

SIMULACE NA ROZSÁHLÝCH MODELECH V ÚLOHÁCH MOLEKULÁRNÍ DYNAMIKY

Vladimír PELIKÁN, Petr HORA¹, Anna MACHOVÁ²

Abstract: LARGE MODEL SIMULATIONS IN MOLECULAR DYNAMICS PROBLEMS. *Molecular dynamics simulation is a well-established technique for modelling complex many-particle systems in diverse areas of physics and chemistry. The computational requirements of simulations of large systems, especially when taking into account long-range interactions, are enormous. Two basic tasks in molecular dynamics simulation are surface relaxation and heating. Both of these tasks are studied in this contribution.*

Key words: *Molecular dynamics simulation, surface relaxation, heating, physics, chemistry, materials science and mechanics*

1. ÚVOD

Některé úlohy v mechanice (například trhlinové) vyžadují zatěžování krystalů vnějšími silami, distribuovanými u volných povrchů vzorku. Zde však chybí atomům některé meziatomové interakce a tak u povrchových atomů existují nevykompenzované (nenulové) výsledné síly. Proto je zapotřebí před zatěžováním krystalu provést tzv. povrchovou relaxaci, která prostřednictvím posunutí povrchových atomů vynuluje povrchové síly a přivede krystal do nové, klidové rovnováhy. U velkých úloh vyvstává problém, jak provést tuto operaci efektivně v čase.

Jiné úlohy vyžadují rovněž simulaci teplot [1]-[4]. U klasických postupů se jednotlivým atomům předepíše počáteční nahodilé Maxwellovské rozdělení rychlostí a systém se nechá volně relaxovat. Po určité době systém dospěje do ustáleného stavu, kdy se přesně polovina celkové kinetické energie přemění v potenciální a střední hodnoty meziatomových vzdáleností se zvětší (krystal se roztáhne). Při konečném počtu atomů však rozdělení rychlostí nemusí být zcela nahodilé, což může vyvolat nežádoucí pohyby krystalu jako tuhého celku. Rychlé nahřátí na určitou teplotu zase může vést ke vzniku nežádoucích vlastních kmitů vzorku.

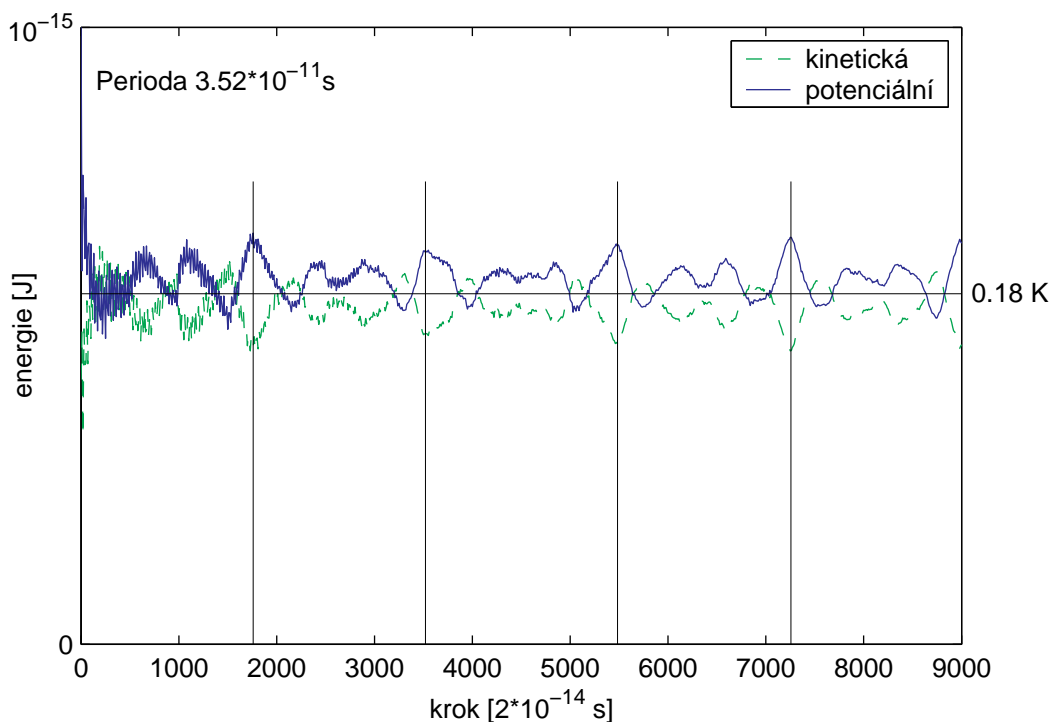
Z těchto důvodů je tento příspěvek zaměřen na dvě základní úlohy molekulární dynamiky, kterými jsou „Povrchová relaxace“ a „Zahřívání“.

