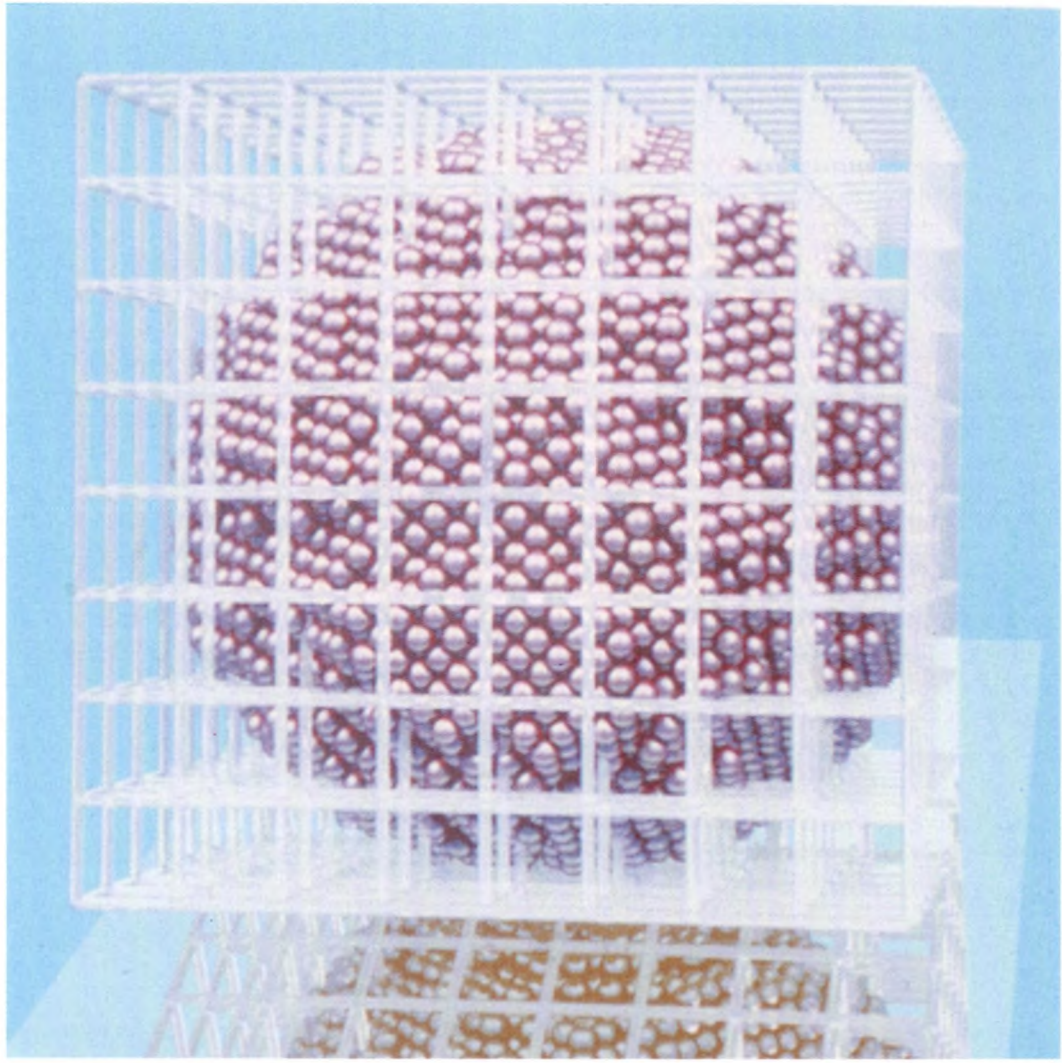
Smeltning af mesoskopiske klynger

Karsten W. Jacobsen og Jakob Schiøtz (Fysisk Institut, DTH).
Ole Holm Nielsen (UNI•C).



Figur 1. En kubisk beregningsmæssig "kasse" opdelt i 8^3 ens mindre celler. I "kassen" er indlejret en kobber-klynge med 16727 atomer. I en parallel–computer med 512 processorer kan hver enkelt celles regnearbejde udføres på netop 1 processor.

