit is de definitie van Faber-Ziman [Faber, 1965] en in het vervolg wordt met de structuurfactor de Faber-Ziman structuurfactor bedoeld. Voor meer informatie over diffractie metingen en de berekeningswijze van de structuurfactor wordt verwezen naar het proefschrift van Sietsma [Sietsma, 1987].



Figuur 3.2 De structuurfactor van een Lennard-Jones vloeistof dichtbij het *triple* punt ($T^* = 0.71$, $\rho^* = 0.844$). k is een andere notatie voor Q en de stippen volgen uit een hier niet besproken harde bollen model [Hansen, 1986].

In figuur 3.2 is een voorbeeld van een structuurfactor namelijk de $S(Q)$ van een Lennard-Jones vloeistof bij het *triple* punt. In woorden beschrijft de structuurfactor het voorkomen van bepaalde periodiciteiten in de structuur, waarbij Q evenredig is met de inverse van de periodiciteitslengte.

In een binair systeem is de totale structuurfactor de gewogen som van drie partiële structuurfactoren $S_{ij}(Q)$

$$S(Q) = \frac{c_i^2 b_i^2}{\langle b \rangle^2} S_{ii}(Q) + \frac{c_j^2 b_j^2}{\langle b \rangle^2} S_{jj}(Q) + \frac{2c_i c_j b_i b_j}{\langle b \rangle^2} S_{ij}(Q) \quad (3.3)$$

waarin c_x en b_x respectievelijk de atoomfractie en de verstrooiingslengte van atoomsoort x zijn. De partiële structuurfactoren zijn te bepalen door drie diffractie experimenten uit te voeren aan preparaten van het zelfde materiaal maar met verschillende weegfactoren. De meest gebruikte methode is de toepassing van verschillende isotopen in een neutronen-diffractie experiment en vervolgens de drie vergelijkingen (formule (3.4) voor de drie isotopen samenstellingen) met drie onbekenden op te lossen. Dit wordt de isotopen substitutie techniek genoemd.

In een MD-simulatie wordt de partiële structuurfactor berekend uit de partiële paar correlatie functie $g_{ij}(r)$ (paragraaf 3.2.2), die direct uit de atoomposities bepaald kan worden. Het verband tussen $S_{ij}(Q)$ en $g_{ij}(r)$ wordt gegeven door

$$S_{ij}(Q) = 1 + \rho_0 \int (g_{ij}(r) - 1) \exp[-iQ \cdot r] dr \quad (3.4)$$

De partiële structuurfactor is dus de Fourier transformatie van de partiële paarcorrelatie functie.

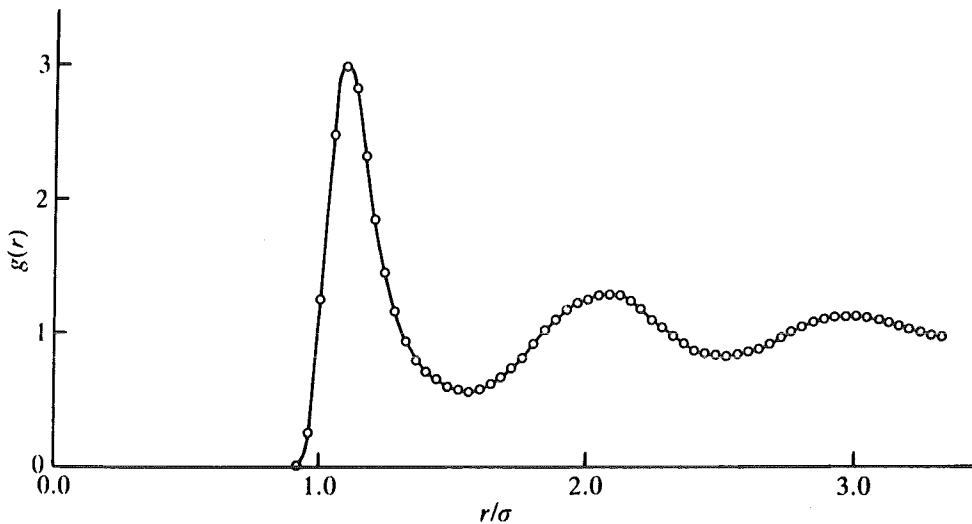
3.2.2 De paarcorrelatie functie

De partiële paarcorrelatie functie $g_{ij}(r)$ beschrijft hoe de dichtheidsverdeling van atomen j op een afstand r van een i -aatom afwijkt van de dichtheid van de compleet random situatie. De partiële paarcorrelatie functie gedefinieerd als

$$g_{ij}(r) = \frac{\rho_{ij}(r)}{c_j \rho_0} \quad (3.5)$$

Hierin is $\rho_{ij}(r)$ de partiële dichtheid van j -atomen rond een i -aatom, c_j de molaire fractie van component j en is ρ_0 gemiddelde atomaire dichtheid [Hansen, 1986]. Voor een atoomconfiguratie is $g_{ij}(r)$ te berekenen via

$\rho_0 g_{ij}(r) 4\pi r^2 dr =$ het gemiddelde aantal atomen dat in een bolschil tussen r en $r+dr$ aanwezig is rond een atoom in het materiaal.



Figuur 3.3 De paarcorrelatie functie voor een Lennard-Jones vloeistof dicht bij het *triple* punt ($T^* = 0.71$, $\rho^* = 0.844$) [Hansen, 1986].

Experimenteel kan de $g_{ij}(r)$ verkregen worden uit de $S_{ij}(Q)$ met de inverse transformatie van formule 3.5. Hierbij dient de niet altijd goed bekende waarde van ρ_0 ingevoerd te worden.

Een $g_{ij}(r)$ die tijdens een MD-simulatie wordt berekend bevat erg veel ruis omdat het aantal atomen in een MD-simulatie zeer beperkt is (maximaal een paar duizend). De ruis is te verminderen door de $g_{ij}(r)$'s die op een volgende tijdstippen berekend zijn te middelen. Dit is toegestaan als de structuur bij constante temperatuur niet snel verandert. Het bepalen van de structuurfactor met diffractietechnieken duurt enkele uren tot dagen. De experimentele structuurfactor is dus een tijdsgemiddelde. Naarmate de middeling over meer configuraties plaats vindt, wordt de ruis minder.

Een vaak gebruikte grootheid die de eerste piek in de $g_{ij}(r)$ met één getal karakteriseert, is het Wendt-Abraham ratio R , gedefinieerd als

$$R = \frac{g_{ij}^{\min}(r)}{g_{ij}^{\max}(r)} \quad (3.6)$$

waarbij $g_{ij}^{\min}(r)$ de waarde van het eerste minimum en $g_{ij}^{\max}(r)$ de waarde van het eerste maximum in de partiële paarcorrelatie functie zijn. Het ratio geeft informatie over een belangrijke factor in de structuur: de scherpte van de korteaafstandsorde.

3.2.3 De gereduceerde radiële distributie functie

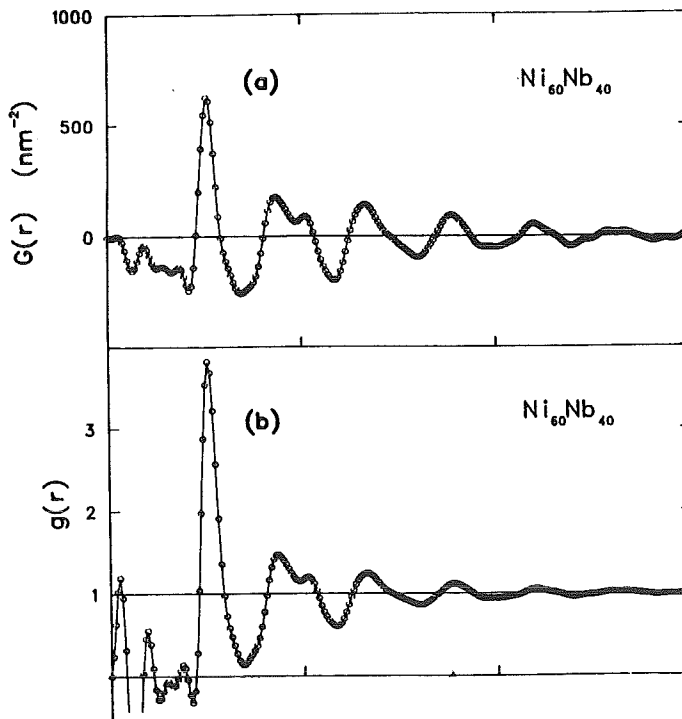
De partiële gereduceerde radiële distributie functie $G_{ij}(r)$ bevat de zelfde informatie als de $g_{ij}(r)$, maar op een andere wijze weergegeven. De $G_{ij}(r)$ is gedefinieerd als

$$G_{ij}(r) = 4\pi r \left(\frac{\rho_{ij}(r)}{c_j} - \rho_0 \right) \quad (3.7)$$

Het verband tussen de $G_{ij}(r)$ en de $g_{ij}(r)$ volgt uit

$$G_{ij}(r) = 4\pi r \rho_0 (g_{ij}(r) - 1) \quad (3.8)$$

In figuur 3.4 zijn zowel de paarcorrelatie functie als de gereduceerde radiële distributie functie weergegeven. In de figuur is te zien dat de $G(r)$ de informatie voor grote r benadrukt.



Figuur 3.4 De gereduceerde radiële distributie functie (a) en de paar correlatie functie (b) voor $Ni_{60}Nb_{40}$ berekend uit neutronen diffractie resultaten [Sietsma, 1987].

Uit de eerste piek in de $G_{ij}(r)$ kan het gemiddeld aantal "naaste burenen" (paragraaf 3.2.5) bepaald worden. Voor r kleiner dan de minimale atoomdiameter wordt de helling van $G_{ij}(r)$ bepaald door ρ_0 , daar $\rho_{ij}(r) = 0$ impliceert dat

$$G_{ij}(r) = -4\pi r \rho_0 \text{ voor } r \rightarrow 0 \quad (3.9)$$

Tevens geldt voor een homogeen wanordelijk systeem dat

$$\rho_0 = \frac{\rho_{ij}(r)}{c_j} \text{ voor } r \rightarrow \infty \quad (3.10)$$

en is $G_{ij}(r)$ dus gelijk aan 0 voor grote r .

Experimenteel kan de $G(r)$ verkregen worden uit de $S(Q)$ met de Fourier transformatie

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q (S(Q) - 1) \sin Qr dQ \quad (3.11)$$

In tegenstelling tot de berekening van de paarcorrelatie functie (formule 3.4) hoeft ρ_0 niet bekend te zijn.

3.2.4 De Bhatia-Thornton structuurfactoren

Bhatia en Thornton [Bhatia, 1970] hebben een alternatieve wijze voor het berekenen van de structuurfactor uit de tijdens een diffractie meting gemeten verstrooide intensiteit $I_c(Q)$:

$$S^{BT}(Q) = \frac{I_c(Q)}{\langle b^2 \rangle} \quad (3.12)$$

Voor binaire legeringen is $S^{BT}(Q)$ de gewogen som van drie aantal-concentratie structuurfactoren, $S_{NN}(Q)$, $S_{Nc_i}(Q)$ en $S_{cc_j}(Q)$. Deze hangen volgens de volgende drie formules samen met de partiële structuurfactoren $S_{ij}(Q)$.

De aantal-aantal structuurfactor $S_{NN}(Q)$ beschrijft de topologische korte afstandsorde (*topological short range orde*) in het systeem en volgt uit

$$S_{NN}(Q) = \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}(Q) \quad (3.13)$$

waarin c_i en c_j de molaire fracties zijn van de componenten i en j . De aantal-concentratie structuurfactor $S_{Nc_i}(Q)$ beschrijft de invloed van het verschil in grootte tussen de twee componenten op de structuur en wordt gegeven door

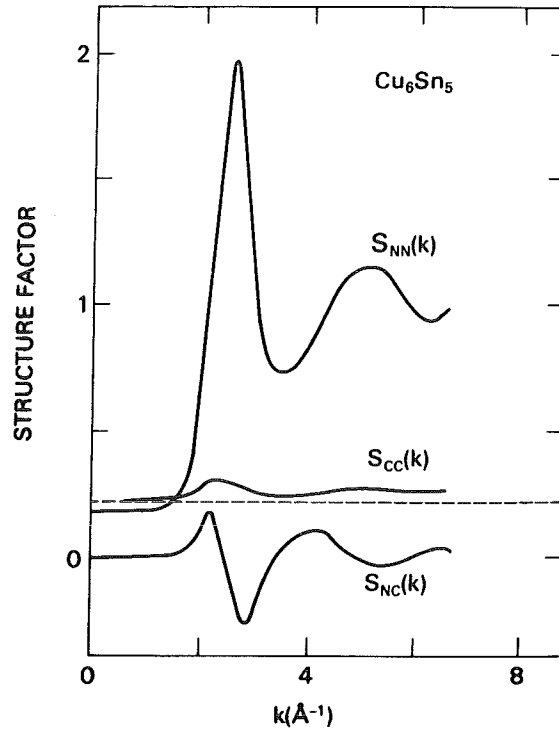
$$S_{Nc_i} = c_i \left[\sum_j c_j S_{ij}(Q) - \sum_j \sum_k c_j c_k S_{jk}(Q) \right] \quad (3.14)$$

De concentratie-concentratie structuurfactor $S_{cc}(Q)$ beschrijft het voorkomen van

concentratie fluctuaties en volgt uit

$$S_{c_i c_j}(Q) = \delta_{ij} c_j - c_i c_j + c_i c_j [S_{ij}(Q) - \sum_k c_k \{S_{ki}(Q) + S_{kj}(Q)\} + \sum_k \sum_l c_k c_l S_{kl}(Q)] \quad (3.15)$$

waarin δ_{ij} het symbool is voor de Kronecker delta-functie. Voor een binaire legering geldt $c_j = 1 - c_i$ en worden de drie Bhatia-Thornton partiële structuurfactoren gegeven als $S_{NN}(Q)$, $S_{Nc}(Q)$ en $S_{cc}(Q)$. In figuur 3.5 is een voorbeeld gegeven van de Bhatia-Thornton partiële structuurfactoren.



Figuur 3.5 De partiële Bhatia-Thornton structuurfactoren voor Cu_6Sn_5 [Bhatia, 1970], k is een andere notatie voor Q .

Voor binaire legeringen wordt de $S_{cc}(Q)$ vaak genormeerd, zodat deze oscilleert rond één. In het vervolg van dit verslag zal deze genormeerde functie gehanteerd worden.

Door de Fourier transformaties van $S^{\text{BT}}(Q)$ van de Q naar de r ruimte te berekenen, volgen de Bhatia-Thornton gereduceerde partiële radiële distributie functies $G^{\text{BT}}(r)$ [Sietsma, 1987].

3.2.5 De naaste buren analyse

De naaste buren van een atoom zijn gedefinieerd als die atomen die binnen een straal r_N van het centrum van het te bestuderen atoom afliggen. De straal r_N wordt de maximale naaste buur afstand genoemd. Deze wordt zo gekozen dat hij de eerste piek van de radiële distributie functie $G_{ij}(r)$ geheel omvat en r_N ligt dus in het minimum tussen de eerste en de tweede piek.

De naaste buren analyse wordt op twee manieren uitgevoerd:

1. De verdeling van aantallen naaste buren.

De naaste buren verdeling geeft per atoomsoort het histogram van het aantal buren per atoomsoort.

2. De verdeling van cosinussen van hoeken tussen trio's atomen.

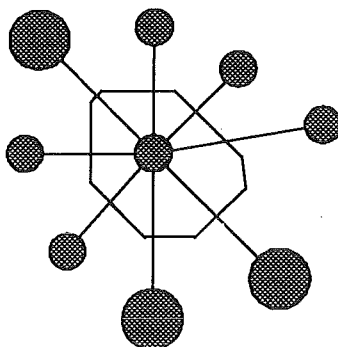
Dit is het histogram van de cosinussen van alle voorkomende hoeken tussen alle combinaties van drie atomen, waarvan de buitenste twee atomen naaste buren zijn van het middelste atoom.

3.2.6 De Voronoi volume distributie

De Voronoi volume distributie geeft aan hoe de Voronoi volumina verdeeld zijn over alle atomen. Het Voronoi volume van één atoom is het volume van zijn naar de atoomstralen geschaalde Wigner-Seitz cel [Watson, 1990].

In figuur 3.6 is een twee dimensionale verzameling atomen weergegeven. Het oppervlak dat door het centrale atoom wordt omvat is gelijk aan de verzameling punten die dichterbij het middelpunt van het centrale atoom liggen dan bij het middelpunt van enig ander atoom. Dit oppervlak is te bepalen door de constructie van de Wigner-Seitz cel. Als alle centra van de atomen met lijnen worden verbonden, dan is de Wigner-Seitz cel het door de middellood lijnen afgebakende oppervlak.

In de drie dimensionale ruimte wordt de Wigner-Seitz cel dus afgebakend door middellood vlakken.



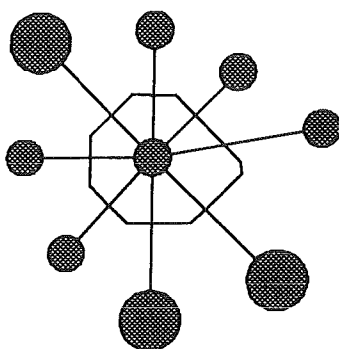
Figuur 3.6 Een twee dimensionale verzameling atomen en de constructie van een Wigner-Seitz cel.

De Wigner-Seitz cel maakt geen onderscheid tussen verschillende atoomsoorten. Het ligt echter voor de hand dat een klein atoom een kleiner volume inneemt dan een groot atoom. Dit effect kan worden meegenomen door de cel te schalen naar de atoomafmetingen. In figuur 3.7 is weer een twee dimensionale verzameling van atomen weergegeven. Ook nu worden alle centra verbonden met lijnen. De loodvlakken worden derhalve niet in het midden van de lijnen tussen de atomen aangebracht maar op een afstand r_a van het atoom a. Deze afstand wordt gegeven door

$$r_a = \frac{1}{2}r + \frac{1}{4} \frac{d_a^2 - d_b^2}{r} \quad (3.17)$$

waarin d_a respectievelijk d_b de atoomdiameter van de atomen a en b zijn en r de afstand tussen de atomen is. De hoekpunten van de cel heten vertices. Voor één vertex is gegeven dat het altijd tussen vier atomen in ligt. [Watson, 1990]

De Voronoi volume distributie is tenslotte het histogram van de grootte van de Voronoi volumina.



Figuur 3.7 Een twee dimensionale verzameling atomen en de constructie van de Voronoi cel.

3.3 De dynamische analyse

De veranderingen in de posities van de atomen in de loop van de tijd worden met behulp van de dynamische analyse onder de loep genomen. Er zijn twee soorten atombewegingen:

Ten eerste zitten alle atomen niet stil, bij $T > 0$ hebben ze een bepaalde snelheid, die resulteert in een trilling in de potentiaal put. Informatie over deze trillingen volgt uit de snelheidsautocorrelatiefunctie en de trillingstoestandendichtheid (paragraaf 3.3.1).

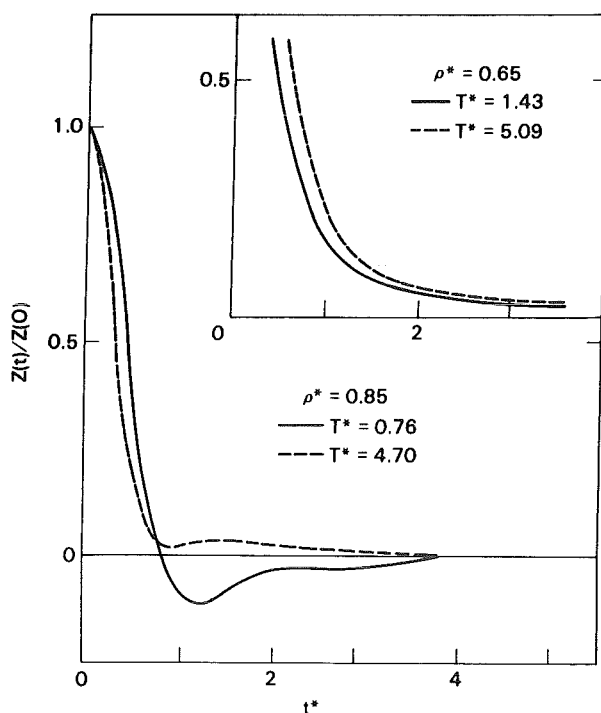
Ten tweede treedt er ook diffusie op. Informatie over de diffusieafstanden volgt uit de *mean square drift* (paragraaf 3.3.2). De verdeling van de door atomen afgelegde afstanden wordt gegeven door de Van Hove functie (paragraaf 3.3.3) en tenslotte wordt het onderzoek naar de ruimtecorrelatie in de atombewegingen verricht met behulp van de ketenanalyse (paragraaf 3.3.4).

Bij het gebruik van de periodieke randvoorwaarden verplaatst de aandacht voor het atoom dat de kubus verlaat zich naar het beeld van dat atoom dat de kubus binnen komt. Hierbij gaan de gegevens over de verplaatsing van het oorspronkelijke atoom verloren. Voor het bestuderen van atombewegingen is het dus noodzakelijk dat van alle initieel in de kubus aanwezige atomen de exacte locatie wordt bijgehouden.

3.3.1 De snelheidsautocorrelatiefunctie en de trillingstoestandendichtheid

De atomen in een systeem bij een temperatuur $T > 0$ K hebben een bepaalde snelheid, die resulteert in een trilling in de potentiaal put. De aard van deze trilling wordt bepaald door de grootte van de kinetische energie en de door de omgeving van het atoom opgelegde randvoorwaarden. De trilling zegt dus iets over de structuur.

De factor $\langle \underline{v}_i(t) \circ \underline{v}_i(0) \rangle / \langle v_i^2 \rangle$ wordt de genormaliseerde snelheidsautocorrelatiefunctie (*velocity autocorrelation function*) (VACF) genoemd [Allen, 1989]. Deze functie geeft weer hoelang de beginsnelheid nog invloed heeft op de snelheid op een tijdstip t . Figuur 3.8 geeft een voorbeeld. Indien de golf snel uitdempt is er dus weinig correlatie tussen de beginsnelheid en de snelheid op tijdstip t . Dit is bijvoorbeeld het geval in een vloeistof. Omdat tijdens een simulatie de snelheden van elk atoom op elk tijdstip bekend zijn, kan de VACF eenvoudig worden berekend uit $\underline{v}_i(t) \circ \underline{v}_i(0) \rangle / \langle v_i^2 \rangle$.



Figuur 3.8 De genormaliseerde snelheidsautocorrelatiefunctie van een Lennard-Jones vloeistof bij verschillende gereduceerde temperaturen en dichtheden [Levesque, 1970]. Het systeem met $\rho^* = 0.85$ bevindt zich bij $T^* = 0.76$ in de vaste toestand en bij $T^* = 4.7$ in de vloeibare toestand

De Fourier transformatie van de snelheidsautocorrelatiefunctie is de trillingstoestanden-dichtheid (*vibrational density of states*). Dit is de verdeling van de trillingsfrequenties over de atomen en zegt dus iets over de trillingsmogelijkheden. Het Einstein model voor de vaste stof voorspelt het voorkomen van één trillingsfrequentie maar in werkelijkheid blijkt er een heel spectrum van trillingen op te treden.

3.3.2 De mean square drift

De atomen in het systeem zitten niet vast op hun plaats, maar bewegen onder invloed van de potentiaal door het systeem. Het gemiddelde van het kwadraat van de verplaatsing van de atomen ten opzichte van hun plaats op $t = 0$ wordt de *mean square drift* MSD genoemd. Deze is dus gedefinieerd als

$$\langle r^2 \rangle = \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (3.19)$$

Volgens de hydrodynamische theorie wordt de diffusiecoëfficiënt D gegeven door

$$D = \frac{1}{6} \frac{\langle r^2 \rangle}{t} \quad (3.20)$$

Dit is de Einstein relatie [Allen, 1989]. De relatie stelt dus dat in een vloeistof de helling van de MSD tegen de tijd ($1/6 D$) de waarde van de diffusiecoëfficiënt geeft..

3.3.3 De Van Hove functie

Naast de grootte van de verplaatsing kan er ook naar de verdeling van de verplaatsingsafstanden worden gekeken. De Van Hove functie $P(r,t)$ beschrijft de verdeling van deeltjes die in een tijd t een afstand r verplaatst zijn. Deze kan in de MD eenvoudig berekend worden door voor twee atoomconfiguraties met een bepaald tijdsinterval de verplaatsingen van de atomen te bepalen en deze uit te zetten in een histogram.

In het geval van zuivere diffusie of van het zuiver trillen van de atomen in hun potentiaal put is de verdeling te beschrijven met de theoretische Van Hove functie $P^{\text{th}}(r,t)$. Deze kan als volgt worden afgeleid:

De eerste wet van Fick stelt dat de deeltjesflux $j(r,t)$ evenredig is met de gradiënt van de deeltjesdichtheid $\rho(r,t)$

$$j(r,t) = -D \nabla \rho(r,t) \quad (3.21)$$

waarbij D de diffusiecoëfficiënt is. Indien deze formule geldt wordt het proces zuivere diffusie genoemd. De wet van behoud van massa stelt dat

$$\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial t} + \nabla \cdot j(r,t) = 0 \quad (3.22)$$

Gecombineerd leveren deze twee vergelijkingen de diffusie vergelijking

$$\frac{\partial \rho(r,t)}{\partial t} = D \nabla^2 \rho(r,t) \quad (3.23)$$

Om tot de Van Hove functie te komen dient nu de volgende aanname te worden gemaakt: Stel dat de diffusie vergelijking geldig is voor één enkel deeltje bij het gebruik van een diffusiecoëfficiënt D_H en een één-deeltjes waarschijnlijkheidsdichtheid $P(r,t)$

$$\frac{\partial P(r,t)}{\partial t} = D_H \nabla^2 P(r,t) \quad (3.24)$$

Voor een systeem zonder interacties tussen de deeltjes zijn D en D_H hetzelfde [Hoef, 1992]. Indien het deeltje zich op $t = 0$ bevindt op plaats r_0 dan volgt als beginvoorwaarde

$$P(r,0) = \delta(r - r_0) \quad (3.25)$$

De oplossing van de differentiaal vergelijking is een Gaussische functie, vermenigvuldigt met r^2 :

$$P^{th}(r,t) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sigma^{-3} r^2 \exp \frac{-r^2}{2\sigma^2} \quad (3.26)$$

waarbij

$$\sigma = \sqrt{2D_H t} \quad (3.27)$$

Deze formule wordt de Van Hove functie genoemd. $P^{th}(r,t)$ beschrijft de kansverdeling in de verplaatsingsafstand van een atoom. In figuur 3.9 is $P(r,t)$ uitgezet tegen r voor verschillende waarden van Dt .

