

# Simuliranje deformacije u metalima na atomskoj razini

---

**Novak, Tomislav**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2018**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:076453>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2025-03-29**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Tomislav Novak

ZAVRŠNI RAD

Sisak, rujan 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Tomislav Novak

SIMULIRANJE DEFORMACIJE U METALIMA NA ATOMSKOJ RAZINI

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: Izv. prof. dr. sc. Robert Pezer

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Stjepan Kožuh – predsjednik

Izv. prof. dr. sc. Robert Pezer – član

Prof. dr. sc. Mirko Gojić – član

Izv. prof. dr. sc. Tamara Holjevac Grgurić – zamjenski član

Sisak, rujan 2018.

Zahvaljujem se izv. prof. dr.sc. Robertu Pezeru na iznimnom strpljenju te brojnim savjetima tijekom izrade i pisanja završnog rada.

Također se zahvaljujem Mag. Ing. Ivanu Trapiću na savjetima i pomoći pri izradi ovog rada.

## Sažetak

Molekularna dinamika je metoda u kojoj se gibanje svakog pojedinog atoma ili molekule izračunava izravnom primjenom Newtonovih zakona (posebno 2.). Praktičan račun će uključiti veliki broj čestica, od nekoliko desetina do čak nekoliko milijuna. U tako složenim proračunima nužno je koristiti kompjutorsko simuliranje jer je kompleksni izračun nemoguće obaviti analitički za inženjerski relevantne sisteme. Makroskopske veličine se dobivaju statističkom obradom mikroskopskih putanja čestica. To je alat koji možemo koristiti za razumijevanje makroskopske fizike polazeći od atomskih fenomena. Ova metoda posljednjih godina doživljava veliki uzlet i ima široku primjenu za proračun termodinamičkih svojstava plinova, kapljevina i čvrste tvari. U ovom radu ćemo predstaviti simulaciju jednostavnog, ali iznimno važnog eksperimenta jednoosnog istezanja grede aluminija korištenjem realnog međuatomskog potencijala pri čemu ćemo odrediti krivulju naprezanja-deformacija za sisteme pri različitim temperaturama te ih međusobno usporediti.

**Ključne riječi:** molekularna dinamika, atomističko simuliranje, jednoosno naprezanje.

### **Atomistic simulations of deformations in metals**

Molecular dynamics is a method of calculating the motion of each individual atom or molecule utilizing Newton's laws of motion (in particular the 2nd law). The practical approach will include a large number of particles, from several dozens to even a few million. In such a complex calculation, the use of computer simulations is a must because the complex calculation cannot be done analytically for engineering relevant systems. Macroscopic physical quantities are going to be obtained by using statistical analysis of the microscopic particle trajectories. It is a tool for enhancing our understanding of the macroscopic physics starting from atomistic phenomena. This method has received a large boost within the last few years and has found application in the calculation of thermodynamic properties of gases, liquids, and solids. In this work, we shall present a simulation of a simple, but exceptional, uniaxial tensile test of an aluminum bar based on the realistic interatomic potential. We shall determine the stress-strain curve at different temperatures and compare them..

**Keywords:** molecular dynamics, atomistic calculations, uniaxial tension.

## Sadržaj

1. Kristalna struktura .....	1
1.1. Elementarna ćelija .....	1
1.2. Kristalni sustavi.....	1
1.3. Kristalne ravnine.....	2
1.4. Kristalografski smjerovi .....	2
1.5. Kristalne strukture metala.....	2
1.5.1. Kubična plošno centrirana struktura .....	3
1.5.2. Kubična-volumno centrirana struktura .....	3
1.5.3. Heksagonska gusto-složena struktura .....	4
1.6. Šupljine u kristalnoj rešetki .....	4
1.7. Radijusi atoma .....	5
1.8. Polimorfija .....	5
1.9. Greške rešetke.....	5
1.10. Prazna mjesta .....	6
1.10.1. Metode dobivanje praznih mjesta .....	7
1.11. Intersticijski atomi .....	8
1.12. Dislokacije.....	9
1.13. Granice zrna.....	9
1.13.1. Granice zrna malog kuta.....	10
1.13.2. Granice zrna velikog kuta .....	10
2. Teorija molekularne dinamike.....	10
2.1. Newtonov 2. zakon gibanja .....	11
2.2. Lennard-Jones potencijal.....	13
2.3. Veza sa termodinamičkim varijablama .....	14
2.4. Tenzor deformacije.....	15
2.5. Tenzor elastičnosti.....	17
2.6. Naprezanje .....	18
2.7. Hookeov zakon .....	18
2.8. Postavljanje početnih uvjeta .....	20
2.9. Periodični rubni uvjeti .....	20
2.10. Približne metode za računanje .....	22
2.11. Liste susjednih čestica .....	22

2.12. Numerička aproksimacija .....	23
2.13. Verletova diskretizacija .....	24
2.14. Brzinska Verletova diskretizacija .....	25
2.15. Verlet i brzinski Verlet algoritmi.....	26
3. Simulacija.....	28
Svrha.....	28
Uravnoteženje sustava .....	30
4. Literatura:.....	35

## 1. Kristalna struktura

Metali u čvrstom agregatnom stanju mogu biti kristalni ili amorfni, ovisno o pravilnosti rasporeda atoma u prostoru. Kristalno stanje karakterizira ponavljanje ili periodičnost rasporeda atoma i to na većim udaljenostima (npr stotine prosječnih atomskih udaljenosti). To je tzv. red dugog dosega. Prilikom skrućivanja taline atomi metala se vrlo često slažu u pravilan trodimenzionalan raspored, tako da je svaki atom povezan sa susjednim atomima (međudjelovanje brzo opada s udaljenošću) i tvori kristalnu strukturu. O njoj ovise mnoga svojstva metala u čvrstom stanju. Poznat je čitav niz različitih kristalnih struktura koje variraju od relativno jednostavnih za metale – elemente do znatno složenijih za intermetalne spojeve i slitine. Kod predočavanja kristalnih struktura primjenjuje se pojednostavljen model atoma kao čvrstih sfera, što znači da se atomi prikazuju kao čvrste sfere određenog promjera.

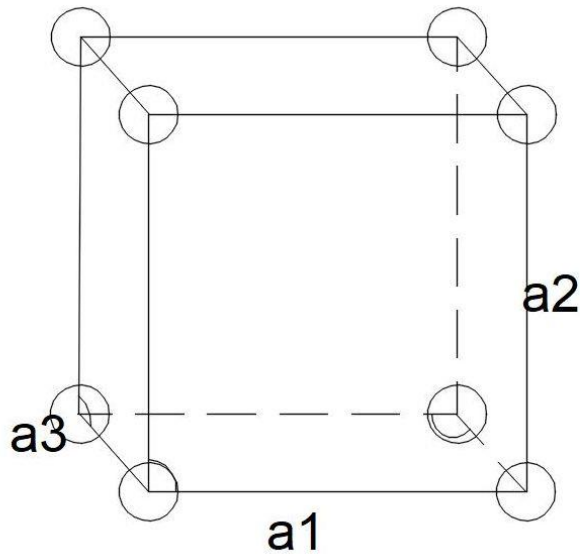
### 1.1. Elementarna ćelija

U pravilnom rasporedu atoma kristalne strukture može se uočiti mala grupa atoma s karakterističnim motivom koji se ponavlja u prostoru. Ta činjenica olakšava njeno opisivanje stoga što se ona može podijeliti u male ponavljajuće motive ili tzv. elementarne ćelije. Elementarna ćelija je osnovna strukturna jedinica koja sa svojom geometrijom i položajima atoma određuje kristalnu strukturu jer se svi položaji atoma u kristalu mogu dobiti translacijom elementarne ćelije za pomake zadane periodičnošću kristalne rešetke. Ona se može definirati i kao ireducibilna reprezentacija određene simetrije. Geometriju elementarne ćelije u potpunosti određuje šest parametara: tri dužine stranica  $a$ ,  $b$  i  $c$  i tri kuta među njima  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ , koji se nazivaju parametrima rešetke kristalne strukture. Poznato je 14 tipova elementarnih ćelija koje se razlikuju u stupnju translacijske simetrije, a nazivaju se Bravaisove kristalne rešetke.

### 1.2. Kristalni sustavi

Kristalne strukture mogu se podijeliti u grupe sukladno konfiguraciji elementarne ćelije i rasporedu atoma. Postoji ukupno šest kombinacija parametara rešetke koji daju različite kristalne sustave. Između 6 kristalnih sustava raspodijeljeno je 14 mogućih Bravaisovih rešetki. Romboedrijski sustav se ponekad izdvaja kao poseban iako on pripada heksagonskom sustavu.





Slika 1. Kubična kristalna rešetka

Premda je broj Bravaisovih ćelija malen broj mogućih kristalnih struktura je velik, jer se položaji u ćeliji mogu umjesto s jednim zamijeniti s grupama atoma (koji čine motiv koji ima vlastitu simetriju), a i veličine parametara elementarne ćelije mogu biti različite. Bakar i aluminij imaju npr. iste kristalne strukture, ali različite veličine parametara kristalne rešetke.

Cjeloviti pristup u razvrstavanju mogućih kristalnih struktura uzima u obzir sve elemente simetrije kao što su osi, centar simetrije i ravnine simetrije. Takva analiza daje ukupno 32 kristalne klase. Kada se tomu dodaju i elementi translacije koje daju zavrtajne osi i klizne ravnine dobije se ukupno 230 prostornih grupa simetrije koje opisuju sve moguće kristalne strukture.

### 1.3. Kristalne ravnine

U kristalnoj strukturi atomi leže u određenim zamišljenim kristalnim ravninama. One se označavaju tzv. Millerovim indeksima, tj. s tri cijela broja u okrugloj zagradi, općenito  $(hkl)$ . Millerovi indeksi se dobiju tako da se uzmu recipročne vrijednosti dužina od ishodišta do presjecišta ravnine sa osima  $x$ ,  $y$  i  $z$ . (presjecišta jedne osnovne ravnine s osima se uzmu kao jedinična, te se sve ostale ravnine označe prema njoj). Dobivene razlomke svedemo na najmanji zajednički nazivnik. tako dobiveni brojnici su vrijednosti Millerovih indeksa  $h$ ,  $k$  i  $l$ .

### 1.4. Kristalografski smjerovi

Kristalografski smjer definira se kao vektor između dvije točke, od kojih je jedna ishodište koordinatnog sustava. Dužine projekcija vektora na sve tri osi izražavaju se u dijelovima parametara elementarne ćelije  $a$ ,  $b$  i  $c$ . Kristalografski smjer se može jednostavnije definirati i kao pravac  $(uvw)$  okomit na ravninu  $(h=u, k=v, l=w)$

### 1.5. Kristalne strukture metala

Karakteristike ovih struktura uglavnom su određene metalnom vezom. Suprotno od kovalentne veze ona nije usmjerena tako da ne postoje ograničenja u pogledu broja (osim geometrijskih) i

položaja najbližih susjednih atoma. Optimalni učinak metalne veze nastaje u slučaju kada su razmaci između atoma što manji, a broj susjednih atoma što veći. Zbog toga je gusto pakiranje atoma karakteristično za većinu kristalnih struktura metala

Metali najčešće pripadaju jednom od tri tipa relativno jednostavnih kristalnih struktura. To su: kubična plošno-centrirana, kubična volumno-centrirana i heksagonska gusto-složena struktura.

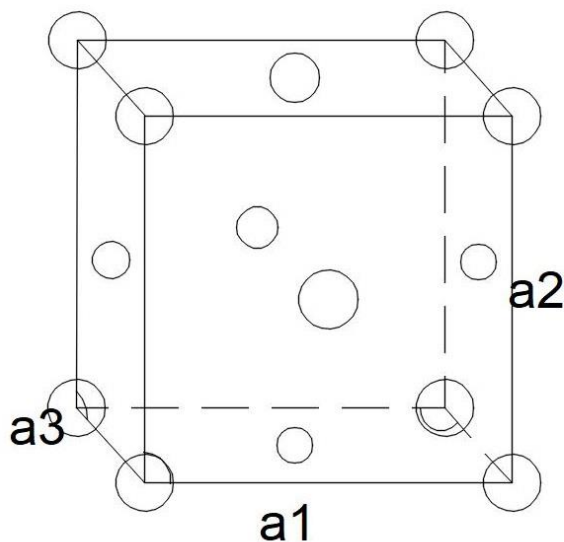
### 1.5.1 Kubična plošno centrirana struktura

Kubična plošno centrirana struktura naziva se FCC struktura oznake A1. Atomi su postavljeni da zauzimaju sve vrhove stranice kocke koju nazivamo jedinična ćelija. Atomi polumjera  $r$  dodiruju se uzduž dijagonale plohe, pa je parametar elementarne ćelije  $a_{fcc} = 2r \cdot \sqrt{2}$ . Važna karakteristika neke kristalne strukture je koordinacijski broj KB, tj. broj koji pokazuje koliko neki atom ima najbližih, susjednih atoma. Značajna je i gustoća slaganja atoma  $P$  odnosno udio volumena čvrstih sfera atoma u ćeliji prema volumenu cijele ćelije. Zato što je naša ćelija kubična, svaka ćelija sadrži:

$$\frac{1}{8} * 8(\text{vrhovi}) + \frac{1}{2} * 6(\text{stranice}) = 4\text{atoma}$$

gustoća slaganja atoma je :

$$P = \frac{4}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

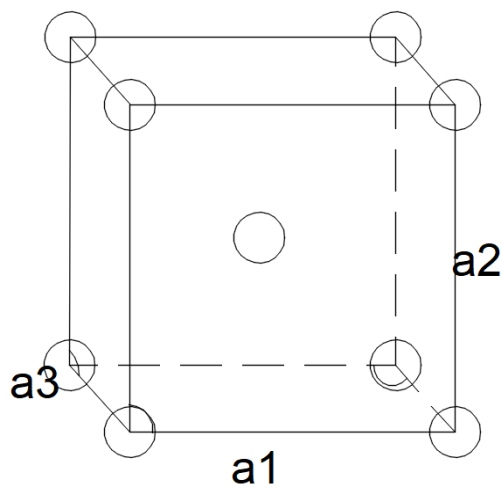


Slika 2. Kubična plošno centrirana struktura

### 1.5.2. Kubična-volumno centrirana struktura

Kubična-volumno centrirana struktura se naziva BCC struktura oznake A2. Parametar elementarne ćelije  $a_{bcc} = 4r/\sqrt{3}$ , a broj atoma u elementarnoj ćeliji  $n=2$ (jer osam atoma u vrhovima kocke

pripadaju 1/8, a jedan atom u centru pripada cijeli). Atomi se u ovoj ćeliji dodiruju u smjeru prostorne dijagonale. Kod kubične-volumno centrirane strukture KB=8, a P=0,68.