¹Mgr. Vladimír Pelikán, Ing. Petr Hora, CSc., Ústav termomechaniky AV ČR, Centrum diagnostiky materiálu, Veleslavínova 11, 301 14 PLZEŇ, pelikan@cdm.it.cas.cz, hora@cdm.it.cas.cz

²Ing. Anna Machová, CSc., Ústav termomechaniky AV ČR, Dolejškova 5, 182 00 PRAHA 8, machova@it.cas.cz

2. POVRCHOVÁ RELAXACE (SURFACE RELAXATION)

Vygenerujeme-li ideální krystal a spustíme-li na takovémto testovacím vzorku simulační výpočet, dojde k tomu, že atomy na povrchu vzorku, kterým chybí sousedé, začnou velice rychle kmitat kolem rovnovážné polohy a tyto kmity se postupně rozšíří do celého vzorku. Vezměme kupříkladu krychlový krystal železa o hraně 400 atomů a ponechme ho tímto způsobem svému osudu. Na následujícím obrázku je zachycena vzájemná přeměna kinetické a potenciální energie při tomto pokusu.



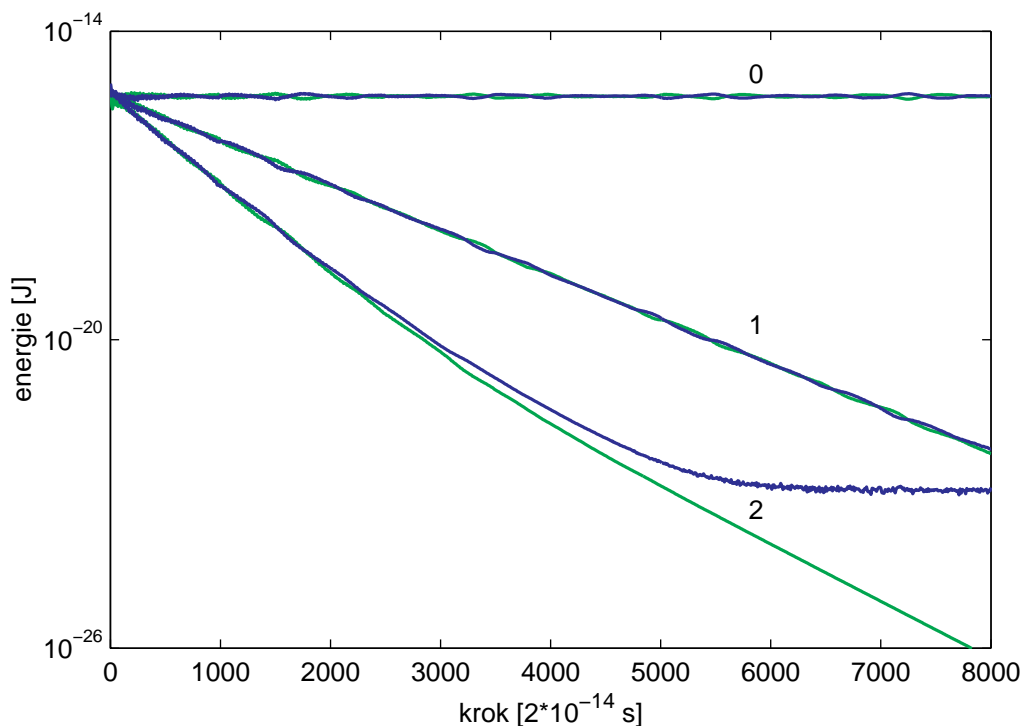
Obr. 1. Povrchová relaxace s nulovým tlumením

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 frekvencí harmonických 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 experimentů zcela nepoužitelný.

