

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI  
Fakulta strojní

Habilitační práce

**Molekulární dynamika  
v materiálovém výzkumu**

Petr Hora

2006

# Obsah

<b>Seznam obrázků</b>	<b>5</b>
<b>Seznam tabulek</b>	<b>6</b>
<b>Předmluva</b>	<b>9</b>
<b>1 Úloha počítačových experimentů</b>	<b>10</b>
1.1 Vymezení pojmu simulace . . . . .	11
1.2 Molekulární dynamika . . . . .	11
1.3 Historie molekulární dynamiky . . . . .	13
1.4 Aplikace molekulární dynamiky . . . . .	13
1.5 Omezení molekulární dynamiky . . . . .	15
1.5.1 Užití klasických sil . . . . .	15
1.5.2 Reálnost sil . . . . .	15
1.5.3 Omezení v čase a velikosti . . . . .	16
<b>2 Základní aparát molekulární dynamiky</b>	<b>17</b>
2.1 Modelování fyzikálních systémů . . . . .	17
2.1.1 Lennardův-Jonesův potenciál . . . . .	17
2.1.2 Oříznutí potenciálu . . . . .	19
2.2 Periodické okrajové podmínky . . . . .	20
2.2.1 Kritérium minimálního obrazu . . . . .	21
2.2.2 Geometrie s povrchy . . . . .	21
2.3 Algoritmus časové integrace . . . . .	22
2.3.1 Verletův algoritmus . . . . .	23
2.3.2 Algoritmus prediktor-korektor . . . . .	24
<b>3 Popis práce se simulačním programem</b>	<b>25</b>
3.1 Zahájení simulace . . . . .	25
3.2 Řízení simulace . . . . .	26
3.3 Získání výsledků ze simulace . . . . .	27
3.3.1 Vizuální prohlídka . . . . .	27
3.3.2 Statistické veličiny pro termodynamické systémy . . . . .	27
3.3.3 Měření teploty tavení . . . . .	31
3.3.4 Korelace reálného prostoru . . . . .	32
3.3.5 Korelace reciprokého prostoru . . . . .	33
3.3.6 Dynamická analýza . . . . .	34
3.3.7 Jiné statistické soubory . . . . .	35

<b>4</b>	<b>Meziatomové potenciály</b>	<b>36</b>
4.1	Born-Oppenheimerova aproximace . . . . .	36
4.2	Návrh potenciálů . . . . .	37
4.3	Problémy s párovými potenciály . . . . .	38
4.4	Víceatomové potenciály pro kovy . . . . .	39
4.5	Síly velkého dosahu . . . . .	41
4.6	Molekulární dynamika prvotních principů . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Použitý hardware a software</b>	<b>42</b>
5.1	Potenciál Finnisova–Sinclairova typu . . . . .	43
5.2	Pohybové rovnice . . . . .	45
5.3	Metoda centrálních diferencí . . . . .	46
5.4	Popis paralelní úlohy . . . . .	46
5.5	Vizualizace výsledků . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Testovací úlohy</b>	<b>52</b>
6.1	Povrchová relaxace . . . . .	52
6.2	Teplotní roztažnost . . . . .	56
6.3	Hookeův zákon . . . . .	61
<b>7</b>	<b>Křehce–tvárné chování mikrotrhlin</b>	<b>63</b>
7.1	Popis experimentu . . . . .	64
7.2	Napěťová analýza a štěpení v kořeni trhliny . . . . .	66
7.3	Výsledky a diskuse . . . . .	71
<b>8</b>	<b>Simulace šíření napěťových vln</b>	<b>80</b>
8.1	Popis experimentu . . . . .	80
8.2	Šíření vln v krystalu bcc železa . . . . .	82
8.3	Výsledky a diskuze . . . . .	88
	<b>Závěr</b>	<b>103</b>
	<b>Literatura</b>	<b>104</b>

# Seznam obrázků

2.1	Lennardův-Jonesův potenciál 12-6. . . . .	18
2.2	Periodické okrajové podmínky. . . . .	20
5.1	bcc a fcc struktura krystalu. . . . .	42
5.2	Schéma paralelní úlohy. . . . .	47
5.3	Závislost doby výpočtu na velikosti vzorku a na počtu procesorů. . . . .	49
5.4	Grafické okno s vizualizací MD simulace. . . . .	51
5.5	Uživatelská rozhraní programů pro vizualizaci bcc a fcc krystalů. . . . .	51
6.1	Povrchová relaxace s nulovým tlumením. . . . .	53
6.2	Povrchová relaxace s tlumením $0 - 2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	54
6.3	Povrchová relaxace s tlumením $3 - 6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . . . . .	54
6.4	Povrchová relaxace metodou <i>zastaveného kyvadla</i> . . . . .	55
6.5	Přeměna energií při skokovém zahřátí na 1200 K. . . . .	56
6.6	Statistické rozdělení dílčích složek a modulu vektoru rychlosti. . . . .	57
6.7	Osová fixace. . . . .	57
6.8	Kinetická a potenciální energie při skokovém zahřátí na 600 K. . . . .	59
6.9	Kinetická a potenciální energie při stabilizaci na 300 K. . . . .	60
6.10	Délky úhlopříček krystalu při teplotách 0 K a 300 K. . . . .	60
6.11	Průběh energií při silovém napínání vzorku. . . . .	61
6.12	Ověření Hookeova zákona. . . . .	62
7.1	Centrální Griffithova trhlina a způsob její tvorby. . . . .	64
7.2	Symetrické zatížení rozložené do pěti povrchových vrstev. . . . .	64
7.3	3D detail v čele trhliny při elastickém zatížení pro 0 K. . . . .	65
7.4	Schéma zatěžování při teplotě 0 K a 300 K. . . . .	66
7.5	Skluzové systémy. . . . .	66
7.6	Příčná kontrakce podél levého čela trhliny. . . . .	71
7.7	Štěpná iniciace trhliny uprostřed krystalu. . . . .	72
7.8	Skluzové obrazce na rovinách (010). . . . .	73
7.9	Schéma skluzových rovin na levém čele trhliny. . . . .	74
7.10	Detail z prvních dvou povrchových vrstev krystalu. . . . .	74
7.11	Detail z vnitřku krystalu. . . . .	75
7.12	Skluzové obrazce na dvou rovinách {101} pro různé časy. . . . .	76
7.13	Skluzové obrazce. . . . .	77
7.14	Otupení trhliny. . . . .	78
7.15	Kritické smykové napětí. . . . .	79
8.1	Geometrie použitých vzorků. . . . .	80

8.2	Časové průběhy buzení. . . . .	81
8.3	Pomalostní plochy bcc železa. . . . .	87
8.4	Řez pomalostní plochou. . . . .	87
8.5	Schéma zobrazovaných oblastí použitých v následujících obrázcích. . . . .	88
8.6	Moduly rychlostí atomů na ose $y$ . . . . .	89
8.7	Rychlý celoplošný tah na vnější stěně krychlového vzorku. . . . .	90
8.8	Moduly rychlostí atomů na diagonále. . . . .	91
8.9	Průběh $v_x$ vers. $v_y$ atomu na povrchu vzorku. . . . .	92
8.10	Porovnání modulů rychlosti jednotlivých atomů na ose $y$ a povrchu. . . . .	93
8.11	Rychlý lokální tah uprostřed vnější stěny vzorku. . . . .	94
8.12	Lokální tah uprostřed vnější stěny v čase 10 ps. . . . .	95
8.13	Zobrazovaná část krychlového vzorku. . . . .	95
8.14	Rychlá celoplošná exploze v centrální rovině krychlového vzorku. . . . .	97
8.15	Rychlá exploze ve středu krychlového vzorku. . . . .	98
8.16	Zobrazovaná diagonální část krychlového a deskového vzorku. . . . .	99
8.17	Šíření napěťových vln v krychli. . . . .	100
8.18	Tahy v nekonečné desce. . . . .	101
8.19	Exploze v nekonečné desce. . . . .	102

# Seznam tabulek

2.1	Parametry LJ potenciálu pro inertní plyny. . . . .	18
4.1	Porovnání LJ potenciálu s experimentálními daty. . . . .	38
5.1	Koeficienty Finnisova–Sinclairova potenciálu pro Fe a Cu. . . . .	44
5.2	Koeficienty Finnisova–Sinclairova potenciálu pro Ag, Au a Ni. . . . .	45
5.3	Celkové množství atomů v závislosti na počtu atomů na hraně krychle. . . . .	49
5.4	Přehled použitých klastrů. . . . .	49
7.1	Hodnoty $g_{ij}$ pro rovinnou deformaci. . . . .	69
7.2	Hodnoty $g_{ij}$ for rovinnou napjatost. . . . .	70
8.1	Elastické konstanty a hustota železa při teplotě 0 K. . . . .	85
8.2	Rychlosti šíření vln ve významných směrech. . . . .	86
8.3	Porovnání rychlosti šíření vln ve směru $\langle 110 \rangle$ . . . . .	91

# Seznam použitých symbolů

$a$	– střední vzdálenost atomů
$a_o$	– mřížková konstanta
$\mathbf{a}$	– zrychlení
$\mathbf{b}$	– Burgersův vektor
$c_o$	– počáteční poloviční rozevření trhliny
$\hbar$	– Planckova konstanta
$k$	– vlnové číslo
$k_B$	– Boltzmannova konstanta
$\mathbf{l}$	– jednotkový vektor ve směru šíření vlny
$l_o$	– počáteční poloviční délka trhliny
$m$	– hmotnost atomu
$\mathbf{n}$	– normála plochy
$\mathbf{r}$	– pozice atomu
$r_{ij}$	– vzdálenost mezi $i$ -tým a $j$ -tým atomem
$t$	– čas
$\mathbf{u}$	– vektor výchylek
$v$	– fázová rychlost vlny
$\mathbf{v}$	– vektor rychlostí
$x, y, z$	– kartézské souřadnice
$C$	– koeficient útlumu
$\mathbf{C}$	– tenzor elastických modulů čtvrtého řádu
$C_{ij}$	– elastické konstanty
$D$	– rozměr systému
$E$	– celková energie
$E_c$	– kohezní energie
$E_v$	– energie potřebná pro tvorbu vakancí
$F$	– síla
$F_{ext}$	– vnější síla
$F_I$	– hraniční korekční činitel

$G$	– hnací síla na čele trhliny
$H$	– Heavisideova funkce
$K$	– kinetická energie
$K_G$	– Griffithovská kritická intenzita napětí
$K_A$	– aplikovaná intenzita napětí
$\mathbf{L}$	– matice směrových kosinů
$N$	– počet atomů
$P$	– tlak
$R_c$	– poloměr dosahu kohezivních sil
$\mathbf{S}$	– tenzor deformací druhého řádu
$T$	– teplota
$T_m$	– teplota tavení
$\mathbf{T}$	– tenzor napětí druhého řádu
$\mathbf{U}$	– vektor výchylkových amplitud
$V$	– potenciální energie
$W_{ext}$	– práce vnějších sil
$Z$	– koordinační číslo
$\Gamma$	– Christoffelova matice
$\delta$	– Diracova funkce
$\Delta t$	– integrační časový krok
$\varepsilon$	– deformace
$\lambda$	– vlnová délka
$\Lambda$	– teplotní vlnová délka
$\rho$	– hustota materiálu
$\sigma_A$	– aplikované napětí
$\tau$	– relaxační čas
$\tau_b$	– smykové napětí ve směru Burgersova vektoru
$\tau_c$	– kritické smykové napětí
$\phi$	– párový potenciál
$\phi_{LJ}$	– párový Lennardův–Jonesův potenciál
$\omega$	– úhlová frekvence

Ostatní symboly, které se vyskytují pouze lokálně, jsou vysvětleny v příslušné kapitole.



# Předmluva

Cílem této habilitační práce je nastínit využití molekulární dynamiky v materiálovém výzkumu. Především se jedná o modelování šíření trhlin a modelování mechanismu jejich růstu. Dále pak o využití molekulární dynamiky při simulacích šíření napěťových vln v materiálu pro účely vývoje nových metod nanodiagnostiky.

V kap. 1 je uveden podrobný popis simulační techniky molekulární dynamiky, její historie a současný stav jejich možností včetně omezení. V kap. 2 je popsán základní aparát molekulární dynamiky. Pozornost je věnována modelování fyzikálních systémů pomocí Lennardova-Jonesova potenciálu, použití periodických okrajových podmínek a algoritmům časové integrace. Popis práce se simulačním programem molekulární dynamiky je rozpracován v kap. 3 a zahrnuje všechny tři kroky simulace: spuštění, řízení a získání výsledků. V kap. 4 je rozebrán návrh meziatomových potenciálů, vysvětleny problémy s dvojjatomovými potenciály a popsány víceatomové potenciály pro kovy. Dále je zde zmíněna metoda molekulární dynamiky prvotních principů. Hardwaru a softwaru použitému při simulacích uvedených v habilitační práci je věnována kap. 5. Ověřovací testy uvedeného hardwaru a softwaru jsou námětem kap. 6. Jedná se o povrchovou relaxaci, teplotní roztažnost a ověření Hookeova zákona. Stěžejními kapitolami práce jsou kap. 7 a 8. Popis experimentu a výsledky křehce-tvárného chování mikrotrhlin v bcc krystalu železa je uveden v kap. 7. Obsahem kap. 8 jsou simulace šíření napěťových vln v krystalech různých kovů pro potřeby nanodiagnostiky.

Na závěr je mou milou povinností poděkovat svým kolegům z Ústavu termomechaniky AV ČR; Ing. Anně Machové, CSc., za vtažení do překrásné problematiky molekulárně dynamických simulací, prom. mat. Vladimíru Pelikánovi za vlastní realizaci paralelního simulačního programu použitého v kapitolách 7 a 8 a RNDr. Olze Červené za pomoc při grafické úpravě této práce.

V Plzni 15.3.2006

Petr Hora

# 1 Úloha počítačových experimentů

Počítačové experimenty dnes hrají ve vědě velice důležitou roli. V minulosti byly fyzikální vědy charakterizovány vzájemným působením experimentu a teorie. Při experimentu je systém podroben měření a výsledky jsou získány v číselném tvaru. V teorii je zkonstruován model systému obvykle ve tvaru soustavy matematických rovnic. Svojí schopností popsat chování systému v několika zvolených případech je pak model ověřen. Aby byl problém řešitelný, je třeba v mnoha případech provést řadu zjednodušení, kterými se odstraní mnohé složitosti doprovázející reálné problémy.

V minulosti mohly být teoretické modely snadno testovány pouze v několika jednoduchých speciálních případech. Tak např. ve fyzice kondenzovaných látek mohl být model pro meziatomové síly v daném materiálu ověřen jen ve dvojjatomové molekule nebo v dokonalém nekonečném krystalu. I pak byly často nutné aproximace, aby bylo možné provést výpočty. Bohužel mnoho fyzikálních problémů mimořádné důležitosti (jak akademických, tak praktických) spadá mimo rámec těchto speciálních případů. Patří mezi ně např. fyzika a chemie defektů, povrchů, klastrů atomů, organických molekul, obsahující velké množství stupňů volnosti; přesné řešení teplotních jevů, obsahující fázové přechody; neuspořádané systémy obecně, kde symetrie nezjednodušuje řešení, atd.

Nástup rychlých počítačů, který nastal v 50-tých letech, změnil zažitý vzor vložení nového prvku přímo mezi experiment a teorii: počítačový experiment. V počítačovém experimentu je model poskytnut teoretiky, ale výpočty jsou provedeny strojem podle algoritmu implementovaném ve vhodném programovacím jazyce. Tímto způsobem může být zavedena komplexnost a mohou být vyšetřovány reálnější systémy, což otevírá cestu k lepšímu pochopení reálných experimentů.

Rozvoj počítačových experimentů podstatně změnil tradiční vztah mezi teorií a experimentem. Na jedné straně počítačové simulace zvýšily požadavek na přesnost modelů. Např. simulace pomocí molekulární dynamiky umožňuje určit teplotu tavení materiálu. Toto je pro teoretický model velice obtížný test, který dříve neexistoval. Simulace tedy zavádí modely, které odhalují kritické oblasti a poskytují podněty pro jejich zlepšení.

Simulace se může na druhou stranu často přiblížit k experimentálním podmínkám, takže počítačové výsledky lze kvalitativně porovnat s experimentálními výsledky. Pokud k tomuto dojde, simulace se stává extrémně výkonným nástrojem nejenom k pochopení a vysvětlení experimentů na mikroskopické úrovni, ale také ke studiu oblastí, které nejsou přístupné experimentálně nebo které by vyžadovaly velice nákladné experimenty, jako např. experimenty za extrémně vysokých tlaků.

## 1.1 Vymezení pojmu simulace

Simulace je chápána někdy jako teorie, jindy jako experiment. Na jednu stranu máme stále co do činění s modely, ne s realitou. To nasvědčuje zařadit simulaci k teoretickým metodám. Na druhou stranu se procedura ověření modelu počítačovou simulací velice podobá experimentu. Simulaci je nutno spustit a pak analyzovat výsledky. Používá se tedy úplně stejný postup, jaký užívají experimentální fyzici. Tak kam zařadit simulaci?

Na tuto otázku neexistuje jasná odpověď. Obě strany reprezentují legitimní stanovisko, a to je to, co činí výpočtovou vědu samostatným oborem. Existuje však ještě jeden důležitý aspekt.

Teorie je tradičně založena na principu zjednodušování. Složitý systém se redukuje na jednodušší podsystemy, dokud nejsou tyto podsystemy tak jednoduché, že je lze vyjádřit řešitelnými modely. Pokud se na simulaci pohlíží jako na praktický nástroj pro ověření a testování modelů v situacích, kdy je nelze zvládnout analyticky, implicitně se předpokládá, že model reprezentuje "teoretickou úroveň".

Simulace může však hrát důležitější a zajímavější roli. Simulaci lze považovat nejen za prostředek redukce, ale také za její alternativu. Simulace zvyšuje práh, který odděluje „řešitelné“ a „neřešitelné“ modely. Posun tohoto prahu umožňuje povýšit popis fyzikálních systémů na další úroveň. Díky přítomnosti simulace se nemusí pracovat s modely tak jednoduchými jako v minulosti. To poskytuje další stupně volnosti pro zkoumání a otevírá zcela nové možnosti.

Jedním z příkladů tohoto aspektu jsou meziatomové potenciály. V minulosti byly interakce získávány párovými potenciály s jednoduchým analytickým popisem, např. Morseův nebo Lennardův-Jonesův potenciál. Dnes obsahují pokročilejší potenciály víceatomové členy a jsou určeny numericky ze sil, které jsou předpovězené metodami prvotních principů (viz kap. 4.6). Výhodou je ovšem daleko větší realnost, která postupně umožňuje vyšetřování fyzikálních problémů, které vyžadují dříve nedosažitelnou úroveň přesnosti modelů. Simulace je nejen pojitko mezi experimentem a teorií, ale je také výkonným nástrojem.

O simulačních technikách v materiálovém výzkumu obecně existuje mnoho vynikajících knih, např. [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

## 1.2 Molekulární dynamika

Molekulární dynamika (MD) je technika počítačové simulace, kde časový vývoj množiny interagujících atomů je popsán integrací jejich pohybových rovnic.

V molekulární dynamice vycházíme ze zákonů klasické mechaniky, především Newtonova zákona:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (1.1)$$

pro každý atom  $i$  v systému představovaném  $N$  atomy. Zde  $\mathbf{a}_i = d^2\mathbf{r}_i/dt^2$  je zrychlení atomu,  $m_i$  je hmotnost atomu a  $\mathbf{F}_i$  působící síla. Oproti metodě Monte Carlo [2] je tedy molekulární dynamika deterministická technika. Počáteční množina pozic a

rychlostí zcela určuje následný časový vývoj. V praxi dojde vlivem konečnosti časového integračního kroku a aritmetických zaokrouhlovacích chyb k odchýlení vypočítaných drah od drah skutečných. Atomy se budou v počítači pohybovat, narážet do sebe, potulovat se (pokud jde o tekutinu), kmitat ve vlnách spolu se svými sousedy, možná i vypařovat se ze systému, atd., způsobem velice podobným tomu, jak se atomy chovají ve skutečné látce.

Počítač vypočítává trajektorii v  $6N$ dimenzionálním prostoru ( $3N$  pozic a  $3N$  momentů). Avšak tato trajektorie není obvykle sama o sobě nijak významná. Molekulární dynamika je metoda statistické mechaniky. Jako Monte Carlo, je to způsob, jak získat množinu sestav rozložených podle nějaké statistické distribuční funkce, neboli statistický soubor. Příkladem je mikrokanonický soubor, odpovídající hustotě pravděpodobnosti ve fázovém prostoru, kde celková energie  $E$  je konstantní:

$$\delta(H(\Gamma) - E),$$

kde  $H(\Gamma)$  je Hamiltonián a  $\Gamma$  reprezentuje množinu pozic a momentů.  $\delta$  je Diracova funkce vybírající pouze takové stavy, které mají specifickou energii  $E$ . Jiným příkladem je kanonický soubor, kde teplota  $T$  je konstantní a hustota pravděpodobnosti je Boltzmannova funkce

$$\exp(-H(\Gamma)/k_B T).$$

Podle statistické fyziky jsou fyzikální veličiny reprezentovány průměry přes uspořádání rozložené podle jistého statistického souboru. Trajektorie získaná molekulární dynamikou poskytuje takovou množinu uspořádání. Měření fyzikální veličiny simulací se tedy jednoduše získá jako aritmetický průměr různých okamžitých hodnot, které veličina nabude během MD simulace.

Statistická fyzika je spojovacím článkem mezi mikroskopickým chováním a termodynamikou. V mezním případě velice dlouhých simulačních časů, kdy je fázový prostor plně pokryt (navzorkován), lze očekávat, že tento průměrovací proces poskytne termodynamické vlastnosti. V praxi jsou simulace vždy konečné délky a mělo by se pečlivě odhadnout, kdy je vzorkování dostatečné, tj. systém je v rovnováze, či nikoli. V tomto případě mohou být MD simulace použity pro měření termodynamických vlastností a lze tedy vyhodnotit např. fázový diagram daného materiálu.

Mimo toto tradiční použití je dnes MD také užívána pro jiné účely, např. pro studie nerovnovážných procesů a jako efektivní nástroj pro optimalizaci struktur překonávající lokální energetická minima.

## 1.3 Historie molekulární dynamiky

Úplný popis dosavadního vývoje technik molekulární dynamiky překračuje rozsah této práce. Bude zde zmíněno pouze několik klíčových článků, které mohou být považovány za milníky v molekulární dynamice.

- První článek referující o MD-simulaci napsali v roce 1957 Alder a Wainwright [8]. Účelem tohoto článku bylo zkoumat fázový diagram systému tuhých koulí. V tomto systému interagují částice pomocí kolizí a mezi srážkami putují jako volné částice. Výpočty byly provedeny na UNIVACu a na IBM 704.
- Článek *Dynamics of radiation damage* od Gibsona, Golanda, Milgrama a Vineyarda z Brookhaven National Laboratory [9] je pravděpodobně prvním příkladem výpočtu molekulární dynamiky, kdy byl použit spojitý potenciál a časová integrační metoda konečných diferencí. Výpočty systému o 500 atomech byly provedeny na IBM 704 a jeden časový krok trval asi minutu.
- Rahman z Argonne National Laboratory je znám jako průkopník molekulární dynamiky. Ve svém slavném článku *Correlations in the motion of atoms in liquid argon* [10] studuje řadu vlastností tekutého argonu s použitím Lennardova-Jonesova potenciálu na systému 864 atomů a počítače CDC 3600. Odkaz Rahmanových počítačových kódů lze stále nalézt v mnoha programech molekulární dynamiky.
- Verlet vypočítal fázový diagram argonu Lennardovým-Jonesovým potenciálem ([11, 12]) a počítal korelační funkce k testování teorií tekutého stavu. V těchto článcích byl poprvé uveden *Verletův seznam sousedů*. Mimoto byl použit *Verletův časový integrační algoritmus* (kap. 2.3.1). Fázové přechody stejného systému byly vyšetřovány Hansenem a Verletem o pár let později [13].

Reprinty všech těchto článků a mnohé jiné důležité práce z oblasti počítačové simulace tekuté a pevné fáze lze nalézt v [14].

## 1.4 Aplikace molekulární dynamiky

V této kapitole je uveden přehled některých aplikačních oblastí molekulární dynamiky, na které je v současnosti soustředěna pozornost a kde molekulární dynamika přinesla nebo by mohla přinést důležité poznatky. Tento seznam nelze v žádném případě považovat za vyčerpávající.

**Tekutiny.** Jak je uvedeno v kap. 1.3, všechno začalo u tekutin. Nicméně i nadále zůstávají důležitým předmětem zájmu. Dostupnost nových realistických interakčních modelů umožňuje studovat nové systémy, elementární i vícesložkové. Pomocí nerovnovážných technik jsou vyšetřovány transportní jevy (např. viskóznita) a tepelné toky [2].

**Defekty.** Dalším předmětem, jehož vyšetřování molekulární dynamikou započalo již před mnoha lety (viz [14]) a který i nadále zůstává ve středu zájmu, jsou defekty v krystalech. Pozornost se možná jenom přesouvá z bodových defektů (vakance, intersticiální porucha) k lineárním (dislokace) a plošným defektům (hranice zrn, vrstevné chyby) [2, str. 523]. I zde opět platí, že reálnějšího modelu je dosaženo díky lepším potenciálům.

**Lomy.** Působením mechanických vlivů se pevné látky rozpadnou na dva či více kusů. Lomový proces může v závislosti na příslušných parametrech nastat různými způsoby a probíhat různou rychlostí. Technická závažnost je zřejmá a simulace poskytuje proniknutí k podstatě.

**Povrchy.** Fyzika povrchů měla svoji konjunkturu počátkem 80-tých let díky dostupnosti nových znamenitých experimentálních nástrojů s mikroskopickým rozlišením, např. rastrovací tunelová mikroskopie, elektronová mikroskopie, atd. Simulace stále hraje velkou roli při pochopení jevů jako např. rekonstrukce povrchu, povrchové tavení, fazetový růst, povrchová difúze, zdrsňování, atd. Tyto simulace často vyžadují rozsáhlé vzorky a dlouhé simulační časy.

**Tření.** Vývoj atomového silového mikroskopu (AFM) podnítil výzkumy adheze a tření mezi dvěma pevnými látkami. Souhrn *makroskopických* znalostí je korigován a rozšiřován o mikroskopické základy.

**Klastry.** Klastry, tj. konglomeráty mnoha atomů, představují most mezi molekulárními systémy a pevnou fází a vykazují pozoruhodné vlastnosti. Často velký počet různých konfigurací má velice podobné energie, což ztěžuje určení stabilních struktur. Jejich vlastnosti se mohou také podstatně lišit od vlastností pro pevnou fází, což je způsobeno konečnou velikostí, přítomností povrchů a anizotropií. Klastry kovů jsou díky své úloze katalyzátoru v důležitých chemických reakcích (např. katalyzátory v automobilech) zvláště důležité z technologického hlediska.

**Biomolekuly.** Molekulární dynamika umožňuje studovat dynamiku rozsáhlých makromolekul, včetně biologických systémů jako např. proteiny, nukleové kyseliny (DNA, RNA) a membrány ([15] a [2, str. 496]). Dynamické jevy mohou hrát klíčovou úlohu při regulačních procesech, které ovlivňují funkční vlastnosti biomolekul. Simulace léků je běžně používaná ve farmaceutickém průmyslu.

**Elektronové vlastnosti a dynamika.** Vývoj Carovy-Parrinellovy metody (kap. 4.6), při které jsou síly působící na atomy získány řešením problému elektronové struktury místo meziatomového potenciálu, umožňuje plně studovat vlastnosti materiálů včetně jejich dynamiky (a tedy fázových přechodů a jiných teplotně závislých jevů).

## 1.5 Omezení molekulární dynamiky

Molekulární dynamika je velice výkonnou technikou, má však i svá omezení. V krátkosti jsou uvedeny nejdůležitějších z nich.

### 1.5.1 Užití klasických sil

Může být použit Newtonův zákon pro pohyb atomů, když systémy na atomové úrovni se řídí spíše kvantovými zákony než klasickými? V některých případech ano, v některých ne.

Jednoduchý test platnosti klasické aproximace je založen na de Broglieově teplotní vlnové délce [16], definované jako

$$\Lambda = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{Mk_B T}}, \quad (1.2)$$

kde  $M$  je hmotnost atomu a  $T$  teplota. Klasická aproximace platí, pokud  $\Lambda \ll a$ , kde  $a$  je střední vzdálenost nejbližších sousedů. Např. pro tekutiny v trojném bodu je  $\Lambda/a$  řádově asi 0,1 pro lehké prvky (Li a Ar) a pro těžší prvky dále klesá. Klasická aproximace je špatná pro velice lehké systémy jako např.  $H_2$ , He, Ne.

Kromě toho jsou kvantové efekty důležitější v libovolném systému, kdy je  $T$  dostatečně nízké. Známými příklady měřitelných kvantových jevů v pevné fázi je pokles měrného tepla krystalů pod Debyeho teplotu [17] nebo anomální chování koeficientu teplotní roztažnosti.

Výsledky molekulární dynamiky by měly být interpretovány s ohledem na tyto okolnosti.

### 1.5.2 Reálnost sil

V pevných látkách atomy vzájemně interagují. Tyto interakce vyvolávají síly, které působí na atomy, a ty se pohybují podle těchto okamžitých sil. Jak se atomy pohybují, mění se jejich relativní pozice a také se mění síly.

Simulace je reálná, tj. napodobuje chování reálného systému, pouze do té míry, když meziatomové síly jsou podobné meziatomovým silám reálných atomů při stejném uspořádání.

Jak je popsáno v kap. 2.1, síly jsou obvykle získány jako gradienty funkce potenciální energie, tedy závisí na poloze částic. Reálnost simulace pak závisí na schopnosti zvoleného potenciálu napodobit za daných podmínek chování materiálu.

Problém volby a tvorby potenciálů je podrobněji popsán v kap. 4.

### 1.5.3 Omezení v čase a velikosti

Typické MD simulace lze provést na systémech obsahujících tisíce nebo i milióny atomů a pro simulační časy v rozsahu od několika pikosekund ke stovkám nanosekund. Ačkoliv jsou tato čísla jistě úctyhodná, může se stát, že počet atomů nebo doba simulace nemusí být dostatečné pro popis reálné situace.

Simulace je z pohledu jejího trvání *bezpečná*, pokud je simulační čas mnohem delší než relaxační čas pozorovaných veličin. Různé vlastnosti však mají různé relaxační doby. Zejména u systémů, které mají sklon ke zpomalení a stagnaci v blízkosti fázových přechodů, lze často najít případy, kdy relaxační doba nějaké fyzikální vlastnosti je řádově větší než časy dosažitelné simulací.

Další problém může představovat omezená velikost systému. V tomto případě se musí porovnat velikost MD buněk s korelačními délkami prostorových korelačních funkcí. Opět platí, že korelační délky se mohou zvětšovat nebo i divergovat v blízkosti fázových přechodů. Pokud jsou korelační délky srovnatelné s velikostí MD buněk, nejsou již výsledky spolehlivé.

Tento problém může být částečně zmírněn metodou známou jako škálování na konečné rozměry (*finite size scaling*), která spočívá ve výpočtu fyzikální vlastnosti  $A$  za použití několika MD buněk s rozdílnými velikostmi  $L$  a následné úpravě výsledků podle vztahu

$$A(L) = A_o + \frac{c}{L^n},$$

ve kterém jsou použity  $A_o$ ,  $c$  a  $n$  jako fitovací parametry.  $A_o$  odpovídá  $\lim_{L \rightarrow \infty} A(L)$  a měla by být tedy považována za nejspolehlivější odhad *správné* fyzikální veličiny.



# 2 Základní aparát molekulární dynamiky

## 2.1 Modelování fyzikálních systémů

Hlavní součástí simulace je model fyzikálního systému. Pro simulace molekulární dynamiky to znamená volbu potenciálu, tj. nějaké funkce pozic atomů  $V(r_1, \dots, r_N)$ , která představuje potenciální energii systému atomů uspořádaných v dané konfiguraci. Tato funkce je invariantní vzhledem k posuvu a rotaci a obvykle se sestaví z relativních pozic atomů.

Síly jsou potom odvozeny jako gradienty potenciálu vzhledem k výchylkám atomů:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (2.1)$$

Tento vzorec předpokládá platnost zákona zachování celkové energie  $E = K + V$ , kde  $K$  je okamžitá kinetická energie.

Nejjednodušší tvar pro  $V$  je součet párových interakcí:

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \sum_{j>i} \phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (2.2)$$

Důvodem podmínky  $j > i$  u druhé sumy je uvažování každého páru atomů pouze jednou. V předchozích potenciálech byla uvažována pouze párová interakce, ale ukázalo se, že tato dvojčásticová aproximace je pro mnoho významných systémů velice špatná, např. kovy a polovodiče. V současnosti se při simulacích kondenzovaných látek běžně používají různé druhy víceatomových potenciálů, viz přehled v kap. 4.4.

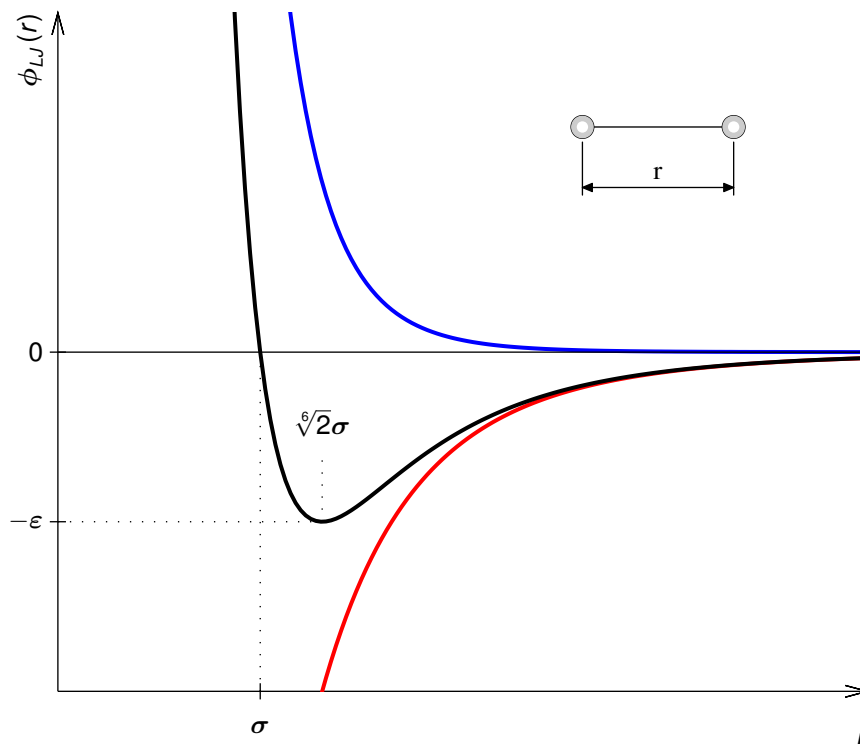
Vývoj přesných potenciálů představuje důležitou linii výzkumu. Stručný přehled současného stavu je uveden v kap. 4. Prozatím bude zmíněn pouze nejběžněji užívaný model interakce: Lennardův-Jonesův párový potenciál.

### 2.1.1 Lennardův-Jonesův potenciál

Lennardův-Jonesův potenciál 12-6 pro interakci mezi párem atomů je dán výrazem

$$\phi_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.3)$$

Celkový potenciál systému obsahujícího mnoho atomů je pak dán vztahem (2.2).



Obr. 2.1: Lennardův-Jonesův potenciál 12-6.

Tento potenciál má přitažlivou část pro velká  $r$ , minima dosahuje u  $1,122\sigma$  a je silně odpuzující pro kratší vzdálenosti. Nulou prochází v  $r = \sigma$  a postupně se s klesajícím  $r$  zvětšuje, viz obr. 2.1. Člen  $1/r^{12}$ , převažující pro krátké vzdálenosti, modeluje odpuzování mezi atomy, které se k sobě těsně přibližují. Jeho fyzikální původ souvisí s Pauliho principem: když se mraky elektronů obklopujících atomy začnou překrývat, energie systému se náhle zvýší. Exponent 12 byl vybrán výlučně na základě praxe. Rovnice (2.3) se mimořádně snadno počítá. Fyzikálně vhodnější by však ve skutečnosti bylo exponenciální chování.

Člen  $1/r^6$ , převažující pro velkou vzdálenost, modeluje přitažlivou část. To je člen, který vytváří soudržnost (kohezi). Přitažlivost  $1/r^6$  je vyvolána van der Waalsovými disperzními silami, které mají původ v interakci dvojice dipólů. Jsou to dosti slabé interakce, které např. převažují u vzácných plynů. Toto jsou tedy materiály, které by LJ potenciál mohl napodobovat velice dobře. Víceatomové jevy v interakci jsou však přítomny také v těchto systémech, a proto byly pro vzácné plyny vytvořeny párové

	$\sigma$ [nm]	$\varepsilon$ [J]	$\varepsilon/k_B$ [K]
Ne	0,274	$0,50 \cdot 10^{-21}$	36,2
Ar	0,340	$1,67 \cdot 10^{-21}$	121
Kr	0,365	$2,25 \cdot 10^{-21}$	163
Xe	0,398	$3,20 \cdot 10^{-21}$	232

Tab. 2.1: Parametry LJ potenciálu pro inertní plyny.

potenciály přesnější než LJ. Parametry  $\varepsilon$  a  $\sigma$  jsou zvoleny tak, aby odpovídaly fyzikálním vlastnostem materiálu. V tab. 2.1 jsou uvedeny parametry  $\sigma$  a  $\varepsilon$  pro molekuly inertních plynů.

Na druhou stranu LJ potenciál není vůbec vhodný pro modelování situací, kde se mohou tvořit silně lokalizované vazby (jako v kovalentních systémech) nebo kde existuje přemístitelný elektronový *plyn* (jako v kovech). V těchto systémech schéma dvojjatomové interakce nutně selhává. Potenciály pro tyto systémy budou probírány v kap. 4.

Nehledě na to, jak dobře je schopen modelovat skutečné materiály, dodnes představuje LJ 12-6 potenciál neobyčejně důležitý model systému. Existuje obrovské množství prací, které zkoumají chování atomů interagujících přes LJ potenciál při různých úlohách (pevná fáze, tekutiny, povrchy, klastry, dvojrozměrné systémy, atd.). LJ potenciál je standardní potenciál pro všechny výzkumy, kde se více vyšetřují základní problémy, než studují vlastnosti určitého materiálu. Simulační práce dělané na LJ systémech pomáhají pochopit základní věci v mnoha oblastech fyziky. Z těchto důvodů nemůže být důležitost LJ potenciálu podceňována.

## 2.1.2 Oříznutí potenciálu

Potenciál v rovnici (2.3) má nekonečný dosah. V praktických aplikacích se obvykle zavádí pojem poloměr dosahu kohezivních sil  $R_c$  a zanedbávají se vazby mezi atomy, které jsou vzdálené více než  $R_c$ . To se odrazí v jednodušších programech a obrovské úspore výpočetních prostředků, neboť počet párů atomů oddělených vzdáleností  $r$  roste jako  $r^2$ .

Jednoduché oříznutí potenciálu ovšem vytvoří nový problém. Kdykoli pár částic překročí poloměr dosahu, dojde k malému skoku v energii. Značný počet těchto událostí pravděpodobně poruší zachování energie v simulaci. K odstranění tohoto problému se často posouvá potenciál tak, aby pro poloměr dosahu potenciál klesl k nule. Posuv odstraňuje nespojitost energie, ale ne nespojitost síly. Aby se dosáhlo jemnějšího spojení, mění se někdy v okolí  $R_c$  tvar potenciálu. Neexistuje však žádný standardní postup, jak to udělat.

$$V(r) = \begin{cases} \phi_{LJ}(r) - \phi_{LJ}(R_c), & \text{pokud } r \leq R_c \\ 0, & \text{pokud } r > R_c \end{cases} \quad (2.4)$$

Oříznutím potenciálu jsou však fyzikální veličiny ovlivněny. Vlivy oříznutí plného potenciálu mohou být přibližně odhadnuty, pokud se na systém nahlíží jako na homogenní kontinuum. Pro objemový systém, který lze simulovat periodickými okrajovými podmínkami v každém směru, viz kap. 2.2, to obvykle představuje konstantní aditivní korekci. Např. odříznutá přitažlivá část potenciálu přináší malý aditivní příspěvek ke kohezivní energii a k celkovému tlaku. Vlivy oříznutí nelze tak snadno odhadnout pro geometrie s volnými povrchy, kde mohou být u veličin, jako např. povrchové energie, tyto vlivy dosti velké.

Obvykle užívaný poloměr dosahu pro Lennardův-Jonesův potenciál je  $2,5\sigma$  a  $3,2\sigma$ . Tyto oříznuté Lennardovy-Jonesovy modely jsou tak oblíbené, že se staly referenčním

modelem pro systém párových interakcí (jak již bylo řečeno na konci předchozí kapitoly). V mnoha případech není ani zájem vyhodnocovat korekce na oříznutí, neboť samotný oříznutý model je předmětem zkoumání.

Potenciály pro kovy a polovodiče jsou obvykle navrhovány od počátku s poloměrem dosahu a jdou pro  $R_c$  k nule alespoň včetně svých prvních dvou derivací. Takovéto potenciály tedy neobsahují pravé van der Waalovy síly. Poněvadž tyto síly jsou mnohem slabší než síly kovových nebo kovalentních vazeb, nejedná se o vážný problém.

## 2.2 Periodické okrajové podmínky

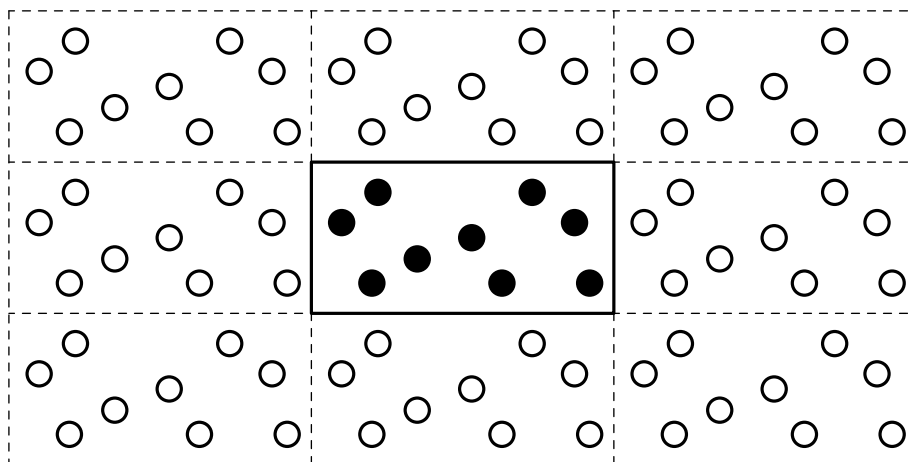
Co by se mělo dělat na okrajích simulovaného systému? Jedna možnost je nedělat nic zvláštního. Systém jednoduše končí a atomy blízko okraje by měly méně sousedů než atomy uvnitř. Jinými slovy, vzorek by byl obklopen povrchy a je třeba provést povrchovou relaxaci.