Slika 3. Kubična-volumno centrirana struktura

### 1.5.3. Heksagonska gusto-složena struktura

Heksagonska gusto-složena struktura se naziva HCP struktura oznake A3. Parametar elementarne ćelije  $a_{HCP} = 2ra$  broj atoma po elementarnoj ćeliji  $n=6$  (jer dvanaest atoma pripadaju s 1/6, dva atoma u centru baza s 1/2 i tri atoma na polovini prizme pripadaju cijeli). Kod heksagonske gusto složene strukture KB = 12, a P = 0,74.

### 1.6. Šupljine u kristalnoj rešetki

U navedenim kristalnim strukturama postoje dva tipa šupljina ili intersticijskih položaja koje mogu zauzeti mali atomi drugog elementa. Oktaedrijski šupljinu okružuje šest atoma, a tetraedrijsku šupljinu okružuje četiri atoma.

Kod kubične-plošno centrirane strukture oktaedrijska šupljina veća je od tetraedrijske.

Odnos između radijusa šupljine  $r_t$  ili  $r_o$  i radijusa atoma  $r_a$  jednak je:

$$\vec{r}_o = 0.41 \vec{r}_a \quad (2)$$

$$\vec{r}_t = 0.23 \vec{r}_a \quad (3)$$

Elementarna ćelija A1 sadrži 4 oktaedrijske i 8 tetraedrijskih šupljina.

Kod kubične-volumno centrirane strukture tetraedrijska šupljina veća je od oktaedrijske, a odnos između radijusa šupljine i radijusa atoma jednak je:

$$\vec{r}_t = 0.291 \vec{r}_a \quad (4)$$

$$\vec{r}_o = 0.155 \vec{r}_a \quad (5)$$

Elementarna ćelija tipa A2 sadrži 12 tetraedrijskih i 6 oktaedrijskih šupljina.

Heksagonska-gusto složena struktura A3 sadrži 6 oktaedrijskih i 12 tetraedrijskih šupljina po elementarnoj ćeliji. Odnosi između radijusa šupljine i radijusa atoma slični su onima kod kubično-plošno centrirane strukture:

$$\vec{r}_o = 0.414 \vec{r}_a \quad (6)$$

$$\vec{r}_t = 0.225 \vec{r}_a \quad (7)$$

### 1.7. Radijusi atoma

Radijuse atoma prvi je eksperimentalno određivao V.M. Goldschmit 1926.god, a teorijski izveo L. Pauling 1927. god. Pri čemu su uočene vrlo male razlike. Radijus atoma ovisi o broju protona i neutrona u jezgri, elektrona te sa značajkama međudjelovanja zadaje i koordinacijski broj (KB) i često je tabeliran za KB 12. Sa smanjenjem koordinacijskog broja smanjuje se i radijus atoma (npr. radijus atoma za KB 8 je 98% vrijednosti onog za KB 12). Točnija istraživanja ukazuju na to da je za različite strukturne modifikacije elemenata odnosno spojeva volumen atoma konstantniji od radijusa atoma.

### 1.8. Polimorfija

Odnos veze i kristalne strukture određuju termodinamički uvjeti zadani varijablama stanja kao što su temperatura i tlak. Kod mnogih metala javljaju se različite kristalne strukture u ovisnosti o tlaku i temperaturi. Ova pojava je pod nazivom polimorfija ili alotropija.

Struktura promjena urana iz  $\alpha \rightarrow \beta$  modifikaciju popraćena je s naglim porastom volumena, što bi npr. moglo dovesti do katastrofe u nuklearnim reaktorima (uransko gorivo), ukoliko se uran ne bi prethodno legirao. Promjena strukture općenito je vezana uz promjenu odnosa veza među atomima.

Plutonij je element s najvećim brojem alotropskih modifikacija i ima ih ukupno šest između sobne temperature i točke tališta.

### 1.9. Greške rešetke

Do sada su se pri proučavanju metala, radi pojednostavljenja, koristili tzv. idealni kristali sa zamišljenom, savršeno periodičnim rasporedom atoma koji nazivamo idealna kristalna struktura. U prirodi postoje samo realni kristali u kojima raspored dijela atoma odstupa od periodičnosti zadane kristalnom rešetkom. Ovu pojavu nazivamo struktura s greškama iako to zapravo ne implicira stanje kvara koje bi recimo tehnološki nužno trebalo izbjegavati. Upravo je pojava odstupanja od kristalne rešetke jedan od alata postizanja određenih značajki inženjerskih metalnih materijala. Komercijalne legure sastoje se upravo od takvih realnih kristala s više ili manje različitih tipova grešaka. Od posebnog je interesa da greške značajno utječu na mnoga svojstva metala te se njihova kontrola može koristiti u dizajnu materijala. Čak i u svakom drugom pogledu, rešetke bez grešaka (moguća je sinteza takvih) nemaju atome na matematički zadanim pozicijama unutar kristala jer na konačnoj temperaturi atomi zapravo titraju oko tih položaja koji su prosječna mjesta preko više ciklusa termičkog gibanja. Frekvencija titranja uglavnom je neovisna o temperaturi, a amplituda titranja povećava se porastom temperature. Za bakar je amplituda titranja

kod sobne temperature približno upola manja od one u blizini točke tališta i oko dvostruko veća od one u blizini 0 K.

Da bi se mogla objasniti svojstva, koja značajno ovise o strukturi, potrebno je podrobno poznavati realne kristale. Kod idealnog kristala svi se atomi u rešetki slažu prema zadanom, savršenom rasporedu. To se u prirodi teško ostvaruje pa prilikom kristalizacije dolazi do pojave različitih defekata u strukturi kristalne rešetke. Ponekad, ti vrlo mali defekti imaju presudan utjecaj na svojstva realnih kristala kao što su čvrstoća, plastičnost, difuzija itd. Poznato je da greške s obzirom na svojstva nemaju negativnu konotaciju pa tako kristal metala s određenom koncentracijom nekih grešaka rešetke može biti termodinamički stabilniji od odgovarajućeg "idealnog" kristala. Npr. "idealno" kristalizirana mjed (CuZn) suviše je krhka i ne može se valjati. Strukturne greške rešetke možemo sistematizirati prema različitim parametrima: geometrijskim, relativnim odnosima atoma, termodinamičkim itd.

S geometrijskog gledišta najvažnije greške kristalne rešetke su:

1. nul - dimenzionalne ili točkaste
  - a. prazna mjesta (i Shottky defekti)
  - b. intersticijski atomi
  - c. prazna mjesta + intersticijski atomi; (Frenkel defekti)
  - d. višestruka prazna mjesta
  - e. supstitucijski atomi
  - f. nakupine (aglomerati) točkastih grešaka
2. jedno-dimenzionalne ili linijske
  - a) dislokacije
3. dvo-dimenzionalne ili površinske
  - a) Granice zrna
  - b) Granice sraslaca
  - c) Granice faza
  - d) Antifazne granice
  - e) Greške slaganja slojeva atoma

S termodinamičkog gledišta greške mogu biti:

- Termodinamički stabilne – npr. prazna mjesta
- Termodinamički nestabilne – npr. dislokacije

### 1.10. Prazna mjesta

Termodinamičkim razmatranjem može se pokazati da su strukture s praznim mjestima u rešetki u stvari stabilna stanja metala na svim temperaturama iznad apsolutne nule. Predočimo slikovito nastanak praznih mjesta kao kemijsku reakciju, npr. redukciju. U tom slučaju reakcija će se spontano odvijati, ako promjena slobodne entalpije ili Gibbsove energije  $\Delta G$  bude negativna. Prema Gibbs-Helmholtzovoj jednadžbi slijedi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8)$$

gdje je  $\Delta H$  molarna toplina potrebna za nastanak 1 mola praznih mjesta, a  $\Delta S$  je odgovarajuća promjena entropije, koja se konvencionalno odnosi na tzv. konfiguracijsku entropiju. Razmatranje ukazuje na to da je član koji se odnosi na entropiju ( $\Delta S$ ) bitan u objašnjenju postojanja praznih mjesta. Ako bi ovaj član bio jednak nuli,  $\Delta S = 0$ , tada bi gornja jednadžba glasila:

$$\Delta G = \Delta H \quad (9)$$

Iz eksperimentalnih mjerenja je poznato, da je za nastanak 1 mola (Avogadrovog broja) praznih mjesta potrebno oko 96 kJ/mol (23 kcal/mol) za tipične metale, a za jedno prazno mjesto oko 1 eV po atomu. Ako nema promjene entropije ( $\Delta S = 0$ ), tada je  $\Delta G$  pozitivan i eventualno nastala prazna mjesta neće biti termodinamički stabilna. Za konfiguracijsku entropiju, koja ima važnu ulogu i u mnogim drugim metalurškim procesima, može se pretpostaviti da nastaje pri miješanju dviju (ili više) komponenti, a u ovom slučaju atoma i praznih mjesta. Pojedina mjesta u kristalnoj rešetki metala nisu dakle zauzeta atomima. Razlog spontanom nastanku praznih mjesta termodinamičke je prirode. Kompromis između povećanja entropije zbog porasta nereda u kristalu i uštede energije zbog kidanja nekih međuatomskih veza daje ravnotežnu koncentraciju praznih mjesta  $c_p$  za točno određenu apsolutnu temperaturu. Koncentracija praznih mjesta eksponencijalno raste s temperaturom prema slijedećoj relaciji:

$$c_p = \frac{n_p}{N_{am}} = e^{-\left(\frac{Q_s^p}{R*T}\right)} \quad (10)$$

Gdje je  $n_p$  broj praznih mjesta u rešetki,  $N_{am}$  ukupan broj atomskih mjesta u rešetki,  $Q_s^p$  je energija potrebna za nastanak jednog mola praznih mjesta.

Prema Gibbs-Helmholtzovoj jednadžbi slobodna entalpija smanjuje se ( $\Delta G < 0$ ) u ovisnosti o temperaturi do neke koncentracije praznih mjesta. Na temperaturi neposredno prije taljenja koncentracija praznih mjesta iznosi za većinu metala oko 0.1 at. % :

$$C_p \text{ (sobna temp.)} \sim 10^{-15} ; \quad c_p \text{ (taline)} \sim 10^{-3} .$$

Koncentracija praznih mjesta u metalu može biti pri određenim uvjetima veća od ravnotežne, a takvo stanje metala je naravno termodinamički nestabilno.

Termodinamički neravnotežna prazna mjesta nastaju na slijedeći način:

- Zakaljivanjem
- Deformacijom
- Stehiometrijski
- Ozračivanjem
- Kirkendallovim efektom
- Naparavanjem (depozicijom) tankog filma na čvrstu podlogu (supstrat)

### 1.10.1. Metode dobivanje praznih mjesta

Prazna mjesta mogu nastati na slijedeći način:

1. Zakaljivanjem metala “zamrzavaju” se prazna mjesta, pa se tako pri nižoj temperaturi dobiva veća koncentracija praznih mjesta nego što bi bila pri termodinamičkoj ravnoteži
2. Odstupanjem od stehiometrije kod nekih intermetalnih faza (npr. kod NiAl)
3. Pregrupiranjem atoma prilikom oštećenja zračenjem (prazna mjesta i interst. atomi)
4. Plastičnom deformacijom (prazna mjesta i interst. atomi)
5. Kirkendallovim efektom.

### Nastanak praznih mjesta ozračivanjem

U obzir dolaze nuklearne udarne čestice: neutroni, elektroni,  $\alpha$ -čestice, pozitroni itd., koje mogu nastali raspadom atoma npr. urana. Posebno značenje imaju neutroni, koji u atomskim reaktorima imaju velike energije (do 2 MeV), a pošto nemaju električnog naboja mogu duboko prodrijeti u kristalnu rešetku i prouzročiti oštećenja. Predana energija  $\Delta E$ , E koja se prenese prilikom elastičnog sudara s atomom rešetke u mirujućem koordinatnom sustavu, može služiti za :

- povećanje oscilacija atoma u rešetki
- izbacivanje atoma iz svog položaja (nastanak praznog mjesta) ; izbačeni atom može pritom primiti određenu kinetičku energiju.

Da bi pogođeni atom bio izbačen s mjesta u rešetki mora primiti određenu minimalnu energiju tzv. Wignerovu energiju  $E_w$ . Ona iznosi od 10 - 40 eV (ovisno o jačini međuatomske veze i veličini atoma). Ukoliko je:

- $\Delta E < E_w$  : nema trajnih oštećenja
- $\Delta E > E_w$  : nastaju homogena oštećenja rešetke
- $\Delta E \gg E_w$ : dolazi do kaskadnog premještanja atoma, što uzrokuje nehomogena oštećenja rešetke (engl. crowdion)

### Nastanak praznih mjesta pri plastičnoj deformaciji

Kod jake plastične deformacije klizne dislokacije sijeku postojeću mrežu dislokacija. U slučaju kada Burgerov vektor dislokacije koja siječe leži izvan klizne ravnine u kliznim dislokacijama nastaju skokovi (engl. jogs). Nekonzervativno kretanje takvih dislokacija rezultira nastankom praznih mjesta (ili smještanjem atoma u intersticijske položaje), koja su poredana u nizovima.