Prvořadým úkolem každé simulace je tedy vytvoření stabilní, uklidněné soustavy 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 kamenem úrazu je právě ono vhodné nastavení útlumu.

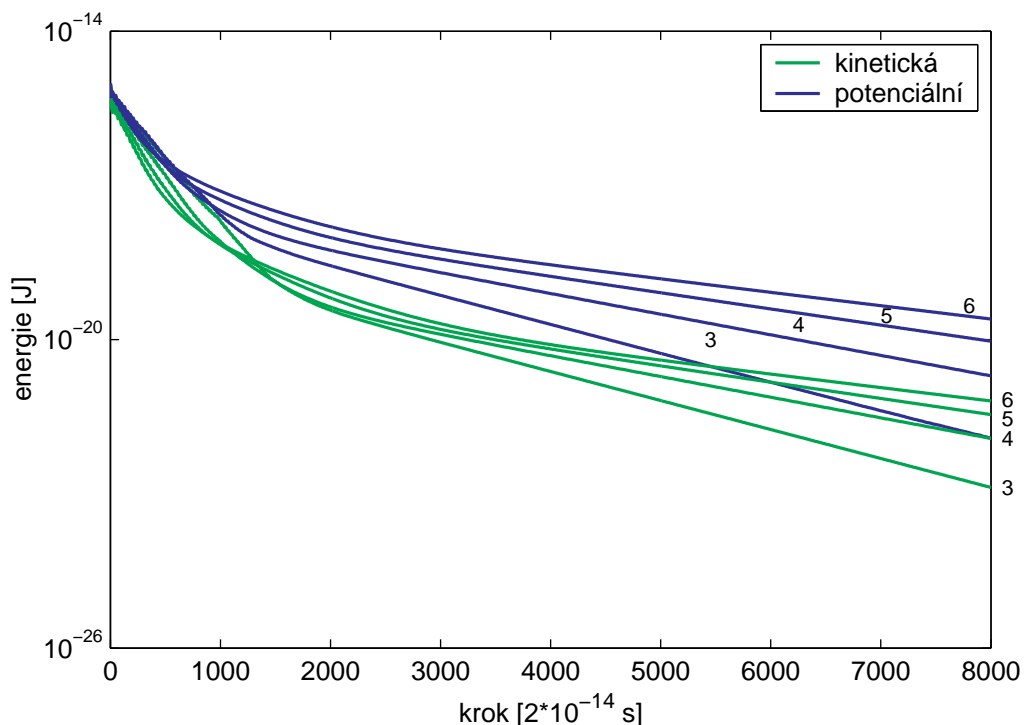
V [5] je odvozen vztah, do kterého vstupuje kruhová frekvence volných kmitů a podle kterého lze určit optimální hodnotu útlumu pro 2D-úlohy. Určíme-li kruhovou frekvenci nejprve z rozměrů vzorku za použití rychlosti šíření podélných vln, která v našem případě činí 5550 m/s, dostaneme optimální hodnotu útlumu $3,06 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Pokud použijeme základní frekvenci volných kmitů, odečtenou z obr.1, dospějeme k optimálnímu útlumu $3,57 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Pokud bychom uvažovali nějaké vyšší frekvence volných kmitů, příslušná optimální hodnota útlumu by se tím úměrně zvyšovala.

Zde je na místě poznamenat, že údaj „hodnota útlumu“ se z historických důvodů vztahuje k „železné“ struktuře a tudíž k získání hodnot obvyklých pro koeficient viskozity je nutno tento údaj vynásobit hmotností atomu železa ($9,274012 \times 10^{-26} \text{ kg}$).



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

Na horním obrázku jsou zachyceny průběhy potenciální a kinetické energie při nám již důvěrně známém pokusu bez jakéhokoliv tlumení a dvou pokusů s tlumením $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ a $2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Na první pohled je patrné, 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 budeme tlumení nadále zvyšovat, dosáhneme 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 následujícím obrázku.