Indledning

Der har i de senere år været en stor interesse for beskrivelsen af mesoskopiske systemer, dvs. fysiske systemer, som har en størrelse mellem det atomare ("mikroskopiske") og det klassiske ("makroskopiske"). En typisk skala for et mesoskopisk system kan være af størrelsesordenen 100 Å. Interessen for de mesoskopiske systemer skyldes, at de eksemplificerer overgangen fra det atomare område, hvor kvantefænomener er dominerende, til det makroskopiske område, hvor kontinuumsbeskrivelser som termodynamik og elektromagnetisk feltteori har deres anvendelsesområde. Det er derfor muligt i mesoskopiske systemer at studere de forskellige beskrivelsesmåders afgrænsning: For hvor store systemer er kvantemekaniske effekter stadig dominerende; eller for hvor små systemer er en termodynamisk kontinuumsmodel tilstrækkelig?

Blandt de mesoskopiske systemer, som har været studeret intensivt gennem de seneste år, findes de atomare klynger. Som allerede tidligere beskrevet i KVANT[1, 2], har det været muligt at påvise eksistensen af kvantemekaniske skaleffekter i klynger bestående af alkali eller ædel metal atomer op til klyngestørrelser på adskillige tusinde atomer. Skaleffekterne viser sig som en særlig stabilitet af klynger med visse størrelser (bestående af et "magisk" antal atomer) og har sin forklaring i den elek-

troniske struktur i klyngerne: Ved de magiske størrelser er de elektroniske skaller i klyngerne netop fyldt helt op. Fænomenet er helt analogt til, hvorledes fyldningen af de elektroniske skaller i enkelte atomer leder til en særlig stabilitet af de ædle gasser i det periodiske system. Skaleffekterne har også betydning for klyngernes form. Klynger med en størrelse svarede til et magisk tal, har for eksempel en tendens til at være mere runde end ikke-magiske klynger.

For større metalklynger med 5000-20000 atomer kan en anden type af magiske tal vise sig. De elektroniske skaleffekter er for disse klynger ikke af så væsentlig betydning, men den geometriske pakning af atomerne i klyngerne kan give anledning til en særlig stabilitet af klynger med et antal atomer, som svarer til de såkaldte Mackay ikosaedre[1]. Ved at vælge denne struktur opnår klyngerne en forholdsvis lav overfladeenergi, fordi alle overflader består af tætpakkede planer af atomer. De magiske tal definerer så de størrelser, hvor de tætpakkede flader netop støder pænt sammen i den ikosaedriske struktur. I dette størrelsesområde er det altså ikke direkte den elektroniske struktur, men mere den geometriske ordning af atomerne og klyngernes overfladestruktur, som er afgørende for stabiliteten.

For endnu større klynger er det klart, at det indre af klyngen efterhånden må ligne det indre af en meget stor krystal af metallet. Det vil sige, at atomernes ordning inden i klyngen må blive den samme som i store stykker af metallet. For metallet kobber, som vi især vil koncentrere os om i denne artikel, er gitterstrukturen fladecentreret kubisk, og det må altså også være strukturen inden i meget store klynger. Der er derfor endnu en kvalitativ ændring i klyngernes stabilitet som funktion af deres størrelse, når man bevæger sig fra området med de ikosahedrale magiske tal til et område, hvor det indre af krystallen må have samme gitteropbygning som en uendelig krystal. Det er sidstnævnte område, hvor systemet størrelsesmæssigt nærmer sig den termodynamiske grænse, vi vil beskæftige os med her. Vi vil diskutere klyngernes form, smeltningen af en stor klynge, samt vise et enkelt eksempel på atomernes kollektive dynamik i en klynge ved uddrivningen af en dislokation.