### Nastanak praznih mjesta Kirkendallovim efektom

Kod dva različita metala (A, B) koji se nalaze u kontaktu pri visokoj temperaturi, postoji značajna međusobna difuzija atoma A i B. Ako atomi A brže difundiraju u B nego atomi B u A, tada će na strani metala A nastati prazna mjesta. Uzrok tome je u razlici difuzijskih koeficijenata atoma A i B; naime difuzijski koeficijent atoma A veći je od difuzijskog koeficijenta atoma B.

#### 1.11. Intersticijski atomi

Kod ove vrste grešaka rešetke atomi se nalaze u tzv. intersticijskim šupljinama tj. na onim mjestima koja nisu karakteristična za određeni tip kristalne rešetke. Ravnotežna koncentracija intersticijskih atoma ci jednaka je :

$$c_i = \frac{n_i}{N} = e^{-\left(\frac{Q_s^i}{R^*T}\right)} \quad (11)$$

Pošto je  $Q_s^p < Q_s^i$ ,  $Q_s^i$  je energija potrebna za nastanak 1 mola intersticijskih grešaka), to znači da je ravnotežna koncentracija intersticijskih atoma  $c_i$  znatno manja od  $c_p$  kod istog metala i za istu temperaturu:

$$c_i \ll c_p$$

pa se u istoj rešetki  $c_i$  u odnosu na  $c_p$  može zanemariti.

### 1.12. Dislokacije

Jedna od osnovnih spoznaja fizike čvrstog stanja je ta da svojstva metala ovise na jednoj strani o kristalnoj građi, a na drugoj o greškama kristalne rešetke. Pri mehaničkom naprezanju kristala metala dolazi do plastične deformacije kod znatno manjih opterećenja nego što bi se moglo očekivati na osnovi međuatomskih veza u savršenoj kristalnoj rešetki. Frenkel je 1926.god. izračunao teoretsko kritično smicajno naprezanje jednog kristala metala uz pretpostavku da se za vrijeme plastične deformacije struktura ne mijenja tj. da se deformacija zbiva istovremenim skliznućem susjednih atomskih ravnina za cjelobrojne periode kristalne rešetke. Na ovaj način izračunata teoretska vrijednost za kritično smicajno naprezanje bila je  $10^4 - 10^5$  veća od vrijednosti dobivenih eksperimentalnim putem što je ujedno ukazivalo na krivu predodžbu o mehanizmima plastične deformacije metala. Značajan doprinos objašnjenju ovog fenomena dali su Smekal, Prandt i Dehlinger 1928 god. Prema njima, međusobni pomak dvaju ravnina kristalne rešetke dešava se na način da se lokalno izazove poremećaj, koji se zatim postepeno pomiče uzduž promatrane ravnine poput gibanja "nabora tepiha". Na površini kristala, pod djelovanjem smicajnog naprezanja, nastaje stepenica, koja se zatim kreće u unutrašnjost kristala, ali ne istovremenim već postepenim (sukcesivnim) pomicanje atoma. Ovakav poremećaj (greška) rešetke naziva se dislokacija. Dislokacija je linijski poremećaj koji nastaje na granici između skliznutih i neskliznutih dijelova kristalne rešetke.

Dislokacije nisu termodinamički stabilne, tj. ne mogu se nalaziti u termodinamičkoj ravnoteži kao prazna mjesta. Prispijecem dislokacije na površinu kristalne rešetke oslobađa se pohranjena elastična energija. U krajnjem slučaju dislokacije se dijele na stepenaste, vijčane ili spiralne.

Stepenasta dislokacija ima Burgerov vektor klizanja  $b$  okomit na dislokacijsku liniju  $l$ . Strukturno gledano stječe se dojam, da je ona nastala zamišljenim umetanjem jedne poluravnine u sklop rešetke, pa je simbol za stepenastu dislokaciju  $\perp$ .

Klizna ravnina je ravnina duž koje kliže dislokacija, a definirana je Burgerovim vektorom  $b$  i dislokacijskom linijom  $l$ . Dislokacije ne mogu završavati unutar kristala, jer su rubni vektori jedne plohe, a često su prisutne i u obliku zatvorenih linija.

Vijčana dislokacija je otkrivena od Burgera 1939.god., a nastaje kada se dijelovi kristalne rešetke međusobno pomiču paralelno s dislokacijskom linijom što znači da je  $b$  paralelan sa  $l$ . Zato je oznaka za vijčanu dislokaciju  $\parallel$ .

### 1.13. Granice zrna

Granica zrna definira se kao granica između dva područja iste faze, ali različite orijentacije kristala. Ona je područje diskontinuiteta ili nesređenosti, koje karakterizira povećana energija. Težnja za



smanjenjem energije je “pokretačka sila”, koja nastoji reducirati područje granice zrna. S obzirom na strukturu odnosno razliku u orijentaciji postoje dva tipa granica zrna:

- Granice zrna malog kuta
- Granice zrna velikog kuta

### 1.13.1. Granice zrna malog kuta

Granice zrna malog kuta nastale međusobnim nagibom zrna sastavljene su od niza stepenastih dislokacija ( $\perp$ ) za što postoje i eksperimentalni dokazi. Na osnovi dimenzija rešetke i udaljenosti nagriženih točaka (identificiranih stepenastih dislokacija) može se izračunati kut razlike u orijentaciji između dva zrna:

$$\sin \phi \cong \phi \cong \frac{b}{D} \text{ (za male kuteve, } < 1^\circ \text{)} \quad (12)$$

Gdje je  $b$  Burgerov vektor (jednak je parametru rešetke),  $D$  je udaljenost između dislokacija,  $\phi$  je kut razlike u orijentaciji zrna.

Granice zrna malog kuta nastale međusobnim zakretom zrna sastoje se od vijčanih dislokacija.

### 1.13.2. Granice zrna velikog kuta

To su najčešće i tipične granice zrna, a njihova je širina atomskih dimenzija. Takve granice često uključuju i “velike” šupljine među atomima što omogućava bržu difuziju i apsorpciju stranih atoma. Pošto su kod granica zrna velikog kuta probodišta dislokacija vrlo malo udaljena ili se prekrivaju ( $D=0$ ), ne vrijedi više jednostavan odnos između  $\phi$  i  $D$ , kao kod granica zrna malog kuta. Granica zrna velikog kuta može se predočiti modelom otoka dobrog i lošeg slaganja atoma. Prema Gleiteru atomi na granici zrna mogu se u nekim slučajevima opisati specifičnom jediničnom strukturom, koja se u granici periodički ponavlja. Ovakve granice zrna nazivamo specijalnim granicama. Debljina granica zrna kreće se od 2 - 3 atomska razmaka, što znači da se rešetke obaju zrna usko približavaju neometane. Energija granice zrna raste s razlikom u orijentaciji. Ona postaje približno konstantna kod razlika u orijentaciji većih od cca  $30^\circ$ .

## 2. Teorija molekularne dinamike

Molekularna dinamika je moćna tehnika simulacija za proučavanje fizičkih i kemijskih svojstava krutina, tekućina, amorfnih materijala te bioloških molekula. Iako znamo da je kvantna mehanika ispravna teorija za molekulska međudjelovanja, molekularna dinamika koristi Newtonove zakone za temelj svojih tehnika i koncentrira se na svojstva glavnine, koja ne ovise puno o ponašanjima u malim  $r$ -ovima. 1985. godine Car i Parrinello su pokazali kako se molekularna dinamika može proširiti kako bi obuhvatila kvantnu mehaniku primjenom teorije funkcionala gustoće za računanje sile.

Posebno važno je naglasiti da kada se radi o simulacijama pomoću molekularne dinamike sistemu ne „namećemo“ da realizira neku određenu strukturu, već se na temelju međuatomskih potencijala ona realizira.

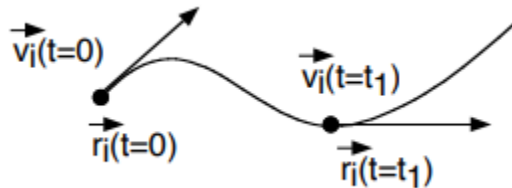
## 2.1. Newtonov 2. zakon gibanja

Rješenja molekularne dinamike za Newtonove zakone su konceptualno jednostavna, ali primijenjena na relativno veliki broj čestica postaju „*pakleni srednjoškolski problem iz fizike*“. Potrebno je uvesti aproksimacije kako ne bismo morali rješavati  $10^{23}$ - $10^{25}$  jednadžbi gibanja koje opisuju realističan uzorak već ograničili problem na  $\sim 10^6$  čestica za simulacije proteina te  $\sim 10^8$  čestica za simulacije materijala. U slučaju uspjeha imamo dobar predznak da naš model možemo unaprijediti dodavanjem većeg broja čestica ili više kvantne mehanike, što postaje sve lakše povećanjem dostupne računalne snage.

Simulacije molekularne dinamike obuhvaćaju veliki broj  $N$  međudjelovanja čestica koje započinju u nekom setu konfiguracija, a s vremenom se dovode u stanje ravnoteže u računalu. U molekularnoj dinamici se služimo onime što statistička mehanika naziva mikrokanonski ansambl unutar kojega energija  $E$  i volumen  $V$  čestica  $N$  su fiksirani. Zatim koristeći Newtonove zakone proizvodimo dinamiku sustava.

Sustav atoma je dinamičan, a brzine i pozicije atoma se neprestano mijenjaju te ćemo morati pratiti gibanje svakog pojedinog atoma kroz vrijeme kako bismo ustanovili njihovo djelovanje na druge atome, koji se također gibaju. Za to trebamo poznavati putanje, brzinu i akceleracije naših čestica.

Putanja čestice je prikaz promjene pozicije čestice u 3-D prostoru kroz vrijeme. Zapravo, putanja  $N$ -atom sistema se smatra krivuljom u  $3N$ -dimenzionalnom prostoru, a točka na krivulji se izražava pomoću  $3N$ -elementalnog vektora;  $\vec{r}^N = (x_0, y_0, z_0, x_1, y_1, z_1, \dots, x_{N-1}, y_{N-1}, z_{N-1})$



Slika 4. Prikaz putanje u prostoru

Brzina čestica je stopa promjene položaja po vremenskom koraku. Računamo ju koristeći izraz (13):

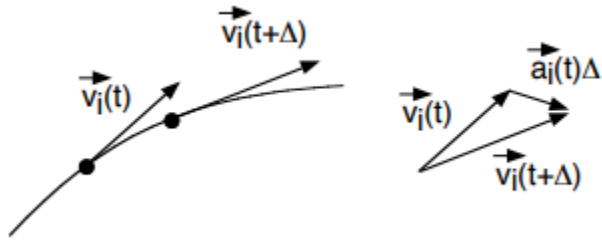
$$\vec{v}(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t)}{\Delta t} \quad (13)$$

Tome izrazu je slijedeći izraz (13) ekvivalentan, ali u numeričkim proračunima nam daje vrijednosti veće preciznosti:

$$\vec{v}(t) \approx \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (14)$$

Ubrzanje čestice je stopa promjene brzine (uzimajući u obzir rast ili pad iznosa brzine, promjenu smjera ili oboje istodobno) po vremenu, a koristimo slijedeći izraz **Error! Reference source not found.**:

$$\vec{a}_i(t) = \ddot{\vec{r}}(t) = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2} = \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\vec{v}_i(t + \Delta t) - \vec{v}_i(t)}{\Delta t} \quad (15)$$



Slika 5. Prikaz ubrzanja

Akceleracija se može dobiti iz 3 uzastopne pozicije na putanji udaljeni malim vremenskim koracima.

$$\vec{a}_i(t) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\vec{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) - \vec{v}_i\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right)}{\Delta t} \quad (16)$$

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t)}{\Delta t} - \frac{\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{\Delta t}}{\Delta t} \quad (17)$$

$$\lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - 2\vec{r}_i(t) + \vec{r}_i(t - \Delta t)}{\Delta t^2} \quad (18)$$

Newtonov 2. zakon gibanja kvantitativno iskazuje vezu akceleracije čestice i ukupne sile koja djeluje na nju sljedećim izrazom (19) koji predstavlja diferencijalnu jednadžbu:

$$\vec{F}_i(t) = m\vec{a}_i(t), \quad (19)$$

gdje  $m$  predstavlja masu čestice, a  $F$  je rezultanta sila svih sila koje djeluju na česticu. Za čestice veće mase, ista sila uzrokuje manju akceleraciju (ili deceleraciju).

Sam Newton je zapravo izveo diferencijalni račun kako bi mogao izračunati buduće stanje čestice poznavajući samo njenu trenutnu poziciju i akceleraciju iste u svim prostornim smjerovima.

Nakon što je simulacija radila dovoljno dugo kako bi se sustav stabilizirao, izračunati ćemo vremenske prosjeke dinamičkih veličina kako bi utvrdili termodinamička svojstva. Primjenjujemo Newtonove zakone s pretpostavkom da je rezultantna sila na svaki atom suma sila na sustav s 2 tijela za sve druge (N-1) atome:

$$\vec{F}_i(\vec{r}_0, \dots, \vec{r}_{N-1}) = m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} \quad (20)$$

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{i < j = 0}^{N-1} f_{ij}, \quad i = 0, \dots, (N-1). \quad (21)$$

gdje  $m$  predstavlja masu čestice  $i$ ,  $\vec{r}_i$  je pozicija čestice, a  $t$  je vrijeme.

Pri pisanju ovih jednadžbi zanemarili smo činjenicu da se sila između atoma argona potiče iz međučestičnog djelovanja 18-ero elektrona i jezgre što tvore pojedine atome. Iako bi moglo biti

moguće zanemariti tu unutarnju strukturu pri izvođenju svojstava dalekog doseg za inertne elemente, kod sistema poput poliatomskih molekula koje prikazuju rotacijske, vibracijske i elektroničke stupnjeve slobode pri rastu temperature.