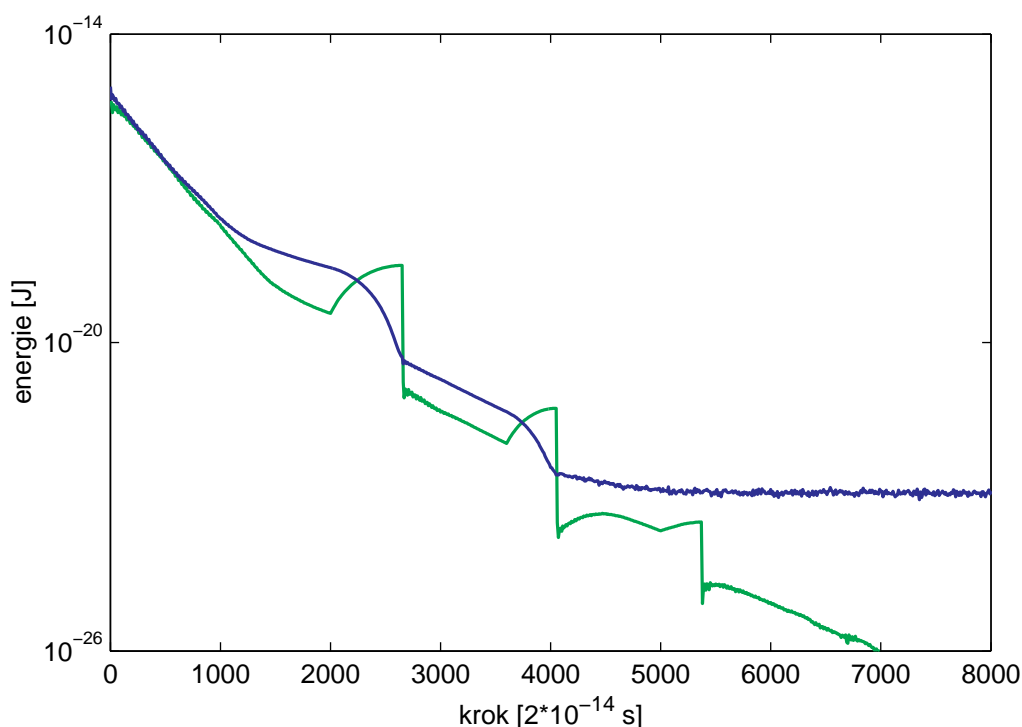
Obr. 3. Povrchová relaxace s tlumením $3 - 6 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$

Podíváme-li se znovu na oba předchozí obrázky, snadno zjistíme, že optimální hodnota útlumu se v našem případě pohybuje někde kolem $1,8 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Jak však postupovat v případě, kdy žádné takovéto „obrázky“ k dispozici nemáme ?

V tomto případě můžeme použít tzv. „metodu zastaveného kyvadla“. V čem tato metoda spočívá? Nejprve je potřeba si znovu uvědomit, co je naším cílem - chceme současně minimalizovat potenciální i kinetickou energii celé soustavy. Pokud nastavíme tlumení příliš malé, poklesu potenciální energie bude bránit teplotní kmitání jednotlivých atomů. Naopak, nastavíme-li tlumení příliš velké, teplotní kmitání sice rychle vymizí, velký útlum však bude současně bránit i poklesu potenciální energie - soustava se bude chovat „jako by byla ponořena do medu“. Odtud je vidět, že zpočátku je vhodné zvolit tlumení raději větší a postupem času je nutné ho snižovat.

V našem případě vyjdeme z hodnoty, doporučené v [5] a zvolme $3 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Záhy zjistíme, že tato hodnota je příliš velká, protože teplotní kmity zcela vymizely. To je okamžik, kdy můžeme tlumení zcela odstranit a ponechat krystal padat „volným pádem“. Tím dosáhneme maximálního úbytku potenciální energie za cenu maximálního nárůstu energie kinetické asi tak, jako kdybychom pustili matematické kyvadlo. V okamžiku, kdy je toto kyvadlo v nejnižší poloze - tzn. potenciální energie celé soustavy je na minimu a kinetická na maximu, musíme však toto kyvadlo zastavit. To se zajistí jednoduše tak, že se anulují okamžité rychlosti všech atomů celé soustavy. Tím však současně do soustavy vneseme „ráz“, celý krystal se znovu rozkmitá teplotními kmity a nám nezbyde nic jiného, než celý postup znovu od začátku zopakovat.

