



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO

Facoltà di Scienze e Tecnologie
Laurea Triennale in Fisica

Termodinamica di un cristallo con anarmonicità geometrica

Relatore: Prof. Nicola Manini

Correlatore: Prof. Alessio Zaccone

Pietro Iaria

Matricola n° 952095

A.A. 2023/2024

Termodinamica di un cristallo con anarmonicità geometrica

Pietro Iaria

Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Milano,
Via Celoria 16, 20133 Milano, Italia

22 luglio 2024

Sommario

Confrontiamo una teoria analitica per l'espansione termica di un cristallo formato da atomi con interazione a coppie con la sua simulazione esplicita. Ci focalizziamo su interazioni armoniche, che però sono associate alla cosiddetta anarmonicità geometrica. Teoria e simulazioni concordano nel predire un'espansione negativa (contrazione), ma si trovano in disaccordo nel dettaglio quantitativo.

Relatore: *Prof. Nicola Manini*

Correlatore: *Prof. Alessio Zaccone*

Indice

1	Introduzione	3
2	Modello teorico	4
3	Simulazioni numeriche	9
3.1	Configurazioni iniziali	9
3.2	Termostato di Langevin	12
3.3	Compressione ed espansione	14
3.4	Pressione calcolata da LAMMPS	14
4	Protocollo di simulazione	15
4.1	Timestep	15
4.2	Tempo d'accoppiamento τ	16
4.3	Taglia del sistema	17
5	Risultati	19
5.1	Equazione di stato	20
5.2	Protocollo per il calcolo di Γ	21
5.3	Risultati per l'espansione termica	24
5.4	Deviazione dal viriale	24
6	Discussione e conclusioni	27
	Riferimenti bibliografici	32

1 Introduzione

Un cristallo unidimensionale con interazioni armoniche a primi vicini è esattamente armonico. In altre parole, lo sviluppo di Taylor al secondo ordine della sua energia potenziale coincide con l'energia potenziale, purché gli spostamenti degli atomi non superino il passo reticolare. L'espressione dell'energia potenziale di un cristallo unidimensionale con interazioni armoniche tra primi vicini si può esprimere come:

$$\Pi_{\text{tot}} = \sum_i \frac{K}{2} (x_{i+1} - x_i - a)^2, \quad (1)$$

x_i è la posizione istantanea dell' i -esimo atomo, a il passo reticolare, e K è la costante elastica del legame che rappresenta l'intensità dell'accoppiamento elastico tra atomi primi vicini. I termini dello sviluppo di Taylor dell'energia potenziale di grado superiore a due vengono chiamati termini anarmonici, è facile convincersi che i termini anarmonici dell'equazione (1) sono tutti nulli.

Questo discorso non è però valido per un cristallo con dimensionalità $d > 1$ legato da interazioni armoniche, questo perché la distanza tra un atomo e il suo primo vicino contiene termini di radice quadrata. Questi termini fanno sì che lo sviluppo di Taylor dell'energia potenziale contenga termini di grado superiore a due. Questo tipo di anarmonicità è dovuta soltanto alla disposizione geometrica degli atomi del cristallo per questo motivo è stata chiamata anarmonicità geometrica. L'energia potenziale per un cristallo di questo tipo è esprimibile come:

$$\Pi_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M K (r_{ij} - r_{ij}^{eq})^2, \quad (2)$$

N è il numero di atomi del sistema e M è il numero di coordinazione, cioè il numero di primi vicini che circonda ciascun atomo. La seconda sommatoria è infatti effettuata su tutti gli atomi j primi vicini dell'atomo i . $r_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^d (x_i^k - x_j^k)^2}$ è la distanza istantanea tra l'atomo i e l'atomo j , d è la dimensionalità del sistema e x_i^k e x_j^k sono le loro rispettive coordinate del i -esimo del j -esimo atomo. r_{ij}^{eq} è la distanza di equilibrio tra atomo i e atomo j , proporzionale al passo reticolare a . Nei lavori di J. Miglio [1] e F. Gnan [2] sono stati studiati cristalli bidimensionali con interazioni armoniche tra primi e secondi vicini, rispettivamente di geometria quadrata ed esagonale. In questi lavori è stata valutata l'entità dei termini anarmonici ottenuti come differenza tra energia potenziale ed il suo sviluppo di Taylor al secondo ordine.

In questa tesi intendiamo scoprire qual è l'effetto dell'anarmonicità geometrica sulla termodinamica del cristallo. A questo scopo utilizziamo metodi analitici descritti nella sezione 2 e simulazioni numeriche. Consideriamo sistemi bidimen-

sionali e tridimensionali. In particolare, abbiamo adottato un cristallo esagonale 2D e un cristallo a struttura cubica a facce centrate (fcc) 3D. Il vantaggio di questi modelli risiede nella possibilità di simulare un cristallo stabile basato soltanto su interazione armonica tra primi vicini, rispetto per esempio a un cristallo cubico semplice o quadrato in 2D. Abbiamo realizzato le nostre simulazioni utilizzando il software LAMMPS [5] (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator), noto per la sua efficacia nella gestione di simulazioni atomistiche su larga scala. Per mitigare gli effetti della taglia finita delle simulazioni, applichiamo condizioni al contorno periodiche alla box di simulazione. LAMMPS stesso permette di generare le configurazioni d'equilibrio salvandole in un proprio formato testuale. Queste configurazioni possono poi essere riaperte in seguito per inizializzare le simulazioni vere e proprie. Partendo dalle configurazioni di equilibrio abbiamo simulato l'effetto della temperatura e l'effetto di variazioni di volume rispetto alla configurazione di equilibrio.

Questa tesi si articola come segue: nella sezione 2 riportiamo i principali risultati relativi alla termodinamica dei cristalli anarmonici. In particolare, descriviamo l'effetto dell'anarmonicità geometrica del potenziale in termini del coefficiente di Grüneisen, evidenziando il ruolo cruciale di quest'ultimo nell'espansione termica dei cristalli. Nella sezione 3 spieghiamo l'implementazione delle simulazioni dei cristalli in LAMMPS. Questa sezione si suddivide in quattro sottosezioni: configurazioni iniziali, termostato di Langevin, compressione ed espansione, e pressione calcolata da LAMMPS. Nella sezione 4 presentiamo gli studi condotti per impostare correttamente il timestep, la dimensione dei sistemi e il parametro τ del termostato di Langevin. La sezione 5 si articola in quattro sottosezioni. Nella prima sottosezione, presentiamo i risultati ottenuti dalle simulazioni. Nella seconda sottosezione, descriviamo in dettaglio la tecnica utilizzata per calcolare il coefficiente di Grüneisen dei cristalli simulati. La terza sottosezione è dedicata al confronto tra i risultati analitici e quelli derivati dalle simulazioni. Infine, nell'ultima sottosezione, analizziamo il cristallo esagonale simulato utilizzando il teorema del viriale. Nell'ultima sezione 6, riassumiamo e discutiamo quanto fatto nel presente lavoro.

2 Modello teorico

In questa sezione riportiamo i principali risultati della teoria dell'espansione termica per un solido cristallino, facciamo vedere come il coefficiente di Grüneisen è legato all'espansione termica e come questo può essere calcolato per un generico potenziale a coppie di atomi primi vicini in dimensione arbitraria.

Le frequenze e gli spostamenti normali di un cristallo trattato armonicamente si ottengono diagonalizzando la matrice dinamica, la cui dimensione è pari alla dimensione dello spazio moltiplicata per il numero di atomi della cella primitiva. Ad esempio un cristallo monoatomico tridimensionale sarà caratterizzato da 3 branche di dispersione fononica $\omega_s(\vec{k})$. Ogni oscillatore armonico quantistico si comporta indipendentemente dagli altri dimodoché le quantità termodinamiche risultano dalla somma dei contributi dei singoli modi. Ad esempio l'energia libera per un solido cristallino esattamente armonico è data da:

$$F = k_B T \sum_{\vec{k}, s} \ln \left[2 \sinh \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2k_B T} \right]. \quad (3)$$

La somma è fatta su tutti i $\vec{k}$ appartenenti alla prima zona di Brillouin e su tutte le branche fononiche s , cioè i modi normali di vibrazione, k_B è la costante di Boltzmann, T la temperatura. Tale equazione viene spesso utilizzata per qualunque tipo di solido con interazione qualsiasi fintanto che l'approssimazione armonica è accettabile. Strettamente parlando è una formula esatta per cristalli esattamente armonici come quello descritto nell'articolo [3]. Quando l'interazione è descritta da un potenziale anarmonico la formula riportata sopra diventa solo approssimata. Il modo più semplice per vedere l'effetto dell'anarmonicità è osservare che in un cristallo anarmonico le frequenze di vibrazione $\omega_s(\vec{k})$ dipendono dal volume. Infatti pensando al caso di una molecola diatomica la frequenza di vibrazione è data da $\omega = (K/m)^{1/2}$, dove $K = d^2 U_{ij} / dr_{ij}^2$ è la costante elastica della molla, cioè la curvatura del potenziale, quindi se il potenziale d'interazione tra i due atomi U_{ij} non è esattamente quadratico in r_{ij} , K dipenderà dalla distanza interatomica r_{ij} . La situazione è simile per un cristallo dove le frequenze di vibrazione si ottengono diagonalizzando la matrice dinamica. Grüneisen è stato il primo ad introdurre un coefficiente che misuri come le frequenze di vibrazione cambino con il volume:

$$\gamma_{\vec{k}, s} = - \frac{V}{\omega_s(\vec{k}, V)} \left. \frac{\partial \omega_s(\vec{k}, V)}{\partial V} \right|_{V_0} = - \left. \frac{\partial \ln \omega_s(\vec{k}, V)}{\partial \ln V} \right|_{\ln(V_0)}. \quad (4)$$

$\gamma_{\vec{k}, s}$ prende il nome di coefficiente di Grüneisen del modo fononico $\vec{k}, s$. L'energia libera per un cristallo anarmonico può essere riscritta in funzione del volume come:

$$F(V) = \frac{1}{2} B \frac{\delta V^2}{V_0} + k_B T \sum_{\vec{k}, s} \ln \left[2 \sinh \frac{\hbar \omega_s(\vec{k}, V)}{2k_B T} \right], \quad (5)$$

dove $\delta V = V - V_0$. Il primo termine rappresenta il contributo dell'energia elastica per un cambiamento isotropico di volume δV , B è il modulo di bulk del cristallo.