Het verband tussen de Van Hove functie en de MSD volgt uit

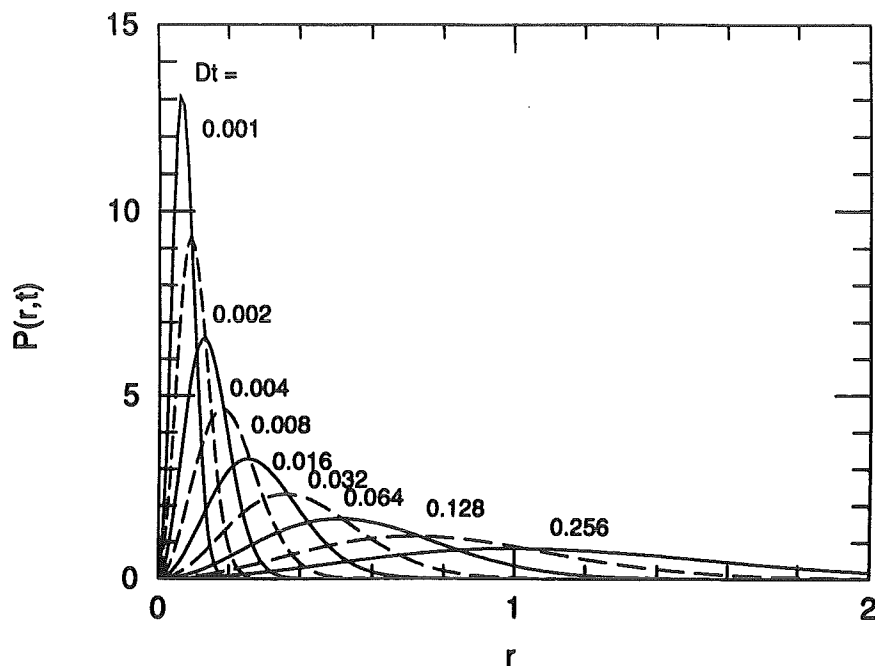
$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty r^2 P^{th}(r,t) dr = 3\sigma^2 = 6D_H t \quad (3.28)$$

Dit resultaat strookt dus met de Einstein relatie, waarbij $D_H = D$.

In een zuiver kristal kunnen atomen zich niet ver van hun oorspronkelijke plaats verwijderen. De atomen kunnen alleen trillen in hun potentiaal put. Wordt de verplaatsing ten opzichte van de positie op tijdstip $t = 0$ bepaald, dan is de verdeling van deze verplaatsingen te beschrijven met de Van Hove functie. Hierbij geldt

$$\sigma = \gamma T \quad (3.29)$$

waarbij γ een constante is. Zoals verwacht is de verplaatsing dus onafhankelijk van de tijd.



Figuur 3.9 De theoretische Van Hove functie voor verschillende Dt-waarden.

Tenslotte kan de theoretische Van Hove functie vergeleken worden met de werkelijk berekende Van Hove functie. De mate van overeenkomst wordt uitgedrukt in de niet-Gaussische parameter $A(t)$ [Hansen, 1986]

$$A(t) = \frac{3}{5} \frac{\langle \Delta r(t)^4 \rangle}{\langle \Delta r(t)^2 \rangle^2} - 1 \quad (3.30)$$

Deze geeft de grootte van de afwijking van "Gaussischheid" aan. Voor korte tijden, als de atomen alleen hun trilling uitvoeren, of in het geval van zuivere diffusie zal $A(t)$ gelijk zijn aan nul.

3.3.4 De ketenanalyse

Een mogelijke methode voor atoomverplaatsingen is de serieverplaatsing in de vorm van een keten. Om ketensprongen te identificeren worden twee atoomconfiguraties (met een tijdsinterval τ) met elkaar vergeleken (figuur 3.10).

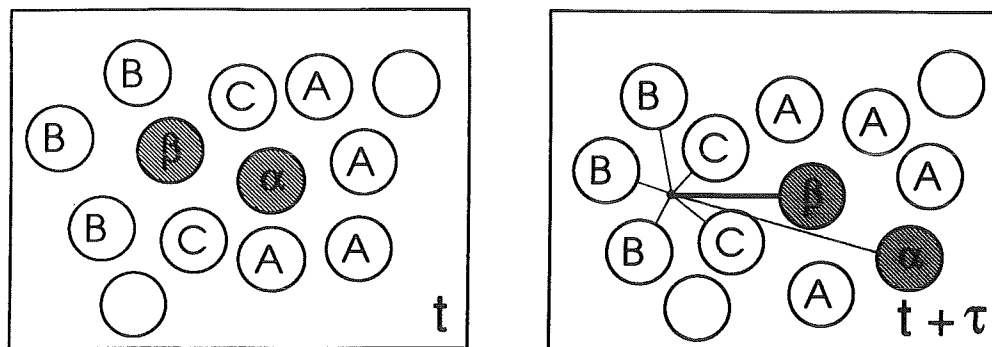
Eerst wordt voor elk willekeurig atoom de "volger" bepaald aan de hand van de volgende procedure:

- Voor atoom α worden de naaste burenen (definitie paragraaf 3.2.5) gezocht in de twee configuraties
- Voor atoom α wordt bepaald welk buuratoom uit de oude configuratie het meeste buuratomen van het atoom α heeft overgenomen in de nieuwe configuratie. Dit buuratoom wordt β genoemd. Indien twee atomen evenveel burenen overnemen van α ,

dan wordt dat atoom tot opvolger verkozen dat in de nieuwe situatie het meeste burenen met α gemeenschappelijk heeft. Is dit aantal voor beide atomen ook gelijk, dan hebben beide evenveel kans om tot volger gekozen te worden.

- c. Er wordt onderzocht of atoom α en β nog burenen van elkaar zijn in de nieuwe configuratie. Indien dit het geval is wordt β geaccepteerd als de "volger" van α .

Deze procedure wordt voor elk atoom herhaald, zodat uiteindelijk van elk atoom zijn volger bekend is.



Figuur 3.10 Een verzameling atomen op tijdstip t en $t+\tau$. Het atoom α is het beginatoom van de keten. Van de volger β is de sprongafstand weergegeven.

Vervolgens kunnen de ketens worden opgespoord:

- Het beginatoom van een keten kan worden opgespoord doordat het bij geen enkel ander atoom voorkomt als volger.
- Startend bij de volger van een beginatoom kunnen alle volgers van volgers worden opgespoord.

Om het aantal en de lengte van de opgespoorde ketens te beperken worden twee extra voorwaarden opgelegd:

- De sprongafstand van een volger moet groter zijn dan 0.5. De sprongafstand is gedefinieerd als de afstand tussen de positie van het atoom op tijdstip $t+\tau$ en het centrum van zijn oude (tijdstip t) burenen op tijdstip $t+\tau$. (Op deze wijze wordt getracht de "gesprongen" afstand van één atoom tot uitdrukking te brengen; dit in tegenstelling tot een beweging van het gehele systeem.)
- Het aantal atomen dat een volger overneemt moet groter zijn dan 3.

Nadat een keten is opgespoord kan hij op drie manieren worden onderzocht.

- Voor alle atomen in de keten kan de onderlinge afstand in de loop van de tijd worden gevolgd.
- Voor alle atomen kan de onderlinge afstand van hun projecties op een lijn in de loop van de tijd worden gevolgd. Waarbij de lijn ligt tussen het begin en eindpunt van de keten op het begintijdstip.
- Voor elke drie opeenvolgende atomen kan de verandering van de cosinus van de hoek tussen deze drie atomen in de loop van de tijd worden gevolgd.
- De ketenlengtes kunnen worden verzameld.

4. Voorbereidingen MD aan $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$

4.1 De algemene opzet van het onderzoek

De MD-simulatie wordt verricht aan amorf $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$. Doel van het onderzoek is de aard van atoombewegingen in amorfe metalen te doorgronden, om op deze wijze inzicht te krijgen in de processen die zich afspelen tijdens diffusie en structuurrelaxatie.

De simulatie wordt uitgevoerd met behulp van het *velocity* Verlet algoritme bij constante N en V en een bij benadering constante T. Hierbij is gebruik gemaakt van kubusvormige periodieke randvoorwaarden en *spherical cutoff*.

Voor het onderzoek wordt gebruik gemaakt van een DEC APX 3000/400.

Wil het onderzoek relevante resultaten opleveren, dan is het noodzakelijk dat de simulatie het amorf $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ zo goed mogelijk benadert. De keuze van de invoer is hierin bepalend. Paragraaf 4.2 beschrijft de resultaten van diffractie experimenten. Met deze resultaten kan de MD invoer zo reëel mogelijk worden gekozen en kunnen de resultaten ten dele worden getoetst. Paragraaf 4.3 geeft een overzicht van de in de simulatie gebruikte gereduceerde grootheden. Het MD programma heeft drie sets invoer nodig. De benodigde constanten worden in paragraaf 4.4 besproken, paragraaf 4.5 behandelt de beginconfiguratie en de keuze van de potentiaal set wordt toegelicht in paragraaf 4.6. Tenslotte wordt in paragraaf 4.7 ingegaan op de evenwichtsproblemen bij MD met de gekozen invoer en wordt in paragraaf 4.8 het een en ander samengevat.

4.2 Diffractie aan amorf $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$

P. Lamparter et al. [Lamparter, 1982] hebben met behulp van de isotopen substitutie techniek en neutronen diffractie (paragraaf 3.2.1) de partiële structuurfactoren van amorf $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ bepaald. De experimenten zijn verricht aan drie preparaten: één met de ^{62}Ni isotoop (98.5% verrijkt), één met een mengsel van 26.6% ^{62}Ni (99% verrijkt) en 73.4% ^{60}Ni (95.4% verrijkt) en één met alle Ni isotopen in verhoudingen zoals die in de natuur voorkomen (tabel 4.1). Alle preparaten bevatten de ^{11}B isotoop (97.2% verrijkt), omdat de ^{10}B isotoop een zeer grote absorptie vertoont en dus ongeschikt is voor experimenten. De daaruit afgeleide partiële structuurfactoren van $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ zijn weergegeven in figuur 4.1 en de hieruit berekende partiële radiële distributie functies zijn gegeven in figuur 4.2.

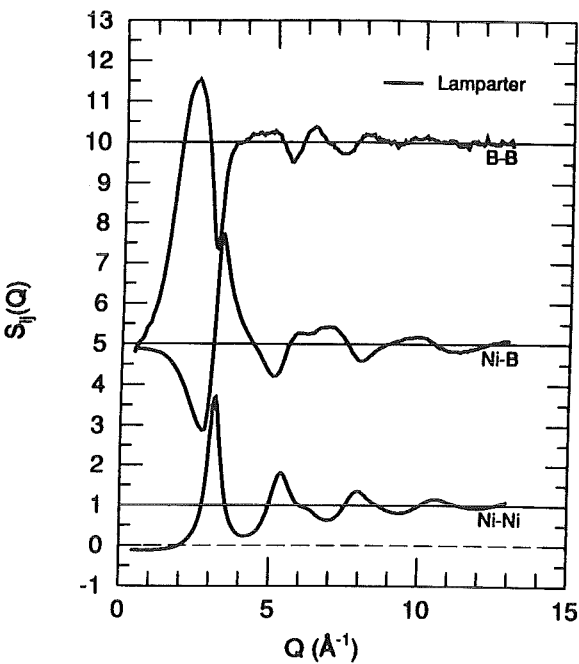
In het artikel meldt Lamparter twee problemen met de normalisatie van de resultaten van het preparaat met de natuurlijke verdeling van Ni isotopen.

Ten eerste functioneert de Placzek correctie voor inelastische verstrooiing, die voor vloeistoffen goede resultaten oplevert, niet voor dit preparaat. Omdat er nog onvoldoende kennis is over de inelastische verstrooiing van amorfe metalen zijn er nog geen theoretische correctiemethoden opgesteld. Om de slechte werking van de Placzek correctie te corrigeren, heeft Lamparter een tamelijk willekeurige extra correctiefactor $(1+CQ)$ toegepast.

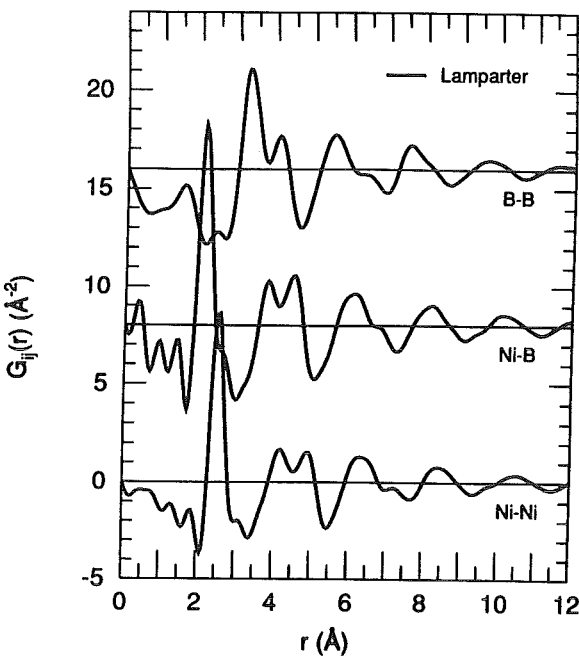
Ten tweede vermeldt Lamparter dat de bovenstaande correctie resulteert in een negatieve Bhatia Thornton $S_{CC}(Q)$. Omdat dit per definitie niet mogelijk is, is er nogmaals een normalisatie uitgevoerd door het resultaat met een constante te verhogen. Het gevolg is dat de resultaten in de $S_{BB}(Q)$ curve voor kleine Q -waarden niet betrouwbaar zijn.

Tabel 4.1 De Ni en B isotopen [Binas, 1977]

element	massagetal	atoommassa (amu)	voorkomen (%)
Ni	58	57.935	68.0
	60	59.930	26.0
	61	60.931	1.2
	62	61.928	3.8
	64	63.928	1.0
Ni gemiddeld voorkomend		58.71	
B	10	10.012	19.8
	11	11.009	80.2
B gemiddeld voorkomend		10.81	



Figuur 4.1 De experimentele partiële structuurfactoren van amorf $Ni_{81}B_{19}$ [Lamparter, 1982].



Figuur 4.2 De experimentele partiële radiële distributie functies van amorf $Ni_{81}B_{19}$ [Lamparter, 1982]

De twee belangrijkste resultaten uit het experimentele onderzoek zijn:

- De B atomen zijn geen directe burens van elkaar, maar zitten verdeeld tussen de Ni atomen. Dit blijkt uit de B-B radiële distributie functie. Gezien het feit dat de B atomen kleiner zijn dan de Ni atomen, kunnen B atomen dichter bij elkaar komen. In de $G(r)$ moet de B-B eerste piek dus op een kleinere r liggen dan de Ni-Ni en de Ni-B eerste piek. Dat dit niet het geval is, betekent dat er geen directe B-B burens zijn.
- De verdeling van de B atomen is niet statistisch. Er zijn twee vaak voorkomende B-B afstanden. Dit volgt uit de splitsing van de eerste B-B piek.

4.3 De gereduceerde grootheden

De gebruikte grootheden zijn gereduceerd aan de hand van:

- De diepte ϵ van het Ni-Ni potentiaal minimum; $\epsilon = 0.0872$ eV.
- De plaats σ van het Ni-Ni potentiaal minimum; $\sigma = 2.684$ Å.
- De massa m_{Ni} van een Ni atoom; $m_{\text{Ni}} = 58.71$ amu.
- De Boltzmann constante; $k_b = 1.3807 \times 10^{-23}$ JK⁻¹

De vorm van de potentiaal en de keuze van de massa zullen in de volgende paragrafen nader worden verklaard. Vooruitlopend moet echter worden opgemerkt dat de diepte van het potentiaal minimum, behorende bij de Hausleitner / Hafner potentiaal set, niet de diepte is van de uiteindelijk tijdens het onderzoek gebruikte Cowlam / Hafner / Lennard-Jones potentiaal set (0.14 eV).

De definitie van σ is niet equivalent aan de definitie van σ die in de Lennard-Jones potentiaal wordt gebruikt. Bij de Lennard-Jones potentiaal is σ namelijk het snijpunt van de potentiaal met de r -as. Tabel 4.2 geeft de toegepaste gereduceerde grootheden.

Tabel 4.2 De gereduceerde grootheden

grootheid	symbool + definitie	waarde van reductie	eenheid
energie	$E^* = E / \epsilon$	ϵ	$= 0.0872$ eV
temperatuur	$T^* = T k_b / \epsilon$	ϵ / k_b	$= 1012$ K
lengte	$r^* = r / \sigma$	σ	$= 2.684$ Å
massa	$m^* = m / m_{\text{Ni}}$	m_{Ni}	$= 58.71$ amu
tijd	$t^* = t / \sigma \sqrt{(m_{\text{Ni}} / \epsilon)}$	$\sigma \sqrt{(m_{\text{Ni}} / \epsilon)}$	$= 0.708$ ps
snelheid	$v^* = v / \sqrt{(\epsilon / m_{\text{Ni}})}$	$\sqrt{(\epsilon / m_{\text{Ni}})}$	$= 379$ ms ⁻¹
druk	$P^* = P \sigma^3 / \epsilon$	ϵ / σ^3	$= 7240$ bar
kracht	$F^* = F \sigma / \epsilon$	ϵ / σ	$= 1.92 \times 10^{10}$ N
diffusiecoëf.	$D^* = D \sqrt{(m_{\text{Ni}} / \epsilon)} / \sigma$	$\sigma / \sqrt{(m_{\text{Ni}} / \epsilon)}$	$= 1.16 \times 10^{-7}$ m ² s ⁻¹
frequentie	$\nu^* = \nu \sigma \sqrt{(m_{\text{Ni}} / \epsilon)}$	$1 / \sigma \sqrt{(m_{\text{Ni}} / \epsilon)}$	$= 1.41 \times 10^{12}$ s ⁻¹

4.4 De materiaal- en tijdconstanten

De massa's

Omdat de experimentele resultaten van Lamparter gebruikt worden bij het bepalen van de beginconfiguratie (paragraaf 4.5) en om de MD-resultaten ten dele te kunnen toetsen aan de experimenten, is er in de simulatie voor Ni de gemiddeld in de natuur voorkomende massa van 58.71 amu en voor B de massa van de ^{11}B isotoop 11.00 amu aangehouden.

De dichtheid, het aantal atomen en de kubusribbe

Het volume wordt tijdens de simulatie constant gehouden. De dichtheid van het systeem komt overeen met de experimenteel waargenomen deeltjesdichtheid $\rho_0 = 0.103 \text{ \AA}^{-3}$ [Lamparter, 1982]. In de kubus zijn 1920 atomen aanwezig; 1555 Ni atomen en 365 B atomen. Uit de dichtheid en het aantal atomen volgt via

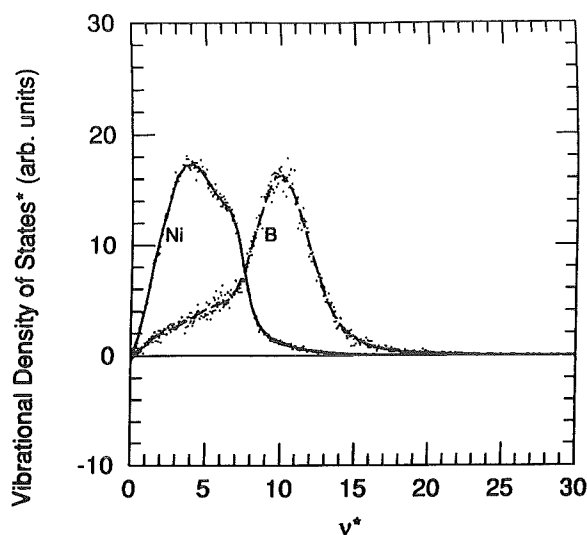
$$\rho_0 = \frac{N}{r_b^3} \quad (4.1)$$

dat de ribbe r_b van de simulatie kubus 26.51 $\text{\AA}$ lang is.

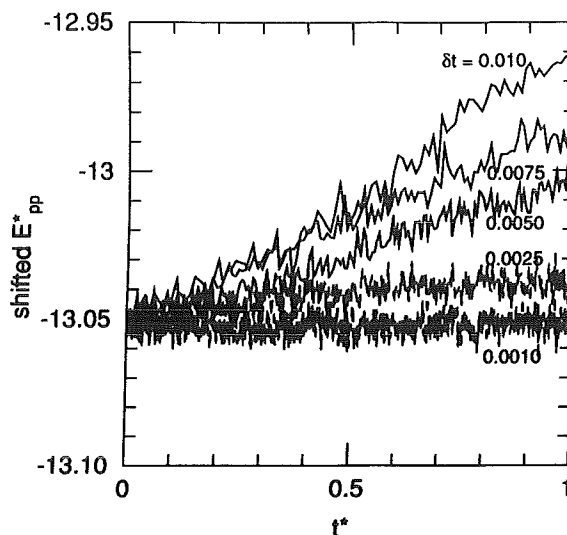
De integratietijd

De grootte van de gebruikte integratietijd δt van het *velocity* Verlet algoritme is $3.5 \times 10^{-15} \text{ s}$ ($\delta t^* = 0.005$). De vuistregel voor het bepalen van de integratietijd (paragraaf 2.4) stelt dat de integratietijd kleiner moet zijn dan één tiende van de Einstein trillingsperiode. Het systeem kent echter niet één trillingsfrequentie (zoals in Einstein's model) maar een spectrum van trillingsfrequenties. Dit volgt uit figuur 4.3; de trillingstoestandendichtheid op $T^* = 0.9$ (Potentiaal, beginconfiguratie en instelling zijn gelijk aan de uiteindelijk tijdens het onderzoek gebruikte.) De hoogste trillingsfrequenties liggen rond $\nu^* \approx 20$ en hebben dus een trillingsperiode $t_f^* = 1/\nu^* \approx 1/20 = 0.05$. De keuze voor de integratietijd is dus aan de grote kant.

Figuur 4.4 toont de *shifted* energie per atoom voor verschillende integratietijden. Bij het bepalen van deze curves is er geen temperatuurcontrole uitgevoerd. Duidelijk is te zien dat de *shifted* energie niet constant is en dat de afwijking afneemt met kleiner wordende δt^* . (De curve voor $\delta t^* = 0.001$ vertoont ook een stijging al is deze op de gegeven schaal niet zichtbaar.) De curve voor $\delta t^* = 0.005$ lijkt in een overgangsgebied te liggen, hetgeen weer aangeeft dat de tijdstap redelijk groot is.



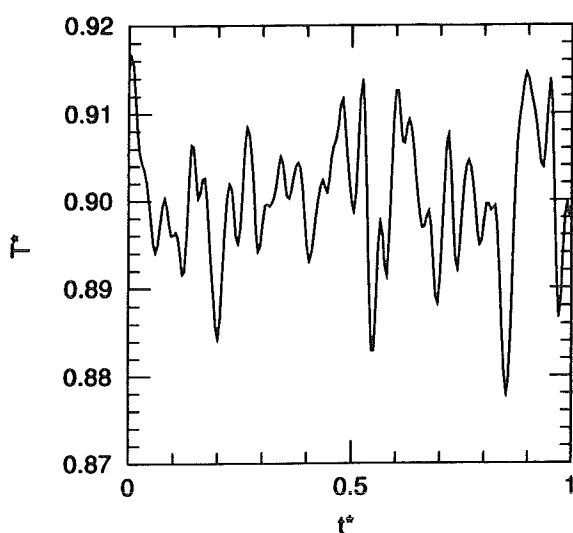
Figuur 4.3 De trillingstoestandendichtheid bij $T^* = 0.9$ (overige parameters gelijk aan de uiteindelijk gebruikte).



Figuur 4.4 De *shifted* energie voor 5 integratietijden tegen de tijd bij $T^* = 0.9$ en aanvang op $t^* = 1000$ (overige parameters gelijk aan de uiteindelijk gebruikte).

De relaxatietijd voor temperatuurcontrole

De temperatuur wordt constant gehouden door middel van het schalen van de snelheden aan de hand van formule 2.25. De relaxatie tijd τ_r is gekozen als $5\delta t = 17.5$ fs ($\tau_r^* = 0.025$) omdat deze waarde goed blijkt te voldoen. In figuur 4.5 is het verloop van een gecontroleerde temperatuur $T^* = 0.9$ vergroot weergegeven. Door middel van de temperatuurcontrole blijft de temperatuur binnen een afwijking van 2% constant.



Figuur 4.5 Het verloop van de temperatuur vanaf $t^* = 500$ tot 501 bij een ingestelde $T^* = 0.9$ (overige parameters gelijk aan de uiteindelijk gebruikte).

4.5 De beginconfiguratie

Er zijn twee methoden om een amorfe beginconfiguratie te creëren. De eerste methode is het tijdens een MD-simulatie smelten van een willekeurige configuratie en deze snel af te koelen (paragraaf 4.5.1). De tweede methode is het bepalen van een configuratie met de Reverse Monte Carlo (RMC) techniek (paragraaf 4.5.2). In eerste instantie heeft de RMC-beginconfiguratie de voorkeur omdat radiële distributie functie van deze configuratie goed overeenkomt met de experimenteel bepaalde radiële distributie functie van $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$. Tijdens het onderzoek zal ter vergelijking ook een MD-beginconfiguratie worden gemaakt, door een configuratie van $T^* = 2.0$ naar $T^* = 0.3$ af te koelen met een snelheid van 1.4×10^{13} K/s (hoofdstuk 5).

4.5.1 De MD-beginconfiguratie

In MD-simulaties wordt over het algemeen met een willekeurige (random) configuratie begonnen. Naarmate de tijd vordert zal de "correcte" configuratie onder invloed van de potentialen vanzelf ontstaan.

De beginconfiguratie voor simulaties aan amorfe systemen wordt gemaakt door uitgaande van een vloeistof structuur (hoge temperatuur) het systeem af te koelen tot onder de glas temperatuur. Hierbij wordt gepoogd het in het experiment gebruikte afschrikken na te bootsen. Er is echter een groot verschil in afkoelsnelheden. Experimenteel is de maximaal haalbare afschriksnelheid in de orde van 10^6 K/s. De afkoelsnelheid tijdens simulaties ligt in de orde van 10^{13} K/s. Een lagere afkoelsnelheid is niet haalbaar omdat de benodigde rekentijd voor een simulaties (nu al in de orde van dagen) evenredig is met de gesimuleerde tijdsduur. De zeer hoge afkoelsnelheid kan een invloed hebben op de ontstane amorfe structuur.

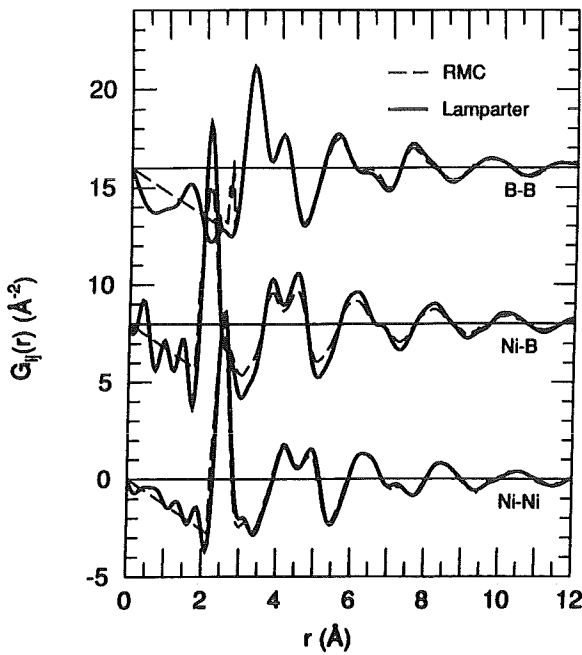
4.5.2 De RMC-beginconfiguratie

Met behulp van de Reverse Monte Carlo (RMC) techniek is het mogelijk atoom-configuraties te construeren, die weliswaar zonder fysische "realiteit" tot stand gebracht worden, maar waarvan de radiële distributie functies of de structuurfactoren goed overeenkomen met de experimenteel bepaalde functies.