Na následujícím obrázku je znázorněn průběh takovéto „kyvadlové“ povrchové relaxace. Jsou zde zachyceny 4 úseky, ve kterých byla soustava intenzivně tlumena, a mezi nimi 3 úseky tzv. „volného pádu“.



Obr. 4. Povrchová relaxace metodou „Zastavené kyvadlo“

Z obrázku je jasně patrné, že soustava byla uspokojivě zrelaxována již téměř po 4000 krocích a proto byla v závěrečných dvou tlumených úsecích hodnota tlumení snížena na $1 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

3. ZAHŘÍVÁNÍ (HEATING)

V předchozí kapitole byl popsán postup, kterak vytvořit vzorek, jehož teplota se blíží absolutní nule. Na takovýchto vzorcích je prováděno velké množství simulací, nicméně v běžné praxi se s touto teplotou setkáváme spíše výjimečně. A skutečně se také ukazuje, že kupříkladu mechanické chování krystalu železa se může v závislosti na teplotě dramaticky měnit. Nezbyvá nám tedy nic jiného než pracně zrelaxovaný krystal nějakým regulérním způsobem zahřát.

Teorie praví, že teplotu soustavy atomů je možno interpretovat jako neuspořádané kmitání těchto atomů kolem jejich rovnovážné polohy, přičemž statistické rozdělení příslušných rychlostí podléhá jistým zákonitostem. V [1] bylo ukázáno, že naštěstí není nutno tuto kolekci rychlostí nějakým složitým způsobem konstruovat, že stačí každý atom „nakopnout“ náhodným směrem pevnou počáteční rychlostí a máme-li model dobře definován, požadované statistické rozdělení se ustaví samo během několika málo desítek simulačních kroků.

U vzorků, které obsahují desítky milionů atomů se však ukazuje, že ať provedeme počáteční „nakopnutí“ jakkoliv, vždy po několika desítkách kroků dojde k určitým globálním pohybům celého vzorku a je pouze otázkou náhody, jakého druhu a rozsahu tyto pohyby budou.

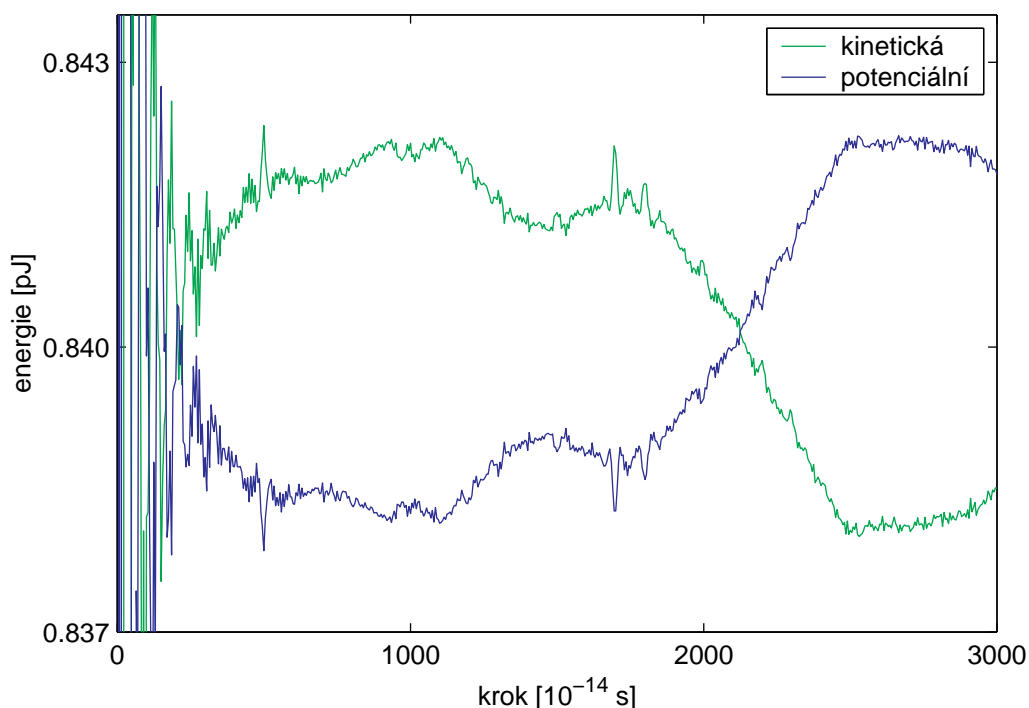
Prvým krokem při řešení tohoto problému budiž zafixování vzorku do tří navzájem kolmých rovin, které rozdělí celý krystal na osm symetrických částí. Každý atom, který leží ve zrelaxovaném stavu v některé z fixačních rovin, může se v této rovině nadále pohybovat libovolným směrem, opustit ji však nesmí. 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 snadno odstraníme všechny globální translační i rotační pohyby, neodstraníme však podélné kmitání.

