

Seminari-Fizika materijala

Naveden je pregled tema seminara iz Fizike materijala.

Za dobivanje teme potrebno je javiti se mailom na dbarisic@phy.hr. Za uspješno izvršavanje seminara potrebno je odraditi dodijeljeni zadatak i sve rezultate napisati u formi kratkog referata, te poslati na mail uz sve korištene kodove. Seminare je moguće odraditi pojedinačno ili u paru.

Ako računate u Pythonu preporučuje se korištenje Numba <https://numba.pydata.org/> paketa koji može značajno ubrzati izvršavanje Numpy rutina.

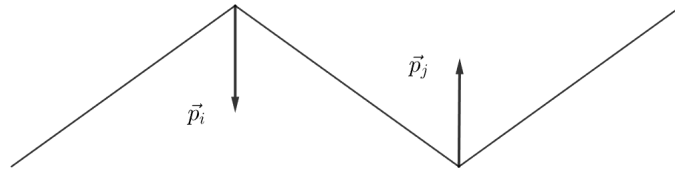
1 Temperaturna ovisnost duljine lančastih polimera

Proučit ćemo jednostavan model za određivanje duljine, odnosno "sklupčenosti" polimera u ovisnosti o temperaturi. Modelirat ćemo 3D polimer tako da u svakom koraku dodajemo dio lanca koji je u smjeru jednog od 8 vektora:

$$\{\vec{a}\} = \pm\hat{x} \pm \hat{y} \pm \hat{z},$$

na način da su kutevi između uzastopnih dijelova jednaki 109.5° (kao H-C-H kut u molekuli metana). Time smo za svaki korak ograničeni na 3 mogućnosti (osim za prvi za koji imamo svih 8 mogućnosti), što značajno olakšava računanje bilo kakvih karakteristika za razliku od modela gdje dopuštamo beskonačno mogućnosti za svaki korak.

- Odaberi bilo koji vektor za prvi korak, a zatim za taj odabir generiraj sve moguće lance duljine 16 koraka (odabrani prvi korak + dodatnih 15).
- Izračunaj prosječnu udaljenost d^{avg} između C atoma (ukupno ih ima 17) za sve generirane lance. U ovom i daljnim koracima odbaci sve lance koji se zatvaraju sami u sebe.
- Pretpostavi da svaki C atom u lancu, osim 2 na krajevima, ima električni dipolni moment u smjeru kao na donjoj slici. Izračunaj ukupnu potencijalnu energiju zbog dipolnih međudjelovanja za sve generirane lance.



Slika 1: Smjer dipolnih momenata za i-ti i j-ti C atom u lancu.

- Prosječna udaljenost između C atoma na nekoj temperaturi je dana statističkom formulom:

$$d^{avg}(T) = \frac{\sum_n d_n^{avg} \exp(-E_n/k_B T)}{\sum_n \exp(-E_n/k_B T)},$$

gdje je d_n^{avg} prosječna udaljenost za n-ti lanac, a E_n potencijalna energija za n-ti lanac.

Definiramo "sklupčenost" γ na nekoj temperaturi kao:

$$\gamma(T) = \frac{d^{avg}(T)}{d_{max}^{avg}},$$

gdje je d_{max}^{avg} maksimalna moguća prosječna udaljenost između C atoma u ovakvim lancima. Nacrtaj graf $\gamma - T$ za T od 1-300 K.

- Ovakav model generiranja svih mogućih lanaca je očito neprikladan za znatno veće lance (npr. za $N = 100$ to daje $3^{99} \approx 1.7 \times 10^{47}$ mogućih lanaca). Tada je eventualno prihvatljiv pristup generiranja manjeg broja nasumičnih lanaca, npr. 10^{12} , te i dalje koristiti statističku formulu za $d^{avg}(T)$. Na kojim temperaturama očekuješ bolje poklapanje sa stvarnim vrijednostima u tom slučaju i zašto? Pokušaj navesti još neki konkretan problem u kojem bi takav pristup

mogao biti koristan (tj. kada je numerički nemoguće odrediti sva moguća stanja nekog sustava s pripadnim energijama, odnosno particijsku funkciju).

Potencijalna energija usred dipolne interakcije dipola $\vec{p}_i$ i $\vec{p}_j$ za čije pozicije vrijedi $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$ je dana sa:

$$U = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r^3} [(\vec{p}_i \cdot \vec{p}_j) - 3(\vec{p}_i \cdot \hat{r})(\vec{p}_j \cdot \hat{r})]$$

Radi jednostavnosti možemo odabrati sustav jedinica u kojem su moduli dipolnih momenata dani sa $|\vec{p}| = \sqrt{4\pi\epsilon_0 k_B} \times K^{-1/2}$, a udaljenosti su bezdimenzionalne (duljina koraka u lancu je $\sqrt{3}$).