Molekyledynamik på en parallelcomputer

En af måderne, hvorpå man teoretisk kan behandle metalklyngers opførsel, er ved hjælp af computersimuleringer af atomernes bevægelse. For eksempel kan man ved en såkaldt molekyledynamisk simulering løse bevægelsesligningerne (Newtons 2. lov) for alle atomerne i en klynge som funktion af tiden, og på denne måde opnå meget detaljeret information om forhold i klyngen. I denne forbindelse melder der sig umiddelbart to problemer. Det ene er, at det er nødvendigt at kende vekselvirkningen mellem atomerne for at kunne beregne de kræfter, hvormed de påvirker hinanden. Dette problem vil vi ikke gå ind på her, men blot nævne, at der for nylig er udviklet modeller, som på meget effektiv vis behandler dette problem. Det andet problem er, at hvis vi er interesseret i store metal klynger med måske hundredetusindvis af atomer, stilles der meget store krav til de computere, som kan anvendes til en sådan simulering, både hvad angår deres hastighed og størrelsen af hukommelsen.

Den nye udvikling af parallelcomputere med mange processorer, som arbejder på samme problem, har vist sig at være et kærkomment supplement til sædvanlige arbejdsstationer ved molekyledynamiske simuleringer. I visse tilfælde ville simuleringerne simpelthen ikke være mulige uden disse supercomputere.

En parallelcomputers effektivitet afhænger naturligvis af, om de mange processorers kapacitet kan udnyttes effektivt. Hovedspørgsmålet ved anvendelsen af en parallelcomputer er derfor, hvorledes data og beregningsopgaverne fordeles mest effektivt på processorerne. For molekyledynamiske simuleringer har det vist sig, at en meget simpel strategi kan anvendes med succes, og det er denne metode, som vi har anvendt ved simuleringer af kobberklynger. Simuleringerne er udført på UNI•C's Connection Machine CM-200 i Lyngby. Denne CM-200 har 256 64-bits processorer med en samlet maksimal regnekraft på 2560 MFLOPS (millioner operationer per sekund). Computeren er den hurtigste i Danmark, men den er dog allerede relativt lille set i forhold til, hvad der nu findes i udlandet. Omend maskinen kun har 256 fysiske processorer, understøtter CM-200 i hardware en emulering af et vilkårligt multiplum af 256 processorer, som f.eks. $4096 = 256 \times 16$.

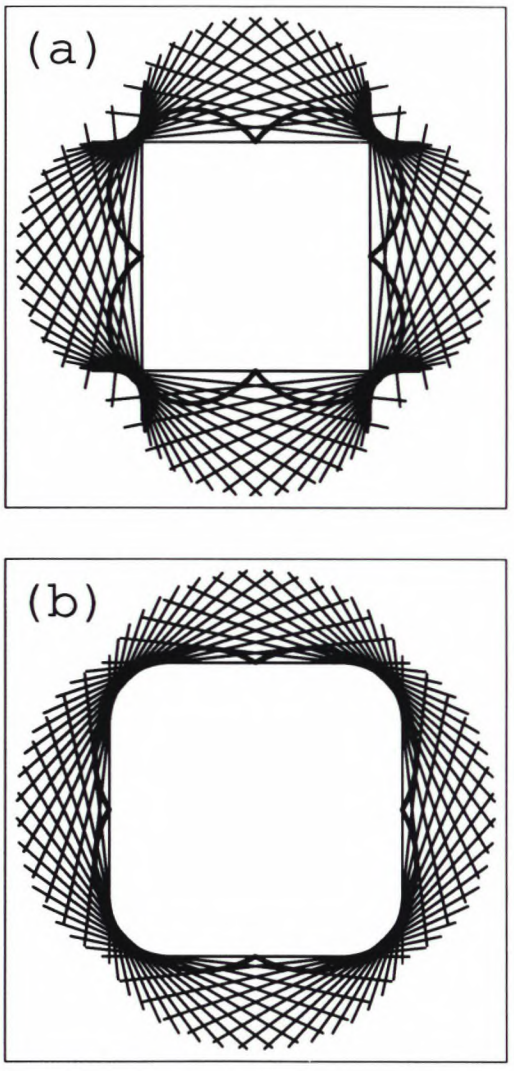
Fremgangsmåden ved organiseringen af den molekyledynamiske beregning er forsøgt visualiseret i fig.1. Processorerne (og hukommelsen) i parallelcomputeren er arrangeret i et kubisk netværk, hvor processorerne er i stand til at kommunikere meget effektivt med naboprocessorerne. Dette gitter af processorer tænkes nu lagt direkte ned over metalklyngen som vist i figuren. De enkelte processorer får så som opgave at beregne kræfterne og bevægelsen for atomerne i en lille boks omkring hver processor. På den måde bliver beregningsopgaverne fordelt mellem processorerne. Hvis et atom bevæger sig fra en boks til en anden overføres de data, som beskriver dette atom så fra hukommelsen i den første boks til hukommelsen i den anden, og ved den videre beregning er det processoren, der tilhører den nye boks, som må tage sig af beskrivelsen af dette atom.