Jak takovéto podélné kmity vzniknou? Zcela jednoduše. Máme krystal o teplotě 0 K a zahřejeme ho 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 úvrati“. Zde se na okamžik zastaví, počne se smršťovat a podélné kmitání je na světě.

Je nasnadě, že řešením tohoto problému bude umělé roztažení celého vzorku předem již v okamžiku „nakopnutí“. Zde však vyvstává otázka, jakou hodnotu roztažení zvolit. Pokud známe koeficient lineární teplotní roztažnosti příslušný k použitému meziatomovému potenciálu, máme vyhráno a tuto hodnotu snadno předem spočteme. V opačném případě nám 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.

Obrázek na následující straně zachycuje vzájemnou přeměnu kinetické a potenciální energie při jednom z právě popsaných pokusů. Povšimněme si, že teplota vzorku se „ustálila“ přibližně na hodnotě 318 K namísto předpokládaných 300 K. Umělým roztažením krystalu jsme totiž porušili platnost ekvipartičního teorému v tom směru, že teplota po ustálení nepoklesne v poměru 1 : 2, ale pouze 1 : 1,89.

Přestože se nám takto úspěšně podařilo odstranit veškeré translační i rotační pohyby včetně podélných kmitů, ze zmíněného obrázku vidíme, že to stále ještě není ono a 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 ?