Jiné řešení tohoto problému spočívá v použití periodických okrajových podmínek. Při použití periodických okrajových podmínek jsou částice uzavřeny v pomyslném boxu a lze si představit, že se tento box donekonečna kopíruje pouze posuvy ve všech třech kartézských směrech, až úplně vyplní celý prostor, viz obr. 2.2. Jinými slovy, pokud se jedna z částic v boxu nachází v pozici  $\mathbf{r}$ , tak tato částice ve skutečnosti reprezentuje nekonečnou množinu částic umístěných na pozicích

$$\mathbf{r} + \ell\mathbf{a} + m\mathbf{b} + n\mathbf{c}, \quad \ell, m, n \in (-\infty, \infty),$$

kde  $\ell, m, n$  jsou celá čísla a vektory  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  představují hrany boxu. Všechny tyto *obrazy* částic se pohybují dohromady, ale ve skutečnosti je zastoupen v počítačovém programu pouze jeden z nich.

Každá částice  $i$  v boxu interaguje nejen s jinou částicí  $j$  v boxu, ale také s jejich obrazy v sousedních boxech. To znamená, že interakce mohou jít přes hranice boxů. Je zřejmé, že z tohoto systému byly virtuálně eliminovány povrchové jevy a pozice hranic boxu nemá žádný vliv.



Obr. 2.2: Periodické okrajové podmínky.

Vlivem periodických okrajových podmínek by mohl teoreticky enormně růst počet interagujících párů. V praxi se to však příliš neprojeví, neboť potenciály mají obvykle krátký dosah. Kritérium minimálního obrazu, které je zavedeno v další kapitole, věci dále zjednodušuje.

### 2.2.1 Kritérium minimálního obrazu

Předpokladem je použití potenciálu s konečným dosahem, tj. dvě částice spolu neinteragují, pokud je jejich vzájemná vzdálenost rovna nebo větší než poloměr dosahu  $R_c$ . Dalším předpokladem je, že používáme box, jehož velikost je větší než  $2R_c$  v každém kartézském směru.

Pokud jsou tyto podmínky splněny, je zřejmé, že bude interagovat nejvýše jeden ze všech párů tvořených částicí  $i$  v boxu s množinou všech periodických obrazů jiné částice  $j$ .

Mezi všemi možnými obrazy částice  $j$  je tedy nutno určit nejbližší a zahodit všechny ostatní.

Tyto podmínky se běžně používají a značně zjednodušují tvorbu programů molekulární dynamiky. Vždy se však musí zabezpečit, aby velikost boxu byla alespoň  $2R_c$  podél všech směrů, kde jsou aplikované periodické okrajové podmínky.

### 2.2.2 Geometrie s povrchy

Účelem periodických okrajových podmínek je eliminovat povrchové jevy. Existují však situace, kde jsou povrchy naopak zajímavé a kde je nelze opominout.

Pro povrchovou simulaci je obvykle akceptovatelným modelem model desky, tj. silný kus materiálu omezený dvěma volnými povrchy. Toho lze jednoduše dosáhnout odstraněním periodických okrajových podmínek v jednom směru (obvykle  $z$ ), zatímco ve druhých dvou směrech je ponecháme. Desku si lze tedy představit jako nekonečněkrát zkopírovanou v rovině  $xy$ , avšak ve směru normály desky ( $z$ ) žádná replikace neexistuje.

Pokud je deska dostatečně silná, lze očekávat, že se její vnitřní část bude chovat jako objemový materiál. Dva povrchy (horní a dolní) si lze představit jako dva nezávislé povrchy. Za tohoto předpokladu by mohlo být chování takového systému blízké chování jednoduchého povrchu na polonekonečném systému. Tento předpoklad, který je blízký skutečnému povrchovému experimentu, je ale bohužel nerealizovatelný při simulaci.

Existují také případy, u kterých je výhodnější *zmrazit* několik vrstev materiálu na jedné straně desky (atomy jsou nucené zůstat v pozicích dokonalého nekonečného krystalu), zatímco druhou stranu ponechat volnou. To se dělá v případě, když se předpokládá, že falešné parazitní jevy vyvolané zmraženou stranou v *dobré* straně desky jsou menší v porovnání s jevy vyvolanými jiným volným povrchem ve stejné separační vzdálenosti. Tento postup se upřednostňuje v případech, kde se na povrchu objevují masivní poruchy, jako např. přeskupení atomů. Při této metodě se musí zmrazit několik vrstev o tloušťce alespoň  $R_c$ , aby bylo zajištěno, že žádný pohyblivý atom nebude schopen *vidět* povrch přes zafixované atomy.

Lze též ponechat periodické okrajové podmínky pouze v jedné směru, čímž se získá drátová geometrie s osou drátu ve směru periodických okrajových podmínek. Poslední možností je odstranit periodické okrajové podmínky úplně a získat tak krystal atomů.

## 2.3 Algoritmus časové integrace

Motorem programu molekulární dynamiky je jeho algoritmus časové integrace, který integruje pohybové rovnice interagujících částic a tím sleduje jejich trajektorii.

Algoritmy časové integrace jsou založeny na metodě konečných diferencí, kdy je čas diskretizován s časovým krokem  $\Delta t$ . Integrační schéma ze známých pozic a některých jejich časových derivací v čase  $t$  odvodí stejné veličiny v čase  $t + \Delta t$ . Iteračním procesem se pak získá časový vývoj systému i pro velice dlouhé časy.

Tato schémata jsou ovšem pouze přibližná a mají své chyby. Rozlišují se zejména následující dvě skupiny chyb:

- Ořezávací chyby, které souvisí s přesností metody konečných diferencí vzhledem k přesnému řešení. Metody konečných diferencí jsou obvykle založeny na Taylorově rozvoji, který je ukončen u některého členu. Tyto chyby nezávisí na implementaci, jsou algoritmu vlastní.
- Zaokrouhlovací chyby, které souvisí s chybami konkrétní implementace algoritmu. Např. konečný počet číslic užívaných v aritmetice počítače.

Obě skupiny chyb mohou být redukovány zmenšením  $\Delta t$ . Pro velká  $\Delta t$  dominují ořezávací chyby, které se však rychle zmenšují s klesajícím  $\Delta t$ . Např. Verletův algoritmus, který je probírán v kap. 2.3.1, má ořezávací chybu pro každý integrační časový krok úměrnou  $\Delta t^4$ . Zaokrouhlovací chyby se naopak zmenšují pomaleji s klesajícím  $\Delta t$  a dominují pro malá  $\Delta t$ . Použití 64bitové přesnosti pomáhá udržet zaokrouhlovací chyby na minimu.

Dvě oblíbené integrační metody pro výpočty molekulární dynamiky jsou Verletův algoritmus a algoritmus prediktor-korektor. V krátkosti jsou popsány v následující kapitole. Detailnější informace o algoritmech časové integrace lze nalézt v [1, 3, 18] a [2, str. 43].

### 2.3.1 Verletův algoritmus

Nejpoužívanějším algoritmem časové integrace v molekulární dynamice je pravděpodobně tzv. Verletův algoritmus, viz ([11, 12]). Základní idea spočívá v napsání dvou Taylorových rozvoju třetího řádu pro pozice  $\mathbf{r}(t)$ , jeden směřuje v čase dopředu, druhý dozadu. Pokud  $\mathbf{v}$  jsou rychlosti,  $\mathbf{a}$  zrychlení a  $\mathbf{b}$  třetí derivace  $\mathbf{r}$  vzhledem k  $t$ , platí:

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + (1/2)\mathbf{a}(t)\Delta t^2 + (1/6)\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4), \\ \mathbf{r}(t - \Delta t) &= \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + (1/2)\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - (1/6)\mathbf{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4).\end{aligned}$$

Sečtením těchto dvou výrazů se získá

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \mathbf{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (2.5)$$

Toto je základní tvar Verletova algoritmu. Poněvadž se integrují Newtonovy rovnice ( $\mathbf{a}(t)$  je síla dělená hmotností) a síla je funkcí pozice  $\mathbf{r}(t)$ , platí

$$\mathbf{a}(t) = -(1/m)\nabla V(\mathbf{r}(t)). \quad (2.6)$$

Ořezávací chyba algoritmu je řádu  $\Delta t^4$ , i když se v něm přímo třetí derivace nevyskytují. Tento algoritmus se jednoduše implementuje a je zároveň přesný a stabilní, což vysvětluje jeho velkou oblibu.

Problémem této verze Verletova algoritmu je, že negeneruje přímo rychlosti. Pro časový vývoj nejsou potřebné, jejich znalost je však někdy nezbytná. Navíc jsou potřebné při výpočtu kinetické energie  $K$ , jejíž vyhodnocení je nutné pro testování zachování celkové energie  $E = K + V$ . To je jeden z nejdůležitějších testů pro ověření korektnosti vypočtené simulace molekulární dynamiky. Rychlosti by se mohly počítat z pozic podle následujícího vztahu

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}.$$

Chyba tohoto výrazu je však řádu  $\Delta t^2$ .

Pro překonání této obtíže byly vyvinuty různé varianty Verletova algoritmu. Poskytují přesně stejnou trajektorii, ale liší se v tom, jaké proměnné jsou uloženy v paměti a v jakých časech.

Jednou z takových variant je i tzv. rychlostní Verletovo schéma, kde jsou pozice, rychlosti i zrychlení v čase  $t + \Delta t$  získány ze stejných veličin v čase  $t$  následujícím způsobem

$$\begin{aligned}\mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + (1/2)\mathbf{a}(t)\Delta t^2, \\ \mathbf{v}(t + \Delta t/2) &= \mathbf{v}(t) + (1/2)\mathbf{a}(t)\Delta t, \\ \mathbf{a}(t + \Delta t) &= -(1/m)\nabla V(\mathbf{r}(t + \Delta t)), \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t + \Delta t/2) + (1/2)\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t.\end{aligned}$$

Je potřeba  $9N$  paměťových míst pro uložení  $3N$  pozic, rychlostí a zrychlení, ale nikdy není třeba mít současně uložené hodnoty jednotlivých veličin ve dvou různých časech.

### 2.3.2 Algoritmus prediktor-korektor

Algoritmus prediktor-korektor představuje jinou běžně používanou třídu metod pro integraci pohybových rovnic. V molekulární dynamice je (viz např. [10]) nejčastěji užívané tzv. Gearovo schéma, které spočívá v následujících třech krocích:

1. Predictor. Z pozic a jejich časových derivací až do jistého řádu  $q$  v čase  $t$  se predikují stejné veličiny v čase  $t + \Delta t$  pomocí Taylorova rozvoje. Mezi těmito veličinami jsou samozřejmě zrychlení  $\mathbf{a}$ .
2. Vyhodnocení sil. Síla je vypočtena pomocí gradientu potenciálu v predikovaných pozicích. Výsledná zrychlení se budou obecně lišit od predikovaných zrychlení. Tento rozdíl představuje chybový signál.
3. Korektor. Chybový signál je použit ke korekci pozic a jejich derivací. Všechny korekce jsou úměrné chybovému signálu.

Detaily lze nalézt v [1, kap. 3.2] nebo [3, kap. 4.4]. Podrobné porovnání Verletova a Gearova schématu je uvedeno v [2, str. 43].



# 3 Popis práce se simulačním programem

Práce s programem molekulární dynamiky lze rozdělit do následujících tří kroků:

- zahájení simulace,
- řízení simulace,
- získání výsledků ze simulace.

## 3.1 Zahájení simulace

Pro zahájení simulace je třeba definovat pomyslný prostor (box), ve kterém bude simulace probíhat, a přiřadit částicím počáteční pozice a rychlosti. Existují dva způsoby, jak toho dosáhnout.

První možností je vytvořit zcela novou množinu počátečních pozic a rychlostí.

Pozice jsou obvykle definovány na prostorové mřížce, která napodobuje jistou krystalovou strukturu. Tato struktura je při daném potenciálu typicky nejstabilnější pro  $T = 0$ . Počáteční rychlosti mohou být buď nulové, anebo mají Maxwelllovské rozložení.

Takovýto počáteční stav nebude ovšem odpovídat podmínce rovnováhy. Jakmile je však simulace spuštěna, je obvykle během relativně krátkého času dosaženo rovnováhy.

Např. při zahřívání krystalu musí být na počátku zavedena jistá náhodnost. Pokud se tak neučiní, budou všechny atomy symetricky rovnocenné. V případě dokonalé mřížky by na atomy nepůsobila z důvodů symetrie žádná nevykompenzovaná síla a atomy by natrvalo zůstávaly na svém místě.

Náhodnosti lze dosáhnout:

1. Malou náhodnou výchylkou, která se přidá k mřížkové pozici. Velikost těchto výchylek nesmí být příliš velká, aby nedošlo k překrytí atomů. Stačí pár procent mřížkového parametru.
2. Nastavením počátečních rychlostí tak, aby splňovaly Maxwelllovo rozdělení pro jistou teplotu  $T$ . Tím systém získá malý celkový lineární moment, který odpovídá translačnímu pohybu celého systému. Pro odstranění tohoto nevhodného trendu proto následuje odečtení této složky od rychlosti každé částice.

Počáteční zavedení náhodnosti je obvykle jediné místo, kde náhoda vstupuje do MD simulace. Další časový vývoj je zcela deterministický.

Jinou možností je převzít konečné pozice a rychlosti z předchozího běhu MD simulace.

Toto je ve skutečnosti nejběžněji užívaná metoda. Např. pokud se musí *měřit* při různých teplotách, je startovací bod pro novou teplotu  $T_n$  brán jako koncový bod předchozí teploty  $T_{n-1}$ .

## 3.2 Řízení simulace

Při MD simulaci může být systém ve stavu, který je charakterizován jistou hustotou, teplotou, tlakem atd. (výpočty těchto veličin jsou popsány dále). Jak však lze přivést systém do požadovaného stavu, jak lze např. řídit tekutý systém?

Při standardních výpočtech je hustota řízena volbou objemu  $V$  simulačního boxu. Programy mají obvykle možnost změnit objem. Změny objemu by měly být mírné, řádově nanejvýše pár procent. Tlak se měří během simulace podle metody popsané v kap. 3.3.2. V pokročilejších simulacích se volí tlak a objem boxu je proměnnou, která se měří, viz kap. 3.3.7.

Teplotních změn je obvykle dosaženo přeškálováním rychlostí. V rychlostním Verletově algoritmu, zmiňovaném na konci kap. 2.3.1, to lze udělat nahrazením rovnice

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t) + (1/2)\mathbf{a}(t)\Delta t$$

rovnici

$$\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \sqrt{\frac{T_o}{T(t)}}\mathbf{v}(t) + (1/2)\mathbf{a}(t)\Delta t,$$

kde  $T_o$  je požadovaná teplota a  $T(t)$  *okamžitá* teplota. Tato modifikace znamená, že dále již nemusí platit Newtonovy rovnice a není nadále zachována celková energie. Důležitá data by v tomto stavu neměla být *sbírána*. Tyto simulace pro řízení teploty by měly být použity pouze pro přivedení systému z jednoho stavu do druhého. Vždy by se mělo vyčkat, až systém dosáhne rovnováhy.

V každém čase se stav systému mění. Systém se na chvíli nalézá mimo rovnováhu. Zde je myšlena termodynamická rovnováha. To tedy znamená, že indikátory stavu systému (jsou popsány dále) nejsou stacionární, tj. kolísající okolo fixní hodnoty, ale relaxující, tj. kolísající okolo hodnoty, která se pomalu mění.

Stavová změna může být vyvolána uměle nebo může být samovolná. Uměle může být vyvolána, pokud dojde k přenastavení parametrů simulace (např. teploty nebo hustoty), čímž dojde k vyvedení systému z klidu. Potom se čeká na dosažení nové rovnováhy. K samovolné změně dojde, pokud např. systém prochází fázovou transformací, čímž přechází z jednoho rovnovážného stavu do druhého.

Ve všech případech se obvykle očekává dosažení rovnováhy ještě před začátkem měření na systému. Dosažení rovnovážné hodnoty fyzikální veličiny  $A$  se obecně řídí exponenciálním vztahem

$$A(t) = A_o + C \exp(-t/\tau), \quad (3.1)$$

kde  $A(t)$  označuje krátkodobý průměr fyzikální veličiny. Odstraní se okamžité kolísání, ale zachová se dlouhodobý trend. Důležitou proměnnou je relaxační čas  $\tau$ . Existují případy, kde  $\tau$  je řádově stovky časových kroků, což umožňuje pozorovat, jak  $A(t)$  konverguje k  $A_o$ , a přímo měřit rovnovážnou hodnotu. V opačných případech může být  $\tau$  mnohem větší než celkový čas simulace, např. řádově sekundy. V tomto případě nelze pozorovat žádnou relaxaci a molekulární dynamika může být v takové situaci stěží považována za správnou techniku. Mezi těmito extrémy lze pozorovat trend, ale nedojde ke konvergenci  $A(t)$  k  $A_o$ . Aplikováním vztahu (3.1) na využitelná data lze často v těchto případech získat odhad  $A_o$ , i když konečný čas je stále relativně daleko.

### 3.3 Získání výsledků ze simulace

V následujících kapitolách bude uveden přehled nejzákladnějších výstupů, které lze získat z MD simulací. Patří sem zejména prostá inspekce pozic atomů, jednoduché statistické veličiny, měření teploty tavení, prostorové korelace, dynamická analýza atd.

#### 3.3.1 Vizualní prohlídka

Nejjednodušším druhem *inspekce*, kterou lze aplikovat na systém, aby se zjistilo, co se stalo, je prosté prohlížení konfigurací atomů během simulace. Atomy si lze představit jako koule o daném poloměru (např. odpovídajícímu polovině vzdálenosti, ve které se stává párový potenciál silně odpudivý) a počítačovým programem si nechat zkonstruovat *fotografii* systému z jistého bodu pozorování. Výsledný obrázek může být pozorován na obrazovce počítače nebo může být vytištěn.

V některých případech, jako např. při analýze komplexního uspořádání atomů, je vizualní prohlídka neocenitelným pomocníkem. Jindy však poskytuje velice málo informací a potřebná data se musí získat z pozic a rychlostí atomů.

#### 3.3.2 Jednoduché statistické veličiny pro vyhodnocování termodynamických systémů

Změřit veličinu v molekulární dynamice obvykle znamená časově zprůměrovat fyzikální vlastnosti na dané trajektorii. Fyzikální vlastnosti jsou obvykle funkcemi pozic a rychlostí částic. Tak lze např. definovat okamžitou hodnotu obecné fyzikální vlastnosti  $A$  v čase  $t$  jako

$$A(t) = f(\mathbf{r}_1(t), \dots, \mathbf{r}_N(t), \mathbf{v}_1(t), \dots, \mathbf{v}_N(t))$$

a potom získat její průměr

$$\langle A \rangle = \frac{1}{N_T} \sum_{t=1}^{N_T} A(t),$$

kde  $t$  je index, který běží od časového kroku 1 do celkového počtu časových kroků  $N_T$ .

To je možno provést následujícími dvěma způsoby:

1.  $A(t)$  se počítá v každém časovém kroku běhu MD simulace. V každém kroku se také aktualizuje součet  $\sum_t A(t)$ . Na konci běhu se okamžitě (prostým vydělením počtem časových kroků) získá průměr. Této metodě se dává přednost, pokud se veličina snadno počítá nebo je mimořádně důležitá, např. jedná se o teplotu systému.
2. Pozice (případně i rychlosti) se pravidelně během simulace zapisují do *souboru trajektorie*. Separátní program, který se spustí až po ukončení simulačního programu, zpracuje trajektorii a vypočítá požadované veličiny. Tento přístup může být velice náročný na diskový prostor (uložení pozic a rychlostí vyžaduje při použití 64-bitové přesnosti 48 bytů na časový krok a atom). Tento přístup se používá, když je výpočet veličin komplikovaný, je potřeba zkombinovat různé časy (jako v dynamických korelacích) nebo jsou veličiny závislé ještě na dalších parametrech, které nemusí být během výpočtu simulace známy. V těchto případech se simulace spustí jednou, ale uložené trajektorie se mohou zpracovávat mnohokrát.

Nejběžněji měřené fyzikální vlastnosti jsou popsány dále.

## Potenciální energie

Průměrná potenciální energie  $V$  se získá průměrováním její okamžité hodnoty, která se obvykle získá přímo ve stejném čase, kdy se počítají síly. Např. v případě párových interakcí

$$V(t) = \sum_i \sum_{j>i} \phi(|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(t)|).$$

Znalost  $V$  je potřebná především z důvodu ověření zákona zachování energie, což je důležitá kontrola při všech MD simulacích.

## Kinetická energie

Okamžitá kinetická energie je dána vztahem

$$K(t) = \frac{1}{2} \sum_i m_i [v_i(t)]^2$$

a počítá se tudíž velice snadno.

## Celková energie

Celková energie  $E = K + V$  je v Newtonovské dynamice v systému bez vnějších sil konstantní veličinou. V systémech s vnějšími silami  $F_{ext}$  musí platit  $\Delta K + \Delta V = \Delta W_{ext}$ , kde  $W_{ext}$  je práce vnějších sil. Energetická bilance se běžně počítá v každém časovém kroku, aby se ověřilo, zda platí zákon zachování energie.

V praxi se mohou vyskytovat malé fluktuace celkové energie. Tyto fluktuace jsou obvykle vyvolány chybami při časové integraci (viz kap. 2.3) a mohou být případně redukovány změnou časového kroku. Hlubková analýza fluktuací celkové energie, které jsou způsobeny různými algoritmy časové integrace, je uvedena v [2, str. 43].

Malé odchylky celkové energie jsou také někdy pozorovatelné při velice dlouhých simulacích. Takovéto odchylky mohou mít také původ v nepřiměřeném  $\Delta t$ . Tyto odchylky jsou rušivější než fluktuace, protože termodynamický stav systému se také mění spolu s energií. Pokud se tyto odchylky objevují, lze jim předejít např. rozdělením dlouhého běhu simulace (např. při zahřívání) na menší části a mezi nimi energii nastavovat. Běžným mechanismem pro nastavení energie je upravit kinetickou energii škálováním rychlostí.

Přílišná redukce časového kroku z důvodu dosažení *dokonalé* konstantní energie může vyústit v nárůst potřebného počítačového času. Podrobnosti lze nalézt v [3, kap. 4.4.4] a [1, kap. 3.5].

## Teplota

Teplota  $T$  je přímo vázána s kinetickou energií  $K$  ekvipartičním vztahem, který přiděluje průměrnou kinetickou energii  $k_B T/2$  na stupeň volnosti,

$$K = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (3.2)$$

Odhad teploty lze tedy přímo získat z průměrné kinetické energie  $K$ , viz kap. 3.3.2. Z praktických důvodů se také běžně zavádí *okamžitá* teplota  $T(t)$ , která je úměrná okamžité kinetické energii  $K(t)$  podle analogického vztahu.

## Teplotní křivka

Jakmile je v různých bězích simulace, které odpovídají různým termodynamickým stavům, změřena celková energie  $E$  (také nazývána vnitřní energie) a teplota  $T$ , lze sestavit teplotní křivku  $E(T)$ . To je velice užitečný nástroj pro monitorování výskytu fázové transformace, která se projeví skokem funkce  $E(T)$  (první řád) nebo skokem v derivaci funkce  $E(T)$  (druhý a vyšší řád). Tato strategie však není vhodná pro spolehlivý odhad teploty tavení  $T_m$ , viz kap. 3.3.3.

Nejběžnější transformací prvního řádu, která je snadno pozorovatelná MD simulací, je tavení. Když systém opustí krystalovou strukturu a stane se neuspořádanou tekutinou, lze pozorovat skok funkce  $E(T)$ , za což odpovídá latentní teplo směsi. Toto se obvykle odehraje při teplotě o něco vyšší, než je skutečná teplota tavení  $T_m$  modelu, což je vyvoláno hysterezními jevy spojenými s potřebou čekat na zárodek tekuté fáze.

Tekutá fáze může začít růst na úkor fáze tuhé, pouze pokud se vytvoří tekutý zárodek obsahující několik atomů. Při typických MD simulacích dosahuje hystereze 20-30% nad  $T_m$ .

### Střední kvadratická vzdálenost

Střední kvadratickou vzdálenost atomů MSD (mean square displacement) při simulaci lze snadno vypočítat z definice

$$\text{MSD} = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle, \quad (3.3)$$

kde  $\langle \dots \rangle$  označuje průměrování přes všechny atomy nebo všechny atomy dané oblasti. Tento vztah je třeba opatrně vyhodnocovat při použití periodických okrajových podmínek.

MSD obsahuje informaci o atomové difuzivitě. Pokud je systém tuhý, MSD nabude konečné hodnoty. Pokud je ale systém tekutý, MSD roste lineárně s časem. V tomto případě je možné charakterizovat chování systému sklonem MSD, což je *difúzní koeficient*  $D$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle. \quad (3.4)$$

U dvojrozměrném systému musí být ve výše uvedené rovnici šestka nahrazena čtyřkou.

### Tlak

Měření tlaku v MD simulaci je založeno na Clausiusově viriální funkci

$$W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i^{\text{TOT}}, \quad (3.5)$$

kde  $\mathbf{F}_i^{\text{TOT}}$  je celková síla působící na atom  $i$ . Její statistický průměr  $\langle W \rangle$  se jako obvykle získá průměrováním přes MD-trajektorii:

$$\langle W \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i(\tau) \cdot m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(\tau),$$

kde se použije Newtonova zákona. Integrací per partes se získá vztah

$$\langle W \rangle = - \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t d\tau \sum_{i=1}^N m_i |\dot{\mathbf{r}}_i(\tau)|^2.$$

Toto je dvojnásobek průměrné kinetické energie, tudíž z ekvipartičního zákona statistické mechaniky vyplývá

$$\langle W \rangle = -DNk_B T, \quad (3.6)$$

kde  $D$  je rozměr systému (2 nebo 3),  $N$  počet částic a  $k_B$  Boltzmannova konstanta.

Předpokládá se, že celková síla působící na částici se skládá ze dvou příspěvků:

$$\mathbf{F}_i^{\text{TOT}} = \mathbf{F}_i + \mathbf{F}_i^{\text{EXT}}, \quad (3.7)$$

kde  $\mathbf{F}_i$  je interní síla (důsledek meziatomových interakcí) a  $\mathbf{F}_i^{\text{EXT}}$  je externí síla vyvolaná stěnami nádoby. Pokud jsou částice uzavřeny v nádobě tvaru kvádrů o stranách  $L_x, L_y, L_z$ , objemu  $V = L_x L_y L_z$  a počátkem souřadnic v jednom z jeho rohů, může být část  $\langle W^{\text{EXT}} \rangle$  vypočtena ze vztahu (3.5):

$$\langle W^{\text{EXT}} \rangle = L_x(-PL_y L_z) + L_y(-PL_x L_z) + L_z(-PL_x L_y) = -DPV,$$

kde  $-PL_y L_z$  je např. externí síla  $F_x^{\text{EXT}}$  působící stěnou  $yz$  ve směru  $x$  na částice, které mají pozici  $x = L_x$ , atd. Vztah (3.6) může být potom psán jako

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle - DPV = -DNk_B T$$

nebo

$$PV = Nk_B T + \frac{1}{D} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle. \quad (3.8)$$

Tento důležitý výsledek je znám jako viriální rovnice. Všechny veličiny kromě tlaku  $P$  jsou v simulaci snadno dostupné. Vztah (3.8) proto představuje způsob jak měřit tlak  $P$ . Pokud spolu částice neinteragují, přejde vztah (3.8) na známou stavovou rovnici dokonalého plynu.

V případě párových interakcí pomocí potenciálu  $\phi(r)$  přejde vztah (3.8) na

$$PV = Nk_B T - \frac{1}{D} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \frac{d\phi}{dr} \Big|_{r_{ij}} \right\rangle, \quad (3.9)$$

který je vhodnější při použití periodických okrajových podmínek.

### 3.3.3 Měření teploty tavení

Chování střední kvadratické vzdálenosti v čase umožňuje snadno rozlišit mezi tuhou a tekutou fází. Jednou z možností jak určovat teplotu tavení  $T_m$  simulované látky, by mohlo být zvyšování teploty krystalického systému, dokud se neobjeví difúze a teplotní křivka nevykáže skok indikující absorpci latentního tepla.

Zatímco toto jsou indikátory přechodu z pevné do tekuté fáze, teplota, při které k tomuto přechodu dojde v MD simulaci, je vždy vyšší než teplota tavení. Bod tavení je ve skutečnosti definován teplotou, při které pevná a tekutá fáze existují současně. Chybějící tekuté zárodky, ze kterých by se mohla vytvářet tekutá fáze, však obvykle vedou k přehřívání nad bod tavení. Systém je v tomto režimu v termodynamicky metastabilním stavu, přesto se však jeví v daném simulačním čase jako stabilní. Přehřátý krystal se rozpadne, když se dosáhne jeho bodu mechanické nestability. Tento bod možná odpovídá vymizení jednoho z příčných elastických modulů materiálu nebo podobným nestabilitám a bývá asi o 20-30% větší než  $T_m$ .

Existují však přesnější metody pro odhad  $T_m$ , než je metoda mechanické nestability. Jedna z nich spočívá v sestavení rozsáhlého vzorku, který se skládá napůl z tuhé fáze a napůl z tekuté. Takovýto vzorek může být na začátku zkonstruován uměle (jednou z možností je *zmrazit* polovinu částic, tj. neumožnit žádný pohyb, zvýšit teplotu, aby došlo k roztavení druhé poloviny, a potom uvolnit *zmražené* částice) a bude obsahovat hraniční oblasti mezi tuhou a tekutou fází. Dále se ustaví rovnovážný stav, ve kterém koexistuje tuhá i tekutá fáze. Teplota, při které se tohoto stavu dosáhne, musí být z definice právě  $T_m$ .

Nechť má systém na počátku teplotu  $T_o$ . Předpokládá se, že  $T_o > T_m$ . Pak je tekutá fáze favorizována před fází tuhou a rozhraní mezi tuhou a tekutou fází se začne posouvat. Oblast tekuté fáze se začne zvětšovat na úkor fáze tuhé. Jakmile k tomu dojde, odpovídající latentní teplo tavení je absorbováno systémem. Poněvadž celková energie je stálá, absorpce latentního tepla automaticky vede ke snížení kinetické energie, tedy teplota klesá. Síla řídicí pohyb rozhraní tuhé a tekuté fáze poklesne a časem poloha rozhraní i teplota exponenciálně dosáhnou rovnovážného stavu. Adekvátně se systém zachová i při  $T_o < T_m$ .

Jelikož teplota tavení závisí na tlaku systému, je třeba v závěrečné fázi změřit tlak. Výše popsaná procedura se většinou provádí při zachování konstantního tlaku, viz kap. 3.3.7. V tomto případě, jak materiál taje nebo krystalizuje, se automaticky mění objem boxu.

### 3.3.4 Korelace reálného prostoru

Korelační funkce reálného prostoru jsou obvykle ve tvaru

$$\langle A(\mathbf{r})A(\mathbf{0}) \rangle$$

a lze je přímo získat z molekulární dynamiky. Pro několik konfigurací se musí vypočítat daná veličina  $A(\mathbf{r})$ , sestavit korelační funkce pro každou konfiguraci a provést průměrování přes všechny platné konfigurace.

Nejjednodušším příkladem je párová korelační funkce  $g(r)$ , což je v podstatě hustotní korelace.  $g(r)$  je pravděpodobnost nalezení dvojice atomů vzdálených od sebe o  $r$ :

$$\rho g(r) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (3.10)$$



Tato funkce nese informaci o struktuře systému. U krystalu se projevuje jako posloupnost špiček. Polohy a velikosti těchto špiček jsou *podpisem* krystalové struktury systému (fcc, hcp, bcc, ...). U tekutin se  $g(r)$  projevuje hlavní špičkou poblíž průměrné vzdálenosti sousedních atomů a méně výraznými špičkami pro větší vzdálenosti. Velikost těchto špiček klesá exponenciálně se vzdáleností. Ve všech případech pod jistou vzdáleností, kde je již odpudivost atomů dostatečně silná na to, aby zabránila párům atomů dostat se k sobě blízko,  $g(r)$  vymizí.

Veličinou často počítanou z  $g(r)$  je průměrný počet atomů vzdálených od daného atomu mezi  $r_1$  a  $r_2$ :

$$\rho \int_{r_1}^{r_2} g(r) 4\pi r^2 dr.$$

To umožňuje definovat koordinační čísla také v situacích, kde jsou přítomny poruchy.

Výpočet  $g(r)$  je z podstaty operace náročnosti  $O(N^2)$ , a proto může značně zpomalit MD program. Pokud není chování pro velká  $r$  důležité, je vhodné definovat omezující vzdálenost (poloměr dosahu) a užít algoritmy používané pro rychlé výpočty sil pomocí potenciálů s krátkým dosahem. Periodické okrajové podmínky zavádějí přirozené omezení na  $L/2$ , kde  $L$  je minimální rozměr velikosti boxu ( $L_x$ ,  $L_y$  nebo  $L_z$ ).

### 3.3.5 Korelace reciprokého prostoru

Informace o struktuře lze též získat v reciprokém prostoru. Nejzákladnější veličina je Fourierova transformace hustoty  $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ :

$$\rho(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i}. \quad (3.11)$$

Tato veličina, kterou lze získat snadno a rychle, je základem pro vytvoření *statického činitele struktury*

$$\begin{aligned} S(\mathbf{k}) &= \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}) \rho(-\mathbf{k}) \rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{ij} \cos(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i) \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Tato veličina je mimořádně užitečná pro porovnání výsledků rozptylových simulací. V tekutinách, které jsou izotropní, závisí  $S(k)$  pouze na modulu vlnového vektoru a je v zásadě Fourierovou transformací párové korelační funkce:

$$S(k) = 1 + \rho g(k).$$

Výpočet  $S(\mathbf{k})$  pomocí vztahu (3.12) je však mnohem rychlejší než výpočet  $g(r)$ .

Pokud se nahradí  $\rho(\mathbf{k})$  jinou pozorovatelnou veličinou  $A(\mathbf{k})$ , může se jiná korelační funkce vypočítat v reciprokém prostoru.

Při periodických okrajových podmínkách je na vlnové vektory aplikováno následující omezení:

$$k_x = \frac{2\pi}{L_x} n_x,$$

kde  $n_x$  je celé číslo; podobně pro  $y$  a  $z$ . Vlnové vektory jsou tedy v důsledku periodických okrajových podmínek kvantovány.

### 3.3.6 Dynamická analýza

Jednou ze silných stránek molekulární dynamiky vzhledem k jiným metodám, jako např. Monte Carlo, je skutečnost, že je sledován celý časový vývoj systému. Informace o dynamice systému je tedy plně k dispozici. Experimentální data (např. v případě krystalů jsou to fononové disperzní křivky) jsou obvykle k dispozici ve formě závislosti vlnový vektor-frekvence. Pro porovnání s experimentálními výsledky je proto třeba informace získané MD v reálném prostoru a reálném čase transformovat (Fourierova transformace) jak vzhledem k prostoru, tak vzhledem k času. Pro vykonání dynamické analýzy je třeba, aby simulační program periodicky ukládal do souborů na disk pozice a rychlosti všech částic. Tyto soubory mohou snadno nabývat značného objemu. Tato data jsou následně zpracovávána jinými programy, které z nich extrahují požadované veličiny. V některých případech je dynamická analýza přímo provedena samotným MD programem za běhu, což ušetří mnoho diskového prostoru.

Jednou z typických veličin je Van Hoveova korelační funkce  $G(\mathbf{r}, t)$ , která představuje pravděpodobnost nalezení atomu v poloze  $r$  v čase  $t$ , jestliže atom existoval v poloze  $\mathbf{r} = 0$  v čase  $t = 0$ . Tato veličina je vázána přes dvojitou Fourierovu transformaci s *dynamickým činitelem struktury*  $S(\mathbf{k}, \omega)$ , který lze získat experimentálně:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \int \int d\mathbf{r} dt e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - \omega t)} G(\mathbf{r}, t). \quad (3.13)$$

Nejvhodnějším způsobem pro výpočet je použít, stejně jako u statických veličin, Fourierovu transformaci hustoty:

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \sum_i e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i(t)}. \quad (3.14)$$

Toto je jednočásticová veličina, která se velmi rychle počítá. Nyní lze sestrojít časově závislou korelační funkci hustot, tzv. *střední funkci rozptylu*, zprůměrováním přes MD trajektorii:

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{k}, t + t_0) \rho(-\mathbf{k}, t_0) \rangle. \quad (3.15)$$

Průměr se počítá pro všechny využitelné výběry pro  $t_0$ . Maximální hodnota  $t$ , svázaná s frekvenčním rozlišením, je zjevně omezena délkou simulace. Periodicita, kterou jsou data ukládána, řídí maximální frekvenci výsledného spektra. Dynamický činitel struktury je posléze získán časovou Fourierovou transformací:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \int dt e^{-i\omega t} F(\mathbf{k}, t). \quad (3.16)$$

V důsledku periodických okrajových podmínek je opět  $\mathbf{k}$  kvantováno.  $S(\mathbf{k}, \omega)$  vykazuje v rovině  $(\mathbf{k}, \omega)$  špičky, které odpovídají disperznímu chování módů šíření. Rozšiřování těchto špiček souvisí s neperiodičností. Pokud jsou k dispozici výpočty pro různé teploty, lze studovat např. vliv teploty na fononová spektra s úplným zahrnutím efektů neperiodičnosti. Tento přístup je jasně dokonalejší než standardní techniky mřížkové dynamiky. Hlavní potíž molekulární dynamiky je, že nelze přímočaře získat vlastní vektory.

### 3.3.7 Jiné statistické soubory

Dosud bylo diskutováno standardní schéma molekulární dynamiky, které je založeno na časové integraci Newtonových rovnic a které zachovává celkovou energii. V žargonu statistické mechaniky jsou takovéto simulace vykonány v mikrokanonickém souboru neboli souboru NVE, tj. konstantní počet částic ( $N$ ), konstantní objem ( $V$ ) a konstantní energie ( $E$ ).

K souboru NVE však existují i jiné důležité alternativy. Andersen [19] vyvinul schéma pro simulaci v izoentpickém-izobarickém souboru NPH, tj. konstantní počet částic ( $N$ ), konstantní tlak ( $P$ ) a konstantní entalpie ( $E$ ). V tomto případě je zaveden dodatečný stupeň volnosti, který reprezentuje objem boxu, a všechny pozice částic jsou uvedené v relativních jednotkách vzhledem k boxu. Objem boxu  $V$  se stává dynamickou proměnnou stejně jako kinetická energie a potenciální energie ( $= PV$ , kde  $P$  je externí tlak). Entalpie  $H = E + PV$  je konzervativní veličina.

Parrinello a Rahman vyvinuli variantu, kde se tvar boxu může měnit stejně jako objem. Viz [20, 21] a [2, str. 204]. Toho je dosaženo zavedením devíti nových stupňů volnosti místo jednoho. Každý z nich je novou dynamickou proměnnou. Toto schéma umožňuje studovat strukturální fázové přechody jako funkci tlaku.

Jiným velice důležitým souborem je kanonický soubor NVT, tj. konstantní počet částic ( $N$ ), konstantní objem ( $V$ ) a konstantní teplota ( $T$ ), vyvinutý Noséem [22] a Hooverem [23].

## 4 Meziatomové potenciály

V molekulární dynamice jsou síly odvozeny z potenciálu  $V$ , který závisí na pozicích částice:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (4.1)$$

Problém modelování materiálu může být tedy převeden na problém nalezení potenciálu  $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  pro daný materiál.

Existuje takový potenciál? A pokud ano, jak odráží chování skutečného materiálu, který, jak známo, se řídí zákony mechaniky kvantové a ne klasické a kde elektrony jistě hrají při určování vazebných vlastností systému hlavní roli? A snad nejdůležitější otázka: jak najít potenciál prakticky?

### 4.1 Born-Oppenheimerova aproximace

Co se přesně míní *meziatomovými potenciály*? Systém interagujících atomů je ve skutečnosti vytvořený z jader a elektronů, které vzájemně interagují. Skutečný Hamiltonián tohoto systému může být psán jako

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{nn'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} - \sum_{in} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_n|}, \quad (4.2)$$

kde indexy  $i$  a  $j$  se týkají jader,  $n$  a  $n'$  elektronů,  $\mathbf{R}_i$  a  $\mathbf{P}_i$  jsou pozice a momenty jader,  $\mathbf{r}_n$  a  $\mathbf{p}_n$  jsou pozice a momenty elektronů,  $Z_i$  atomové číslo jádra  $i$ ,  $M_i$  jeho hmotnost a  $m$  hmotnost elektronu. Veškeré poznatky o systému lze v podstatě získat pouze vyřešením Schrödingerovy rovnice pro celkovou vlnovou funkci  $\Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_n)$ .

Toto nelze samozřejmě prakticky uskutečnit a je třeba použít nějakou aproximaci. V roce 1923 zaznamenali Born a Oppenheimer, že jádra jsou daleko těžší než elektrony a pohybují se na časové škále, která je asi o dva řády delší než časová škála elektronů:

$$\frac{\omega_{\text{el}}}{\omega_{\text{nuc}}} \sim \sqrt{\frac{M}{m}} \sim 100. \quad (4.3)$$

Je tedy rozumné považovat jádra vzhledem k elektronové části problému jako nehybná a rozložit celkovou vlnovou funkci jako

$$\Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_n) = \Xi(\mathbf{R}_i) \Phi(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_i), \quad (4.4)$$

kde  $\Xi(\mathbf{R}_i)$  popisuje jádra a  $\Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i)$  elektrony.  $\Phi$  závisí parametricky na pozici jader. S tímto předpokladem se problém rozpadne na dvě oddělené Schrödingerovy rovnice:

$$H_{\text{el}}\Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i) = V(\mathbf{R}_i)\Phi(\mathbf{r}_n; \mathbf{R}_i), \quad (4.5)$$

kde

$$H_{\text{el}} = \sum_n \frac{p_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{nn'} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_{n'}|} - \sum_{in} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_n|}, \quad (4.6)$$

a

$$\left[ \sum_i \frac{P_i^2}{2M_i} + V(\mathbf{R}_i) \right] \Xi(\mathbf{R}_i) = E\Xi(\mathbf{R}_i). \quad (4.7)$$

Rovnice (4.5) je rovnicí, kterou se řeší problémy elektronů za předpokladu nehybných jader. Vlastní hodnota energie  $V(\mathbf{R}_i)$  bude parametricky záviset na souřadnicích jader. Tato veličina se nazývá *meziatomový potenciál*. Jakmile je nalezena, vstupuje do vztahu (4.7), který poskytne popis pohybu jader. V této rovnici neexistují žádné elektronové stupně volnosti. Všechny elektronové efekty jsou začleněny do  $V(\mathbf{R}_i)$ . Potom je možné nahradit tuto Schrödingerovu rovnici rovnicí Newtonovou, tj. pohybovat jádru klasicky. V kap. 1.5.1 se již diskutovalo, za jakých podmínek to lze bezpečně provést.