2 Youngov modul za NaCl

Pokušat ćemo izračunati Youngov modul za NaCl kristal. Pretpostavljamo da je ukupna potencijalna energija dana sumacijama potencijalne energije po svim parovima iona u kristalu, tako da je potencijalna energija između dva iona na udaljenosti r dana sa:

$$U_{12}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^8},$$

gdje je $B = 732 \text{ eV}\text{\AA}^{-8}$ konstanta repulzivnog potencijala.

a.) Prvo načini konačan kristal od $13 \times 13 \times 13$ atoma tako da je udaljenost susjednih atoma $2.82 \text{ \AA}$, a onda optimiziraj strukturu (vidi 14).

b.) Kako bi odredili Youngov modul trebamo simulirati naprezanje vanjskom silom. Prilikom naprezanja na dvije suprotne strane materijala djelujemo vanjskom silom modula F_v (vidi sliku). U statičkom slučaju tada sile na sve atome iščezavaju, tj. možemo reći da postoji konačna sila na rubne atome u kristalu (one koji su označeni crveno) od svih drugih atoma u kristalu koja onda poništava utjecaj vanjske sile. Dakle, materijal pod utjecajem vanjskih sila možemo modelirati tako da optimiziramo početnu strukturu (za koju možeš koristiti optimiziranu strukturu iz a.) dijela koja predstavlja slučaj $F_v = 0$ pod zahtijevom da su za krajnju strukturu sile na "plave" atome nula (odnosno jako male), a da postoji neka konačna sila na "crvene" atome. To možemo ostvariti ako pri optimizaciji plave atome pomičemo u smjeru ukupne sile na njih, a crvene atome pomičemo u smjeru razlike ukupne sile i "željene" sile.

Optimiziraj strukturu za 5 vrijednosti vanjskih sila (odaberi sile koje će rezultirati malim naprezanjima - do 2%)

c.) Odredi Youngov modul (nacrtaj graf) i Poissonov omjer za NaCl. Youngov modul je dan iz relacije:

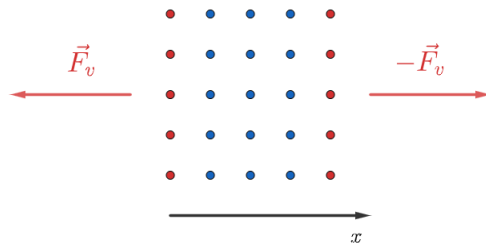
$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{1}{Y} \frac{F_v}{A},$$

gdje je L duljina kristala, a A površina presjeka ravnine okomite na vanjsku silu. Za optimizirane strukture kristal neće biti pravilan kvadar, no duljina se može aproksimirati razlikom maksimalne i minimalne x koordinate atoma. Slično aproksimiraj i vrijednost za A .

Poissonov omjer ν je:

$$\nu = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_x}, \quad \epsilon_y = \frac{\Delta L_y}{L_y}, \quad \epsilon_x = \frac{\Delta L_x}{L_x},$$

tj. prikazuje omjer promjene duljine materijala u transverzalnog i promjene duljine u longitudinalnom smjeru.



Slika 2: Naprezanje kristala vanjskom silom F_v .

3 Energija formacije vakancije u Xenonu

Xenon kristalizira u FCC strukturu. Konstruiraj kubnu rešetku od $15 \times 15 \times 15$ čvorova. Populiranjem samo određenih čvorova rešetke (razmisli koji uvjet trebaju ispunjavati) možeš dobiti konačni FCC kristal koji sadrži 1688 atoma Xe. Uzmi da je razmak između prvih susjeda $R_0 = 4.3382 \text{ \AA}$.

a.) Odredi ukupnu potencijalnu energiju optimizirane strukture (vidi 14), ako je potencijalna energija između dva atoma dana Lennard-Jones potencijalom s parametrima: $\epsilon = 1.997 \times 10^{-2} \text{ eV}$ i $\sigma = 3.98 \text{ \AA}$.

b.) Iz optimizirane strukture izbaci središnji atom u kristalu na površinu kristala, u blizini atoma koji je na sredini jedne od površinskih ploha kristala. Dobar izbor je staviti ga na udaljenosti od približno R_0 u smjeru jednog od vektora translacije FCC rešetke.

Izvrši optimizaciju strukture takvog stanja i odredi njezinu ukupnu potencijalnu energiju.

c.) Odredi energiju formacije vakancije (razlika potencijalne energije iz b.) i a.) dijela), te radijus šupljine u b.) dijelu prije i poslije optimizacije strukture.

d.) Odredi kolika je dodatna energija potrebna da se atom koji se nađe na površini odlijepi od kristala (sublimira)?