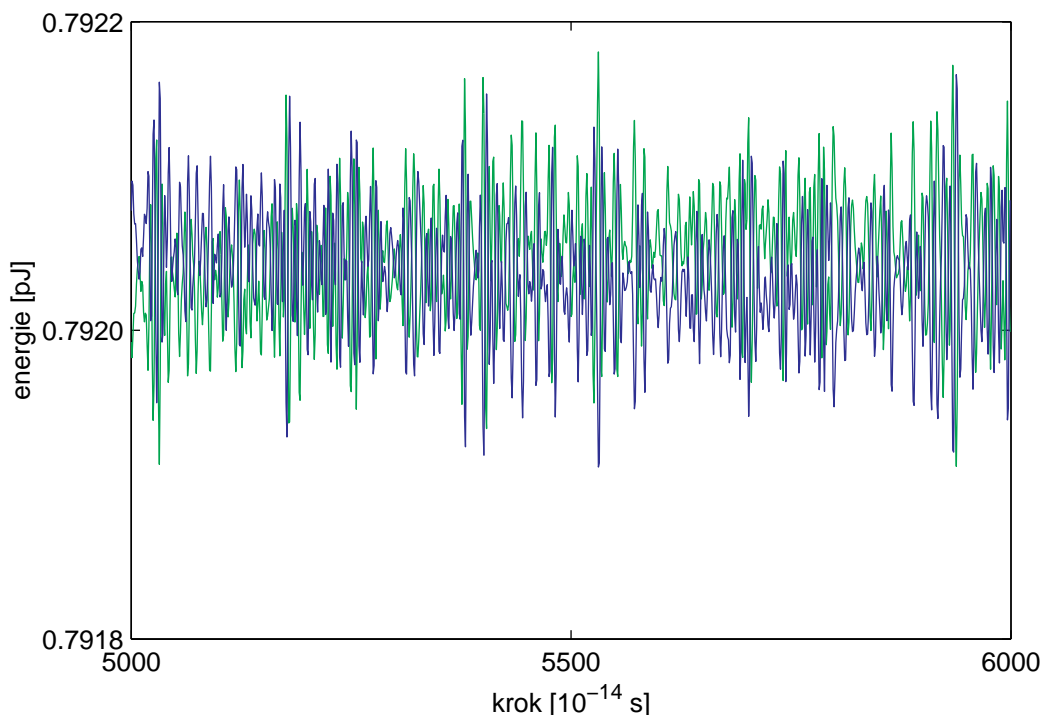


Obr. 5. Kinetická a potenciální energie při skokovém zahřátí na 600 K

Řešením je návrat zpět na samý počátek našeho snažení. Vezměme zrelaxovaný krystal, zafixujeme ho ve třech souřadných rovinách a lineárně ho roztáhneme, jak bylo popsáno v předchozích odstavcích. Až potud se nejedná o nic nového. Nyní však namísto toho, abychom každý atom „nakopli“ náhodným směrem, použijme kolekci rychlostí, kterou jsme získali během předchozích pokusů a to takovou, která vykazovala v časovém průběhu nejvyšší stabilitu. Vzhledem k tomu, že aplikujeme tuto kolekci rychlostí na zrelaxovaný krystal, uplatní se opět ekvipartiční teorém a musíme tedy každý vektor rychlosti vynásobit konstantou $\sqrt{1,89}$ proto, aby původní teplota celé soustavy zůstala zachována. To však není všechno. Takto bychom nežádoucí stojaté vlnění možná poněkud oslabili (pokud bychom měli štěstí), odstranit je by se nám však zcela určitě nepodařilo. Toho se dosáhne následujícím trikem.

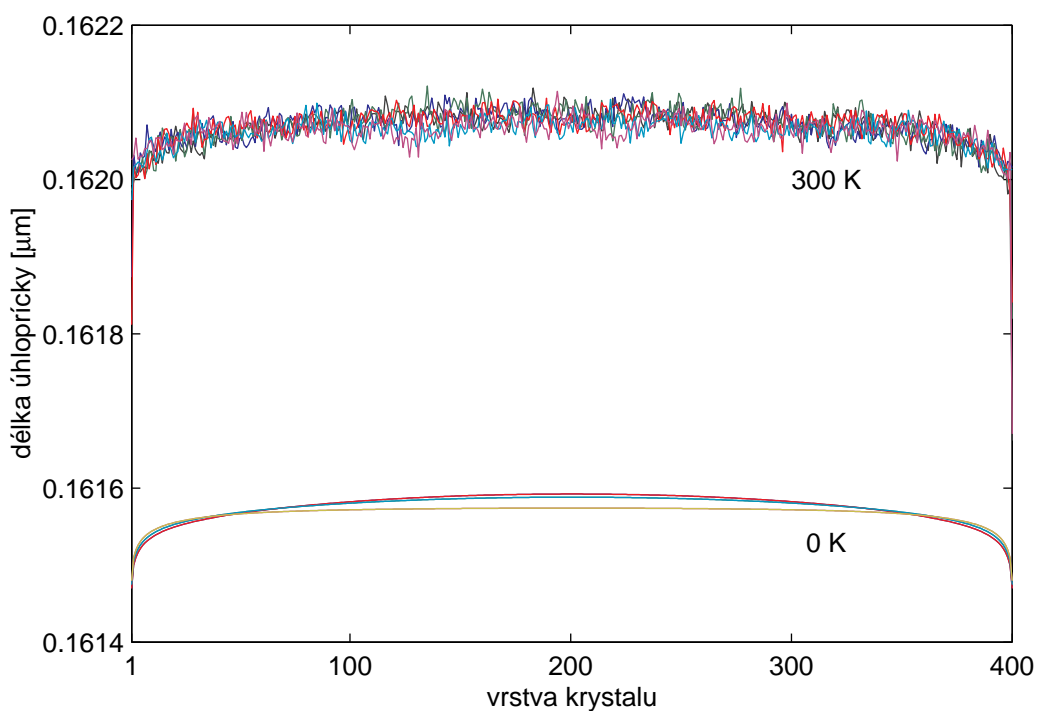
Každý bcc krystal, mezi které patří i krystaly železa, je možno rozložit na dvě disjunktní množiny atomů, kdy obě množiny jsou navzájem posunuty o $[a_0/2, a_0/2, a_0/2]$ (a_0 je mřížková konstanta). Zvolme jednu z těchto množin a nazvěme ji „základní“ mřížkou. Druhá množina budiž nazvána mřížkou „centrální“. Nyní můžeme přistoupit k vlastní aplikaci výše zmíněné kolekce rychlostí, avšak následujícím speciálním způsobem. Každému atomu „základní“ mřížky budiž udělena stejná rychlost (až na násobení ekvipartiční konstantou), kterou má odpovídající atom výchozí. Naproti tomu každý atom „centrální“ mřížky budiž narozdíl od svého vzoru „nakopnut“ přesně obráceným směrem. Tímto jednoduchým způsobem dosáhneme toho, že veškeré skryté nežádoucí trendy jsou již v zárodku potlačeny a celá soustava se velice rychle stabilizuje, takže lze záhy úspěšně přistoupit k odstanění fixace.