## 4.2 Návrh potenciálů

Předchozí kapitola sice definuje potenciál přesně, ale řešení vztahu (4.5) představuje nadále velice komplikovanou úlohu.

Jednou z možností je převzít nějakou aproximaci. Tak se získá molekulární dynamika založená na prvotních principech (ab initio), která je krátce popsána v kap. 4.6. Ačkoliv je tento přístup proveditelný, vyžaduje značné počítačové prostředky a značně omezuje maximální velikost systému a simulační čas. Další možností je zvolit tradiční přístup, při kterém se neuvažují elektronové stupně volnosti a pohyb jader (atomů) je řízen nějakou potenciální funkcí  $V(\mathbf{R}_i)$ , jejíž analytický tvar se předem určí. Cílem je tudíž určit funkční tvary, které napodobí chování *skutečného* potenciálu pro dané materiály.

Sestrojení potenciálu zahrnuje dva kroky:

1. Určení analytického tvaru pro potenciál. V minulosti to byla téměř vždy suma párových členů, jejichž energie závisela na relativní vzdálenosti páru atomů. V současnosti jsou zkoušeny nové vícečásticové formy, které si kladou za cíl zachytit co možná nejvíce fyzikálních a chemických vlastností skutečných meziatomových vazeb. Typická analytická forma je tvořena řadou funkcí, které závisí na geometrických veličinách nebo na vnitřních proměnných.
2. Nalezení skutečné parametrizace pro funkce, které tvoří zvolenou analytickou formu. Tento krok je velice důležitý a může být technicky náročný.

V průběhu let bylo pro sestavení potenciálu využito mnoho různých technik. Jednou z nich bylo začít od popisu prvotních principů, tj. s uvažováním elektronové struktury, a získat výraz pro energii jako funkci pozic jader přes postupné aproximace. Další technikou bylo fitování potenciálu na experimentální data, tj. parametrizovat funkce, které se vyskytují v analytické formě potenciálu. Maximální prioritou v tomto případě byla reálnost získaného potenciálu.

Ve všech případech jsou potenciály navržené s ohledem na danou oblast aplikací. V důsledku obrovských rozdílů v elektronové struktuře by bylo pravděpodobně příliš ambiciózní zkoušet modelovat objemový kovový materiál a dvojatomovou molekulu stejného prvku stejným potenciálem. Proveditelné by však mohlo být modelovat současně objemové a povrchové prostředí, kde se prostředí liší (v důsledku redukce koordinace atomů na povrchu), ale ne tak výrazně jako v předchozím případě. Schopnost potenciálu správně pracovat v různých prostředích se nazývá *přenositelnost*. Při použití potenciálu by měl být experimentátor vždy obeznámen s jeho přenositelnými vlastnostmi a dívat se kriticky na výsledky získané za neobvyklých podmínek, např. velice nízké koordinace, velmi vysoká teplota nebo velmi vysoký tlak.

### 4.3 Problémy s párovými potenciály

V kap. 2.1.1 byl představen Lennardův-Jonesův potenciál, který je typickým párovým potenciálem a pravděpodobně i nejvíce používaným. Navzdory tomu je třída materiálů, které mohou být realisticky modelovány tímto potenciálem v praxi, omezena na vzácné plyny, kde nejsou pro vazbu využitelné žádné elektrony a atomy jsou navzájem přitahovány pouze slabými van der Waalsovými silami.

Praktičtější systémy jako kovy a polovodiče nemohou být modelovány párovými silami. V tab. 4.1 jsou uvedeny některé ukazatele víceatomových efektů pro několik vzácných kovů a porovnány experimentální data s daty Lennardova-Jonesova potenciálu. K podobným výsledkům vedou také jiné párové potenciály.

Vlastnost	Cu	Ag	Pt	Au	LJ
$E_c/k_B T_m$	30	28	33	33	13
$E_v/E_c$	0,33	0,36	0,26	0,25	$\sim 1$
$C_{12}/C_{44}$	1,5	1,9	3,3	3,7	1

Tab. 4.1: Porovnání LJ potenciálu s experimentálními daty.

$E_c/k_B T_m$  je poměr mezi kohezní energií a teplotou tavení. Tento poměr je asi 30 pro kovy a asi 10 pro dvojjádrové systémy, což naznačuje, že kovy vykazují nějakou mimořádnou soudržnost vzhledem k párovým systémům.

$E_v/E_c$  je poměr mezi energií potřebnou pro tvorbu vakancí a kohezní energií. Toto číslo je mezi 1/4 a 1/3 pro kovy, ale asi 1 pro dvojjádrové systémy. Při tvorbě vakance v krystalové struktuře s koordinačním číslem  $Z$  se musí pro pokles koordinačního čísla ze  $Z$  na  $Z - 1$  pro  $Z$  atomů dodat energie  $E_v$ . Naproti tomu  $E_c$  je energie dodaná pro pokles koordinačního čísla jediného atomu ze  $Z$  na 0. Ve dvojjádrovém modelu jsou tyto dvě energie stejné, v kovech nikoli.

$C_{12}/C_{44}$  je poměr mezi dvěma elastickými konstantami kubického krystalu (všechny systémy v tabulce jsou fcc). Tento poměr je přesně 1 pro párové potenciály. Jedná se o tzv. *Cauchyho vztah*, který lze demonstrovat analyticky. V kovech jsou však velmi běžné odchylky od této hodnoty. Vysoká hodnota pro Au je známkou dobře známé vysoké kujnosti a tažnosti zlata.

U polovodičů jsou odchylky od párového chování ještě horší.

Díky těmto i jiným [24] nedostatkům se začalo od 80-tých let 20. století řešit zlepšení reálnosti potenciálu u kovů začleněním vícečásticových forem.

## 4.4 Víceatomové potenciály pro kovy

Výrazný pokrok ve vývoji vícečásticových potenciálů pro kovy, které jsou založeny na koncepci hustoty okolí nebo koordinace, byl učiněn v průběhu 80-tých let minulého století. Hlavní pointou těchto modelů je skutečnost, že vazby slábnou, když se lokální okolí stále více zaplňuje (další důsledek Pauliho principu). Proto by graf kohezní energie jako funkce koordinace neměl klesat lineárně jako u dvojčásticového systému, ale měl by vykazovat pozitivní zakřivení. Rychlejší pokles, je-li koordinace nízká, a pozvolnější při rostoucí koordinaci.

Možná forma přitažlivé části potenciálu (odpudivá část je nadále ošetřena párovým zákonem) může být kvalitativně získána výpočtem kontaktu pomocí formalismu těsné vazby [25]. Výsledek tohoto nerigorózního argumentu vede na následující formu pro energii atomu  $i$

$$E_i \propto \sqrt{\sum_j h_{ij}^2} \propto \sqrt{Z_i}, \quad (4.8)$$

kde  $h_{ij} = h(r_{ij}) = \langle i|H|j \rangle$  a  $Z_i$  je koordinační číslo. Ve formalismu těsné vazby jsou orbitály lokalizované a tyto funkce pro jistý poloměr dosahu vymizí.

Hlavní výsledek obsažený ve vztahu (4.8) je, že energie je úměrná druhé odmocnině koordinace, oproti dvojčásticovému modelu, u kterého je energie přímo úměrná koordinaci. Lze snadno ověřit, že takové schéma popisuje chování kovů lépe. Např.

$$\frac{E_v}{E_c} \sim \frac{Z[\sqrt{Z} - \sqrt{Z-1}]}{\sqrt{Z}} \sim \frac{1}{2} \quad (4.9)$$

a lze také ověřit, že Cauchyho vztah  $C_{12} = C_{44}$  již dále neplatí.

Z této a jiných úvah bylo vyvinuto několik schémat pro sestavení vícečásticových potenciálů pro kovy. Všechna schémata jsou ve své podstatě založena na analytické formě

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (j \neq i)}}^N \phi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N U(n_i), \quad (4.10)$$

kde  $\phi(r)$  je párová část a  $U(n)$  je vícečasticová funkce poskytující energii atomu jako funkci *zobecněné koordinace*  $n$ .  $n$  pro daný atom je postupně konstruován jako superpozice příspěvků od sousedních atomů:

$$n_i = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^N \rho(r_{ij}), \quad (4.11)$$

kde  $\rho(r)$  je klesající funkce vzdálenosti. Tato funkce má krátký dosah. K tomuto schématu patří *glue model* [24], *Finnisovy-Sinclairovy potenciály* [26] a metoda *embedded atom* [27, 28]. Podobná je také teorie efektivního média [29]. I když tato schémata sdílí tutéž analytickou formu, liší se v proceduře, jak vytváří funkce  $\phi(r)$ ,  $\rho(r)$  a  $U(n)$ , které představují vlastní model. Často proto vyústí pro stejný material v dosti odlišné parametrizace. Pravou podstatou vytvoření potenciálů je ve skutečnosti fitování a někdy se používají MD simulace pro testování pokusných potenciálů, např. pro vyhodnocení teplotní roztažnosti a bodu tavení.

Rovnice (4.10) je invariantní vzhledem k transformaci

$$\begin{aligned} \hat{\phi}(r) &= \phi(r) + 2\lambda\rho(r) \\ \hat{U}(n) &= U(n) - \lambda n \end{aligned} \quad (4.12)$$

pro libovolnou hodnotu  $\lambda$ . Z toho vyplývá, že neexistuje jednoznačný výběr  $\phi(r)$  a  $U(n)$  a lze předeepsat libovolnou podmínku, např.  $U'(n_o) = 0$ , kde  $n_o$  je např. koordinace objemového atomu v rovnovážném stavu při teplotě  $T = 0$ . Dále z toho plyne, že pokud  $U(n)$  je lineární funkce  $n$ , pak se celé schéma redukuje na dvojčasticový potenciál. Vícečasticové efekty souvisí s křivostí  $U(n)$ . Ve skutečnosti je  $U''(n)$  invariantní vzhledem ke vztahu (4.12).

Pro implementaci těchto potenciálů v MD programu se musí vypočítat výsledné vnitřní síly působící na jeden atom  $i$

$$\mathbf{F}_i = - \sum_{j \neq i} (\phi'(r_{ij}) + [U'(n_i) + U'(n_j)]\rho'(r_{ij})) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}. \quad (4.13)$$

Tento výpočet je pouze nepatrně složitější než výpočet potřebný pro párový potenciál. Energie a síly mohou být stále získány z jediného vstupu a to z párových vzdáleností. Nejsou potřebné žádné úhlové členy nebo jiné 3-časticové nebo 4-časticové členy. To umožňuje psát velice rychlé MD programy. Na druhou stranu nepřítomnost skutečných úhlových sil ztěžuje používání těchto schémat pro modelování kovů, kde jsou ve vazbách důležité kovalentní jevy, např. tranzitní kovy. V současnosti jsou však již vyvinuta výkonnější schémata, která se umí vypořádat i s těmito materiály [25].



## 4.5 Síly velkého dosahu

Dosud se předpokládalo, že interakce mají krátký dosah, tj. že vliv atomu  $j$  na atom  $i$  zmizí, je-li jejich vzdálenost  $r_{ij}$  větší než poloměr dosahu  $R_c$ . V mnoha případech se jedná o racionální předpoklad. Existují však situace, kde jsou síly dlouhého dosahu velmi důležité a kde musí být brány v úvahu. Např.:

- Nabité ionty, např. při simulaci NaCl. V tomto případě existuje mezi ionty Coulombovská interakce ( $\sim 1/r$ ).
- Jednotlivé částice jsou neutrální ale polarizované, jako např. ve vodě. Pak budou existovat interakce dipól-dipól ( $\sim 1/r^3$ ).
- Van der Waalovy přitažlivosti mezi atomy ( $\sim 1/r^6$ ) se za určitých geometrických podmínek stávají neobyčejně důležité. Např. hrot skenovacího tunelového mikroskopu je přitahován van der Waalovými silami ke zkoumanému povrchu, který se nalézá desítky angströmů pod ním.

V těchto případech neexistuje žádný poloměr dosahu a každá částice interaguje se všemi obrazy ostatních částic v sousedních MD boxech. Pravidlo minimálního obrazu zavedené v kap. 2.2.1 se hroučí. Částice by mohla také interagovat se svým vlastním obrazem.

Známa metoda pojednávající o silách dlouhého dosahu je metoda Ewaldových sum. Více detailů je uvedeno v [1, kap. 5.5]. Rozšíření Finnisova-Sinclairova potenciálu pro kovy o van der Waalovy síly udělal Sutton a Chen [30].

## 4.6 Molekulární dynamika prvotních principů

Car a Parrinello [31] vyvinuli výkonnou metodu, která umožňuje provést MD simulace, kde se ionty stále pohybují klasicky, ale na základě sil získaných řešením problému elektronové struktury. Tedy eliminováním potřeby empirických potenciálů na úkor mnohem větších výpočetních požadavků. Tato metoda je jednou z nejdůležitějších výzkumných linií v dnešní fyzice kondenzovaných látek. Je známá jako (FPMD) *molekulární dynamika prvotních principů* (neboli ab initio) nebo jednoduše jako Carova-Parrinellova metoda, viz [32, 33, 34].

Znamená existence zajisté přesnější FPMD techniky konec klasické molekulární dynamiky založené na empirických potenciálech? Jednoznačně ne. Zatímco v klasické MD existují simulace, které obsahují miliony (ale už i miliardy) částic nebo dosahují simulačního času řádově nanosekund, současný limit pro FPMD je řádově tisíce atomů a typický simulační čas je měřen v picosekundách. To znamená, že problémy, které vyžadují značnou velikost nebo značné časy, mohou být řešeny pouze klasickými metodami. I když se rychlost počítačů neustále závratně zvětšuje, je velice pravděpodobné, že všechny MD techniky, které jsou dnes známy, se budou používat i nadále. Klasická MD a Carova-Parrinellova MD představují extrémní spektra MD metod, které se liší ve stupni aproximace používané při řešení elektronového problému, který je potřebný pro získání atomových sil.

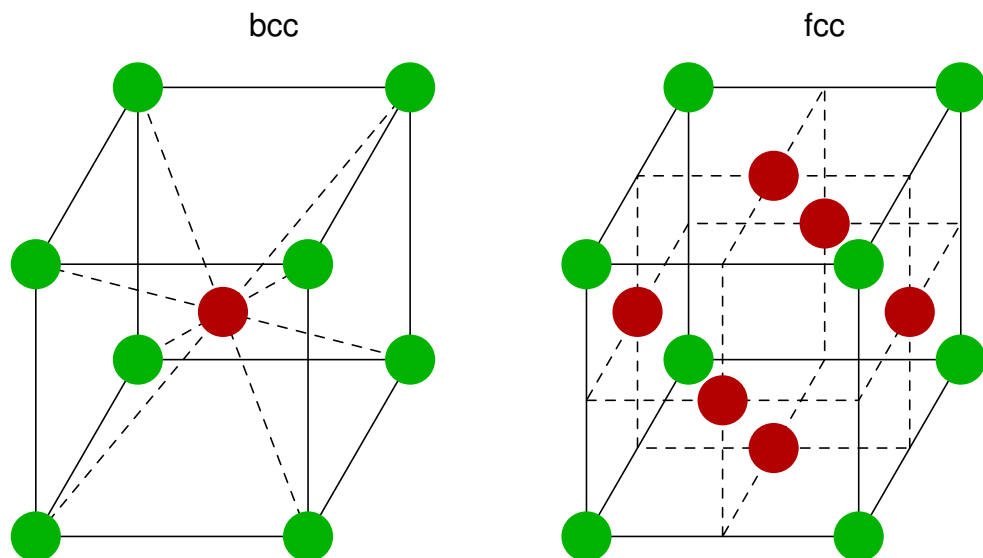
## 5 Použitý hardware a software

V této kapitole jsou popsány softwarové a hardwarové prostředky používané v kap. 7 (Křehce-tvárné chování mikrotrhlin) a kap. 8 (Simulace šíření napěťových vln).

Křehce-tvárné chování trhlin se již dlouho intenzivně studuje. Díky aplikacím konstrukčních ocelí bylo zejména studováno prostorově středěné (bcc) železo a to jak v rámci kontinua, tak atomárních modelů. Tyto modely obvykle předpokládaly podél čela trhliny rovinnou deformaci (2D případ) a teplotu 0 K. Křehce-tvárné chování však může ovlivnit jak volný povrch vzorku, tak teplotní pohyb atomů. Takovéto studie proto vyžadují trojrozměrné atomární simulace. Z těchto důvodů byl vytvořen programový nástroj pro 3D simulace, který lze použít jak pro prostorově středěnou (bcc), tak pro plošně středěnou (fcc) konfiguraci krystalů, viz obr. 5.1. Jelikož se v simulacích uvažovaly pouze kovové prvky, byl nasazen potenciál Finnisova–Sinclairova typu.

Zkoumané modely obsahovaly obrovské množství atomů, řádově stovky milionů. Numerické simulace na takovýchto modelech jsou nemyslitelné bez paralelizace programového kódu, který je následně spuštěn na tzv. *klastrech* počítačů. Pro paralelizaci byla použita paralelní programovací technika MPI (*Message Passing Interface*).

Nedílnou součástí vyhodnocení těchto simulací je vizualizace dosažených výsledků, která sama osobě představuje rovněž ne zcela jednoduchý technický problém.



Obr. 5.1: bcc a fcc struktura krystalu.

## 5.1 Potenciál Finnisova–Sinclairova typu

V simulacích byl použit potenciál Finnisova–Sinclairova typu [26], který je vhodný pro kovové materiály. Simulace byly prováděny pro Fe, Cu, Ni, Au a Ag. V souladu s [35] se definuje celková potenciální energie  $E$  soustavy  $N$  atomů výrazy:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^N V(r_{ij}) - \sum_{i=1}^N \left( \sum_{j \neq i=1}^N \phi(r_{ij}) \right)^{1/2}, \quad (5.1)$$

kde pro Fe a Cu

$$V(r) = \begin{cases} \frac{1}{r} \sum_{k=1}^4 c_k \cdot \exp(d_k r), & \text{pro } r < x_1, \\ \exp(B_0 + B_1 r + B_2 r^2 + B_3 r^3), & \text{pro } x_1 \leq r < x_2, \\ \sum_{k=1}^6 a_k \cdot H(r_k - r) (r_k - r)^3, & \text{pro } x_2 \leq r, \end{cases}$$

$$\phi(r) = \sum_{k=1}^2 A_k \cdot H(R_k - r) (R_k - r)^3,$$

a kde pro Ag, Au a Ni

$$V(r) = \sum_{k=1}^6 a_k \cdot H(r_k - r) (r_k - r)^3,$$

$$\phi(r) = \sum_{k=1}^2 A_k \cdot H(R_k - r) (R_k - r)^3,$$

$r_{ij}$  je vzdálenost mezi  $i$ -tým a  $j$ -tým atomem,  $a_k$ ,  $r_k$ ,  $A_k$ ,  $R_k$ ,  $B_0$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ,  $c_k$ ,  $d_k$ ,  $x_1$ ,  $x_2$  jsou tabelované konstanty, které jsou dány ve třech kolekcích v závislosti na typu vazby mezi  $i$ -tým a  $j$ -tým atomem a  $H$  je Heavisideova funkce. Konstanty jsou uvedeny v tab. 5.1 a tab. 5.2.

Odtud plyne vztah pro potenciální energii  $n$ -tého atomu:

$$E_n = \frac{1}{2} \sum_{i \neq n=1} V(r_{in}) - \sqrt{\sum_{i \neq n=1} \phi(r_{in})}. \quad (5.2)$$

Koeficient	Fe	Cu
$a_0$ [Å]	2,8665	3,615
$a_1$ [eV/ $a_0^3$ ]	-36,559853	29,0592140
$a_2$ [eV/ $a_0^3$ ]	62,416005	-140,0568100
$a_3$ [eV/ $a_0^3$ ]	-13,155649	130,0733100
$a_4$ [eV/ $a_0^3$ ]	-2,721376	-17,4813500
$a_5$ [eV/ $a_0^3$ ]	8,761986	31,8254600
$a_6$ [eV/ $a_0^3$ ]	100,000000	71,5874900
$R_1$ [ $a_0$ ]	1,300000	1,2247449
$R_2$ [ $a_0$ ]	1,200000	1,0000000
$A_1$ [eV <sup>2</sup> / $a_0^3$ ]	72,868366	9,8066940
$A_2$ [eV <sup>2</sup> / $a_0^3$ ]	-100,944815	16,7746380
$r_1$ [ $a_0$ ]	1,180000	1,2247449
$r_2$ [ $a_0$ ]	1,150000	1,1547054
$r_3$ [ $a_0$ ]	1,080000	1,1180065
$r_4$ [ $a_0$ ]	0,990000	1,0000000
$r_5$ [ $a_0$ ]	0,930000	0,8660254
$r_6$ [ $a_0$ ]	0,866025	0,7071068
$B_0$ [-]	7,14705133	4,41251659
$B_1$ [Å <sup>-1</sup> ]	0,69010282	7,03993034
$B_2$ [Å <sup>-2</sup> ]	-4,16604662	-8,56033707
$B_3$ [Å <sup>-3</sup> ]	1,06871772	2,01345325
$x_1$ [Å]	0,90	1,00
$x_2$ [Å]	1,90	2,00
$c_1$ [Jm]	0,18180	0,18180
$c_2$ [Jm]	0,50990	0,50990
$c_3$ [Jm]	0,28020	0,28020
$c_4$ [Jm]	0,02817	0,02817
$d_1$ [m <sup>-1</sup> ]	-3,20000	-3,20000
$d_2$ [m <sup>-1</sup> ]	-0,94230	-0,94230
$d_3$ [m <sup>-1</sup> ]	-0,40290	-0,40290
$d_4$ [m <sup>-1</sup> ]	-0,20000	-0,20000

Tab. 5.1: Koeficienty Finnisova–Sinclairova potenciálu pro Fe a Cu.

Koeficient	Ag	Au	Ni
$a_0$ [Å]	4,086	4,078	3,524
$a_1$ [eV/ $a_0^3$ ]	20,3684040	29,0590660	29,0570850
$a_2$ [eV/ $a_0^3$ ]	-102,3607500	-153,1477900	-76,0462500
$a_3$ [eV/ $a_0^3$ ]	94,3127700	148,1788100	48,0892000
$a_4$ [eV/ $a_0^3$ ]	-6,2200510	-22,2050800	-25,9660400
$a_5$ [eV/ $a_0^3$ ]	31,0808800	72,7146500	79,1512100
$a_6$ [eV/ $a_0^3$ ]	175,5604700	199,2626900	nefitováno
$R_1$ [ $a_0$ ]	1,2247449	1,1180065	1,2247449
$R_2$ [ $a_0$ ]	1,0000000	0,8660254	1,1180065
$A_1$ [eV <sup>2</sup> / $a_0^3$ ]	1,4587610	21,9301250	60,5379850
$A_2$ [eV <sup>2</sup> / $a_0^3$ ]	42,9465550	284,9963100	-80,1024140
$r_1$ [ $a_0$ ]	1,2247449	1,2247449	1,2247449
$r_2$ [ $a_0$ ]	1,1547054	1,1547054	1,1547054
$r_3$ [ $a_0$ ]	1,1180065	1,1180065	1,1180065
$r_4$ [ $a_0$ ]	1,0000000	1,0000000	1,0000000
$r_5$ [ $a_0$ ]	0,8660254	0,8660254	0,8660254
$r_6$ [ $a_0$ ]	0,7071068	0,7071068	0,7071068

Tab. 5.2: Koeficienty Finnisova–Sinclairova potenciálu pro Ag, Au a Ni.

## 5.2 Pohybové rovnice

Jednotlivé složky výsledné síly, působící na  $n$ -tý atom v důsledku jeho interakce s okolními atomy jsou dány následujícími výrazy [26]:

$$R_{sn} = \sum_{i \neq n=1} \left[ V'(r_{in}) - \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{\sum_{j \neq i=1} \phi(r_{ji})}} + \frac{1}{\sqrt{\sum_{j \neq n=1} \phi(r_{jn})}} \right) \phi'(r_{in}) \right] \frac{s_n - s_i}{r_{in}}, \quad (5.3)$$

kde

$$r_{in} = \sqrt{(x_i - x_n)^2 + (y_i - y_n)^2 + (z_i - z_n)^2}.$$

$x_i$ ,  $y_i$  a  $z_i$  jsou kartézské souřadnice  $i$ -tého atomu,  $x_n$ ,  $y_n$  a  $z_n$  kartézské souřadnice  $n$ -tého atomu a  $s$  nabývá po řadě hodnot  $x$ ,  $y$  a  $z$ .

Pro každý atom jsou definovány 3 pohybové rovnice:

$$m_n \frac{d^2 s_n}{dt^2} + C \frac{ds_n}{dt} + R_{sn} = F_{sn}, \quad (5.4)$$

kde  $t$  je čas,  $m_n$  je hmotnost  $n$ -tého atomu a  $C$  je koeficient útlumu.  $F_{sn}$  jsou složky vnější síly působící na  $n$ -tý atom a  $s$  je posunutí ve směru  $x$ ,  $y$  a  $z$ . Koeficient útlumu je různý od nuly pouze v případě požadavku statického řešení, např. pro porovnání s modelem kontinua.

## 5.3 Metoda centrálních diferencí

Pohybové rovnice byly řešeny metodou centrálních diferencí.

Pokud se zvolí dostatečně malý časový krok  $\Delta t$  a označí symbolem  $s_n(i)$  hodnota veličiny  $s_n$  v čase  $t_i = t_0 + i\Delta t$ , lze pak podle [36] psát:

$$\begin{aligned} \left. \frac{ds_n}{dt} \right|_{t=t_i} &\cong \frac{1}{2\Delta t} (s_n(i+1) - s_n(i-1)) \\ \left. \frac{d^2 s_n}{dt^2} \right|_{t=t_i} &\cong \frac{1}{\Delta t^2} (s_n(i+1) - 2s_n(i) + s_n(i-1)). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Dosazením (5.5) do (5.4) a následnými úpravami se dostane rekurentní formule:

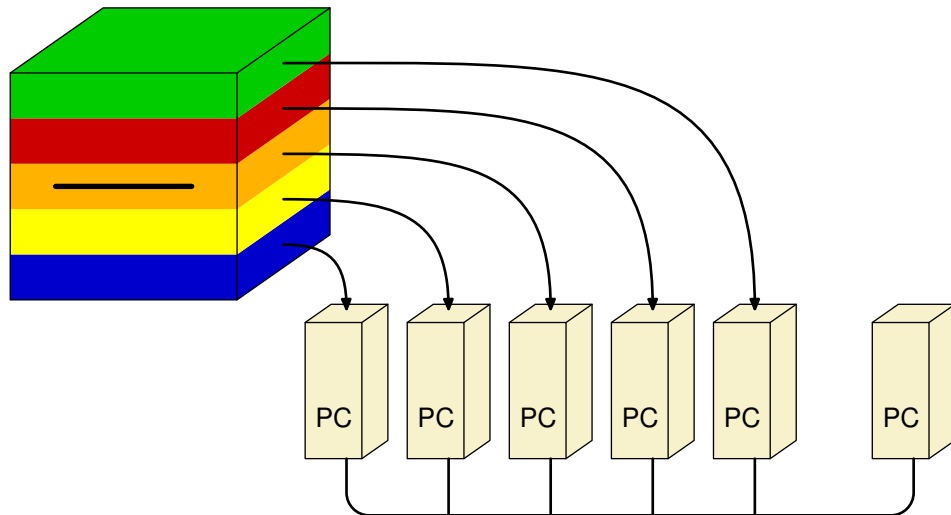
$$s_n(i+1) = s_n(i-1) + \frac{2}{A_n} (s_n(i) - s_n(i-1)) + \frac{\Delta t^2}{A_n m_n} (F_{sn} - R_{sn}), \quad (5.6)$$

kde

$$A_n = 1 + \frac{C\Delta t}{2m_n}.$$

## 5.4 Popis paralelní úlohy

Úlohy molekulární dynamiky jsou postaveny na neustálém, ale především mnohonásobném vyčíslování relativně jednoduché rekurentní formule (5.6), do které vstupují pouze údaje z nejbližšího okolí právě zpracovávaného atomu. U bcc železa se jedná např. pouze o 14 nejbližších sousedních atomů. Takoveto úlohy jsou přímo předurčeny k paralelnímu zpracování. Schéma paralelní úlohy MD simulace krystalu s trhlinou je zobrazeno na obr. 5.2 a spočívá v rozdělení testovaného vzorku na jednotlivé části. Simulace těchto dílčích částí je prováděna příslušným procesorem (uzlem). Na konci každého simulačního kroku si jednotlivé uzly mezi sebou předávají informace o příslušných hraničních atomech.



Obr. 5.2: Schéma paralelní úlohy.

Zdrojová verze programu, který byl napsán v jazyce Fortran 90, sestává ze dvou částí:

- výpočet funkcí  $V$  a  $\phi$ , jejich derivací a definice některých konstant, popisujících fyzikální strukturu daného krystalu,
- vlastní simulační program, který řeší pohybové rovnice.

Základní parametry simulované soustavy jsou napevno definovány v hlavním programu. Patří sem především rozměry zkoumaného krystalu a maximální velikost jednoho každého MPI segmentu. Veškeré ostatní údaje jsou zadávány prostřednictvím vstupního souboru a uživatel je může kdykoliv libovolně měnit. Simulace probíhá po jednotlivých časových krocích, ve kterých jsou do souboru na disku průběžně ukládány základní statistické údaje, které popisují souhrnný stav simulované soustavy. V předem určených krocích jsou dále ukládány podrobnější údaje o vybrané množině atomů, které lze využít například pro následnou vizualizaci. Konečně na závěr výpočtu je uložen podrobný stav celé soustavy, na který je možno později navázat další simulací. Nad tímto souborem je rovněž možno provádět další speciální vyhodnocení, jakým je například výpočet napětí apod.

## OpenMP nebo MPI?

Při tvorbě paralelního simulačního programu se v současnosti nejčastěji využívá buď systém OpenMP nebo MPI. Při počátečních testech paralelního systému OpenMP ([37, 38, 39]) se ukázalo, že tento systém není zatím úplně stabilní a spolehlivý. Z tohoto důvodu byl simulační program vyvinut pod systémem MPI ([40, 41, 42, 43]), který při úvodních testech vykazoval velmi uspokojivé výsledky.

Programový kód využívá ze systému MPI následující funkce:

- MPI\_INIT, MPI\_FINALIZE,
- MPI\_COMM\_RANK, MPI\_COMM\_SIZE,
- MPI\_SEND, MPI\_RECV, MPI\_BCAST,
- MPI\_ISSEND, MPI\_IRecv,
- MPI\_WAIT.

## Hašovací funkce

Jelikož se v průběhu simulace mohou atomy přemisťovat, mění se v čase i jednotliví sousedi daného atomu. Zanikají a vznikají vazby mezi atomy. Proto je potřeba, aby byl simulační program vybaven nějakým efektivním mechanismem, který umožňuje rychlé prohledávání okolí jednoho každého atomu. Byla použita metoda indexace buněk (cell index method), viz [44, 1].

## Požadavky na paměť a diskový prostor

Požadavky na paměť jsou v MD simulacích obrovské. Program pro svůj běh potřebuje uložit pozice jednotlivých atomů, jejich rychlosti a energie. Z toho plyne, že na jeden atom je třeba vyčlenit  $6 \times 8 + 2 \times 8 = 64$  bytů paměti. Simulace krychle bcc krystalu železa o hraně 400 atomů tak vyžaduje přibližně 8 GB paměti a k jejímu spuštění musí být k dispozici až 12 uzlů počítačového klastru (každý uzel má 1 GB paměti).

Rovněž tak požadavky na diskový prostor jsou nemalé. Např. při ukládání pozic a rychlostí je třeba  $6 \times 8 = 48$  bytů na atom. Pokud simulace trvá 1000 časových kroků a ukládá se každý desátý krok, je třeba pro výše uvedený vzorek 570 GB diskového prostoru.

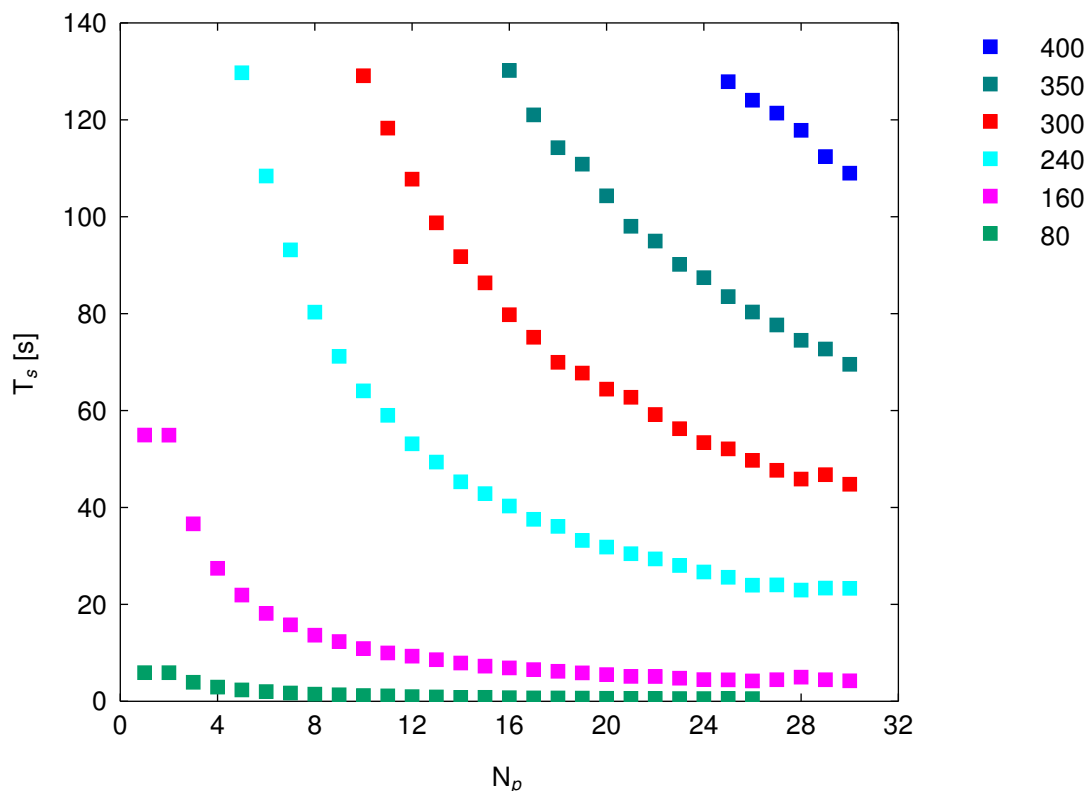
Z těchto výpočtů je patrné, že nelze dosti dobře ukládat v každém časovém kroku celý vzorek, ale je třeba předem určit časy ukládání a oblasti vzorku, které se mají ukládat.

## Kde se počítalo?

Program byl nejprve testován pro bcc Fe na klastru MINOS Západočeské univerzity. Na obr. 5.3 je zachyceno, jak při těchto výpočtech závisela střední doba zpracování jednoho simulačního kroku na velikosti zkoumaného vzorku a na počtu použitých procesorů. Zkoumaným vzorkem byly ve všech případech krychle a čísla na pravé straně obrázku udávají počty atomů na hranách těchto krychlí. Pro ilustraci numerické náročnosti těchto výpočtů jsou v tab. 5.3 uvedeny údaje o celkovém množství atomů v jednotlivých vzorcích.

V současnosti je program provozován kromě klastru MINOS taktéž na klastru SKURUT v Praze a SKIRIT v Brně. Parametry všech těchto klastrů jsou uvedeny v tab. 5.4.





Obr. 5.3: Závislost doby výpočtu jednoho simulačního kroku ( $T_s$ ) na velikosti zkoumaného vzorku a na počtu použitých procesorů ( $N_p$ ).

$N$	80	160	240	300	400
$N^3 + (N - 1)^3$	1 005 039	8 115 679	27 475 919	53 730 899	127 521 199

Tab. 5.3: Celkové množství atomů v závislosti na počtu atomů ( $N$ ) na hraně krychle.

Klaster	MINOS	SKURUT	SKIRIT
Počet CPU	32	32	32
Typ CPU	Dual Athlon MP1900+	Dual Pentium III	Dual Pentium III/XEON
Rychlost	1,6 GHz	700 MHz	1 GHz
Paměť	512 MB/CPU	512 MB/CPU	512 MB/CPU
Disk	16 x 40 GB	16 x 9 GB	16 x 18 GB
Síť	Gigabit	Fast Ethernet	Fast Ethernet, Myrinet

Tab. 5.4: Přehled použitých klastrů.

## 5.5 Vizualizace výsledků

Jednou z vlastností MD simulací, zejména ve 3D, je jak potřeba ohromného množství operační paměti při vlastním výpočtu, tak potřeba velkého prostoru na disku pro uložení výsledků. Vyhodnotit takové množství dat není bez účinného vizualizačního prostředku vůbec možné. I když existuje řada komerčních i *free* programů pro vizualizaci, byl vyvinut vlastní nástroj. Vedly k tomu následující okolnosti:

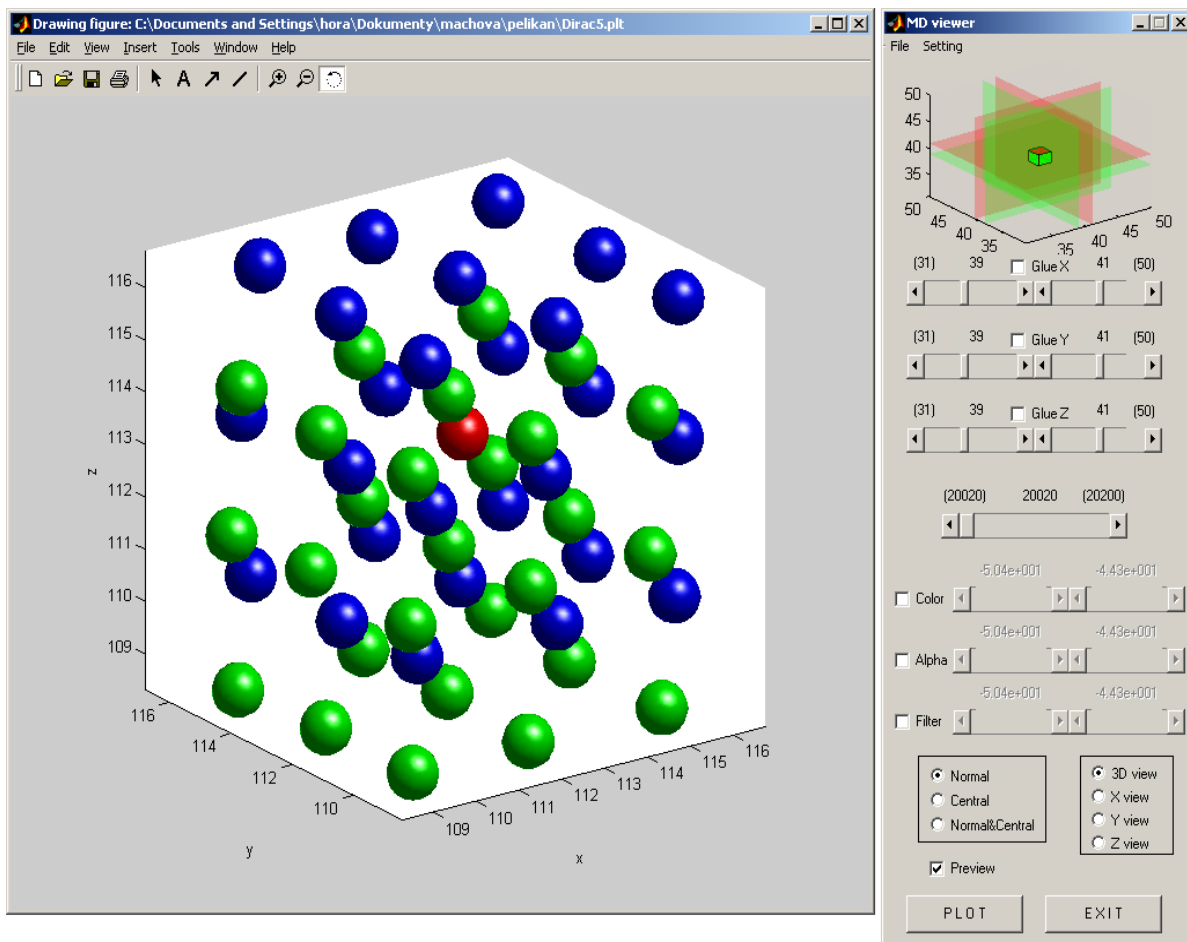
- Existující programy jsou zbytečně složité, neboť většinou slouží pro vizualizaci komplexních chemických struktur.
- Výstupy našich programů mají specifický formát, který by se musel převádět.
- Cizí program (i když s důkladným manuálem a zdrojovým kódem) je cizí program, není nad to, napsat si něco jednoduchého vlastními silami, pokud na to stačí.

Pro tvorbu vlastních vizualizačních nástrojů, viz obr. 5.4 a 5.5, bylo zvoleno programové prostředí MATLAB [45], které už má v sobě zabudovanu řadu důležitých vlastností pro vizualizaci, např. řešení viditelnosti, rendering, průhlednost, textury, atd.

Možnosti vizualizačního programu:

- stanovení výřezu
- volba uvažované mřížky (základní, centrální nebo obě)
- volba konkrétního kroku simulace
- stanovení pohledu (obecný 3D, ve směru osy X, Y nebo Z)
- zapnutí nebo vypnutí funkce *preview*
- obarvení atomů podle energie
- nastavení průhlednosti atomů podle energie
- odfiltrování atomů podle energie
- nastavení mapy barev a počtu barev v této mapě
- nastavení mapy průhledností a počtu průhledností v této mapě, atd.