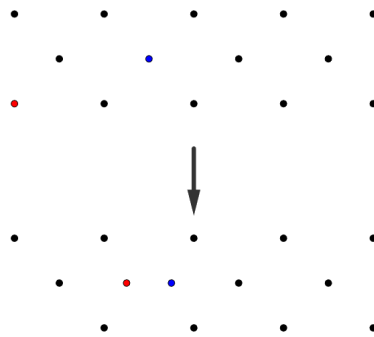
4 Energija formacije intersticije u Xenonu

Xenon kristalizira u FCC strukturu. Konstruiraj kubnu rešetku od $15 \times 15 \times 15$ čvorova. Populiranjem samo određenih čvorova rešetke (razmisli koji uvjet trebaju ispunjavati) možeš dobiti konačni FCC kristal koji sadrži 1688 atoma Xe. Uzmi da je razmak između prvih susjeda $R_0 = 4.3382 \text{ \AA}$.

a.) Odredi ukupnu potencijalnu energiju optimizirane strukture (vidi 14), ako je potencijalna energija između dva atoma dana Lennard-Jones potencijalom s parametrima: $\epsilon = 1.997 \times 10^{-2} \text{ eV}$ i $\sigma = 3.98 \text{ \AA}$.

b.) Odredi energiju formacije tzv. "split" intersticije, tako da transliraš "crveni" i "plavi" atom kako je prikazano na donjoj slici, optimiziraš strukturu te odrediš razliku u krajnjoj potencijalnoj energiji naspram energije u a.) dijelu.

c.) Detaljno opiši pomake okolnih atoma oko defekta.



Slika 3: Formacija "split" intersticije.

5 Difrakcijska slika za KCl i KBr

a.) Promotri elastično raspršenje na monokristalu KCl (FCC, $a = 6.292 \text{ \AA}$, tj. ima istu strukturu kao $NaCl$). Izračunaj strukturne faktore za kristalne ravnine za koje postoji difrakcijski maksimum ako je valna duljina upadnog zračenja $1.5 \text{ \AA}$. Koristi atomske form faktore na: <http://lampx.tugraz.at/~hadley/ss1/crystalldiffraction/atomicformfactors/formfactors.php>. Razmotri samo jednu ravninu po porodici ravnina, npr. ne treba računati strukturne faktore i za $(1\ 0\ 0)$ i za $(0\ 1\ 0)$, $(0\ 0\ 1)$, $(\bar{1}\ 0\ 0)$,... nego samo za $(1\ 0\ 0)$ (slično za sve ostale porodice ravnina). I ako je za dvije različite ravnine kut 2θ jednak izračunaj amplitudu samo za jednu od njih.

b.) Napravi isto za kristal KBr iste strukture (FCC, $a = 6.598 \text{ \AA}$).

c.) U realnom eksperimentu podaci se prikupljaju tako da se monokristal sporo rotira. Obično se intenziteti prikazuju u ovisnosti o 2θ gdje je 2θ kut devijacije između ulazne zrake i zrake koja upada na detektor (tj. kut upada na kristal je tada θ). Tada treba uzeti u obzir tzv. Lorentzovu korekciju. Javlja se zbog toga što uvjet difrakcije nije jednako

dugo zadovoljen za sve kuteve pri konstantnoj brzini rotacije kristala. Uzmi da je korekcija dana sa $1/(\sin^2 \theta \cos \theta)$. Druga bitna korekcija koja se javlja je polarizacijska korekcija čija je kutna ovisnost $1 + \cos^2(2\theta)$. Nužno ju je koristiti kada je upadna zraka nepolarizirana. Dakle, intenzitet je onda jednak:

$$I(2\theta) = I_0 \cdot |F(2\theta)|^2 \cdot \frac{1 + \cos^2(2\theta)}{\sin^2 \theta \cos \theta},$$

gdje je F strukturni faktor, a I_0 intenzitet upadne zrake.

Nacrtaj graf difrakcijskih uzoraka za obje strukture gdje je na x -osi 2θ , a na y -osi relativni intenzitet difrakcijskih maksimuma. Označi sve maksimume pripadnim Millerovim indeksima. Usporedi difrakcijske uzorke i objasni eventualne razlike. Radi preglednosti nemoj nacrtati maksimume čiji je intenzitet manji od 0.5% intenziteta najvećeg maksimuma. Razmisli i opiši dodatne najbitnije utjecaje na difrakcijski uzorak na monokristalu koje smo ovdje zanemarili, a javljaju se u realnim slučajevima. Što misliš kako broj ravnina u porodici utječe na intenzitete difrakcijskog uzorka (u ovisnosti o 2θ) praha (tj. polikristala)?

