

Краевая научно-практическая конференция учебно-исследовательских и
проектных работ учащихся 6-11 классов
«Прикладные и фундаментальные вопросы математики»

Математическое моделирование

**Математическое моделирование структуры материала
методом молекулярной динамики**

Голубев Андрей,
11 кл., МБОУ «Лицей №1» г. Перми,

Волегов Павел Сергеевич,
к.ф.-м.н., доцент ПНИПУ

Пермь. 2013.

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Концептуальная постановка задачи.....	4
Глава 2. Математическая постановка	7
Глава 3. Метод решения	10
4. Результаты вычислительных экспериментов	11
4.1. Описание программы	11
4.2. Выбор шага интегрирования	11
4.3. Результаты численного эксперимента	11
Список литературы	17
Приложение 1. Параметры потенциалов	18
<i>Параметры потенциала Морзе для некоторых металлов.....</i>	18

Введение

Проблема изучения свойств новых материалов заключается в том, что невозможно до производства образца исследовать его физические свойства, с другой стороны, экспериментальные исследования при создании новых материалов (в том числе функциональных, для которых свойства заданы наперед) обходятся чрезвычайно дорого. Поэтому единственным способом изучения новых материалов является математическое моделирование. Математические модели помогают рассмотреть тела не только на макро-, но и на микроуровне, позволяют изучать внутреннюю структуру материала. В свою очередь, среди методов математического моделирования, применяемых для анализа микроструктуры, наиболее физически прозрачным и простым в реализации является метод молекулярной динамики.

Частным случаем такого материала может быть аморфный металл или так называемое металлическое зеркало. По некоторым свойствам ряд аморфных металлов значительно отличается от кристаллических того же состава. В частности, некоторые из них отличаются высокой прочностью и вязкостью, коррозионной стойкостью, высокой магнитной проницаемостью.

Благодаря своим магнитным свойствам аморфные металлы используются при производстве магнитных экранов, считывающих головок аудио- и видеомэгнитофонов, устройств записи и хранения информации в компьютерной технике, трансформаторов и других устройств.

Низкая зависимость сопротивления некоторых аморфных металлов от температуры позволяет использовать их в качестве эталонных резисторов.

Однако, производство аморфных стекол является весьма дорогим, экспериментальные определения их свойств тоже стоят больших денег. Намного дешевле исследовать эти свойства с помощью вычислительных устройств, используя математическую модель материалов.

Целью работы является разработка и исследование математической

модели, позволяющей описать движение молекул при переходе вещества в разные фазовые состояния, при учете различных факторов, влияющих на движение этих частиц.

Модель должна позволять:

- вычислять положение частиц молекул в любой момент времени;
- описывать движение с большого количества молекул в трехмерном пространстве;
- определять вид образующейся структуры
- моделировать процессы перехода вещества из одного агрегатного состояния в другое.

Исходные данные:

- масса молекулы;
- начальные координаты, начальная скорость молекулы;
- количество молекул.

Глава 1. Концептуальная постановка задачи

Объектом исследования в математической модели берем совокупность атомов в пространстве.

Гипотезы:

1. атом будем считать материальной точкой массой m , положение которой совпадает с центром масс атома;
2. движение частиц описывается уравнениями классической механики Ньютона (скорости атомов много меньше скорости света);
3. движение молекул происходит в трёхмерном пространстве;
4. будем считать, что сила взаимодействия двух молекул описывается при помощи выражения:

$$f(r) = -U'(r), \tag{1}$$

где $U(r)$ – потенциал взаимодействия (потенциал Морзе):

$$U(r) = \varepsilon(e^{-\alpha(r-\sigma)} - e^{-2\alpha(r-\sigma)}); \quad (2)$$

$$f(r) = 2\varepsilon\alpha(e^{-2\alpha(r-\sigma)} - e^{-\alpha(r-\sigma)}), \quad (3)$$

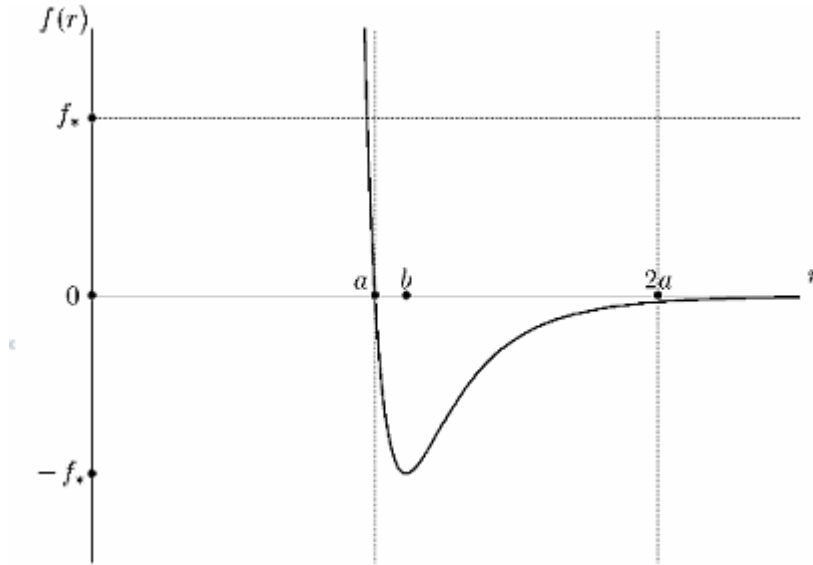


Рис.1. Зависимость силы взаимодействия двух частиц от расстояния между ними

Параметры потенциала были взяты из таблицы (1).