Den gode effektivitet af denne algoritme hænger blandt andet sammen med, at vekselvirkningen mellem atomerne i klyngen har en forholdsvis kort rækkevidde. Dette er tilfældet for metalliske systemer, hvor den elektroniske skærmning er meget effektiv. Den enkelte processor behøver så kun at "tale med" de nærmeste naboprocessorer ved beregningen af kræfterne på et givet atom.

En klynges form

Hvad er ligevægtsformen af en stor klynge af atomer? Dette spørgsmål er et klassisk problem inden for termodynamikken, og blev løst i begyndelsen af dette århundrede

af Wulff. Antag, at man kender overfladens fri energi $F(\hat{n})$ for de forskellige mulige overflader på en klynge (givet ved overfladenormalen $\hat{n}$). I den termodynamiske grænse, hvor klyngen er meget stor, kan ligevægtsformen så findes ved at minimere den totale frie overfladeenergi for fastholdt volumen af klyngen.



Figur 2. Wulff konstruktionen: De fede kurver angiver overfladens fri energi som funktion af overfladens retning i et polært plot. De smalllere linjer skærer de fede kurver vinkelret på radiusvektor. Klyngens ligevægtsform er givet ved det indre område afgrænset af de smalle linjer. I (a) er klyngen fuldstændigt facetteret i plane flader svarende til lave temperaturer, mens der i (b) er afrundede områder.

Løsningen til dette problem kan formuleres elegant geometrisk ved den såkaldte Wulff konstruktion, som er skitseret for et 2-dimensionalt eksempel i fig.2. Konstruktionen består i først at angive den frie overfladeenergi som funktion af retningen (overfladenormalen $\hat{n}$) i et polært plot (den fede kurve på figuren). I hvert punkt på denne kurve afsættes nu en ret linje, som står vinkelret på radialretningen fra centrum til punktet (de tyndere linjer på figuren). Ligevægtsklyngens form er så givet ved det indre område, som afgrænses af alle de rette linjer. Som det fremgår af figuren kan formen bestå af en række rette linjer, som svarer til retninger med specielt lave overfladeenergier. Visse områder kan dog også være afrundede, som vist i fig.2b. I en 3-dimensionel konstruktion bliver linjestykkerne erstattet af plane områder, og man siger, at klyngen har bestemte *facetter* med lav overfladeenergi. Hvis klyngen er ved tilstrækkeligt lave temperaturer, bliver facetteringen fuldstændig, så klyngens ydre består af et endeligt antal plane flader. For mindre klynger udgør kanter og hjørner en stor del af overfladen, og deres bidrag til energien kan ikke negligeres. Billedet bliver derfor mere kompliceret. Facetteringen af for eksempel klynger af guld er blevet observeret eksperimentelt ved hjælp af elektronmikroskopi[3], og som det kan skimtes på fig.1, er det også muligt ved en simulering at konstatere facettering af en klynge.

Facetteringen af små metalklynger har teknologisk interesse inden for for eksempel heterogen katalyse, hvor den aktive del af en katalysator netop kan bestå af små metalpartikler. De kemiske processers hastighed kan afhænge af hvilke facetter, de foregår på, og det er derfor af interesse at have kendskab til partiklernes form.