Pretpostavimo da sila na atom  $i$  proizlazi iz potencijala koji je suma međučestičnog potencijala.

$$F_i(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}) = -\nabla_{r_i} U(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}) \quad (22)$$

To vrijedi za općeniti slučaj, gdje promatramo međudjelovanje dvaju atoma, npr. argona. U našem promatranom slučaju gdje promatramo djelovanje unutar metala koristiti ćemo slijedeći izraz:

$$U(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N-1}) = \sum_{i < j} u(\vec{r}_{ij}) = \sum_{i=0}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} u(\vec{r}_{ij}) \quad (23)$$

$$\Rightarrow f_{ij} = -\frac{du(\vec{r}_{ij})}{d\vec{r}_{ij}} \left( \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} \hat{e}_x + \frac{y_i - y_j}{r_{ij}} \hat{e}_y + \frac{z_i - z_j}{r_{ij}} \hat{e}_z \right) \quad (24)$$

Gdje  $u(\vec{r}_{ij})$  predstavlja međudjelovanje između bilo kojeg para čestica koji ovisi samo o njihovoj udaljenosti.

Ovaj izraz objašnjava potencijale po parovima, što vrijedi u slučaju rada s argonom ili drugim plemenitim plinovima, ali ne zadovoljava nas pri radu s metalima. Za simuliranje metalne veze prisutne unutar metala koristimo metodu ugrađenog atoma o kojoj je će se govoriti kasnije unutar ovoga rada.

$R_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j| = r_{ji}$  je udaljenost između središta dvaju čestica  $i$  i  $j$ , a limiti na sumama sprječavaju ponavljanje pojedinog međudjelovanja. S obzirom da mi radimo s konzervativnim sustavom, ukupna energija sustava, tj. suma potencijalne i kinetičke energije svih čestica sustava će biti očuvana kroz vrijeme. U praktičnom primjeru „odbacujemo“ potencijal kada su čestice previše udaljene, tj. pretpostavimo da je  $u(\vec{r}_{ij}) = 0$ . Zbog toga naš sustav gubi svoje konzervativno svojstvo, ali radijus pri kojemu odbacujemo potencijal je velik, tj. odbacujemo potencijal samo pri izrazito malim iznosima sile pa je narušavanje konzervativnog svojstva maleno naspram gubitaka zbog aproksimacija i zaokruživanja.

## 2.2. Lennard-Jones potencijal

U računu s početnim uvjetima potencijal između bilo koja dva atoma argona proizlazi iz sume preko 1000 Coulombovih interakcija između elektrona i elektrona te elektrona i jezgri. Zato koristimo Lennard-Jones potencijal (LJ).

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (25)$$

$$f(r) = -\frac{du}{dr} = \frac{48\epsilon}{r^2} \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \frac{1}{2} \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] r \quad (26)$$

Parametar  $\epsilon$  određuje jakost, a  $\sigma$  određuje doseg međudjelovanja. Oba parametra se redovito određuju iz eksperimentalnih podataka prilagodbom zbog čega se nazivaju i „fenomenološkim“ parametrima potencijala.

Kako bi programski kod bilo jednostavnije održavati i poboljšavati te lakše sprječavati pojave toka podataka ispod i iznad granice (under-overflow) korisno je mjeriti sve varijable u prirodnim

jedinicama zadanim ovim konstantama. Međučestični potencijal i sila tada poprimaju slijedeći oblik:

$$u(r) = 4 \left[ \frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{r^6} \right] \quad (27)$$

$$f(r) = \frac{48}{r} \left[ \frac{1}{r^{12}} - \frac{1}{2r^6} \right]. \quad (28)$$

Lennard-Jones potencijal se sastoji iz zbroja privlačnog međudjelovanja proporcionalna  $\propto 1/r^6$  i odbojnog člana kratkog doseg  $\propto 1/r^{12}$ . Prijelaz s odbijanja do privlačenja se događa pri minimumu potencijala pri  $r=2^{1/6}\sigma=1.1225\sigma$ , što bi odgovaralo razmaku između dvaju atoma (npr unutar tvari gdje su atomi vezani približno LJ potencijalom poput plemenitih plinova, posebno u kondenziranoj fazi pri niskim temperaturama). Odbojni  $1/r^{12}$  član iz Lennard-Jones potencijala proizlazi kada se elektronski oblaci dvaju atoma preklope. U tom slučaju Coulombove interakcije i Paulijev princip isključenja drže elektrone međusobno udaljene. Član  $1/r^{12}$  dominira na manjim udaljenostima, tj. pri  $r < \sigma$  i uzrokuje da se atomi ponašaju poput tvrdih sfera. Točna vrijednost od 12 nije od teorijske važnosti već samo da je relativno velika prema privlačnoj ovisnosti, a odabrana je zato što je  $2 \times 6$ .

Član  $1/r^6$  prevladava na većim udaljenostima, tj.  $r > \sigma$  i dobro opisuje slabo Van der Waalsovo međudjelovanje između dipolnih molekula. Privlačenje proizlazi iz fluktuacija polarizacije susjednih čestica pri kojima se pojavljuju privlačne van der Waalsove sile između njih. Sve dok su molekule blizu jedna drugoj, polariteti nastavljaju fluktuirati u sinkronizaciji čime se privlačenje održava. Rezultanta dipol-dipol privlačenja slijedi približno ovisnost  $1/r^6$  i iako mnogo slabija od Coulombove sile zaslužno je za vezanje neutralnih, inertnih elemenata poput argona za koje Coulombova sila zbog električne neutralnosti nema doprinos.

### 2.3. Veza sa termodinamičkim varijablama

Ciljani sistemi MD simulacija se sastoje iz iznimno velikog broja molekula. Zbog toga možemo pretpostaviti da je broj čestica dovoljno velik da opravda korištenje rezultata statističke mehanike pri povezivanju rezultata MD simulacije s termodinamičkim fizičkim veličinama (simulacija je važeća za bilo koji broj čestica, ali za korištenje statističke mehanike potreban je veliki broj čestica koji nazivamo termodinamička granica). Ekviparticijski teorem nam govori da za molekule u termičkoj ravnoteži pri temperaturi T za svaki molekularni stupanj slobode koji nosi energiju ona prosječno iznosi  $k_B T/2$ , gdje  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K Boltzmanova konstanta. Simulacija omogućava računanje svih fizičkih veličina pa tako i kinetičke energije translacije:

$$KE = \frac{1}{2} \left\langle \sum_{i=0}^{N-1} m_i \vec{v}_i^2 \right\rangle \quad (29)$$

Gdje je  $m_i$  masa čestice i, a  $\vec{v}_i$  brzina čestice i.

Vremenski prosjek za KE (3 stupnja slobode) prostorne translacije je povezan s temperaturom preko sljedećeg izraza:

$$\langle KE \rangle = N \frac{3}{2} k_B T \Rightarrow T = \frac{2\langle KE \rangle}{3k_B N} \quad (30)$$

Gdje  $N$  predstavlja broj čestica,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta, a  $T$  apsolutna temperatura. Ovo je ujedno najdublje razumijevanje fizičke veličine temperatura u kojem ga izravno povežemo s mehaničkim veličinama na precizan kvantitativan način.

Tlak prema kinetičkoj teoriji nastaje izmjenom količine gibanja u sudarima čestica plina i stjenki spremnika. U spremniku ima  $N$  molekula, svaka molekula ima masu  $m_i$ , a spremnik ima obujam  $V$ . Kada molekula plina udari okomito u stjenku spremnika onda molekula promjeni količinu gibanja i dio preda stjenki.

Tlak  $p$  sustava je povezan s ostalim veličinama u općenitom slučaju kada se uzme u obzir i međudjelovanje molekula izrazom koji nazivamo virijalni teorem,

$$pV = Nk_B T + \frac{\omega}{3}, \quad (31)$$

$$\omega = \left\langle \sum_{i < j=0}^{N-1} \vec{r}_{ij} \cdot \vec{f}_{ij} \right\rangle \quad (32)$$

gdje virijal  $\omega$  predstavlja prosjek doprinosa međumolekularnih sila. Usput, kako u modelu idealna plina zanemarujemo sile međudjelovanja, virijal iščezava i ostaje nam dobro poznata jednadžba idealnog plina. Prema tome tlak je:

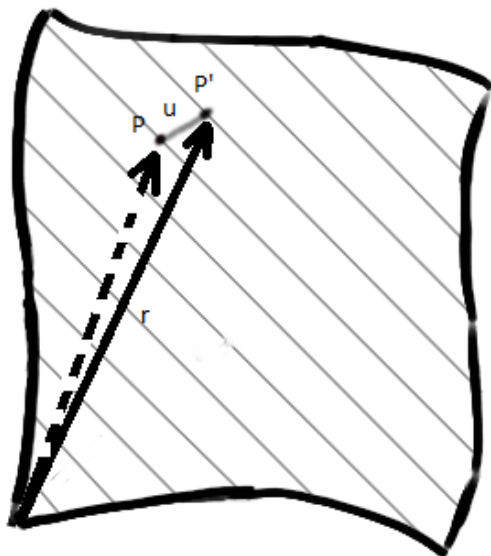
$$p = \frac{\rho}{3N} (2\langle KE \rangle + \omega) \quad (33)$$

gdje  $\rho = N/V$  predstavlja gustoću čestica.

U našim simulacijama raditi ćemo na metalima u čvrstom stanju te ćemo u skladu s time koristiti tenzore naprezanja. Tlak je naime samo jedna od veličina koja opisuje odgovor sistema na vanjsko opterećenje i precizno je povezana s promjenom volumena. On je presudan u fluidima koji su izotropni te jednostavno reagiraju, ali u čvrstoj stanju tvari javljaju se zamršeni odgovori sistema gdje se događaju promjene i u smjerovima okomitim na smjer sile opterećenja.

#### 2.4. Tenzor deformacije

Slijedeći dijelovi su pisani prema formalizmu opisanom u *The Feynman lectures on physics, volume II*. Započnimo s materijalom bez naprezanja, pratiti ćemo pomak jedne točke  $P$  unutar materijala nakon uvođenja naprezanja. Točka  $P$  se s pozicije  $r=(x,y,z)$  pomiče u novu poziciju  $P'$  na  $r'=(x',y',z')$  vidljivo sa slike 6. Nazvati ćemo s  $u$  vektor pomaka s  $P$  na  $P'$ .



Slika 6. Pomak točke P deformacijom materijala

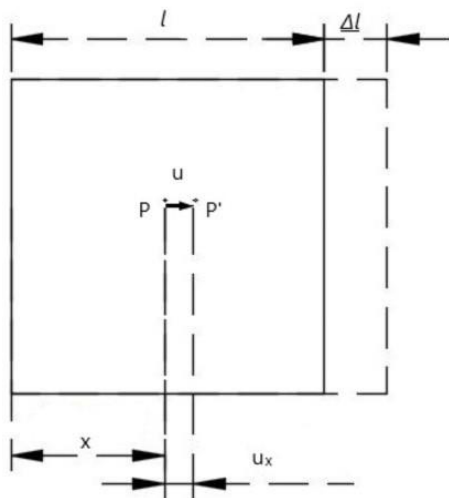
Tada:

$$\vec{u} = \vec{r}' - \vec{r} \quad (34)$$

Pomak  $u$  ovisi o poziciji K s kojom počinjemo. Prema tome,  $u$  je vektorska funkcija od  $r$ , tj. od  $(x,y,z)$ .

U jednostavnoj situaciji gdje je naprezanje konstantno kroz materijal i jednoliko ga razvlačimo onda mijenjamo njegove dimenzije u jednom smjeru, npr. x-smjeru. Pomak  $u_x$  točke s  $x$  je proporcionalna  $x$ , zapravo:

$$\frac{u_x}{x} = \frac{\Delta l}{l} \quad (35)$$



Slika 7. Relativni pomak točke uslijed istezanja

Zapisati ćemo  $u_x$  na slijedeći način:

$$u_x = e_{xx}x. \quad (36)$$

Gdje je konstanta proporcionalnosti  $e_{xx}$  isto što i  $\Delta l/l$ .

U slučaju kada naprezanje nije jednoliko, odnos između  $u_x$  i  $x$  varira među različitim pozicijama unutar materijala. Za općeniti slučaj, izraziti ćemo  $e_{xx}$  kao lokalni  $\Delta l/l$  pomoću:

$$e_{xx} = \frac{\partial u_x}{\partial x} \quad (37)$$

Taj broj, koji je funkcija  $x, y$  i  $z$ , opisuje količinu rastezanja materijala u  $x$ -smjeru. Također moguće je rastezanje u  $y$  i  $z$  orijentacijama što opisuju slijedeći izrazi.

$$e_{yy} = \frac{\partial u_y}{\partial y} \quad (38)$$

$$e_{zz} = \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (39)$$

Također moramo biti sposobni opisati smicanje materijala. Takvom deformacijom su pomaci u  $x$ -smjeru proporcionalni  $y$ -koordinati.

$$u_x = \frac{\theta}{2}y \quad (40)$$

Također je prisutan pomak u  $y$ -smjeru proporcionalan  $x$ -koordinati,

$$u_y = \frac{\theta}{2}x \quad (41)$$

## 2.5. Tenzor elastičnosti

Za svaki mali dio materijala pretpostavimo da vrijedi Hookeov zakon te pišemo da su napori jednaki naprezanjima. Hookeov zakon govori da je svaka komponenta tenzora naprezanja  $s_{ij}$  linearno ovisna o svakoj komponenti naprezanja. Zato što  $S$  i  $e$  imaju svaki po 9 komponenti, postoji 81 mogućih koeficijenata pri opisivanju elastičnih svojstava materijala. Oni su konstantni u slučaju da je sam materijal linearno elastičan. Te koeficijente pišemo kao  $C_{ijkl}$ , a definiramo ih pomoću jednadžbe:

$$s_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl}e_{kl} \quad (42)$$

Gdje  $i, j, k, l$  poprimaju vrijednosti 1, 2 ili 3. Time što se koeficijenti  $C_{ijkl}$  povezuju međusobno, oni također sami tvore tenzor, tenzor četvrtog reda, kojeg nazivamo tenzor elastičnosti.

Pretpostavimo da znamo sve  $C$  i na tijelo nanesimo neku kompliciranu silu na tijelo neobičnog oblika. Doći će do svakakvih deformacija i tijelo će se umiriti u nekom promijenjenom obliku.