Il secondo termine è il contributo dei fononi all'energia libera ed è calcolato come se il solido fosse armonico ma con frequenze dipendenti dal volume V . La differenza principale dal caso armonico è che le frequenze dei fononi dipendono dalla distanza interatomica e quindi dal volume. Il volume di equilibrio può essere ricavato minimizzando l'energia libera (5). Siccome il secondo termine dipende dalla temperatura, anche il volume cambierà con essa. Tale fenomeno prende il nome di espansione termica. Derivando l'equazione (5) rispetto al volume, otteniamo:

$$0 = B \frac{\delta V}{V_0} + \sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar}{2} \coth \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2k_B T} \right) \frac{\partial \omega_s(\vec{k}, V)}{\partial V}. \quad (6)$$

Portando il primo termine a sinistra dell'equazione e moltiplicando per V_0 entrambi i membri dell'equazione otteniamo:

$$B \delta V = - \sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar}{2} \coth \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2k_B T} \right) V_0 \frac{\partial \omega_s(\vec{k})}{\partial V}. \quad (7)$$

Moltiplicando e dividendo per $\omega_s(\vec{k})$ l'addendo della sommatoria e valutando la derivata al volume d'equilibrio V_0 , riconosciamo l'espressione (4) di $\gamma_s(\vec{k})$ all'interno della sommatoria:

$$\begin{aligned} B \delta V &= - \sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2} \coth \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2k_B T} \right) \frac{V_0}{\omega_s(\vec{k})} \frac{\partial \omega_s(\vec{k})}{\partial V} \Big|_{V_0} \\ &= \sum_{\vec{k},s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2} \coth \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2k_B T} \right) \gamma_{\vec{k},s}. \end{aligned} \quad (8)$$

Il termine $\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2} \coth \left(\frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{2k_B T} \right)$ è il contributo all'energia termica del cristallo del modo $\vec{k}, s$, $E_{\vec{k},s}(T)$ cioè è l'energia termica dei fononi di quel modo. Possiamo quindi scrivere la precedente formula in una forma più compatta:

$$B \delta V = \sum_{\vec{k},s} E_{\vec{k},s}(T) \gamma_{\vec{k},s}. \quad (9)$$

Dividendo per VB (assunto praticamente indipendente da T) ambo i membri e differenziando rispetto alla temperatura ricaviamo il coefficiente di espansione termica volumetrico:

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0} \frac{\partial (\delta V)}{\partial T} = \frac{1}{V_0 B} \sum_{\vec{k},s} \gamma_{\vec{k},s} \frac{\partial E_{\vec{k},s}(T)}{\partial T}, \quad (10)$$

$\frac{\partial E_{\vec{k},s}(T)}{\partial T}$ è il contributo al calore specifico a volume costante $c_{V,s}(\vec{k})$ del modo vibrazionale $\vec{k}, s$. Definiamo coefficiente di Grüneisen totale:

$$\Gamma = \frac{\sum_{\vec{k},s} \gamma_{\vec{k},s} c_{V,s}(\vec{k})}{\sum_{\vec{k},s} c_{V,s}(\vec{k})}. \quad (11)$$

La sommatoria a denominatore è la capacità termica totale $C_V = V_0 c_V$, dovuto alle vibrazioni del cristallo. Sostituendo l'espressione di Γ (11) e sfruttando la relazione:

$$\alpha_V = \frac{1}{V_0} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{1}{l^3} \frac{\partial l^3}{\partial T} = \frac{3l^2}{l^3} \frac{\partial l}{\partial T} = \frac{3}{l} \frac{\partial l}{\partial T} = 3\alpha_l, \quad (12)$$

possiamo riscrivere l'equazione (10) come:

$$\alpha_l = \frac{\Gamma}{3B} c_V. \quad (13)$$

Se invece ci allontaniamo dal volume di equilibrio, sulla base di una teoria statistica microscopica, nell'articolo [4] viene ricavata l'equazione di stato di Mie-Grüneisen:

$$p(V; T) = p_0 + \frac{\Gamma(V)E(T)}{V}. \quad (14)$$

p_0 è la pressione a temperatura zero, dovuta per esempio ad una compressione/espansione del volume/area del sistema. La dipendenza della pressione dall'energia termica viene assunta lineare. Assumendo un cristallo monoatomico costituito da atomi puntiformi identici legati tramite un potenziale centrale tra primi vicini $\Pi(r_{ij})$, in [4] sono derivate le seguenti espressioni per calcolare la pressione a temperatura nulla e il coefficiente di Gruneisen:

$$p_0 = -\frac{M}{2V_0 d \theta^d} \Pi'(A) A, \quad (15)$$

$$\Gamma = -\frac{1}{2d} \frac{\Pi'''(A) A^2 + (d-1) [\Pi''(A) A - \Pi'(A)]}{\Pi''(A) A + (d-1) \Pi'(A)}. \quad (16)$$

- M è il numero di coordinazione per fcc $M = 12$ per esagonale $M = 6$.
- V_0 è volume per atomo, per fcc $V_0 = \frac{a^3}{\sqrt{2}}$ e per l'esagonale $V_0 = \frac{a^2 \sqrt{3}}{2}$.
- θ è il fattore di espansione/compressione delle lunghezze rispetto alla configurazione d'equilibrio a $T = 0$, quindi $\theta = (\frac{V}{V_0})^{\frac{1}{d}}$.
- A è la lunghezza media del legame alla pressione e temperatura sotto esame. Il fattore di espansione/compressione lineare è legato ad A nella maniera seguente $A = \theta a$, in termini della lunghezza di legame all'equilibrio a $T = 0$ K e $P = 0$ bar.

- d è la dimensione, 2 o 3.

Applichiamo questo modello ai nostri cristalli, a tal fine dobbiamo calcolare le derivate del potenziale d'interazione a coppia valutate in A , cioè gli ingredienti principali delle equazioni 15, 19 sono:

$$\Pi'(A) = K(A - a), \quad \Pi''(A) = K, \quad \Pi''' = 0. \quad (17)$$

Andando a sostituire le derivate nell'equazione 19 otteniamo:

$$\begin{aligned} \Gamma &= -\frac{1}{2d} \frac{(d-1)(KA - K(A-a))}{KA + (d-1)K(A-a)} = -\frac{1}{2d} \frac{(d-1)Ka}{KA + (d-1)K(A-a)} = \\ &= -\frac{1}{2d} \frac{(d-1)Ka}{dAK - (d-1)Ka} = -\frac{1}{2d} \frac{(d-1)a}{dA - (d-1)a} = \\ &= \frac{1}{2d} \frac{(d-1)a - dA + dA}{a(d-1) - dA} = \frac{1}{2d} \left[1 + \frac{dA}{a(d-1) - dA} \right] = \\ &= \frac{1}{2d} \left[1 - \frac{A}{A - \frac{(d-1)}{d}a} \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

Quindi, sostituendo $A = \theta a$:

$$\Gamma = \frac{1}{2d} \left[1 - \frac{\theta}{\theta - \frac{(d-1)}{d}} \right] = \begin{cases} \frac{1}{4} \left(1 - \frac{\theta}{\theta - \frac{1}{2}} \right) & \text{per } d = 2 \\ \frac{1}{6} \left(1 - \frac{\theta}{\theta - \frac{2}{3}} \right) & \text{per } d = 3 \end{cases} \quad (19)$$

Osserviamo che, per questo modello, Γ risulta indipendente dalla costante elastica K dell'interazione e dalla distanza di equilibrio a tra atomi primi vicini. La figura 1 riporta l'andamento di Γ in un intervallo ristretto di θ per $d = 2, 3$. Notiamo in particolare il valore negativo di Γ , corrispondente a un coefficiente di espansione termica negativo, quindi una contrazione del volume all'aumentare della temperatura, per data pressione.

Calcolo p_0 per il caso fcc, $M = 12$:

$$p_0 = -\frac{12}{2V_0 3\theta^3} K(A - a)A = -\frac{2}{V_0 \theta^3} K(A - a)A, \quad (20)$$

sostituendo $A = \theta a$ allora :

$$p_0 = -\frac{2K}{V_0} \frac{(\theta a - a)}{\theta^3} \theta a = -\frac{2K}{V_0} a^2 \frac{(\theta - 1)}{\theta^2} = \frac{2K}{V_0} a^2 \left(\frac{1}{\theta^2} - \frac{1}{\theta} \right). \quad (21)$$

Inserendo l'espressione del volume specifico $V_0 = \frac{a^3}{\sqrt{2}}$ per il cristallo fcc, otteniamo:

$$p_0 = \frac{2^{3/2}K}{a} \left(\frac{1}{\theta^2} - \frac{1}{\theta} \right). \quad (22)$$

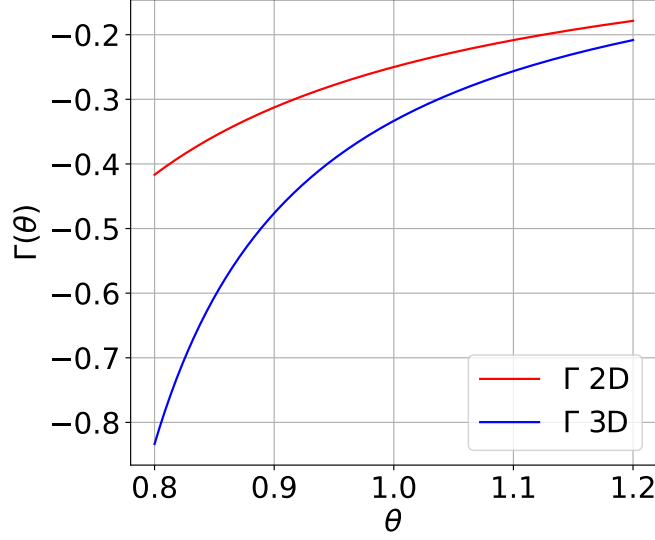


Figura 1: Γ al variare di θ (19) valutata in $d = 2$ (in rosso) e in $d = 3$ (in blu).

Calcolo ora p_0 per reticolo esagonale 2D, $M = 6$:

$$p_0 = -\frac{6}{4V_0(\theta)^2}K(A-a)A = -\frac{3}{2V_0(\theta)^2}K(A-a)A, \quad (23)$$

sostituendo $A = \theta a$ e l'espressione del volume specifico del reticolo esagonale $V_0 = \frac{a^2\sqrt{3}}{2}$, otteniamo:

$$p_0 = -\frac{3}{\sqrt{3}a^2\theta^2}K(\theta a - a)\theta a = -\sqrt{3}K\frac{\theta - 1}{\theta} = \sqrt{3}K\left(\frac{1}{\theta} - 1\right). \quad (24)$$

Nel caso 2D le dimensioni fisiche della pressione (in realtà una forza per unità di lunghezza) sono le stesse della costante elastica del legame K . Questa, in input, viene espressa in unità di $\text{eV}/\text{\AA}^2$. In output invece LAMMPS converte la stessa quantità nelle peculiari unità di $\text{bar} \cdot \text{\AA}$. Il fattore di conversione è il seguente: $\text{eV}/\text{\AA}^2 = q_e \times 10^{25} = 1,602 \times 10^6 \text{ bar} \cdot \text{\AA}$, dove q_e è la carica elementare.