6 Koeficijent termalne ekspanzije Neona

Razmotri FCC kristal Ne čija je potencijalna energija dana sumacijom interakcija po svim parovima atoma modeliranim Lennard-Jones potencijalom s parametrima $\epsilon = 3.1208 \times 10^{-3} \text{ eV}$ i $\sigma = 2.74 \text{ Å}$.

a.) Odredi potencijalnu energiju u ovisnosti o udaljenosti susjednih atoma $U(r)$, te ravnotežnu udaljenost u beskonačnom kristalu (na 0 K).

b.) Toplinski kapacitet (po atomu) u ovisnosti o temperaturi dan je Debyevim modelom:

$$C(T) = 9k \left(\frac{T}{T_D} \right)^3 \int_0^{T/T_D} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$$

gdje je $T_D = 70 \text{ K}$ Debyeova temperatura za Ne.

Pretpostavi da se energija kojom se Ne zagrijava troši na pobuđivanje vibracijskih stupnjeva slobode atoma. Nacrtaj graf ovisnosti vibracijske energije E_v po atomu u ovisnosti o temperaturi od 1 do 10 K.

c.) Kako bi procijenili ovisnost koeficijenta termalne ekspanzije Neona o temperaturi možemo zamisliti da cijeli kristal kolektivno "titra", tj. imamo jednočestični problem gdje se čestica kinetičke energije $E_v(T)$ giba u potencijalu $U(r)$. Odredi vremenski usrednjenju udaljenost susjednih atoma na temperaturi T , tj. $\langle r(t) \rangle(T)$ (možeš numerički odrediti $r(t)$ za jedan period, a zatim vremenski usrednjiti dobiveni rezultat).

d.) Iz dobivenog $\langle r(t) \rangle(T) \equiv r(T)$ napokon odredi i nacrtaj graf ovisnosti volumnog koeficijenta termalne ekspanzije γ o temperaturi:

$$\gamma(T) = 3\alpha(T), \quad \alpha(T) = \frac{1}{r(T)} \frac{\partial r(T)}{\partial T}.$$

7 Energija formacije bivakancije u NaCl

Razmotrimo NaCl kristal koji kristalizira u FCC strukturu. Pretpostavljamo da je ukupna potencijalna energija dana sumacijama potencijalne energije po svim parovima iona u kristalu, tako da je potencijalna energija između dva iona na udaljenosti r dana sa:

$$U_{12}(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{B}{r^8},$$

gdje je $B = 732 \text{ eV Å}^{-8}$ konstanta repulzivnog potencijala.

a.) Prvo načini konačan kristal od $13 \times 13 \times 13$ atoma tako da je udaljenost susjednih atoma 2.82 Å , a onda optimiziraj strukturu (vidi 14), i izračunaj njezinu ukupnu potencijalnu energiju.

b.) U ionskim kristalima umjesto nastajanja vakancija češći defekti su formacije bivakancija, tj. izdvajanje parova iona suprotnih naboja iz unutrašnjosti na površinu kristala.

Odredi energiju formacije bivakancije tako da iz optimizirane strukture a.) dijela izdvojiš $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ par iz unutrašnjosti kristala na površinu (iznad iona koji se nalaze na sredini jedne od površinskih ploha kristala na prikladnoj udaljenosti i orijentaciji), te nakon toga optimiziraš strukturu. Energija formacije bivakancije je onda razlika potencijalne energije optimizirane strukture iz b.) dijela i a.) dijela.

c.) Odredi kolika je dodatna energija potrebna da se par iona koji se nađe na površini odlijepi od kristala (sublimira)?

8 Madelungova konstanta i površinska energija

- a.) Izračunaj Madelungovu konstantu α (vidi materijale s vježbi za potrebne definicije) za NaCl rešetku računajući doprinose po sve većim kockama oko referentnog iona. Uzmi u obzir da ioni na rubovima kocki nisu cijeli unutar kocke.
- b.) Pretpostavi da postoji još i repulzivna interakcija između parova iona tipa B/R^8 , gdje je R udaljenost između iona, a B konstanta. Analogno određivanju Madelungove konstante izračunaj konstantu β kojom treba pomnožiti B/R^8 kako bi se dobila ukupna repulzivna energija kristala po formulskoj jedinki NaCl.
- c.) Pomoću α i β zapiši ukupnu energiju kristala, te izračunaj ravnotežnu udaljenost prvih susjeda R_0 , i energiju kohezije po formulskoj jedinki NaCl. Uzmi $B = 732 \text{ eV}\text{\AA}^{-8}$.
- d.) Načini konačne kristale NaCl s $n \times n \times n$ atoma ($n = 5, 7, 9, 11, 13, 17, 19$) koristeći izračunatu vrijednost za R_0 , te optimiziraj strukture (vidi Poglavlje 14). Odredi razlike (ΔE) u energiji kohezije po jedinki NaCl u odnosu na energiju kohezije za beskonačni kristal. Nacrtaj graf ovisnosti $n\Delta E$ o n . Kakvo ponašanje očekuješ za jako velike n ?