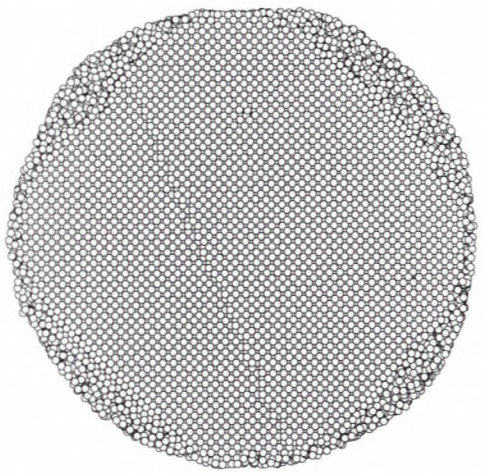
Smeltning af en kobber–klynge

Hvis en klynge varmes op over smeltepunktet forsvinder gitterstrukturen i klyngen, og der er derfor ikke længere forskel på overfladerne i de forskellige retninger. Den frie overfladeenergi afhænger således ikke af retningen, og klyngen bliver kuglerund. Det følger således, at der må være en form for overgang fra et lavtemperaturområde med en fuldstændig facettering af en klynge til et højtemperaturområde, hvor klyngen er helt rund. Hvordan ser denne overgang ud? Er det en pludselig ændring, hvor facetteringen forsvinder, samtidig med at klyngen smelter, eller er der tale om en gradvis ændring, hvor dele af klyngen smelter og samtidigt ændrer form? Nogle af disse spørgsmål har det været muligt at behandle ved hjælp af molekyledynamiske simuleringer[4].

I sædvanlig makroskopisk termodynamik, hvor man ser bort fra overfladeeffekter, er beskrivelsen af smeltningen af et fast stof til en væske velkendt. Stoffet tilføres energi i form af varme, og når smelte–temperaturen T_c nås, smelter stoffet ved konstant temperatur indtil man har tilført smeltevarmen, hvorefter temperaturen igen stiger i væsken. I de senere år har der været stor interesse for at beskrive overfladers indflydelse på smelteprocessen, i særdeleshed det såkaldte *pre-melting* ("for–smeltning") fænomen, der tidligere har været omtalt i KVANT[5]. På visse metaloverflader begynder smelteprocessen flere hundrede grader under den egentlige smeltetemperatur med, at et ganske tyndt overfladelag af krystallen smelter. Ved opvarmning af metallet bliver det smeltede lag så tykkere og tykkere, indtil det ved smeltetemperaturen breder sig hele vejen gennem krystallen. For–smeltningen er stærkt anisotrop. På en kobberkrystal for–smelter de tætpakkede overflader slet ikke, mens de mere åbne over-

flader udviser for–smeltning.

Der er derfor mulighed for, at der i en klynge kan optræde et interessant samspil mellem formen af klyngen og for–smeltningen af visse facetter. Dette er virkelig tilfældet for en kobberklynge, som det kan ses på fig.3. Figuren viser et tværsnit af en kobberklynge med 178219 atomer. Atomernes bevægelse i den molekyledynamiske simulation er blevet midlet over et lille tidsrum, så atomernes vibrationer er midlet ud. Det fremgår klart af figuren, at klyngen antager en fast form med en krystalstruktur i sit indre. Den krystallinske opbygning fortsætter i visse retninger helt ud til overfladen af klyngen, hvor den afsluttes med en plan facet. I andre retninger er gitterstrukturen dog ødelagt tæt ved overfladen, og der optræder såkaldte *flydende linser*, hvis overflader er afrundede, som på en fuldstændig smeltet klynge. Flydende linser er også observeret ved hjælp af elektronmikroskopi; men det er meget vanskeligt eksperimentelt at opnå detaljeret information om linsernes struktur.