Program byl psán a odlaďován v MATLABu 6.5 na IBM ThinkPad R30 s PIII 1 GHz, 512 MB RAM pod systémem Windows 2000. Na této sestavě lze v *reálném* čase, tj. odezva do 5 sekund, vykreslovat cca 1000 atomů. Při větším množství atomů je lepší funkci *preview* vypnout. Na sestavě s PIV 2,4 GHz, 512 MB RAM šlo v *reálném* čase vykreslovat cca 3000 atomů.



Obr. 5.4: Grafické okno s vizualizací MD simulace.



Obr. 5.5: Uživatelská rozhraní programů pro vizualizaci bcc a fcc krystalů.

## 6 Testovací úlohy

Stejně jako se u klasického experimentu testuje přesnost přístrojů, je třeba u experimentu počítačového ověřit správnost a přesnost použitých algoritmů a programů. Testování paralelního programu pro MD simulaci ve 3D bylo prováděno na krystalu  $\alpha$ -železa [46].

Šlo o následující typy ověřovacích experimentů:

- povrchová relaxace,
- teplotní roztažnost,
- Hookeův zákon.

### 6.1 Povrchová relaxace

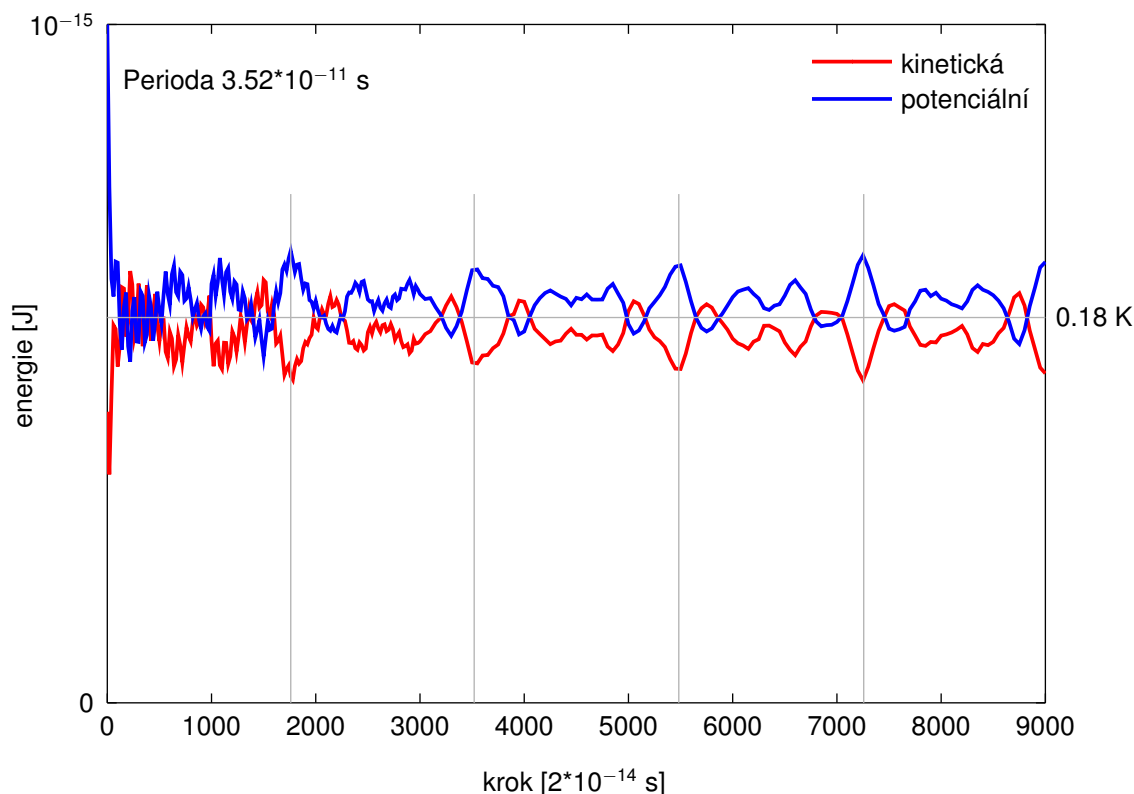
Na začátku každé MD simulace se musí provést tzv. *povrchová relaxace*, kdy se prostřednictvím posunutí atomů vykompenzují povrchové síly a krystal se přivede do rovnovážného stavu. U velkých úloh vyvstává problém, jak provést tuto operaci efektivně v čase. Atomy na povrchu ideálně vygenerovaného vzorku, kterým chybí sousedé, začnou velice rychle kmitat kolem rovnovážné polohy a tyto kmity se postupně rozšíří do celého vzorku.

Například krychlový krystal železa o hraně 400 atomů byl ponechán tímto způsobem svému osudu. Na obr. 6.1 je zachycena vzájemná přeměna kinetické a potenciální energie při tomto pokusu.

Z obrázku je patrné, že kromě výše zmíněných tepelných kmitů vznikly na tomto vzorku i volné kmity o základní frekvenci 28,41 GHz včetně několika vyšších harmonických frekvencí a výsledná teplota vzorku kolísá kolem 0,18 K o více než 0,02 K, tj. s rozptylem větším než 10%. Je zcela evidentní, že takovýto vzorek je pro většinu simulací zcela nepoužitelný.

Úkolem každé simulace je nejprve vytvořit stabilní, uklidněnou soustavu atomů, kdy síly působící na jednotlivé atomy jsou v rovnováze (potenciální energie soustavy je tedy minimální) a celková kinetická energie soustavy je zanedbatelná (teplota soustavy se blíží absolutní nule). Toho by se mělo dosáhnout jednoduše tak, že na vygenerovaném ideálním krystalu se výpočet spustí s vhodně nastaveným útlumem. Ukazuje se však, že právě ono vhodné nastavení útlumu je obtížné.

V [47] je odvozen vztah pro určení optimální hodnoty útlumu pro 2D úlohy. Do tohoto vztahu vstupuje kruhová frekvence základních kmitů. Kruhovou frekvenci lze určit z rozměrů vzorku a rychlosti šíření podélných vln, která v tomto případě činí 5550 m/s.

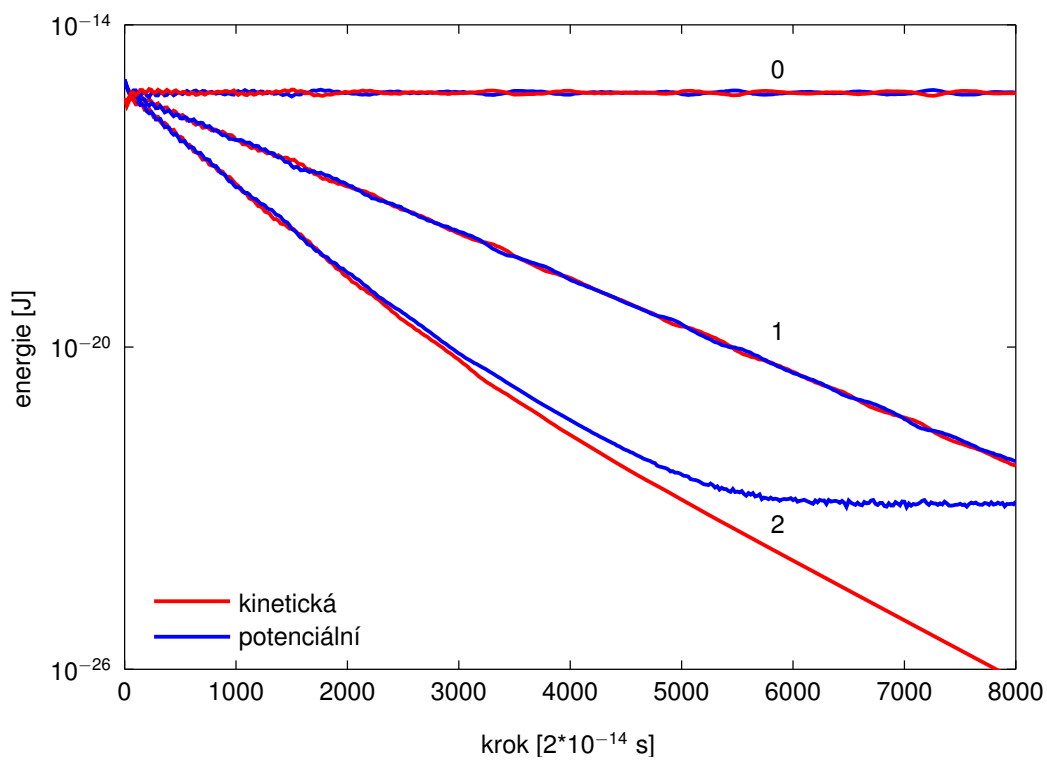


Obr. 6.1: Povrchová relaxace s nulovým tlumením.

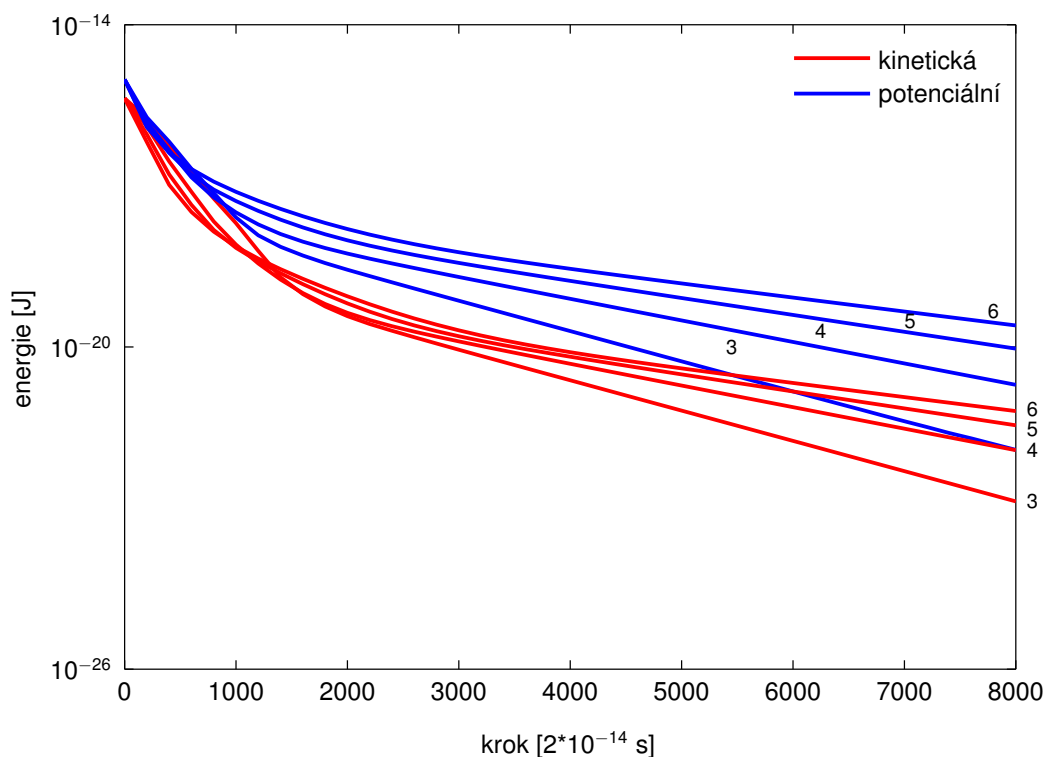
Získaná optimální hodnota útlumu činí  $3,06 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Pokud se použije základní frekvence volných kmitů (odečtená z obr. 6.1), dospěje se k optimálnímu útlumu  $3,57 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Pokud by se uvažovala nějaká vyšší frekvence volných kmitů, příslušná optimální hodnota útlumu by se tím úměrně zvyšovala.

Na obr. 6.2 jsou zachyceny průběhy potenciální a kinetické energie při pokusu povrchové relaxace bez tlumení a dvou pokusů s tlumením  $1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  a  $2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Je zřejmé, že v prvním případě se po 8000 výpočetních krocích do kýženého stavu nepodařilo vůbec dospět, kdežto v případě druhém je možno považovat soustavu za uspokojivě zrelaxovanou již cca od kroku 6000. Pokud se bude tlumení nadále zvyšovat, dosáhne se toho, že kinetická energie bude klesat rychleji než potenciální. Rozdíl mezi nimi se bude neustále zvětšovat a celková relaxace se tím tedy bude nadále zpomalovat. Tento proces je jasně ilustrován na obr. 6.3.

Porovnáním obr. 6.2 s obr. 6.3 lze snadno zjistit, že optimální hodnota útlumu se pohybuje někde kolem  $1,8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Jak však postupovat v případě, kdy nejsou žádné takovéto *obrázky* k dispozici?



Obr. 6.2: Povrchová relaxace s tlumením  $0 - 2 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .

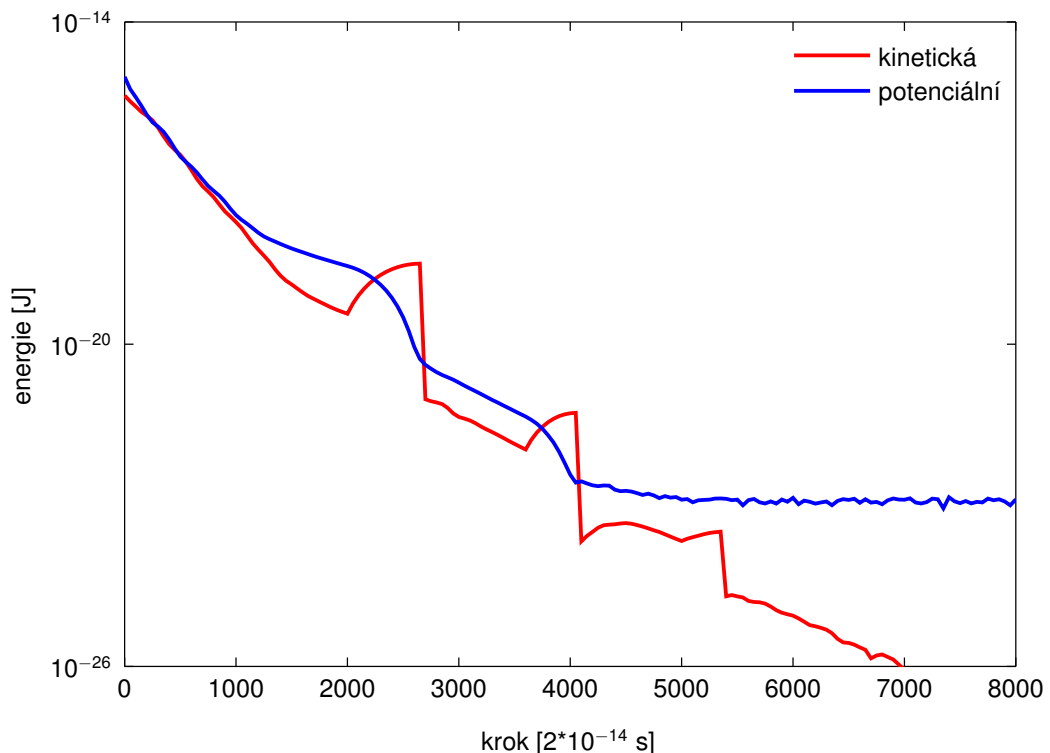


Obr. 6.3: Povrchová relaxace s tlumením  $3 - 6 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .

V tomto případě lze použít tzv. *metodu zastaveného kyvadla*, viz [9]. Cílem této metody je současně minimalizovat potenciální i kinetickou energii celé soustavy. Pokud se nastaví tlumení příliš malé, poklesu potenciální energie bude bránit teplotní kmitání jednotlivých atomů. Pokud je tlumení naopak příliš velké, teplotní kmitání sice rychle vymizí, velký útlum však bude současně bránit i poklesu potenciální energie, tj. soustava bude přetlumená. Odtud je vidět, že zpočátku je vhodné zvolit tlumení raději větší a postupem času ho snižovat.

Z [47] vychází hodnota útlumu  $3 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Záhy lze zjistit, že tato hodnota je příliš velká, protože teplotní kmity zcela vymizely. To je okamžik, kdy lze tlumení zcela odstranit a ponechat krystal relaxovat samotný. Tím se dosáhne maximálního úbytku potenciální energie za cenu maximálního nárůstu energie kinetické. Asi tak, jako kdyby se pustilo matematické kyvadlo. V okamžiku, kdy je toto kyvadlo v nejnižší poloze, tzn. potenciální energie celé soustavy je na minimu a kinetická na maximu, se však musí toto kyvadlo zastavit. To se jednoduše zajistí tak, že se anulují okamžité rychlosti všech atomů celé soustavy. Tím se však současně do soustavy vnese ráz. Celý krystal se znovu rozkmitá teplotními kmity a celý postup se znovu opakuje.

Na obr. 6.4 je znázorněn průběh takovéto *kyvadlové* povrchové relaxace. Jsou zde zachyceny 4 úseky, ve kterých byla soustava intenzivně tlumena, a mezi nimi 3 úseky volné relaxace. Z obrázku je patrné, že soustava byla uspokojivě zrelaxována již po 4000 krocích, a proto byla v závěrečných dvou tlumených úsecích hodnota tlumení snížena na  $1 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ .



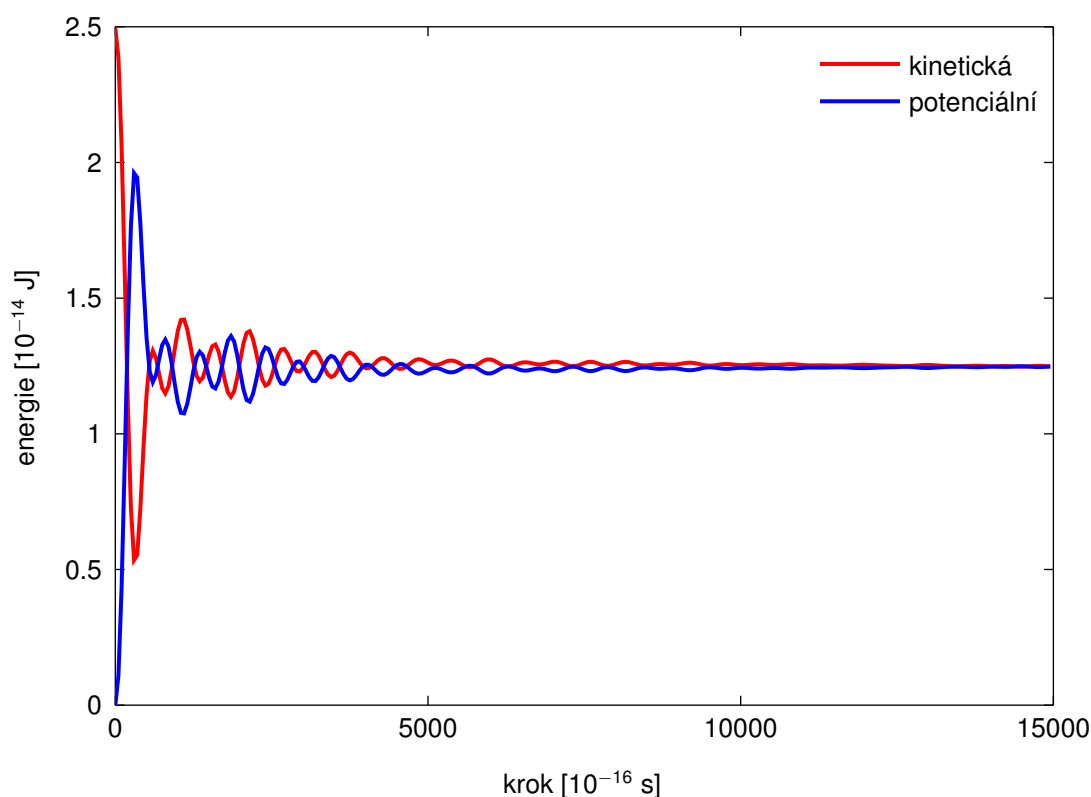
Obr. 6.4: Povrchová relaxace metodou *zastaveného kyvadla*.

## 6.2 Teplotní roztažnost

Další důležitou testovací úlohou je test teplotní roztažnosti. Při této úloze byla zrelaxovaná soustava krystalu  $\alpha$ -železa o hraně 80 atomů skokově zahřáta na teplotu 1200 K tak, že každý atom soustavy byl v nultém simulačním kroku vybuzen rychlostí 731,9 m/s náhodným směrem. Tím byla systému udělena kinetická energie a teorie praví, že polovina této energie by se měla přeměnit v energii potenciální. Teplota by tedy měla poklesnout na 600 K a nárůst potenciální energie by se měl projevit zvětšením objemu. Na obr. 6.5 jsou zachyceny průběhy obou energií a na obr. 6.6 je znázorněno statistické rozdělení dílčích složek vektoru rychlosti resp. absolutní hodnoty vektoru rychlosti jednotlivých atomů na počátku a na konci testu. Jakkoliv byla inicializace provedena nešetrně ale především nefyzikálně, je zřejmé, že soustava dospěla do stavu, kdy statistické rozdělení jednotlivých složek rychlostí je Gaussovské a statistické rozdělení modulu rychlosti je Maxwelllovo. Vše je tedy zcela v souladu s teorií.

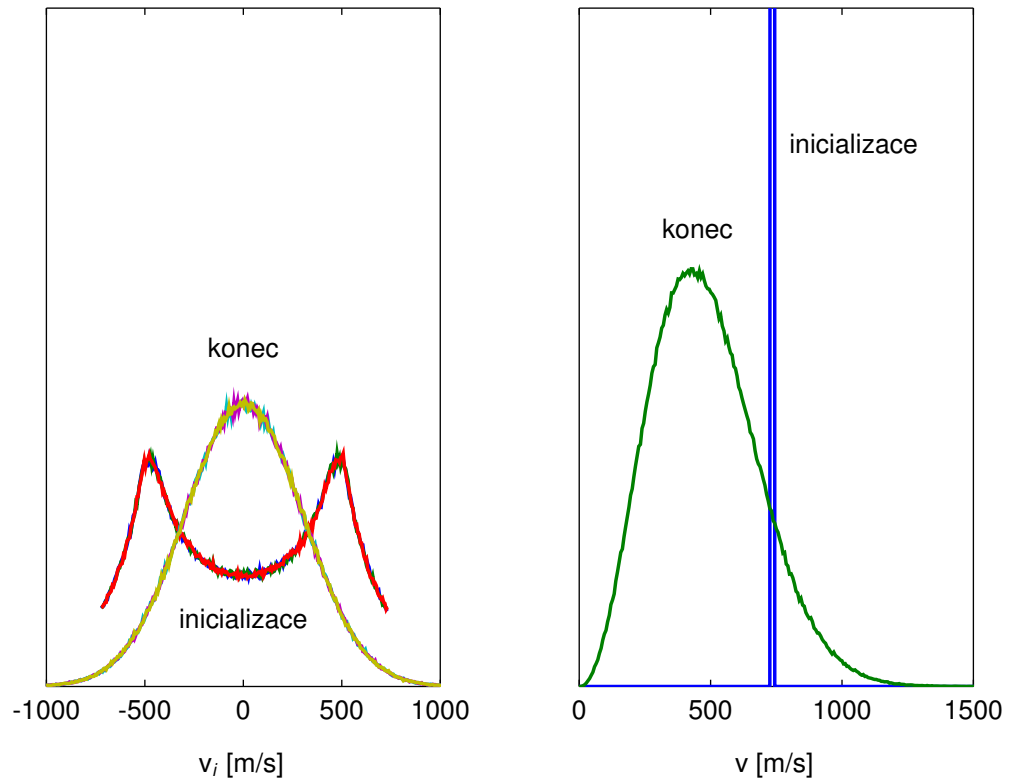
U vzorků, které obsahují desítky milionů atomů se však ukazuje, že i když se provede počáteční vybuzení jakkoliv, vždy po několika desítkách kroků dojde k určitým globálním pohybům celého vzorku, které se následně korigují.

Prvým krokem při řešení tohoto problému budiž zafixování vzorku do tří navzájem kolmých rovin, které rozdělí celý krystal na osm symetrických částí, viz obr. 6.7. Každý atom, který leží ve zrelaxovaném stavu v některé z fixačních rovin, se může v této rovině

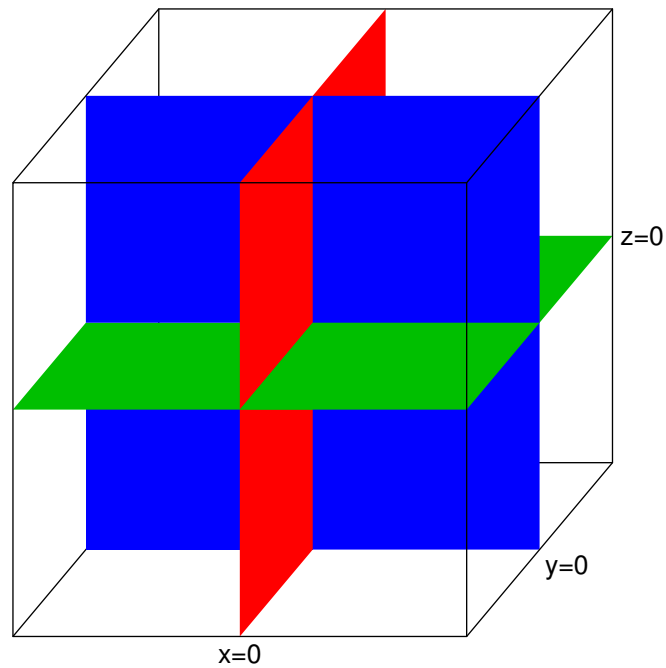


Obr. 6.5: Přeměna energií při skokovém zahřátí na 1200 K.





Obr. 6.6: Statistické rozdělení dílčích složek vektoru rychlosti  $v_i$  (vlevo) resp. modulu vektoru rychlosti  $v$  (vpravo) jednotlivých atomů na počátku a na konci testu.



Obr. 6.7: Osová fixace.

nadále pohybovat libovolným směrem, nesmí ji však opustit. Leží-li atom v průsečíku dvou rovin, smí se pohybovat pouze po přímce a konečně existuje-li atom, který leží v průsečíku všech tří rovin, nesmí se pohybovat vůbec. Tímto jednoduchým způsobem lze snadno odstranit všechny globální translační i rotační pohyby. Nelze však odstranit podélné kmitání.

Tyto podélné kmity vzniknou zcela jednoduše. Krystal o teplotě 0 K se zahřeje skokem na teplotu kupříkladu 600 K. Tato teplota sice během několika desítek simulačních kroků v souladu s ekvipartičním teorémem poklesne na 300 K, celý krystal se však počne prudce roztahovat všemi směry. Projde rovnovážnou polohou a pokračuje dále až k *horní úvratí*. Zde se na okamžik zastaví, začne se smršťovat a tím dojde k podélnému kmitání.

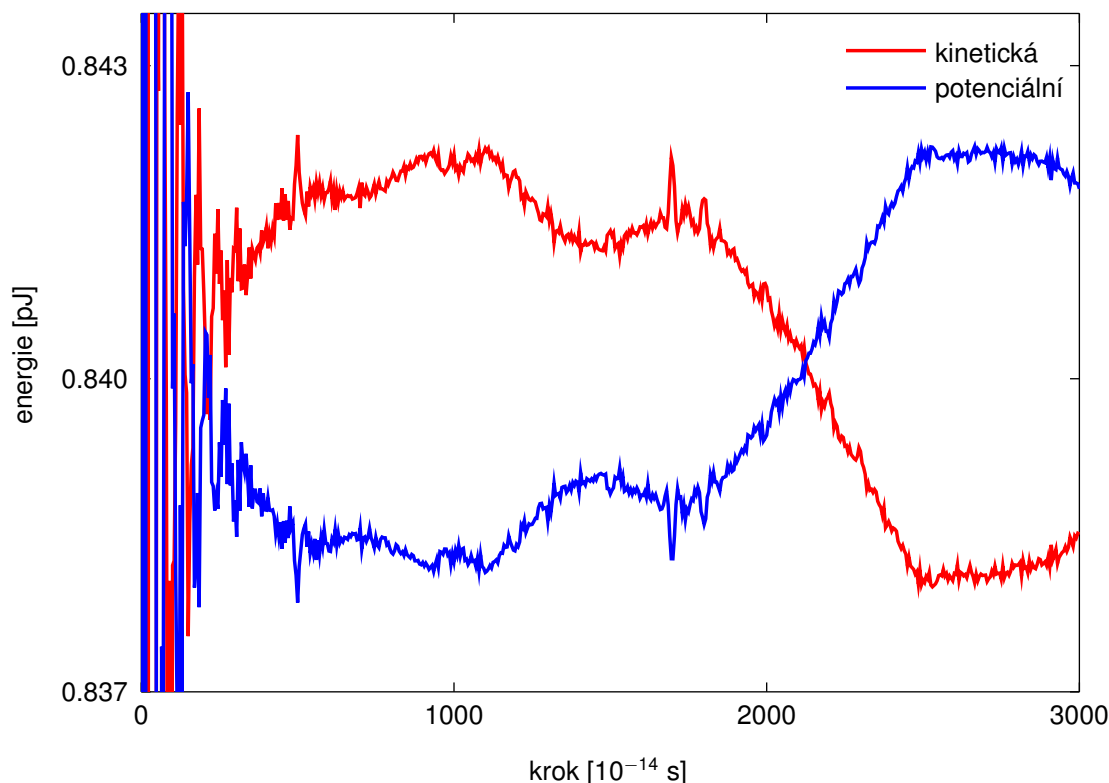
Řešením tohoto problému je umělé roztažení celého vzorku ještě před vybuzením. Problémem je však volba hodnoty roztažení. Pokud je znám koeficient lineární teplotní roztažnosti příslušný k použitému meziatomovému potenciálu, lze tuto hodnotu předem snadno vypočítat. V opačném případě nezbyvá, než metodou pokusu a omylu zjistit pro několik různých koeficientů statistickou tendenci celého krystalu ke smršťování nebo naopak k roztahování a odpovídající hodnotu prvotního roztažení získat nějakou vhodnou iterační metodou.

Obr. 6.8 zachycuje vzájemnou přeměnu kinetické a potenciální energie při jednom z právě popsanych pokusů. Teplota vzorku se ustálila na hodnotě přibližně 318 K namísto předpokládaných 300 K. Umělým roztažením krystalu se totiž porušila platnost ekvipartičního teorému v tom smyslu, že teplota po ustálení nepoklesne v poměru 1 : 2, ale pouze 1 : 1,89.

Přestože se takto úspěšně podařilo odstranit veškeré translační i rotační pohyby včetně podélných kmitů, je z obr. 6.8 patrné, že výsledná teplota kolísá o téměř 0,5%, což v našem případě činí 1,5 K. Náhodným poskládáním různých rychlostí uvnitř vzorku se totiž vytvořilo jakési stojaté vlnění. Co s tím?

Řešením je návrat zpět na samý počátek tohoto experimentu. Zrelaxovaný krystal se zafixuje ve třech souřadných rovinách a lineárně se roztáhne, jak bylo popsáno v předchozích odstavcích. Nyní však namísto toho, aby byl každý atom vybuzen náhodným směrem, se použije kolekce rychlostí, která se získala během předchozích pokusů. Zvolí se taková, která vykazovala v časovém průběhu nejvyšší stabilitu. Vzhledem k tomu, že se aplikuje tato kolekce rychlostí na zrelaxovaný krystal, uplatní se opět ekvipartiční teorém a je tedy nutno každý vektor rychlosti vynásobit konstantou  $\sqrt{1,89}$ , aby původní teplota celé soustavy zůstala zachována. Takto by se nežádoucí stojaté vlnění mohlo poněkud oslabit, ale v žádném případě by se neodstranilo. Toho lze dosáhnout následovně.

Každý bcc krystal je možno rozložit na dvě disjunktní množiny atomů, kdy jsou obě množiny navzájem posunuty o  $[a_0/2, a_0/2, a_0/2]$ , kde  $a_0$  je mřížková konstanta. Jednu z těchto množin nazýváme *základní* mřížka, druhou *centrální*. Nyní se může přistoupit k vlastní aplikaci výše zmíněné kolekce rychlostí, avšak následujícím speciálním způsobem. Každému atomu *základní* mřížky je udělena stejná rychlost, kterou má odpovídající atom *výchozí*. Naproti tomu každý atom *centrální* mřížky je narozdíl od svého vzoru vybuzen přesně obráceným směrem. Tímto jednoduchým způsobem se dosáhne toho, že veškeré skryté nežádoucí trendy jsou již v zárodku potlačeny a celá



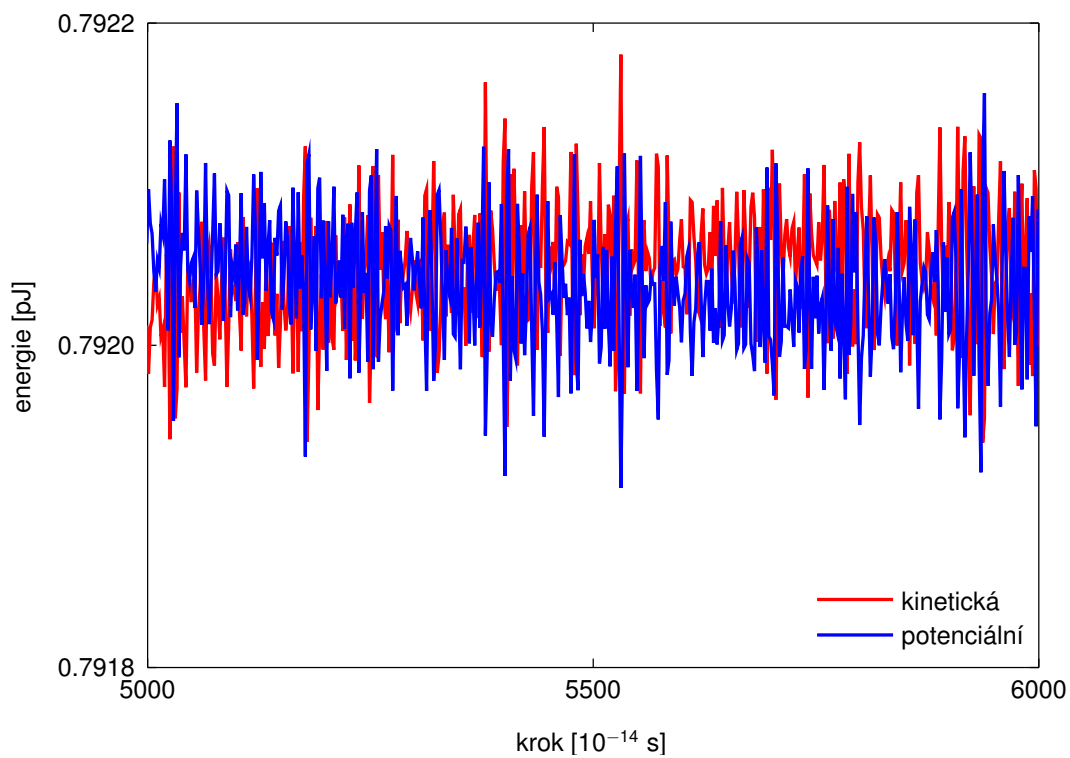
Obr. 6.8: Kinetická a potenciální energie při skokovém zahřátí na 600 K.

soustava se velice rychle stabilizuje, takže lze záhy úspěšně přistoupit k odstranění fixace.

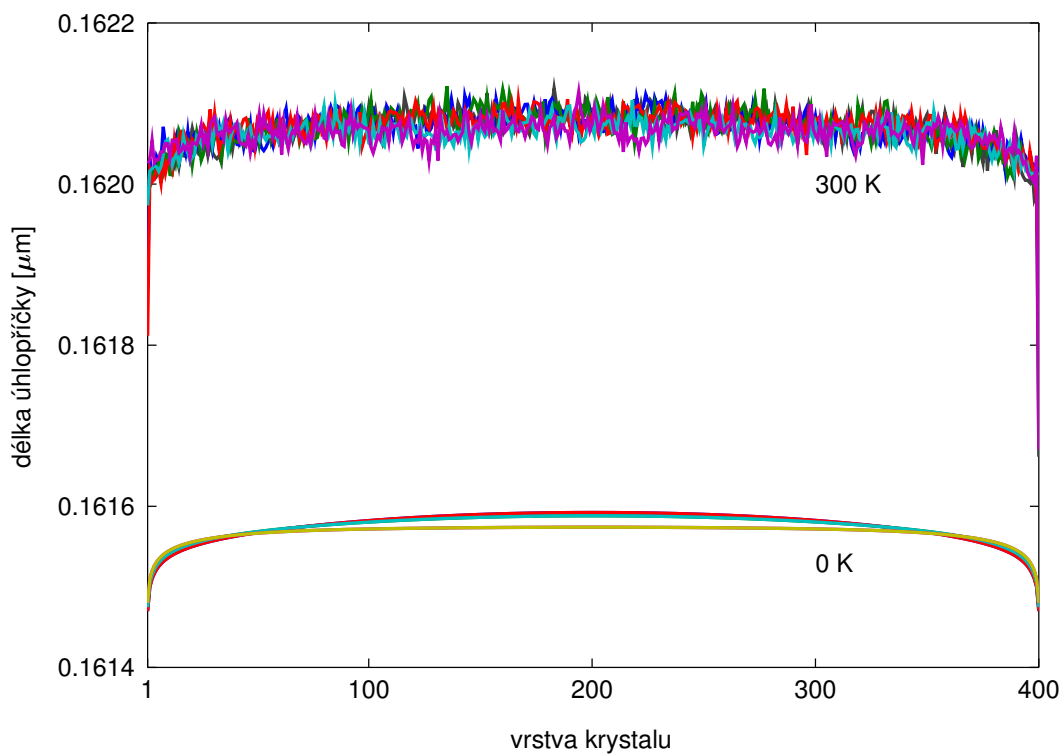
Na obr. 6.9 je zachycen detail energetické bilance vzorku od simulačního kroku 5000, kdy byla fixace odstraněna. Je zde jasně vidět, jak je soustava dokonale stabilizována bez jakéhokoliv nežádoucího kmitání a teplota celého vzorku kolísá kolem požadovaných 300 K s chybou  $\pm 0,04$  K.

Pro ilustraci velmi dobré stability celého vzorku jsou ještě zobrazeny délky všech šesti úhlopříček kolmých na jednotlivé hrany krychle v závislosti na pořadovém čísle atomu u jejich paty (tzv. vrstvě krystalu) při teplotách 0 K a 300 K. Na obr. 6.10 je zřetelně vidět lineární roztažení celého krystalu všemi směry bez jakéhokoliv nežádoucího vlnění. Z těchto dat byl stanoven koeficient lineární teplotní roztažnosti  $10,21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , což je v dobrém souladu s experimentálně zjištěnou hodnotou.

Drobné rozdíly v délkách různých dvojic úhlopříček, které jsou patrné pouze na průbězích pro 0 K, jsou způsobeny nezcela homogenním vzorkem. Vzorek obsahoval v centrální rovině trhlinu.



Obr. 6.9: Kinetická a potenciální energie při stabilizaci na 300 K.

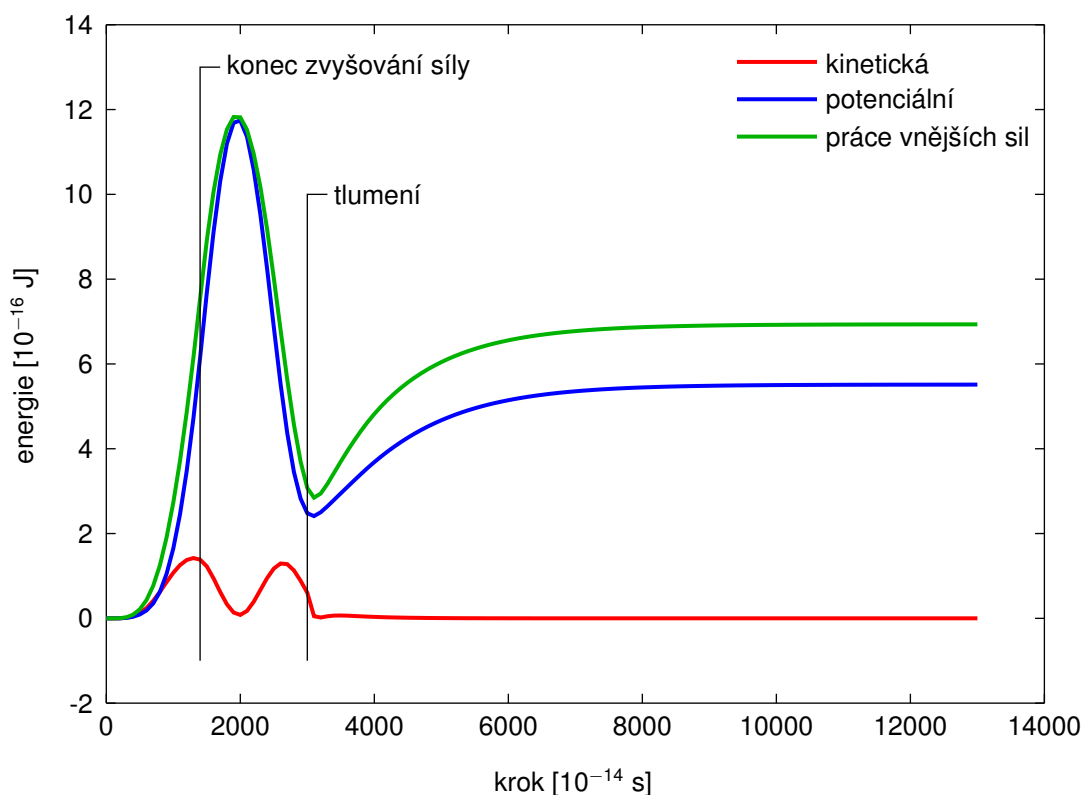


Obr. 6.10: Délky úhlopříček krystalu při teplotách 0 K a 300 K.