Najlakši način rješavanja tog problema je promatranje energije. Kada imamo silu  $F$  proporcionalnu pomaku  $x$ , npr.  $F=kx$ , rad potreban za neki pomak  $x$  je  $kx^2/2$ . Na sličan način, rad  $w$  nad svakim jediničnim volumenom deformiranog materijala je:

$$w = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl}e_{ij}e_{kl} \quad (43)$$



Ukupni rad  $W$  je integral w nad volumenom:

$$W = \int \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} e_{ij} e_{kl} dV \quad (44)$$

To je potencijalna energija sadržana u unutarnjim naprezanjima materijala. U slučaju kada je tijelo u mehaničkoj ravnoteži, unutarnja energija mora biti na minimumu. Iz toga problem pronalazjenja naprezanja unutar tijela se može riješiti pronalazjenjem pomaka  $u$  kroz tijelo koji će nam dati minimalni  $W$ .

## 2.6. Naprezanje

Naprezanje približno možemo zamisliti kao unutarnju silu raspodijeljenu po jedinici površine nekoga čvrstog tijela koja se javlja kao reakcija na djelovanje vanjskih sila ili promjene temperature tijela (sila odgovora materijala na vanjsko opterećenje). Veličina naprezanja u nekoj točki tijela promatrat ćemo postavljanjem malog tetraedra u volumen promatranog tijela. Na tom tetraedru opisujemo deformacije i naprezanja prisutna u promatranoj točki materijala, a ovisi o orijentaciji presjeka tijela na kojem se naprezanje promatra. Takvo puno naprezanje je vektor općenito položen pod kutom prema normali na presjek i može se rastaviti na tri skalarne komponente vezane uz koordinatni sustav: jednu u smjeru normale  $x$  na presjek ( $\sigma_x$ , normalno naprezanje) i dvije na nju okomite koje leže u površini presjeka u smjeru preostalih dviju osi ( $\tau_{xy}$  i  $\tau_{xz}$ , tangencijalna ili posmična naprezanja). Uzimajući svaku os kao normalu na odgovarajući presjek, proizlazi da u svakoj točki tijela postoji devet komponenata naprezanja vezanih uz jedan koordinatni sustav, koje djeluju na element volumena i koje tvore takozvani tenzor naprezanja drugoga reda.

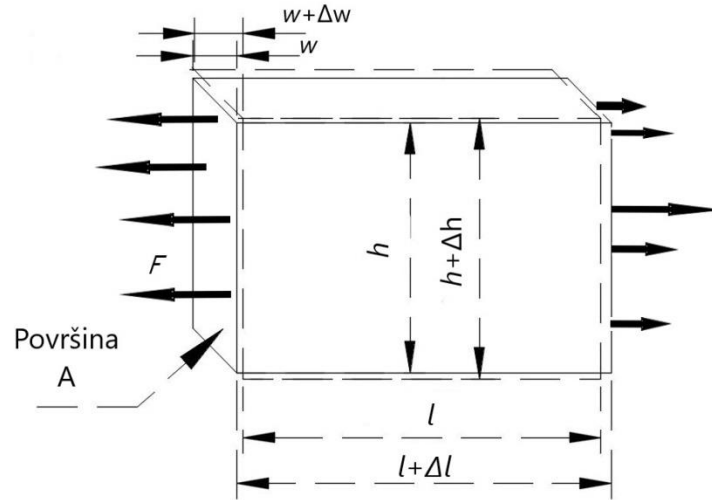
$$\begin{bmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{bmatrix}$$

Zbog simetričnosti toga tenzora, koja slijedi iz uvjeta ravnoteže elementa volumena – tetraedra na vrtnju, samo je 6 međusobno neovisnih komponenata, tako da je  $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ . Kako se u nekoj točki mijenja orijentacija koordinatnih osi tako se mijenjaju i iznosi komponenti tenzora naprezanja, ali konačni rezultat, naravno, ne ovisi o izboru sustava iz kojeg promatramo proces. Prema jednom od osnovnih rezultata računa s tenzorima drugog reda u svakoj točki tijela moguća je izbor koordinatnih osi prema kojima postoje samo normalna naprezanja, dok su sva posmična jednaka nuli. Ta tri naprezanja nazivaju se glavnim naprezanjima, od kojih su dva ekstremne vrijednosti  $\sigma_{\max}$  i  $\sigma_{\min}$  u toj točki.

Zbog unutarnjih sila javljaju se u tijelu deformacije s kojima su naprezanja vezana preko Hookeova zakona – linearne veze. On vrijedi u području manjih deformacija, a kod većih dolazi do drugih pojava poput plastičnosti.

## 2.7. Hookeov zakon

Elastičnošću nazivamo sposobnost materijala da povrati svoj prvotni oblik nakon prestanka djelovanja sila koje su uzrokovale promjenu oblika. To svojstvo donekle pronalazimo u svim čvrstim tijelima. Kada tijelo opteretimo ono „popušta“ i deformira se. U slučaju kada je sila dovoljno mala, relativni pomak raznih točki u materijalu su proporcionalni sili i takvo ponašanje nazivamo elastičnim.



Slika 8. Jednoliko istezanje bloka

Uzmemo li pravokutan blok materijala dužine  $l$ , širine  $w$  i visine  $h$  kao na slici (8), i silom  $F$  vučemo krajeve, duljina se poveća za  $\Delta l$ . Pretpostavimo da je u svim slučajevima promjena duljine mali udio početne dužine, npr. za drvo ili čelik materijal puca pri produženju većem od nekoliko postotaka početne dužine. Za veliki broj materijala je eksperimentalno dokazano da je kod dovoljno malih produženja sila proporcionalna produljenju.

$$F \propto \Delta l \quad (45)$$

Taj odnos je poznat kao Hookeov zakon.

Produljenje  $\Delta l$  također ovisi o početnoj dužini. Povežemo li dva jednaka bloka i djelujemo jednakim silama na njih, svaki će se produljiti za  $\Delta l$ , čime je ukupno produljenje jednako  $2\Delta l$ . Kako bismo imali vrijednost karakterističnu za materijal, a ne za pojedini oblik materijala, koristimo odnos  $\Delta l/l$ , što nazivamo produljenje početne dužine. Taj odnos je proporcionalan sili, ali neovisan o  $l$ :

$$F \propto \frac{\Delta l}{l} \quad (46)$$

Sila  $F$  također ovisi o veličini površine bloka. Sila, za dati iznos produljenja, mora biti proporcionalna s poprečnim presjekom površine  $A$  bloka. Kako bismo imali zakon u kojemu je koeficijent proporcionalnosti neovisan o dimenzijama tijela, pišemo Hookov zakon za pravokutan blok u slijedećem obliku:

$$F = YA \frac{\Delta l}{l} \quad (47)$$

Gdje je  $Y$  Youngov modul elastičnosti, svojstvo ovisno o samome materijalu.

Sila po jedinici površine se naziva naprezanje, a povećanje dužine po jedinici duljine nazivamo relativno produljenje. Znajući to izraz **Error! Reference source not found.** možemo napisati u slijedećem obliku:

$$\frac{F}{A} = Y \times \frac{\Delta l}{l} \quad (48)$$

Kada blok rastežemo u jednome smjeru ono se sužuje okomito na produljenje. Suženje u širinu  $w$ , poznato pod nazivom kontrakcija, je proporcionalno širini  $w$  i odnosu  $\Delta l/l$ . Suženje u širini je jednakog postotka s suženjem u visini te je moguće napisati:

$$\frac{\Delta w}{w} = \frac{\Delta h}{h} = -\sigma \frac{\Delta l}{l} \quad (49)$$

Gdje je konstanta  $\sigma$  svojstvo materijala poznato pod nazivom Poissonov omjer. Za većinu materijala je pozitivnog predznaka i vrijednosti manje od  $\frac{1}{2}$ .

Dvije konstante  $Y$  i  $\sigma$  potpuno opisuju elastična svojstva homogenog izotropnog materijala. U materijalima produljenja i kontrakcije mogu biti različita za različite smjerove.

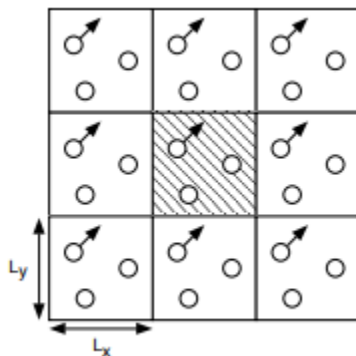
## 2.8 Postavljanje početnih uvjeta

Iako sustav započinjemo s raspodjelom brzina karakterističnih za neku temperaturu, kako sistem u početku nije u termičkoj ravnoteži (dio zadane KE prelazi u PE), to nije realna raspodjela energije sustava po molekulama. Napominjemo da je ova početna nasumičnost jedino mjesto gdje slučajnost ulazi u našu simulaciju molekularne dinamike i tu ju ubrzavamo. Jednom započeto, gibanjem kroz vrijeme upravljaju Newtonovi zakoni. Zadajemo Gaussove (Maxwellove) raspodjele brzina s dobivenim podacima. U našem kodu uzimamo prosjek  $\frac{1}{12} \sum_{i=1}^{12} \vec{r}_i$  nasumičnih brojeva  $0 \leq \vec{r}_i \leq 1$  za izvođenje Gaussove distribucije s prosječnom vrijednošću  $\langle r \rangle = 0.5$ . Zatim oduzimamo tu srednju vrijednost kako bismo ostvarili raspodjelu oko 0.

## 2.9. Periodični rubni uvjeti

Lako je povjerovati da bi simulacija s  $10^{23}$  molekula trebala dobro predvidjeti makroskopska svojstva, ali zato što tipična simulacija molekularne dinamike koristi samo  $10^5$  do  $10^7$  čestica trebamo biti snalažljivi kako bi s manje molekula dobili slične rezultate kao i s puno više. Nadalje, kako su računala ograničena, molekule unutar simulacije su ograničene na prostor kutije konačne veličine što uvodi umjetne površinske efekte zbog značajnog utjecaja zidova naše kutije. Ti površinski efekti su osobito značajni kada je broj čestica malen jer se onda veliki udio molekula nalazi blizu zidova. Npr. ako 1000 čestica poredamo u kocku volumena  $10 \times 10 \times 10$ , na površini će se nalaziti  $10^3 - 8^3 = 488$  čestica, tj. 49% molekula. Za kocku s  $10^6$  čestica taj udio iznosi već znatno manje 6%.

Polaganje odgovarajućih rubnih uvjeta može ublažiti mane malog broja čestica i umjetnih granica. Iako mi našu simulaciju ograničimo na kutiju veličine  $L_x * L_y * L_z$ , zamišljamo da se ona ponavlja do beskonačnosti u svim smjerovima. Takav izbor nazivamo zadavanje periodičnih rubnih uvjeta.



Slika 9. Periodički ponovljena slika originalne simulacijske kutije u 2 dimenzije

Kako se čestica giba u originalnoj „kutiji“ simulacije tako se i sve preslike pomiču za jednak iznos. Zato što su sve preslike samo pomaknute kopije originalnih atoma trebamo zadržavati samo koordinate originalne (centralne) slike kao reprezentativne svih slika. Prema tome, nakon svakog vremenskog koraka ispitamo poziciju svake čestice i provjerimo da li je napustila područje simulacije. Ako je, onda pažnju prebacujemo na sliku čestice sa suprotne strane koja ulazi u našu centralnu kutiju.

$$x = \begin{cases} x + L_x, & \text{ako } x \leq 0 \\ x - L_x, & \text{ako } x > L_x \end{cases} \quad (50)$$

Slika 10. Promjena reprezentativnog atoma usred prijelaza atoma preko granice

Pri svakom MD koraku primoramo da atomske koordinate zadovoljavaju

$$0 \leq x_i < L_x, 0 \leq y_i < L_y, 0 \leq z_i < L_z. \quad (51)$$

Međutim, važno je imati na umu nametnutu umjetnu periodičnost pri određivanju značajki na koje utječu dalekosežne korelacije. Posebna pažnja se treba posvetiti sustavu u kojemu doseg potencijala nije mali, npr. za nabijene ili dipolarne sisteme.

## 2.10. Približne metode za računanje

U principu molekula djeluje na sve druge molekule i njihove slike (čak i sa svojom preslikom), pa iako imamo konačni broj atoma unutar volumena, imamo efektivno beskonačni broj interakcija između njih. Ipak, zbog brzog opadanja Lennard-Jones potencijala za velike  $r$ ,  $V(r = 3\sigma) \approx V(1.13\sigma)/200$ , udaljene molekule nemaju značajan utjecaj na gibanje molekula, te odabiremo vrijednost, npr.  $r_{cut} \approx 2.5\sigma$  iznad koje zanemarujemo utjecaj potencijala:

$$u(\vec{r}) = \begin{cases} 4(\vec{r}^{12} - \vec{r}^6), & \text{za } \vec{r} < \vec{r}_{cut} \\ 0, & \text{za } \vec{r} > \vec{r}_{cut} \end{cases} \quad (52)$$

Prema tome, ako je područje simulacije dovoljno veliko za  $u(\vec{r} > L_i/2) \approx 0$ , atom će djelovati samo sa najbližom slikom atoma.

Možemo to zamisliti kao kutiju veličine  $L_x * L_y * L_z$  centrirana oko atoma  $i$ , a taj atom međudjeluje samo s atomima unutar te kutije. Prema tome, možemo iskazati:

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{L_x}{2} \leq x_{ij} < \frac{L_x}{2} \\ -\frac{L_y}{2} \leq y_{ij} < \frac{L_y}{2} \\ -\frac{L_z}{2} \leq z_{ij} < \frac{L_z}{2} \end{array} \right\} \quad (53)$$

tijekom računanja sila.

Međučestične interakcije se odbacuju nakon pola dužine kutije, tj.  $L_x$ . U slučaju da kutija nije dovoljno velika to skraćivanje uzrokuje značajan diskontinuitet između funkcije potencijala i naš izvod sila se urušava.