Figur 3. Tværsnit af en simuleret kobber klynge bestående af 178219 atomer. Klyngen er tydeligvis krystallinsk indeni og gitterstrukturen fortsætter i visse retninger helt ud til overfladen. For andre overfladeorienteringer ses fremkomsten af "flydende linser". Linjen ned midt igennem krystallen er et enkelt atomart step, som er fremkommet fordi krystallen ikke er gennemskåret perfekt langs et gitterplan.

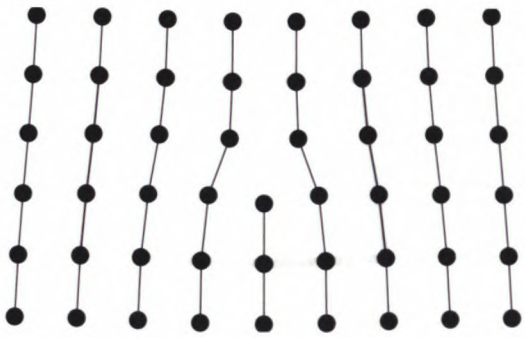
Hvis den i figuren viste klynge tilføres mere energi, gror de flydende linser og smelter sammen til en flydende skal omkring klyngens faste kerne (se forsidebilledet på dette nummer af KVANT). Formen af den faste kerne er ikke fuldstændig rund, og dens anisotropi kan ved en omvendt Wullf konstruktion give information om anisotropien i den frie energi for grænsefladen mellem den faste kerne og det flydende kobber.

I et vist energi- og temperaturområde under smeltningen opfører klyngen sig på en måde, som umiddelbart virker forbløffende. Hvis klyngen tilføres mere energi, *falder* temperaturen. Dette skyldes, at den tilførte energi medfører, at en større del af klyngen smelter, hvorved grænsefladen mellem den faste og flydende del af klyngen bliver mindre. Dette virker tilbage på temperaturforholdene i klyngen på en sådan måde, at temperaturen falder. Det bør bemærkes, at dette fænomen dog kun optræder, fordi klyngen er fuldstændig isoleret. Hvis klyngen bringes i kontakt med et varmebad, vil energiudveksling med varmebadet få klyngen til at smelte helt.

Dislokationer i en kobber–klynge

Som et sidste eksempel på den type information, man kan få fra molekyledynamiske simuleringer, vil vi beskrive en dislokations bevægelse i en kobberklynge.

Under nedkølingen af en 16727 atomer stor kobberklynge, som var på grænsen til at størkne fuldstændigt, gjordes en overraskende observation: en "linse" af størknet kobber med flere hundrede atomer på klyngens overflade flyttede sig pludselig en halv gitterposition, og krystalstrukturen i klyngen var herefter i bedre overensstemmelse med kobbers ligevægts–gitterstruktur. En nærmere analyse viste, at der var tale om en partiel dislokation, der var opstået under afkølingen af væskelagene over den faste kerne.



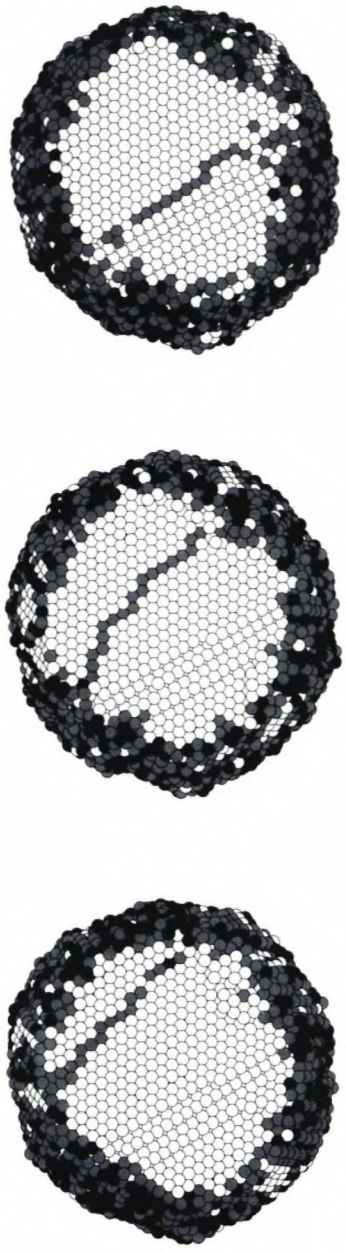
Figur 4. En kant-dislokation. Den grå bane ville være et lukket kredsløb i en perfekt krystal.