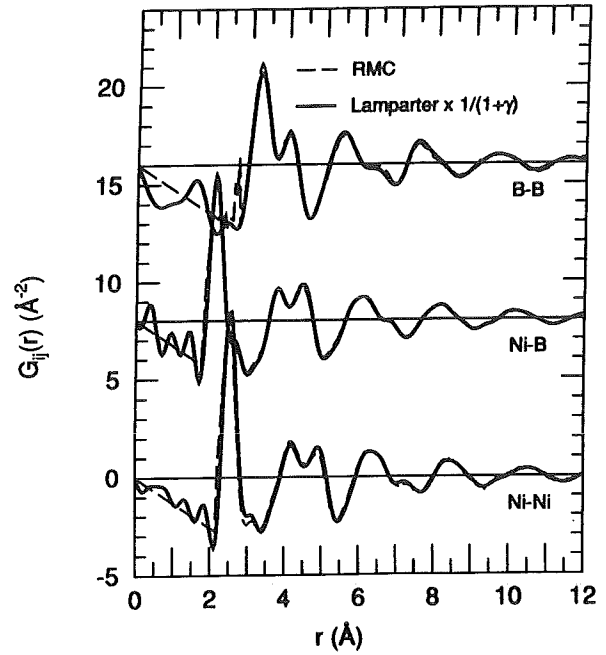
Dit werkt als volgt: Uitgaande van een willekeurige configuratie atomen worden de $G_{ij}(r)$ berekend. Bij het random verplaatsen van individuele atomen in deze configuratie zullen de $G_{ij}(r)$ veranderen. In de RMC heeft elke verplaatsing een bepaalde kans om uitgevoerd te worden. De grootte van deze kans wordt bepaald door de verbetering in de $G_{ij}(r)$; een verplaatsing die een verandering in de $G_{ij}(r)$ oplevert waardoor deze beter aansluit bij de experimenteel bepaalde $G_{ij}(r)$ heeft een grotere kans om plaats te vinden dan een verplaatsing waardoor de $G_{ij}(r)$ slechter aansluit bij de experimenteel bepaalde $G_{ij}(r)$.

Net zoals iedere andere microscopische configuratie geeft ook de met RMC verkregen configuratie korte afstandsorde informatie, die niet experimenteel te bepalen is. Uit de configuratie kunnen bijvoorbeeld de naaste burens distributie en de cosinus distributie worden bepaald (paragraaf 3.2.5). Het is belangrijk om op te merken dat de RMC techniek dus geen dynamische informatie verschaft.

De RMC techniek is door E.W. Iparraguirre et al. [Iparraguirre, 1993] gebruikt om een model structuur te bepalen voor $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$, gebruikmakend van een systeem met 1555 Ni en 365 B atomen en een dichtheid $\rho_0 = 0.103 \text{ \AA}^{-3}$ (Deze waarden zijn ook in de MD-simulatie gebruikt). De benodigde $G(r)$ curves zijn van P. Lamparter et al. [Lamparter, 1982]. In figuur 4.6 zijn de partiële radiële distributie functies van de RMC-configuratie en diffractie experimenten van Lamparter samen uitgezet.



Figuur 4.6 De partiële radiële distributie functies van de RMC-configuratie [Iparraguirre, 1993] en de diffractie experimenten van Lamparter [Lamparter, 1982].



Figuur 4.7 De partiële radiële distributie functies van de RMC-configuratie en de gecorrigeerde partiële radiële distributie functies van Lamparter.

Uit de resultaten is direct duidelijk dat de plaatsen van de pieken, afgezien van een afwijking aan de voet van de eerste piek van de B-B partiële, goed overeenkomen. De piekhoogtes van de RMC resultaten zijn echter lager. Deze afwijking wordt toegeschreven aan normalisatie fouten in de diffractie resultaten. In zijn artikel [Iparraguirre, 1993] leidt

Iparraguirre af dat de werkelijke radiële distributie functie wordt gegeven door

$$G_{ij}(r) = \frac{G_{ij}(r)^{\text{exp}}}{(1 + \gamma)} \quad (4.2)$$

waarin $G_{ij}(r)^{\text{exp}}$ de door Lamparter gegeven experimentele radiële distributie functie is.

Figuur 4.7 geeft de gecorrigeerde $G_{ij}(r)$'s van Lamparter en de RMC $G_{ij}(r)$'s. De overeenkomst is zeer goed. Voor de correctie is γ , die tijdens de RMC-productie een aanpasbare parameter was, respectievelijk gelijk aan 0.018, 0.377 en 0.077 voor Ni-Ni, Ni-B en B-B. Dit komt overeen met een bij het experiment gemaakte normalisatiefouten van 5 tot 20%. In eerste instantie lijkt deze fout wel erg groot, maar zoals in paragraaf 4.2 beschreven is, heeft Lamparter twee arbitraire correcties uitgevoerd aan een van de structuurfactoren om te voorkomen dat er niet-fysische effecten optraden.

De conclusie is dat de RMC-configuratie goed overeenkomt met de experimentele structuur en dat de configuratie dus een goed uitgangspunt is voor het onderzoek naar diffusiemechanismen en structuurrelaxatie in amorfe $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$.

Twee opmerkingen:

1. De RMC-configuratie bestaat alleen uit een serie coördinaten. In MD-simulaties moeten echter ook de snelheden van de atomen bekend zijn. Dit probleem kan worden opgelost door het MD-programma de snelheden te laten instellen. Bij MD-simulaties die gestart worden vanaf de RMC-configuratie krijgen de alle atomen de startsnelheid nul. Omdat de temperatuur direct verbonden is aan de snelheden (formule 2.6 en 2.22) zal de "temperatuur" van de RMC-configuratie dus niet overeenkomen met de ingestelde temperatuur van de simulatie. Met behulp van de temperatuurcontrole c.q. de snelheidsschaling (formule 2.23) worden de atomen na verloop van tijd voorzien van de correcte snelheden. Het gevolg is echter wel dat het enige tijd duurt voordat het systeem op evenwicht is. (Bij de bespreking in paragraaf 4.7.2 zal blijken dat dit evenwicht snel wordt bereikt.)
2. Het kan geen kwaad om op te merken dat de RMC-configuratie (1920 atomen) juist door zijn goede overeenkomst met de experimenten eigenlijk een heel bijzondere configuratie is. De $G(r)$ van deze configuratie bevat namelijk nauwelijks statistische ruis. Uit experimenten volgen ook curves zonder statistische ruis omdat deze metingen worden uitgevoerd aan een veel groter stuk materiaal (10^{23} atomen) en een meettijd van enkele dagen. De RMC-configuratie draagt, als gevolg van de fitprocedure aan de ruisarme experimentele data, dus al een soort van middeling in zich. De configuratie is eigenlijk te perfect. Ruisarme curves kunnen in MD alleen verkregen worden door te middelen over meerdere configuraties.

4.6 De paarpotentialen

4.6.1 Inleiding

Naast een beginconfiguratie is er voor MD-simulaties ook een potentiaal nodig. De potentiaal is een beschrijving van de interacties tussen atomen en is dus bepalend voor de eigenschappen in de loop van de tijd. Voor een studie naar de aard van atoombewegingen is een goede potentiaal dan ook onontbeerlijk.

Om voor het binaire $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ alle paar interacties te beschrijven zijn drie paarpotentialen nodig, namelijk de Ni-Ni, de Ni-B en de B-B potentialen. Dit wordt een potentiaal set genoemd.

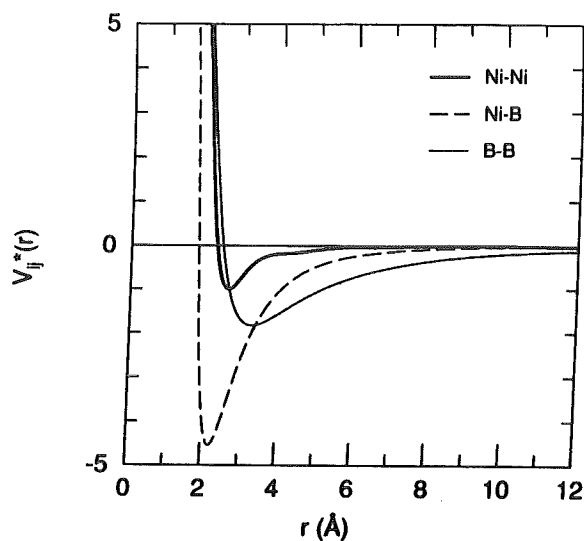
De schijnbare straal van een atoom is gelijk aan de afstand waarop een buuratoom dit atoom kan naderen en is dus afhankelijk van het afstotende deel van de potentiaal en van de temperatuur. Bij een "normale" potentiaal set bestaat er dan ook een onderling verband tussen de plaats van de minima: Het minimum van de potentiaal die de interactie beschrijft tussen de componenten i en j , ligt tussen de minima van de i - i en j - j potentialen in (het gemiddelde van de schijnbare stralen). Dit wordt de additiviteit van een potentiaal set genoemd. Zoals bij de bespreking van de door middel van diffractie experimenten bepaalde partiële radiële distributie functies (paragraaf 4.2) al is opgemerkt, is er in $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ geen direct B-B contact. De schijnbare straal van een B atoom is voor B-B contact groter als voor Ni-B contact. Dit gegeven moet natuurlijk ook terug te vinden zijn in de B-B potentiaal. De plaats van het minimum van de B-B potentiaal moet dan ook groter zijn dan de plaats van de Ni-Ni en Ni-B potentiaal minima. De paarpotentiaal wordt dus gebruikt om de specifieke kortefstandsorde te beschrijven. Elke mogelijke $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ potentiaal set zal dus niet additief zijn.

Het bepalen van een goede potentiaal voor het systeem heeft nog al wat voeten in de aarde gehad. De uiteindelijk verkozen potentiaal set is gelijk aan de Hausleitner / Hafner potentiaal set (paragraaf 4.6.2) met twee modificaties. Ten eerste is elke potentiaal in de set zo gemodificeerd dat de putdieptes overeenkomen met de putdieptes van de Li / Cowlam / He potentiaal set (paragraaf 4.6.3) en ten tweede zijn de aantrekkende delen van de Ni-Ni en de Ni-B potentialen vervangen door Lennard-Jones aantrekkende delen (paragraaf 4.6.4). In paragraaf 4.6.5 worden de met de deze potentiaal samenhangende constanten besproken.

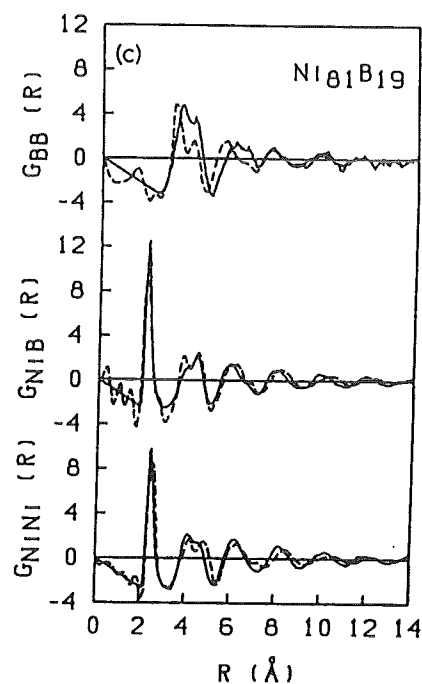
4.6.2 De Hausleitner / Hafner potentiaal set

Hausleitner en Hafner hebben met behulp van de *nearly-free-electron tight-binding-bond* benadering de potentialen set van $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ bepaald [Hausleitner, 1989]. Uit het onderzoek volgt dat de d-elektronen van het overgangsmetaal Ni een sterke covalente binding vormen met de p-elektronen van het B. Het gevolg is een erg diepe Ni-B potentiaal put en het niet additief zijn van de paarpotentialen. In figuur 4.8 is de potentiaal set weergegeven. Bij het berekenen van de potentiaal set is door Hausleitner en Hafner gebruik gemaakt van de numerieke dichtheid $\rho_0 = 0.0967 \text{ \AA}^{-3}$.

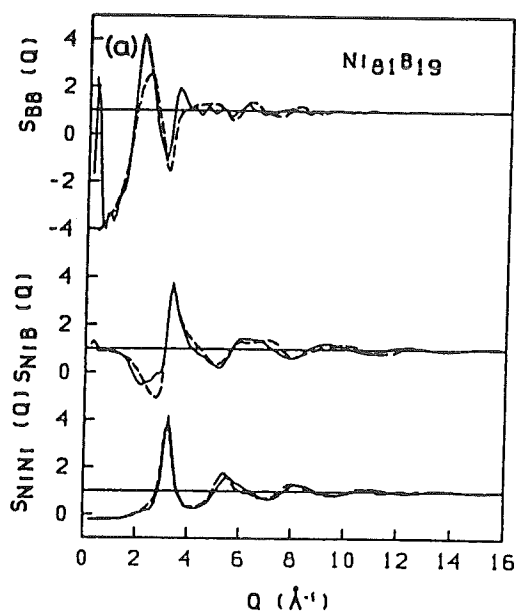
Hausleitner en Hafner hebben met hun potentiaal een MD-simulatie uitgevoerd en hebben hun resultaten uitgezet tegen de door Lamparter [Lamparter, 1982] gemeten waarden, zonder deze te corrigeren voor de normalisatie fouten (paragraaf 4.5.2). De simulatie is uitgevoerd aan 1372 atomen met behulp van een vierde orde corrector-predictor algoritme (Nordsieck-methode) met één iteratie per correctorstap. Door het gebruik van een kleine tijdstap (10^{-15} s) werd de energie over vier decimalen constant gehouden voor enkele duizenden iteraties. Uitgaande van de vloeistofoestand werd er quasi continu afgeschrikt met een afkoelsnelheid van 10^{14} K/s tot 273 K door om de 20 tijdstappen de snelheden te schalen, waarna het systeem in 2000 stappen op evenwicht werd gebracht. Van dit systeem werd de $G_{ij}(r)$'s (figuur 4.9) bepaald uit 40 configuraties met een interval van 100 tijdstappen. Uit de $G_{ij}(r)$'s werden de $S_{ij}(Q)$'s (figuur 4.10) en de partiële Bhatia-Thornton structuurfactoren (figuur 4.11) bepaald. De totale duur van de simulatie bedroeg ongeveer $20 \times 10^{-12} \text{ s}$.



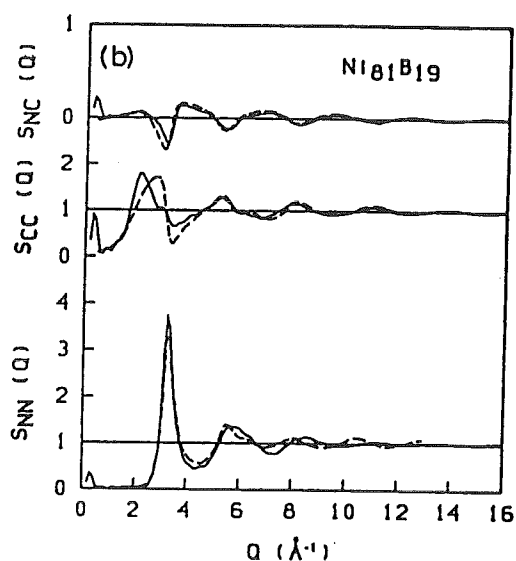
Figuur 4.8 De Hausleitner / Hafner potentiaal set



Figuur 4.9 De partiële radiële distributie functies van Lamparter (onderbroken lijn) [Lamparter, 1982] en van de MD-simulatie van Hausleitner en Hafner [Hausleitner, 1989].



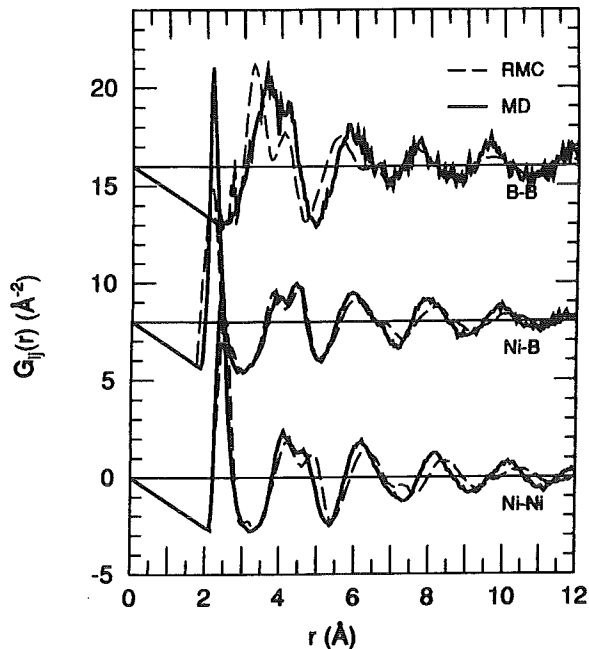
Figuur 4.10 De partiële structuurfactoren van van Lamparter (onderbroken lijn) [Lamparter, 1982] en van de MD-simulatie van Hausleitner en Hafner [Hausleitner, 1989].



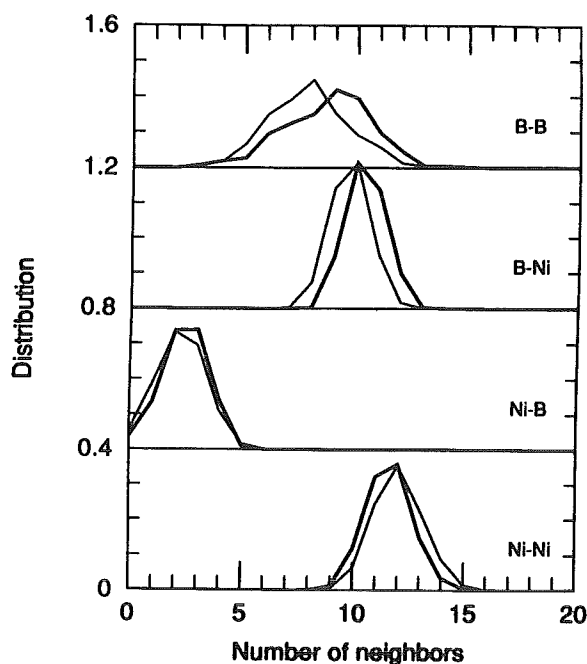
Figuur 4.11 De partiële Bhatia-Thornton structuurfactoren van Lamparter (onderbroken lijn) [Lamparter, 1982] en van de MD-simulatie van Hausleitner en Hafner [Hausleitner, 1989].

Volgens Hausleitner en Hafner zijn de resultaten bijna perfect en is er alleen een afwijking in $S_{cc}(Q)$. Ze verklaren deze afwijking door te wijzen op een tekortkoming van hun model. Deze onderschat kennelijk de opsplitsing in de eerste piek van de $G_{BB}(r)$. Verder wijzen zij erop dat de genormeerde concentratie-fluctuatiefactor $S_{cc}(Q)$ het begin vertoont van kleine hoekverstrooiing (een piekje voor kleine Q waarden), als gevolg van het begin van middellange afstandsorde. Het wordt aangenomen dat de concentratie fluctuatiefactor wordt veroorzaakt door de formatie van B rijke gebieden met een correlatie golflengte van ongeveer 15 Å. De grote piek in $S_{BB}(Q)$ bij kleine Q staat hier direct mee in verband.

De potentialen zijn in dit onderzoek [Thijssen, 1993] gebruikt voor een simulatie die is uitgevoerd met de in de vorige paragrafen besproken instellingen, op $T^* = 0.3$ en de RMC-configuratie als beginpunt. Als *cutoff* afstanden voor de potentialen zijn gekozen 6.7 Å voor Ni-Ni, 8.1 Å voor Ni-B en 9.9 Å voor B-B. Figuur 4.12 toont de radiële distributiefunctie gemiddeld over 9 configuraties tussen de $t^* = 20$ en 25. Tevens is in deze figuur de radiële distributiefunctie van de RMC configuratie uitgezet, die nagenoeg overeen komen met de genormaliseerde experimentele $G_{ij}(r)$'s (figuur 4.7). De eerste $G_{ij}(r)$ is pas op $t^* = 20$ berekend omdat het systeem bij aanvang van de simulatie nog niet in evenwicht is. (De initiële temperatuur en snelheden van de RMC-configuratie zijn nul. (paragraaf 4.5.2)) In figuur 4.13 is de naasteburen distributie weergegeven. Voor het bepalen van de naaste buren zijn alle atomen mee genomen die binnen de eerste piek van de $G_{ij}(r)$ vallen. Dit wil zeggen dat de interatomaire afstanden kleiner moeten zijn dan $r_N = 3.3$ Å voor Ni-Ni, $r_N = 3.0$ Å voor Ni-B en $r_N = 4.6$ Å voor B-B.



Figuur 4.12 De partiële radiële distributiefuncties van een systeem op $T^* = 0.3$ met de Hausleitner / Hafner potentiaal set en van de RMC-configuratie.



Figuur 4.13 De naasteburen distributie van een systeem op $T^* = 0.3$ met de Hausleitner / Hafner potentiaal set (dik) en de RMC-configuratie (dun) (Ni-Ni $r_N = 3.3$ Å, Ni-B 3.0 Å en B-B 4.6 Å).

Bij het vergelijken van de door Hausleitner / Hafner bepaalde $G_{ij}(r)$'s (figuur 4.9) met de in dit onderzoek bepaalde $G_{ij}(r)$'s (figuur 4.12), dan valt er een grote overeenkomst op. (Let op: de gegeven referentie $G_{ij}(r)$'s in figuur 4.9 zijn van Lamparter en zijn dus niet genormaliseerd. Hierdoor is vooral de referentie $G_{NiB}(r)$ dus te groot (paragraaf 4.5.2).) Alleen de splitsing in de tweede Ni-Ni en Ni-B pieken worden in dit onderzoek iets beter gereproduceerd, in de $G_{NiNi}(r)$ en $G_{NiB}(r)$ van het systeem van Hausleitner / Hafner zijn deze aanwezig in de vorm van een schouder. Dit verschil kan veroorzaakt zijn door het verschil in de gebruikte numerieke dichtheid. Hausleitner en Hafner gebruiken $\rho_0 = 0.0967 \text{ \AA}^{-3}$ en in dit onderzoek is $\rho_0 = 0.103 \text{ \AA}^{-3}$ gebruikt. Ondanks dat Hausleitner en Hafner refereren naar de data van de diffractie experimenten van Lamparter gebruiken ze niet de door Lamparter opgegeven dichtheid ($\rho_0 = 0.103 \text{ \AA}^{-3}$). Hausleitner en Hafner geven geen bronvermelding bij hun dichtheid.

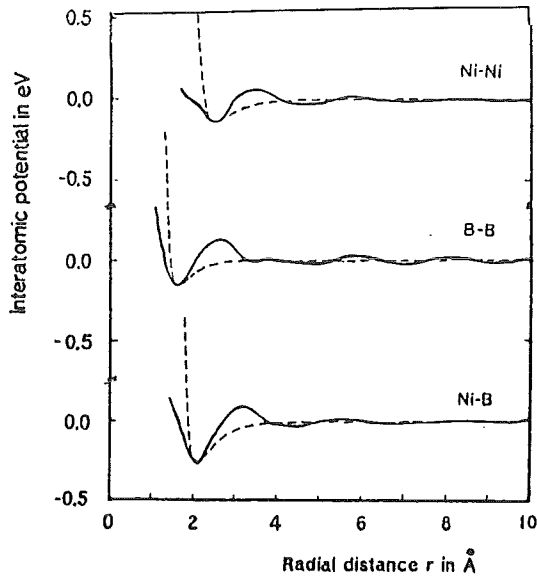
Bij het vergelijken van de MD resultaten van dit onderzoek [Thijssse, 1993] met de resultaten van de RMC-configuratie wordt duidelijk dat er behoorlijke veranderingen plaats gevonden hebben. In alle drie de $G_{ij}(r)$'s (figuur 4.12) is de splitsing in de tweede piek kleiner geworden, de periodes, vooral in $G_{NiNi}(r)$ en in $G_{BB}(r)$ voor kleine r , zijn niet correct en de naasteuur piek in $G_{NiB}(r)$ is te hoog. Ook de naasteburen distributie (figuur 4.13) komt, vooral voor B-B, slecht overeen met de RMC naasteburen distributie. Omdat ook de MD-simulatie van Hausleitner en Hafner dezelfde veranderingen in de $G_{ij}(r)$'s laat zien is de conclusie dat de Hausleitner en Hafner potentiaal set niet voldoet.

4.6.3 De Cowlam / Hafner potentiaal set

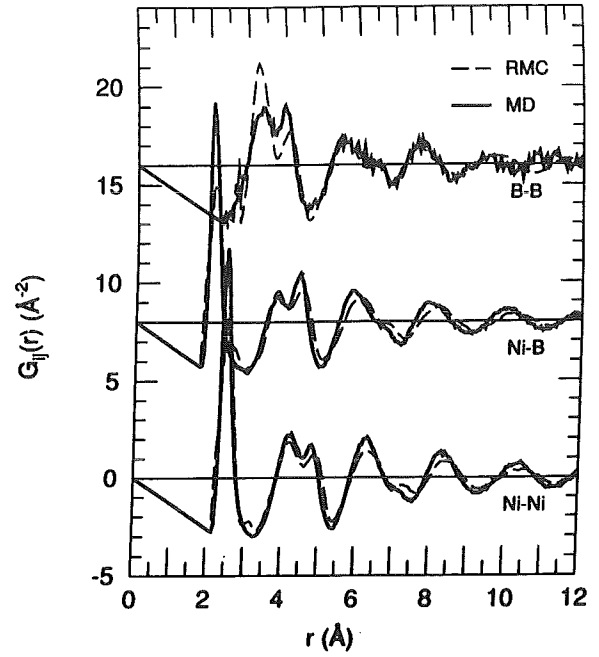
Ook door Li, Cowlam en He is de $Ni_{81}B_{19}$ potentiaal set onderzocht [Li, 1989]. Zij berekenen de potentiaal set direct uit de door Lamparter gemeten partiële structuurfactoren. In figuur 4.14 is deze potentiaal set weergegeven. De oscillaties in de potentialen zijn een direct gevolg van de oscillaties in de partiële structuurfactoren.

De Cowlam / Hafner potentiaal set (niet weergegeven) is gemaakt door de energieschaal van de Hausleitner / Hafner potentiaal set te vermenigvuldigen met respectievelijk 1.61 voor Ni-Ni, 0.68 voor Ni-B en 0.63 voor de B-B potentiaal, waardoor de putdieptes van deze potentialen gelijk worden aan die van de Li / Cowlam potentiaal set, respectievelijk 0.14, 0.27 en 0.10 eV.

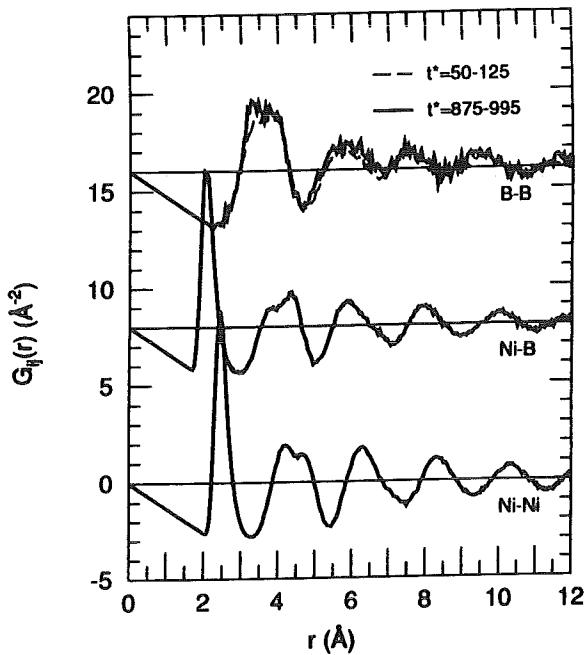
De potentialen zijn gebruikt voor een simulatie die is uitgevoerd met de in de vorige paragrafen besproken instellingen, op $T^* = 0.3$ en de RMC-configuratie als beginpunt. De *cutoff* afstanden zijn niet veranderd: 6.7 $\text{\AA}$ voor Ni-Ni, 8.1 $\text{\AA}$ voor Ni-B en 9.9 $\text{\AA}$ voor B-B. Figuur 4.15 toont de radiële distributie functies gemiddeld over 20 configuraties tussen $t^* = 300$ en 500 op $T^* = 0.3$. De overeenkomst met de RMC is redelijk, maar met name zijn de eerste pieken van Ni-Ni en Ni-B nog te hoog en is de B-B eerste piek niet voldoende gesplitst. Vergeleken met de $G_{ij}(r)$'s van de Hausleitner / Hafner potentiaal set (figuur 4.12) heeft de Cowlam / Hafner potentiaal als voordeel dat de periodiciteit in $G_{NiNi}(r)$ en $G_{BB}(r)$ en de splitsingen in de tweede pieken verbeterd zijn.