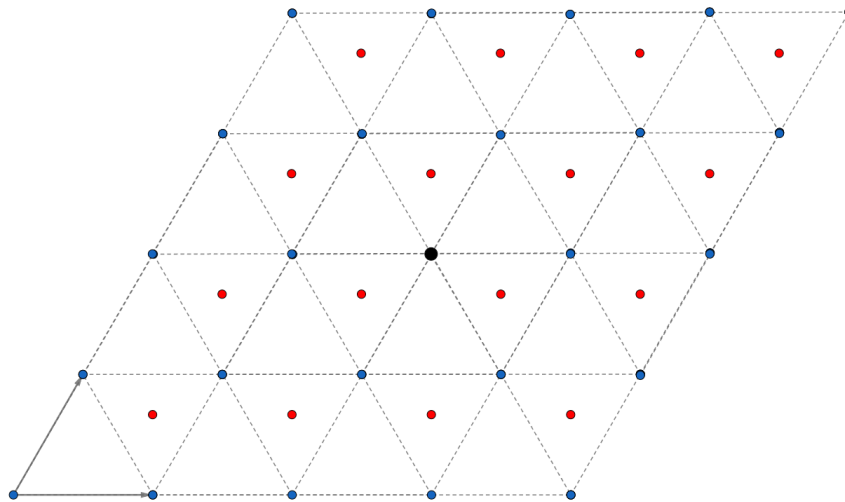
9 Potencijalna energija plemenitih plinova u FCC i HCP

- a.) Ukupna potencijalna energija kristala plemenitih plinova (Lennard-Jones) dana je sa:

$$U(R) = \frac{N}{2} \times 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} \sum_{j \neq i} p_{ij}^{-12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \sum_{j \neq i} p_{ij}^{-6} \right],$$

što je rezultat sumacije dvoatomske interakcije po svim parovima atoma (pogledaj materijale s vježbi za više detalja). Odredi sume od p_{ij}^{-12} i p_{ij}^{-6} (do na 5 točnih decimala) za FCC rešetku sumiranjem doprinosa po sve većoj kocki oko referentnog iona. Uzmi u obzir da ioni na rubovima sumacijske kocke nisu cijeli unutar nje.

- b.) Nacrtaj graf ovisnosti ukupne potencijalne energije o udaljenosti prvih susjeda, te odredi potencijalnu energiju po atomu i ravnotežnu udaljenost prvih susjeda (R_0) za Kripton ($\epsilon = 1.404 \times 10^{-2} \text{ eV}$, $\sigma = 3.65 \text{ \AA}$).
- c.) Izračunaj sume iz a.) zadatka za HCP strukturu. Npr. možeš sumirati po sve većim paralelopipedima. Prikaz baze jednog takvog paralelopipeda je dan na slici ispod. Plave točke su atomi koji su u istoj ravnini kao crna točka (ishodište), a crvene točke označavaju pozicije atoma u ravnini iznad (ili ispod). Prisjeti da je za HCP $c/a = 2\sqrt{2/3}$. Pazi na to da atomi na rubovima paralelopipeda nisu cijeli unutar njega. Odredi R_0 i potencijalnu energiju za Kripton kada bi hipotetski kristalizirao u HCP strukturu. Što misliš zašto kristalizira u FCC, a ne u HCP (pokušaj pronaći odgovor na internetu)?



Slika 4: Čvorovi HCP rešetke.

10 Difrakcijska slika kvazikristala

Jedan od najpoznatijih tipova kristala je tzv. Penrosovo popločavanje, gdje se kvazikristal generira popločavanjem 2D ravnine kombiniranjem dva različita paralelograma. Nasumičnim redanjem paralelograma po ravnini već za mali broj

koraka gotovo sigurno možemo doći do konfiguracije za koju je dalje nemoguće popuniti ravninu. Stoga su tijekom vremena razvijeni razni sistematični algoritmi koji osiguravaju valjano popločavanje (vidi <https://doi.org/10.1063/1.4823015>, i <https://crawlingrobotfortress.blogspot.com/2020/09/algorithms-for-rendering-quasicrystal.html> za više detalja).

Algoritam za generiranje koordinata kvazikristala (malo izmijenjen kod iz gornje reference) dostupan je i na stranici kolegija (quasycrystal.py). Koordinate su dobivene projiciranjem koordinata 5D hiperkocke ($N = 5$ parametar) na 2D ravninu. O parametru "Ndepth" ovisi ukupan broj generiranih kristalnih pozicija, a "coords" sadrži "x" i "y" vrijednosti pozicija.