3 Simulazioni numeriche

3.1 Configurazioni iniziali

Per prima cosa abbiamo scelto il sistema di unità di misura delle simulazioni, LAMMPS [6] offre diverse possibilità di scelte di sistemi di misura, nelle simulazioni svolte in questa tesi si è deciso di usare lo stile *metal*. Abbiamo definito le

Quantità fisica	unità
lunghezza	Å
massa	amu
energia	eV
pressione	bar
pressione 2D	bar Å
temperatura	K
forza	eV/Å

Tabella 1: Sistema di unità metal usate da LAMMPS.

celle dei cristalli tramite il comando `lattice`, il quale permette di specificare i parametri del reticolo come il passo reticolare, i vettori primitivi e gli atomi di base della cella. Il comando offre vari stili di reticoli in 2 e 3 dimensioni. In questa tesi noi utilizziamo, esagonale ed fcc, per i quali non è necessario specificare vettori primitivi e atomi di base, i quali comunque possono essere modificati a piacere utilizzando l'opzione `custom`. Nel cristallo esagonale bidimensionale abbiamo impostato il passo reticolare ad $a = 4 \text{ Å}$, che corrisponde alla distanza tra primi vicini. Per quanto riguarda il passo reticolare del cristallo fcc abbiamo impostato al valore di $a = 4\sqrt{2} \text{ Å}$ in modo tale che la distanza tra primi vicini nel cristallo fcc sia esattamente 4 Å come nel caso 2D. Mentre per i vettori della cella e gli atomi di base abbiamo usato i parametri di default del comando LAMMPS. Il comando `lattice` genera, per il sistema fcc, una cella cubica semplice di lato $l = a$ con 4 atomi di base, uno al vertice del cubo e 3 atomi nei centri delle facce del cubo. I vettori della cella cubica convenzionale sono: $\vec{a}_1 = (a, 0, 0)$, $\vec{a}_2 = (0, a, 0)$, $\vec{a}_3 = (0, 0, a)$. Per il caso 2D il comando definisce una cella convenzionale rettangolare di lati $l_1 = a$ e $l_2 = a\sqrt{3}$, con 2 atomi di base, uno al vertice del rettangolo e uno al centro, i vettori della cella rettangolare convenzionale sono: $\vec{a}_1 = (a, 0, 0)$, $\vec{a}_2 = (0, a\sqrt{3}, 0)$. Si noti che, nel caso bidimensionale, i vettori sono in realtà vettori tridimensionali. Questo perché, per simulare sistemi bidimensionali in LAMMPS, è necessario impostare una scatola di simulazione tridimensionale.

Tramite il comando `region` abbiamo definito la regione spaziale dove posizionare gli atomi nella geometria specificata dal comando `lattice`. In particolare si specifica la geometria spaziale della regione, per esempio cilindrica, sferica, a blocco, e si specificano i limiti inferiori e superiori nelle tre direzioni, che determinano il numero di atomi che si vogliono posizionare lungo ogni lato della box. Nelle simulazioni 2D l'estensione lungo z deve essere piccola rispetto alle lunghezze della regione nelle altre direzioni, questa è stata impostata a 1 per tutte le

simulazioni 2D. Nelle simulazioni svolte in questo lavoro adottiamo la geometria spaziale con lo stile "block", il quale genera un parallelepipedo dalle dimensioni specificate. Definiamo una box di simulazione nella regione creata tramite il comando `create_box` in cui si specifica la regione in cui si vuole creare la box e il numero di legami per atomo. Tenendo conto solo dell'interazione tra primi vicini, il numero di legami per atomo è uguale al numero di coordinazione: $M = 6$ per il caso esagonale, e $M = 12$ per il cristallo fcc. Le dimensioni fisiche della box di simulazione non sono specificate nel comando `region`, non sono in unità metal ($\text{\AA}$), ma in unità del lato della cella nella direzione rilevante, in pratica in unità della componente rilevante del vettore della cella, un multiplo noto del passo reticolare. Per il reticolo fcc, impostando lo stesso numero di atomi sulle tre direzioni n_x , la box di simulazione è un cubo di lato $a \times n_x$. Per il caso del cristallo esagonale, a causa del fattore $\sqrt{3}$ presente nel vettore $\vec{a}_2$, si genera una scatola di simulazione rettangolare, rendendo il sistema anisotropo. Per minimizzare gli effetti di anisotropia nelle simulazioni bidimensionali, abbiamo diviso n_y per $\sqrt{3}$ e successivamente arrotondato all'intero più vicino. Questo porta ad avere una box non esattamente quadrata ma con deviazioni dalla geometria ideale ridotte al minimo. Una volta definita la box di simulazione abbiamo creato gli atomi che compongono i reticoli all'interno della box utilizzando il comando `create_atoms`, successivamente abbiamo specificato la massa utilizzando l'apposito comando `mass`. In tutte le simulazioni svolte abbiamo impostato la massa a $m = 1$ amu.

Per creare i legami tra atomi primi vicini bisogna definire il raggio di cutoff dell'interazione ed il tipo di legame che si forma tra due atomi. Il comando `pair_style` permette di definire il raggio di cutoff dell'interazione, il quale deve essere superiore alla lunghezza a riposo del legame. Lo stile scelto per questo comando è lo stile "zero" che permette di definire un raggio di cutoff globale, allo scopo di costruire un elenco di vicini e acquisire atomi fantasma, ma non calcolare alcuna forza o energia a coppie, che sarà fatto dai comandi per creare i legami. Abbiamo impostato il raggio di cutoff a $4.1 \text{ \AA}$, appena di più della distanza tra primi vicini. In LAMMPS, gli atomi fantasma sono atomi virtuali creati per facilitare il calcolo delle interazioni interatomiche in simulazioni parallele e con condizioni al contorno periodiche. Gli atomi fantasma non rappresentano nuove particelle reali nel sistema, ma copie degli atomi vicini ai bordi della cella di simulazione, replicati nelle celle vicine per calcolare correttamente le forze e le interazioni, quindi garantiscono che le interazioni vengano calcolate come se il sistema fosse infinito e periodico. In tutte le simulazioni svolte abbiamo impostato lo stile del legame su armonico tramite `bond_style`. Questo stile considera

l'energia potenziale del legame come:

$$E = K_{\text{LAMMPS}} (r - r_0)^2 . \quad (25)$$

Qui r_0 è la distanza di equilibrio e $K_{\text{LAMMPS}} = K/2$, ovvero LAMMPS considera la costante elastica dimezzata. I coefficienti del legame si impostano con `bond_coeff`, in tutte le simulazioni svolte in questo lavoro, r_0 coincide con la distanza tra primi vicini ($4 \text{ \AA}$) e $K_{\text{LAMMPS}} = 0.5 \text{ eV/\AA}^2$ che corrisponde a una costante elastica $K = 1 \text{ eV/\AA}^2$. Una volta definiti i legami e le loro caratteristiche abbiamo creato i legami con `create_bonds`, che consente la costruzione di reti di legami tra tipi di atomi secondo criteri di vicinanza specificati dall'utente. Come criterio di vicinanza abbiamo scelto di impostare la minima distanza entro cui si forma il legame a $3.99 \text{ \AA}$ e il limite massimo a $4.01 \text{ \AA}$. Abbiamo verificato che il reticolo costruito fosse nella configurazione di equilibrio minimizzando l'energia tramite il comando `minimize`. Si è presa una tolleranza sull'energia totale del sistema di 10^{-4} eV . La minimizzazione effettuata da LAMMPS si arresta dopo il primo passo per entrambi i cristalli, prova del fatto che i cristalli generati siano effettivamente nella configurazione di equilibrio. Le configurazioni di equilibrio dei cristalli generati si salvano su file mediante il comando `write_data`.

3.2 Termostato di Langevin

Per simulare l'effetto della temperatura sui cristalli abbiamo svolto simulazioni utilizzando il termostato di Langevin alle temperature di 10, 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 K, a fissato volume.

Il termostato di Langevin è un metodo comunemente utilizzato nelle simulazioni di dinamica molecolare per controllare la temperatura di un sistema classico. Esso combina le forze conservative risultanti dal gradiente dell'energia potenziale totale con un termine di smorzamento e un termine stocastico per mimare l'interazione di un sistema con un bagno termico a temperatura costante. In LAMMPS, il termostato di Langevin viene attivato con il comando `fix langevin`. I parametri di tale comando sono: la temperatura di inizio e fine simulazione, il parametro *damp*, che rappresenta il tempo di accoppiamento $\tau = \gamma^{-1}$, e il seed del generatore di numeri casuali. Per utilizzare il termostato di Langevin in LAMMPS è necessario prima definire la dinamica del sistema: essa viene definita dal comando `fix nve`, che assicura che LAMMPS stia integrando le equazioni del moto, aggiornando posizioni e velocità degli atomi nel tempo. Il nome `fix nve` indica che l'integrazione delle equazione del moto viene fatta a volume, numero di particelle e energia fissati, anche se in pratica l'energia non è conservata proprio a causa del termostato. Il ruolo del comando `fix langevin` non è quello di integrare le

equazioni del moto, bensì quello di modificare le forze che vengono applicate agli atomi introducendo forze aggiuntive per controllare la temperatura del sistema, successivamente il comando `fix nve` penserà a integrare le equazioni del moto. Con l'utilizzo del termostato la forza totale esercitata su ogni atomo diventa:

$$F = F_c + F_r + F_f, \quad (26)$$

$$F_f = -\frac{m}{\tau}v, \quad (27)$$

$$F_r = \sqrt{\frac{k_B T m}{dt \tau}} \xi(t); \quad (28)$$

F_c è la forza conservativa dei legami calcolata dal comando `bond style` (25).

F_f è un termine di attrito o di smorzamento viscoso proporzionale alla velocità della particella. La costante di proporzionalità per ogni atomo è calcolata come $-m/\tau$, dove τ è il tempo di smorzamento.