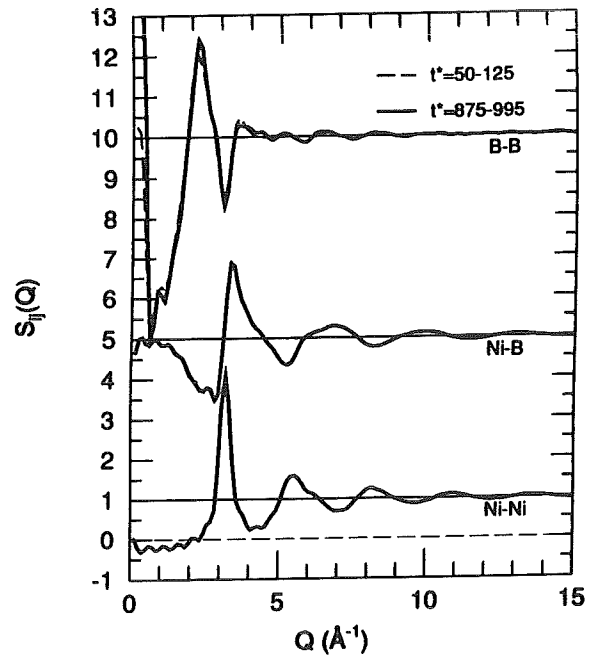
Figuur 4.14 De Li / Cowlam potentiaal set [Li, 1989]



Figuur 4.15 De partiële radiële distributie functies van een systeem met de Cowlam / Hafner potentiaal set bij $T^* = 0.3$ en de RMC-configuratie.



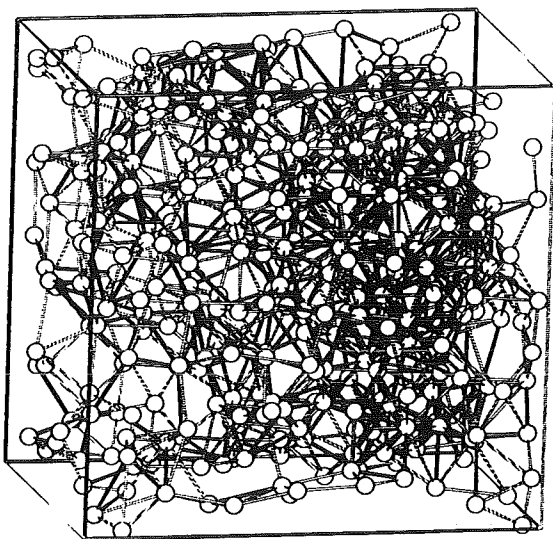
Figuur 4.16 De partiële radiële distributie functies voor een systeem met de Cowlam / Hafner potentiaal set bij $T^* = 0.9$ voor twee de tijdsintervallen; $t^* = 50$ tot 125 en $t^* = 875$ tot 995.



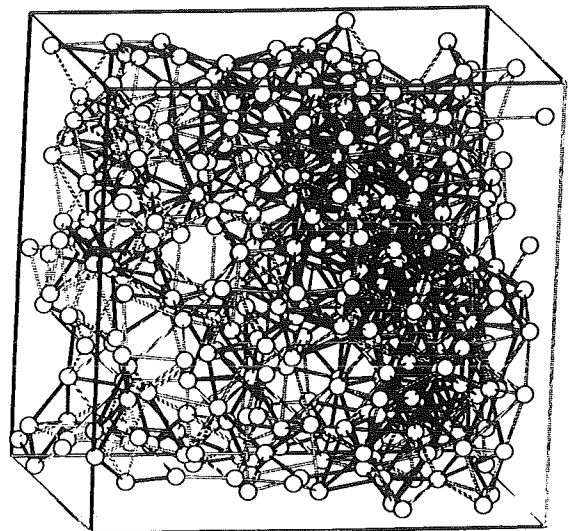
Figuur 4.17 De partiële structuurfactoren voor een systeem met de Cowlam / Hafner potentiaal set bij $T^* = 0.9$ voor twee de tijdsintervallen; $t^* = 50$ tot 125 en $t^* = 875$ tot 995.

In figuur 4.16 zijn twee radiële distributie functies weergegeven op $T^* = 0.9$. De eerste is het gemiddelde in het tijdsinterval $t^* = 50$ tot 125. De tweede is het gemiddelde in het tijdsinterval $t^* = 875$ tot 995. Duidelijk is te zien dat $G_{NiNi}(r)$ en $G_{NiB}(r)$ onveranderd blijven maar dat de $G_{BB}(r)$ groter is geworden voor $r < 8\text{\AA}$.

In de structuur factor $S_{BB}(Q)$ (figuur 4.17; zelfde tijdsintervallen) is deze verandering te zien als een sterke stijging voor kleine Q . De structuurfactor vertelt iets over de periodiciteit in de structuur. De piek bij kleine Q geeft aan dat er structuur aanwezig is met een grote periodiciteit. De figuren 4.18 en 4.19 laten de posities van alle B atomen zien op respectievelijk $t^* = 50$ en $t^* = 995$. Uit de vergelijking van deze figuren volgt de aard van de verandering. De B atomen blijken in de loop van de tijd te clusteren. Er treedt ontmenging op. (Deze drie-dimensionale weergave brengt met zich mee dat aan de randen niet "door de gehele kubus wordt gekeken". Voor het schatten van de verdeling is daarom beter alleen naar het, door de kubuszijden afgebakende, binnenste kader te kijken.)



Figuur 4.18 De B posities op $t^* = 50$ voor de Cowlam / Hafner potentiaal en $T^* = 0.9$.



Figuur 4.19 De B posities op $t^* = 995$ voor de Cowlam / Hafner potentiaal en $T^* = 0.9$.

De ontmenging in $Ni_{81}B_{19}$ wordt experimenteel niet waargenomen. Omdat de ontmenging niet in de RMC-configuratie aanwezig is moet de oorzaak in de potentiaal zitten. Het bewijs hiervoor is ook direct uit de door Hausleitner en Hafner bepaalde structuurfactor (figuur 4.10) te halen. Aan de piek in de $S_{BB}(Q)$ voor kleine Q is te zien dat ook in hun experiment ontmenging heeft plaats gevonden, hetgeen ook door hen is gemeld.

4.6.4 Zeven modificaties aan de Cowlam / Hafner potentiaal set

Tijdens het vervolg onderzoek naar een goed functionerende potentiaal voor $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ zijn zeven potentialen de revue gepasseerd (paragraaf 4.6.4.1). Hierbij is er in eerste instantie opgelet op er geen ontmenging optreedt (paragraaf 4.6.4.2). Vervolgens is ook de kwaliteit van de radiële distributie functie (paragraaf 4.6.4.3) onderzocht. Het onderzoek resulteerde in een potentiaal set die aan de verwachtingen voldoet en besproken zal worden in paragraaf 4.6.5.

4.6.4.1 De zeven onderzochte potentiaal sets

Een mogelijke oorzaak voor de ontmenging is het erg lange aantrekkende deel van de B-B potentiaal. In figuur 4.20 zijn de Cowlam / Hafner potentiaal en een Lennard-Jones potentiaal met een gelijke plaats van het minimum weergegeven. De B atomen oefenen op grote onderlinge afstand nog steeds een kracht op elkaar uit. Bij een MD-simulatie worden de potentialen weliswaar afgekapt op de *cutoff* straal, maar een lange potentiaal heeft ook een grote *cutoff* straal tot gevolg.

Deze stelling is onderzocht door de reikwijdte van de potentialen te variëren, zonder hierbij de plaatsen van de minima te veranderen.

Voor de verschillende potentiaal set is de volgende notatie gebruikt:

- a1. Een potentiaal uit de set van Cowlam / Hafner wordt aangeduid met CH.
- a2. Een potentiaal die gelijk is aan een Lennard-Jones (6-12) potentiaal met het minimum op dezelfde plaats als de gelijksoortige CH potentiaal wordt aangeduid met LJ.
- a3. Een potentiaal die het gemiddelde is van de CH en de LJ potentiaal wordt in het vervolg aangeduid als CHLJ potentiaal.
- b. Iedere potentiaal bestaat uit een afstotend gedeelte ($r < r_{\min}$) en een aantrekkend gedeelte ($r > r_{\min}$). Indien een potentiaal is samengesteld uit twee delen met verschillende oorsprong, wordt dit als volgt genoteerd: afstotend deel / aantrekkend deel. (Een CH/LJ potentiaal heeft dus een CH afstotend deel en een LJ staart.)

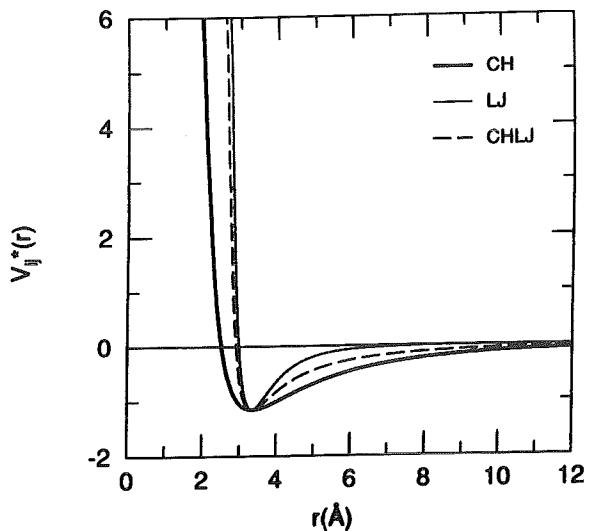
Tabel 4.3 De zeven potentiaal sets.

set nr.	potentiaal		
	Ni-Ni	Ni-B	B-B
1	CH	CH	CH
2	CH	CH	CH/CHLJ
3	CH	CH	CH/LJ
4	CH	CH	CHLJ/LJ
5	CH	CH	LJ
6	LJ	LJ	LJ
7	CH	CH/LJ	CH/LJ

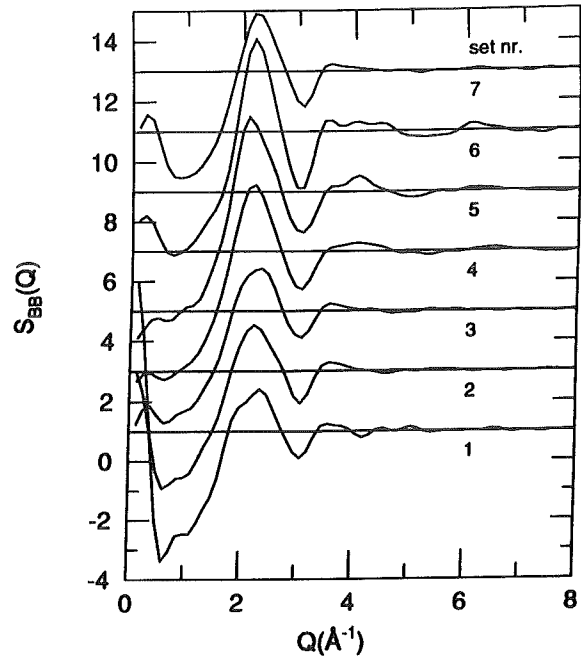
Tabel 4.4 De *cutoff* afstanden

	CH (Å)	LJ en CHLJ (Å)
Ni-Ni	6.7	6.7
Ni-B	8.1	6.7
B-B	9.1	8.1

Er zijn 7 potentiaal sets onderzocht, deze zijn in tabel 4.3 weergegeven. De zevende potentiaal set zal uiteindelijk als beste uit de bus komen en wordt de Cowlam / Hafner / Lennard-Jones (C/H/LJ) potentiaal set genoemd. Alle onderdelen van de B-B potentialen zijn weergegeven in figuur 4.20. De Ni-Ni en Ni-B curves hebben een soortgelijk verloop. De *cutoff* afstanden zijn gegeven in tabel 4.4.



Figuur 4.20 De Cowlam / Hafner potentiaal, de Lennard-Jones potentiaal en het gemiddelde van deze twee potentialen.



Figuur 4.21 De B-B partiële structuurfactoren voor de systemen van de zeven potentiaal sets bij $T^* = 2.0$. Iedere $S_{BB}(Q)$ is het gemiddelde van de $S_{BB}(Q)$'s op $t^* = 10, 20, 30, 40, 50$.

4.6.4.2 De zeven potentiaal sets en ontmenging

Wordt de simulatie uitgevoerd op een hoge temperatuur dan is de verwachting dat de ontmenging snel zal optreden. In figuur 4.21 zijn voor de zeven potentiaal sets de $S_{BB}(Q)$'s gegeven op temperatuur $T^* = 2.0$. Deze zijn het gemiddelde van 5 configuraties. Deze middeling is noodzakelijk omdat in de $S_{BB}(Q)$'s behoorlijke fluctuaties optreden. De CH $S_{BB}(Q)$ (nr. 1) vertoont net als in figuur 4.17 ($t^* = 995$ bij $T^* = 0.9$) een piek bij kleine Q en het systeem ontmengt bij temperatuur verhoging dus sneller.

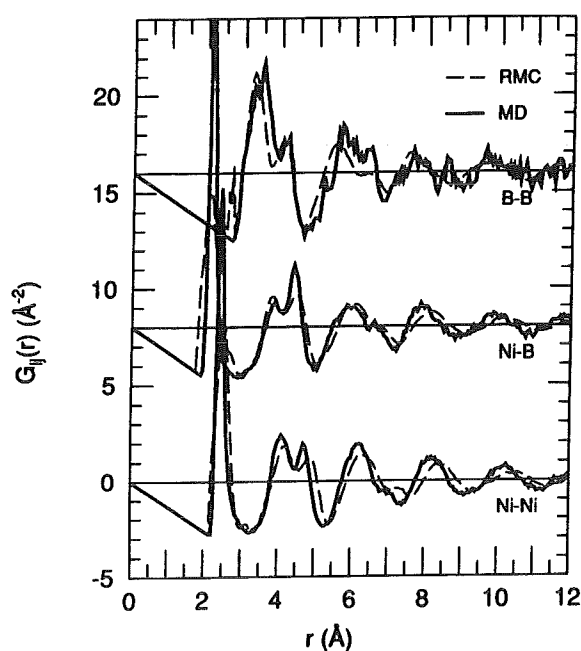
Van alle onderzochte potentialen vertonen alleen de CH potentiaal set (nr. 1) en de potentiaal set met de CH/CHLJ B-B potentiaal (nr. 2) sterke ontmenging. Er kan worden gesteld dat de ontmenging duidelijk afhankelijk is van de lengte van de B-B potentiaal: De potentialen sets 1, 2 en 3 hebben een gelijke Ni-Ni, Ni-B en afstotende B-B potentiaal. De reikwijdte van de aantrekkende B-B potentiaal neemt af van een CH naar een CHLJ tot een LJ reikwijdte en de grootte van de ontmenging neemt ook in deze volgorde af.

4.6.4.3 De zeven potentiaal sets en de radiële distributie functie

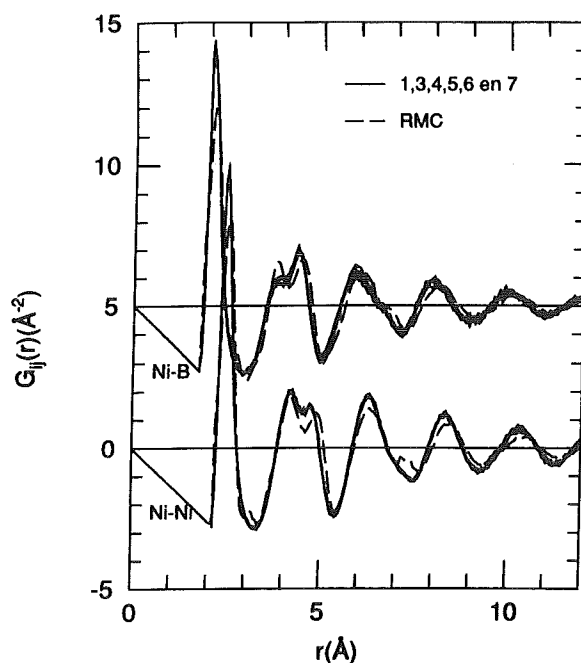
Om te controleren of de structuur die ontstaat onder invloed van de potentiaal sets overeen komt met de gewenste structuur is gekeken naar de partiële radiële distributie functies. Met alle potentiaal sets zijn simulaties uitgevoerd met de RMC-configuratie als begin-configuratie. In tabel 4.5 is voor elke potentiaal set aangegeven hoe lang de simulatie is doorgevoerd en hoe de $G_{ij}(r)$'s zijn gemaakt.

Tabel 4.5 De simulatietemperaturen en analysetijden voor de zeven potentiaal sets.

set nr.	temperatuur T^*	potentiaal			eindtijd t^*	eerste $G_{ij}(r)$ op t^*	aantal $G_{ij}(r)$'s
		Ni-Ni	Ni-B	B-B			
1	0.6	CH	CH	CH	610	50	167
2	0.6	CH	CH	CH/CHLJ	25	10	15
3	0.6	CH	CH	CH/LJ	25	10	15
4	0.6	CH	CH	CHLJ/LJ	25	10	15
5	0.6	CH	CH	LJ	25	10	15
6	0.3	LJ	LJ	LJ	39	30	10
7	0.6	CH	CH/LJ	CH/LJ	760	50	71



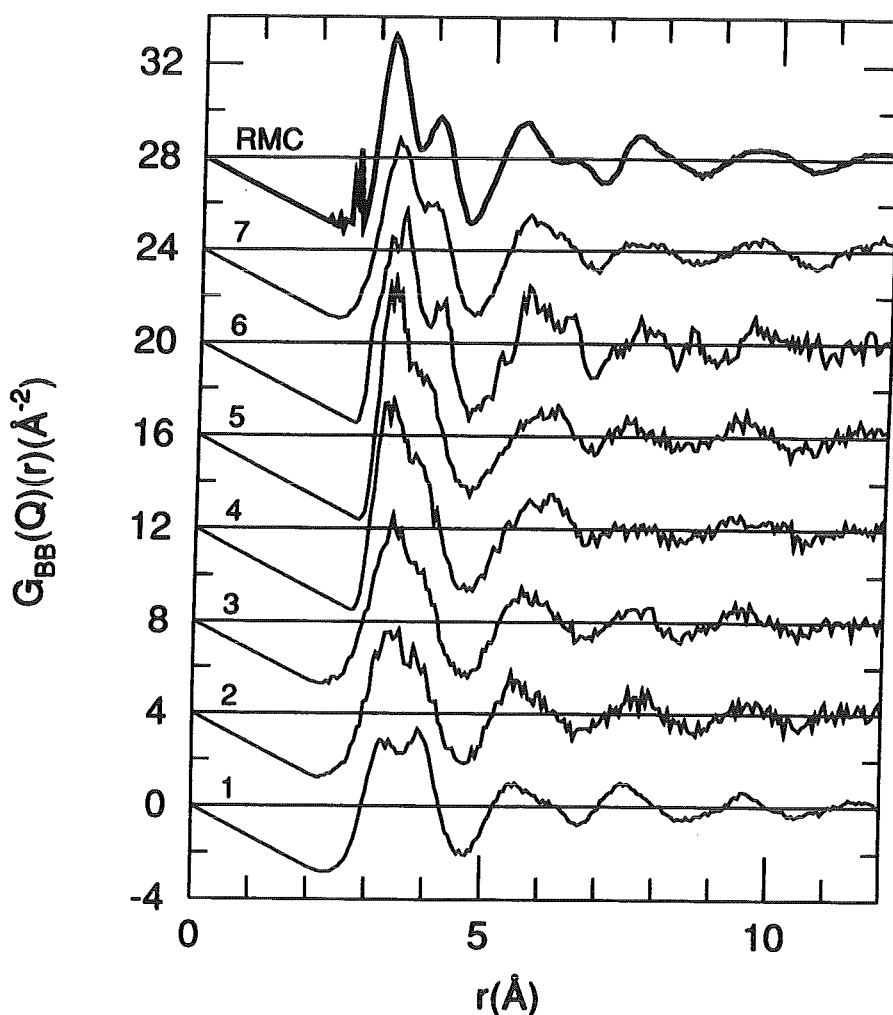
Figuur 4.22 De partiële radiële distributie functies van het systeem met de LJ potentiaal set bij $T^* = 0.3$ en de RMC-configuratie.



Figuur 4.23 De Ni-Ni en Ni-B partiële radiële distributie functies van de potentiaal sets 1, 2, 3, 4, 5 en 7 bij $T^* = 0.6$ en de RMC-configuratie.

De simulatie met de LJ potentiaal set (nr. 6) is de enige op $T^* = 0.3$. Om rekentijd te besparen is de simulatie niet overgedaan op $T^* = 0.6$. Worden de $G_{ij}(r)$'s van de LJ potentiaal set vergeleken met die van de RMC-configuratie (figuur 4.22) dan vallen grote verschillen op. De eerste pieken van Ni-Ni en Ni-B zijn erg hoog en de volgende pieken zijn ver verschoven. Dat de LJ set afwijkende resultaten oplevert is niet verwonderlijk, daar alleen de plaats van het minimum overeen komt met theoretisch bepaalde potentialen en de vorm niet direct iets met $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ te maken heeft. Het valt echter wel op dat de B-B eerste piek veel beter gesplitst is dan de piek in de $G_{BB}(r)$ van de CH potentiaal (figuur 4.16).

De $G_{\text{NiNi}}(r)$'s en $G_{\text{NiB}}(r)$'s voor de verschillende potentiaal sets blijken op de LJ set na niet van elkaar te onderscheiden te zijn en zijn voor de vergelijking samen (uitgezonderd de LJ $G_{ij}(r)$'s) weergegeven in figuur 4.23. De $G_{BB}(r)$'s voor alle potentiaal sets zijn weergegeven in figuur 4.24. In deze figuur is ter vergelijking ook de $G_{BB}(r)$ van de RMC-configuratie (dikgedrukt) uitgezet. Het effect van het middelen op de ruis in de $G_{BB}(r)$'s is duidelijk waarneembaar; de $G_{BB}(r)$ van sets 1 en 7 zijn gemiddeld over meer tien maal zoveel $G_{BB}(r)$'s als de overige sets (tabel 4.5) en vertonen dan ook veel minder ruis.



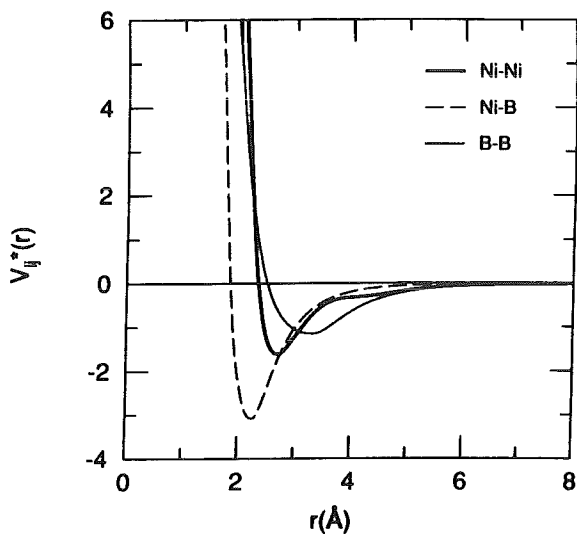
Figuur 4.24 De partiële B-B radiële distributie functies voor alle zeven potentiaal sets en de RMC-configuratie.

Bij gelijkblijvende Ni-Ni en Ni-B potentiaal vallen de volgende veranderingen op:

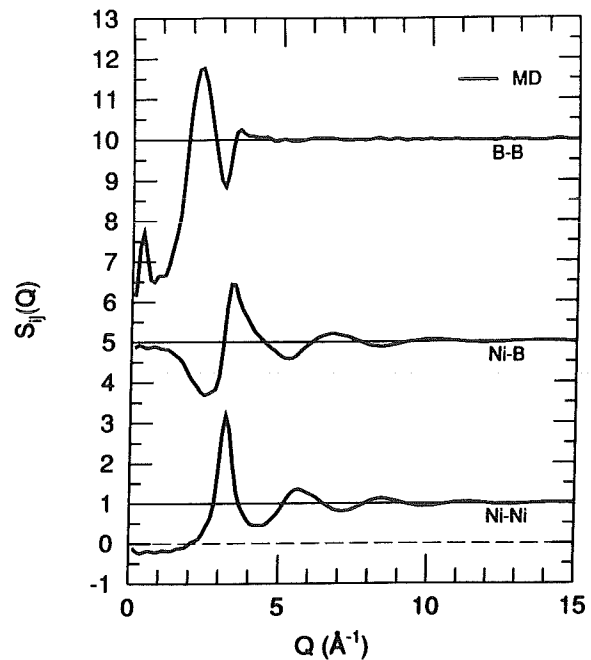
- Bij afnemende lengte van het aantrekkende deel van de B-B potentiaal treedt een verbetering op in de kwaliteit van de eerste piek en een verslechtering in de overige pieken. Dit is te zien in de serie: CH (1), CH/CHLJ (2) en CH/LJ (3).

- Een afstotend CHLJ potentiaal deel geeft een eerste piek van een betere kwaliteit en slechtere overige pieken ten opzichte van de CH en de LJ afstotende delen. Dit blijkt uit de serie: CH/LJ (3), CHLJ/LJ (4) en LJ (5).

Concluderend kan gezegd worden dat er kennelijk een verband bestaat tussen de kwaliteit van de eerste B-B piek, het op treden van ontmenging en de reikwijdte van de B-B potentiaal. Een potentiaal met een kleine reikwijdte geeft een goede eerste B-B piek en geen ontmenging en vice versa. Echter, alle bestudeerde sets geven een matige overeenkomst met de experimentele $G_{BB}(r)$'s. Vergelijking van 3 en 7 leert dat ook het aantrekkende deel van de Ni-B potentiaal een sterke invloed heeft op $G_{BB}(r)$: een kleine reikwijdte (LJ) geeft een goede overeenkomst (nr. 7 in figuur 4.24). Deze potentiaal set wordt de Cowlam / Hafner / Lennard-Jones potentiaal set genoemd. Hij is gebruikt voor het onderzoek en wordt verder toegelicht in de volgende paragraaf.



Figuur 4.25 De Cowlam / Hafner / Lennard-Jones potentiaal set.



Figuur 4.26 De partiële structuurfactoren van een systeem met de C/H/LJ potentiaal set bij $T^* = 2.0$, gemiddeld over tien $S_{ij}(Q)$'s tussen $t^* = 250$ en 385 .

4.6.5 De Cowlam / Hafner / Lennard-Jones potentiaal set

De Cowlam / Hafner / Lennard-Jones (C/H/LJ) potentiaal set is weergegeven in figuur 4.25. Om er echt zeker van te zijn dat de C/H/LJ potentiaal geen ontmenging vertoont is de simulatie bij $T^* = 2.0$ doorgevoerd tot $t^* = 385$. De structuurfactor is weergegeven in de figuur 4.26. Na deze redelijk lange tijd blijkt nog steeds geen ontmenging te zijn opgetreden. Er is echter wel een klein piekje aanwezig in de $S_{BB}(Q)$ bij kleine Q -waarden. Kennelijk wordt het systeem toch gekenmerkt door een beperkte middellange afstands-ordering. In de verdeling van de B-posities op $t^* = 385$ (figuur 4.27) is deze ordening niet duidelijk waarneembaar.