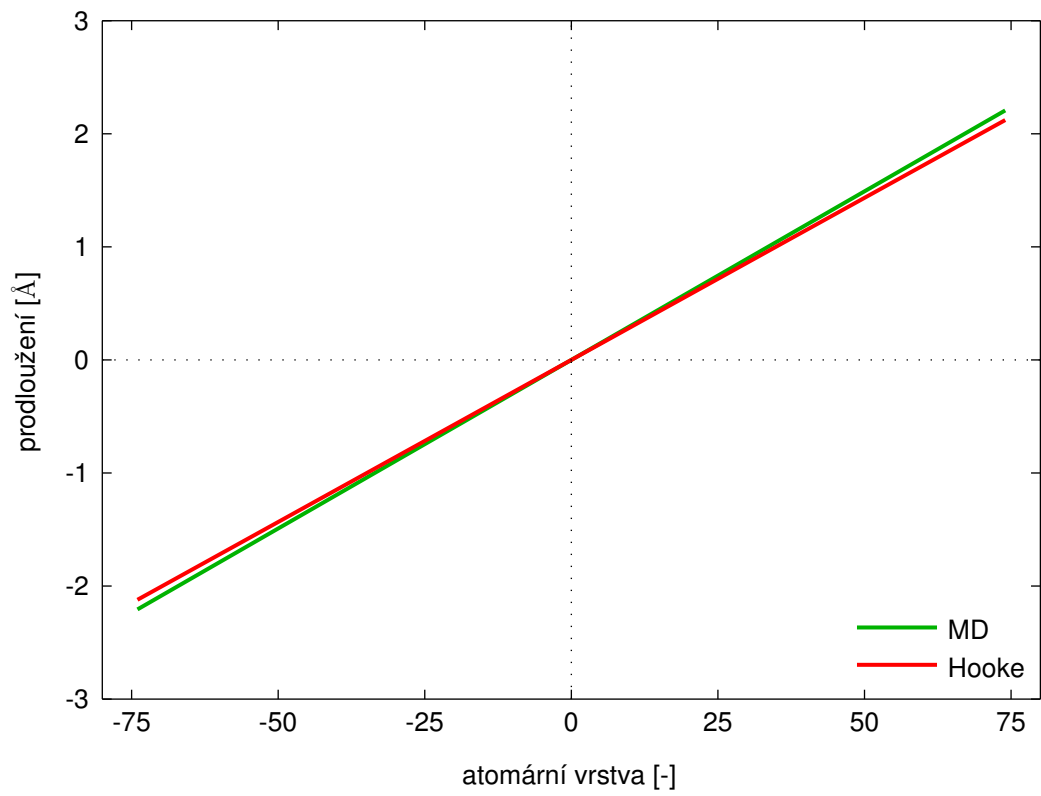
## 6.3 Hookeův zákon

Poslední test, který byl prováděn, je test platnosti Hookeova zákona. Test se prováděl na vzorku bcc železa tvaru krychle s délkou hrany 150 atomů. Časový krok simulace byl  $1 \cdot 10^{-14}$  s. Zrelaxovaný vzorek byl symetricky napínán na dvou protilehlých stěnách napětím, které od časového kroku 100 do kroku 1400 lineárně narůstalo až na hodnotu 1,35 GPa (setina Youngova modulu pružnosti). Následovalo 1600 časových kroků bez tlumení a dalších 10000 časových kroků s tlumením  $0,153 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , viz obr. 6.11. Napínání bylo postupně prováděno pro všechny tři možné směry ( $x$ ,  $y$  a  $z$ ).

Na obr. 6.12 je zobrazeno srovnání tahové zkoušky simulované MD s teorií. Z obrázku je patrné, že linearita tahové zkoušky je zachována a Youngův modul pružnosti je v případě MD nepatrně nižší. Na obrázku je zobrazen pouze případ napínání ve směru  $x$ , neboť výsledky v obou zbývajících směrech byly totožné.



Obr. 6.11: Průběh energií při silovém napínání vzorku.



Obr. 6.12: Ověření Hookeova zákona.

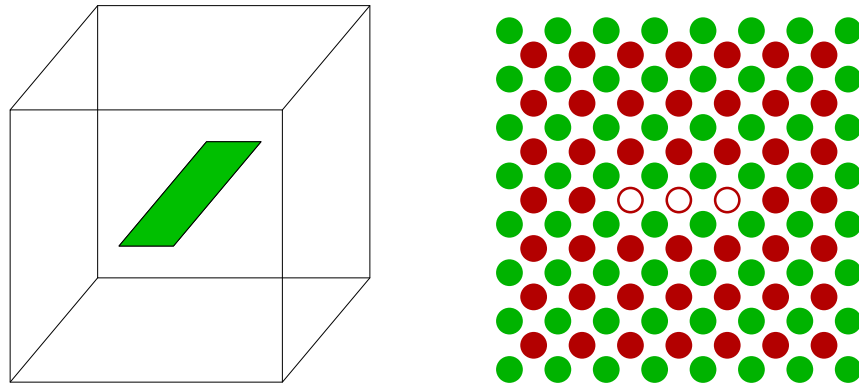
## 7 Křehce–tvárné chování mikrotrhlin

Křehce–tvárné chování trhlin se již dlouho intenzivně studuje. Díky aplikacím konstrukčních ocelí bylo zejména studováno bcc železo a to jak v rámci kontinua nebo atomárních modelů [48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55], tak experimentálně [56, 57]. Tyto modely obvykle předpokládaly podél čela trhliny rovinnou deformaci (2D případ) a teplotu 0 K. Křehce–tvárné chování však může ovlivnit jak volný povrch vzorku, kde lze očekávat v kolmém směru podmínky rovinné napjatosti, tak teplotní pohyb atomů. Takovéto studie proto vyžadují trojrozměrné atomární simulace.

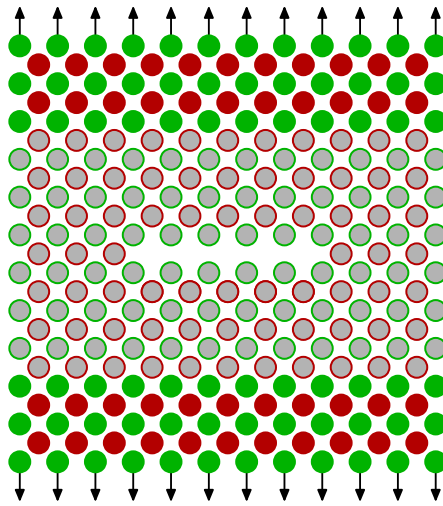
Tato kapitola je věnována 3D simulaci trhlin v krystalu bcc železa technikou molekulární dynamiky. I zde je použit programový kód pro paralelní zpracování trojrozměrných molekulárních dynamických simulací, který používá MPI, viz kap. 5.4. Meziatomové interakce v bcc železe jsou popsány  $N$ –částicovým potenciálem Finnisova–Sinclairova typu ([58, 35]), viz kap. 5.1. Programový kód byl testován na dokonalých vzorcích krystalu při jednoduchém jednoosém zatížení a při teplotních simulacích. Simulovaná teplotní roztažnost bcc železa se velice dobře shodovala jak s experimentálními daty [59], tak s fononovým frekvenčním spektrem ([58, 35]).

Při simulaci trhlin se uvažovala již existující centrální Griffithova trhlina, tj. trhlina, která jde napříč celým vzorkem, viz obr. 7.1 vlevo, zatížená tahovým módem I. Relativně dlouhá trhlina je vložena do *tenkého* krystalu bcc železa, který má základní kubickou orientaci  $\{100\}$ . Trhlina je vytvořena odstraněním části atomů z centrální roviny, tj. její počáteční otupení odpovídá mřížkovému parametru, viz obr. 7.1 vpravo. Povrch trhliny leží v rovině (001), čelo trhliny je orientováno podél směru [010] a směr možného rozvírání trhliny je [100]. Meziatomové interakce přes volné plochy trhliny nejsou povoleny. Před zatěžováním byla provedena povrchová relaxace, aby se odstranil její vliv na procesy v kořeni trhliny.

Trojrozměrné simulace trhlin byly provedeny při teplotách 0 K a 300 K. Při těchto teplotách byly vzorky ve směrech  $\langle 001 \rangle$  symetricky zatíženy předepsanými externími silami  $F_{\text{ext}}$  rozloženými homogenně na jednotlivých atomech ležících v pěti povrchových vrstvách podobně jako v [58], viz obr. 7.2. Vzorky byly pomalu postupně zatěžovány. Zatímco při teplotě 0 K byla pozorována iniciace křehké trhliny, při teplotě 300 K byly detekovány emise dislokací a skluzové procesy na rovinách  $\{101\}$  a  $\{112\}$ . Skluzové procesy začínají na volných površích vzorku, což je ve shodě s prezentovanou napětovou analýzou a MD simulacemi popsány v [60]. Tento proces začíná na rovinách  $\{101\}$  emisí zakřivených dislokací ( $\sim$  čtvrt kružnice) od rohů, kde trhlina protíná volný povrch vzorku. Dále se ukázalo, že skluzové procesy na vklíněných rovinách  $\{101\}$  (které obsahují čelo trhliny) vyvolají otupení kořene trhliny a brání růstu trhliny. Skluzové procesy na šikmých rovinách  $\{112\}$  (které neobsahují čelo trhliny) tvoří *zuby* na čele trhliny a umožňují pomalý růst plastické trhliny.



Obr. 7.1: Centrální Griffithova trhlina (vlevo), způsob vytvoření trhliny (vpravo).



Obr. 7.2: Symetrické zatížení rozložené do pěti povrchových vrstev.

## 7.1 Popis experimentu

Krystal bcc železa se základní kubickou orientací  $\{100\}$  se skládá z 1999 rovin ve směru  $x = [100]$ , 99 rovin podél čel trhliny ve směru  $y = [010]$  a 1999 rovin ve směru  $z = [001]$ . Centrální již existující Griffithova trhlina je umístěna ve středu krystalu, viz obr. 7.3. Počáteční poloviční délka trhliny ve směru  $x$  je  $l_o = 100a_o$ , kde  $a_o = 2,8665 \text{ \AA}$  je mřížkový parametr. Počáteční poloviční rozevření trhliny je  $c_o = a_o$ . Krystal obsahuje přibližně 100 milionů atomů (přesně je to  $N = 98\,892\,298$ ). Newtonovy pohybové rovnice pro jednotlivé atomy jsou řešeny metodou centrálních diferencí při časovém integračním kroku  $\Delta t = 1 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ . V každém časovém kroku  $t = n\Delta t$  byl monitorován celkový počet existujících interakcí v systému. Kromě interakcí byla monitorována práce vnějších sil  $W_{ext}$ , kinetická energie  $K$  a potenciální energie  $V$  v systému. Tyto veličiny sloužily ke kontrole, zda časový krok  $\Delta t$  je postačující k udržení zákona zachování energie

$$\Delta W_{ext}(t, 0) = \Delta K(t, 0) + \Delta V(t, 0).$$

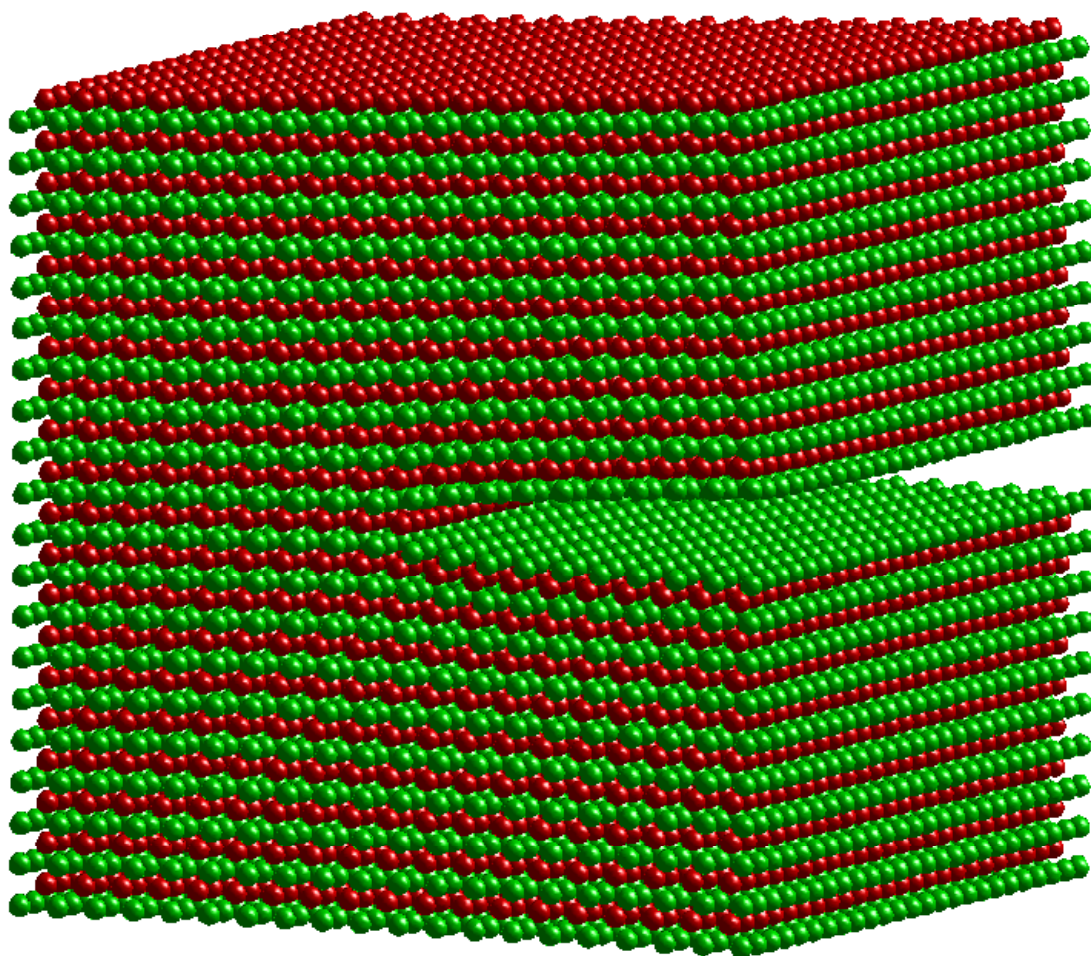
Počáteční rychlosti atomů v simulacích při teplotě 0 K byly nulové (tj. v systému  $K(0) = 0$ ) a další tepelný pohyb atomů nebyl řízen. Krystal byl postupně lineárně



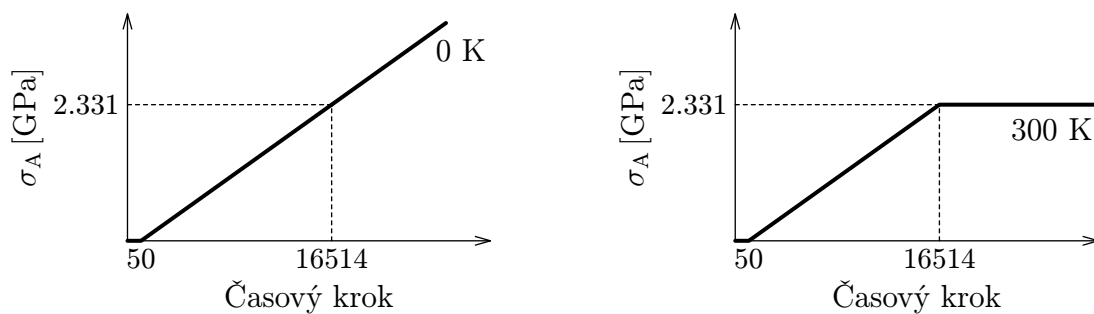
zatěžován externími silami, viz obr. 7.4 - schéma pro 0 K. Iniciale trhliny byla detekována krátce po časovém kroku 23000 a simulace byly proto zastaveny v časovém kroku 24000.

V simulacích při teplotě 300 K byl krystal postupně zahříván škálováním rychlostí atomů (viz kap. 6), dokud průměrná kinetická energie v systému  $\bar{K}(t) = 3/2k_B\bar{T}N$  neodpovídala průměrné teplotě  $\bar{T} = 300$  K, kde  $k_B$  je Boltzmannova konstanta. Po dosažení tohoto ustáleného stavu byl krystal postupně zatěžován stejnou rychlostí jako v předešlém případě pro teplotu 0 K. Když se objevil skluzový proces a pomalý plastický růst trhliny (v časovém kroku 16514), externí síly byly drženy na konstantní úrovni, viz obr. 7.4 - schéma pro 300 K .

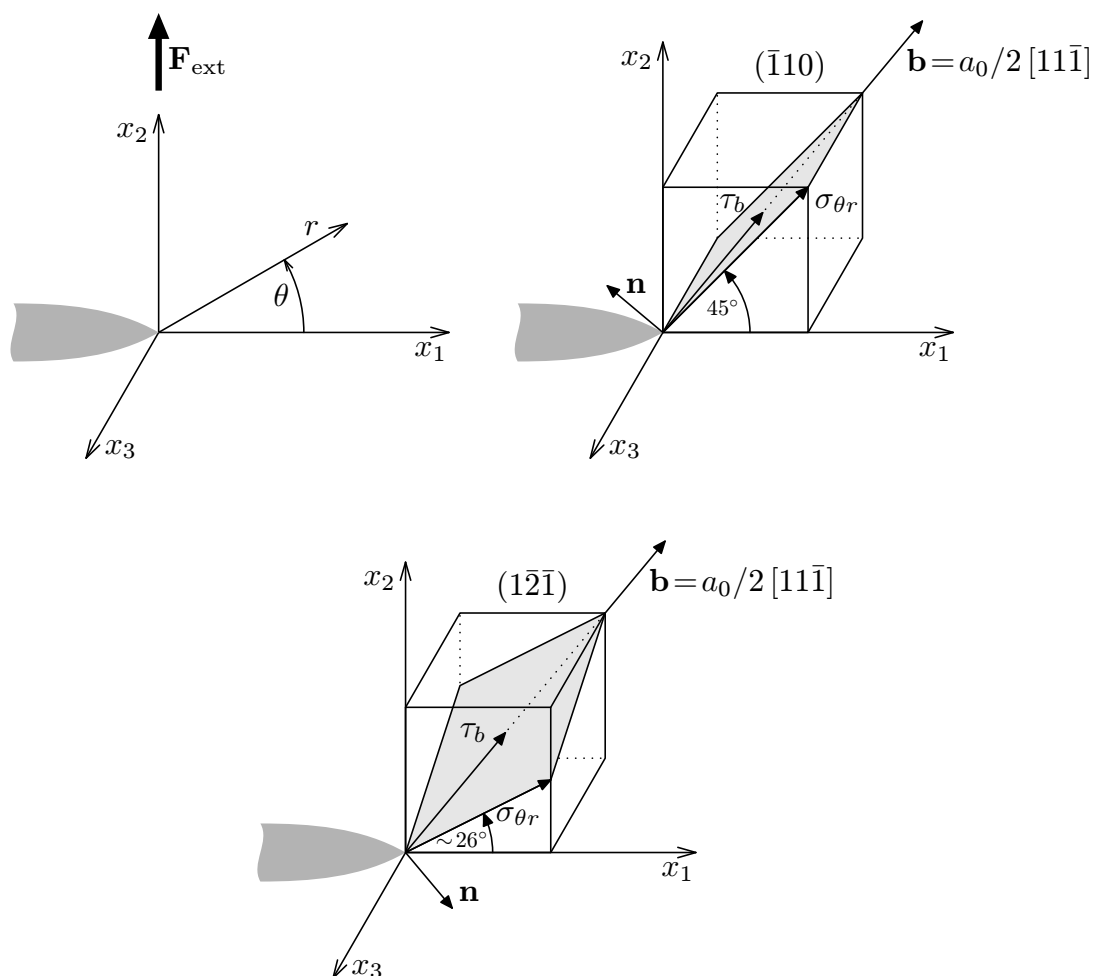
Mikroskopické procesy jsou zobrazeny podél čela trhliny, tj. v atomových rovinách typu (010), kolmo na čelo trhliny. To umožňuje sledovat postup trhliny a také některé smykové procesy podél čela trhliny. Kromě toho při teplotě 300 K jsou zobrazeny smykové procesy také na skluzových rovinách {101} a {112}. Aby se rozeznaly skluzové obrazce přicházející z různých skluzových rovin, byla provedena také tzv. BLS (block like shear) simulace ve trojrozměrných dokonalých krystalech bcc železa. Při této BLS simulaci se krystal rozdělí na dvě části: jedna část je nehybná a druhá část se postupně posouvá jako tuhé těleso podél roviny  $(\bar{1}10)$  nebo  $(\bar{1}\bar{2}\bar{1})$  ve skluzovém směru  $\langle 111 \rangle$  o velikost Burgersova vektoru  $\mathbf{b} = a_o/2\langle 111 \rangle$ , viz obr. 7.5b, 7.5c.



Obr. 7.3: 3D detail v čele trhliny při elastickém zatížení pro 0 K.



Obr. 7.4: Schéma zatěžování při teplotě 0 K a 300 K.



Obr. 7.5: a) Kartézský a polární souřadný systém v pravém kořeni trhliny.  
 b) Smykové napětí  $\sigma_{\theta r}$  a  $\tau_b$  působící na skluzovou rovinu  $(\bar{1}10)$ .  
 c) Smykové napětí  $\sigma_{\theta r}$  a  $\tau_b$  působící na skluzovou rovinu  $(\bar{1}2\bar{1})$ .

## 7.2 Napěťová analýza v různých skluzových systémech a štěpení v kořeni trhliny

Mikroskopické procesy na čele trhliny závisí obecně také na vzájemné orientaci trhliny a dostupných skluzových systémů [52, 53, 61].

Preferované skluzové systémy v dokonalých krystalech jsou obvykle charakterizovány

pomocí Schmidových faktorů, tj. pomocí smykového napětí působícího na danou skluzovou rovinu v daném skluzovém směru, když je krystal zatížen v tahu napětím  $\sigma_A$ . V bcc železe je skluzový směr  $\langle 111 \rangle$  a pozorované skluzové roviny v experimentech jsou  $\{110\}$ ,  $\{112\}$  a  $\{123\}$ . Pro orientaci krystalu v tomto experimentu jsou smyková napětí působící v jednotlivých skluzových systémech následující:

$$\langle 111 \rangle \{112\} : \tau = 0,47\sigma_A, \quad \langle 111 \rangle \{110\} : \tau = 0,41\sigma_A, \quad \langle 111 \rangle \{123\} : \tau = 0,15\sigma_A.$$

Schmidův faktor 0,47 pro rovinu  $\{112\}$  resp. 0,41 pro rovinu  $\{110\}$  je větší než Schmidův faktor 0,15 pro skluzovou rovinu  $\{123\}$ , a proto jsou podle tohoto kritéria skluzové procesy více podporované na rovinách  $\{112\}$  a  $\{110\}$ . Je-li v krystalu trhlina, lze přesnější prognózu získat z analytického řešení.

Trhlina v našem experimentu je relativně dlouhá a poměr  $l_o/c_o > 20$ , takže podle Goodierovy analýzy pro eliptické trhliny ([62, 63]) je trhlina dostatečně úzká a koncentrace napětí v trhlíně může být vyšetřována podle lineární lomové mechaniky (LLM). Dále bude prezentovaná napěťová analýza pro preferovanější skluzové roviny  $\{110\}$  a  $\{112\}$  podle izotropní a anizotropní LLM.

Obvyklé souřadné systémy v LLM jsou zobrazeny na obr. 7.5a, kde označení  $x_1$ ,  $x_2$  a  $x_3$  odpovídá kartézským souřadnicím, zatímco označení  $r$ ,  $\theta$  a  $x_3$  polárním souřadnicím. V obou případech je čelo trhliny orientováno podél  $x_3$ . Možná smyková napětí  $\sigma_{\theta r}$  resp.  $\tau_b$  působící na rovinách  $(\bar{1}10)$  resp.  $(1\bar{2}\bar{1})$  jsou zobrazena na obr. 7.5b resp. obr. 7.5c. Napětí  $\tau_b$  působí ve skluzovém směru  $[11\bar{1}]$ . Vklíněná skluzová rovina  $(\bar{1}10)$  obsahuje čelo trhliny a je zřejmé, že  $\tan \theta = 1$ , tj. úhel  $\theta = 45^\circ$ . Šikmá rovina  $(1\bar{2}\bar{1})$  neobsahuje čelo trhliny a je vidět, že  $\tan \theta = 1/2$ , tj. úhel  $\theta = 26,565^\circ$ .

Ve srovnání s izotropní LLM lze získat přesnější řešení v rámci anizotropní LLM, kde složky napětí závisí nejen na úhlu  $\theta$ , ale také na komplexních proměnných. V kartézském systému jsou složky napětí, viz [64], dány následujícími vztahy:

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \frac{K_I}{\sqrt{(2\pi r)}} \operatorname{Re}\{\mu_1\mu_2\mu[\mu_2/(\cos\theta + \mu_2\sin\theta)^{1/2} - \mu_1/(\cos\theta + \mu_1\sin\theta)^{1/2}]\}, \\ \sigma_2 &= \frac{K_I}{\sqrt{(2\pi r)}} \operatorname{Re}\{\mu[\mu_1/(\cos\theta + \mu_2\sin\theta)^{1/2} - \mu_2/(\cos\theta + \mu_1\sin\theta)^{1/2}]\}, \\ \sigma_{12} &= \frac{K_I}{\sqrt{(2\pi r)}} \operatorname{Re}\{\mu_1\mu_2\mu[1/(\cos\theta + \mu_1\sin\theta)^{1/2} - 1/(\cos\theta + \mu_2\sin\theta)^{1/2}]\}, \end{aligned} \quad (7.1)$$

kde  $\mu = (\mu_1 - \mu_2)^{-1}$ ,  $\mu_1$  a  $\mu_2$  jsou kořeny rovnice

$$A_{11}\mu^4 + (2A_{12} + A_{66})\mu^2 + A_{22} = 0.$$

Výše uvedená rovnice je odvozena z podmínek kompatibility pro zde zkoumanou kubickou orientaci krystalu s  $A_{16} = A_{26} = 0$  a  $A_{21} = A_{12}$ . Konstanty  $A_{ij}$  jsou získány ze vztahů napětí-deformace při použití omezení plynoucích z podmínky rovinné deformace ( $\varepsilon_{33} = \varepsilon_{32} = \varepsilon_{31} = 0$ ), čímž se eliminuje výskyt složek napětí ve směru  $x_3$ :

$$\varepsilon_1 = A_{11}\sigma_1 + A_{12}\sigma_2, \quad \varepsilon_2 = A_{21}\sigma_1 + A_{22}\sigma_2, \quad 2\varepsilon_{12} = A_{66}\sigma_{12}.$$

Transformací složek napětí do polárního systému uvedeného na obr. 7.5a se získá obecný výraz pro smykové napětí

$$\sigma_{\theta r} = \sin \theta \cos \theta (\sigma_2 - \sigma_1) + \sigma_{12} (\cos^2 \theta - \sin^2 \theta)$$

a pro individuální skluzové roviny se získají následující vztahy:

$$\begin{aligned} \{110\} \quad \sigma_{\theta r} &= 1/2[\sigma_2 - \sigma_1] & \theta &= 45^\circ \\ \{112\} \quad \sigma_{\theta r} &= 0,4[\sigma_2 - \sigma_1] + 0,6\sigma_{12} & \theta &= 26,565^\circ. \end{aligned} \quad (7.2)$$

Skluzové napětí  $\tau_b$ , které je orientováno ve směru Burgersova vektoru  $\mathbf{b}$  (viz obr. 7.5), lze získat transformací napěťového tenzoru do nového kartézského souřadného systému, např.  $'x_1 = [11\bar{1}]$ ,  $'x_2 = [\bar{1}10]$  a  $'x_3 = [112]$ . Tím se dostane:

$$\begin{aligned} \{110\} \quad \tau_b &= \frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_2 - \sigma_1) & \theta &= 45^\circ, \\ \{112\} \quad \tau_b &= \frac{1}{\sqrt{18}}(2\sigma_2 - \sigma_1 + \sigma_{12} - \sigma_3) & \theta &= 26,565^\circ. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Nyní je potřeba vyhodnotit reálnou část funkcí  $\text{Re}(\mu_1, \mu_2, \theta)$ , které se vyskytují v jednotlivých výrazech pro složky napětí ve vztahu (7.1). Základní elastické konstanty pro použitý potenciál v základní kubické orientaci jsou  $C_{11} = 243$  GPa,  $C_{12} = 145$  GPa a  $C_{44} = 116$  GPa. Potřebné konstanty  $A_{ij}$  pro rovinnou deformaci jsou  $A_{22} = A_{11} = 0,639 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/N,  $A_{12} = -0,3812 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/N a  $A_{66} = 0,8621 \cdot 10^{-11}$  m<sup>2</sup>/N. Příslušný, viz [65], komplexně sdružený pár kořenů je:

$$\mu_1 = 0,6789502 + 0,7341481i, \quad \mu_2 = -0,6789502 + 0,7341481i.$$

Pokud se označí výrazy pro složky napětí (7.1) obecným vztahem

$$\sigma_{ij}(\theta) = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} g_{ij}(\mu_1, \mu_2, \theta),$$

pak jednotlivé g-funkce poskytují informaci o intenzitě napětí na čele trhliny v různých skluzových rovinách  $\{110\}$  a  $\{112\}$ . Anizotropní hodnoty  $g_{ij}$  jsou sumarizovány v tab. 7.1, kde jsou též pro porovnání uvedeny hodnoty v izotropním kontinuu.

S použitím hodnot  $g_{ij}$  z tab. 7.1 a vztahů (7.1-7.3) lze vyhodnotit napětí  $\sigma_{\theta r}$  a  $\tau_b$  v různých skluzových systémech v anizotropním kontinuu a porovnat ho s odpovídajícími konstantami v izotropním kontinuu:

$$\begin{aligned} \{110\} \quad \sigma_{\theta r} &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} 0,296 \quad (0,327 \text{ izo}), \\ \tau_b &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} 0,242 \quad (0,267 \text{ izo}), \end{aligned} \quad (7.4)$$

{110}, $\theta = 45^\circ$			{112}, $\theta = 26,565^\circ$		
	anizo	izo		anizo	izo
$g_{11}$	0,690	0,597	$g_{11}$	0,933	0,830
$g_{22}$	1,282	1,251	$g_{22}$	1,134	1,117
$g_{12}$	0,182	0,135	$g_{12}$	0,212	0,177

Tab. 7.1: Hodnoty  $g_{ij}(\mu_1, \mu_2, \theta)$  pro rovinnou deformaci.

$$\begin{aligned} \{112\} \quad \sigma_{\theta r} &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} 0,208 \quad (0,218 \text{ izo}), \\ \tau_b &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} 0,184 \quad (0,201 \text{ izo}). \end{aligned} \quad (7.5)$$

Vztahy (7.4) a (7.5) ukazují, že v případě rovinné deformace lze očekávat větší smykové napětí ve skluzovém systému  $\langle 111 \rangle \{110\}$  jak podle anizotropní, tak podle izotropní LLM. Pro rovinnou deformaci je hodnota  $\sigma_3 = \nu(\sigma_1 + \sigma_2)$ , kde  $\nu = 0,37$  v našem anizotropním případě.

V případě rovinné napjatosti ( $\sigma_{33} = \sigma_{32} = \sigma_{31} = 0$ ) lze ze vztahů mezi napětím a deformací odvodit jinou množinu konstant  $A_{ij}$  potřebnou pro anizotropní řešení kořenů  $\mu_1$  a  $\mu_2$ . Odpovídající hodnoty pro rovinnou napjatost [65] jsou:  $A_{11} = A_{22} = 0,7428 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$ ,  $A_{12} = -0,2775 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$  a  $A_{66} = 0,8621 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$  a

$$\mu_1 = 0,6297999 + 0,7767547i, \quad \mu_2 = -0,6297999 + 0,7767547i.$$

Hodnoty  $g_{ij}$  plynoucí ze vztahů (7.1) v našem anizotropním případě jsou porovnány s odpovídajícími izotropními konstantami v tab. 7.2.

Použitím obecných vztahů (7.2) a (7.3) pro transformovaná smyková napětí v různých skluzových systémech lze získat následující hodnoty:

$$\begin{aligned} \{110\} \quad \sigma_{\theta r} &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} 0,302 \quad (0,327 \text{ izo}) \\ \tau_b &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} 0,246 \quad (0,267 \text{ izo}) \end{aligned} \quad (7.6)$$

$$\begin{aligned} \{112\} \quad \sigma_{\theta r} &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} 0,209 \quad (0,218 \text{ izo}) \\ \tau_b &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} 0,366 \quad (0,371 \text{ izo}) \end{aligned} \quad (7.7)$$

Vztahy (7.6) a (7.7) ukazují, že za podmínek rovinné napjatosti se větší smykové napětí  $\sigma_{\theta r}$  dostane na skluzových rovinách  $\{110\}$ , zatímco napětí  $\tau_b$  působící ve směru  $\langle 111 \rangle$  (obr. 7.5) je větší na skluzových rovinách  $\{112\}$ , což je ve shodě s izotropním kontinuem. Pokud se porovnají smyková napětí (7.4-7.5) pro rovinnou deformaci se smykovými napětími (7.6-7.7) pro rovinnou napjatost, lze očekávat větší intenzitu napětí na čele trhliny blízko volného povrchu vzorku, kde musí převládat podmínky rovinné napjatosti v kolmém směru. Jestliže smykové napětí dosáhne kritické hodnoty potřebné pro smyk skluzových rovin, lze očekávat ve skluzové rovině na čele trhliny generování dislokací.

$\{110\}, \theta = 45^\circ$			$\{112\}, \theta = 26,565^\circ$		
	anizo	izo		anizo	izo
$g_{11}$	0,672	0,597	$g_{11}$	0,915	0,830
$g_{22}$	1,275	1,251	$g_{22}$	1,131	1,117
$g_{12}$	0,175	0,135	$g_{12}$	0,205	0,177

Tab. 7.2: Hodnoty  $g_{ij}(\mu_1, \mu_2, \theta)$  for rovinnou napjatost.

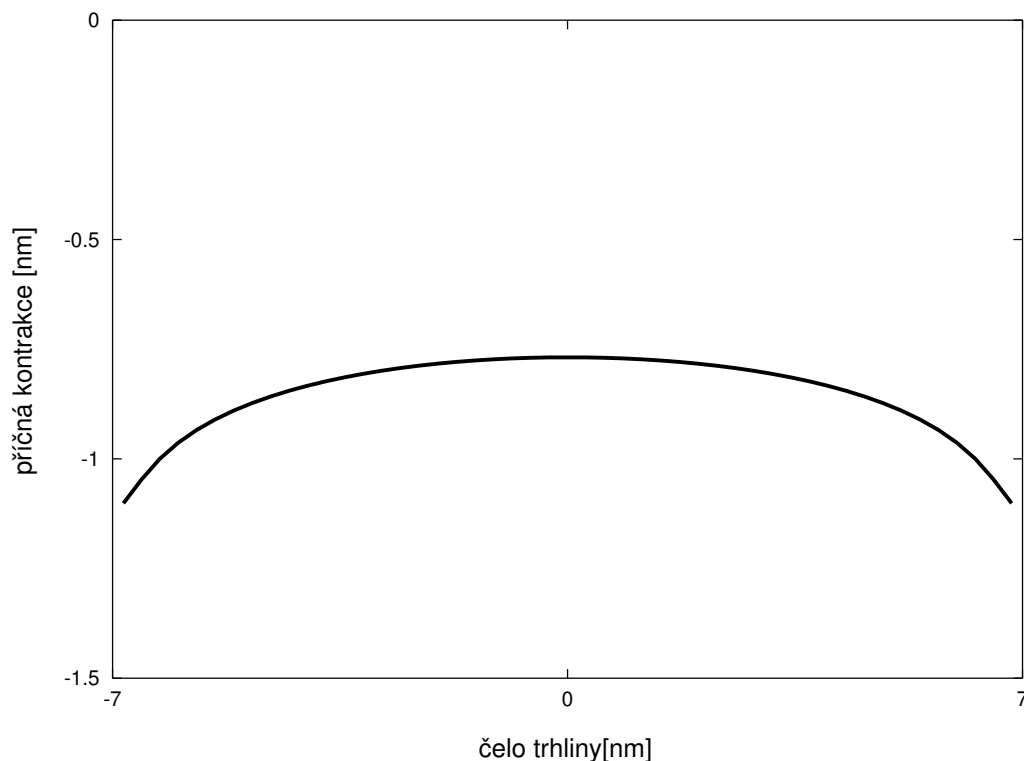
Podle anizotropní LLM [64] je na čele trhliny podporováno štěpení, pokud hnací síla  $G = CK_I^2$  na čele trhliny překročí energii  $2\gamma$  potřebnou pro vytvoření dvou volných povrchů. Pro danou orientaci krystalu  $2\gamma = 2\gamma_{100} = 3,624 \text{ J/m}^2$ . Tato hodnota odpovídá hodnotě uvedené v [58] pro nerelaxovanou povrchovou energii při 0 K pro použitý potenciál. Konstanta  $C = (A_{11}A_{22}/2)^{1/2}[(A_{22}/A_{11})^{1/2} + (2A_{12} + A_{66})/2A_{11}]^{1/2}$  se liší pro rovinnou deformaci a rovinnou napjatost, kde se používají jiné koeficienty  $A_{ij}$ . Kritická podmínka pro štěpení může být vypočtena z rovnice  $2\gamma = G = CK_G^2$ . Použitím koeficientů  $A_{ij}$  (rovinná deformace) a  $A_{ij}$  (rovinná napjatost) uvedených výše, lze získat Griffithovské kritické intenzity napětí:

$$\begin{aligned}
K_G &= 0,817 \text{ MPa m}^{1/2} && \text{pro rovinnou deformaci,} \\
K_G &= 0,793 \text{ MPa m}^{1/2} && \text{pro rovinnou napjatost.}
\end{aligned}
\tag{7.8}$$

Pokud aplikovaná intenzita napětí  $K_A = \sigma_A \sqrt{\pi l_o}$  dosáhne nebo překročí kritickou hodnotu  $K_G$ , může se objevit na čele trhliny štěpení. Hraniční korekční činitel (tvarová funkce) je v tomto případě  $F_I \cong 1$  [66], poněvadž uvažovaný krystal je dosti velký a tak může být podle [66] tato korekce zanedbána.

## 7.3 Výsledky a diskuse

Obr. 7.6 zobrazuje příčnou kontrakci (tj.  $\varepsilon_3$  z předchozí části) podél čela trhliny v elastické oblasti zatížení (mód I) při teplotě 0 K. Obrázek znázorňuje, že v levém a pravém rohu, kde čelo trhliny kolmo protíná volné povrchy vzorku, je kontrakce větší, aby se vyhovělo podmínce rovinné napjatosti  $\sigma_3 = 0$  na volných površích. Kontrakce je významná také ve středu, tj. napjatost ve středu uvažovaného tenkého krystalu není ani rovinná napjatost ( $\sigma_3 = 0$ ) ani rovinná deformace ( $\varepsilon_3 = 0$ ), ale něco mezi, jak je znázorněno na obr. 7.6.

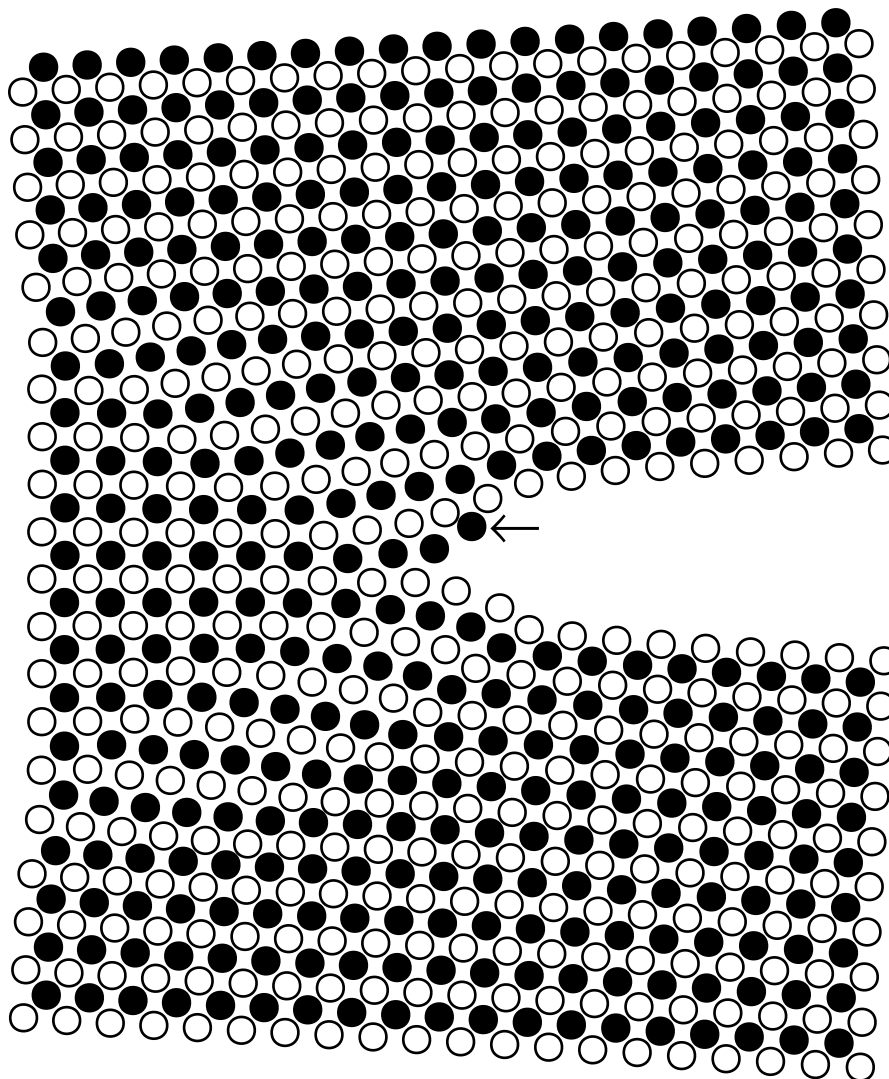


Obr. 7.6: Příčná kontrakce podél levého čela trhliny; časový krok 8000, 0 K.