F_r rappresenta l'effetto delle collisioni casuali tra gli atomi del sistema e le particelle del bagno termico, aggiungendo o togliendo energia termica al sistema in modo casuale, determinata appunto dal numero casuale gaussiano $\xi(t)$, assunto con varianza unitaria. Questa forza varia in modo casuale ad ogni passo di tempo, bilanciando la dissipazione di energia causata dalla forza di smorzamento e garantendo un comportamento termico realistico del sistema simulato. dt è il timestep.

τ controlla l'intensità con cui le forze di smorzamento e le forze stocastiche agiscono sul sistema. Il termostato di Langevin applica sia una forza di smorzamento viscosa che una forza casuale per mantenere la temperatura del sistema costante. Il tempo di smorzamento τ determina la scala temporale su cui le forze introdotte dal termostato agiscono. Modificando τ è possibile verificare come il tempo di smorzamento influenza il termostato di Langevin e quindi influenza la dinamica del cristallo. Idealmente si vorrebbe un termostato che perturbi molto debolmente le equazioni conservative. Questo si potrebbe ottenere con un τ molto grande. D'altro canto però allora crescerebbe molto il tempo necessario al sistema per raggiungere l'equilibrio termodinamico.

Nelle simulazioni bidimensionali, abbiamo osservato che le forze introdotte dal termostato possono generare una componente lungo l'asse z della forza totale esercitata su ciascun atomo. Questo errore di implementazione LAMMPS può causare oscillazioni indesiderate lungo la direzione z , che risultano particolarmente problematiche per il sistema sotto esame. Abbiamo quindi aggiunto il comando `fix enrforced2d`, il quale ad ogni passo d'integrazione azzerava non solo la componente lungo z della forza totale esercitata su ogni atomo ma anche la velocità lungo z , assicurando così una dinamica realmente bidimensionale.

3.3 Compressione ed espansione

Abbiamo simulato entrambi i modelli su otto volumi oltre quello che i cristalli assumono all'equilibrio, indicato con V_0 . Il fattore di scala delle simulazioni può essere calcolato sfruttando la definizione di θ , $(V/V_0)^{1/d} = \theta$.

Per il cristallo esagonale i valori di θ che abbiamo utilizzato sono i seguenti: 0.949, 0.975, 0.990, 0.995, 1.005, 1.010, 1.025, 1.049.

Per il cristallo fcc i valori di θ sono: 0.965, 0.983, 0.993, 0.997, 1.003, 1.007, 1.016, 1.032.

Per simulare i cristalli a diverso volume abbiamo fatto uso del comando **change_box**, che permette di riscaldare le dimensioni della box di simulazione, e con la flag **remap** si riscaldano le coordinate degli atomi, rimappandole nella nuova box di simulazione. In questo modo si mantengono le corrette condizioni al contorno e la simulazione risulta inizializzata direttamente nella condizione d'equilibrio del cristallo al volume (espanso o compresso) imposto.

Una volta riscaldata la box, abbiamo simulato i sistemi alle sette temperature indicate più in alto per un totale di 63 simulazioni per ciascun modello di cristallo.

3.4 Pressione calcolata da LAMMPS

La pressione è calcolata da LAMMPS come la somma di un contributo termico e un contributo del viriale:

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{dV} \sum_{i=1}^{N'} \vec{f}_i \cdot \vec{r}_i. \quad (29)$$

Il primo termine rappresenta il contributo alla pressione dovuto al moto termico delle particelle. d è la dimensione del sistema, V il volume totale della cella simulata per simulazioni a $d = 3$, viene sostituito dall'area totale nelle simulazioni bidimensionali.

Nel termine del viriale $\vec{f}_i$ e $\vec{r}_i$ sono rispettivamente il vettore posizione e il vettore forza relativi all'atomo i -esimo. Questo termine è uguale a $-dU/dV$, cioè rappresenta il contributo alla pressione dovuto alle interazioni tra le particelle. Il prodotto scalare $\vec{f}_i \cdot \vec{r}_i$ rappresenta la componente della forza di legame nella direzione del vettore posizione dell'atomo. N' rappresenta sia gli atomi reali del sistema sia gli atomi fantasma. Questo termine tiene conto delle interazioni di coppia e delle forze interne che le particelle esercitano reciprocamente.

4 Protocollo di simulazione

In questa sezione presentiamo gli studi condotti per impostare il timestep, la taglia dei sistemi e il parametro τ .

LAMMPS stampa le informazioni della simulazione e le quantità calcolate su file log. Un file di log di una simulazione è un documento generato automaticamente durante l'esecuzione di una simulazione. Questo file contiene una registrazione dettagliata delle operazioni e degli eventi che si verificano durante la simulazione. Con degli script python abbiamo selezionato i dati delle quantità termodinamiche calcolate ogni 10 step, e generato dei file di testo con solo i dati. Abbiamo analizzato i file di testo utilizzando python.

4.1 Timestep

Il passo d'integrazione in una simulazione di dinamica molecolare è l'intervallo di tempo discreto utilizzato per avanzare le equazioni del moto delle particelle. Esso determina la precisione e la stabilità della simulazione, influenzando direttamente la capacità di catturare fenomeni dinamici rapidi e l'accuratezza delle quantità calcolate.

Per impostare un passo d'integrazione che garantisce un errore adeguato nelle medie temporali, abbiamo effettuato tre simulazioni nve per sistema, della durata di 1 ps ciascuna. I valori di timestep che abbiamo utilizzato per entrambi i sistemi sono: 0.001 ps, 0.0005 ps, 0.0004 ps. Abbiamo simulato un cristallo esagonale di 4736 atomi e un cristallo fcc di 4000 atomi con condizioni al contorno periodiche. Introduciamo la deviazione dell'energia dal suo valore iniziale :

$$\delta E = \sqrt{\frac{\sum_t (E(t) - E_i)^2}{N_t}}, \quad (30)$$

N_t è il numero di passi della simulazione, E_i l'energia totale iniziale del sistema e $E(t)$ è il valore dell'energia calcolata da LAMMPS al tempo t . δE rappresenta di quanto l'energia si discosta dall'energia iniziale a causa dell'errore d'integrazione associato alla finitezza: una simulazione perfetta dovrebbe avere $\delta E = 0$. Abbiamo deciso di accettare il timestep maggiore che soddisfa $\delta E < 1$ eV.

Abbiamo simulato la temperatura assegnando agli atomi una velocità iniziale corrispondente a una temperatura di 1000 K. Per un sistema si fatto l'energia cinetica iniziale riflette la velocità attribuita agli atomi. Tuttavia, a causa della natura anarmonica delle interazioni, l'energia potenziale e cinetica si redistribuiscono deviando lievemente dal teorema di equipartizione. Dopo 1 ps, la temperatura tende a stabilizzarsi intorno ai 500 K, mostrando che parte dell'energia inizialmente attribuita si converte in energia potenziale.

La figura 2 contiene una verifica della conservazione dell'energia totale nel reticolo esagonale, per alcuni diversi valori del timestep. Il grafico (a) riporta gli andamenti dell'energia totale nel tempo, che abbiamo ottenuto integrando le equazioni con i timestep sopra riportati. L'asse delle ascisse mostra il tempo in picosecondi, mentre l'asse delle ordinate mostra $E(t)$ in elettronvolt. Gli andamenti energetici sono rappresentati con colori differenti.

Nel grafico si nota come diminuendo il timestep le oscillazioni dell'energia si riducono, il plot viola, quello corrispondente al valore di timestep più alto oscilla maggiormente rispetto a gli altri due casi. La riduzione delle oscillazioni dell'energia riducendo il passo non è l'unica cosa che si evince dal grafico, infatti notiamo come diminuendo il timestep l'energia converga a valori più bassi. Questo è dovuto soprattutto all'errore che LAMMPS introduce sul primo passo d'integrazione, il quale aumenta all'aumentare del timestep. Ciò è dovuto al fatto che con un timestep più grande, i cambiamenti rapidi nel sistema non vengono catturati efficacemente, portando a instabilità e oscillazioni energetiche maggiori.

In figura 2 riportiamo nel grafico (b) δE (30) al variare del timestep. Sul l'asse delle ascisse il tempo è riportato in picosecondi, mentre l'asse delle ordinate mostra l'energia in elettronvolt. I colori attribuiti ai punti sul grafico riflettono il timestep utilizzato per calcolare tale quantità. Diminuendo il timestep δE diminuisce, questo perché utilizzando valori di timestep più fini aumenta il numero di passi N_t ed $E(t)$ oscilla meno. I valori di 0.0005 ps e 0.0004 ps soddisfano entrambi $\delta E < 1$ eV, tuttavia il nostro criterio prevede di scegliere il valore maggiore per non aumentare la durata della simulazione.

La figura 3 riporta, per il cristallo 3D, in (a) l'andamento dell'energia totale nel tempo e in (b) δE in funzione del timestep. Le considerazioni sono le stesse della 2, come anche il criterio per decidere il timestep nelle simulazioni 3D. Anche in questo caso, sulla base di quanto detto sopra per il reticolo esagonale, abbiamo deciso di settare il timestep delle successive simulazioni 3D a 0.0005 ps.

4.2 Tempo d'accoppiamento τ

Come descritto nella sotto sezione 4.2 il tempo d'accoppiamento rappresenta il tempo caratteristico entro il quale la velocità della particella diminuisce esponenzialmente a causa dell'attrito. Modificando τ è possibile verificare come il tempo di smorzamento influenza il termostato di Langevin e quindi la dinamica del cristallo.