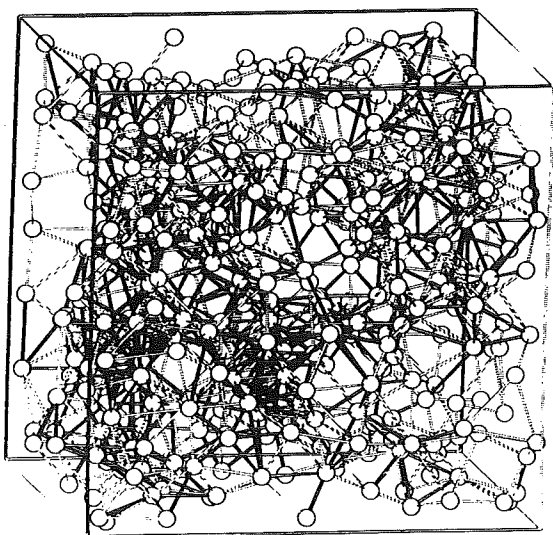
Figuur 4.28 toont de $G_{ij}(r)$'s voor $T^* = 0.3$ in een directe vergelijking met de RMC-curves. De overeenkomst met de RMC configuratie is redelijk goed, al zijn er de volgende afwijkingen:

- De Ni-Ni en Ni-B eerste buur pieken zijn te hoog.
- De tweede orde minima op 3 Å en 7 Å zijn afwezig.
- Er is een kleine afwijking in de periodiciteit van de oscillaties na de eerste buur piek.

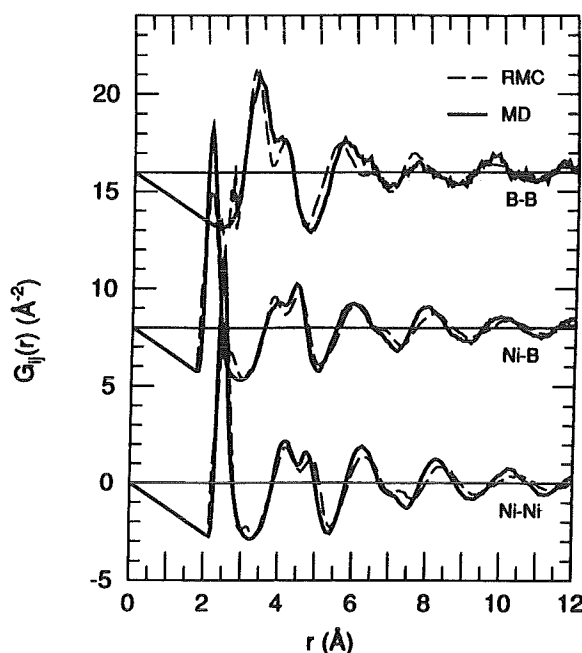
De algemene vorm van de radiële distributie functie blijft echter intact.

In het bijzonder worden:

- de splitsingen in de tweede piek,
 - de afwezigheid van naaste B-B buren
 - de uitdemping van de oscillaties
- erg goed gereproduceerd.



Figuur 4.27 De posities van de B atomen in een systeem met een C/H/LJ potentiaal set bij $T^* = 2.0$ op $t^* = 385$.



Figuur 4.28 De partiële radiële distributie functies voor een systeem met de C/H/LJ potentiaal set op $T^* = 0.3$, gemiddeld over 67 $G_{ij}(r)$'s tussen $t^* = 700$ en 1390 en de RMC-configuratie.

De dieptes ϵ en de plaatsen σ van de minima van de potentialen staan in tabel 4.6. In deze tabel staan ook de *cutoff* stralen r_c en het gemiddeld aantal atomen X dat zich in een bol met straal r_c bevindt.

Voor het berekenen van de druk, de potentiële en de totale energie wordt gesteld dat de dichtheid rond ieder atoom constant is voor $r > r_c$ (paragraaf 2.8.1). De bijdrage aan de druk, de potentiële en de totale energie voor het gebied buiten de *cutoff* straal is hierdoor onafhankelijk van de structuur. De integraal van nul naar oneindig over de druk en energie moet een eindige waarde opleveren. De integraal van nul naar oneindig over r^n levert een eindige waarde op indien $n < 1$ en daar het aantal atomen op een afstand r evenredig is met r^2 moet de potentiaal dus aflopen met een macht $\theta < -3$. Bij het bepalen van de grootte van de druk, de potentiële en de totale energie bij de Hausleitner / Hafner en de Cowlam / Hafner bleek dat de macht in r van de B-B potentiaal groter was dan -3 . Dit probleem is opgelost door in plaats van de effectieve paarpotentiaal voor $r > r_c$ te gebruiken bij de berekening de potentiaal voor $r > r_c$ te verlengen met

$$V^{eff}(r) = -a r^\theta \quad (r > r_c) \quad (4.3)$$

waarin a en θ constanten zijn die zo worden gekozen dat de extra staart naadloos aansluit op de paarpotentiaal.

In de C/H/LJ potentiaal set zijn geen potentialen die langzamer dan met r^{-3} aflopen. Toch is formule 4.3 gebruikt waarbij de constanten a en θ zijn bepaald door de staart zo goed als mogelijk op de potentiaal te laten aansluiten. Voor de macht θ van de Ni-Ni potentiaal levert dit -4.91 . De macht θ van de Ni-B en de B-B potentialen is natuurlijk gelijk aan de macht van de Lennard-Jones staart (tabel 4.6).

Tabel 4.6 De constanten behorende bij de Cowlam / Hafner / Lennard - Jones potentiaal set.

potentiaal	σ (Å)	ϵ (eV)	r_c (Å)	X	a (Å)	θ
Ni-Ni	2.684	0.14	6.7	130	8.728	-4.91
Ni-B	2.26	0.27	6.7	130	5.862	-6.00
B-B	3.34	0.10	8.1	229	22.86	-6.00

De RMC-configuratie bestaat uit een set atoomposities. Met behulp van de potentiaal kunnen dus de druk P^* , de potentiële energie U^* en de *shifted* energie E^* berekend worden (tabel 4.7). Omdat de RMC-configuratie geen snelheden heeft is de potentiële energie bij de berekening gelijk aan de totale energie E^* en is de temperatuur T^* gelijk aan nul.

Tabel 4.7 Druk, potentiële energie en *shifted* energie voor de RMC-configuratie onder de C/H/LJ potentiaal set.

grootheid	totaal	bijdrage staart ($r > r_c$)
P*	17.046	-8.820
U*	-18.662	-2.655
shifted E*	-14.101	

De druk van de RMC-configuratie is gelijk aan 1.23×10^5 bar. Deze waarde is niet reëel en blijkt voor een groot deel het gevolg te zijn van de staart. Voor bijvoorbeeld de Cowlam / Hafner potentiaal set (de potentiaal set met een grootte reikwijdte van de Ni-B en B-B potentialen) is de druk van de RMC-configuratie gelijk aan $P^* = -28.216$ met een staart bijdrage voor ($r > r_c$) van -16.204. Hetzelfde gaat natuurlijk ook op voor de potentiële energie.

4.7 Het effect van de invoer op een mogelijk evenwicht

De toestand van een amorf metaal is niet in evenwicht. In de loop van de tijd zal de toestand veranderen totdat de evenwichtstoestand wordt bereikt. De snelheid waarmee het evenwicht wordt bereikt is temperatuurafhankelijk. Dit proces wordt structuur relaxatie genoemd.

4.7.1 De weg naar evenwicht

De hier besproken MD-simulaties zijn uitgevoerd bij constante N, V, T (kanoniek ensemble). Als begintoestand wordt een configuratie genomen die goed overeenkomt met de structuur van amorf $Ni_{81}B_{19}$. Tijdens de MD-simulatie zal de toestand van het systeem uitgaande van deze beginconfiguratie naar de evenwichtstoestand bewegen. Dit proces zal overeenkomen met de structuurrelaxatie. Het volgen van een grootheid tijdens de gang naar evenwicht geeft in formatie over het verloop van dit proces.

De gevolgde weg is echter afhankelijk van een aantal factoren:

1. De keuze van de begintoestand is bepalend voor de gevolgde weg en bepaalt ook of het wel mogelijk is om het evenwicht te bereiken. Zoals besproken lijkt de RMC-beginconfiguratie een zeer geschikte uitgangspunt te zijn.
2. Er dient te worden opgemerkt dat de temperatuur tijdens de MD-simulatie niet constant is. De temperatuur wordt elke integratiestap bijgestuurd met behulp van snelheidsschaling en schommelt daarom rond de ingestelde waarde. De simulatie wordt dus niet uitgevoerd aan een zuiver kanoniek systeem en dit zal zeker invloed hebben op de afgelegde weg.

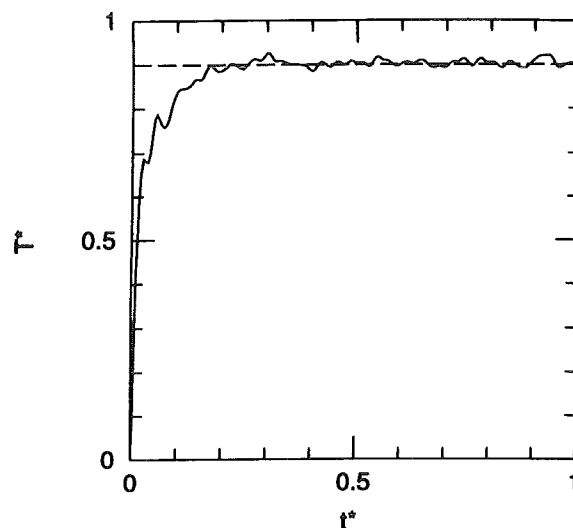
3. De berekeningen van de grootheden worden maar met een eindige precisie uitgevoerd. Afrondingsfouten kunnen in de loop der tijd opgeblazen worden en de gevolgde weg beïnvloeden.
4. De berekeningen worden uitgevoerd met een eindige tijdstap. Daar de verplaatsingen en de snelheden van de atomen worden berekend met tweede graads Taylor polynomen, zijn de berekeningen niet exact.
5. De potentiaal wordt benaderd met een effectieve paar potentiaal en vervolgens ook nog afgekapt. Dit heeft tot gevolg dat de krachten op de atomen niet exact worden uitgerekend en ook deze afwijkingen zullen de gevolgde weg beïnvloeden.

Het is de vraag of het niet volgen van de exacte weg een onbruikbaar resultaat oplevert. In werkelijkheid bevat een amorf metaal 10^{23} atomen, er zijn dus zeer veel "lokale toestandjes" van 2000 atomen aanwezig. Al deze toestandjes zullen een verschillende weg afleggen naar evenwicht, maar het macroscopische gemiddelde van alle microscopische toestandjes volgt wel dezelfde weg. Dat het systeem in een MD-simulatie niet de correcte weg volgt hoeft daarom geen invloed te hebben op het resultaat.

4.7.2 Drie evenwichtsprocessen

In een simulatie aan een amorf metaal zijn er drie processen die naar evenwicht streven:

1. In de hier beschreven simulaties wordt de RMC-configuratie gebruikt als beginconfiguratie. De RMC-configuratie heeft geen initiële snelheden. Bij het opstarten wordt het systeem op de ingestelde temperatuur gebracht door het gebruik van de snelheidsschaling voor temperatuurcontrole. Het kost het systeem dus enige tijd voor dat de temperatuur is ingesteld. Figuur 4.29 toont een opstartkromme voor de temperatuur. Uit de figuur volgt dat de ingestelde temperatuur in $t^* = 0.2$ wordt bereikt. De instelling is dus zeer snel.



Figuur 4.29 De temperatuur tegen de tijd bij een ingestelde temperatuur $T^* = 0.9$

2. In amorfe materialen treedt structuurrelaxatie op. De structuur van een amorf materiaal wordt tijdens experimenten gemaakt door het materiaal vanuit de vloeibare toestand snel af te koelen. De structuur wordt hierbij "ingevroren". Met een snelheid die afhankelijk is van de temperatuur relaxeert de structuur naar evenwicht.

Op atomair niveau betekent dit dat tijdens het afschrikken de temperatuur zo snel daalt dat de atomen niet de mogelijkheid hebben om een structuur aan te nemen die voor de eindtemperatuur energetisch het gunstigst is. In de loop van de tijd zullen de atomen zich langzaam naar een gunstigere positie bewegen. De snelheid waarmee ze dit doen is afhankelijk van de temperatuur omdat de temperatuur evenredig is met de kinetische energie en dus bepalend is voor de mobiliteit van de atomen.

De MD-simulaties worden gestart vanuit de RMC-configuratie. De structuur van deze configuratie komt overeen met de experimenteel waargenomen structuur direct na snelle afkoeling en de verwachting is dan ook dat tijdens de simulatie structuurrelaxatie zal optreden. Echter, in laboratoriumexperimenten is gebleken dat structuurrelaxatie, gemeten bij temperaturen tot 600 K, veel te langzaam verloopt om in de MD zichtbaar te zijn.

3. In de in dit verslag beschreven MD-simulaties wordt gebruik gemaakt van de RMC-configuratie en de Cowlam / Hafner / Lennard-Jones potentiaal set. In paragraaf 4.6.5 wordt aangetoond dat deze potentiaal set de radiële distributie functie redelijk goed intact laat. Dit "redelijk goed" betekent dat de structuur dus wel enigszins verandert.

Op atomair niveau houdt dit in dat op het moment dat de simulatie wordt gestart, de atomen op posities zitten die niet overeenkomen met de door de potentiaal set opgelegde energetisch gunstigste posities. In de loop van de tijd zullen de atomen zich naar een gunstigere positie bewegen. Dit proces wordt in het vervolg simulatielaxatie genoemd. De opmerkzame lezer heeft al gezien dat de simulatielaxatie in principe hetzelfde is als structuurrelaxatie. Het enige onderscheid zit in het feit dat de simulatielaxatie een niet fysisch proces is, omdat het als het ware ontstaat door de overgang van de "echte potentialen", die Lamparter's sample en dus ook de RMC-configuratie bepaalden, naar de C/H/LJ potentialen.

Ondanks aangebrachte verbeteringen is dus de potentiaal set nog niet optimaal. Door het optreden van simulatielaxatie is het bestuderen van de structuurrelaxatie bijna onmogelijk. Het hier beschreven onderzoek is er dan ook niet op gericht de structuurrelaxatie te doorgronden, maar is een onderzoek naar de bewegingsmogelijkheden van atomen in de structuur. Indien in de toekomst een potentiaal beschikbaar komt die goed op de RMC-configuratie "aansluit", zal het onderzoek naar de aard van structuurrelaxatie worden begonnen.

4.8 Samenvatting

In dit hoofdstuk zijn alle ingrediënten voor het uitvoeren van een MD-simulatie aan amorf $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ besproken. Op de grootte van de tijdstap en het totaal aantal atomen na is de invoer afhankelijk van de samenstelling van $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$. Met name de begin-configuratie en potentiaal spelen een belangrijke rol.

De met behulp van de Reverse Monte Carlo techniek gemaakte begin-configuratie komt goed overeen met de experimenteel waargenomen structuur, hetgeen blijkt uit de goede overeenkomst in de structuurfactor en de radiële distributie functie van de configuratie en het experiment. De RMC-configuratie lijkt dan ook een goed uitgangspunt voor de simulatie te zijn.

De keuze voor de potentiaal set blijkt niet eenvoudig te zijn. De theoretisch berekende potentiaal set van Hausleitner en Hafner [Hausleitner, 1993] blijkt matige resultaten op te leveren. De B atomen hebben de neiging om clusters te vormen en de periodiciteit van de radiële distributie functie komt niet overeen met die van de RMC-configuratie en dus ook niet met de experimenten. Door de dieptes van de minima aan te passen tot de dieptes berekend door Li en Cowlam [Li, 1983] en de afstotende delen van de Ni-B en B-B potentialen te vervangen door Lennard-Jones potentiaal delen volgt de Cowlam / Hafner / Lennard-Jones potentiaal set. Deze potentiaal set laat de radiële distributie functie redelijk goed intact.

De potentiaal is echter slechts een benadering. Dit heeft tot gevolg dat de door deze potentiaal gevormde experimentele afgeschrokken structuur (als deze zou bestaan) niet overeen komt met de RMC-configuratie. Naast structuurrelaxatie treedt er daarom ook simulatiere Relaxatie op. Deze twee zijn niet onderscheidbaar en het mechanisme van de structuurrelaxatie is daarom niet goed te onderzoeken. Het in het volgende hoofdstuk wordt dan ook alleen het mechanisme van atoombewegingen onderzocht.

5. Resultaten van MD aan $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$

Zoals in de vorige hoofdstukken is beschreven legt het systeem tijdens een simulatie een baan af naar de evenwichtssituatie, waarbij het evenwicht voor lage temperaturen niet wordt bereikt. Er is getracht om, waar dit van toepassing is, in de uitgevoerde simulaties de fysisch interessante structuurrelaxatie en de veel minder relevante simulatielaxatie van elkaar te scheiden. Het onderzoek is er in eerste instantie op gericht het bewegingsgedrag van atomen te bestuderen. Paragraaf 5.1 geeft een overzicht van de uitgevoerde simulaties. In paragraaf 5.2 wordt aangetoond dat de glasovergang van het systeem ligt op $T^* = 0.94$. De structuur analyse is voor een deel al besproken in paragraaf 4.6.5 en wordt in paragraaf 5.3 voortgezet en de dynamische analyse wordt tenslotte besproken in paragraaf 5.4.

5.1 Het overzicht van de simulaties

Het onderzoek omvat 8 simulaties, waarvan 7 op verschillende constante temperaturen. In tabel 5.1 is een overzicht van de simulatietemperaturen en tijden gegeven. De opstarttijd t_{op} is de tijd die nodig geacht werd voor simulatielaxatie d.w.z. voordat de analyse kan beginnen. De produktietijd τ_p is de tijdsduur gedurende welke de simulatie is voortgezet aansluitend aan de opstarttijd t_{op} . De simulaties 1 t/m 7 hebben de RMC-configuratie als beginconfiguratie.

In simulatie nummer 8 is gewerkt met een constante afkoelsnelheid van 1.4×10^{13} K/s, vanaf $T^* = 2.0$ naar $T^* = 0.3$. Vervolgens is tijdens de produktietijd de temperatuur op $T^* = 0.3$ gehouden. Simulatie nummer 8 heeft de configuratie van simulatie nummer 7 op $t^* = 385$ als beginconfiguratie. Alle simulaties zijn uitgevoerd met de in hoofdstuk 4 besproken constanten en instellingen.

Bij de bespreking wordt τ in plaats van t gebruikt voor tijden die niet $t^* = 0$ als nulpunt hebben of voor tijdsverschillen. De opgeslagen configuraties hebben voor kleine t^* ($0 < t^* < \approx 100$) een tussentijd $\tau^* = 5$ en voor $t^* > \approx 100$ een tussentijd $\tau^* = 10$.

De potentiële energie blijkt bij aanvang van de simulaties sterk te veranderen. In de figuren 5.1, 5.2, 5.3, 5.4, 5.5 en 5.6 is de potentiële energie van de simulaties op $T^* = 2.0$, 1.5, 1.2, 0.9, 0.6 en 0.3 uitgezet tegen de logaritme van de tijd. Het stijgen van de potentiële energie op $T^* = 2.0$ vanuit de RMC-configuratie is een gevolg van de hoge temperatuur: een hoge kinetische energie is gekoppeld aan een hoge gemiddelde potentiële energie. Voor $T^* = 1.5$ en lager treedt wel een daling op vanuit de RMC-configuratie. Duidelijk te zien dat de systemen op $T^* = 2.0$ en 1.5 snel naar evenwicht gaan. Voor het systeem op $T^* = 1.2$ vindt de gang naar evenwicht aanzienlijk langzamer plaats en voor de simulaties op $T^* = 0.9$, 0.6 en 0.3 wordt het evenwicht niet meer bereikt.

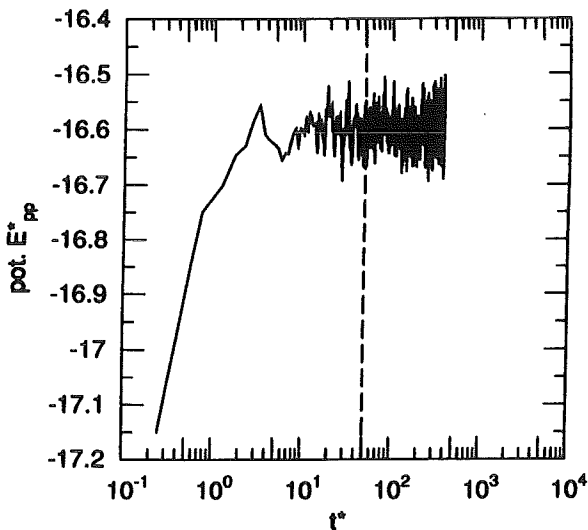
Dat de gang naar evenwicht voor de lage temperaturen zeer lang duurt voldoet aan de verwachting: de relaxatie is temperatuurafhankelijk. Experimenteel gaat de relaxatie op lage temperaturen erg langzaam, terwijl in de simulaties voor korte tijden, ook bij de lage temperaturen, een grote verandering in de potentiële energie optreedt. Deze verandering is dus waarschijnlijk het gevolg van simulatielaxatie. De periode waarin de sterke verandering in de potentiële energie optreedt levert voor dit onderzoek dan ook geen relevante informatie op en de uitgevoerde analyses hebben daarom de opstarttijd (de

onderbroken lijn) als begintijd (tabel 5.1). De opstarttijd ligt indien dit mogelijk is in het evenwichtsgebied en omvat in de andere gevallen een zo groot mogelijk deel van de simulatielaxatie. De *mean square drift* vertoont ook het effect van de gang naar evenwicht en wordt besproken in paragraaf 5.4.3.

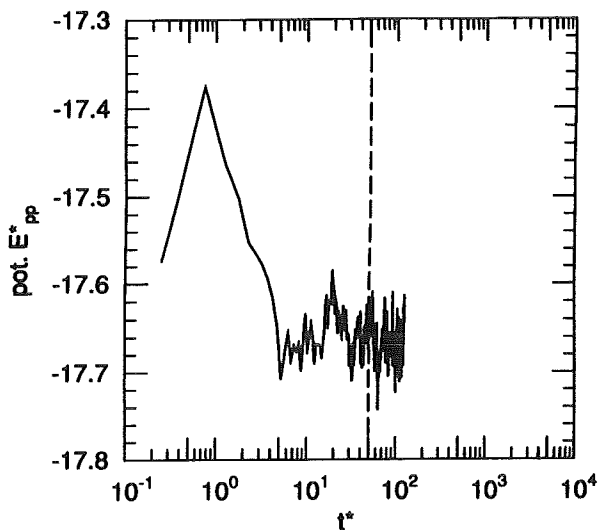
Tabel 5.1 Overzicht van de simulatietemperaturen en -tijden

simulatie nr.	temperatuur (T^*)	opstarttijd (t_{op}^*)	produktietijd (τ_p^*)
1	0.3	700	690
2	0.6	500	700
3	0.9	300	700
4	1.2	75	325
5	1.5	50	75
6	1.8	50	75
7	2.0	50	335

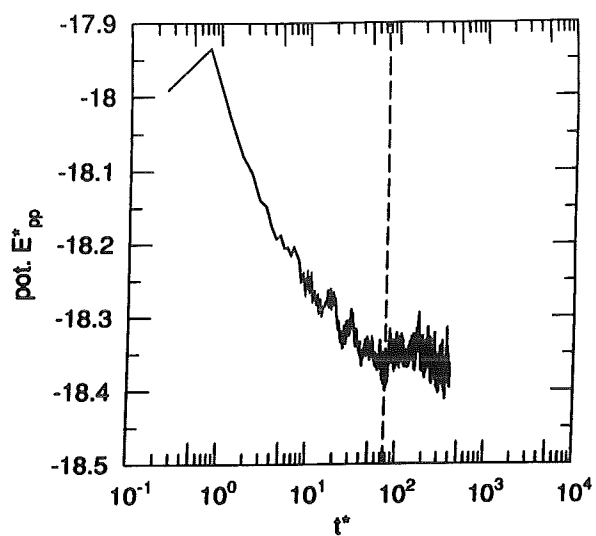
simulatie nr.	temperatuur (T^*)	afkoeltijd (t^*)	tijd op $T^* = 0.3$ (τ_p^*)
8	2.0 $\rightarrow$ 0.3	170	25



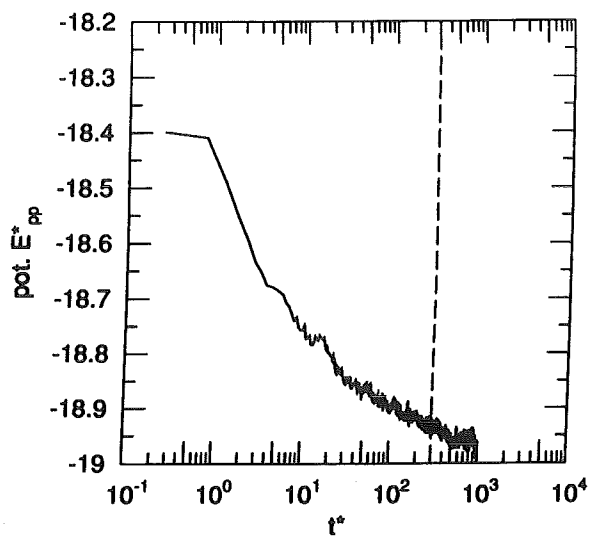
Figuur 5.1 De potentiële energie op $T^* = 2.0$, elk punt representeert een gemiddelde over 50 tijdstappen. De onderbroken lijn geeft de opstarttijd aan.



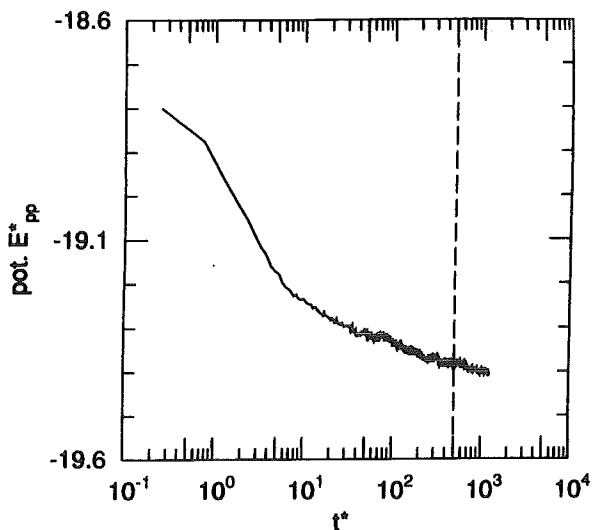
Figuur 5.2 De potentiële energie op $T^* = 1.5$, elk punt representeert een gemiddelde over 50 tijdstappen. De onderbroken lijn geeft de opstarttijd aan.



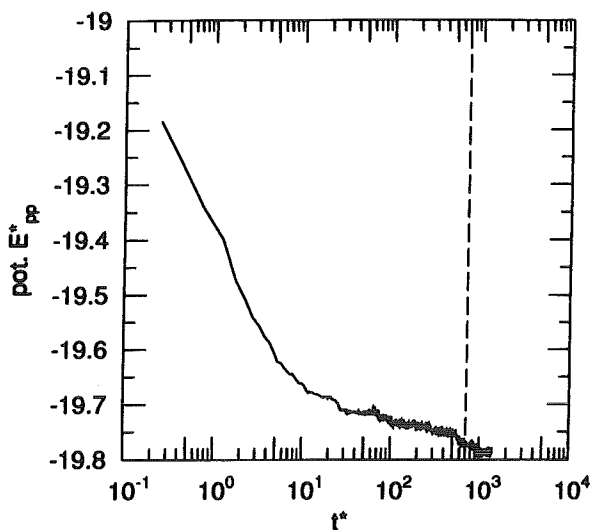
Figuur 5.3 De potentiële energie op $T^* = 1.2$, elk punt representeert een gemiddelde over 50 tijdstappen. De onderbroken lijn geeft de opstarttijd aan.