Monitorování atomových konfigurací v rovinách kolmých na čelo trhliny umožňuje mapovat iniciaci trhliny při vyšších úrovních zatížení při 0 K. V časovém kroku 23340 byla uprostřed krystalu pozorována křehká iniciace trhliny (obr. 7.7). Obr. 7.7 znázorňuje detail atomové konfigurace ve dvou vrstvách v levém kořeni trhliny. Šipka označuje původní kořen trhliny. Ačkoliv atomy v bcc mřížce jsou rovnocenné, rozlišuje se na obrázcích jejich pozice barvou: rohové atomy v kubické mřížce jsou označeny bíle, centrální atomy jsou označeny černě. To je užitečné při rozpoznávání mikroskopických procesů na čele trhliny (skluz či štěpení). Situace na pravém čele trhliny je stejná. Poněvadž je krystal ve směru zatěžování relativně velký, měla by být do odhadu intenzity napětí v rovině trhliny zahrnuta i korekce na průlet [52] pro longitudinální zatěžovací vlny. Korekce na průlet pro zvolený potenciál odpovídá 2582 časovým krokům, což redukuje hodnotu aplikovaného napětí uprostřed na 2,93 GPa a intenzitu napětí na  $K_{Ic} = \sigma_A \sqrt{\pi l_0} = 0,879 \text{ MPam}^{1/2}$ . Porovnání  $K_{Ic}$  s kritickými hodnotami danými rov-

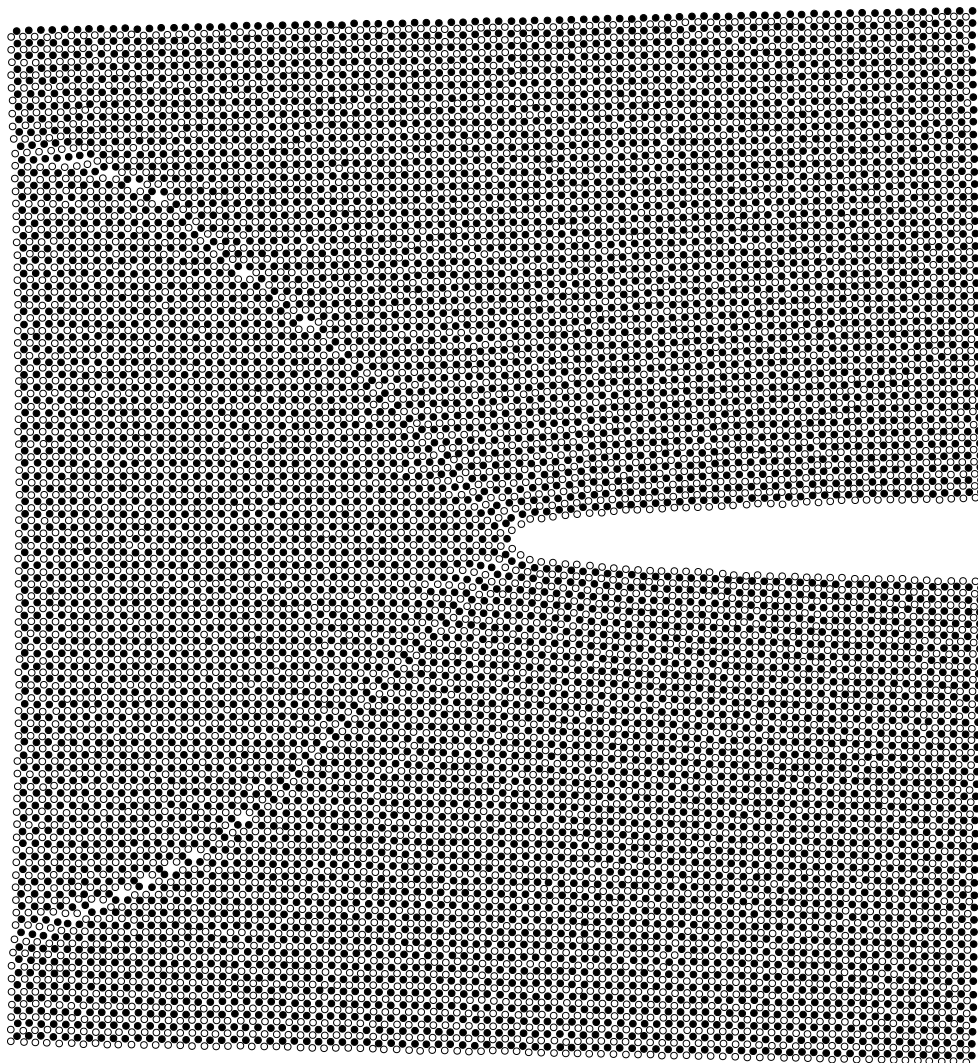
nicí (7.8) ukazuje, že  $K_{Ic}$  z MD pouze mírně překračuje kritickou intenzitu Griffithova napětí očekávanou podle LLM pro štěpný mechanismus iniciace trhliny. Krátce po iniciaci trhliny byla simulace pro teplotu 0 K zastavena, jak již bylo výše zmíněno.

Při teplotě 300 K byly na čele trhliny pozorovány dva různé skluzové obrazce. To je znázorněno na obr. 7.8, kde je ukázán detail atomových konfigurací na levém čele trhliny ve dvou povrchových vrstvách (010), kde trhlina protíná volný povrch vzorku. Obrazce umístěné blíže ke kořeni trhliny jsou skloněné k čele trhliny pod úhlem  $\approx 45^\circ$ , obrazce ve větší vzdálenosti od kořene trhliny se odchyľují od původních směrů. Pomocí tzv. BLS simulace popsané v kap. 7.1 bylo ověřeno, že obrazce pod úhlem  $45^\circ$  v kořeni trhliny vznikají ze skluzových procesů na rovinách  $\{101\}$ , zatímco odchýlené druhé obrazce pocházejí ze skluzových procesů na rovinách  $\{112\}$ . Situace na pravém čele trhliny je při teplotě 300 K podobná.



Obr. 7.7: Štěpná iniciace trhliny uprostřed krystalu. Šipka označuje původní atom v kořeni trhliny. Detail z levého čela trhliny, teplota 0 K.

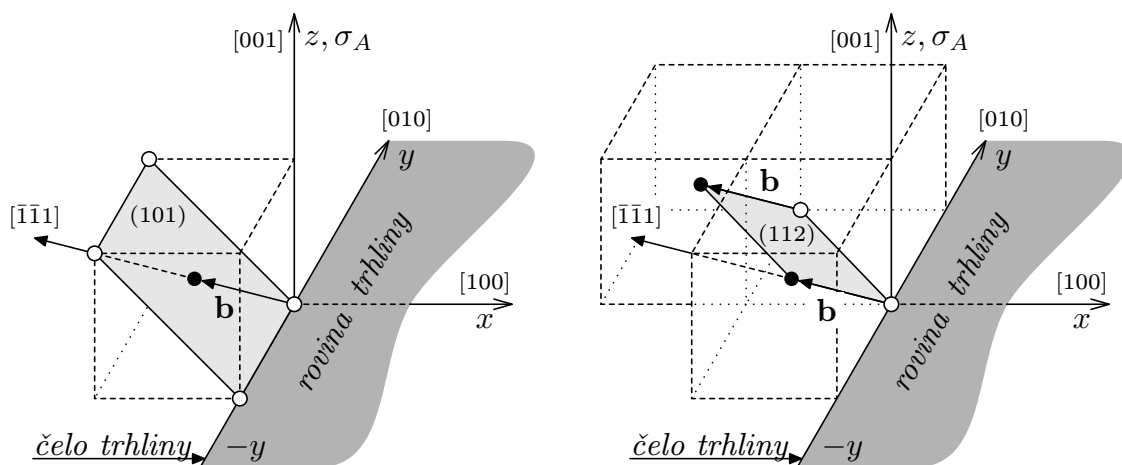




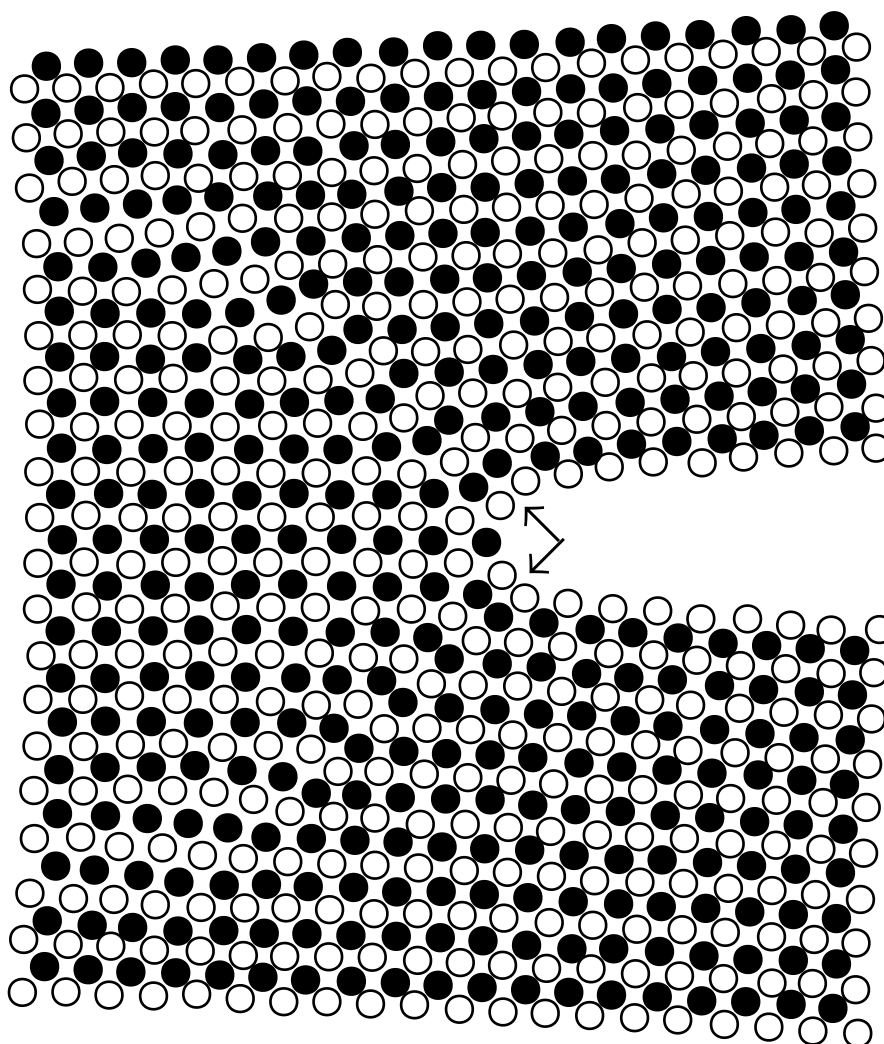
Obr. 7.8: Skluzové obrazce na rovinách (010) v časovém kroku 15000, teplota 300 K, detail z levého čela trhliny.

Dále je uveden podrobnější popis situace na levém čele trhliny. Dva využitelné skluzové systémy na levém čele trhliny pro danou orientaci trhliny jsou schématicky znázorněny na obr. 7.9. Skluzový systém  $(101)[\bar{1}\bar{1}1]$  obsahuje čelo trhliny. Emise dislokací v tomto skluzovém systému má za následek posun dvou krystalových bloků ve směru Burgersova vektoru  $\mathbf{b}$ , což způsobí otupení kořene trhliny. Druhý skluzový systém  $(112)[\bar{1}\bar{1}1]$  je šikmo nakloněn k čelu trhliny a emise dislokací vyváří *zuby* v čele trhliny ve směru  $\mathbf{b}$ .

Bylo zjištěno, že k plastickým procesům v MD simulacích dochází v blízkosti volného povrchu vzorku již po časovém kroku 14000 (lineární fáze zatěžování,  $\sigma_A \approx 2,04$  GPa), což je ve shodě s prezentovanou napěťovou analýzou. Obr. 7.10 znázorňuje situaci na prvních dvou povrchových vrstvách vzorku v časovém kroku 14030, kde jsou viditelné pouze skluzové obrazce od rovin  $\{101\}$  pod úhlem  $45^\circ$  a otupení kořene trhliny. Analýza atomových výchylek pod a nad skluzovým pásmem potvrdila, že relativní smykový posun odpovídá Burgersovu vektoru. Kromě toho monitorování rovin podél levého čela trhliny ve směru  $[010]$  ukazuje, že se vzdávající vzdáleností od volného povrchu vzorku jsou skluzové obrazce menší a menší, až v jisté vzdálenosti od volného povrchu úplně



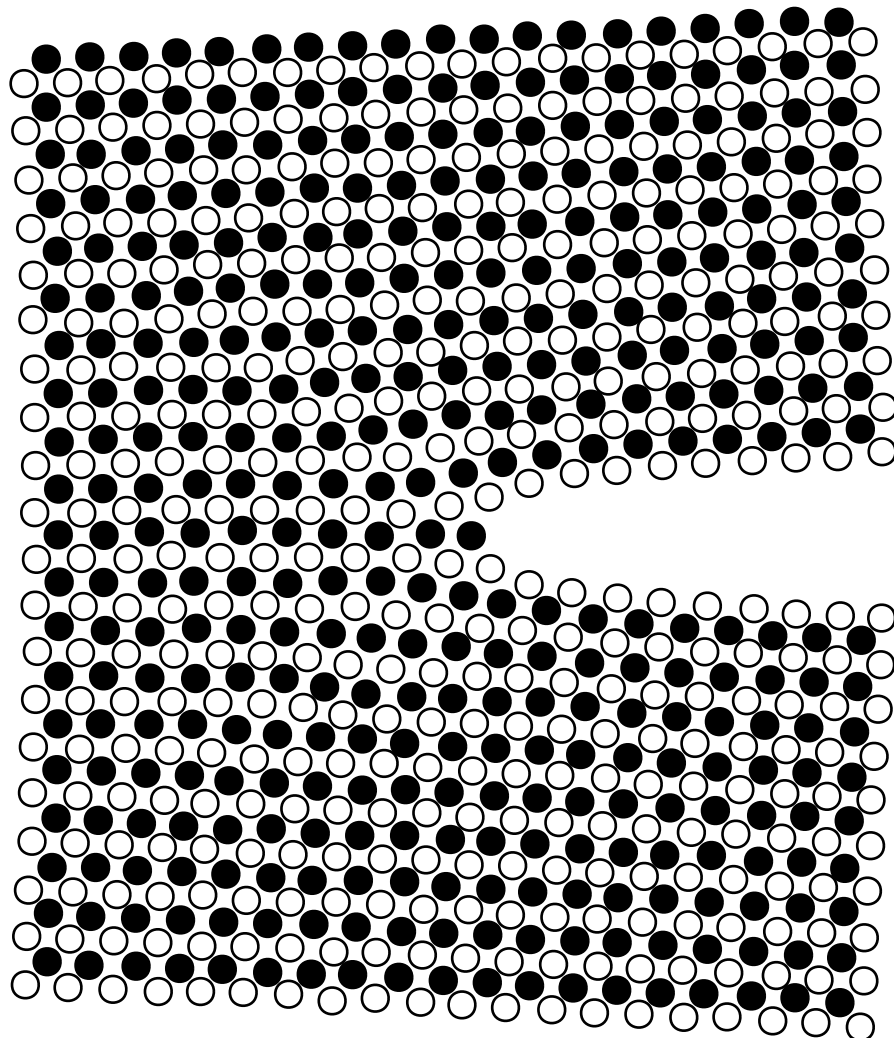
Obr. 7.9: Schéma skluzových rovin na levém čele trhliny.



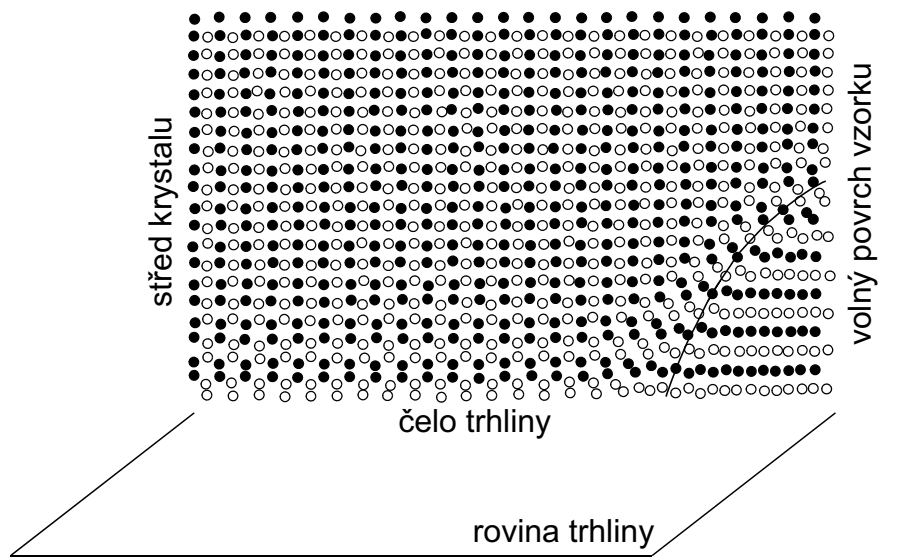
Obr. 7.10: Detail z prvních dvou povrchových vrstev krystalu. Pohled (010)[010], časový krok 14030, teplota 300 K. Šipky ukazují skluzové obrazce rovin {101}.

zmizí, viz obr. 7.11. Toto chování je vysvětleno na obr. 7.12a. Tento obrázek znázorňuje atomovou konfiguraci ve dvou skluzových rovinách (101) obsahujících levé čelo trhliny v časovém kroku 14030. Pohled (101)[101] (kolmo na skluzovou rovinu) na obr. 7.12a ilustruje, že zakřivená (smíšená) dislokace je emitována na rovině (101) z rohu, kde levé čelo trhliny protíná volný povrch vzorku. Je vidět, že skluzový proces v časovém kroku 14030 mizí podél čela trhliny v jisté vzdálenosti od rohu. Emise dislokací z rohu byla také pozorována ve 3D simulacích trhlin s EAM potenciálem pro měď [60]. Emise zahnutých dislokačních smyček se shoduje s předpoklady plynoucími z teorie kontinua, kde zahnuté dislokační smyčky mají menší deformační energii ve srovnání s přímými (čárovými) dislokacemi. V časovém kroku 14030 nejsou na rovinách {112} patrné žádné smykové procesy. Se zvyšujícím se časem dislokační smyčka na rovině (101) vlivem smykových napětí  $\tau_b$  a  $\sigma_{\theta r}$  expanduje (obr. 7.12b) a postupně mění svůj tvar na přímé úseky šroubové dislokace (obr. 7.12c), které mohou změnit skluzovou rovinu na (112). To vysvětluje druhý vychýlený skluzový obrazec na obr. 7.8.

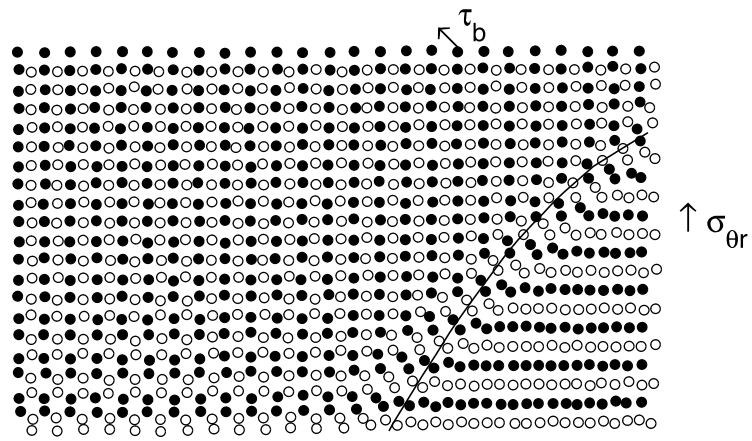
Při vyšší úrovni zatížení je emise dislokací na rovinách {112} pozorována také uprostřed



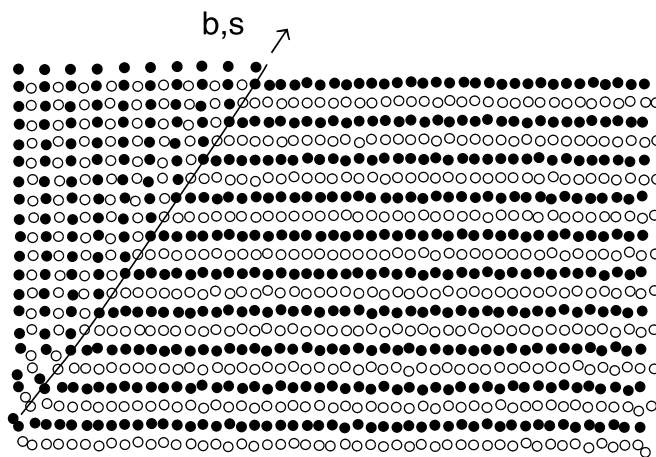
Obr. 7.11: Detail z vnitřku krystalu.  
Pohled (010)[010], časový krok 14030, teplota 300 K.



a)



b)

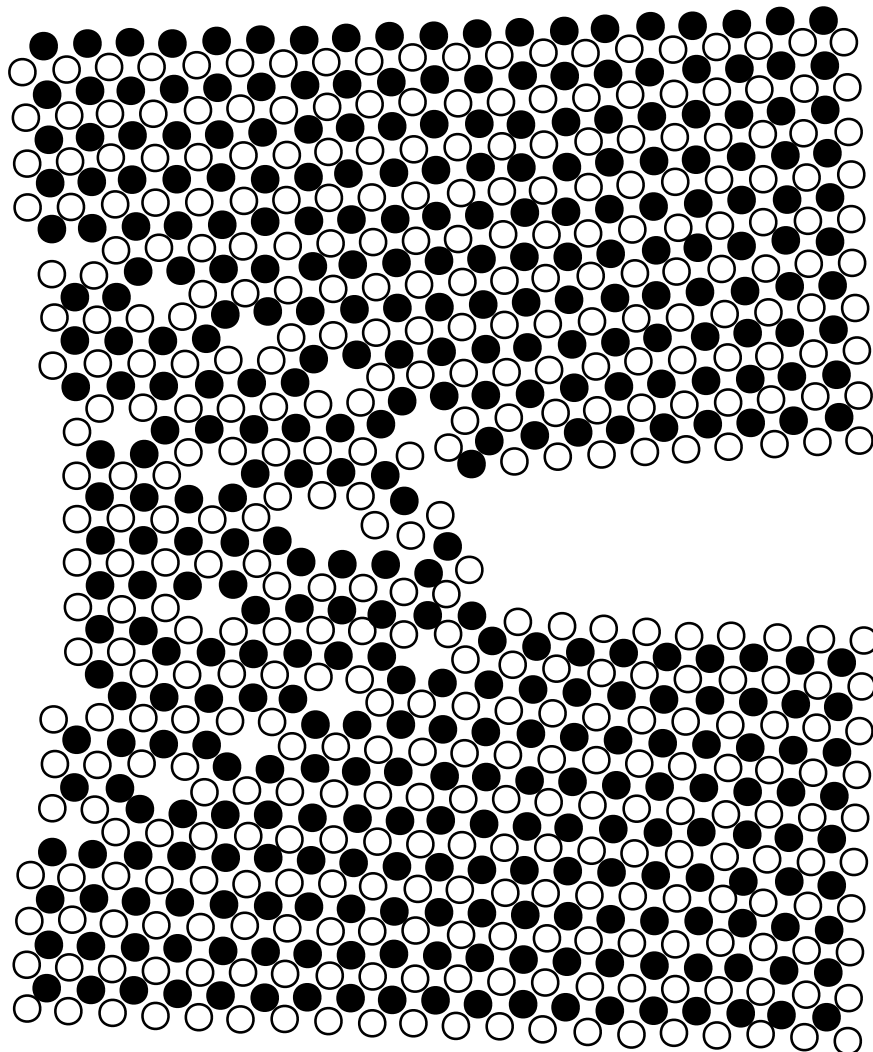


c)

Obr. 7.12: Skluzové obrazce na dvou rovinách  $\{101\}$  pro časové kroky: a) 14030, b) 14100, c) 14670. 300 K, pohled  $(101)[101]$

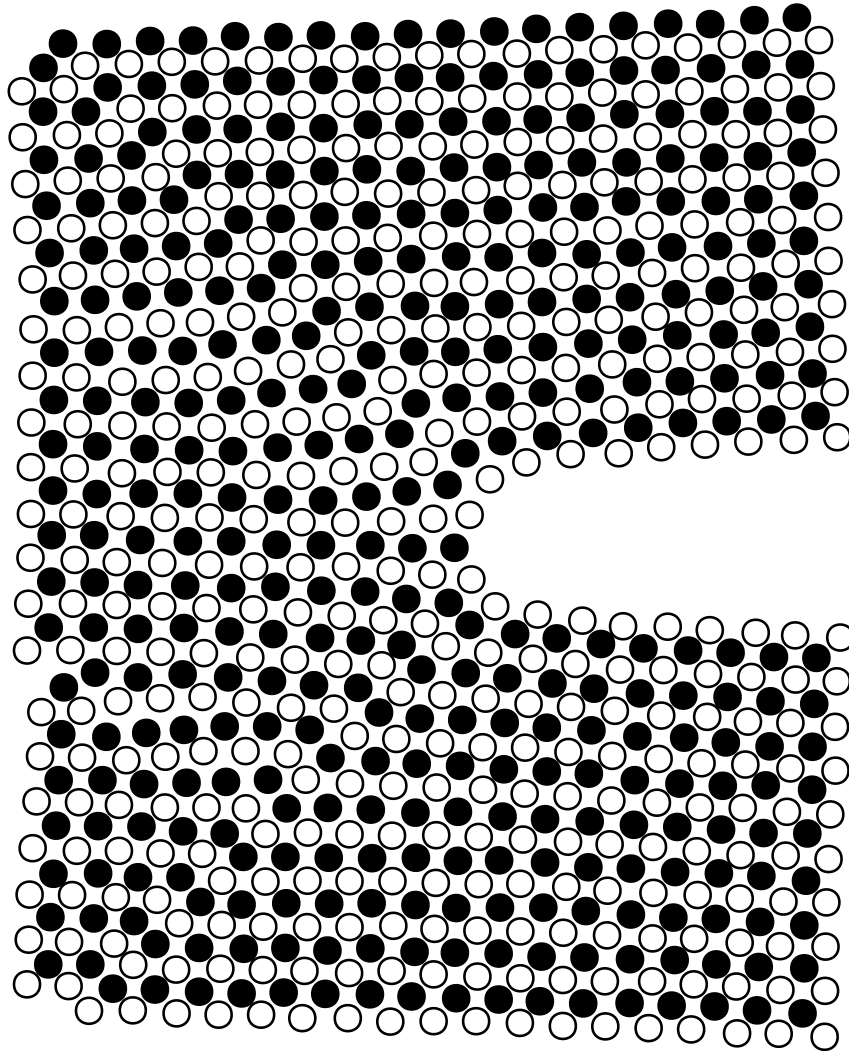
vzorku (obr. 7.13), což vytváří *zuby* na čele trhliny. To později způsobí pomalý plastický růst trhliny uprostřed vzorku. Za stejných podmínek (časový krok a zatížení) zůstává trhlina blízko volného povrchu vzorku stabilní, poněvadž je otupena předchozí emisí dislokací na rovinách  $\{101\}$ , viz obr. 7.14. Porovnání obrázků také ilustruje, že skluzové systémy  $\langle 111 \rangle \{112\}$  na obr. 7.13 jsou odchýlené od roviny trhliny o menší úhel ve srovnání se skluzovými systémy  $\langle 111 \rangle \{110\}$  na obr. 7.14.

Kritické smykové napětí potřebné pro emisi dislokací při teplotě 0 K na rovinách  $\{112\}$  je pro zvolený potenciál uvedeno v [54]. Napěťová bariéra odpovídá  $\tau_c = 16,3$  GPa. Závislost smykového napětí vs. relativní smykové výchylky pro skluzové systémy  $\langle 111 \rangle \{110\}$  plynoucí z BLS simulací při teplotě 0 K je zobrazena na obr. 7.15. Špičkové napětí, tj. napětí potřebné pro generování dislokací na rovinách  $\{110\}$ , odpovídá  $\tau_c = 14,5$  GPa. Je vidět, že napěťová bariéra pro emisi dislokací s použitým potenciálem je menší na rovině  $\{110\}$  ve srovnání s rovinou  $\{112\}$ . To vysvětluje, proč generování dislokací v naší MD simulaci začíná na rovinách  $\{110\}$ . Jak plyne z [55], napěťová bariéra

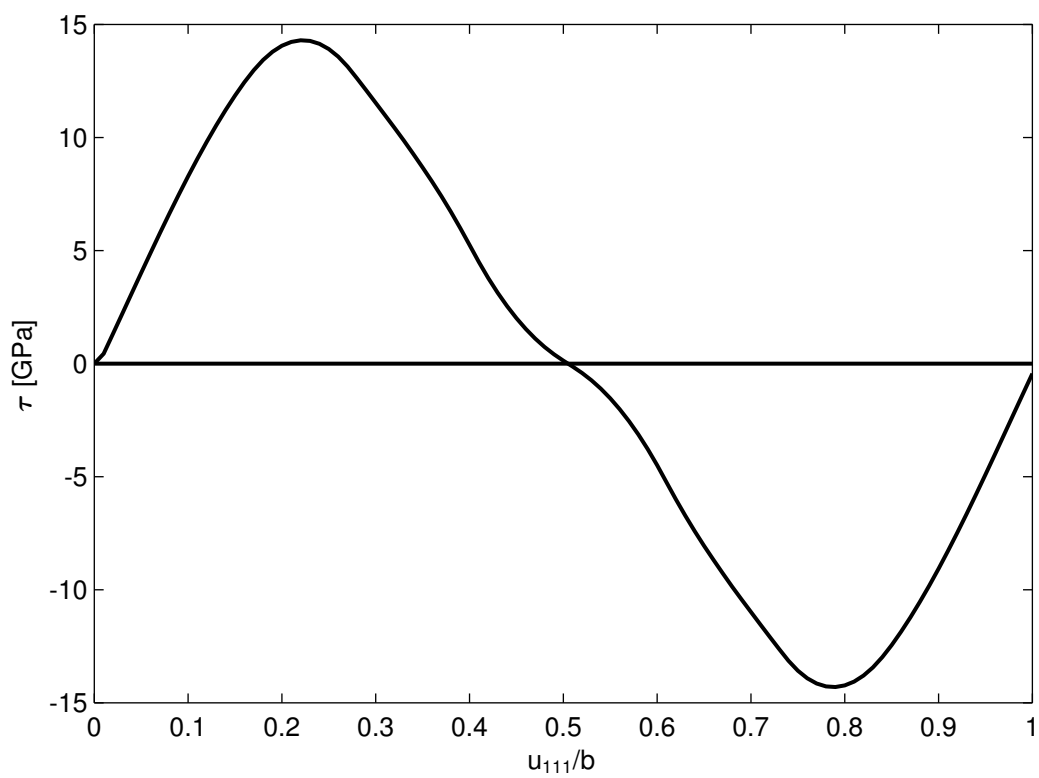


Obr. 7.13: Skluzové obrazce uprostřed krystalu pocházející ze skluzových systémů  $\langle \bar{1}\bar{1}1 \rangle \{112\}$ . Časový krok 15820, 300 K, pohled  $(010)[010]$ .

může být snížena přítomností T-napětí působícího podél roviny trhliny. Podle [67] je kritické smykové napětí  $\tau_c$  ve skluzové rovině nakloněné vzhledem k rovině trhliny pod úhlem  $\theta$  redukováno jednoduchou záměnou  $\tau_c \rightarrow \tau_c + T \sin \theta \cos \theta$ . V anizotropním nekonečném kontinuu je T-napětí dáno vztahem  $T = \text{Re}(\mu_1 \mu_2) \sigma_A$ , kde  $\text{Re}$  je reálná část komplexní funkce. Pro velký krystal za podmínek rovinné napjatosti  $\text{Re}(\mu_1 \mu_2) = -0,9999957 \approx -1$  a tak  $T \approx -\sigma_A$ . Jak již bylo zmíněno výše, aplikované napětí v MD v čase generování dislokací odpovídá  $\sigma_A \approx 2,04$  GPa. To zmenšuje napětovou hranici pro emisi dislokací na rovinách  $\{110\}$  při teplotě 0 K asi o 1 GPa na hodnotu  $\tau_c = 13,5$  GPa. Další redukce kritického zatížení o asi 10–15% je očekávána v důsledku vazby tah-smyk, tj. v důsledku malé normálové relaxace ve skluzových systémech během emise dislokací, jak je uvedeno v [68]. Bariéra by měla být mnohem menší pro teplotu 300 K, poněvadž teplotní pohyb atomů může napomáhat generování dislokací.



Obr. 7.14: Otupení trhliny v blízkosti volného povrchu vyvolané emisí dislokací na rovině  $\{101\}$ .  
Časový krok 15820, 300 K, pohled  $(010)[010]$ .



Obr. 7.15: Kritické smykové napětí  $\tau_c = 14,5$  GPa  
potřebné pro emisi dislokací na rovinách  $\{101\}$ .

## 8 Simulace šíření napěťových vln

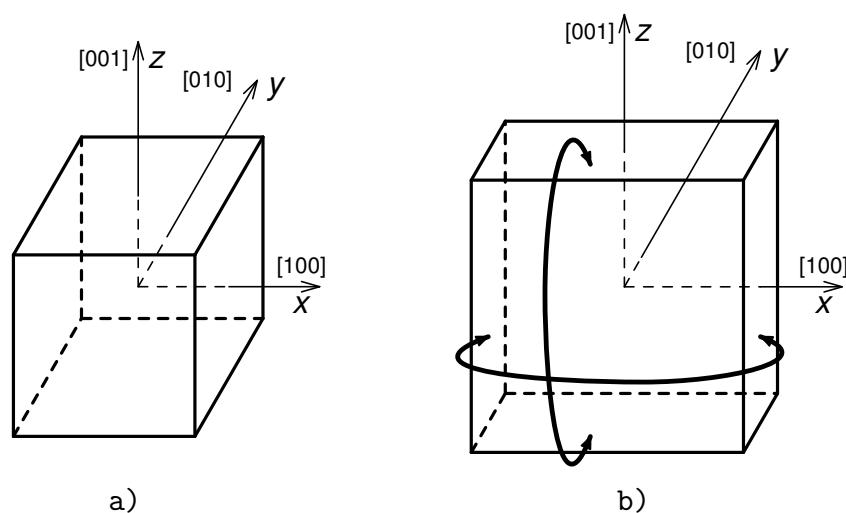
V této kapitole jsou popsány rozsáhlé 3D simulace šíření elastických vln v bcc železe založené na metodách molekulární dynamiky. Jedná se zejména o testování správného chování MD simulace porovnáním simulovaných rychlostí napěťových vln s teorií kontinua. Tento výzkum je pokračováním témat uvedených v [69, 70]. Popsáno je chování napěťových vln jak při povrchovém, tak i při vnitřním buzení. Při těchto simulacích byl opět použit vícečásticový potenciál Finnis–Sinclairova typu pro kovy, viz kap. 5.1. Úlohy tohoto typu mají fyzikální smysl pouze tehdy, nejsou-li znehodnoceny odrazy napěťových vln od volných povrchů zkoumaného vzorku. Vlastní modely musí být proto značně rozsáhlé a simulace na takovýchto modelech jsou potom realizovatelné pouze za masivního nasazení paralelních programovacích technik, viz kap. 5.4.

### 8.1 Popis experimentu

Veškeré MD simulace byly provedeny na dvou typech vzorků (viz obr. 8.1):

- krychle o hraně 400 atomů (tj. celkem 127 521 199 atomů),
- nekonečná deska o tloušťce 200 atomů ve směru osy  $y$ .

Ve zbývajících dvou směrech bylo *nekonečnosti* dosaženo aplikací periodických okrajových podmínek na čtvercový vzorek o hraně 600 atomů (tj. 143 640 000 atomů).



Obr. 8.1: Geometrie použitých vzorků.

V obou případech se jednalo o zcela homogenní, ideálně povrchově zrelaxovaný bcc krystal železa s mřížkovou konstantou  $a_0 = 2,8665 \text{ \AA}$  při teplotě 0 K.

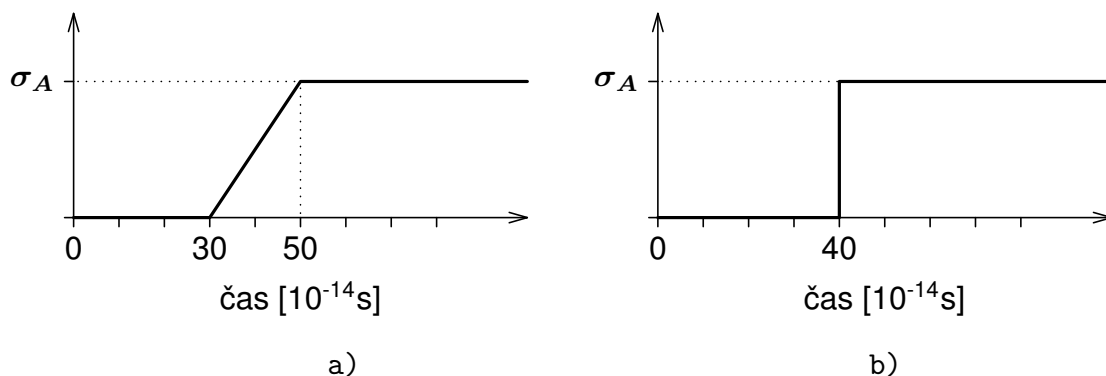
Na těchto vzorcích byly postupně provedeny čtyři zcela odlišné druhy testů:



1. celoplošné buzení ve směru osy  $y$  na vnějších stěnách, kolmých na osu  $y$ ,
2. lokální buzení ve směru osy  $y$  uprostřed vnějších stěn, kolmých na osu  $y$ ,
3. celoplošné buzení ve směru osy  $y$  v centrální rovině, kolmé na osu  $y$ ,
4. všesměrové lokální buzení osmi centrálních atomů vzorku.

V každém testu byly uvažovány čtyři modifikace. Dvě se týkaly časových průběhů buzení:

- skokové buzení s lineárním náběhem, viz obr. 8.2a),
- skokové buzení dle Heavisideovy funkce, viz obr. 8.2b),



Obr. 8.2: Časové průběhy buzení.

Další dvě modifikace se týkaly orientace buzení:

- tah (exploze),
- tlak (imploze).

V každém simulačním kroku byla monitorována jak celková energetická bilance (kinetická energie, potenciální energie a práce vnějších sil), tak celkový počet interakcí jednotlivých atomů. V průběhu všech testů nabýval celkový počet interakcí vždy konstantních hodnot (889 775 586 u krychle a 1 003 320 000 u nekonečné desky). Ve všech pokusech se tedy jednalo o elastické deformace.

U všech testů bylo použito stejného budícího napětí  $\sigma_A = 1,35$  GPa.

Ve všech případech byla velikost simulačního kroku  $1 \cdot 10^{-14}$  s. Testy probíhaly u krychle vždy od kroku 0 do kroku 1000 a u nekonečné desky od kroku 0 do kroku 600.

Tyto výpočty byly prováděny na klastru MINOS Západočeské univerzity v Plzni. Vyčíslení jednoho simulačního kroku trvalo v průměru 54 sekund pro případ krychle a 78 sekund v případě nekonečné desky.

## 8.2 Šíření vln v krystalu bcc železa

V této kapitole je nastíněno chování napěťových vln v neomezeném anizotropním prostředí [71], které je potřebné pro vyhodnocení MD simulací šíření napěťových vln.

Na začátku bude uveden krátký souhrn rovnic elastodynamiky, na které se naváže v dalším výkladu.

Pohybové rovnice:

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = \rho \ddot{\mathbf{u}} \leftrightarrow T_{ij,j} = \rho \ddot{u}_i$$

Konstitutivní vztahy:

$$\mathbf{T} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{S} \leftrightarrow T_{ij} = C_{ijkl} S_{kl} \quad (8.1)$$

Vztahy výchylky-deformace:

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \{ \nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \} \leftrightarrow S_{kl} = \frac{1}{2} \{ u_{k,l} + u_{l,k} \}$$

Zde  $\mathbf{T}$  označuje tenzor napětí druhého řádu,  $\mathbf{S}$  tenzor deformací druhého řádu,  $\mathbf{C}$  tenzor elastických modulů čtvrtého řádu,  $\mathbf{u}$  vektor výchylek a  $\rho$  hustotu materiálu.

Napětí přes libovolný povrch s normálou  $\mathbf{n}$  je dáno:  $\mathbf{T} \cdot \mathbf{n} \leftrightarrow T_{ij} n_j$ . Napětí a výchylky musí být na rozhraní spojitě.

Tenzor napětí  $\mathbf{T}$  je symetrický, tj.  $T_{ij} = T_{ji}$ . Tenzor deformací  $\mathbf{S}$  je taktéž symetrický, tj.  $S_{kl} = S_{lk}$ . Tenzor elastických modulů  $\mathbf{C}$  má navíc *hlavní* symetrii, tj.  $C_{ijkl} = C_{klij}$ . Důsledkem těchto symetrií je existence maximálně 21 nezávislých elastických konstant pro materiál s nejvyšší anizotropií. Se zvětšující se úrovní symetrie materiálu počet nezávislých elastických konstant klesá, např. 3 pro kubické krystaly a pouze 2 pro izotropní materiály.

### Použití zkráceného zápisu

Pro výpočetní účely je často jednodušší uvažovat 6 nezávislých složek tenzoru napětí a deformací uspořádaných do vektorového tvaru:

$$\begin{aligned} \mathbf{T} &= [T_{11} & T_{22} & T_{33} & T_{23} = T_{32} & T_{31} = T_{13} & T_{12} = T_{21}]^T, \\ \mathbf{S} &= [S_{11} & S_{22} & S_{33} & 2S_{23} = 2S_{32} & 2S_{31} = 2S_{13} & 2S_{12} = 2S_{21}]^T, \end{aligned}$$

kde byla použita inženýrská definice smykových deformací (proto činitel 2 u některých členů). Dále budou velké dolní indexy označovat zkrácený zápis. Tedy

$$\begin{aligned} ij = 11 \rightarrow I = 1; & & ij = 22 \rightarrow I = 2; & & ij = 33 \rightarrow I = 3; \\ ij = 23 \vee 32 \rightarrow I = 4; & & ij = 31 \vee 13 \rightarrow I = 5; & & ij = 12 \vee 21 \rightarrow I = 6. \end{aligned}$$

Někdy je nutné přecházet tam a zpět mezi reprezentací tenzorovou (matice řádu 3) a reprezentací vektorovou (vektor o délce 6). Např. pro získání složek napětí a deformací v jiných souřadných soustavách je jednodušší použít maticovou (tenzorovou) reprezentaci, ale jinak je téměř vždy výhodnější používat zkráceného zápisu.

Konstitutivní vztahy ve zkráceném zápisu přejdou na

$$\begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ S_4 \\ S_5 \\ S_6 \end{bmatrix} \rightarrow \mathbf{T}_I = \mathbf{C}_{IJ} \mathbf{S}_J.$$

## Módy šíření v neohrazeném prostředí

Nechť je dáno homogenní neohrazené lineární elastické anizotropní prostředí, ve kterém se vyšetřuje možnost šíření rovinné harmonické vlny. V neohrazeném prostředí není třeba se starat o okrajové podmínky a tak stačí splnit výše uvedené elastodynamické rovnice. Rovinnou harmonickou vlnu lze vyjádřit následujícím předpisem pro výchylky

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{U} \exp \{ ik(\mathbf{l} \cdot \mathbf{r} - vt) \}, \quad (8.2)$$

kde  $\mathbf{U}$  je vektor výchylkových amplitud,  $\mathbf{l}$  jednotkový vektor ve směru šíření vlny,  $\mathbf{r} = x_1 \mathbf{e}_1 + x_2 \mathbf{e}_2 + x_3 \mathbf{e}_3$  vektor pozice,  $k = 2\pi/\lambda$  vlnové číslo,  $\lambda$  vlnová délka a  $v$  fázová rychlost vlny. Úhlová frekvence harmonické vlny je svázána s vlnovým číslem a rychlostí vztahem  $\omega = kv = 2\pi v/\lambda$ . Složky  $\mathbf{e}_i$  jsou jednotkové vektory podél směrů 1, 2 a 3 a symbol  $i$  označuje imaginární jednotku.