In questa sezione riportiamo nella figura 4 il transiente iniziale di pressione per due simulazioni di un reticolo fcc formato da $N = 4000$ atomi, alla $T = 600$ K con $\tau = 1$ ps e 5 ps. Come si nota dalla figura aumentando il tempo di smorza-

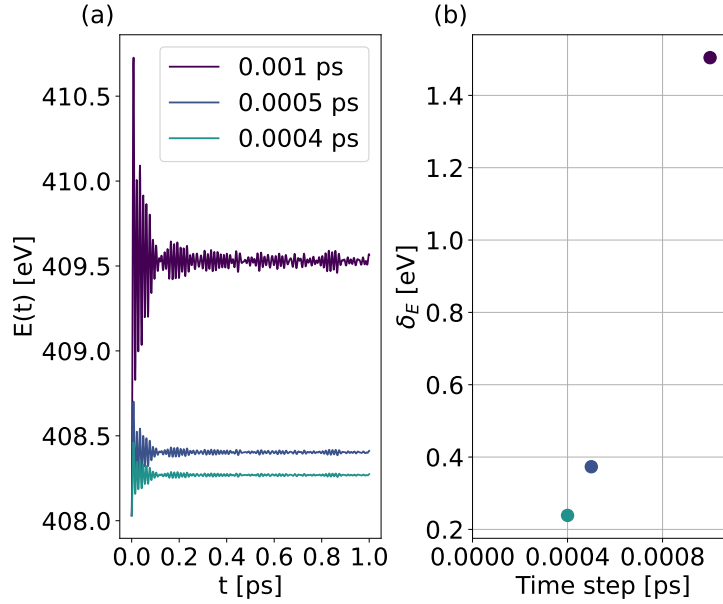


Figura 2: (a): Verifica della conservazione dell'energia totale per il caso esagonale. Simulazioni nve, $T_i = 1000$ K, $N = 4736$, tempo totale simulato 1 ps. (b): δE (30) al variare del timestep.

mento aumenta il tempo impiegato dal sistema per raggiungere l'equilibrio. Si nota nel caso $\tau = 1$ ps (in verde), che il sistema tende a raggiungere l'equilibrio con il bagno termico dopo un tempo di circa 5 ps, corrispondente a 5τ . Nel caso $\tau = 5$ ps (in blu), notiamo che l'equilibrio viene raggiunto dopo circa 25 ps dall'inizio della simulazione, ovvero un transiente di 5τ anche in questo caso. Notiamo come entrambe le scelte di valori di τ perturbano il sistema molto debolmente. D'altronde il transiente di pressione decade in modo esponenziale senza particolari cambiamenti causati da forti perturbazioni, dovute a stravolgimenti causati dal termostato. Abbiamo deciso di impostare il termostato delle successive simulazioni con un $\tau = 1$ ps, per entrambi i sistemi. Questa scelta evita di allungare troppo il transiente iniziale e quindi tutta la durata della simulazione. Nelle successive simulazioni, come transiente iniziale abbiamo preso i primi 20 ps, cioè abbiamo scartato i primi 20 ps di simulazione per l'analisi della pressione.

4.3 Taglia del sistema

Nella simulazione di un cristallo con condizioni periodiche, come nel caso di cristalli fcc ed esagonali 2D, la dimensione finita della cella simulata può introdurre effetti che differiscono dal comportamento di un sistema infinitamente grande.

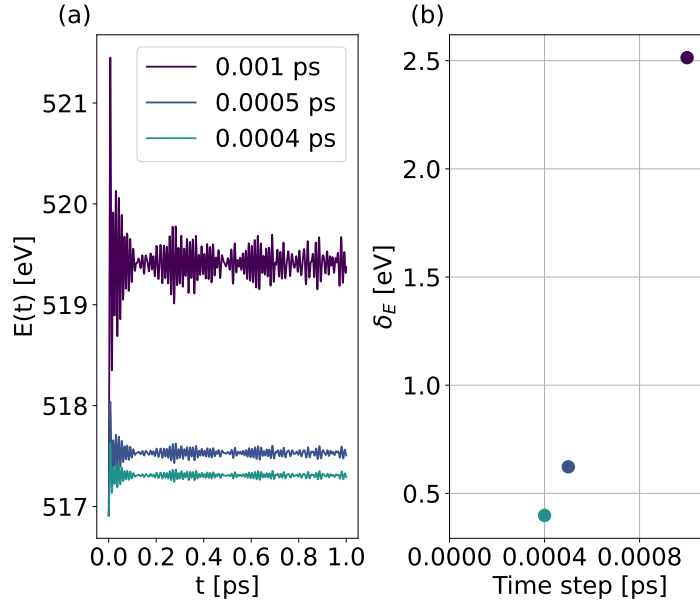


Figura 3: Come figura 2 ma per il caso fcc.

Questi effetti sono noti come effetti di taglia finita.

Abbiamo condotto uno studio su entrambi i sistemi, simulandoli alla temperatura di $T = 600$ K per 3 differenti valori di N . Abbiamo simulato il reticolo esagonale per 500 ps e il reticolo fcc per 100 ps. In particolare, per il caso esagonale abbiamo utilizzato $N = 11600, 46000, 103800$, mentre per il caso fcc $N = 500, 4000, 32000$.

Nelle figure 5, 6 riportiamo le medie della pressione con le rispettive barre di errore per le tre differenti taglie dei sistemi. Abbiamo calcolato tutte le quantità medie di questa tesi con la formula:

$$\langle f \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N f(t_i)}{N_t}. \quad (31)$$

Le medie sono state calcolate escludendo il transiente iniziale di 20 ps come anche gli errori; i quali sono stati determinati come la deviazione standard dei dati di pressione ottenuti tramite LAMMPS, scartando il transiente. L'asse delle ascisse rappresenta l'inverso del numero di atomi del cristallo N^{-1} , mentre l'asse delle ordinate rappresenta la pressione nel caso 3D e pressione per una lunghezza nel caso 2D. La scelta di N^{-1} sull'asse delle ascisse permette di evidenziare come la pressione si avvicini a un valore asintotico man mano che la dimensione del sistema aumenta. Si nota in entrambi i grafici, che aumentando la taglia del sistema le barre di errore si riducono. Questo fenomeno è dovuto alla migliorata media statistica, alla diminuzione delle fluttuazioni termiche relative, alla riduzione degli

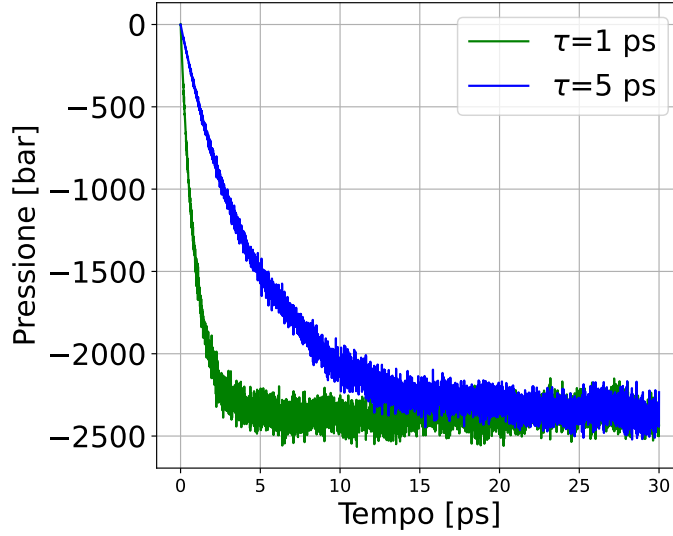


Figura 4: Confronto pressione simulata per il cristallo fcc, $N = 4000$, $T = 600$ K e $\tau = 1$ ps e 5 ps.

effetti di taglia finita e alla migliore rappresentazione delle proprietà di bulk in sistemi più grandi.

In sintesi, aumentando la taglia del cristallo, le misure delle proprietà fisiche diventano più accurate e precise, come evidenziato dalla riduzione delle barre di errore. Questa osservazione sottolinea l'importanza di utilizzare sistemi di taglie sufficientemente grandi nelle simulazioni per ottenere risultati che siano rappresentativi del comportamento macroscopico reale del materiale studiato. In entrambi i grafici, l'errore sulla media di pressione cambia di un ordine di grandezza passando dal caso più grande, rappresentato dal punto blu nei grafici, al caso intermedio e al caso più piccolo. Considerando che l'ordine di grandezza delle barre di errore è lo stesso per le simulazioni a taglia intermedia e taglia grande, e considerando che il tempo di simulazione aumenta aumentando la taglia del sistema, abbiamo deciso di simulare il sistema esagonale a $N = 46000$ atomi e il sistema fcc a $N = 4000$ atomi.

5 Risultati

In questa sezione esponiamo i risultati delle simulazioni, spiegando i metodi con cui questi sono stati ottenuti e confrontandoli con i risultati analitici della sezione 2. Per descrivere l'effetto dell'anarmonicità geometrica, vogliamo confrontare le

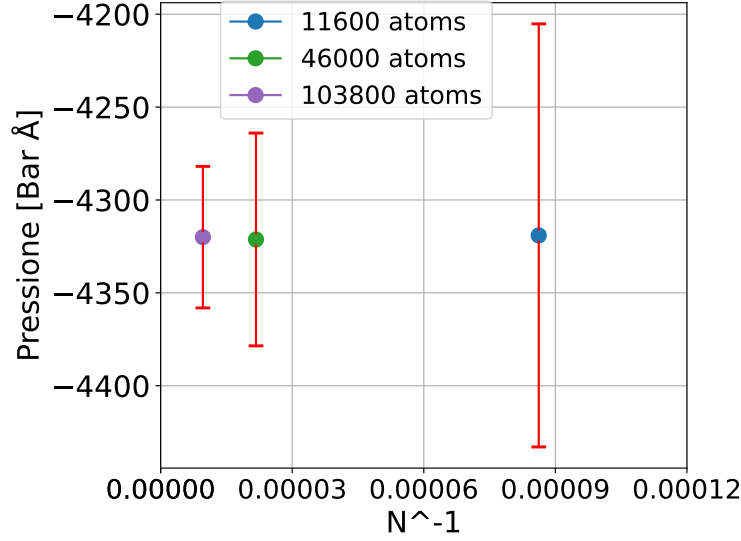


Figura 5: Pressione del cristallo esagonale 2D al variare di N^{-1} , cioè al variare dell'inverso del numero di atomi del sistema. I valori di pressione sono le medie di una simulazione lunga 500 ps, scartando il transiente di 20 ps. Le barre di errore sono le deviazioni standard dei dati di pressione calcolati da LAMMPS.

formule (19) per i coefficienti di Grüneisen, e inoltre verificare le formule (24), (22). Abbiamo simulato il cristallo 2D per 500 ps mentre il cristallo fcc per 100 ps. Come detto precedentemente, abbiamo svolto simulazioni per 9 valori di θ per un range di sette temperature: $T = 10, 100, 200, 400, 600, 800, 1000$ K.