Figuur 5.4 De potentiële energie op $T^* = 0.9$, elk punt representeert een gemiddelde over 50 tijdstappen. De onderbroken lijn geeft de opstarttijd aan.



Figuur 5.5 De potentiële energie op $T^* = 0.6$, elk punt representeert een gemiddelde over 50 tijdstappen. De onderbroken lijn geeft de opstarttijd aan.



Figuur 5.6 De potentiële energie op $T^* = 0.3$, elk punt representeert een gemiddelde over 50 tijdstappen. De onderbroken lijn geeft de opstarttijd aan.

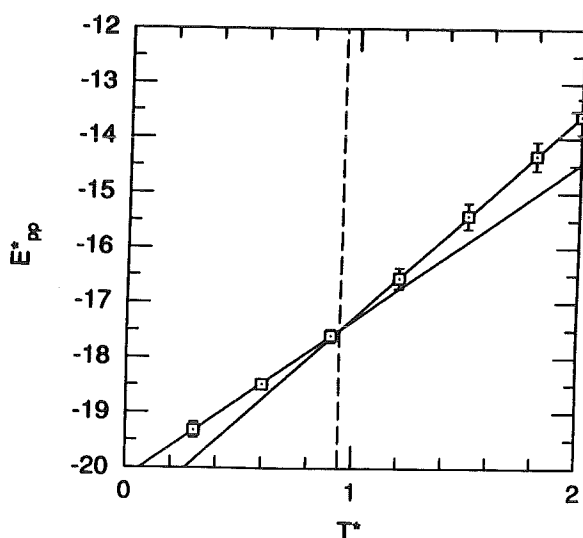
5.2 De glasovergang

De experimenteel waargenomen glasovergang kenmerkt zich door een verandering in de thermodynamische materiaaleigenschappen. Zo treedt er bijvoorbeeld een knik op in het verloop van de totale energie tegen de temperatuur. Dit houdt in dat de soortelijke warmte verandert, welke bij constant volume wordt gegeven door

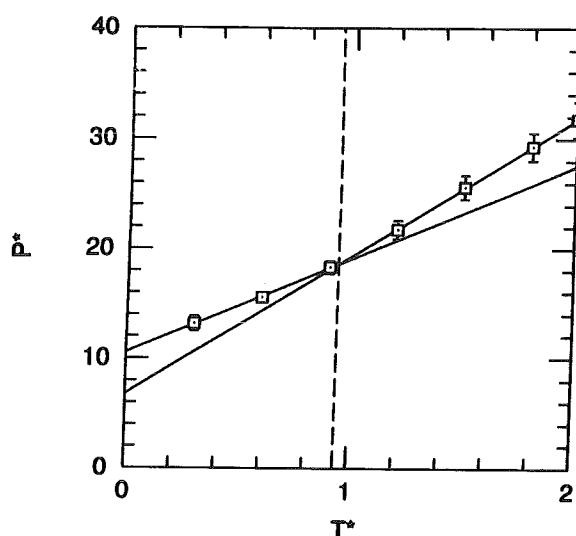
$$C_V = \frac{dE}{dT} \quad (5.1)$$

Boven de glasovergang krijgen de atomen meer bewegingsvrijheid (het systeem gaat van vast naar vloeistof) en wordt de temperatuurafhankelijkheid van de potentiële energie (en dus ook de totale energie) groter.

In figuur 5.7 is voor de uitgevoerde simulaties de totale energie per atoom E_{pp} gemiddeld over de hele produktietijd tegen de temperatuur uitgezet. Het snijpunt van de twee beste rechten ligt op $T^* = 0.95$. Duidelijk is te zien dat de soortelijke warmte verandert, namelijk van $2.9 k_b$ naar $3.7 k_b$. De potentiële energie (hier niet weergegeven) vertoont natuurlijk een zelfde verloop.



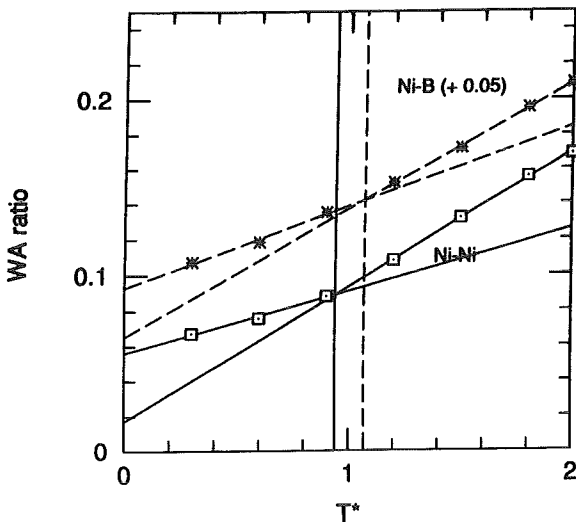
Figuur 5.7 De over de produktietijd gemiddelde totale energie per atoom tegen de temperatuur. De foutenbalken geven de standaard deviatie aan. De stippellijn gaat door het snijpunt van de twee kleinste-kwadraten rechten door de data punten en ligt op $T^* = 0.95$.



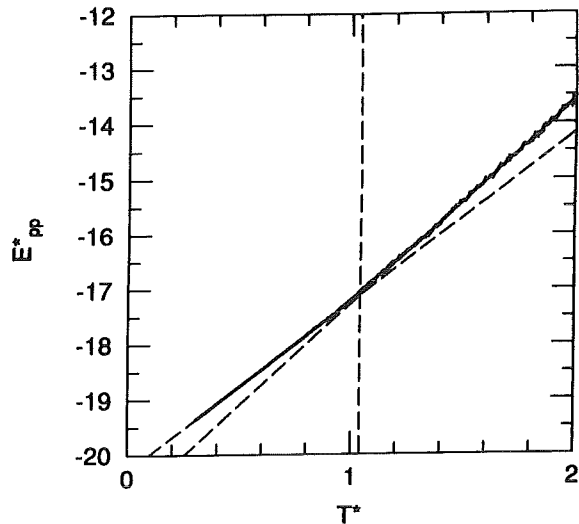
Figuur 5.8 De over de produktietijd gemiddelde druk tegen de temperatuur. De foutenbalken geven de standaard deviatie aan. De stippellijn geeft het snijpunt van de twee kleinste-kwadraten rechten door de data punten en ligt op $T^* = 0.94$.

In figuur 5.8 is de druk tegen de temperatuur uitgezet. Doordat het volume tijdens de simulaties constant is, stijgt de druk met de temperatuur. De druk is net als de totale energie per atoom gemiddeld over de hele produktietijd en heeft een overgangspunt op $T^* = 0.94$. Zoals ook al bij het bespreken van het effect van de Cowlam / Hafner / Lennard-Jones potentiaal op de RMC-configuratie is opgevallen is de waarde van de druk abnormaal groot. Dit is voornamelijk het gevolg van de staart van de potentiaal (paragraaf 4.6.5).

De in paragraaf 3.2.2 besproken Wendt-Abraham ratio blijkt ook een knik te vertonen. De WA-ratio is voor Ni-Ni resp. Ni-B berekend uit de over de produktietijd gemiddelde $g_{NiNi}(r)$ resp. g_{NiB} en is weergegeven in figuur 5.9. De maxima en minima in de paarcorrelatie functie zijn berekend door voor 7 datapunten rond het betreffende maximum of minimum een tweede en een derde orde polynoom te fitten en de twee hieruit volgende maxima of minima gewogen te middelen. De ratio is niet bepaald voor B-B omdat de eerste piek in $g_{BB}(r)$ gesplitst is en de fitprocedure hier niet goed functioneert. De overgang in de WA-ratio voor Ni-Ni resp. Ni-B ligt bij $T^* = 0.94$ resp. $T^* = 1.07$. Bij stijgende temperatuur neemt de piekhoogte van de radiële distributie functie af, als gevolg van de vergroting van de gemiddelde trillingsamplitude van de atomen (paragraaf 5.3.1). De paarcorrelatie functie is nauw verwant aan de radiële distributie functie (paragraaf 3.2.3) en de invloed van de temperatuur op beide functies is gelijk. De knik in de WA-ratio geeft dus een verandering aan in de temperatuurafhankelijkheid van de trillingsamplitudes van de atomen. Overigens werd de overgang in de Wendt-Abraham ratio niet waargenomen in een simulatie aan $Ni_{80}P_{20}$ [Lewis, 1991].



Figuur 5.9 De Ni-Ni en Ni-B Wendt-Abraham ratio tegen de temperatuur. De verticale lijnen geven het snijpunten van de kleinste-kwadraten rechten, welke resp. voor Ni-Ni ligt op $T^* = 0.94$ en voor Ni-B ligt op $T^* = 1.07$. De Ni-B curve is verhoogd met 0.05.



Figuur 5.10 Het verloop van de totale energie per (Ni + B) atoom tegen de T^* tijdens het afschrikken simulatie nr. 8. De afschriksnelheid is 1.4×10^{13} K/s. Elk punt representeert een gemiddelde over 50 tijd-stappen. De verticale stippellijn geeft het snijpunt van de kleinste-kwadraten rechten en ligt op $T^* = 1.04$.

Omdat de weergegeven grootheden meer betrekking hebben op de structuur dan op de dynamica van het systeem, kan de overgang gezien worden als de calorimetrische glasovergang bij oneindig langzaam opwarmen met de glasovergangstemperatuur $T_g^* = 0.94$. (De overgang in de WA-ratio van Ni-B is bij de bepaling niet meegenomen omdat het aantal Ni-Ni buren ± 5 maal groter is het aantal Ni-B buren.) De orde-grootte van T_g^* is correct. De T_g van $Ni_{81}B_{19}$ is voorzover bekend nog niet experimenteel bepaald maar van $Fe_{80}B_{20}$ en $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$ is bekend dat de T_g rond de 680 K ligt [Mulder, 1983]. Een ruwe schatting voor $Ni_{81}B_{19}$ geeft dus $T_g \approx 680$ K ($T_g^* \approx 0.69$).

Simulatie nummer 8 is uitgevoerd met een continue afkoelsnelheid. Het systeem doorloopt alle temperaturen en moet dus ook een glasovergang tegenkomen. Zoals in figuur 5.10 (E^* tegen t^*) is weergegeven blijkt dit ook inderdaad het geval te zijn. De glasovergang in de afgeschrikte vloeistof ligt op $T_g^* = 1.04$ en is hoger dan de calorimetrische T_g^* bij oneindig langzaam opwarmen. Dit voldoet geheel aan de verwachtingen: T_g ligt hoger naarmate de afkoelsnelheid groter wordt.

5.3 De structuuranalyse

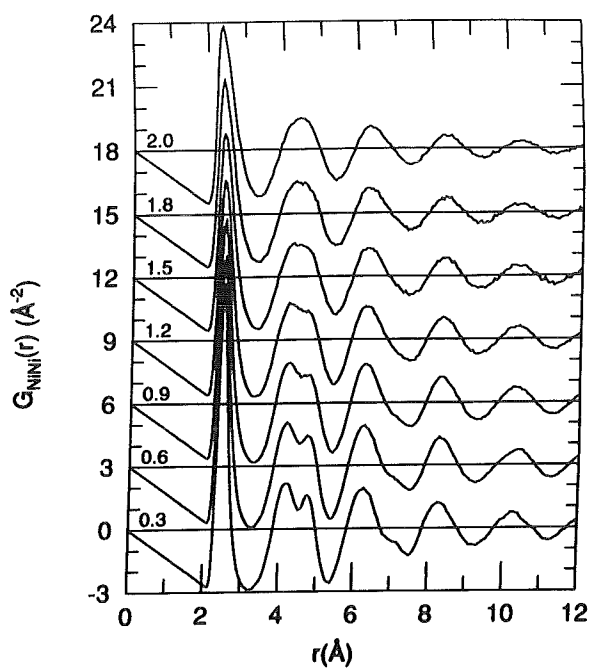
De overeenkomsten en verschillen tussen de radiële distributie functie van een systeem met de Cowlam / Hafner / Lennard-Jones potentiaal en de radiële distributie functie van de RMC-configuratie zijn in paragraaf 4.6.5 al uitvoerig besproken. In paragraaf 5.3.1 wordt temperatuurafhankelijkheid van de radiële distributie functie toegelicht. De naaste buren verdeling wordt besproken in paragraaf 5.3.2 en de Voronoi volumes in paragraaf 5.3.3.

5.3.1 De temperatuurafhankelijkheid van de radiële distributie functie

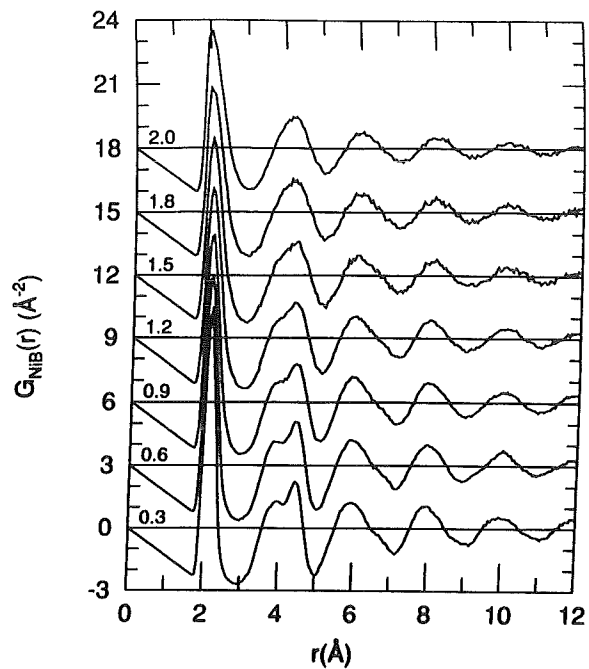
Om het effect van de temperatuur op de structuur te onderzoeken zijn in de figuren 5.11, 5.12 en 5.13 respectievelijk de $G_{NiNi}(r)$'s, de $G_{NiB}(r)$'s en de $G_{BB}(r)$'s weergegeven voor alle onderzochte temperaturen. Alle weergegeven $G_{ij}(r)$'s zijn gemiddeldes over de gehele produktietijd. Duidelijk is te zien dat naarmate de temperatuur hoger wordt:

- de hoogte van de pieken afneemt,
- de schouder uit de tweede piek verdwijnt,
- het secundaire maximum op 7 Å in de $G_{NiNi}(r)$'s en de $G_{NiB}(r)$'s verdwijnt.

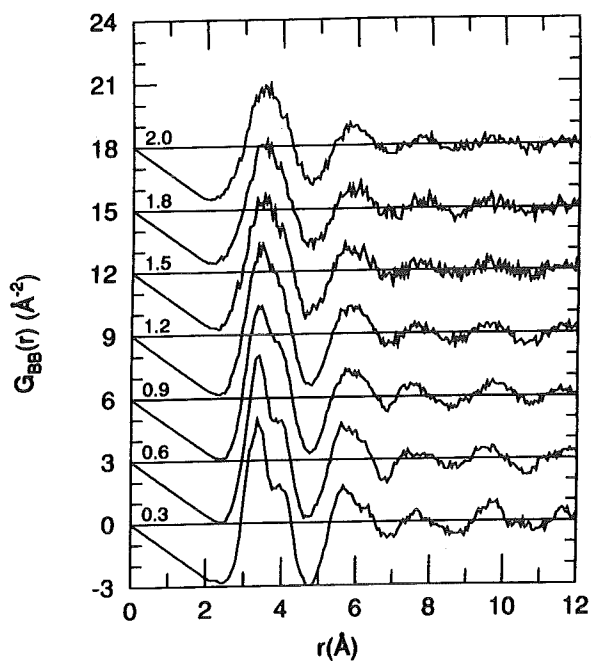
Over het geheel gezien kan gesteld worden dat de curves "uitsmeren". Dit wordt veroorzaakt door het groter worden van de trillingsamplitude van de atomen bij stijgende temperatuur. De atomen hebben veel meer posities tot hun beschikking en de orde in de structuur wordt minder. Het verdwijnen van de schouder wordt vaak gezien als een teken dat de structuur is overgegaan naar de vloeistofstructuur.



Figuur 5.11 De partiële Ni-Ni radiële distributie functie voor 7 temperaturen. Elke curve is gemiddeld over de produktietijd.



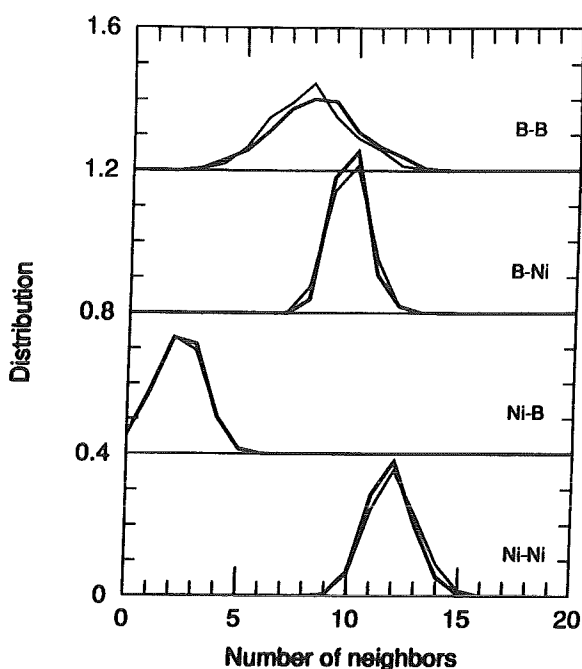
Figuur 5.12 De partiële Ni-B radiële distributie functie voor 7 temperaturen. Elke curve is gemiddeld over de produktietijd.



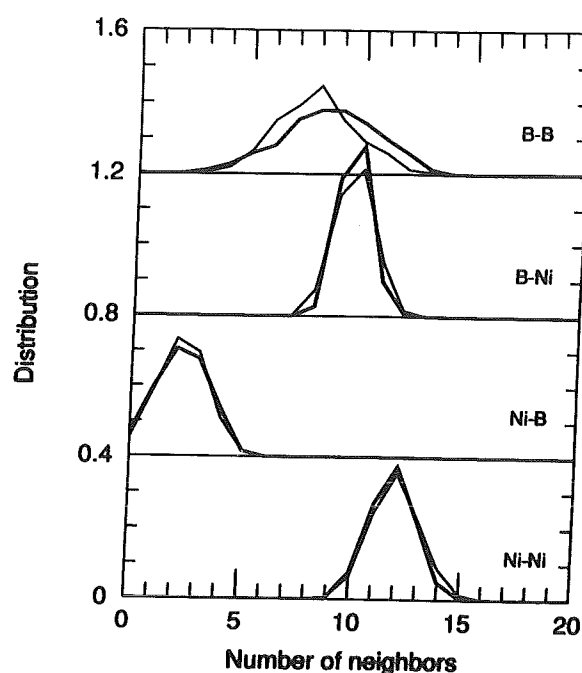
Figuur 5.13 De partiële B-B radiële distributie functie voor 7 temperaturen. Elke curve is gemiddeld over de produktietijd.

5.3.2 De verdeling van de naaste buren

Buren zijn die atomen die binnen de maximale buurafstand van het te bestuderen atoom afliggen. De maximale buurafstand wordt zo gekozen dat hij de eerste piek van de radiële distributie functie wel en de tweede piek niet omvat (paragraaf 3.2.5). Voor het hier onderzochte systeem zijn de maximale buurafstanden; voor Ni-Ni $r_N = 3.3 \text{ \AA}$, voor Ni-B $r_N = 3.0 \text{ \AA}$ en voor B-B $r_N = 4.6 \text{ \AA}$. Figuur 5.14 geeft de burendistributie bij $T^* = 0.3$ gemiddeld over de gehele produktietijd en vergelijkt deze met de burendistributie van de RMC-configuratie. De overeenkomst is goed, alleen de B-B burendistributie is naar een iets te hoog aantal buren verschoven.

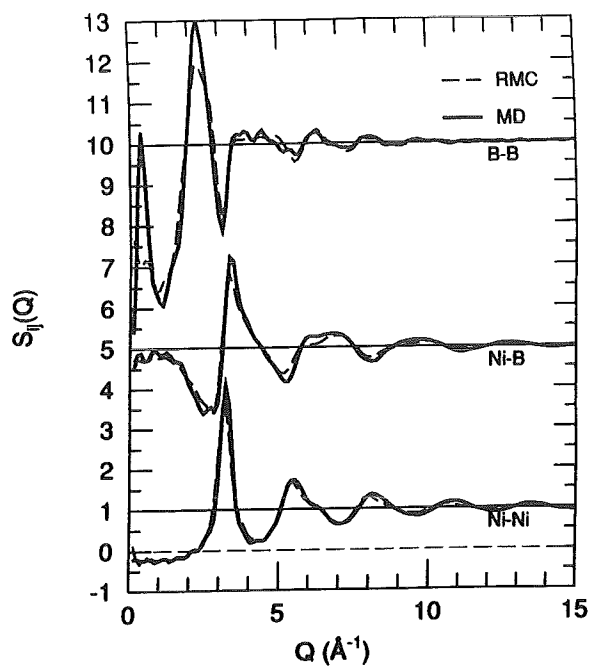


Figuur 5.14 De burendistributie bij $T^* = 0.3$, gemiddeld over de produktietijd en die van de RMC-configuratie.

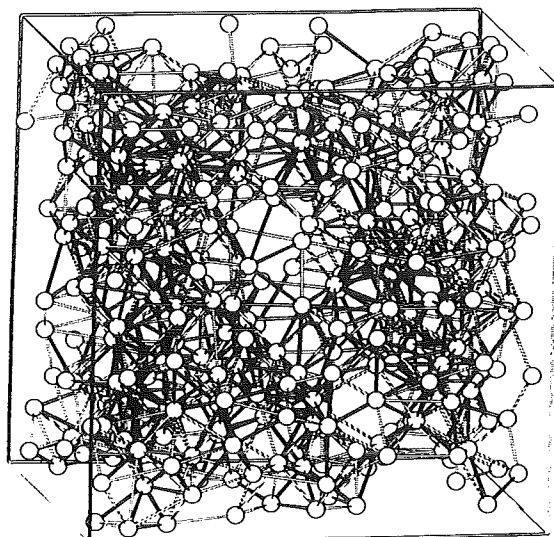


Figuur 5.15 De burendistributie van het afgeschrikte systeem op $T^*=0.3$ gemiddeld over de produktietijd en die van de RMC-configuratie.

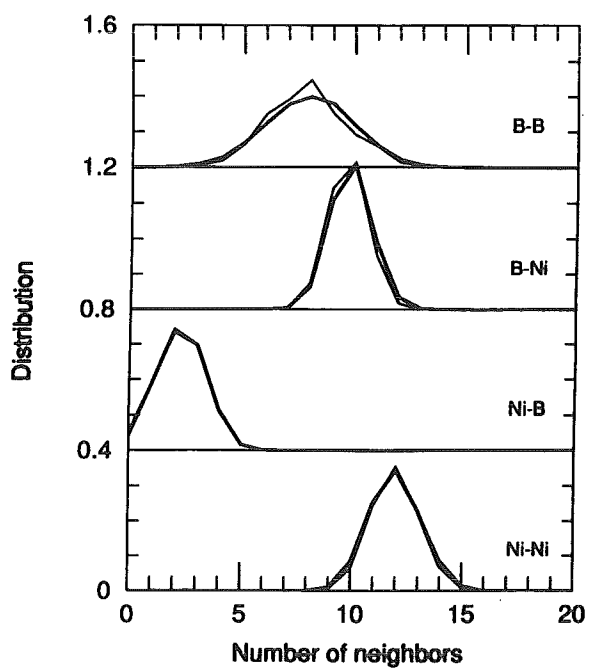
In figuur 5.15 is de burendistributie weergegeven voor het afgeschrikte systeem. De overeenkomst met RMC is over het geheel gezien iets slechter, waarbij de B-B burendistributie nog iets verder is opgeschoven. Kennelijk is er in de afgeschrikte structuur toch een tendens tot ontmenging (paragraaf 4.6.3), waarbij het aantal B-B buren toeneemt. In figuur 5.16 is de structuurfactor van de afgeschrikte simulatie gegeven bij $T^* = 0.3$ en in figuur 5.17 zijn de posities van de B-atomen afgebeeld bij $T^* = 0.3$ op $t^* = 170$ (het einde van de afkoelperiode). De structuurfactor blijkt een kleine piek te vertonen op $Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ en het afgeschrikte systeem is dus een enigzins ontmengd. In figuur 5.17 is dit te zien als een clustering van de B atomen.



Figuur 5.16 De structuurfactor van het afgeschikte systeem bij $T^* = 0.3$, gemiddeld over 17 configuraties in de produktietijd.



Figuur 5.17 De posities van de B atomen van het afgeschikte systeem bij $T^* = 0.3$ op $t^* = 170$.

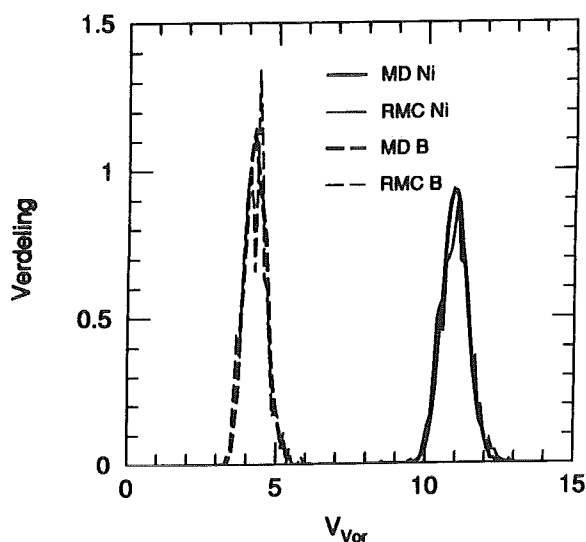


Figuur 5.18 De burendistributie bij $T^* = 2.0$, gemiddeld over de produktietijd en die van de RMC-configuratie.

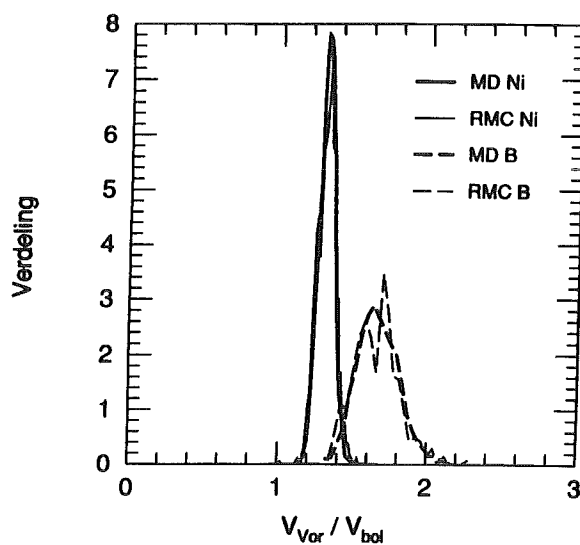
Figuur 5.18 geeft tenslotte de burendistributie voor het systeem op $T^* = 2.0$. De overeenkomst met de RMC burendistributie is zeer goed. Dit is opmerkelijk daar de verwachting is dat de burendistributie bij temperatuurverhoging, als gevolg van de grotere gemiddelde trillingsamplitude van de atomen, breder zal worden. Een mogelijke verklaring voor de betere overeenkomst volgt uit een vergelijking met radiële distributie functie. Bij het bestuderen van de radiële distributie functie op $T^* = 0.6$ blijkt dat de eerste pieken hoger zijn dan die van de RMC-configuratie (paragraaf 4.6.5). Verder is bij het bespreken van de temperatuurafhankelijkheid van de radiële distributie functie opgemerkt dat de hoogte van de pieken afneemt bij temperatuurstijging (paragraaf 5.3.1). De verbetering in overeenkomst van de burendistributie bij temperatuurstijging gaat dus gepaard met een betere overeenkomst tussen de eerste piek hoogtes van de radiële distributie functie van de RMC en de configuratie op $T^* = 2.0$ radiële distributie functie.