a.) Izračunaj difrakcijsku sliku za kvazikristal koji sadrži (otprilike) 250 koordinata: uzmi da je kvazikristal obasjan zračenjem u smjeru okomitom na ravninu kristala valnom duljinom koja je 7 puta manja od udaljenosti najbližih susjeda u kvazikristalu. Difrakcijska kamera koja se nalazi s druge strane kvazikristala od izvora je postavljena na 100 puta veću udaljenost od kristala naspram njegove linearne dimenzije (kako bi bila ispunjena aproksimacija dalekog polja) i pokriva prostorni kut od $0.4 \text{ rad} \times 0.4 \text{ rad}$ (os koja spaja izvor i središte kristala prolazi kroz sredinu kamere). Nacrtaj vrijednosti intenziteta, tj. sliku koja kamera zabilježi. Uzmi linearnu skalu od 0 do 1, gdje je 1 najveći zabilježeni intenzitet. Rezolucija kamere je 600×600 . Smatraj atome točkastima.

b.) Napravi isto za veće kvazikristale (približno 800, 2000 i 6000 atoma).

c.) Za najveći kvazikristal promatraj što se događa povećanjem kontrasta tako da napraviš γ korekciju nad slikom: skalirani intenziteti se potenciraju eksponentom γ , a zatim se dobivene vrijednosti opet skaliraju na interval $[0, 1]$. Koristi $\gamma = 1$ (nema korekcije), 0.6, 0.25, 0.1.

11 Weissov model ferimagneta

Promotri ferimagnetski kristal gdje je jedna podrešetka dana sa ionom spina $5/2$, a druga sa ionom spina 2. Uzmi da je $g = 2$ za oba tipa iona. Između dviju podrešetki javlja se antiferomagnetska interakcija, pa u modelu srednjeg polja možemo opisati sustav tako da podrešetka **1** djeluje na podrešetku **2** efektivnim magnetskim poljem koje je proporcionalno magnetizaciji podrešetke **1**. Slično podrešetka **2** djeluje na podrešetku **1**. Također je moguće da u svakoj podrešetki postoji feromagnetska interakcija, tj. da na podrešetku **1** i **2** djeluju još dodatna efektivna polja proporcionalna magnetizacijama vlastitih podrešetaka. Tada je magnetizacija podrešetaka jednaka:

$$M_1 = M_s(5/2)B_{5/2}(H + H_{11} + H_{21}), \quad M_2 = M_s(2)B_2(H + H_{12} + H_{22}), \quad (11.0.1)$$

gdje je H_{11} efektivno polje kojim podrešetka **1** djeluje na samu sebe, slično H_{22} za podrešetku **2**. H_{21} je efektivno polje kojim podrešetka **2** djeluje na podrešetku **1**, obrnuto za H_{12} . $M_s(S)$ je saturacijska magnetizacija za spin S , B_s Brillouinova funkcija za spin S , a H je vanjsko primjenjeno magnetsko polje.

Efektivna polja su dana sa:

$$H_{11} = \kappa_{11}M_1, \quad H_{12} = \kappa_{12}M_1, \quad H_{21} = \kappa_{21}M_2, \quad H_{22} = \kappa_{22}M_2. \quad (11.0.2)$$

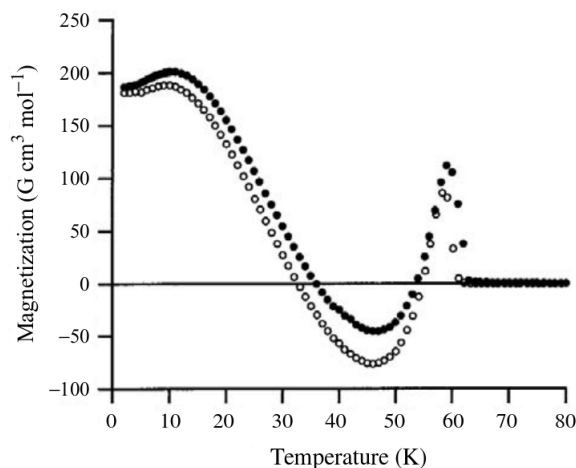
a.) Ukupna magnetizacija u ovom modelu je naravno zbroj magnetizacija podrešetki. Izračunaj numerički magnetizaciju (po molu) u ovisnosti o temperaturi (od 1 do 600 K u 5000 točaka) za vanjsko magnetsko polje od $5 \times 10^{-3} \text{ T}$, uz konstante $\kappa_{11} = 0 \text{ Tmol J}^{-1}$, $\kappa_{12} = \kappa_{21} = -10 \text{ Tmol J}^{-1}$ i $\kappa_{22} = 0 \text{ Tmol J}^{-1}$.