Kako bismo to izbjegli uvodimo dužinu odbacivanja (engl. *Cut-off length*) npr.  $\vec{r}_{cut} < L_x/2$  te modificiramo potencijal tako da  $u(r)$  i  $du/dr$  su neprekidni pri  $r_{cut}$ .

$$u'(\vec{r}) = \begin{cases} u(\vec{r}) - u(\vec{r}_{cut}) - (\vec{r} - \vec{r}_{cut}) \left. \frac{du}{d\vec{r}} \right|_{\vec{r}=\vec{r}_{cut}} & |\vec{r} < \vec{r}_{cut}| \\ 0 & |\vec{r} \geq \vec{r}_{cut}| \end{cases} \quad (54)$$

Za Lennard-Jones potencijal često se koristi  $r_{cut} = 2.5\sigma$ .

Jedini problem s odbacivanjem potencijala je singularnost derivacije  $du/dr$  pri  $\vec{r} = \vec{r}_{cut}$ , potencijal više nije konzervativan i time se očuvanje energije više ne osigurava. Zbog toga se pojavljuje pomak u minimumu potencijala, ali mali pomak u minimumu položaja. Međutim, zato što su sile već izrazito male pri  $\vec{r}_{cut}$  odstupanje od točne vrijednosti će biti izrazito malo.

## 2.11. Liste susjednih čestica

Računanje nezvanih doprinosa međuatomske sili u MD simulaciji zahtijeva veliki broj računa po parovima molekula. Promatramo svaki atom  $i$  te petljom prolazimo kroz sve druge atome  $j$  kako bismo izračunali minimalnu udaljenost slika  $r_{ij}$ . Pretpostavimo li da su potencijali interakcija kratkog doseg,  $v(r_{ij}) = 0$  ako  $r_{ij} > r_{cut}$ . U ovome slučaju program preskače računanje sile, izbjegavajući "skupe" proračune, i uzima u obzir slijedećeg kandidata  $j$ . Međutim, vrijeme potrebno za provjeru svih potencijala po parovima je proporcionalno njihovom broju,  $\frac{1}{2} N(N-1)$

unutar N-atomnog sistema, i za svaki par potrebno je računati barem  $r_{ij}^2$  što i dalje zahtijeva puno vremena.

Sustavi mogu koristiti popise susjednih atoma za dobivanje traženih informacija. Verlet je predložio takvu tehniku za unaprjeđenje brzine samog programa. Sfera odbacivanja potencijala, radijusa  $r_{cut}$ , oko jednog atoma je obuhvaćena jednom „membranom“, što daje veću sferu radijusa  $r_{lista}$ . U prvome koraku simulacije stvara se popis svih susjeda svakog atoma, za koje je udaljenost između parova manja od  $r_{lista}$ . Kroz nekoliko sljedećih koraka, samo parovi koji se pojavljuju unutar popisa se provjeravaju kroz rutinu za silu. S vremena na vrijeme se popis rekonstruira. Važno je da se to provede prije nego što atomi izvan liste uđu u sferu i interagiraju s našim sustavom. Moguće je ručno pokrenuti rekonstrukciju popisa u slučaju da se vodi zapis udaljenosti pređene od svakog atoma od zadnjeg ažuriranja. Izbor udaljenosti  $r_{lista}$  je kompromis između velikih popisa koje je rjeđe potrebno rekonstruirati i manjih popisa koji uvode veću štednju vremena. Taj se izbor najpraktičnije donosi pomoću eksperimenata s različitim iznosima.

Za veće sisteme ( $N \geq 1000$ , ovisno o dosegu potencijala) moguća je primjena jedne druge tehnike. Kubična kutija simulacije je podijeljena u standardne jedinične ćelije od  $n_{ćelija} * n_{ćelija} * n_{ćelija}$  ćelija. Ćelije se odabiru kako bi dužina stranice ćelije  $l_{ćelija} = L/n_{ćelija}$  bila veća od udaljenosti odbacivanja potencijala  $r_{cut}$ . Ako postoji zasebna lista atoma unutar tih ćelija, onda je pretraga kroz susjede brz proces; potrebno je samo gledati na atome unutar iste ćelije s atomom od interesa te u najbliže susjedne ćelije. Struktura ćelija može biti postavljena i korištena od metode povezanih lista. Prvi dio metode obuhvaća podjelu svih atoma na pripadajuće ćelije. To sortiranje je brzo te se može provoditi u svakom koraku. Zatim, unutar rutinskog proračuna sila, pokazivači se koriste za pregled sadržaja ćelija te izračuna sila po parovima molekula. Ovaj pristup je izrazito učinkovit za velike sisteme sa silama kratkog dosega. Određena količina nepotrebnog rada se provodi jer je područje pretrage kubično umjesto sferičnog (kao kod Verletovih popisa).

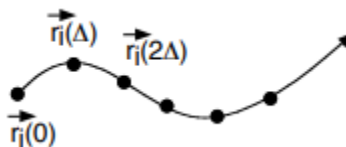
## 2.12. Numerička aproksimacija

Potrebno je diskretizirati putanje kako bismo problem riješili na računalu. Umjesto uzimanja

$$(\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)) \text{ za } t \geq 0 \quad (55)$$

Za kontinuirana vremena, uzimamo slijed stanja

$$(\vec{r}_i(0), \vec{v}_i(0)) \rightarrow (\vec{r}_i(\Delta), \vec{v}_i(\Delta)) \rightarrow (\vec{r}_i(2\Delta), \vec{v}_i(2\Delta)) \rightarrow \dots \quad (56)$$



Slika 11. Prikaz uzastopnih slijeda stanja.

Pitanje glasi: Kako predvidjeti sljedeće stanje,  $\vec{r}_i(t + \Delta t), \vec{v}_i(t + \Delta t)$ , iz trenutnog stanja,  $(\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t))$ ?

### 2.13. Verletova diskretizacija

Promotrimo standardni Taylorov razvoj:

$$f(x_0 + h) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{h^n}{n!} \frac{d^n f}{dx^n} \Big|_{x=x_0} \quad (57)$$

$$= f(x_0) + h \frac{df}{dx} \Big|_{x=x_0} + \frac{h^2}{2} \frac{d^2 f}{dx^2} \Big|_{x=x_0} + \frac{h^3}{3!} \frac{d^3 f}{dx^3} \Big|_{x=x_0} + \dots,$$

Ovdje se predviđa vrijednost funkcije u okolišnoj točki  $x_0+h$ , korištenjem derivacija u  $x_0$  - atomske koordinate.

F u našem slučaju postaje  $r_x$ ,  $r_y$ , ili  $r_z$ .  $x_0$  postaje  $t$ , a  $h$  je  $\Delta t$ . Uz ove oznake položaj u trenutku poslije i prije  $t$  su dani izrazima :

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\vec{a}_i''(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (58)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) = \vec{r}_i(t) - \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\vec{a}_i''(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4) \quad (59)$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) = 2\vec{v}_i(t)\Delta t + O(\Delta t^3) \quad (60)$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (61)$$

Gornja dva rezultata konstituiraju shemu Verletove diskretizacije.

(Shema Verletove diskretizacije)

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4) \\ \vec{v}_i(t) = \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \end{cases}$$

MD integracija Verletova algoritma je jednostavna primjena ove dvije jednačbe.

(Verletov algoritam)

Za zadani  $\vec{r}_i(t - \Delta t)$  i  $\vec{r}_i(t)$ ,

1. Izračunati  $\vec{a}_i(t)$  kao funkciju od  $\{\vec{r}_i(t)\}$ ,
2.  $\vec{r}_i(t + \Delta t) \leftarrow 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2$
3.  $\vec{v}_i(t) \leftarrow [\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)]/(2\Delta t)$ ,

Problem s ovom shemom diskretizacije jest što se vrijeme  $t$  ne može izračunati dok se koordinata u vremenu  $t+\Delta t$  ne izračuna. U blagoj varijaciji zvanjoj "Brzinska Verlet shema" gore navedene sheme, zadani su nam  $(\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t))$  i predviđamo  $(\vec{r}_i(t + \Delta t), \vec{v}_i(t + \Delta t))$ .

## 2.14. Brzinska Verletova diskretizacija

(Teorem) Sljedeća algebarska jednačba daje isti slijed stanja,  $(\vec{r}_i(n\Delta), \vec{v}_i(n\Delta))$ , dobivena i s Verletovom diskretizacijom.

$$\begin{cases} \vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 \\ \vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t + \Delta t)}{2}\Delta t \end{cases}$$

(Dokaz)

1. koristeći shemu brzinske Verletove diskretizacije za dva uzastopna vremenska koraka,  $t$  i  $t+\Delta t$ .

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(t + 2\Delta t) &= \vec{r}_i(t + \Delta t) + \vec{v}_i(t + \Delta t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t + \Delta t)\Delta t^2 \\ - \vec{r}_i(t + \Delta t) &= \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 \end{aligned}$$

---


$$\vec{r}_i(t + 2\Delta t) - \vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t) + [\vec{v}_i(t + \Delta t) - \vec{v}_i(t)]\Delta t + \frac{\vec{a}_i(t + \Delta t) - \vec{a}_i(t)}{2}\Delta t^2$$

Možemo eliminirati brzine

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(t + 2\Delta t) - \vec{r}_i(t + \Delta t) &= \vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t) + \left[ \frac{\vec{a}_i(t + \Delta t) + \vec{a}_i(t)}{2}\Delta t \right] \Delta t + \frac{\vec{a}_i(t + \Delta t) - \vec{a}_i(t)}{2}\Delta t^2 \end{aligned}$$

i.e.,

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(t + 2\Delta t) - \vec{r}_i(t + \Delta t) &= \vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t) + \vec{a}_i(t + \Delta t)\Delta t^2 \\ \vec{r}_i(t + 2\Delta t) &= 2\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t) + \vec{a}_i(t + \Delta t)\Delta t^2 \end{aligned}$$

Ovo je samo Verletovo pravilo, primijenjena na  $t+2\Delta t$  umjesto na  $t+\Delta t$ . Time smo izveli prvu jednačbu Verletove sheme iz dvije jednačbe brzinske Verletove sheme.

2. Koristeći gornje jednačbe

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(t + \Delta t) &= \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t)\Delta t^2 \\ + \vec{r}_i(t) &= \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{v}_i(t - \Delta t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_i(t - \Delta t)\Delta t^2 \end{aligned}$$

---


$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t - \Delta t) + [\vec{v}_i(t) + \vec{v}_i(t - \Delta t)]\Delta t + \frac{\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t - \Delta t)}{2}\Delta t^2$$

Množenjem  $\Delta t$  s gornjom s promjenom vremena za  $-\Delta t$ ,



$$0 = [\vec{v}_i(t) + \vec{v}_i(t - \Delta t)]\Delta t + \frac{\vec{a}_i(t) + \vec{a}_i(t - \Delta t)}{2} \Delta t^2$$

kombinacijom gornjih jednadžbi ,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t - \Delta t) + 2\vec{v}_i(t)\Delta t \quad (62)$$

I ovaj izraz je ekvivalentan jednadžbi Verletove sheme. Ukratko, koristeći samo dvije jednadžbe u brzinskoj Verletovoj shemi, izveli smo obje jednadžbe Verletove sheme. Iz toga zaključujemo da su obje sheme ekvivalentne za zadane atomske položaje u prva dva vremenska koraka evolucije sistema.

## 2.15. Verlet i brzinski Verlet algoritmi

Realistična simulacija molekularne dinamike mogla bi zahtijevati integraciju 3-D jednadžbe gibanja za  $10^{10}$  vremenskih koraka za svaku od  $10^3$  do  $10^6$  čestica. Iako bismo mogli koristiti standardni rk4 ODE rješavač za to, uštediti ćemo vrijeme koristeći jednostavno pravilo ugrađeno u program. Verletov algoritam koristi aproksimaciju centralne razlike za drugu derivaciju kako bi unaprijedio rješenje za jedan vremenski korak  $h$  za sve  $N$  čestice istovremeno:

$$F_i[\vec{r}(t), t] = m \frac{d^2 r_i}{dt^2} \approx \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) + \vec{r}_i(t - \Delta t) - 2\vec{r}_i(t)}{\Delta t^2} \quad (63)$$

$$\Rightarrow \vec{r}_i(t + \Delta t) \approx 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 F_i(t) + O(\Delta t^4) \quad (64)$$

gdje smo zadali  $m = 1$ . Unaprijeđeni algoritmi mogu mijenjati vremenski korak u odnosu na brzinu čestice. Primijetimo, da iako sila u odnosu atom-atom nema izričitu vremensku ovisnost, mi uključujemo  $t$  ovisnost kao znak ovisnosti o pozicijama atoma pri pojedinom vremenu. Energija ostaje sačuvana jer je ovo zapravo implicitna vremenska ovisnost.

Dio efikasnosti Verletova algoritma je što računa pozicije svih čestica bez potrebe za odvojenim rezultatom za brzine čestica. Međutim, jednom kada smo izveli pozicije za razna vremena, možemo koristiti aproksimaciju centralne razlike za prvi izvod od  $r_i$  da dobijemo brzine:

$$v_i(t) = \frac{d\vec{r}_i}{dt} \approx \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2). \quad (65)$$

Napominjemo, zato što Verlet algoritam zahtjeva  $\vec{r}$  iz dva prethodna koraka, nije samozaletan te ga moramo pokrenuti s prednjom razlikom,  $\vec{r}(t = -\Delta t) \approx \vec{r}(0) - \Delta t \mathbf{v}(0) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{F}(0)$ .

### Brzinski Verletov algoritam

Još jedna verzija Verletova algoritma, koju preporučamo zbog svoje povećane stabilnosti, koristi aproksimaciju s prednjom razlikom za derivaciju i promjene položaja i brzine istodobno:

$$\begin{aligned} \vec{r}(t + \Delta t) &\approx \vec{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \mathbf{F}_i(t) + O(\Delta t^3), \\ \mathbf{v}_i(t + \Delta t) &\approx \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \bar{\mathbf{a}}(t) + O(\Delta t^2) \\ &\approx \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \left[ \frac{\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)}{2} \right] + O(\Delta t^2). \end{aligned} \quad (66)$$

Iako se čini da je ovaj algoritam nižeg reda od prethodnoga, uporaba ažuriranih položaja pri računanju brzina te daljnja upotreba tih brzina znači sličnu preciznost kod ova dva algoritma.