5.1 Equazione di stato

Ottenere la pressione a temperatura zero dei cristalli è immediato. Questo perché ogni simulazione è stata inizializzata con la configurazione di equilibrio del sistema a $T = 0$ K, quindi il primo valore di pressione calcolato da LAMMPS è proprio la p_0 . Essendo questo termine calcolato a $T = 0$ K, questa quantità non viene influenzata dall'anarmonicità del potenziale. Infatti, a $T = 0$ K, i legami si allungano o si accorciano proporzionalmente a θ . Tale quantità sarebbe sensibile agli effetti anarmonici non termici solo se il potenziale interatomico deviasse da una parabola. Le figure 7, 8 riportano il confronto fra p_0 teorica e p_0 simulata. Nella figura 7, mostriamo, per il reticolo esagonale, il confronto tra la pressione a $T = 0$ K, prevista dalla formula (24), linea continua, e il valore di pressione

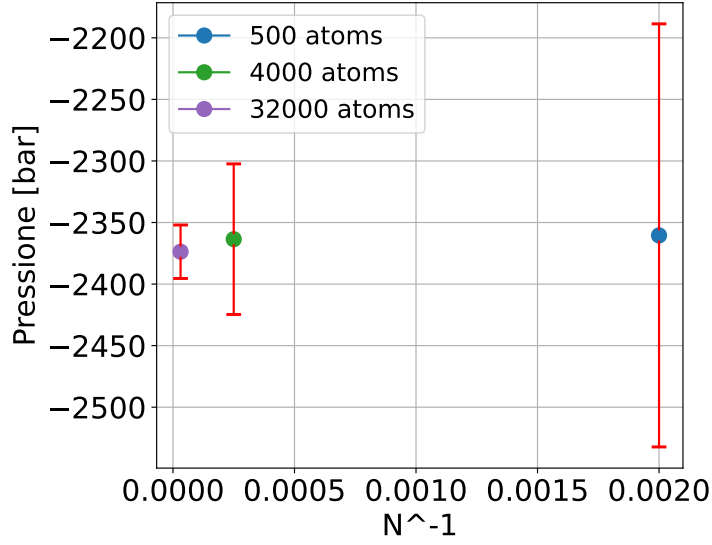


Figura 6: Come figura 5 ma per cristallo fcc. I valori di pressione sono le medie di una simulazione lunga 100 ps, scartando il transiente di 20 ps.

a $T = 0$ K calcolata tramite LAMMPS in funzione del coefficiente d'espansione θ (triangoli rossi). La figura 8 è come la figura 7, però per il cristallo fcc. Le formule analitiche ricavate per la p_0 sono in perfetto accordo con le simulazioni a $T = 0$ K, per entrambi i sistemi.

Le figure 9, 10 riportano i grafici delle medie di pressione al variare della temperatura, a fissato θ . Anche se abbiamo simulato entrambi i sistemi a otto valori di θ , nelle figure 9, 10 riportiamo la pressione al variare della temperatura per solo cinque valori di θ , (i più vicini a 1), in modo da apprezzarne l'andamento dalla pressione a fissato θ . Riportiamo le barre di errore delle medie, ottenute facendo la deviazione standard.

5.2 Protocollo per il calcolo di Γ

La quantità che da informazione dell'anarmonicità è il coefficiente di Grüneisen, di seguito spieghiamo il metodo con cui esso è stato ottenuto a partire dalle simulazioni. Derivando l'equazione di stato (14) rispetto alla temperatura a fissato volume otteniamo:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{\Gamma(V)}{V} \frac{\partial E(T)}{\partial T}, \quad (32)$$

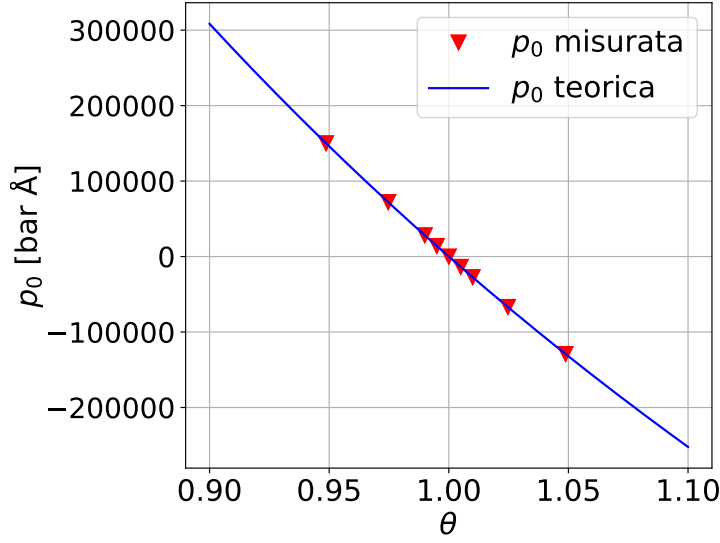


Figura 7: Confronto p_0 teorica con p_0 del cristallo 2D simulato al variare di θ . In blu l'andamento teorico (24). I triangoli rossi rappresentano i valori di p_0 ottenuti dalle simulazioni.

$\frac{\partial E}{\partial T}$ è il calore specifico totale a volume costante c_V ; p_0 non dipendendo dalla temperatura, si cancella quando deriviamo l'equazione di stato rispetto a T . Esplicitando Γ dall'equazione precedente:

$$\Gamma(V) = \frac{V}{c_V} \frac{\partial p}{\partial T}. \quad (33)$$

Siccome modellizziamo i nostri cristalli come reticoli classici, vale la legge di Dulong-Petit per il calore specifico a volume costante. Il c_V è quindi:

$$dNk_B \quad (34)$$

Sostituendo i calori specifici a volume costante nella precedente equazione per Γ otteniamo le equazioni con cui abbiamo ricavato il coefficiente di Grüneisen per i nostri modelli di reticoli cristallini:

$$d = 2 \quad \Gamma(A) = \frac{A}{2Nk_b} \frac{\partial p}{\partial T}, \quad (35)$$

$$d = 3 \quad \Gamma(V) = \frac{V}{3Nk_b} \frac{\partial p}{\partial T}. \quad (36)$$

Nella formula (35), A indica l'area del sistema. Il volume e l'area del sistema sono calcolati direttamente da LAMMPS, rimane solo da ricavare la derivata della pressione rispetto alla temperatura. Al fine di ricavare il termine $\frac{\partial p}{\partial T}$, abbiamo

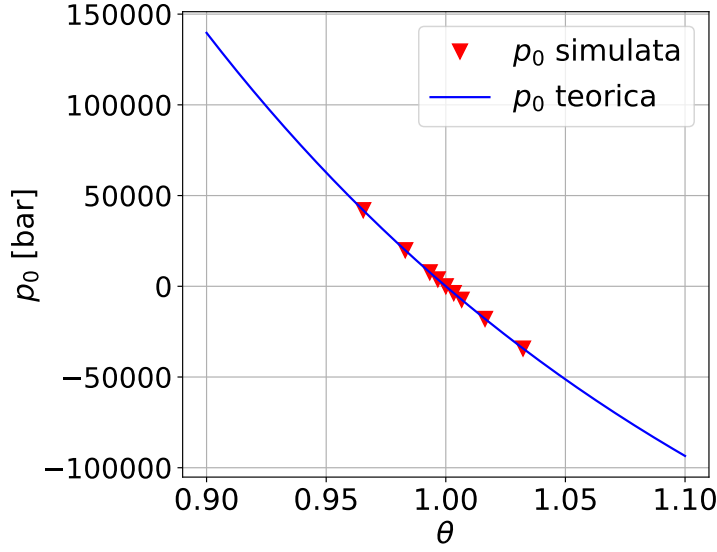


Figura 8: Come figura 7 ma per il cristallo fcc.

fittato i plot delle medie di pressione calcolata da LAMMPS (29) in funzione della temperatura, figure 9 e 10, per tutte le simulazioni a fissato volume (θ). Questi seguono un trend lineare, così abbiamo fatto un fit lineare su questi dati. La retta con cui abbiamo fittato i dati ha equazione:

$$y = \eta T + q, \quad (37)$$

$$\eta = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V. \quad (38)$$

Identifichiamo con η_{hex} la pendenza della retta del caso esagonale, e η_{fcc} per il caso 3D.

Il trend lineare è una conseguenza dell'andamento alla Dulong-Petit del calore specifico. Il c_V costante per entrambi i sistemi implica che l'energia termica dipende linearmente dalla temperatura. L'unico termine dipendente dalla temperatura nell'equazione (14) è proprio l'energia termica: ciò significa che anche la pressione dipende linearmente dalla temperatura. Le figure 13, 14 riportano le medie di pressione in funzione della temperatura per $\theta = 1$, rispettivamente per reticolo esagonale e reticolo fcc. L'asse delle ascisse riporta la temperatura in kelvin, mentre l'asse delle ordinate rappresenta la pressione per unità di lunghezza in bar Å nel caso bidimensionale e la pressione in bar nel caso tridimensionale. Nei grafici sono riportati anche i parametri del fit lineare che abbiamo eseguito per i casi di espansione/compressione nulla.

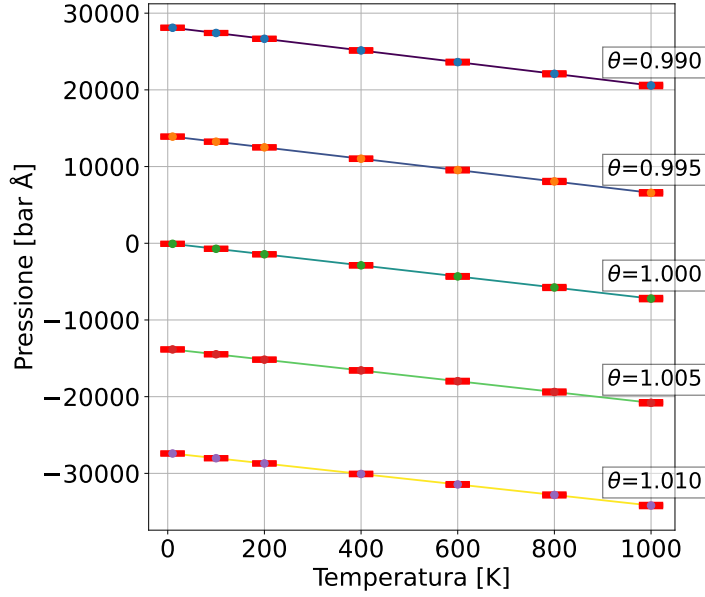


Figura 9: Pressione del cristallo esagonale, simulato al variare della temperatura per 5 valori di θ differenti. Ogni punto è ottenuto mediando i risultati di una simulazione lunga 500 ps, scartando il transiente iniziale di 20 ps. Le barre di errore sono la deviazione standard, calcolata su 500 ps di simulazione, scartando il transiente di 20 ps.

5.3 Risultati per l'espansione termica

Riportiamo il confronto tra il coefficiente di Grüneisen teorico (19) e quello ottenuto dalle simulazioni, nella figura 15 per il cristallo 2D, mentre nella figura 16 quello del fcc. I valori simulati sono rappresentati dai punti rossi, mentre l'andamento teorico dalle curve blu. Gli assi di questi grafici sono privi di unità di misura, poiché sia Γ che θ sono quantità adimensionali. Si nota immediatamente, per entrambi i reticoli, che i valori di Γ ottenuti dalle simulazioni deviano significativamente dall'andamento previsto dalla teoria. Tuttavia la teoria proposta in [4], predice correttamente il segno e l'ordine di grandezza di Γ .