Dosazením vztahu (8.2) do elastodynamických rovnic (8.1) se získá vztah

$$C_{ijkl} l_j l_k^2 U_k = \rho \omega^2 U_i,$$

který lze přepsat na

$$\{ \Gamma_{ik} - \delta_{ik} \rho v^2 \} U_k = 0, \quad (8.3)$$

kde

$$\Gamma_{ik} = C_{ijkl} l_j l_l \quad (8.4)$$

se nazývá Christoffelova matice a vztah (8.3) Christoffelova rovnice. Vztah (8.3) popisuje problém vlastních čísel. Nezávisí na frekvenci, proto se v neohrazeném anizotropním prostředí šíří rovinné vlny bez disperze.

Snadno se zjistí, že Christoffelova matice je symetrická a za jistých neomezuujících podmínek kladených na elastické konstanty je pozitivně definitní. Ze spektrálního teorému pro pozitivně definitní symetrické matice vyplývá, že musí existovat tři reálné, kladné vlastní hodnoty pro  $\mathbf{\Gamma}$ . To znamená, že rychlosti fázových vln  $v$ , které jsou druhou

odmocninou těchto vlastních čísel dělených hustotou, budou reálné. Budou tudíž reprezentovat šířící se módy. Vlastní čísla se získají řešením charakteristické rovnice

$$\det \{ \Gamma_{ik} - \delta_{ik} \rho v^2 \} = 0. \quad (8.5)$$

Opět ze spektrálního teorému plyne, že pro každé vlastní číslo  $v^{(i)}$  existuje alespoň jeden reálný vlastní vektor. Mimoto lze vždy najít tři ortogonální vlastní vektory  $\mathbf{U}^{(i)}$ . Z toho vyplývá, že v libovolném homogenním anizotropním materiálu se podél libovolně zvoleného směru šíření  $\mathbf{l}$  vždy mohou šířit tři typy rovinných harmonických vln. Tyto tři vlny budou mít rozdílné fázové rychlosti  $v^{(i)}$  a odpovídající vektory výchylek  $\mathbf{U}^{(i)}$  budou vzájemně ortogonální. Směr vektoru výchylek se nazývá směr polarizace vlny. Vektor výchylek nemusí být obecně rovnoběžný nebo kolmý ke směru šíření. Pokud je polarizační směr vlny rovnoběžný se směrem šíření, jedná se o *čistou* podélnou vlnu. Vlny s polarizačním směrem kolmým na směr šíření jsou *čisté* příčné vlny. Pokud polarizační směry nejsou ani rovnoběžné, ani kolmé na směr šíření, vlny nejsou ani čisté podélné, ani čisté příčné. V takových případech, mód, jehož polarizace se nejméně liší od směru šíření, se nazývá *kvazi* podélná vlna, ostatní módy se nazývají *kvazi* příčné vlny.

V případě obecného anizotropního materiálu nelze obecně pro libovolný směr šíření zjednodušit charakteristickou rovnici na analytický tvar. To je možné pouze pro speciální případy šíření podél jistých směrů materiálové symetrie. Obecně se však musí řešení hledat numericky.

Při výpočtech Christoffelovy matice lze s výhodou použít následující postup. Vytvoří se matice směrových kosinů typu  $3 \times 6$

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} l_1 & 0 & 0 \\ 0 & l_2 & 0 \\ 0 & 0 & l_3 \\ 0 & l_3 & l_2 \\ l_3 & 0 & l_1 \\ l_2 & l_1 & 0 \end{bmatrix}.$$

Přímým rozvojem lze ukázat, že  $\mathbf{\Gamma} = \mathbf{L}^T \mathbf{C} \mathbf{L}$ , tj.

$$\mathbf{\Gamma} = \begin{bmatrix} l_1 & 0 & 0 & 0 & l_3 & l_2 \\ 0 & l_2 & 0 & l_3 & 0 & l_1 \\ 0 & 0 & l_3 & l_2 & l_1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_1 & 0 & 0 \\ 0 & l_2 & 0 \\ 0 & 0 & l_3 \\ 0 & l_3 & l_2 \\ l_3 & 0 & l_1 \\ l_2 & l_1 & 0 \end{bmatrix}.$$

Problém vlastních čísel odpovídající každému směru šíření v anizotropním materiálu má tři řešení se třemi fázovými rychlostmi se vzájemně ortogonální polarizací. Tyto

fázové rychlosti lze vykreslit jako funkci směru šíření v podobě tří trojrozměrných povrchů. Pokud se vykreslí vztah

$$\mathbf{V}^{(i)}(\mathbf{l}) = v^{(i)}\mathbf{l},$$

získají se tři povrchy fázových rychlostí. Pro izotropní materiály to jsou tři kulové plochy, větší odpovídá podélnému módu a dvě menší degenerovaným příčným módům.

Někdy je užitečnější vykreslovat tzv. plochy *pomalostí*

$$\mathbf{S}^{(i)}(\mathbf{l}) = \frac{\mathbf{l}}{v^{(i)}}.$$

Opět existují tři plochy reprezentující tři povrchy pomalostí. Libovolný směr v tomto prostoru představuje směr šíření a vzdálenost k povrchu pomalosti je dána převrácenou hodnotou fázové rychlosti.

Např. pro kubický krystal bcc železa, jehož elastické konstanty jsou uvedeny v tab. 8.1, a směr šíření [100] lze odvodit následující.

Matice tuhosti kubického krystalu je

$$\mathbf{C} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix}$$

Pro uvažovaný směr šíření [100] nabývá matice směrových kosinů hodnoty

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}.$$

$c_{11}$ [GPa]	$c_{12}$ [GPa]	$c_{44}$ [GPa]	$\rho$ [kg m <sup>-3</sup> ]
243,3	145,0	116,0	7900

Tab. 8.1: Elastické konstanty a hustota železa při teplotě 0 K. Převzato z [58].

Christoffelova matice nabývá tvaru

$$\mathbf{\Gamma} = \begin{bmatrix} c_{11} & 0 & 0 \\ 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & c_{44} \end{bmatrix}.$$

a charakteristická rovnice (8.5) má tvar

$$(c_{11} - \rho v^2) (c_{44} - \rho v^2) (c_{44} - \rho v^2) = 0.$$

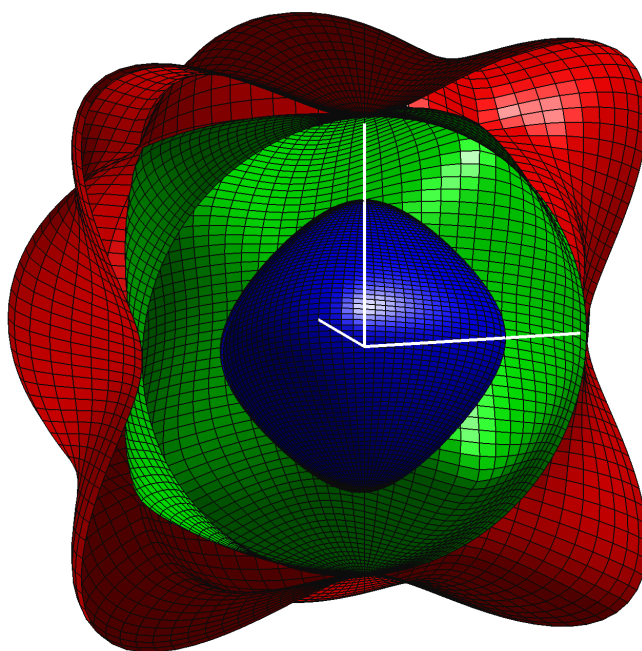
Dospělo se ke stejné rovnici, k jaké by se dospělo v izotropním případě, tj. jedná se o jednu čistě podélnou vlnu a dvě degenerované čistě příčné vlny. To je však pravda pouze v případě, kdy se jedná o směr šíření podél osy kubického krystalu.

Obdobně se může postupovat pro libovolný směr. Rychlosti pro význačné směry, jako např.  $[100]$  – hrana,  $[110]$  – stěnová úhlopříčka a  $[111]$  – tělesová úhlopříčka, jsou shrnuty v tab. 8.2. Tyto rychlosti vypočtené z teorie kontinua byly během MD simulací zcela uspokojivě ověřeny.

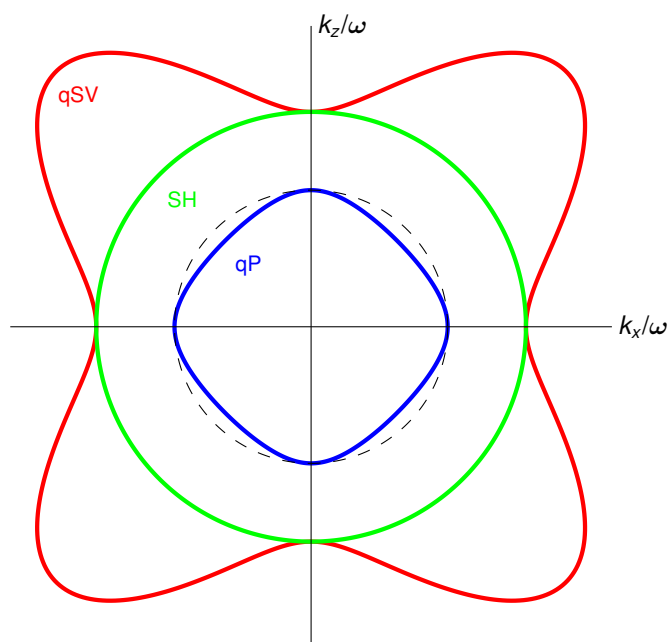
Konečně pomalostní plochy bcc železa jsou zobrazeny na obr. 8.3. Na obr. 8.4 je pak zobrazen řez pomalostními plochami v rovině  $x-z$ . Modrou barvou je zobrazen nejrychlejší kvazi podélný mód, zelená barva odpovídá čistě příčnému módu a červená kvazi příčnému módu.

Rychlost	$\langle 100 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$
$c_L$ [m s <sup>-1</sup> ]	5550	6266	6487
$c_T$ [m s <sup>-1</sup> ]	3832	2494	3007
$c_t$ [m s <sup>-1</sup> ]	3832	3832	3007

Tab. 8.2: Rychlosti šíření vln ve význačných směrech.



Obr. 8.3: Pomalostní plochy bcc železa.

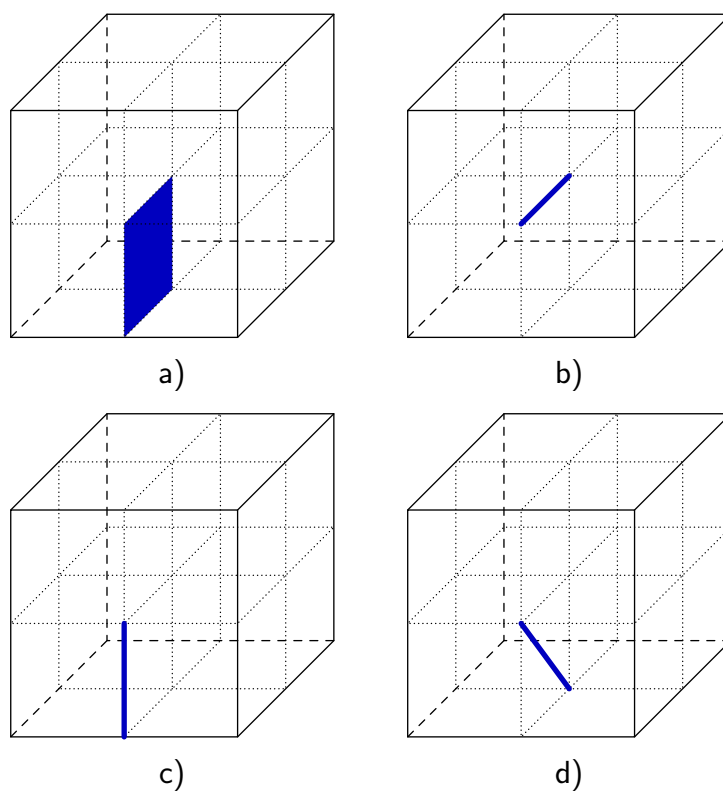


Obr. 8.4: Řez pomalostní plochou v rovině  $x-z$ .

## 8.3 Výsledky a diskuze

Pro ilustraci dosažených výsledků jsou v této kapitole uvedeny mapy rozložení modulu rychlosti pro vybrané druhy testů. Při zobrazování modulu rychlosti, který je úměrný odmocnině z kinetické energie, nejlépe vyniknou čela napěťových vln.

Vzhledem ke kubické symetrii uvažovaných materiálů lze vykreslovat pouze dílčí oblasti (viz obr. 8.5) celého vzorku.



Obr. 8.5: Schéma zobrazovaných oblastí použitých v následujících obrázcích.

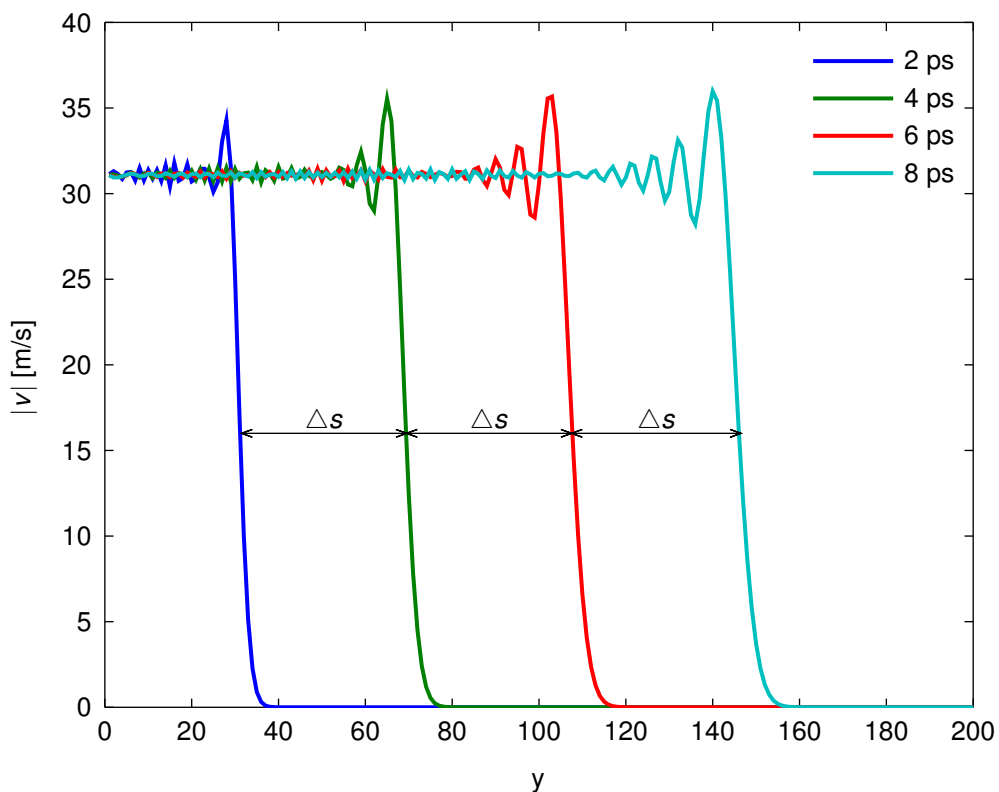


## Rychlý celoplošný tah na vnější stěně krychlového vzorku.

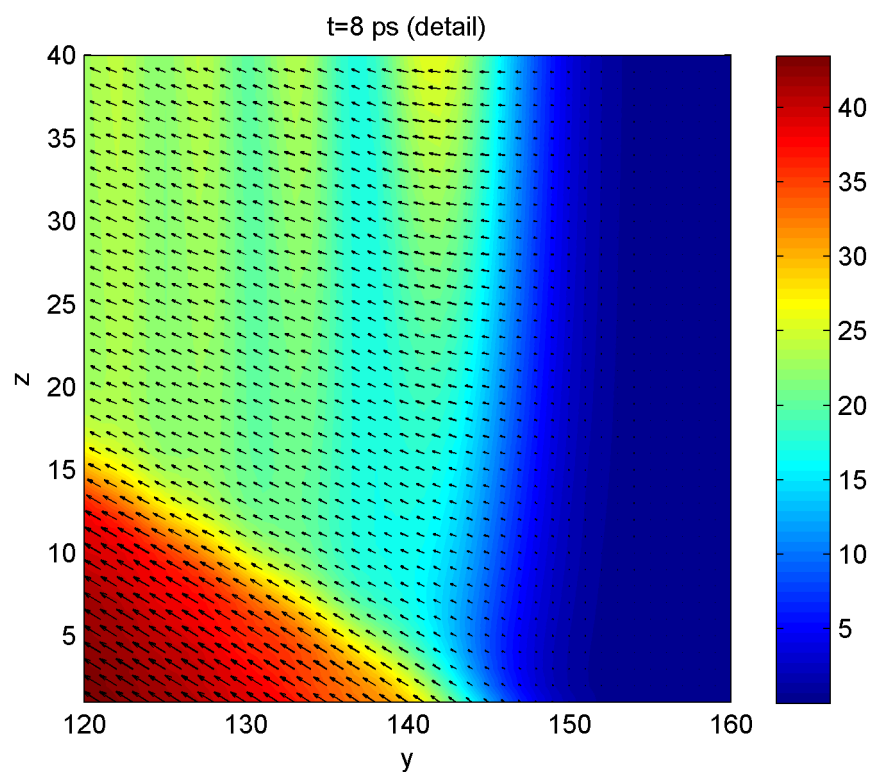
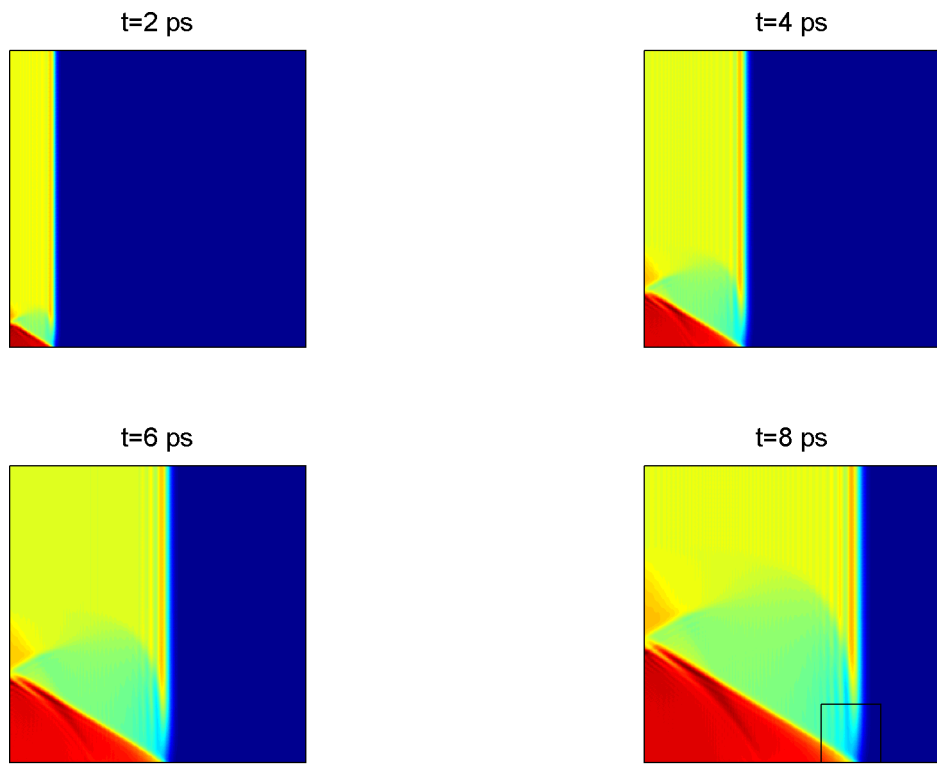
Na obr. 8.6 jsou vyneseny hodnoty modulů rychlostí jednotlivých atomů na ose  $y$  (viz obr. 8.5b) pro časy: 2, 4, 6 a 8 ps od počátku simulace, tj. v simulačních krocích 200, 400, 600 a 800. Na vodorovné ose je uvedeno pořadí atomární vrstvy krystalu. Odpovídající kartézské souřadnice atomů se z nich získají vynásobením mřížkovou konstantou ( $a_0 = 2,8665 \text{ \AA}$ ). Průběhy na tomto obrázku lze použít pro stanovení rychlosti šíření podélné vlny ve směrech  $\langle 100 \rangle$ . Teoretická hodnota pro tyto směry uvedená v tab. 8.2 činí 5550 m/s. Hodnota odečtená z grafu je přibližně 5480 m/s. Chyba tudíž činí asi 1,3%, což je více než uspokojivý výsledek.

Na obr. 8.7 je znázorněno rozložení absolutní velikosti rychlosti pro rychlý (viz obr.8.2b) celoplošný tah na vnější stěně krychlového vzorku v časech: 2, 4, 6 a 8 ps od počátku simulace, tj. v simulačních krocích 200, 400, 600 a 800. Na obrázku je zachycen levý dolní kvadrant centrální vrstvy atomů krychlového vzorku (viz obr. 8.5a) podél hlavního směru šíření napěťové vlny. V obrázku pro  $t=8 \text{ ps}$  je zakreslen výřez, jehož detail je pak společně s polarizací vln zobrazen v dolní části obrázku. Údaje uvedené podél os tohoto detailu udávají pro snazší orientaci pořadí atomární vrstvy krystalu.

Na obrázku 8.7 je možné sledovat hlavní čelo postupující podélné vlny, od dolní stěny se vytvářející čelo příčné vlny a čelo vlny kónické. Na detailu obrázku lze jasně rozeznat jak postupující čelo podélné vlny, která má polarizaci shodnou se směrem šíření, tak budující se vlnu příčnou a kónickou (von Schmidovu), jejíž polarizace je kolmá na směr šíření.



Obr. 8.6: Moduly rychlostí jednotlivých atomů na ose  $y$  v simulačních časech 2, 4, 6 a 8 ps.

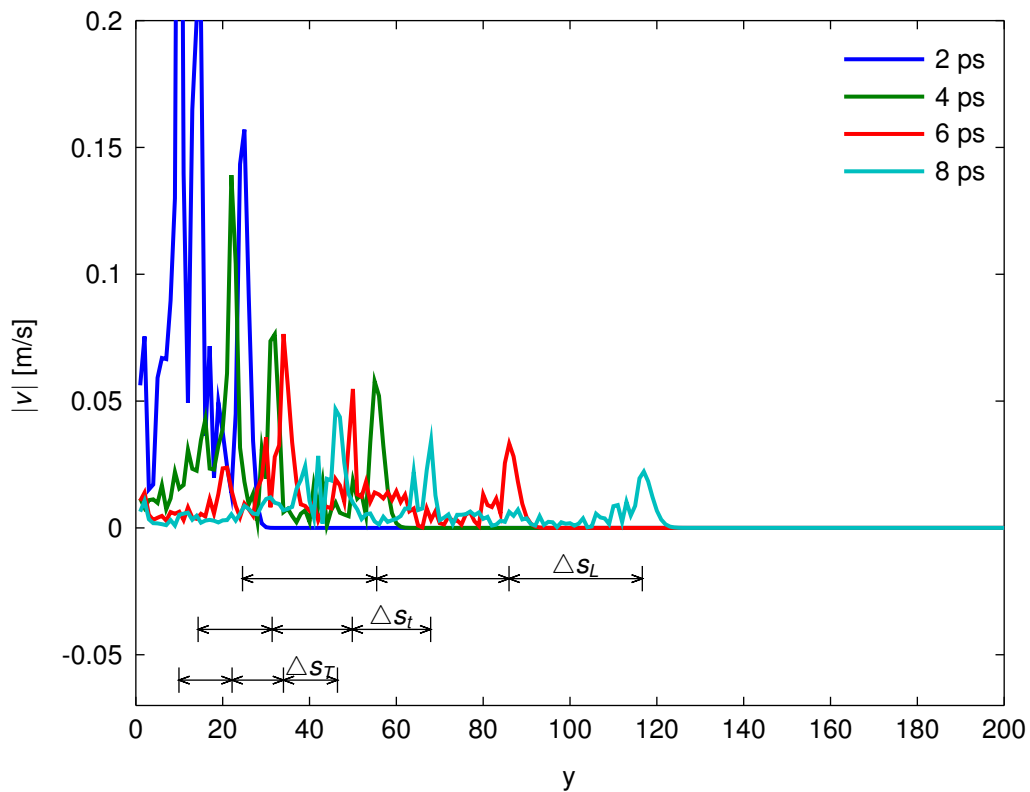


Obr. 8.7: Rychlý cel plošný tah na vnější stěně krychlového vzorku.

## Rychlý lokální tah uprostřed vnější stěny krychlového vzorku.

Na obr. 8.8 jsou vyneseny hodnoty modulů rychlostí jednotlivých atomů na diagonále levého dolního kvadrantu centrální vrstvy atomů krychlového vzorku (viz obr. 8.5d) pro časy: 2, 4, 6 a 8 ps od počátku simulace, tj. v simulačních krocích 200, 400, 600 a 800. Na vodorovné ose je uvedeno pořadí atomární vrstvy krystalu. Odpovídající kartézské souřadnice atomů se z nich získají vynásobením mřížkovou konstantou ( $a_0 = 2,8665 \text{ \AA}$ ) a  $\sqrt{2}$  (jedná se o diagonálu). Průběhy na tomto obrázku lze použít pro stanovení rychlosti šíření vln ve směrech  $\langle 110 \rangle$ . Teoretické hodnoty pro tyto směry, hodnoty odečtené z grafu a jejich relativní chyby jsou uvedeny v tab. 8.3. Z chyb uvedených v tabulce je patrná velice dobrá shoda s teorií kontinua.

Na obr. 8.9 je zobrazen průběh závislosti složek rychlostí  $v_x$  na  $v_y$  vybraného atomu na povrchu vzorku v blízkosti buzení (ve směru  $[100]$ , viz obr. 8.5c) v čase 7,8 až 9,4 ps. Zcela zřejmý je eliptický pohyb atomu. Lze tudíž předpokládat, že se po povrchu vzorku šíří v daném směru Rayleighova povrchová vlna.



Obr. 8.8: Moduly rychlostí jednotlivých atomů na diagonále.

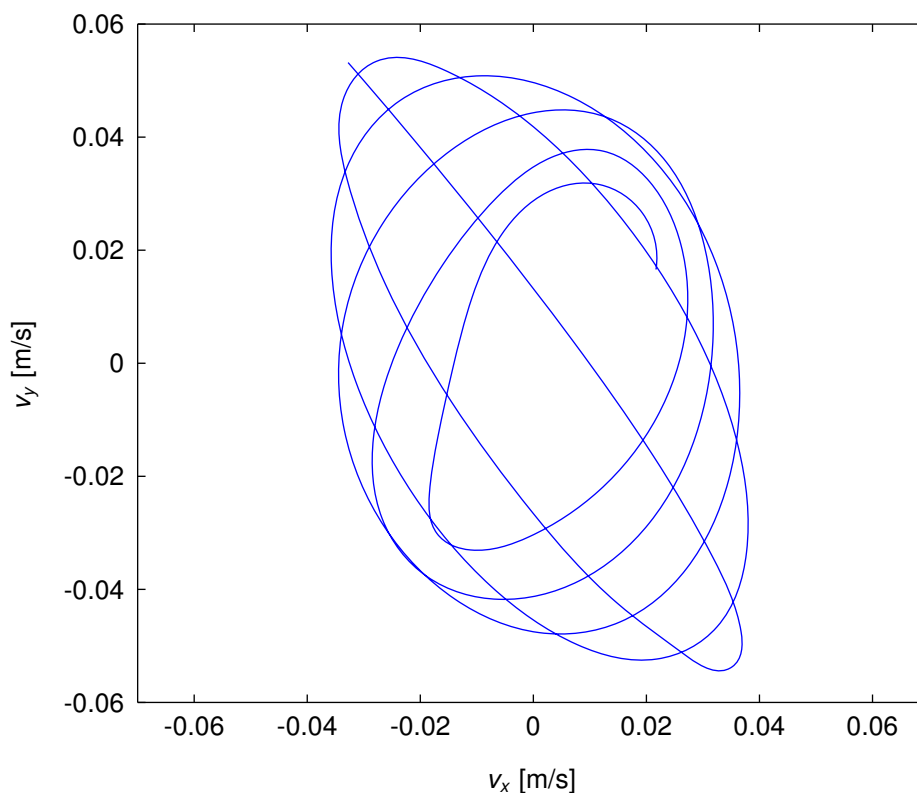
Rychlost	Teorie	Simulace	Chyba [%]
$c_L$ [ $\text{m s}^{-1}$ ]	6266	6221	0,72
$c_T$ [ $\text{m s}^{-1}$ ]	2494	2467	1,08
$c_t$ [ $\text{m s}^{-1}$ ]	3832	3700	3,44

Tab. 8.3: Porovnání rychlosti šíření vln ve směru  $\langle 110 \rangle$ .

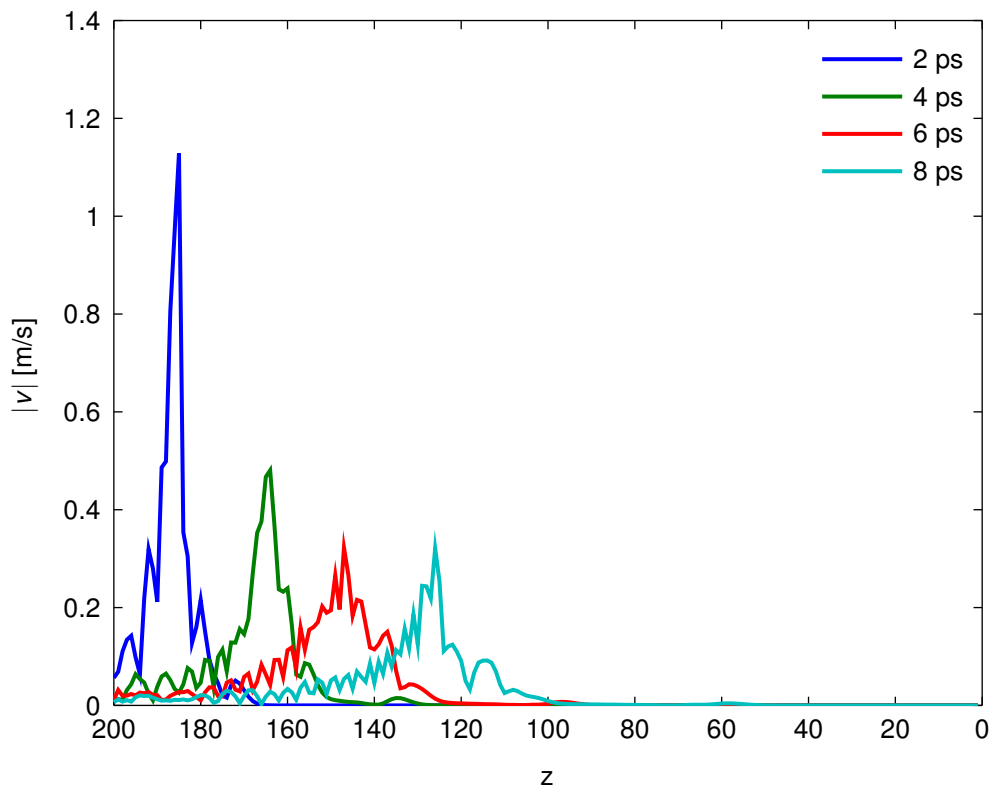
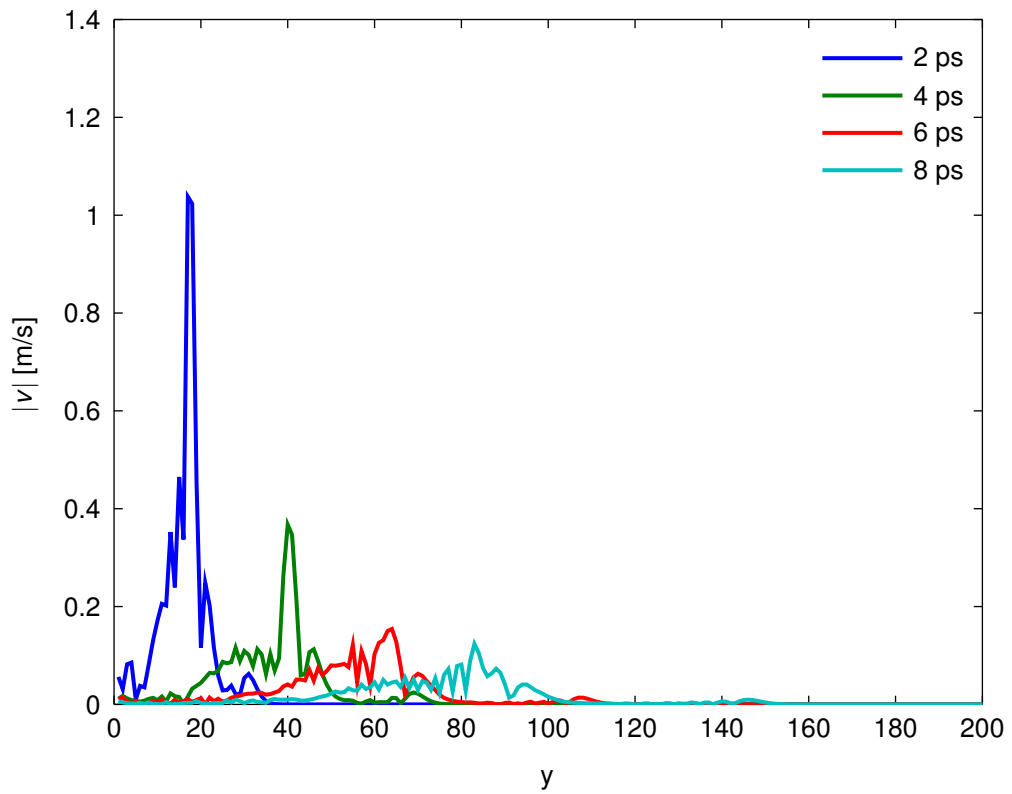
Porovnání modulů rychlosti jednotlivých atomů na horní (viz obr. 8.5b) resp. levé (viz obr. 8.5c) hraně zobrazovaného čtverce je znázorněno na obr. 8.10 pro simulační časy 2, 4, 6 a 8 ps. Z porovnání je opět patrná existence dominantní Rayleighovy vlny, která se šíří na povrchu vzorku. Na obrázku si lze též všimnout menšího poklesu amplitudy povrchových vln.

Na obr. 8.11 je znázorněno rozložení absolutní velikosti rychlosti pro rychlý (obr. 8.2b) lokální tah uprostřed vnější stěny křochového vzorku v časech: 2, 4, 6 a 8 ps od počátku simulace, tj. v simulačních krocích 200, 400, 600 a 800. Na obrázku je opět zachycen levý dolní kvadrant centrální vrstvy atomů křochového vzorku (viz obr. 8.5a) podél hlavního směru šíření napěťové vlny. V obrázku pro  $t=8$  ps je opět zakreslen výřez, jehož detail je pak společně s polarizací vln zobrazen v dolní části obrázku. Údaje uvedené podél os tohoto detailu udávají pro snazší orientaci pořadí atomární vrstvy krystalu. Na detailu obrázku je možné opět vysledovat eliptický charakter polarizace povrchové vlny.

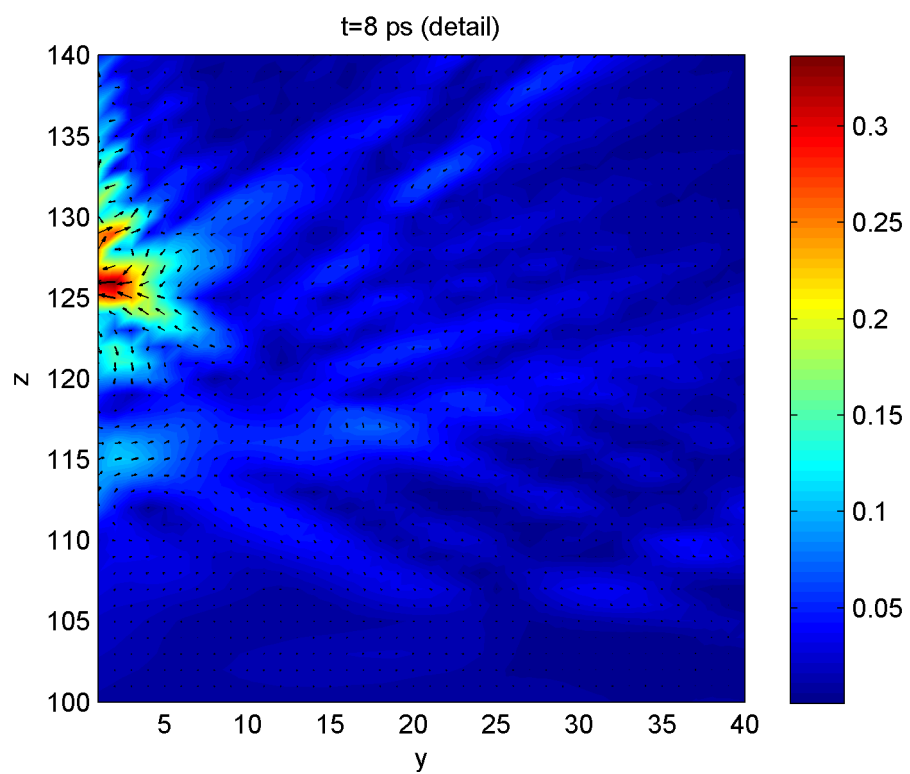
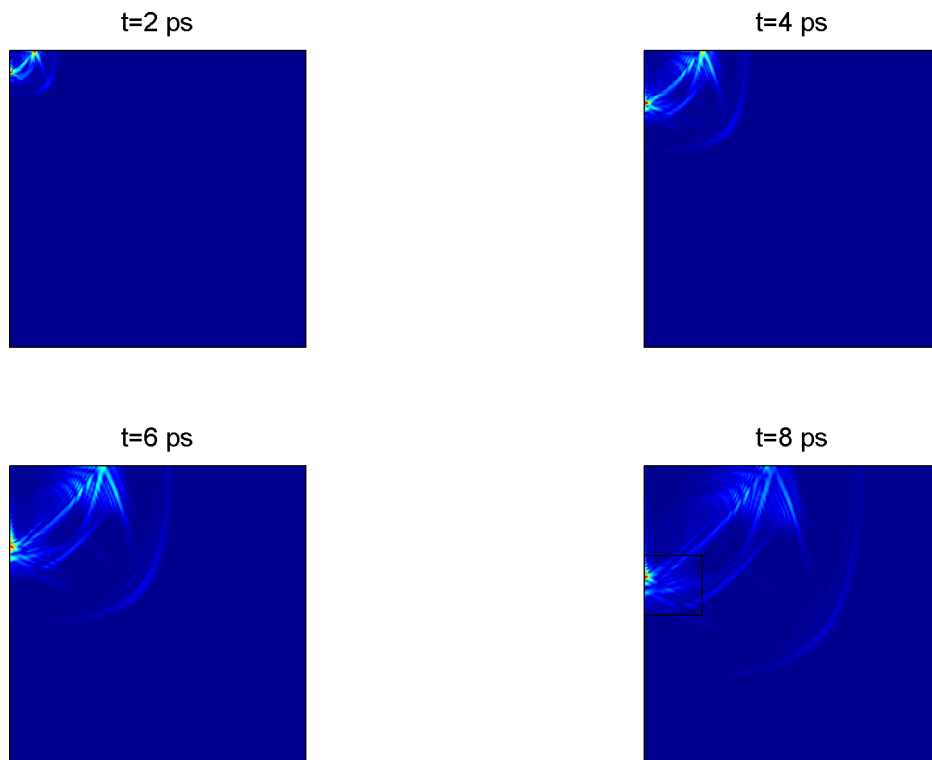
Komplexní pohled na stav simulace v čase 10 ps poskytuje obr. 8.12. Jedná se o výřez křochového vzorku, jak je schématicky znázorněno na obr. 8.13. Opět se jedná o zobrazení modulu rychlosti jednotlivých atomů. Do obrázku jsou zakreslena čela jednotlivých grupových rychlostí. Z obrázku je patrná dobrá shoda s teorií kontinua.



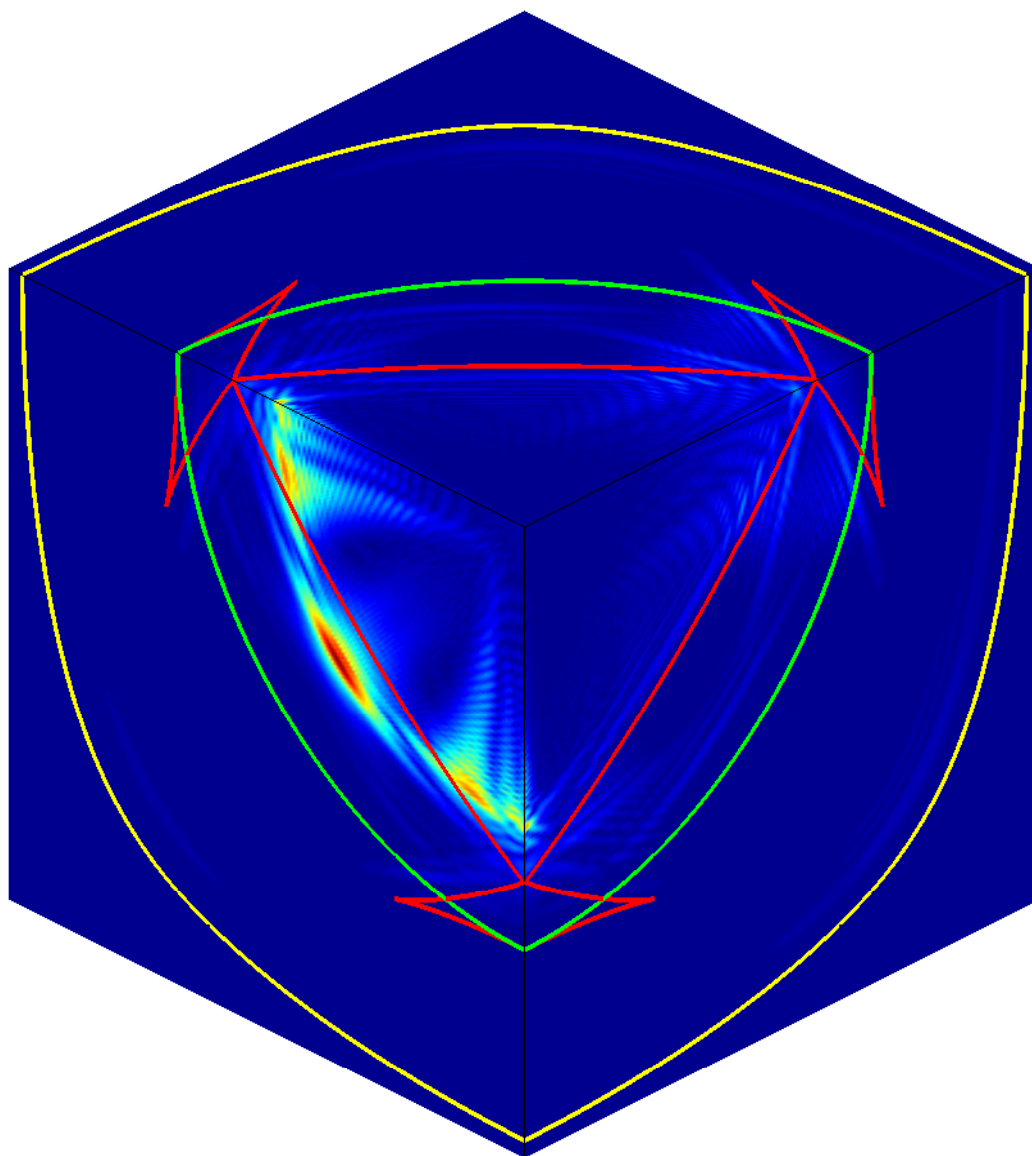
Obr. 8.9: Průběh  $v_x$  vers.  $v_y$  atomu na povrchu vzorku.