Od interesa je da (66) aproksimira prosječne sile tijekom vremenskog koraka kao  $[\mathbf{F}_i(t+\Delta t) + \mathbf{F}_i(t)]/2$ . Ažuriranje brzine je malo zahtjevnije jer zahtijeva poznavanje sile pri vremenu  $t+\Delta t$  .. Posljedično tome moramo ažurirati pozicije i sile svih čestica u vremenu  $t+\Delta t$  prije nego ažuriramo brzine. Čim su pozicije ažurirane, namećemo periodične rubne uvjete kako bismo osigurali da nismo izgubili nijednu česticu, a zatim računamo sile.

### 3. Simulacija

#### Svrha

Pomoću LAMMPS-a simuliramo istezanje metala pod opterećenjem te određujemo centrosimetrični faktor, kristalnu strukturu te odnos deformacija-naprezanje za materijal. Za promatrani sustav odabiremo monokristalnu gređicu aluminijsku orijentiranu u [111] smjeru materijala FCC-strukture. Također ćemo promatrati razlike u rezultatima između sustava s manjim i većim brojem čestica te pri različitim temperaturama.

#### Jednostavni vlačni pokus

Jednostavnim vlačnim pokusom određuje se ponašanje materijala u uvjetima jednoosnog statičkog vlačnog naprezanja. Utvrđuju se osnovna mehanička svojstva materijala koja karakteriziraju njegovu otpornost i deformabilnost poput granice razvlačenja, vlačne čvrstoće, istezljivosti i Youngovog modula elastičnosti.

#### Konstrukcija modela

Koristeći podatke o jediničnoj ćeliji aluminijske konstruiramo model gređice aluminijske pomoću programa LAMMPS. Iz biblioteke potencijala za metodu ugrađenog atoma (EAM) odabiremo vrijednost potencijala i primjenjujemo ju na sustav. Tim koracima smo stvorili sustav na kojemu možemo izvoditi simulaciju.

#### Modeliranje međudjelovanja

Na teorijskim razmatranjima i empiriji razvijena je metoda ugrađenih atoma (EAM) za opis realističnog međudjelovanja u metalnim sustavima. Zasnovane su na funkcijama energije i određuju međudjelovanje između susjednih atoma. Obično se koristi za metale jer obuhvaća glavne značajke metalnog vezanja. Potencijal koji su predložili M. S. Daw i M. I. Baskes temelji se na teoriji funkcionala kvantno mehaničke gustoće elektrona. Oni su kombinirali teorijska razmatranja prilagodbom parametara kako bi kvantitativno opisali glavne značajke unutar tipičnih kristalnih struktura. Ukupna potencijalna energija kristala dana je sljedećim izrazom:

$$E_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_{h,i}) \quad (67)$$

Prvi član je centralnosimetrični kratkodosežni odbojni potencijal po parovima, a drugi član je višečestičnog karaktera (privlačno međudjelovanje) koja modelira energetiku "ugradnje" pozitivno nabijene pseudo-atomske jezgre u "more" kvazi slobodnih elektrona stvorenih okolnim atomima. U formuli funkcija višečestičnog doprinosa  $F_i$  s argumentom koji opisuje raspodjelu elektrona na atomu  $i$ . Zbog slabog usmjerenja metalne veze Al je idealan FCC materijal za točnu karakterizaciju generičkim značajkama EAM-a. U suštini sva fizika se nalazi u jednadžbi (67), a sva izračunata svojstva složena su manifestacija velikog broja atoma koji međudjeluju ovim potencijalom. Tijekom vremena atomi su istodobno izloženi silama deformiranja okoline koja uzrokuje virtualnu deformaciju uzorka i pokreće simulaciju procesa nukleacije grešaka koje su jedna od tema ovoga

rada. Međuatomski potencijal aluminijska također je vrlo dobro proučen i temeljito provjeren predviđanjem ravnotežnih značajki poput elastičnih konstanti, stvaranja slobodnih šupljina i energije migracije, energije pogreške slaganja i energije površine. Za Al očekujemo vjeran opis dislokacija i plastičnih značajki unutar MD simulacijskog okvira.

### Centrosimetrični faktor

U simulaciji sustava u čvrstom stanju centrosimetrični parametar je korisna mjera lokalnog odstupanja od položaja predviđenih savršenom kristalnom rešetkom atoma i može biti korištena za kvantitativno opisivanje odstupanja koje može biti posljedica elastične ili plastične deformacije.

Vrijednost parametra za atome van promatrane skupine je 0.0.

Parametar se računa pomoću slijedeće formule:

$$/CS = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \left| \vec{R}_i + \vec{R}_{i+\frac{N}{2}} \right|^2 \quad (68)$$

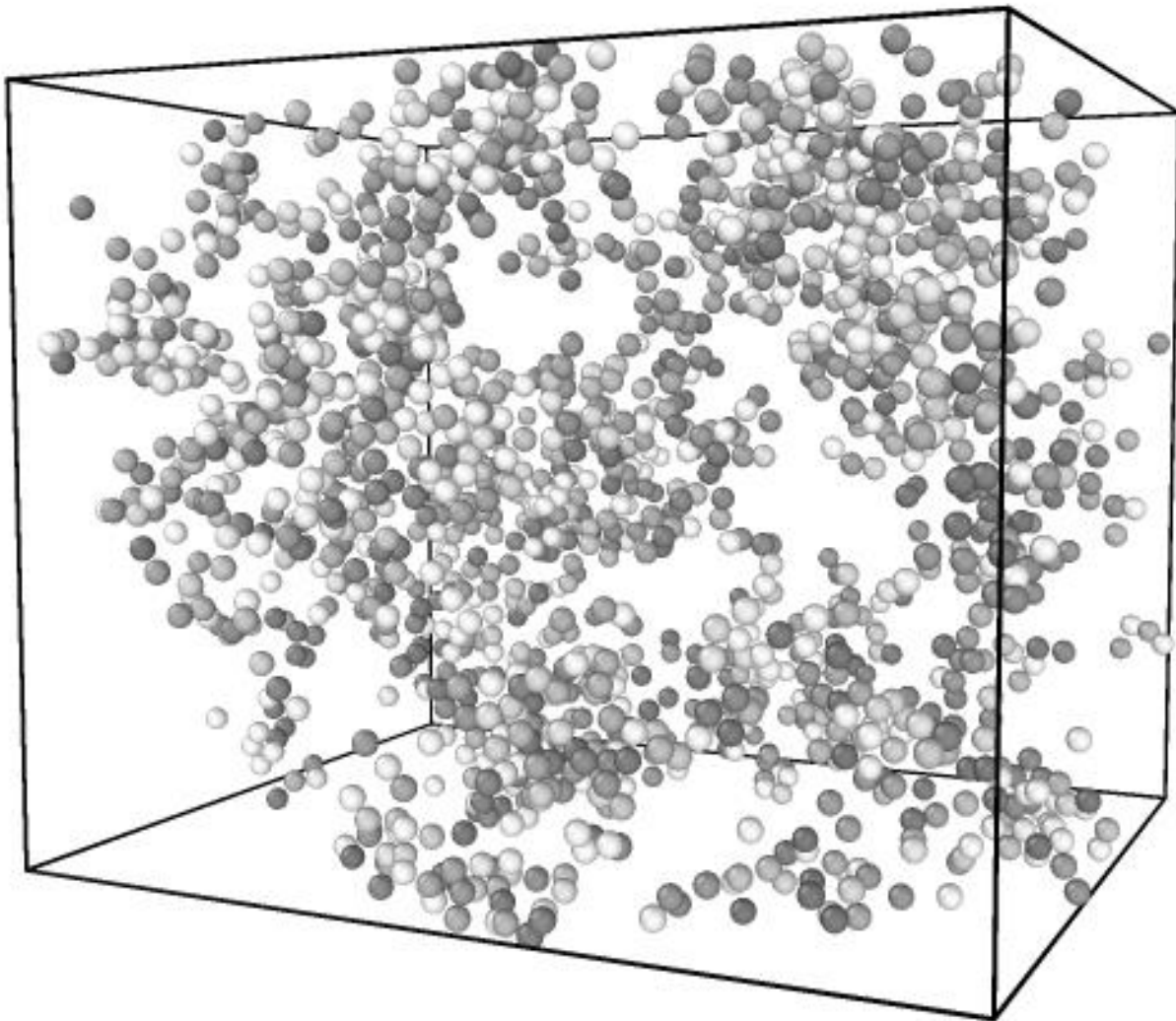
Gdje su N najbližih susjednih atoma označeni vektorima položaja te ih koristimo u izračunu prema gornjoj formuli (68).  $\vec{R}_i$  i  $\vec{R}_{i+\frac{N}{2}}$  su vektori od centralnog atoma do specifičnog para najbližih atoma.

Postoji  $N*(N-1)/2$  mogućih parova koji pridonose prema ovoj formuli. Vrijednost u sumi se računa za svaki atom i najbližih  $N/2$  se koriste. To će uobičajeno biti parovi atoma u suprotnim simetričnim pozicijama (posebno za kubične kristalne rešetke) u odnosu na centralni atom na što ukazuje  $i+N/2$  notacija.

N je ulazni parametar, koji bi trebao odgovarati broju najbližih atoma u elementarnoj ćeliji atoma. U slučaju da se promatra FCC ili BCC struktura izrazi, N se postavlja na 12 ili 8. U općenitijem slučaju, N je pozitivan paran cijeli broj.

Za atom u ćeliji, okružen atomima u savršenim ćelijama centrosimetrični faktor će iznositi točno 0, a blizu 0 za mala odstupanja od rasporeda u savršenoj ćeliji. U slučaju postojanja greške u nekoj točki, simetrija je narušena i parametar tu pojavu signalizira povećanim iznosom. Atom na površini će imati veliku pozitivnu vrijednost. U slučaju kada atom nema N susjeda (unutar potencijala odbacivanja), onda se centrosimetrični faktor postavlja na 0.0.

Na slici 11. vidljiv je prikaz atoma za koje je centrosimetrični faktor iznad zadane vrijednosti, a različitim nijansama su prikazani iznosi odstupanja faktora, crne su s manjim odstupanjima, bijele s većim.



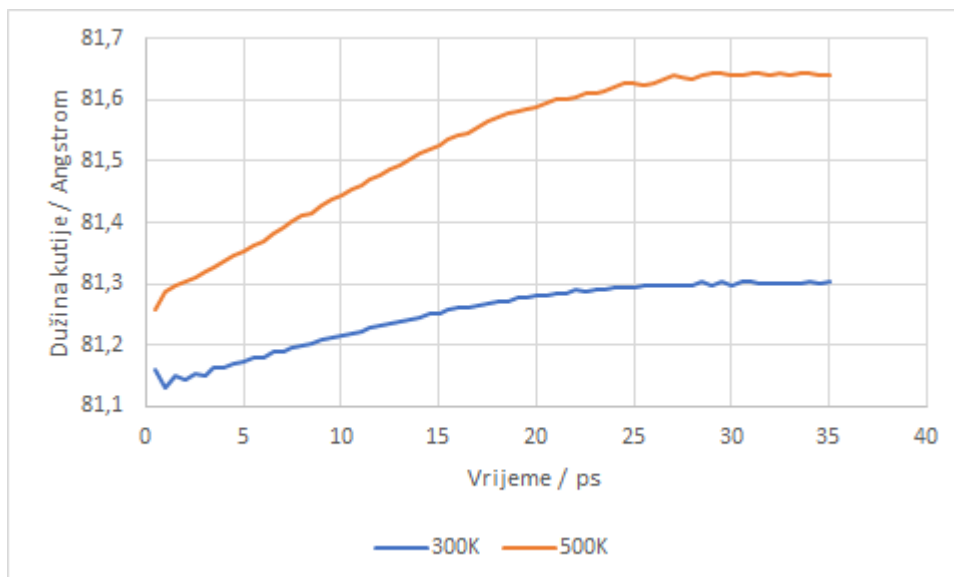
Slika 12. Prikaz centrosimetričnih atoma u simulaciji

### Uravnoteženje sustava

Početni sustav potrebno je termodinamički uravnotežiti na način da se prepusti slobodnoj evoluciji (bez vanjske smetnje, samo termički kontakt s termostatom) na zadane početne uvjete sistema prije provedbe vlačnog testa. Odlučili smo sustav uravnotežiti na dvije temperature: od 300K i 550K, a za to je bilo potrebno 35 ps s vremenskim korakom simulacije od 2 fs. Sustav smatramo uravnoteženime kada je temperatura na zadanoj vrijednosti s manjim temperaturnim fluktuacijama.

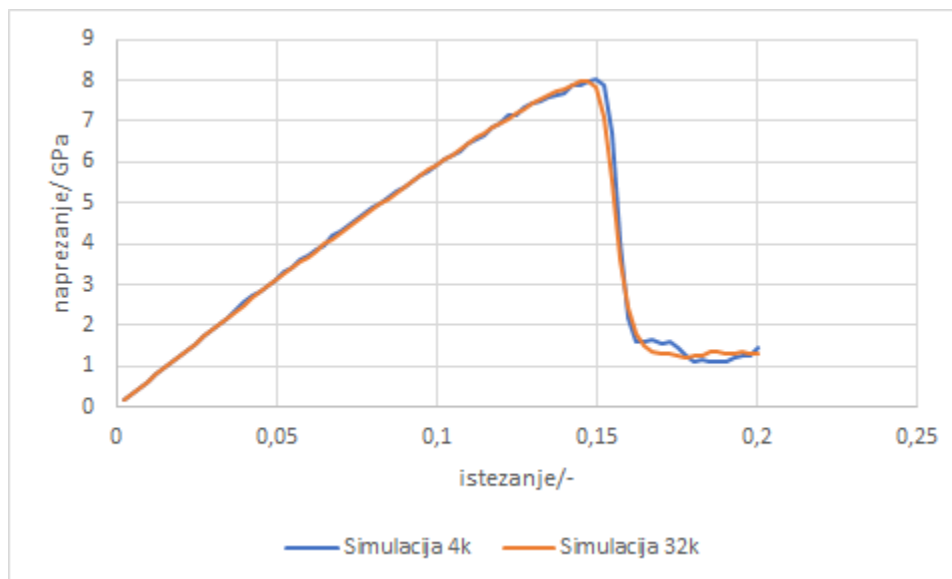
Graf na slici 13. prikazuje promjene dužine naše simulacijske kutije tijekom ekvilibracije sustava. Vidljiva je razlika između veličina kutija zbog toplinskog širenja uslijed razlika temperatura

simulacija, te je također vidljiv rast obiju kutija za vrijeme zagrijavanja kutija prema zadanim temperaturama i malene fluktuacije veličine kutije nakon postizanja tražene temperature.