En dislokation er en liniedefekt, som lettest kan illustreres ved at tage et perfekt krystalgitter og fjerne et halvt gitterplan. Derved opstår en liniedefekt langs kanten af gitterplanet, mens resten af krystallen stadigt er perfekt. En dislokation viser sig blandt andet ved, at hvis man bevæger sig rundt om den langs en kurve, der ville være lukket i en perfekt krystal, lukker kurven ikke, hvis den omslutter dislokationslinjen (se fig.4.).

Krystaller med en mere kompliceret struktur end simpel kubisk kan betragtes som sammensat af sekvenser af planer af forskellig type. En dislokation dannes da ved at fjerne en række af sådanne halvplaner (ellers er krystallen ikke fejlfri langt fra dislokationen), og det vil da være energetisk favorabelt for dislokationen at dele op i såkaldte partielle dislokationer, der hver svarer til fjernelsen af et enkelt halvplan. Imellem to sådanne partielle dislokationer vil der da være en todimensionel krystalfejl, en såkaldt stabelfejl.

I den simulerede klynge optræder en sådan partiel dislokation. Den sad oprindeligt fast i en anden krystalfejl, men slider sig så løs, og bevæger sig med høj hastighed gennem krystalgitteret. Under sin bevægelse fjerner den en stabel-fejl, og drives frem af den energi, der

herved frigøres. Når dislokationen nærmer sig overfladen, tiltrækkes den heraf og forlader klyngen (se fig. 5.). Undervejs ser man kraftige termiske fluktuationer i dislokationens bevægelse.



Figur 5. En dislokation i en kobber-klynge. Dislokationslinjen er grå. De grå områder ved overfladen skyldes, at den uordnede stuktur i de øverste lag forvirrer den algoritme, der finder dislokationen. I området over dislokationen er en stabelfejl (kan ikke ses på denne figur). Stabelfejlen fjernes, når dislokationen bevæger sig ud af klyngen. Sekvensen tager cirka 13 picosekunder.

Når det er interessant at studere dislokationers bevægelse og vekselvirkninger, skyldes det, at de er helt afgørende for metallers mekaniske egenskaber (styrkeegenskaber, brudstyrker, metaltræthed m.m.). For at kunne simulere dislokationers dynamik i konkrete materialer er det nødvendigt at simulere meget store systemer, og det er derfor nødvendigt med stor regnekraft.

Konklusion

Ovennævnte eksempler viser, hvorledes det er muligt at hente detaljeret information om for mesoskopiske systemers opførsel ved hjælp af molekyledynamiske simuleringer. Simuleringerne stiller store krav til den beregningsmæssige hastighed og computerhukommelsen. For denne type af forskning er det derfor af yderste vigtighed at have adgang til meget kraftige arbejdsstationer såvel som supercomputere.

Referencer:

1) S. Bjørnholm, KVANT **1**, nr. 1 (1990).

2) K. Hansen, KVANT **2**, nr. 3 (1991).

3) S. Iijima og T. Ichihashi, Physical Review Letter, **56**, 616 (1986).

4) Ole H. Nielsen, James P. Sethna, Per Stoltze, Karsten W. Jacobsen og Jens K. Nørskov, *Melting a copper cluster: Critical droplet theory*, preprint..

5) P. Stoltze, KVANT **2**, nr. 1 (1991).



Karsten Wedel Jacobsen, er uddannet i fysik ved Århus og Københavns Universitet. Lavede sin Ph. D. afhandling ved NORDITA og var bagefter postdoc ved Cornell University, USA. Er nu lektor på Fysisk Institut, Danmarks Tekniske Højskole.



Jakob Schiøtz, er civilingeniør fra elektroretningen. Er nu Ph. D. studerende ved Fysisk Institut, Danmarks Tekniske Højskole.