Na kojoj temperaturi se javlja fazni prijelaz (nagli porast magnetizacije).

b.) Koliko mora biti jako vanjsko magnetsko polje kako bi se na niskoj temperaturi sustav uredio u feromagnetsku konfiguraciju (tj. da su obje podrešetke saturirane u smjeru vanjskog polja)?

c.) Promotri slučaj $\kappa_{11} = 1 \text{ Tmol J}^{-1}$, $\kappa_{12} = \kappa_{21} = -8 \text{ Tmol J}^{-1}$ i $\kappa_{22} = 5.5 \text{ Tmol J}^{-1}$ za vanjsko magnetsko polje $H = 5 \times 10^{-3} \text{ T}$. Na određenim temperaturama magnetizacije podrešetki će biti jednake i u suprotnim smjerovima, pa će ukupna magnetizacija biti 0, što se naziva kompenzacijskom temperaturom (vidi donju sliku). Za koje minimalno vanjsko polje više nema kompenzacijske temperature?

Napomena: Magnetizacija se može izračunati iterativnim računanjem M_1 i M_2 . Dobar pristup je prvo izračunati magnetizaciju na najnižoj temperaturi (razmisli koje su dobre početne vrijednosti za magnetizacije podrešetki tada), a zatim na svakoj sljedećoj temperaturi za početne vrijednosti magnetizacija podrešetki koristiti konvergirane vrijednosti za prethodnu točku. Uvjeri se da je odabrani broj iteracija dovoljan za konvergenciju za sve temperature!



Slika 5: Magnetizacijska krivulja $(\text{Ni}_{0.22}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.18})_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ u polju od 10^{-3} T.

12 Domenski zid

Konstruiraj obični kubni kristal od $51 \times 51 \times 51$ atoma. Uzmi da svaki atom posjeduje ukupni spin $S = 4$, te da postoji feromagnetska interakcija između susjednih atoma tipa $-J\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$, gdje je $J = 2$ K. Također, pretpostavi da postoji magnetokristalna anizotropija koja preferira da su spinovi usmjereni u određenom smjeru (npr. u smjeru $\hat{z}$ osi), tj. da postoji dodatni član u energiji tipa $K \sin^2 \theta$ za svaki atom, gdje je θ kut između spina danog atoma i $\hat{z}$ osi. a.) Zanimari bilo kakve dodatne doprinose u energiji osim onih zbog magnetokristalne anizotropije i feromagnetskih interakcija, te izračunaj kako ukupna energija sustava ovisi o debljini domenskog zida. Pretpostavi da je domenski zid takav da se smjer spinova mijenja samo duž $\hat{x}$ osi u kristalu, tj. za domenski zid duljine L :

$$\vec{S}(n_x, n_y, n_z) = \begin{cases} 4\hat{z}, & n_x = 1, \dots, (51 - L)/2, \\ -4\hat{z}, & n_x = 1 + (51 + L)/2, \dots, 51, \\ 4 \left(\sin \frac{\pi(n_x - (51 - L)/2)}{L+1} \hat{x} + \cos \frac{\pi(n_x - (51 - L)/2)}{L+1} \hat{z} \right), & n_x = 1 + (51 - L)/2, \dots, (51 + L)/2, \end{cases} \quad (12.0.1)$$

tj. primjerice za $L = 11$, "lijevo" od domenskog zida ($20 \times 51 \times 51$ atoma) svi atomi imaju spinove u istom smjeru, "desno" od domenskog zida svi atomi također imaju isti smjer, suprotan od "lijevog" dijela kristala, a u domenskom zidu se smjer spina kontinuirano mijenja za isti kut duž $\hat{x}$ smjera.

Izračunaj energije za $L = 1, 3, 5, \dots, 25$ za stopu rešetke $a = 3.6$ Å, i za slučajeve $K = 0.3, 0.6, 1.2$ K. Kako "optimalna" debljina domenskog zida kvalitativno ovisi o omjeru J/K ?

b.) Sada u ukupnu energiju uračunaj i doprinose magnetskih dipol-dipol interakcija za $J = 2$ K, $K = 0.6$ K. Potencijalna energija između dva spina zbog magnetske dipolne interakcije je dana sa:

$$U_{12} = -\frac{\mu_0 \mu_B^2}{\pi r^3} [3(\vec{S}_1 \cdot \hat{r})(\vec{S}_2 \cdot \hat{r}) - \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2]. \quad (12.0.2)$$

Dipolnu energiju treba podijeliti sa k_B kako bi sve energije bile izražene u konzistentnim jedinicama.

Kolika je sada optimalna debljina domenskog zida? Odredi energiju formacije takvog domenskog zida (je li pozitivna ili negativna)?

Napomena: Korisno je, osobito u b.) dijelu, koristiti simetrije radi bržeg izračuna.