5.3.3 De Voronoi volumes

De Voronoi volumes zijn berekend met de *radical plane* methode (paragraaf 3.2.6) met effectieve harde bol stralen $1.26 \text{ \AA}$ voor Ni en $0.85 \text{ \AA}$ voor B, die corresponderen met de eerste piekposities in de partiële $G_{ij}(r)$'s voor Ni-Ni en Ni-B [Lamparter, 1982]. De distributie van de Voronoi volumes bij $T^* = 0.3$ en die van de RMC-configuratie zijn weergegeven in figuur 5.19. De gelijkenis met de RMC-configuratie is goed. De RMC Voronoi volume verdeling vertoont meer ruis omdat de verdeling slechts bepaald is uit één configuratie. Uit de figuur volgt dat het kleinere B minder volume in beslag neemt.



Figuur 5.19 De Voronoi volume distributie voor Ni en B bij $T^* = 0.3$, gemiddeld over 7 configuraties uit de produktietijd en die voor de RMC-configuratie.



Figuur 5.20 De distributie van Voronoi volumes gedeeld door het harde bol volume voor Ni en B bij $T^* = 0.3$, gemiddeld over 7 configuraties uit de produktietijd en die voor de RMC-configuratie.

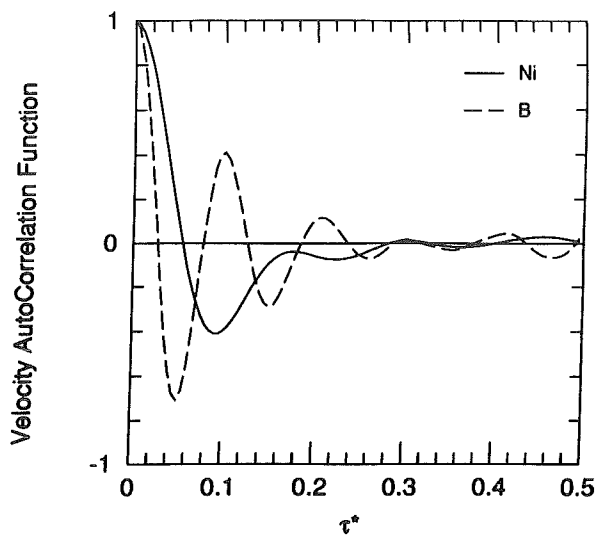
Indien de Voronoi volumes gedeeld worden door het corresponderende harde bol volume V_{bol} van Ni en B atomen (figuur 5.20) valt op dat de B atomen ruimer in hun Voronoi volume passen dan de Ni atomen. Ter vergelijking: Uit de burendistributie (paragraaf 5.3.2) volgt dat elk Ni atoom gemiddeld 12 Ni buren heeft. Het relatieve Voronoi volume van een gemiddeld Ni atoom volgt uit het volume van een regelmatig 12-vlak gedeeld door het bijpassende bolvolume, zijnde 1.35. Dit strookt met figuur 5.20 en de Ni atomen zitten dus gemiddeld in de dichtstgepakte structuur. Stel dat de B atomen in de octaëder holtes van deze dichtstgepakte structuur zitten. Het relatieve Voronoi volume is dan gelijk aan 1.65. Ook dit strookt met figuur 5.20, al is het gemiddelde aantal Ni buren van de B atomen volgens de buren distributie gelijk aan 9. Hieruit blijkt dus dat het relatieve Voronoi volume afneemt naarmate het aantal buren toeneemt en de constatering dat de B-atomen ruimer in hun Voronoi volume passen dan de Ni atomen is dus een gevolg van de omringing van deze atomen.

5.4 De dynamische analyse

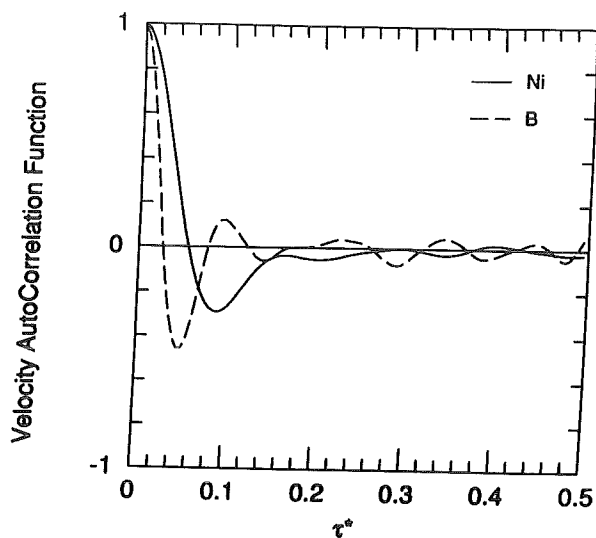
De structuur van het systeem is bepalend voor de bewegingsmogelijkheden van de atomen. De ruimte- en tijdcorrelaties in de atombewegingen zeggen dan ook iets over de structuur; tijdcorrelaties worden besproken in paragraaf 5.4.1. Voor korte tijden treedt er nog geen diffusie op en voeren de atomen alleen een gelokaliseerde trilling uit. De grootte van deze trilling wordt besproken in paragraaf 5.4.2. Voor langere tijden treedt er wel diffusie op, dit volgt uit de toename van de *mean square drift* (paragraaf 5.4.3). De verdeling van de verplaatsingen van de atomen (de zogenaamde Van Hove functie) wordt besproken in paragraaf 5.4.4 en de gezamenlijke beweging van atomen (ruimtecorrelatie) in de vorm van ketens wordt toegelicht in paragraaf 5.4.5.

5.4.1 De snelheidsautocorrelatie functie

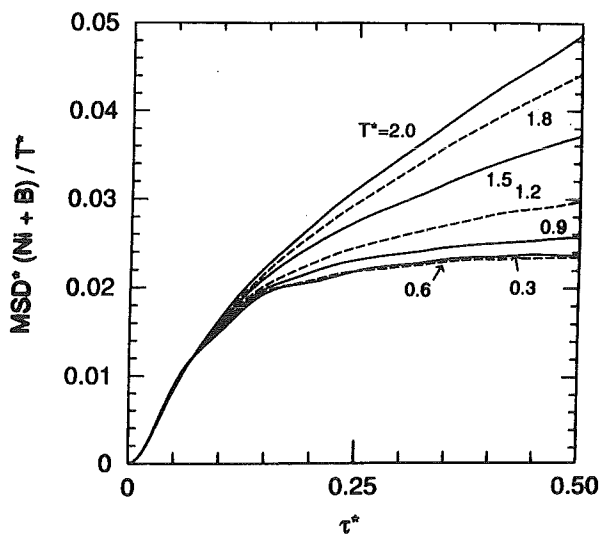
In de figuren 5.21 en 5.22 zijn de snelheidsautocorrelatie functies (VACF) op $T^* = 0.3$ en op $T^* = 2.0$. De VACF geeft de correlatie tussen de beginsnelheid $\underline{v}(0)$ en de snelheid op tijdstip τ . In beide gevallen trillen de lichte B atomen met een hogere gemiddelde frequentie dan het Ni. In de vloeistof zijn de oscillaties sneller uitgedempt dan in de amorfe toestand. De oscillaties komen voort uit trillingen in een potentiaal put, oftewel de kooi van buren. Deze trillingen strekken zich in de amorfe structuur over langere tijd uit dan in de vloeistof, m.a.w. het snelheidsgeheugen van de atomen is in de vloeistof van kortere duur.



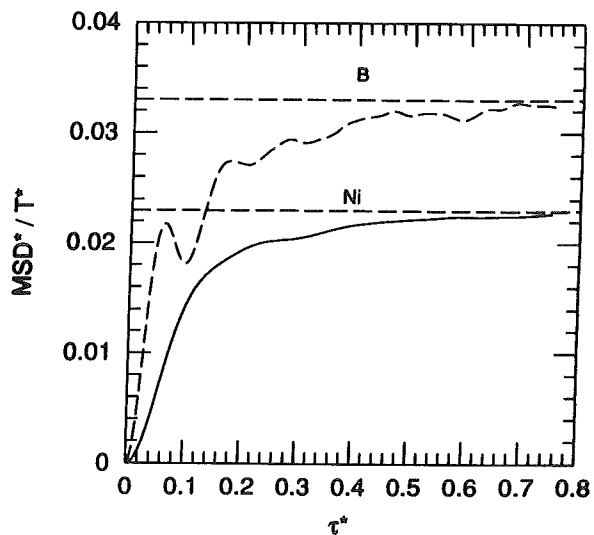
Figuur 5.21 De snelheidsautocorrelatie functie voor de Ni en B atomen van het systeem op $T^* = 0.3$, gemiddeld over de produktietijd.



Figuur 5.22 De snelheidsautocorrelatie functie voor de Ni en B atomen van het systeem op $T^* = 2.0$, gemiddeld over de produktietijd.



Figuur 5.23 De mean square drift van Ni en B samen gedeeld door T^* voor alle T^* , gemiddeld over 7 MSD's gedurende de produktietijd.



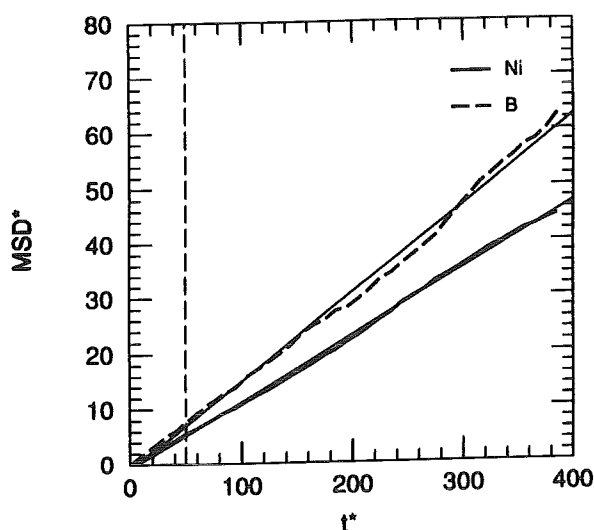
Figuur 5.24 Het gemiddelde van 7 mean square drift's gedeeld door $T^* = 0.3$ van Ni en B, gemiddeld over 7 MSD's gedurende de produktietijd. De onderbroken lijn ligt op 0.023 voor Ni en 0.033 voor B.

5.4.2 De kooibeweging

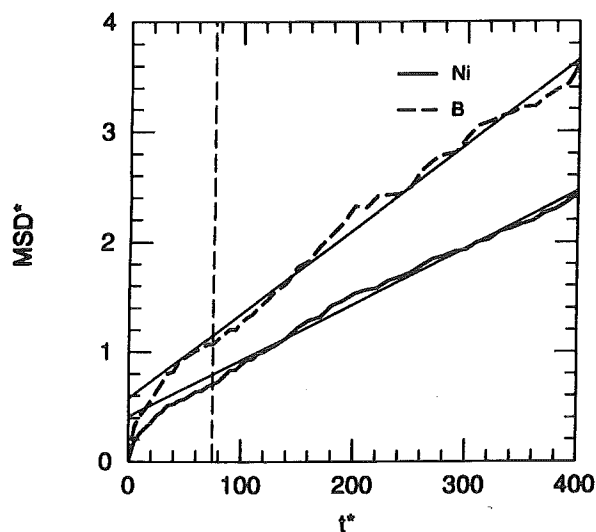
Gedurende een kort tijdsinterval (τ^* klein) beweegt een atoom alleen in een ruimte die wordt afgebakend door zijn directe burens: een kooi. De MSD van de trilling die het hier uitvoert is voor een kwadratische potentiaal put (harmonische trilling) lineair afhankelijk van de temperatuur en niet van de structuur of de diffusiecoëfficiënt. Na een bepaalde tijd $\tau^* > 0$ zullen atomen naast trillen ook diffunderen en zal hun afgelegde afstand groter worden dan de amplitude van de trilling. In figuur 5.23 is de (totale MSD*) / T^* uitgezet voor alle temperaturen. In de figuur is te zien dat voor $\tau^* < 0.1$ de zeven curves zeer goed samenvallen, zoals ook verwacht wordt voor trillingen. Bij grotere tijden levert de diffusie een bijdrage en lopen de curves uit elkaar. Bij $T^* = 0.3$ en $T^* = 0.6$ is de bijdrage van diffusie zeer gering. Daarom worden de verzadigingswaarden voor Ni en B apart bepaald op $T^* = 0.3$, door zeven maal de MSD* voor Ni en B voor kleine τ^* te bepalen en deze te middelen (figuur 5.24). De verzadigingswaarde van de kooibijdrage $\approx 0.023 T^*$ voor Ni en $\approx 0.033 T^*$ voor B.

5.4.3 De mean square drift

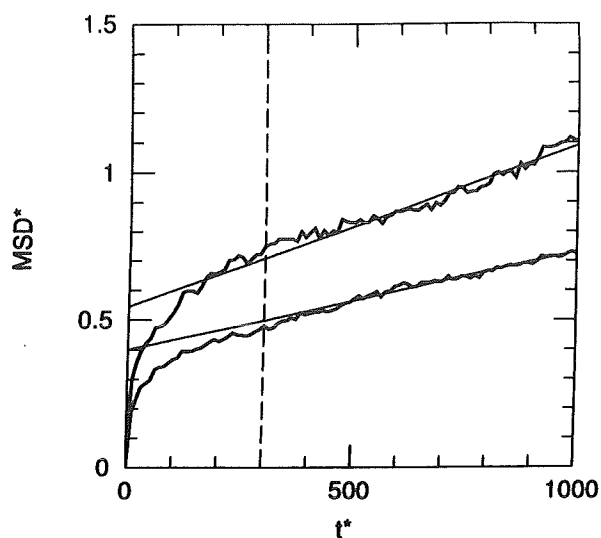
De *mean square drift* (MSD) (paragraaf 3.3.3) voor de Ni en B atomen van de systemen op $T^* = 2.0$ en 1.2 vanaf $t = 0$ zijn in de figuren 5.25 en 5.26 weergegeven. Het valt op dat de gemiddelde kwadratische verplaatsing van het kleinere B groter is dan die van het grotere Ni. Verder is de MSD sterk afhankelijk van de temperatuur. De twee systemen bevinden zich in de vloeistooftoestand en vertonen een lineair verloop met de tijd (Het systeem op $T^* = 1.2$ heeft een korte aanlooptijd nodig.).



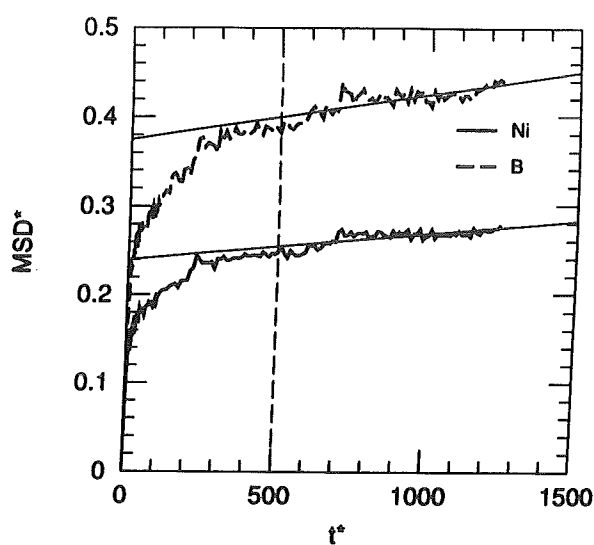
Figuur 5.25 De mean square drift bij $T^* = 2.0$ vanaf $t^* = 0$, de dikke lijn is de MSD en de dunne lijn is de kleinste-kwadraten rechte door de MSD na de opstarttijd (de onderbroken lijn).



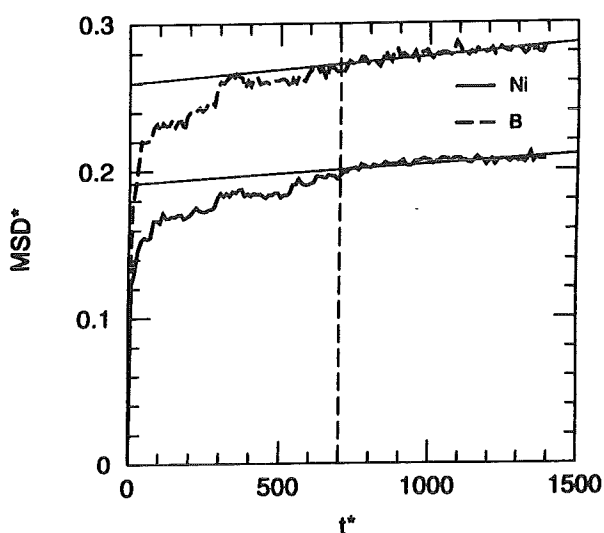
Figuur 5.26 De mean square drift bij $T^* = 1.2$ vanaf $t^* = 0$, de dikke lijn is de MSD en de dunne lijn is de kleinste-kwadraten rechte door de MSD na de opstarttijd (de onderbroken lijn).



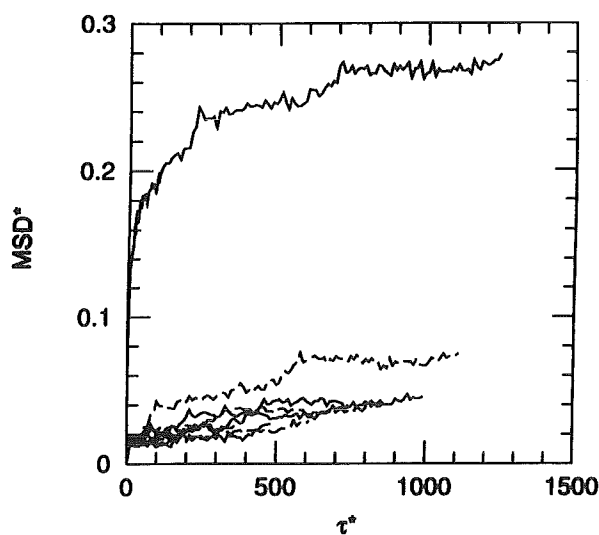
Figuur 5.27 De mean square drift bij $T^* = 0.9$ vanaf $t^* = 0$, de dikke lijn is de MSD en de dunne lijn is de kleinste-kwadraten rechte door de MSD na de opstarttijd (de onderbroken lijn).



Figuur 5.28 De mean square drift bij $T^* = 0.6$ vanaf $t^* = 0$, de dikke lijn is de MSD en de dunne lijn is de kleinste-kwadraten rechte door de MSD na de opstarttijd (de onderbroken lijn).



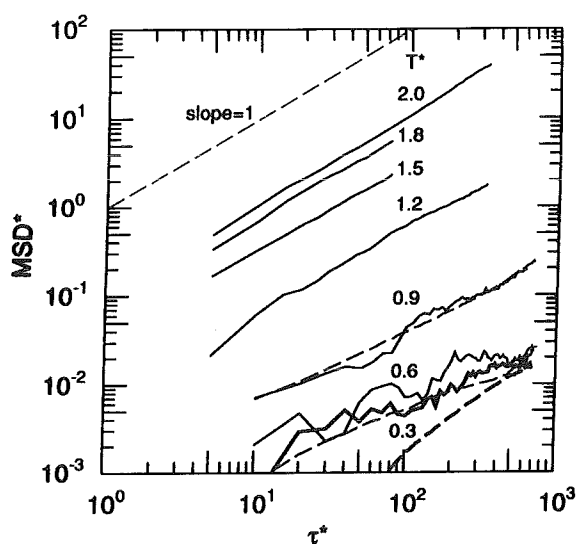
Figuur 5.29 De mean square drift bij $T^* = 0.3$ vanaf $t^* = 0$, de dikke lijn is de MSD en de dunne lijn is de kleinste-kwadraten rechte door de MSD na de opstarttijd (de onderbroken lijn).



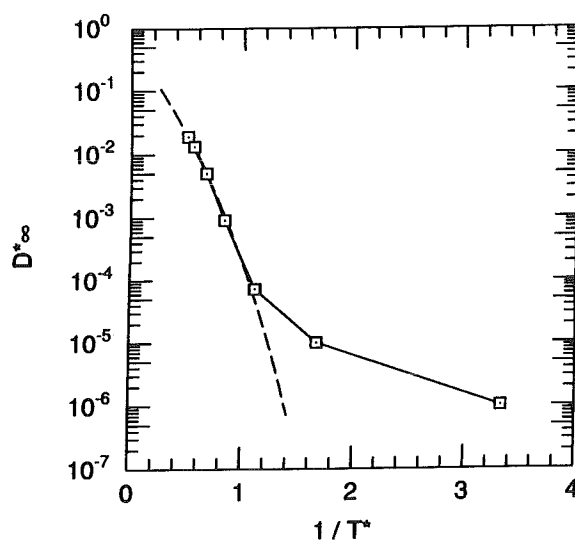
Figuur 5.30 De mean square drift van Ni bij $T^* = 0.6$ voor de begintijden $\tau^* = 125n$ met $n = 0$ t/m 9. De bovenste curve begint op $t^* = 0$ en voor elke volgende begintijd is MSD kleiner en is de curve korter.

In de figuren 5.27, 5.28 en 5.29 is de MSD voor de Ni en B atomen gegeven van de systemen op $T^* = 0.9, 0.6$ en 0.3 vanaf $t = 0$. De gemiddelde kwadratische verplaatsing in de amorfe toestand ($T^* < 0.94$) is vele malen kleiner dan die in de vloeistoestand ($T^* = 2.0$; figuur 5.25). Tevens heeft de MSD bij aanvang geen lineair verloop met de tijd, maar vertoont een kromming die lijkt op een aflopende e-macht. Dit gebied wordt geïdentificeerd als het gebied van de simulatielaxatie (paragraaf 5.1). Voor de produktietijd zijn kleinste-kwadraten rechten aangegeven. Het is te zien dat de MSD gedurende de produktietijd niet geheel lineair loopt, maar de keuze voor de opstarttijden lijkt gerechtvaardigd te worden.

In de figuur 5.30 is de MSD op $T^* = 0.6$ nog een keer uitgezet maar nu met een in de tijd opschuivend begintijdstip. De figuur toont aan dat de aanvankelijke stijging het grootst is voor de curve die begint op $t^* = 0$ en steeds kleiner wordt naarmate het beginpunt verder opschuift in de tijd. De kromming treedt dus inderdaad niet voor elk willekeurig tijdstip op maar is deel van de af te leggen weg naar evenwicht. Uit de figuur blijkt ook dat de helling van de MSD op $T^* = 0.6$ blijft afnemen en tijdens de duur van de simulatie geen evenwicht bereikt.



Figuur 5.31 De $\log(\text{msd}^*)$ van de Ni atomen tegen de $\log(\tau^*)$ voor alle T^* sinds het begin van de produktietijd. De MSD is gecorrigeerd voor de kooibeweging. De dik gedrukte curves zijn voor $T^* = 0.3$ en de onderbroken lijnen geven de gemiddelde MSD.



Figuur 5.32 De Arrhenius plot van de diffusiecoëfficiënt van Ni (doorgetrokken lijn) en de Fulcher-Vogel fit (onderbroken lijn).

De Einstein relatie voor diffusie voorspelt voor lange tijden een constante helling voor de MSD tegen de tijd indien het systeem in evenwicht is, d.w.z. de diffusiecoëfficiënt is constant. In een log (MSD) tegen log (tijd) grafiek moet de helling dus gelijk zijn aan 1. De verwachting is dat dit in ieder geval voor de simulaties boven de glastemperatuur het geval is. Alle lijnen vertonen echter voor korte τ^* een afbuiging naar grotere MSD. Door de MSD resultaten te corrigeren voor de kooibeweging ($0.023 T^*$ voor Ni) verdwijnt deze afbuiging en vinden we het verwachte gedrag (figuur 5.31) voor $T^* \geq 0.9$. Voor temperaturen onder T_g^* gaat dit niet op.

De onderbroken lijnen in figuur 5.31 geven de gemiddelde MSD. Deze zijn berekend door de produktietijd te verdelen in stukken met tijdsinterval τ , voor ieder interval de MSD te bepalen en deze vervolgens te middelen. Omdat de produktietijd constant is zal naarmate τ groter wordt, het aantal MSD's waarover gemiddeld kan worden dus kleiner worden. Dit verklaart waarom de stippellijnen uiteindelijk de getrokken lijnen raken. Uit het verschil tussen de gestippelde en de getrokken lijn wordt duidelijk dat de MSD bij $T^* = 0.3$ niet hetzelfde beeld geeft voor elk tijdsinterval. De invloed van de processen die zich hier afspelen verandert dus met de tijd.

De Einstein relatie stelt dat de helling in de MSD gelijk is aan $1/6$ maal de diffusiecoëfficiënt. Voor alle temperaturen is op een zo laat mogelijke tijd de helling bepaald en de diffusiecoëfficiënt berekend voor Ni. De resultaten zijn uitgezet in een Arrhenius plot (figuur 5.32).

De diffusiecoëfficiënt voor $T^* \geq 0.9$ heeft geen Arrhenius verband met de temperatuur. Zoals aangegeven in figuur 5.32 (de onderbroken lijn) geeft een zogenaamde Fulcher-Vogel fit [Thirumalai, 1993],

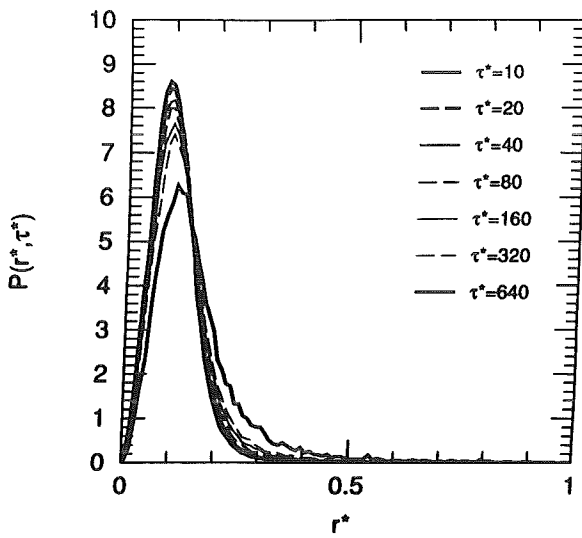
$$D = A \exp\left[\frac{-B}{T - T_0}\right] \quad (5.2)$$

met $T_0^* = 0.3$, $B^* = 5.5$ en $A^* = 0.48$ geeft een beter resultaat (Bij een Arrhenius verband zou T_0 gelijk zijn aan nul.).

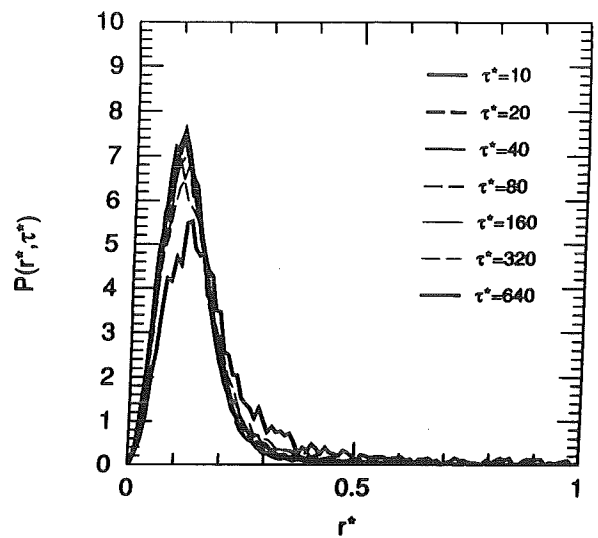
De logaritme van de diffusiecoëfficiënt vertoont een kromming voor lage T^* . De diffusiecoëfficiënt en dus ook de bewegelijkheid van de atomen is hier onverwacht hoog. Of dit alleen het gevolg is van simulatierelaxatie of dat ook structuurrelaxatie hier een rol in speelt is niet te zeggen.