5.4 Deviazione dal viriale

Dato un sistema di particelle in equilibrio meccanico sotto l'azione di forze centrali. Allora, il teorema del viriale afferma che

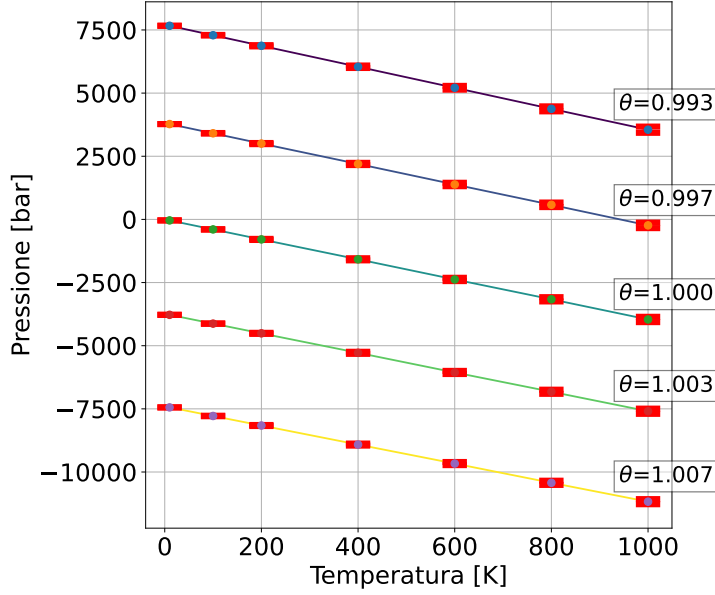


Figura 10: Come figura 9 ma per il cristallo fcc.

$$2\langle E_{\text{kin}} \rangle = - \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \nabla \Pi(\mathbf{r}_i) \rangle \quad (39)$$

dove $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ è il valor medio dell'energia cinetica totale del sistema, $\mathbf{r}_i$ è la posizione della particella i -esima e $\Pi(\mathbf{r}_i)$ è il potenziale a cui è soggetta. Se l'energia potenziale del sistema è una funzione omogenea di grado n delle coordinate, ovvero della forma:

$$\Pi(r) = ar^n \quad (40)$$

cioè proporzionale ad una potenza n della distanza media r tra le particelle, allora il teorema assume la forma:

$$2\langle E_{\text{kin}} \rangle = n\langle \Pi(r) \rangle \quad (41)$$

Il teorema del viriale per un cristallo perfettamente armonico, implica che la media dell'energia cinetica è uguale alla media dell'energia potenziale, infatti $\Pi(r) = \frac{1}{2}k(r-a)^2$ è una funzione omogenea di grado $n = 2$.

Un cristallo perfettamente armonico è un sistema per cui vale il principio di equipartizione dell'energia. Il principio di equipartizione dell'energia afferma che, in un sistema all'equilibrio termico, l'energia viene distribuita equamente tra tutti i gradi di libertà disponibili. Per un sistema di oscillatori armonici (senza anarmonicità geometrica), l'energia termica si divide equamente tra l'energia cinetica

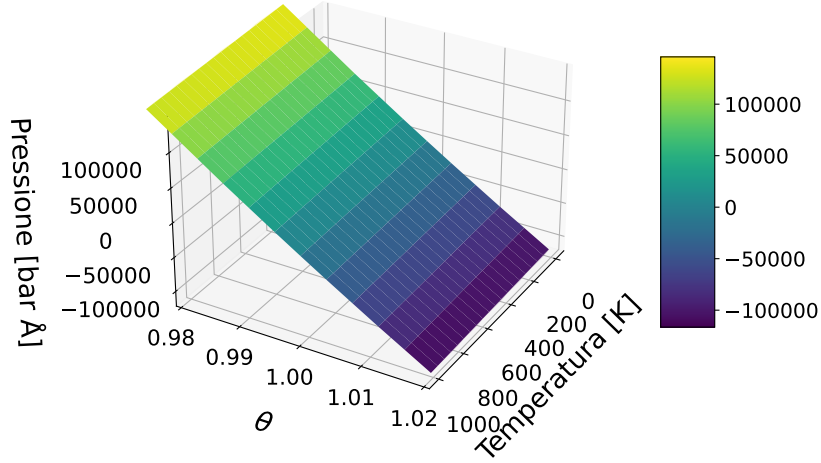


Figura 11: Pressione del cristallo esagonale 2D ottenuta interpolando i dati delle 63 simulazioni 2D con termostato di Langevin.

e l'energia potenziale (conseguenza del viriale). Ogni grado di libertà contribuisce, in media, con $\frac{1}{2}k_B T$ all'energia termica totale del sistema, risultando in un'energia termica totale data da:

$$U = N \frac{d}{2} k_B T. \quad (42)$$

Pertanto, in un cristallo perfettamente armonico, ogni oscillatore (ogni atomo nel cristallo) contribuisce all'energia totale del sistema secondo il principio di equipartizione dell'energia.

Per quanto riguarda i cristalli da noi simulati: il potenziale totale (2) contiene termini anarmonici, questi fanno sì che la media dell'energia potenziale sia diversa dalla media dell'energia cinetica. I cristalli anarmonici non rispettano il teorema di equipartizione dell'energia, infatti non è possibile disaccoppiare gli oscillatori come nel caso armonico.

Abbiamo eseguito uno studio delle quantità coinvolte nel teorema del viriale per il cristallo esagonale. La figura 17 mostra l'andamento di $\langle E_{\text{kin}} \rangle$ (punti blu), $\langle \Pi_{\text{termica}} \rangle$ (triangoli rossi) al variare della temperatura per la simulazione a $\theta = 1$. L'energia potenziale termica:

$$\Pi_{\text{termica}} = \Pi_{\text{tot}} - \Pi_0 \quad (43)$$

Π_0 è l'energia potenziale a $T = 0$ K che il sistema acquista quando viene compresso/espanso. Questi andamenti vengono confrontati con l'andamento della

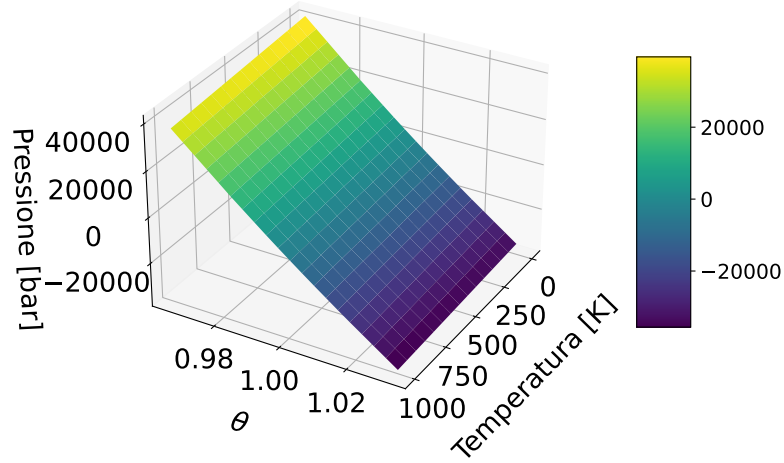


Figura 12: Come figura 11 ma per cristallo fcc.

quantità $Nk_B T$, in verde. In percentuale, le deviazioni sono piccolissime, ed è necessario visualizzarle su una scala opportunamente amplificata.

A questo scopo, nella figura 18 riportiamo le differenze della media del potenziale efficace con la media dell'energia cinetica al variare della temperatura, per 3 θ simulati. In entrambe le figure l'asse delle ascisse mostra la temperatura in kelvin e l'asse delle ordinate riporta l'energia in eV. Osserviamo un eccesso di energia potenziale termica, effetto dell'anarmonicità geometrica, rispetto al valore dell'equipartizione armonica. Proprio questo eccesso di energia potenziale è il responsabile della contrazione termica discussa in sezione 2.

6 Discussione e conclusioni

Nel corso di questo studio, abbiamo indagato l'effetto dell'anarmonicità geometrica sulla termodinamica di cristalli bidimensionali e tridimensionali utilizzando sia metodi analitici che simulazioni numeriche. In particolare, abbiamo considerato un cristallo esagonale 2D e un cristallo cubico a facce centrate (fcc) 3D, entrambi caratterizzati da interazioni armoniche tra primi vicini.

Nella sezione 2 abbiamo ricavato il legame tra espansione termica e Γ per un qualunque cristallo. Inoltre, abbiamo applicato ai cristalli studiati, la teoria statistica microscopica proposta in [4], ricavando le formule della pressione a temperatura zero e del coefficiente di Grüneisen (24), (22), (19), che poi confrontiamo con le simulazioni.

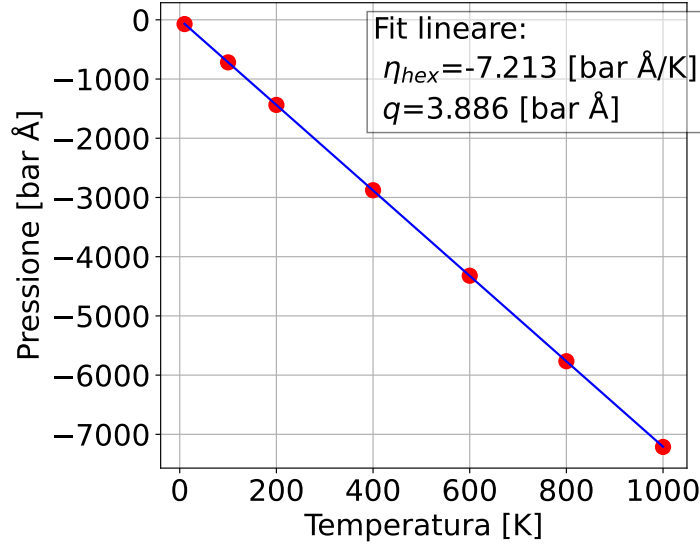


Figura 13: Pressione del cristallo 2D simulato al variare della temperatura per $\theta = 1$. Abbiamo eseguito un fit lineare sui dati. In blu la retta che fitta i dati, mentre i punti rossi sono le pressioni, ottenute mediando su simulazioni lunghe 500 ps, scartando il transiente iniziale di 20 ps.

Abbiamo dedicato la sezione 3 a spiegare come abbiamo implementato le simulazioni in LAMMPS.