13 Magnetski lanci

Modeliranje magnetizma lanaca i 2D/3D mreža magnetskih iona je mnogo kompliciranje nego modeliranje izoliranih klastera magnetskih iona, zbog velikog broja stupnjeva slobode. Promotrit ćemo jedan takav najjednostavniji primjer, a to je Isingov 1D lanac u vanjskom magnetskom polju s interakcijom između prvih susjeda. Dakle, za svaki atom magnetski moment ima dva moguća stanja: "gore" ili "dolje". Lance možemo modelirati "prstenima". Tada su svi ioni "jednaki", tj. nemamo rubne efekte.

a.) Izračunaj magnetizaciju za lanac Cu^{2+} atoma ($S = 1/2$) pri vanjskom polju H , gdje je izmjena između susjednih

atoma J , u području između 2 K i 400 K, računajući magnetizaciju za sve veće i veće prstene u klasičnom modelu (4, 8, 12, 16, 20 atoma u prstenu), za $H = 0.1$ T i za $J = -20$ K. Dakle, Hamiltonijan je dan sa:

$$H_{lanac} = - \sum_{i,\delta} J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_{i+\delta} + \sum_i g \mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{S}_i. \quad (13.0.1)$$

U klasičnom modelu umjesto operatora imamo obične vektore. Suma po δ označava sumu po najbližim susjedima. Npr. za prsten s tri atoma:

$$H_{lanac} = -J(\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_2 \cdot \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3 \cdot \mathbf{S}_1) + g \mu_B \mathbf{H} \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3) \quad (13.0.2)$$

Polje je u z -smjeru i vektori spina mogu biti samo $\pm \hat{z}/2$.

Magnetizacija je dana sa:

$$M = \frac{\sum_k M(k) \exp\left(\frac{-E(k)}{k_B T}\right)}{\sum_k \exp\left(\frac{-E(k)}{k_B T}\right)}, \quad (13.0.3)$$

gdje je $M(k)$ magnetizacija k -te konfiguracije spinova, a $E(k)$ energija k -te konfiguracije. Magnetizacija je magnetski moment po molu tvari, gdje je magnetski moment za spin S dan sa $m = -g \mu_B S$.

Pri računanju suma prijedlog je konfiguracije (ukupno 2^n njih, gdje je n broj atoma u prstenu) prikazati kao binarne brojeve (npr. $\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow = 1011$). Onda je npr. magnetizacija proporcionalna broju ponavljanja nula minus broju ponavljanja jedinica. S obzirom da je J izražen u Kelvinima, energiju izmjene treba pomnožiti s k_B da bude u [J],

b.) Za lanac sa 20 atoma napravi fit na visokotemperaturnom području (iznad 300 K) Curie-Weiss modelom. Je li dobiveni Weiss parametar Θ koji dobiješ očekivan i zašto da (ili ne)?

c.) Za kvantni $S = 1/2$ beskonačni lanac postoji polinomijalni izraz za molarnu magnetizaciju:

$$M(T) = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 H}{k_B T} \frac{0.25 + 0.074975x + 0.075236x^2}{1 + 0.9931 + 0.172135x^2 + 0.757825x^3}, \quad x = |J|/T. \quad (13.0.4)$$

Usporedi navedeni model sa klasičnim modelom sa 20 atoma. U kojim osobinama se rezultati slažu, a u kojima razlikuju? Očekuješ li bolje ili lošije slaganje između kvantnog i klasičnog antiiferomagnetskog lanca za atome s većim spinovima.

14 Dodatak: Optimizacija strukture

Obzirom da je potrebno koristiti u više tema ovdje će se ukratko opisati jednostavna metoda za optimizaciju strukture kristala:

1. Konstruirati se približno točna početna struktura konačnog kristala (npr. za kristal bez defekata mogu se uzeti pozicije atoma koje točno leže na čvorovima rešetke)
2. Izračuna se sila na svaki atom u kristalu zbog međudjelovanja s ostalim atomima.
3. Nova pozicija atoma se dobije pomicanjem stare pozicije u smjeru ukupne sile na taj atom za iznos dan umnoškom ukupne sile na atom i određene konstante.
4. Korak 2 i 3 se iterativno izvršavaju sve dok sile na pojedine atome nisu manje od neke zadane tolerancije.

Kako bi se izbjegla potreba pokretanja algoritma mnogo puta na velikim rešetkama, radi uštede vremena, korisno je algoritam isprobati na manjim rešetkama kako bi se dobio dobar dojam o tome kolika mora biti konstanta kojom se sile množe kako bi se dobili optimalni pomaci atoma (premala konstanta = predugo konvergiranje u optimalne položaje, prevelika konstanta = moguća divergencija) i koja je prihvatljiva tolerancija na sile. U tome uvelike pomaže računanje potencijalne energije u svakom koraku. Optimalnom konstantom pomaka atoma se dobiva najbrža konvergencija potencijalne energije (generalno bi trebala monotono opadati s brojem iteracija), a prikladna tolerancija na sile je ona kada se potencijalna energija više ne mijenja značajno.

Treba naglasiti da optimalne konstante pomaka i tolerancije na sile mogu ovisiti o veličini kristala, pa se preporučuje procjena parametara za velike kristale na temelju isprobavanja na više od jedne manje rešetke.