Na následujícím obrázku je zachycen detail energetické bilance našeho vzorku od 5000. simulačního kroku, kdy byla fixace odstraněna. Je zde jasně vidět, jak je soustava dokonale stabilizována bez jakéhokoliv nežádoucího kmitání a povšimněme si ještě, že teplota celého vzorku kolísá kolem požadovaných 300 K s chybou $\pm 0,04$ K, což je více než uspokojivé.



Obr. 6. Kinetická a potenciální energie při stabilizaci na 300 K

Pro ilustraci velmi dobré stability celého vzorku si ještě zobrazme 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.7 je zřetelně vidět lineární roztažení celého krystalu všemi směry bez jakéhokoliv nežádoucího vlnění. Poznamenejme ještě, že odtud byl stanoven koeficient lineární teplotní roztažnosti $10,21 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, což je v dobrém souladu s experimentálně zjištěnou hodnotou.



Obr. 7. Délky úhlopříček krystalu při teplotách 0 K a 300 K

Drobné rozdíly v délkách různých dvojic úhlopříček, které jsou patrné pouze na průbězích pro 0 K, jsou způsobeny tím, že zkoumaná krychle nebyla zcela homogenní, ale obsahovala v centrální rovině trhlinu.

4. ZÁVĚRY

Techniky popsané v tomto příspěvku umožnily paralelní studie chování trhlín pod zatížením při zvýšených teplotách, které jsou efektivní v čase i u relativně velkých krystalů obsahujících více než sto miliónů atomů [4].

Poděkování: Příspěvek vznikl na základě podpory grantu GA AV ČR A2076201 „Simulace křehce-tvárného chování mikrotrhlín metodou molekulární dynamiky v 2D a 3D úlohách“ a dále AV0Z2076919.

LITERATURA

- [1] Pelikán V., Hora P., Machová A.: Paralelní programování v úlohách molekulární dynamiky, In: 19.konference Výpočtová mechanika 2003, Nečtiny, 3.-5.listopad 2003, 351-358.
- [2] Pelikán V., Machová A.: Simulace radiačního poškození v železe. Výzkumná zpráva Z1309-01, ÚT AV ČR, Praha, prosinec 2001.
- [3] Machová A.: 3D simulace metodou molekulární dynamiky v α -Fe a v systému Fe-Cu. Výzkumná zpráva Z1280/00, ÚT AV ČR, Praha, listopad 2000.
- [4] Pelikán V., Hora P., Machová A., Landa M.: Ductile-Brittle Behavior of Microcracks in 3D, In: 4th International Conference on Materials Structure & Micromechanics of Fracture, Brno, June 23 - 25, 2004, Abstract Booklet 20.
- [5] Owen D. R. J., Hinton E.: Finite Elements in Plasticity, In: Pineridge Press Swansea U.K., 1980, 377-391