Abbiamo riportato i risultati delle simulazioni nella sezione 5. Nella sottosezione 5.1 mostriamo nelle figure 7, 8, il perfetto accordo delle p_0 al variare di θ (24), (22), con quelle simulate, dimostrando che la pressione simulata e la conversione delle unità di misura sono corrette. Spieghiamo nella sottosezione 5.2 come abbiamo calcolato a partire dalle simulazioni i coefficienti Γ per i due modelli di cristalli.

Per quanto riguarda i coefficienti di Grüneisen, le formule analitiche (19) prevedono un valore negativo del coefficiente per $\theta > 1/2$ nel caso esagonale e per $\theta > 2/3$ nel caso fcc: questo si traduce in un espansione termica negativa, dunque questi cristalli si contraggono all'aumentare della temperatura. Se invece di fissare la pressione si fissa il volume del cristallo, ciò significa una riduzione della pressione all'aumentare della temperatura, come d'altronde si può notare nelle figure 9, 10. Teoria e simulazioni concordano nel predire un'espansione negativa (contrazione), ma si trovano in disaccordo nel dettaglio quantitativo, come mostrano le figure 15, 16. Infatti le formule analitiche (19) sottostimano il valore di Γ . Per entrambi i sistemi, c'è un disaccordo del 30% circa.

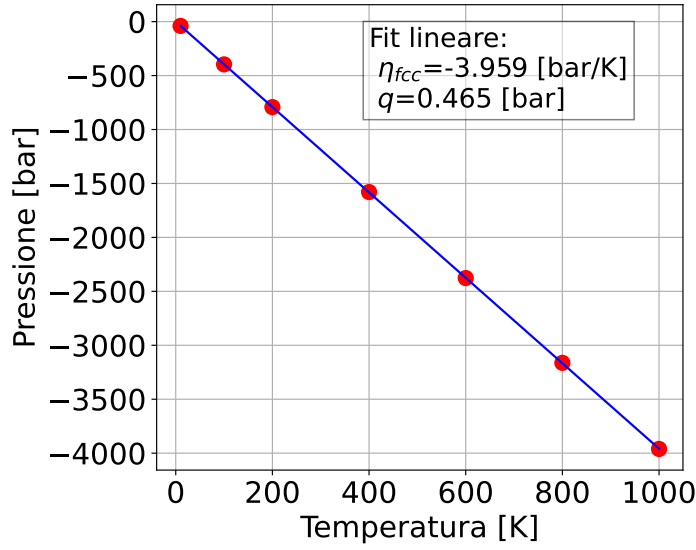


Figura 14: Come figura 13 ma per il cristallo fcc.

L'ultima sezione 5.4 è dedicata al confronto dei risultati delle simulazioni per il caso 2D, con le previsioni del teorema del viriale per cristallo perfettamente armonico. In figura 18 riportiamo $\langle \Pi_{\text{termica}} \rangle - \langle E_{\text{kin}} \rangle$ al variare della temperatura per 3θ , che evidenzia proprio le deviazioni dall'equipartizione del cristallo armonico, dovute proprio agli effetti anarmonici. Si osserva che queste deviazioni aumentano più che linearmente all'aumentare della temperatura. Notiamo anche che al diminuire di θ le differenze aumentano.

Proprio questa relativamente piccola deviazione dall'equipartizione dovuta all'effetto dell'anarmonicità geometrica fa deviare di poco dal caso perfettamente armonico. Tuttavia questo piccolo effetto di anarmonicità è responsabile della contrazione termica.

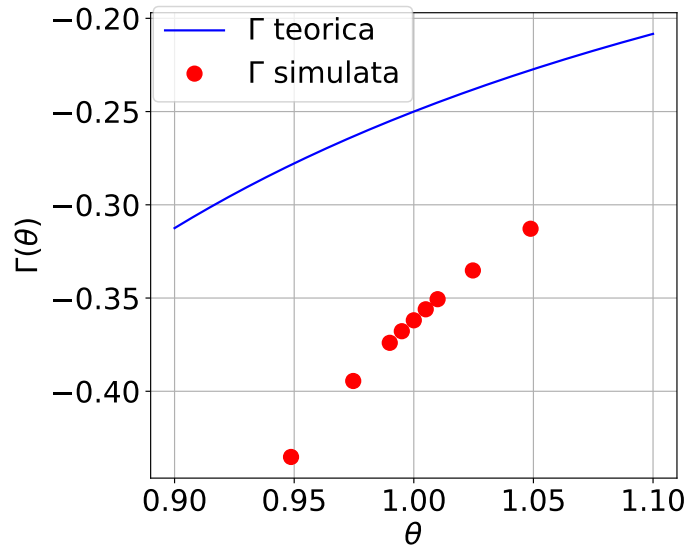


Figura 15: Confronto Γ teorica 2D (linea blu), equazione (19) con Γ simulata (punti rossi).

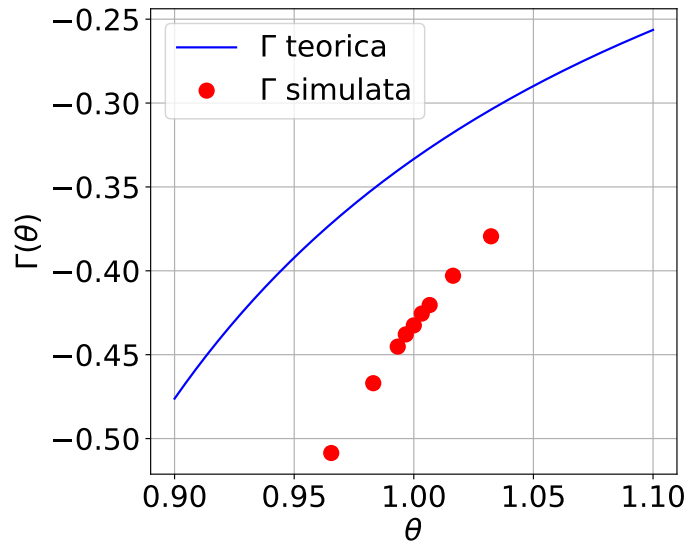


Figura 16: Come figura 15 ma per il cristallo tridimensionale fcc.

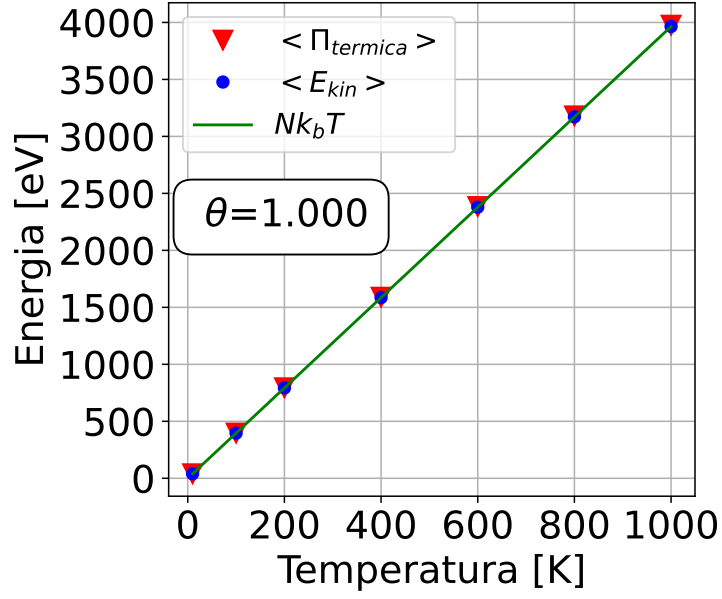


Figura 17: Confronto tra $Nk_B T$ (linea verde), $\langle \Pi_{termica} \rangle$ (triangoli rossi) e $\langle E_{kin} \rangle$ (punti blu), per le simulazioni a $\theta = 1$ del cristallo esagonale. Le deviazioni sono invisibili su questa scala.

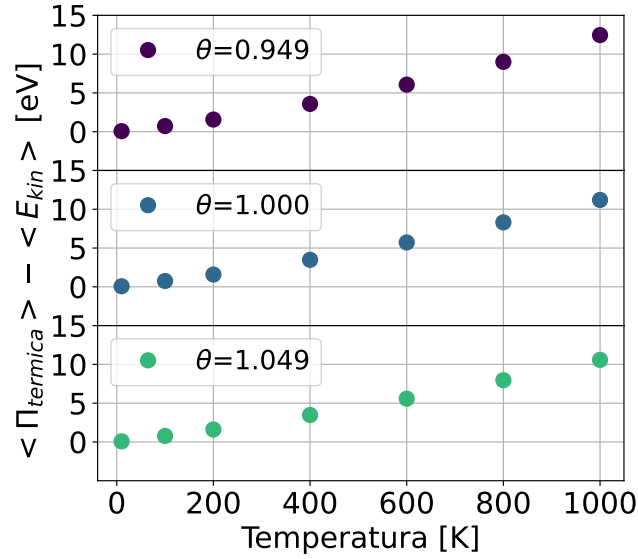


Figura 18: Confronto della deviazione $\langle \Pi_{termica} \rangle - \langle E_{kin} \rangle$ in funzione di T per tre simulazioni del cristallo esagonale a diversi fattori di espansione.

Riferimenti bibliografici

- [1] J. Miglio, "Anarmonicità geometrica", diploma thesis (University Milan, 2022), <http://materia.fisica.unimi.it/manini/theses/miglio.pdf>.
- [2] F. Gnan, "Lattice dynamics and geometric anharmonicity", diploma thesis (University Milan, 2022), <http://materia.fisica.unimi.it/manini/theses/gnan.pdf>.
- [3] M. Lee, R. L. C. Vink, C. A. Volkert, and M. Krüger, "On-contact friction: Role of phonon damping and its nonuniversality", *Phys. Rev. B*, **107**, L140104 (2023).
- [4] A. M. Krivtsov and V. A. Kuz'kin, "Derivation of Equations of State for Ideal Crystals of Simple Structure", *Mech. Solids*, **46**, 387-398 (2011).
- [5] A. P. Thompson, H. M. Aktulga, R. Berger, D. S. Bolintineanu, W. M. Brown, P. S. Crozier, P. J. in 't Veld, A. Kohlmeyer, S. G. Moore, T. D. Nguyen, R. Shan, M. J. Stevens, J. Tranchida, C. Trott, and S. J. Plimpton. LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales. *Comp. Phys. Comm.*, 271:108171, 2022.
- [6] S. Plimpton et al., *LAMMPS Documentation*, Sandia National Laboratories, 1995, <https://docs.lammps.org/>.