Slika 13. Promjene veličine kutije kroz vrijeme

MD simulacijama nastojimo simulirati ponašanje velikog broja čestica (reda veličine  $10^{23}$ ) s manjim brojem čestica. Razumljivo bi bilo očekivati da će sustav s manje čestica biti manje precizan od onoga s više, ali korištenjem sustava s 4 000 atoma smo postigli približno jednake rezultate kao i sa simulacijom bloka atoma s dvostruko većim stranicama, od 32 000 atoma što je vidljivo sa slike 14.

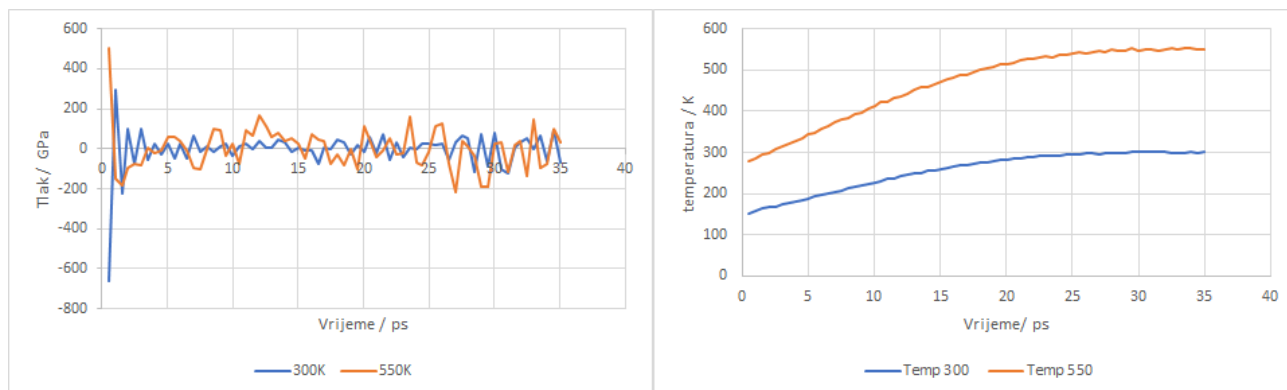


Slika 14. Usporedba grafova naprezanje-istezanje prema broju atoma

Graf na slici 15. a) prikazuje tlak unutar sustava za vrijeme simulacije. Vidljive su znatne početne promjene tlaka koje se s vremenom smanjuju. Sustav pri višoj temperaturi pokazuje veće oscilacije

zbog povećane količine energije koje čestice posjeduju nego hladniji sustav. Nagle početne promjene tlaka nastaju zbog konačnosti našeg sistema, gdje čestice „vide“ granice kutije te djeluju na njih.

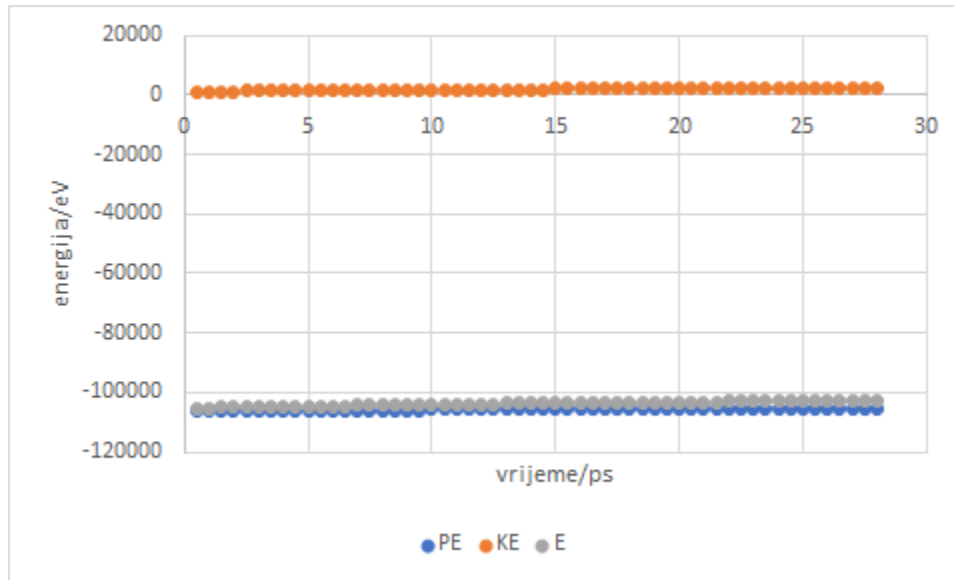
Slika 15. b) prikazuje promjenu temperature našeg sustava tijekom rada simulacije. Vidljiv je stalan rast temperature do naših zadanih vrijednosti od 300K i 550K pri čemu dolazi do formiranja termostatirane strukture. Nakon postizanja tražene temperature ona se održava na toj istoj vrijednosti, uz manje temperaturne oscilacije.



Slika 15. a) Tlak tijekom simulacije b) Temperatura tijekom simulacije

Naše simulacijske kutije su termalno uravnotežene pomoću termostata i nakon postizanja traženih temperatura, vrijednosti neznatno fluktuiraju oko tih vrijednosti, prosječno za manje od 2K, ali tlak nije ograničen barostatom da fluktuira oko neke pojedine vrijednosti i zbog toga pokazuje znatne promjene vrijednosti tijekom simulacije

Slika 16. prikazuje podjelu ukupne energije unutar simulacijskog bloka te iznose ukupne, potencijalne i kinetičke energije. Iznos ukupne energije se ne mijenja tijekom simulacije što pokazuje očuvanje energije tijekom simulacije.



Slika 16. Energija unutar simulacijskog bloka

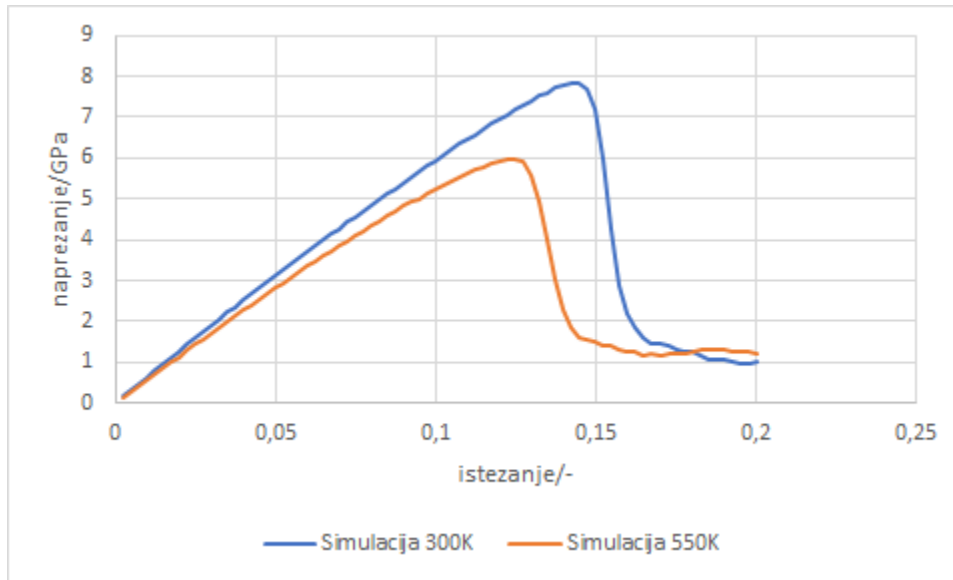
Ovakvim računalnim simulacijama u mogućnosti smo ostvariti rezultate koji opisuju ponašanje stvarnih materijala, ali važno je uzeti u obzir da ove simulacije prikazuju ponašanje materijala na nano skali, a stvarni eksperimenti se odvijaju na puno većoj skali naspram nje. Unatoč tom nedostatku, jer bi simuliranje svih  $10^{23}$  čestica te uključivanje drugih varijabli u naš sistem tražilo ogromnu računalnu snagu, u manjem mjerilu s pojednostavljenim uvjetima postizemo rezultate bliske onim eksperimentalno postignutim rezultatima.

#### Izračun naprezanja i istežanja

Simuliramo djelovanje vanjskog opterećenja na sustav u [111] smjeru pri simuliranju vlačnog testa materijala. U svakome koraku se elementarna ćelija rasteže pod djelovanjem vanjskog opterećenja dok simulacijski sistem računa brzine i položaje svakog pojedinog atoma za svaki vremenski korak. Deformacija kutije traje 20ps s vremenskim korakom od 2 fs.

Izvođenjem simulacije pri različitim temperaturama (300K i 550K) dobili smo podatke o unutrašnjem naprezanju i deformaciji te smo iz njih generirali grafove ovisnosti naprezanja o istežanju. te na njima je uočljivo smanjenje istežljivosti za sistem pri povišenoj temperaturi. To odgovara stvarnim eksperimentima statičkog vlačnog pokusa.





Slika 17. Grafovi naprezanje-istezanje za sisteme različitih temperatura

Slika 17. prikazuje odnos naprezanja naspram istežanja u našem sustavu. Vidljiva su različita područja Linearnog istežanja, plastičnog istežanja te granična čvrstoća, npr. pad naprezanja se pojavljuje kod vrijednosti istežanja od 0,125 i 0,145, tj. pri maksimalnim naprežanjima od 5,96 GPa i 7,96 GPa. Sustav je bio podložen jednoosnom naprežanju, tj. naprežanje se vršilo samo u smjeru x-osi. Simulacija je provedena u linearnom elastičnom području za aluminij do loma, što je na slici vidljivo naglim padom naprežanja u smjeru osi x. Jasno se vidi linearni dio koji odgovara Hookovom zakonu koji je ovdje rezultat rješavanja gotovo 100 000 jednadžbi s vrlo zamršenim i nelinearnim međudjelovanjem atoma Al opisanim pripadnim EAM potencijalom.

### Značajnost

Korišteni programi nam omogućuju promjenu varijabli bez većih poteškoća. Moguće su promjene broja atoma, dimenzija gredice, kristalografske orijentacije, utjecaja okoline, temperature te trajanja simulacije. Također je moguće ugradnja granica zrna i greški rešetki te promatranje njihovog učinka na krivulju tlaka-naprežanja. Uvid koje ovakve simulacije pružaju može biti neprocjenjiv u analiziranju i odabiranju eksperimentalnih istraživanja. Moguće je s relativno malim brojem atoma simulirati eksperimente na nanogredicama ili monokristalima materijala za koje bi u realnom svijetu bila potrebna izrazito skupa i osjetljiva oprema. Također, simulacije na tom malom broju čestica nam daju rezultate bliske onima iz stvarnih eksperimenata koji sadrže nekoliko redova veličine više čestica.

#### 4. Literatura:

1. Allen, Michael P. Introduction to Molecular Dynamics Simulation, <https://udel.edu/~arthij/MD.pdf> [17.7.2018]
2. EMBnet node Switzerland, Molecular Dynamics tutorial, [https://embnet.vital-it.ch/MD\\_tutorial/pages/MD.Part1.html](https://embnet.vital-it.ch/MD_tutorial/pages/MD.Part1.html)[24.7.2018]
3. Andy Hsu, Je-Luen Li, Molecular Dynamics Simulations of Hydrophobic Solutes in Liquid Water [http://w3.iam.s.sinica.edu.tw/lab/jlli/thesis\\_andy/thesis.html](http://w3.iam.s.sinica.edu.tw/lab/jlli/thesis_andy/thesis.html) [12.7.2018]
4. Ashlie Martini (2009), "Short Course on Molecular Dynamics Simulation," <https://nanohub.org/resources/7570>. [17.7.2018]
5. Alejandro Strachan (2008), "MSE 597G An Introduction to Molecular Dynamics," <https://nanohub.org/resources/5838> . [17.7.2018]
6. Nakano, Aiichiro, Molecular Dynamics Basics <http://cacs.usc.edu/education/cs596/01MD.pdf> [13.7.2018]
7. S. Plimpton, Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics, *J Comp Phys*, 117, 1-19 (1995). <https://www.sandia.gov/~sjplimp/papers/jcompphys95.pdf> [22.7.2018]
8. Feynman, Leighton, Sands, *The Feynman lectures on Physics*, New Millenium Edition, [http://www.feynmanlectures.caltech.edu/II\\_toc.html](http://www.feynmanlectures.caltech.edu/II_toc.html) [26.8.2018]
9. Daw M. S. and M. I. Baskes M. I., (1984) *Phy. Rev.* vol **29**, no. 12, pp. 6443-6453. Daw M. S. , Foiles S. M. and Baskes M. I., (1993) *Mater. Sci. Rep.* **9**, pp. 251.

# ŽIVOTOPIS

## **Osobni podaci:**

Ime i prezime: Tomislav Novak

Datum i mjesto rođenja: 20.08.1996. Sisak

Adresa: Vjekoslava Karasa 6, 44010 Sisak

Telefon: 097/713-6282

E-mail: tnovak.sisak@gmail.com

## **Obrazovanje:**

2011.-2015. Srednja škola Viktorovac, farmaceutski tehničar

2015.-2018. - Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet Sisak, preddiplomski sveučilišni studij  
Metalurgija, smjer Metalurško inženjerstvo