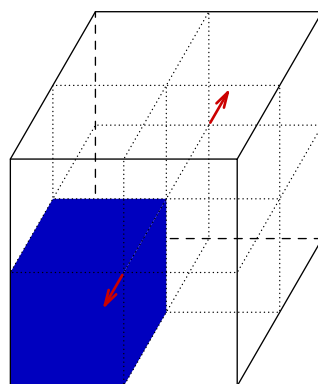
Obr. 8.10: Porovnání modulů rychlosti jednotlivých atomů na ose  $y$  (nahore) a povrchu (dole) v simulačních časech 2, 4, 6 a 8 ps.



Obr. 8.11: Rychlý lokální tah uprostřed vnější stěny vzorku.



Obr. 8.12: Lokální tah uprostřed vnější stěny v čase 10 ps.



Obr. 8.13: Zobrazovaná část krychlového vzorku.

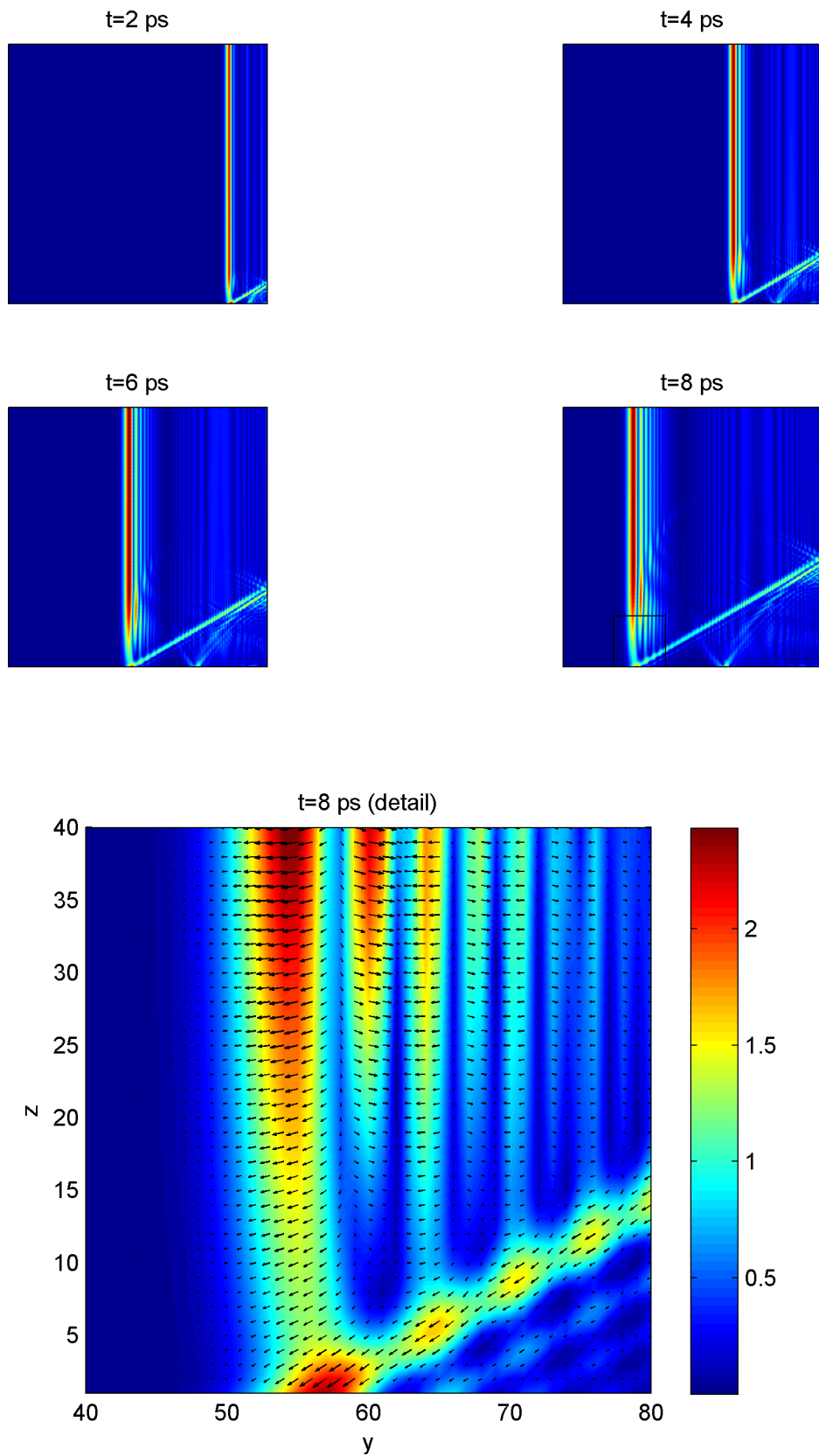
## **Rychlá celoplošná exploze v centrální rovině krychlového vzorku.**

Na obr. 8.14 je znázorněno rozložení absolutní velikosti rychlosti pro rychlou (viz obr. 8.2b) celoplošnou explozi v centrální rovině krychlového vzorku v časech: 2, 4, 6 a 8 ps od počátku simulace, tj. v simulačních krocích 200, 400, 600 a 800. Na obrázku je opět zachycen levý dolní kvadrant centrální vrstvy atomů krychlového vzorku (viz obr. 8.5a) podél hlavního směru šíření napěťové vlny. V obrázku pro  $t=8$  ps je opět zakreslen výřez, jehož detail je pak společně s polarizací vln zobrazen v dolní části obrázku. Údaje uvedené podél os tohoto detailu udávají pro snazší orientaci pořadí atomární vrstvy krystalu. Na detailu obrázku lze jasně rozeznat jak postupující čelo podélné vlny, která má polarizaci shodnou se směrem šíření, tak budující se vlnu příčnou a kónickou, jejíž polarizace je kolmá na směr šíření.

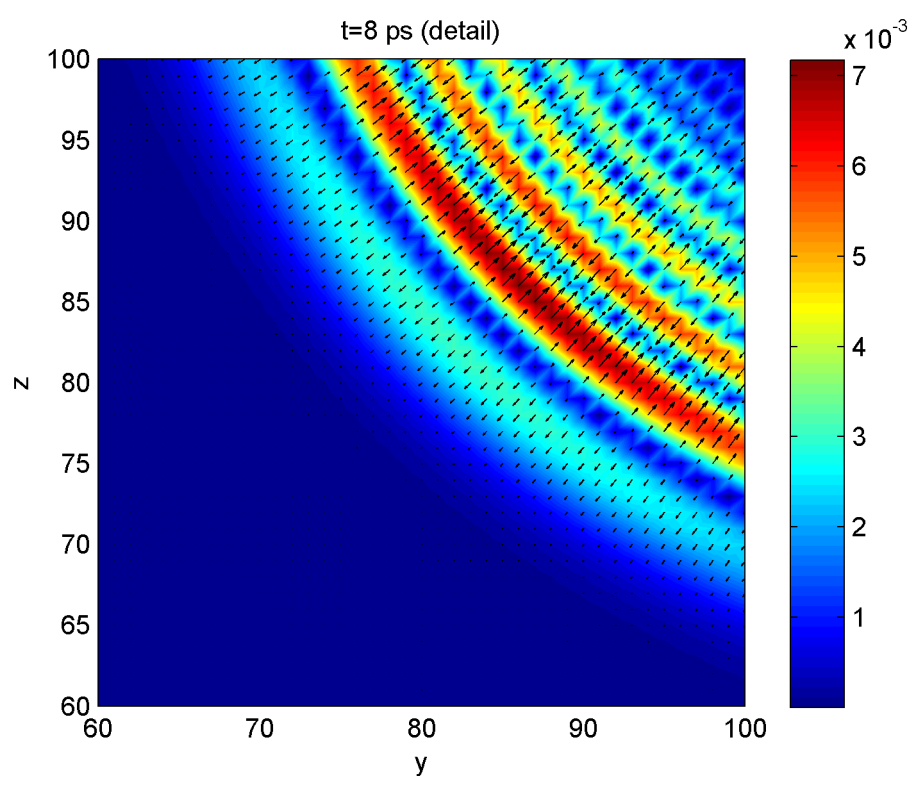
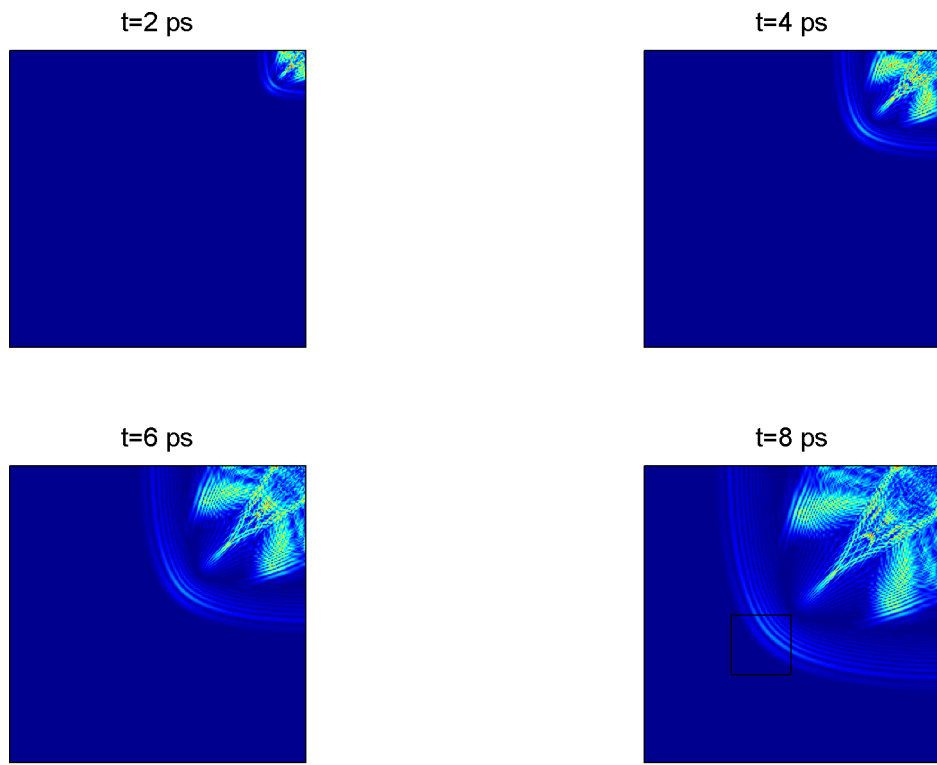
## **Rychlá exploze ve středu krychlového vzorku.**

Na obr. 8.15 je znázorněno rozložení absolutní velikosti rychlosti pro rychlý (obr. 8.2b) explozi ve středu krychlového vzorku v časech: 2, 4, 6 a 8 ps od počátku simulace, tj. v simulačních krocích 200, 400, 600 a 800. Na obrázku je zachycen levý dolní kvadrant centrální vrstvy atomů krychlového vzorku (viz obr. 8.5a) podél hlavního směru šíření napěťové vlny. V obrázku pro  $t=8$  ps je zakreslen výřez, jehož detail je pak společně s polarizací vln zobrazen v dolní části obrázku. Údaje uvedené podél os tohoto detailu udávají pro snazší orientaci pořadí atomární vrstvy krystalu. Na detailu obrázku lze pozorovat postupující čelo kulové podélné vlny, která má polarizaci shodnou se směrem šíření.





Obr. 8.14: Rychlá celoplošná exploze v centrální rovině křehkého vzorku.



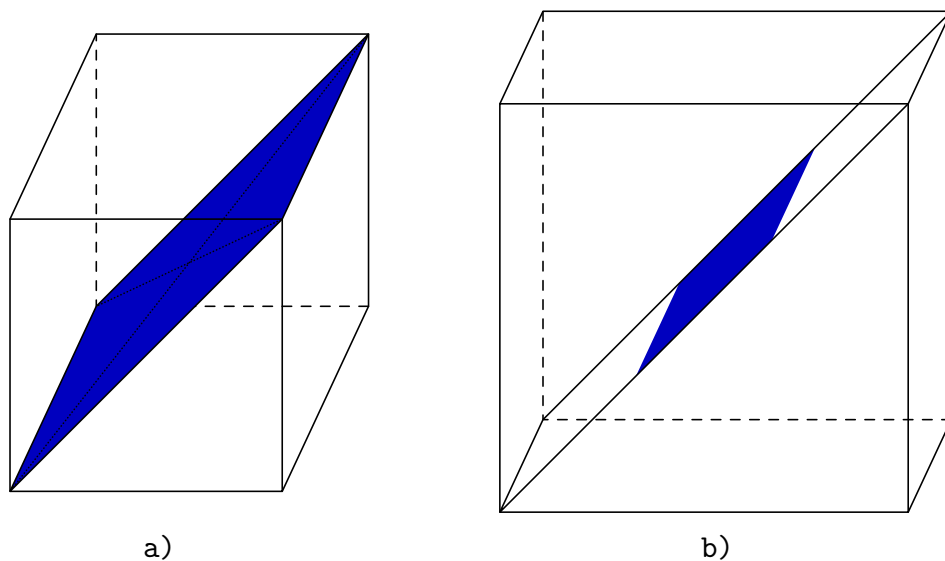
Obr. 8.15: Rychlá exploze ve středu krychlového vzorku.

## Diagonální rovina krychlového vzorku

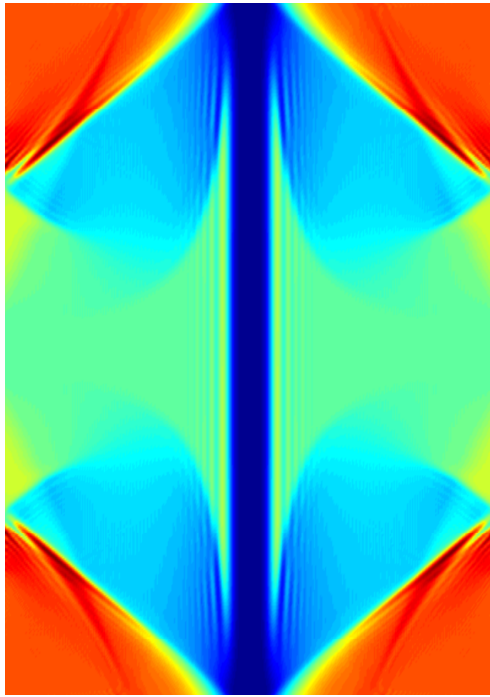
Na obr. 8.17 je znázorněno rozložení absolutní velikosti rychlosti pro několik druhů testů. Ve všech případech se jedná o rychlé buzení, viz obr. 8.2b, a časový krok ve všech obrázcích je 1000, tj. simulace dosáhla 10 ps. Na obrázku je zachycena diagonální rovina krychlového vzorku, viz obr. 8.16a. Data z těchto obrázků lze využít pro stanovení rychlostí šíření vln ve směru tělesových úhlopříček [111].

## Diagonální rovina deskového vzorku

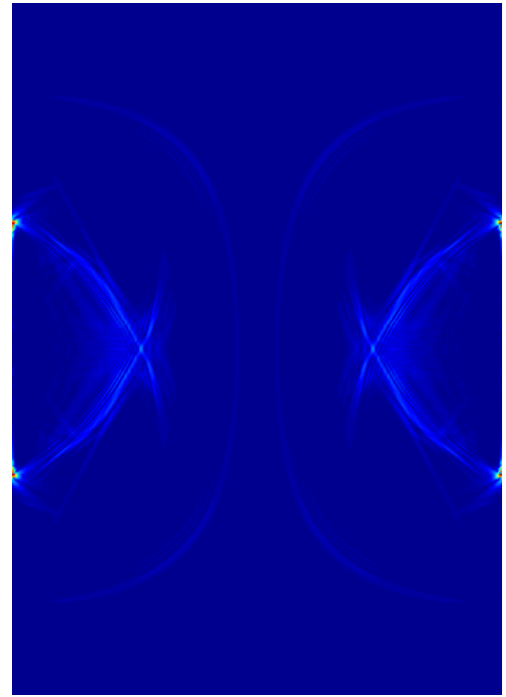
Na obr. 8.18 resp. 8.19 je znázorněno rozložení absolutní velikosti rychlosti pro několik druhů testů. Ve všech případech se jedná o rychlé buzení, viz obr.8.2b, a časový krok je na levých obrázcích 300, tj. 3 ps, a na pravých 600, tj. 6 ps. Na obrázku je zachycena diagonální rovina deskového vzorku, viz obr. 8.16b. Na obr. 8.18 pro celoplošný tah a obr. 8.19 pro celoplošnou explozi si lze všimnout naprosto rovných čel podélných vln a absence kónických vln, což je způsobeno zavedením periodických okrajových podmínek.



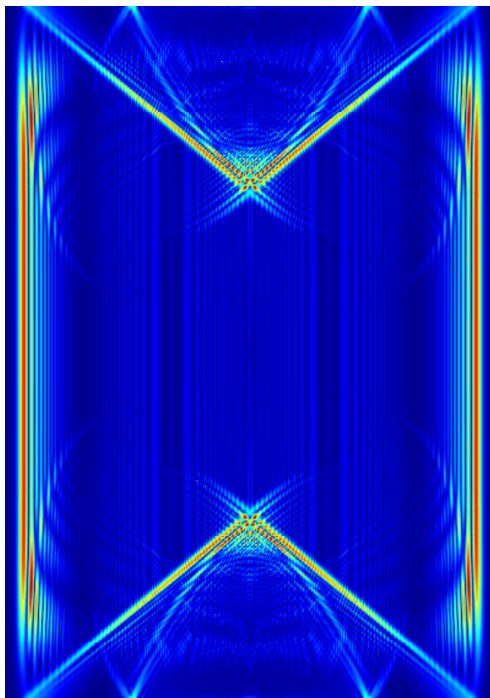
Obr. 8.16: Zobrazovaná diagonální část: a) krychlového, b) deskového vzorku.



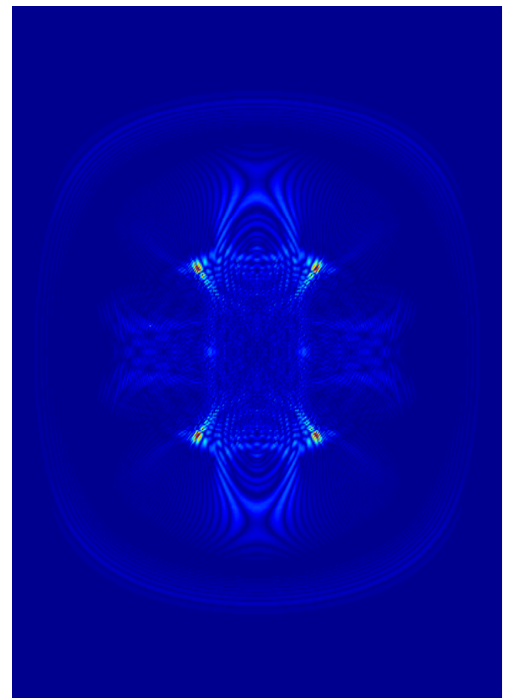
a)



b)

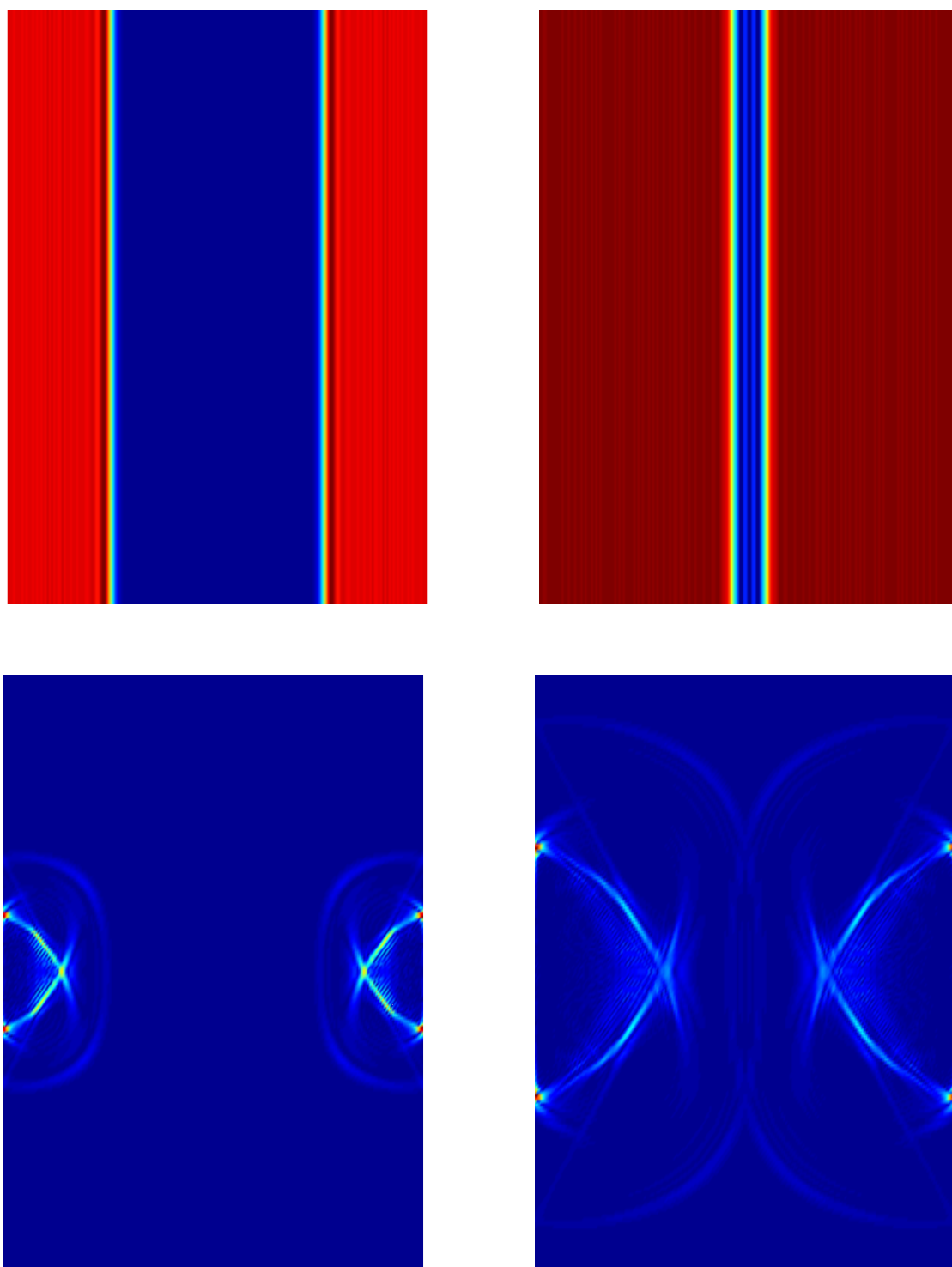


c)

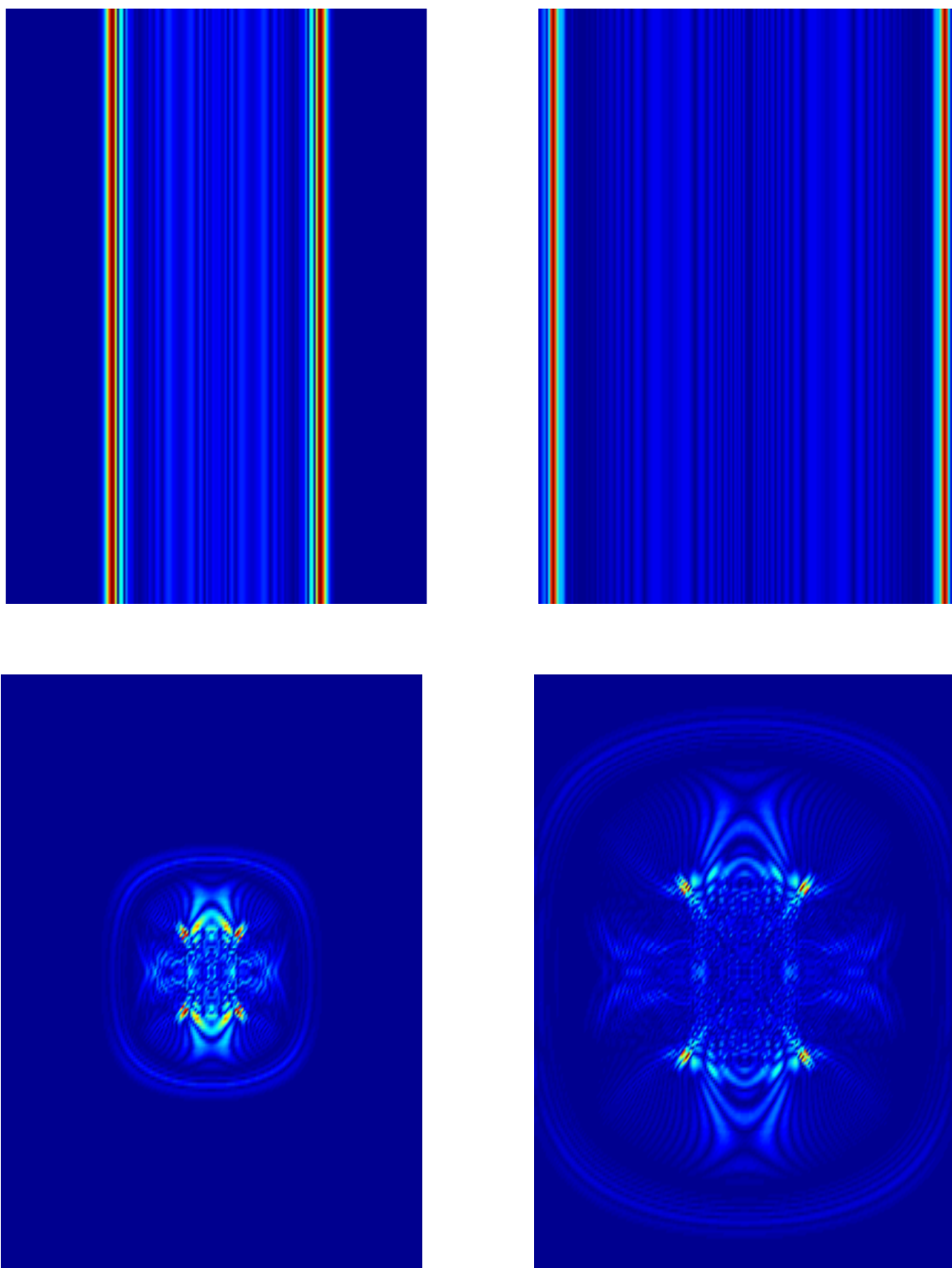


d)

Obr. 8.17: a) Celoplošný tah na vnějších stěnách krychle.  
 b) Lokální tah uprostřed vnějších stěn krychle.  
 c) Celoplošná exploze v centrální rovině krychle.  
 d) Exploze ve středu krychle.  
 Časový krok ve všech obrázcích: 1000.



Obr. 8.18: Celoplošný tah na vnějších stěnách nekonečné desky (nahore).  
 Lokální tah uprostřed vnějších stěn nekonečné desky (dole).  
 Časový krok: 300 (vlevo) a 600 (vpravo).



Obr. 8.19: Celoplošná exploze v centrální rovině nekonečné desky (nahore).  
 Exploze ve středu nekonečné desky (dole).  
 Časový krok: 300 (vlevo) a 600 (vpravo).

# Závěr

Habilitační práce pojednává o aplikování simulační techniky založené na molekulární dynamice při modelování: šíření trhlin a mechanismu jejich růstu, formování skluzových procesů u čela trhlin a šíření napěťových vln v materiálu.

V práci je uveden podrobný popis molekulární dynamiky, její historie a současný stav. Podrobně je popsán základní aparát molekulární dynamiky. Pozornost je věnována modelování fyzikálních systémů pomocí Lennardova-Jonesova potenciálu a algoritmům časové integrace. Popis práce se simulačním programem molekulární dynamiky zahrnuje všechny kroky simulace; od samotného spuštění až po získání výsledků. Nastíněn je návrh meziatomových potenciálů, vysvětleny problémy s párovými potenciály a popsány vícečásticové potenciály pro kovy. Stručně je zmíněna metoda molekulární dynamiky prvotních principů.

Relativně malou, ale o to důležitější, část práce tvoří popis hardwaru a softwaru, který byl použit při vlastních simulacích, včetně výsledků ověřovacích testů: povrchová relaxace, teplotní roztažnost a Hookeův zákon.

Stěžejní výsledky jsou popsány v kap. 7, která se věnuje popisu simulací a výsledkům křehce-tvárného chování mikrotrhlin v bcc krystalu železa. Tyto výsledky byly publikovány v *Materials Science Forum* [72] a v *Czechoslovak Journal of Physics* [73] a budou prezentovány v tomto roce na konferenci *ECF 16 Failure Analysis of Nano and Engineering Materials and Structures* v Řecku.

V kap. 8 jsou uvedeny další významné výsledky simulací šíření napěťových vln v krys-talech různých kovů pro potřeby nanodiagnostiky. Dílčí poznatky tohoto výzkumu byly publikovány v [74].

Na tyto práce naváže následný výzkum, který se bude zabývat vyšetřováním chování napěťových vln při postupu přes materiálovou trhlinu a studiem vlivu velikosti buzení na nelineární chování modelu. Na danou problematiku bude podán návrh grantu.

Z dosažených výsledků je patrné, že použitý vícečásticový potenciál zaručuje dobrou shodu s teorií kontinua a je tudíž vhodný jak pro výzkum chování trhlin, tak pro modelování šíření napěťových vln.

# Literatura

- [1] M. P. Allen, D. J. Tildesley:  
Computer simulation of liquids.  
Oxford University Press, New York, 1987
- [2] Molecular dynamics simulation of statistical-mechanical systems.  
G. Ciccotti a W. G. Hoover (eds.), NorthHolland, 1986
- [3] J. M. Haile:  
Molecular dynamics simulation.  
Wiley, 1992
- [4] D. W. Heermann:  
Computer simulation methods.  
Springer, 1986
- [5] R. W. Hockney, J. W. Eastwood:  
Computer simulation using particles.  
IOP Publishing, 1988
- [6] W. G. Hoover:  
Computational statistical mechanics.  
Elsevier, 1991
- [7] D. C. Rapaport:  
The art of molecular dynamics simulation.  
Cambridge Univ. Press, 1995
- [8] B. J. Alder, T. E. Wainwright:  
*Phase Transition for a Hard Sphere System.*  
J. Chem. Phys., Vol. 27, 1957, s. 1208-1209
- [9] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, G. H. Vineyard:  
*Dynamics of Radiation Damage.*  
Phys. Rev., Vol. 120, 1960, s. 1229-1253
- [10] A. Rahman:  
*Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon.*  
Phys. Rev., Vol. 136, 1964, s. A405-A411



- [11] L. Verlet:  
*Computer "Experiments" on Classical Fluids.*  
*I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules.*  
 Phys. Rev., Vol. 159, 1967, s. 98-103
- [12] L. Verlet:  
*Computer "Experiments" on Classical Fluids.*  
*II. Equilibrium Correlation Functions.*  
 Phys. Rev., Vol. 165, 1968, s. 201-214
- [13] J.P. Hansen, L. Verlet:  
*Phase Transitions of the Lennard-Jones System.*  
 Phys. Rev., Vol. 184, 1969, s. 151-161
- [14] Simulation of liquids and solids.  
 G. Ciccotti, D. Frenkel, I. R. McDonald (eds.), NorthHolland, 1987
- [15] H. J. C. Berendsen:  
*Biophysical Applications of Molecular Dynamics.*  
 Comp. Phys. Commun., Vol. 44, 1987, s. 233-242
- [16] J. P. Hansen, I. R. McDonald:  
 Theory of simple liquids.  
 2. vydání, Academic, 1986
- [17] C. Kittel:  
 Introduction to solid state physics.  
 Wiley, 1995
- [18] R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sands:  
 Feymannovy přednášky z fyziky s řešenými příklady. Díl 1.  
 Fragment, 2000, Kapitola 9 („Newtonovy zákony dynamiky“.)
- [19] H. C. Andersen:  
*Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature.*  
 J. Chem. Phys., Vol. 72, 1980, s. 2384-2393
- [20] M. Parrinello, A. Rahman:  
*Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study.*  
 Phys. Rev. Lett., 45, 1980, s. 1196-1199
- [21] M. Parrinello, A. Rahman:  
*Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method.*  
 J. Appl. Phys., Vol. 52, 1981, s. 7182-7190
- [22] S. Nosé:  
*A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble.*  
 Molec. Phys., Vol. 52, 1984, s. 255-268
- [23] W. G. Hoover:  
*Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions.*  
 Phys. Rev. A, Vol. 31, 1985, s. 1695-1697

- [24] F. Ercolessi, M. Parrinello, E. Tosatti:  
*Simulation of gold in the glue model.*  
Philos. Mag. A, Vol. 58, 1988, s. 213-226
- [25] A. E. Carlsson:  
In Solid State Physics, Adv. in research and Applications,  
H. Ehrenreich a D. Turnbull (eds.)  
Academic, New York, Vol. 43, 1990, s. 1
- [26] M. W. Finnis, J. E. Sinclair:  
*A simple empirical N-body potential for transition metals.*  
Phil. Mag. A, Vol. 50, 1984, s. 45-55
- [27] M. S. Daw, M. I. Baskes:  
*Embedded-atom method: Derivation and application to impurities,  
surfaces, and other defects in metals.*  
Phys. Rev. B, Vol. 29, 1984, s. 6443-6453
- [28] S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Daw:  
*Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt,  
and their alloys.*  
Phys. Rev. B, Vol. 33, 1986, s. 7983-7991
- [29] K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, M. J. Puska:  
*Interatomic interactions in the effective-medium theory.*  
Phys. Rev. B, Vol. 35, 1987, s. 7423-7442
- [30] A. P. Sutton, J. Chen:  
*Long-range Finnis-Sinclair potentials.*  
Philos. Mag. Lett., Vol. 61, 1990, s. 139-146
- [31] R. Car, M. Parrinello:  
*Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory.*  
Phys. Rev. Lett., Vol. 55, 1985, s. 2471-2474
- [32] D. K. Remler, P. A. Madden:  
*Molecular dynamics without effective potentials via the Car-Parrinello approach.*  
Molec. Phys., Vol. 70, 1990, s. 921-966
- [33] M. C. Payne, M. P. Teter, C. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos:  
*Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations:  
molecular dynamics and conjugate gradients.*  
Rev. Mod. Phys., Vol. 64, 1992, s. 1045-1097
- [34] G. Galli, A. Pasquarello:  
In Computer simulation in chemical physics.  
M. P. Allen a D. J. Tildesley (eds.),  
Kluwer, 1993, s. 261

- [35] G. J. Ackland, D. J. Bacon, A. F. Calder, T. Harry:  
*Computer simulations of point defect propeties in dilute Fe-Cu alloy using a many-body inetratomic potential.*  
Phil. Mag. A, Vol. 75, 1997, s. 713-732
- [36] K. Rektorys a kol.:  
Přehled užité matematiky II.  
SNTL Praha, 1988
- [37] URL: <http://www.openmp.org>
- [38] URL: <http://docs.sun.com/source/819-3694/>
- [39] R. Chandra, R. Menon, L. Dagum, D. Kohr, D. Maydan, J. McDonald:  
Parallel Programming in OpenMP.  
Academic Press, 2001
- [40] URL: <http://www-unix.mcs.anl.gov/mpi>
- [41] URL: <http://www-unix.mcs.anl.gov/mpi/mpich/>
- [42] URL: <http://www.lam-mpi.org/>
- [43] P. Pacheco:  
Parallel Programming With MPI.  
Morgan Kaufmann, 1996
- [44] D. Frenkel, B. Smit:  
Understanding Molecular Simulations.  
Academic Press, New York, 1996
- [45] URL: <http://www.mathworks.com/>
- [46] A. Machová:  
3D simulace metodou molekulární dynamiky v  $\alpha$ -Fe a v systému Fe-Cu.  
Výzkumná zpráva Z1280/00, ÚT AV ČR, Praha, 2000
- [47] D. R. J. Owen, E. Hinton:  
Finite Elements in Plasticity.  
Pineridge Press, 1986
- [48] J.R. Rice:  
*Dislocation nucleation from a crack tip: An analysis based on the Peierls concept.*  
J. Mech. Phys. Solids, Vol. 40, 1992, s. 239-271
- [49] G.E. Beltz, L.L. Fisher:  
Multiscale Deformation and Fracture in Materials and Structures.  
Kluwer, Boston, 2001
- [50] A.S. Argon, G. Xu, M. Ortiz:  
In Materials Research Society Symposium on Fracture:  
Instability Dynamics, Scaling, and Ductile/Brittle Behavior.  
Materials Research Society, Vol. 409, Pittsburgh, 1996, s. 29

- [51] M. Mullins, M.A. Dokainish:  
*Simulation of the (001) plane crack in  $\alpha$ -iron employing a new boundary scheme.*  
Phil. Mag. A, Vol. 46, 1982, s. 771-787
- [52] S. Kohlhoff, P. Gumbsh, H. Fishmeister:  
*Crack propagation in BCC crystals studied with a combined finite-element and atomistic model.*  
Phil. Mag. A, Vol. 64, 1991, s. 851-878
- [53] V. Shastry, D. Farkas:  
*Molecular statics simulation of fracture in  $\alpha$ -iron.*  
Modelling Simul. Mater. Sci., Vol. 4, 1996, s. 473-492
- [54] A. Machová, G. E. Beltz, M. Chang:  
*Atomistic simulation of stacking fault formation in bcc iron.*  
Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., Vol. 7, 1999, s. 949-974
- [55] G.E. Beltz, A. Machová:  
*Effect of T-stress on dislocation emission in iron.*  
Scripta Materialia, Vol. 50, 2004, s. 483-487
- [56] P.G. Marsch, W. Zielinski, H. Huang, W. Gerberich:  
Acta metall. mater., Vol. 40, 1992, p. 2883
- [57] T. Šmida, J. Bošanský:  
*Deformation twinning and its possible influence on the ductile brittle transition temperature of ferritic steels.*  
Materials Sci. Eng. A, Vol. 287, 2000, s. 107-115
- [58] A. Machová, G. J. Ackland :  
*Dynamic overshoot in  $\alpha$ -iron by atomistic simulations.*  
Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., Vol. 6., 1998, s. 521-542
- [59] A. Machová:  
*Residual stress in FeCu alloys at 0 and 600 K.*  
Computational Materials Science, Vol. 24, 2002, s. 535-543
- [60] S. J. Zhou, D. M. Beazley, P. S. Lomdahl, A. F. Voter, B. L. Hollian:  
Advances in Fracture Research (ICF9-Sydney, New York, Pergamon 1997), s. 3085
- [61] J. Pokluda, P. Šandera:  
*K teorii inherentní křehkosti a tvárnosti.*  
Kovové materiály, Vol. 33, 1995, s. 375-383
- [62] G.J. Dienes, A. Paskin:  
*Molecular dynamic simulations of crack propagation.*  
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 48, 1987, s. 1015-1033
- [63] A. Machová, M. Landa:  
Analytické řešení elastické statické napjatosti v okolí trhlin a eliptických kavit.  
Výzkumná zpráva Z1210/95, ÚT AV ČR, Praha, 1995

- [64] H. Tada, P. Paris, G. Irwin:  
The Stress Analysis Handbook.  
Hellertown Del Research Corporation, Hellertown PA, 1973, D1-3
- [65] A. Machová, A. Spielmannová:  
*Napětí u trhlin v 3D.*  
In Výpočtová mechanika 2004, Nečtiny, ZČU Plzeň, 2004, s. 285-292
- [66] Y. Murakami (ed.):  
Stress Intensity Factors Handbook, Vol.1  
Pergamon, Oxford, 1988, s. 67-68
- [67] J.R. Rice:  
*Limitations to the small scale yielding approximation for crack tip plasticity.*  
J. Mech. Phys. Solids, Vol. 22, 1974, s. 17-26
- [68] Y. Sun, G.E. Beltz:  
*Dislocation nucleation from a crack tip:  
A formulation based on anisotropic elasticity.*  
J. Mech. Phys. Solids, Vol. 42, 1994, s. 1905-1932
- [69] V. Pelikán, P. Hora, A. Machová:  
Paralelní programování v úlohách molekulární dynamiky.  
In Výpočtová mechanika 2003, Nečtiny, ZČU Plzeň, 2003, s. 351-358
- [70] V. Pelikán, P. Hora, A. Machová:  
Simulace na rozsáhlých modelech v úlohách molekulární dynamiky.  
In Výpočtová mechanika 2004, Nečtiny, ZČU Plzeň, 2004, s. 397-404
- [71] M. Brdička, L. Samek, B. Sopko:  
Mechanika kontinua.  
Academia, Praha, 2000
- [72] V. Pelikán, P. Hora, A. Machová, M. Landa:  
*Ductile-Brittle Behavior of Microcracks in 3D.*  
Materials Science Forum, Vol. 482, 2005, s. 131-135
- [73] V. Pelikán, P. Hora, A. Machová, A. Spielmannová:  
*Brittle-ductile behavior in 3D iron crystals.*  
Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 55, No. 10, 2005, s. 1245-1260
- [74] V. Pelikán, P. Hora, A. Machová:  
*Simulace šíření napěťových vln metodami molekulární dynamiky.*  
In Výpočtová mechanika 2005, Nečtiny, ZČU Plzeň, 2005, s. 463-470