5.4.4 De Van Hove functie

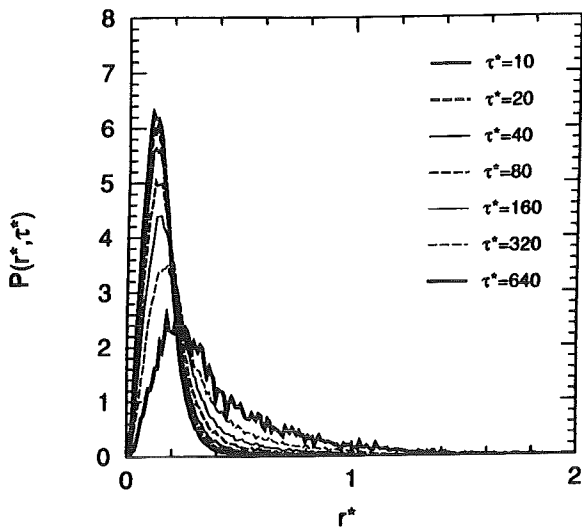
De Van Hove functie is voor de Ni en B atomen voor verschillende tijdsintervallen τ^* bij $T^* = 0.9$ en 0.6 weergegeven in de figuren 5.33 t/m 5.36. In deze figuren heeft zoveel mogelijk middeling over de produktietijd plaatsgevonden. Naarmate τ^* toeneemt, neemt de mogelijkheid tot middelen af en wordt de ruis dus groter. In de figuren is duidelijk te zien dat de verplaatsing toeneemt met de tijd en met de temperatuur.



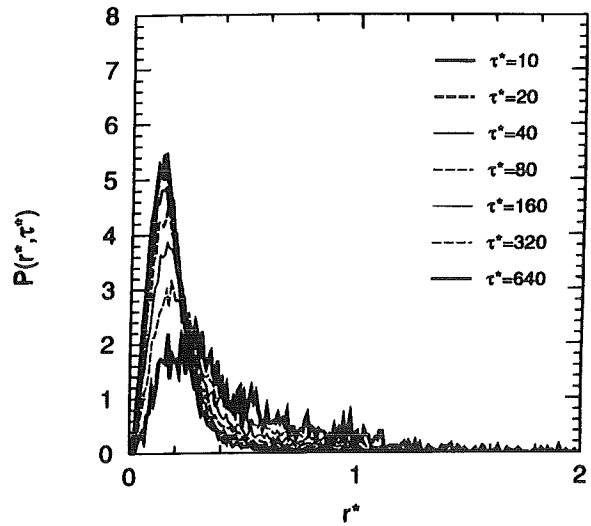
Figuur 5.33 De Van Hove functie voor Ni bij $T^* = 0.6$ en voor verschillende tijdsintervallen, gemiddeld over de produktietijd.



Figuur 5.34 De Van Hove functie voor B bij $T^* = 0.6$ en voor verschillende tijdsintervallen, gemiddeld over de produktietijd.



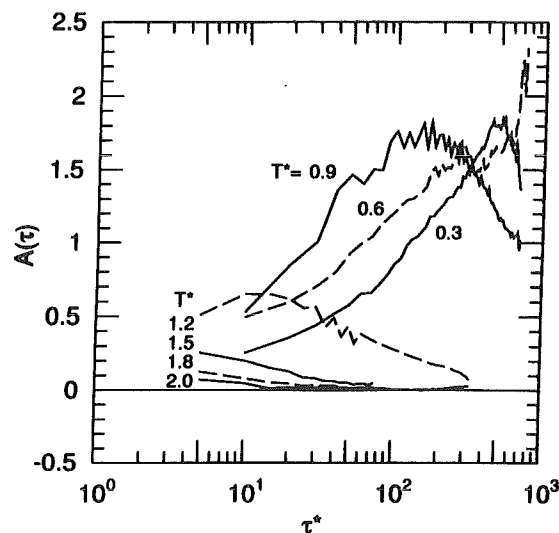
Figuur 5.35 De Van Hove functie voor Ni bij $T^* = 0.9$ en voor verschillende tijdsintervallen, gemiddeld over de produktietijd.



Figuur 5.36 De Van Hove functie voor B bij $T^* = 0.9$ en voor verschillende tijdsintervallen, gemiddeld over de produktietijd.

De Van Hove functie blijkt voor alle temperaturen gelijkmatig te verlopen. Dit wil zeggen dat er geen voorkeursafstanden zijn voor de verplaatsing zoals bijvoorbeeld in een kristal waar door middel van vacatures alleen verplaatsingen optreden met afstand 1 (of een vectoriële optelling van meerdere van zulke eenheidsverplaatsingen). In de artikelen van Lewis [Lewis, 1991] en Wahnström [Wahnström, 1991] wordt een piek op $\Delta r^* = 1$ gerapporteerd voor amorfe systemen. Het is niet duidelijk of dit het gevolg is van het verschillen in de paarpotentialen of in de gebruikte dichtheid.

Het aan de uit de simulatie gevonden curves fitten van de theoretische Van Hove functie levert alleen voor $T^* = 2.0$ een behoorlijk resultaat op. Dit resultaat volgt ook indien de afwijking van het Gaussisch gedrag met behulp van de parameter $A(\tau^*)$ wordt berekend (figuur 5.37). Zoals in paragraaf 3.3.4 is besproken, geeft de theorie in twee gevallen een Gaussische verdeling: in het geval van identieke zuivere lokale harmonische trillingen (de kooibeweging) en in het geval van zuivere (ongecorreleerde) diffusie. Voor korte tijden zal $A(\tau^*)$ dus gelijk zijn aan nul. In figuur 5.37 zijn de korte tijden niet weergegeven omdat de configuraties met een tussentijd van $\tau^* = 10$ of $\tau^* = 5$ zijn opgeslagen. De curves lijken voor korte tijden echter inderdaad naar nul te gaan. Indien de curves voor langere tijden ook weer naar nul gaan geeft dit aan dat de diffusie uiteindelijk ongecorreleerd is, oftewel dat de atomen geen geheugen meer hebben voor hun verleden. Met behulp van $A(\tau^*)$ kan dus voor elke temperatuur worden bepaald of en binnen welke tijdschaal, het systeem de overgang van zuivere trilling naar zuivere diffusie maakt. Dit blijkt voor de temperaturen $T^* > 1.2$ erg snel plaats te vinden. Bij een temperatuur $T^* = 1.2$ wordt de dynamica minder snel om bij en onder de glasovergangstemperatuur erg langzaam te worden. De atoombewegingen en botsingen blijven hier voor een lange tijd gecorreleerd.



Figuur 5.37 De afwijking van het Gaussische gedrag van de Van Hove verdeling voor alle temperaturen als functie van de tijd.

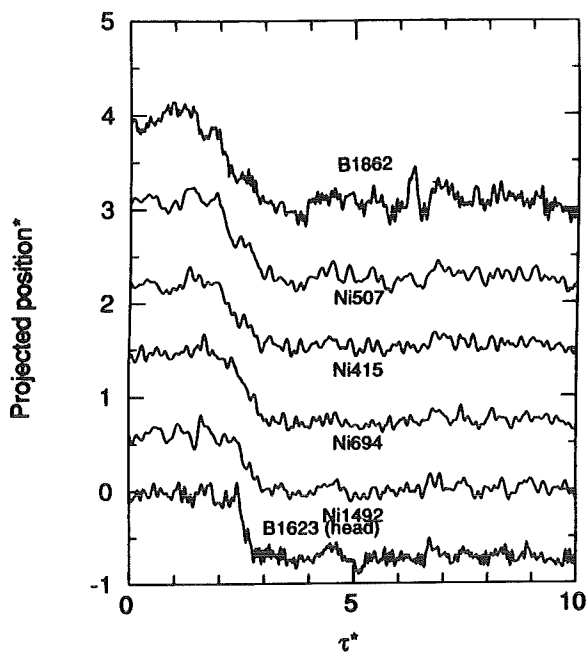
5.4.5 De ketensprongen

Met de in paragraaf 3.3.4 besproken methode voor het opsporen van ketensprongen is onderzocht of deze coöperatieve vorm van atoombewegingen ook daadwerkelijk optreedt. Dit blijkt het geval te zijn. De methode is toegepast op series configuraties met een interval $\tau^* = 10$.

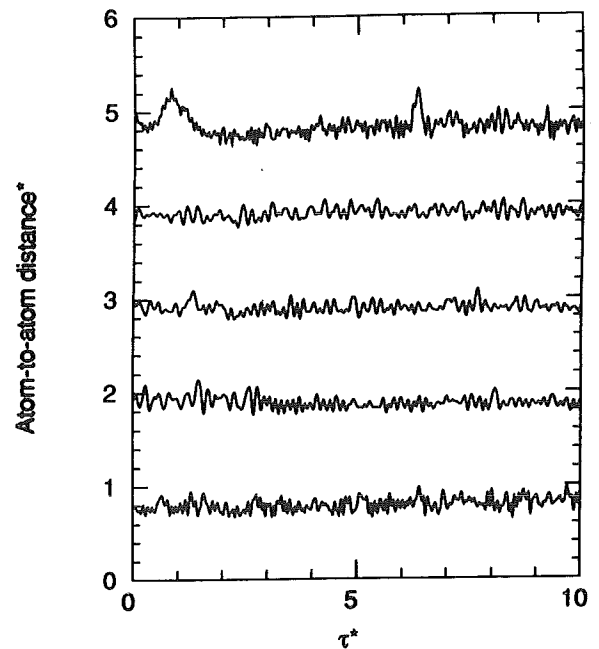
Als voorbeeld wordt een keten op $T^* = 0.9$ besproken. Figuur 5.38 geeft voor zes atomen de projectie van hun positie op de keten-as, dit is de lijn door de posities van het eerste en het laatste atoom van de keten op $\tau^* = 0$. De atomen verplaatsen zich bijna gelijktijdig. De tijdsduur van de sprong bedraagt $\tau^* = 2$ en gaat over vele trillingsperiodes (de oscillaties in de curves).

Dat de verplaatsingen gelijktijdig plaatsvinden volgt vooral uit figuur 5.39, waarin de onderlinge afstanden van de atomen getoond worden. Hierin blijken geen verschillen op te treden. Wat in deze figuur echter wel opvalt, is dat het laatste atoom in de keten voorafgaande aan de ketensprong een uitwijking heeft in een richting die tegengesteld is aan de richting van de ketensprong. Deze uitwijking lijkt de initiator te zijn van de ketensprong. Dit atoom blijkt later nogmaals een uitwijking te vertonen. De uitwijking is nu iets kleiner en leidt in dit geval niet tot een (keten)sprong.

In figuur 5.40 zijn de cosinussen van de hoeken tussen elke set van drie opvolgende atomen in de keten weergegeven. $\cos \alpha = 1$ geeft aan dat de drie atomen zich op één lijn bevinden en $\cos \alpha = 1/2$ geeft aan dat deze hoek zestig graden is. Uit de figuur volgt dat bij aanvang de eerste set van drie atomen op één lijn liggen (onderste curve) en de tweede set een hoek van zestig graden maken. Na de sprong is dit omgedraaid.



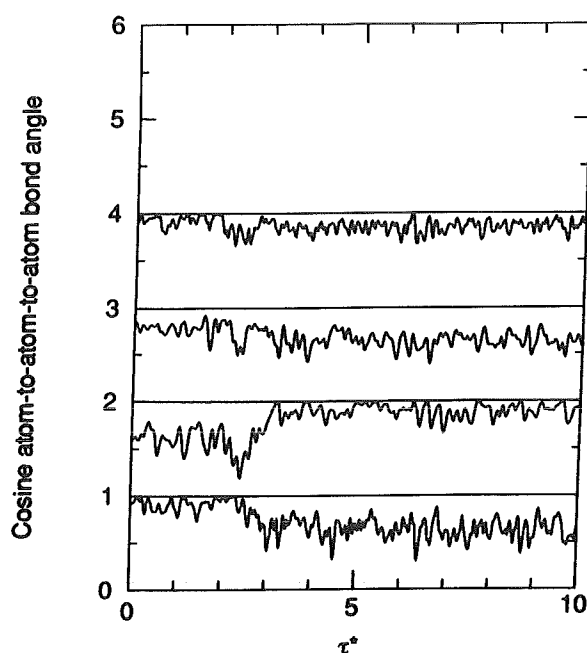
Figuur 5.38 De geprojecteerde atoomafstanden van een keten met zes atomen van $t^* = 130$ tot $t^* = 140$ bij $T^* = 0.9$.



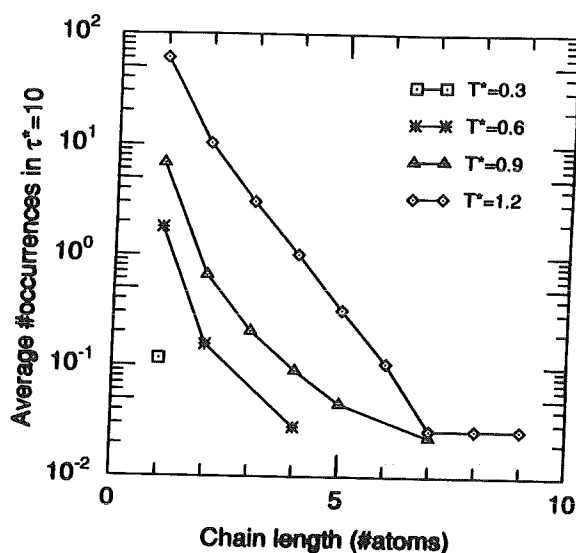
Figuur 5.39 De onderlinge atoomafstanden van de keten uit figuur 5.38.

Dit voorbeeld beschrijft een bijna lineaire ketensprong, beginnend en eindigend met een B atoom, die in een korte tijd plaats vindt. Tijdens het onderzoek zijn slechts enkele ketens gedetailleerd onderzocht, maar er blijken ook sterk gevouwen ketens, ketens met alleen Ni atomen en sprongen over lange tijden op te treden. De initiatie van de ketensprong door een uitwijking van het laatste atoom in de keten is niet vaker waargenomen. Voor alle bestudeerde ketens geldt wel dat de onderlinge afstanden tijdens de sprong constant blijven.

Het aantal ketens met een bepaalde lengte dat is waargenomen in alle intervallen over de produktietijd is weergegeven in figuur 5.41. De verdeling is een continue functie, die ook de geïsoleerde sprongen (lengte 1) omvat. De verdeling heeft voor de temperaturen onder de glastemperatuur een zelfde verloop en zou best wel eens een intrinsieke eigenschap kunnen zijn van de dynamica in amorfe stoffen.



Figuur 5.40 De cosinus van de hoeken tussen elke set van drie opvolgende atomen van de keten uit figuur 5.38.



Figuur 5.41 Het aantal voorkomende ketens in $\tau^* = 10$ tegen de ketenlengte voor vier temperaturen.

5.5 Samenvatting

De beginconfiguratie

Tijdens het onderzoek is een beginconfiguratie gecreëerd door een systeem vanaf $T^* = 2.0$ (2024 K) af te koelen naar $T^* = 0.3$ met een snelheid van 1.4×10^{13} K/s (afschrikken). De structuur van deze configuratie blijkt niet goed overeen te komen met de experimenteel waargenomen structuur. De structuurfactor en burendistributie van deze configuratie tonen namelijk aan dat de B atomen tijdens het afkoelen naar elkaar toe bewegen en clusters vormen. Dit komt niet voor in de RMC-configuratie, en wordt mogelijk veroorzaakt door

het verschil in afkoelsnelheid, daar de experimentele structuur wordt afgeschrikt met een snelheid in de orde van 10^6 K/s. De RMC-beginconfiguratie blijkt, in ieder geval voor $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$, een betrouwbaarder startpunt te zijn dan een afgeschrikte vloeistof.

De glasovergang

De calorimetrische glasovergang bij een oneindig langzame opwarmsnelheid ligt bij $T_g^* = 0.94$. Deze temperatuur volgt uit de sprong in de temperatuurafhankelijkheid van de totale energie, druk en Wendt-Abraham ratio.

De tijdsrelatie in de atombewegingen

Voor korte tijden trillen alle atomen in een ruimte die wordt afgebakend door zijn directe burens: een kooi. De MSD van de trilling die het hier uitvoert is voor een kwadratische potentiaal put (harmonische trilling) lineair afhankelijk van de temperatuur en niet van de structuur of de diffusiecoëfficiënt. Ook voor de de Cowlam / Hafner / Lennard-Jones potentiaal set (zonder kwadratische potentiaal put) blijkt deze lineariteit goed op te gaan. De verzadigingswaarde van de kooibijdrage $\approx 0.023 T^*$ voor Ni en $\approx 0.033 T^*$ voor B.

Na een bepaalde tijd zullen atomen naast trillen ook diffunderen en zal hun afgelegde afstand groter worden dan de amplitude van de trilling in de kooi. De systemen in de vloeistofoestand vertonen een lineair verloop van de *mean square drift* in de tijd, en voldoen daarmee aan de Einstein relatie voor ongecorreleerde diffusie. De temperatuurafhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt is te beschrijven met een Fulcher-Vogel fit [Thirumalai, 1993] met $T_0^* = 0.3$ en $B^* = 5.5$. De diffusiecoëfficiënt wijkt voor lage temperaturen af van deze fit; de bewegelijkheid van de atomen is voor deze temperaturen onverwacht hoog. Of dit alleen het gevolg is van simulatielaxatie of dat ook structuurlaxatie hier een rol in speelt is niet te zeggen.

De Van Hove functie blijkt voor alle temperaturen gelijkmatig te verlopen en er zijn geen voorkeursafstanden. Met behulp van de vorm van deze verdelingen kan voor elke temperatuur worden bepaald of en binnen welke tijdsschaal, het systeem de overgang van zuivere trilling naar ongecorreleerde diffusie maakt. Dit blijkt voor de temperaturen $T^* > 1.2$ erg snel plaats te vinden. Bij een temperatuur $T^* = 1.2$ wordt de dynamica minder snel om bij en onder de glasovergangstemperatuur erg langzaam te worden. De atombewegingen en botsingen blijven hier voor een lange tijd gecorreleerd.

De ruimtcorrelatie in de atombewegingen

Coöperatieve atombewegingen in de vorm van ketensprongen blijken voor alle temperaturen voor te komen. De ketens kunnen hierbij lang gerekt of juist gevouwen zijn, klein of groot zijn en de sprong kan zich snel of langzaam voltrekken. De verdeling van het aantal ketens met een bepaalde lengte is een continue functie, die ook de geïsoleerde sprongen (ketenlengte 1) omvat. De verdeling heeft voor de temperaturen onder de glastemperatuur een zelfde verloop en zou een intrinsieke eigenschap kunnen zijn van de dynamica in amorfe stoffen.

6. Conclusie

Het onderzoek naar de aard van atombewegingen in amorf $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ is uitgevoerd bij een constant aantal atomen, volume en een bij benadering constante temperatuur.

Van alle ingrediënten voor het uitvoeren van een MD-simulatie zijn de beginconfiguratie en de paarpotentiaal set het belangrijkste.

Er zijn twee beginconfiguraties onderzocht. De configuratie die met behulp van de Reverse Monte Carlo (RMC) techniek is gefit aan de experimenteel bepaalde radiële distributie functie blijkt voor $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ een betrouwbaarder startpunt te zijn al een beginconfiguratie die gecreëerd is door een systeem af te schrikken met een snelheid van 1.4×10^{13} K/s. Hierin treedt namelijk een clustering van de B atomen op.

De theoretisch berekende paarpotentiaal set van Hausleitner en Hafner [Hausleitner, 1993] veroorzaakt een sterke clustering van de B atomen. Door de dieptes van de minima in de paarpotentiaal set aan te passen tot de dieptes berekend door Li en Cowlam [Li, 1983] en de afstotende delen van de Ni-B en B-B potentialen te vervangen door Lennard-Jones potentiaaldelen volgt een potentiaal set die radiële distributie functie redelijk goed intact laat.

Het systeem blijkt een duidelijk waarneembare glasovergang te hebben die ligt bij $T_g^* = 0.94$ (951 K) en de atombewegingen vertonen tijds- en ruimtecorrelatie.

Van de atomentrillingen ligt de verzadigingswaarde in de *mean square drift* voor korte tijden op $0.023 T^*$ voor Ni en $0.033 T^*$ voor B.

Voor langere tijden vertonen de systemen in de vloeistoestand een lineair verloop van de *mean square drift* in de tijd, en voldoen daarmee aan de Einstein relatie voor ongecorreleerde diffusie. De temperatuurafhankelijkheid van de diffusiecoëfficiënt is te beschrijven met een Fulcher-Vogel fit met $T_0^* = 0.3$ (304 K) en $B^* = 5.5$ (5566 K). Voor lage temperaturen is de diffusiecoëfficiënt onverwacht hoog.

De Van Hove functie blijkt voor alle temperaturen gelijkmatig te verlopen en er zijn geen voorkeursafstanden. Uit de vorm van deze verdeling volgt dat de overgang van zuivere trilling naar ongecorreleerde diffusie voor de temperaturen $T^* > 1.2$ (1214 K) erg snel plaatsvindt. Bij een temperatuur $T^* = 1.2$ wordt de dynamica minder snel om bij en onder de glasovergangstemperatuur erg langzaam te worden. De atombewegingen en botsingen blijven hier voor een lange tijd gecorreleerd.

De ruimtecorrelatie in de vorm van ketensprongen blijkt bij alle temperaturen voor te komen. De verdeling van het aantal ketens met een bepaalde lengte is een continue functie, die ook de geïsoleerde sprongen (ketenlengte 1) omvat. De verdeling heeft voor de temperaturen onder de glastemperatuur een zelfde verloop en zou een intrinsieke eigenschap kunnen zijn van de dynamica in amorfe stoffen.

LITERATUUR

- Allen, M.P. and D.J. Tildesley. 'Computer simulation of liquids'. 1st ed. Oxford University Press (1989).
- Binas, informatie boek, Wolters-Noordhoff (1977).
- Born, M. and Von Karman, 'Über Schwingungen in Raumgittern'. *Physik.Z.* 13 (1912), 297.
- Faber, T.E. and J.M. Ziman. *Phil. Mag.* 11 (1965) 153.
- Hansen, J.P. and I.R. McDonald. 'Theory of simple liquids'. Acad. Press (1986).
- Hausleitner, Ch. and J. Hafner. 'Structural modeling of transition metal-metalloid glasses by use of tight-binding-bond forces'. *Phys. Rev. B* 47 (1993) 5689-5700.
- Honeycutt, J.P. and H.C. Anderson, 'The effect of periodic boundary conditions on homogeneous nucleation observed in computer simulations'. *Chem. Phys. Lett.* 1087 (1984), 535-543.
- Hoef, M.A. van der. 'Simulation study of diffusion in lattice-gas fluids and colloids'. Proefschrift RijksUniversiteit Utrecht.(1992).
- Iparraguirre, E.W., J. Sietsma, B.J. Thijsse and L. Pusztai, 'A Reverse Monte Carlo study of amorphous $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ '. *Comp. Mat. Science* 1 (1993) 110-122.
- Koebrugge, G.W., 'On the kinetics of structural relaxation in some metallic glasses'. Proefschrift TU Delft (1991).
- Lamparter, P., W. Sperl, S. Steeb and J. Blétry. 'Atomic structure of amorphous metallic $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ '. *Z.Naturforsch.* 37a (1982) 1223-1234.
- Levesque, D. and L. Verlet. *Phys. Rev. A* 2 (1970) 2514.
- Lewis, L.J. 'Atomic dynamics through the glass transition.' *Phys. Rev. B* 44 (1991) 4245-4254.
- Li J.C., N. Cowlam and F. He. 'Interatomic pair potentials for metallic alloy glasses $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ and $\text{Ni}_{63.7}\text{Zr}_{36.3}$ '. *J. Non-Cryst. Solids* 112 (1983) 101-107.
- Maitland, G.C. and E.B. Smith. 'The intermolecular pair potential of argon'. *Mol. Phys.* 22 (1971) 861-868.
- Metropolis, N., A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller and E. Teller, 'Equation of state calculations by fast computing machines'. *J. chem. phys.* 21 (1953), 1087.
- Mulder, A.L. 'Selected properties of some metallic glasses'. Proefschrift RijksUniveriteit Utrecht (1983).
- Thijsse, B.J. and J. Sietsma. 'Molecular Dynamics applied to a Reverse Monte Carlo configuration for amorphous $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ '. Geaccepteerd voor de *Proceedings of the 8th Int. Conf. on Rapidly Quenched Materials*, Sendai Japan (1993).
- Thijsse, B.J., L. van Ee en J. Sietsma. 'Atomic motion in amorphous $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$ studied by reverse Monte Carlo en molecular dynamics simulation'. Geaccepteerd voor *Proceedings RMS Fall Meeting* (1993).
- Thirumalai, D. and R.D. Mountain, 'Activated dynamics, loss of ergodicity and transport in supercooled liquids.' *Phys. Rev. E* 47 (1993) 479-489.
- Sietsma, J., 'Structural investigations of some metallic glasses'. Proefschrift TU Delft (1987).

- Swope, W.C., H.C. Anderson, P.H. Berens and K.R. Wilson. 'A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters'. *J. Chem. Phys* 76. (1982) 1079-1095.
- Watson, R.E. and L.H. Bennett. 'Crystalline and glassy phases of transition-metal-metalloid systems'. *Physical Rev. B* 43,14 (1990) 11 642 - 11 652.
- Wahnström, G. 'Molecular-dynamics study of two-component Lennard-Jones system'. *Phys. Rev. A* 44 (1991) 3752-3764.

Bijlage A: de symbolenlijst

a	versnelling
b	coherente verstrooiingslengte
c	molaire fractie
C_v	soortelijke warmte bij constante V
D	diffusiecoëfficiënt
E	totale energie
F	kracht
$g(r)$	paar correlatie functie
$G(r)$	radiële distributie functie
$I_c(Q)$	verstrooide intensiteit bij diffractie-experimenten
K	kinetische energie
k_b	constante van Boltzman ($1.3807 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)
m	massa
N	aantal atomen
p	impuls
P	druk
$P(r,t)$	van Hove correlatie functie
Q	golfgetal van straling
r	lengte
r_b	lengte van kubusribbe periodieke randvoorwaarden
r_N	naaste buur afstand
R	Wendt-Abraham ratio
$S(Q)$	structuurfactor (Faber-Ziman)
$S^{BT}(Q)$	structuurfactor (Bhatia-Thornton)
t	tijd vanaf nulpunt
t_f	tillingsperiode
δt	tijdstap per berekening
T	temperatuur
T_g	glastemperatuur
U	potentiële energie
v	snelheid
$V(r)$	potentaal
$V^{eff}(r)$	effectieve paar potentiaal
X	het aantal atomen in de <i>cutoff</i> bol
λ	golflengte
ρ_0	gemiddelde deeltjesdichtheid
τ	tijd vanaf beginpunt ongelijk $t = 0$
τ_r	relaxatietijd voor temperatuur-controle
ν	frequentie

indien het symbool onderstreept is weergegeven, betreft het een vector.

indien een subscript i of j aanwezig is betreft het de grootheid van atoomsoort i of j .

indien een subscript h , k of m aanwezig is betreft het de grootheid van atoom h , k of m .