5. распределение модулей начальных скоростей частиц удовлетворяет распределению Максвелла:

$$dn = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv; \quad (4)$$

6. распределение направлений начальных скоростей частиц случайное равномерное по пространству;

7. для учета диссипации энергии вводится вязкое слагаемое в выражение для 2 закона Ньютона:

$$\vec{\psi}(\vec{r}, \vec{v}) = -B\vec{v} \quad B > 0, \quad (5)$$

где $\vec{\psi}(\vec{r}, \vec{v})$ описывает внешнее неконсервативное силовое поле, которое часто используется для отвода энергии из системы посредством внешней диссипации, силой вязкого трения, B – коэффициент диссипации энергии всей системы.

Глава 2. Математическая постановка

Рассматривается некоторое число частиц, у каждой из них известны начальные условия: скорость \vec{v}_i и радиус-вектор \vec{r}_i .

Второй закон Ньютона для N взаимодействующих частиц, находящихся под действием некоторого внешнего силового поля имеет вид:

$$m\ddot{\vec{r}}_i = \sum_{j=1}^N f(r_{ij}) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} + \vec{\psi}(\vec{r}_i, \vec{v}_i), \quad i = \overline{1, N}, \quad (6)$$

где \vec{r}_i и \vec{v}_i - радиус-векторы скорость i -ой частицы, \vec{r}_{ij} - вектор, соединяющий i -ую частицу с j -ой, m - масса частицы, $\Phi(r_{ij})$ и $\Psi(r_{ij}, v_{ij})$ - консервативные и неконсервативные составляющие силы взаимодействия частиц.

Тогда с помощью уравнений (3) и (5), подставляя их в (6), можно получить уравнение движения в векторном виде (7):

$$m\ddot{\vec{r}}_i = \sum_{j: |\vec{r}_{ij}| < 2a}^N (2\varepsilon\alpha(e^{-2\alpha(r-\sigma)} - e^{-\alpha(r-\sigma)})) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} - B\vec{v}_i. \quad (7)$$

Для того, чтобы уравнение (7) имело однозначное решение, нужно задать начальные условия: начальные координаты всех частиц и начальные скорости.

Начальные координаты частиц определяются тем или иным способом, а начальные скорости зададим с помощью распределения Максвелла (уравнение (4)). Оно позволяет разбить все частицы на неравнозначные по количеству группы, скорости части частиц в которых генерируются случайным образом в заданном диапазоне.

Методы анализа структуры материала

По внешнему виду системы частиц трудно определить, к какому типу относится получившаяся структура. Для определения ее типа используется функция радиального распределения (ФРР).

$$W(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0}, \quad (8)$$

где $\rho(r)$ – атомная плотность, т.е. количество атомов в единице объема на расстоянии r от некоего закрепленного атома, ρ_0 – средняя атомная плотность. При $r \rightarrow \infty$ в бесконечном кристалле $\rho(r) \rightarrow \rho_0$. В нашей модели кристалл имеет небольшие размеры, поэтому на графиках при больших r $W(r) \rightarrow 0$.

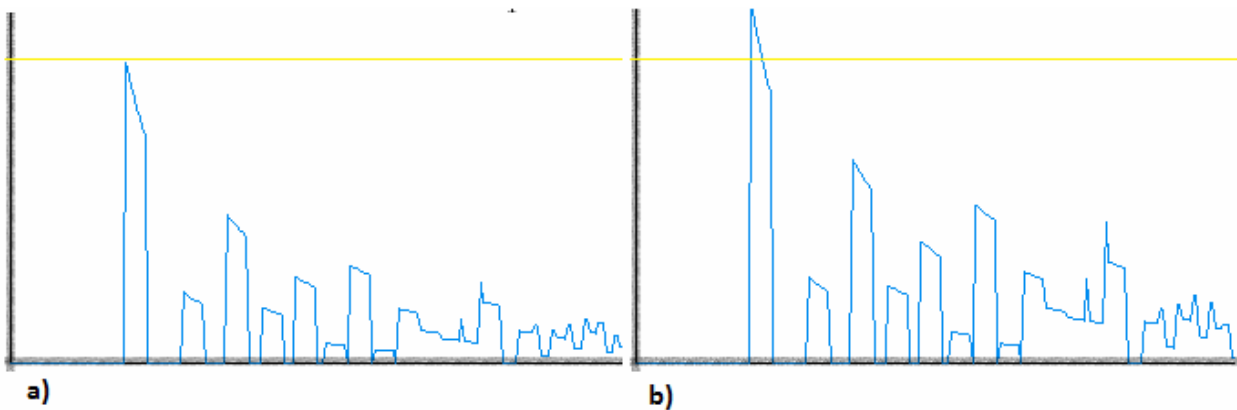


Рис.2. Функция радиального распределения для идеального кристалла никеля, тепловое движение отсутствует

На рис. 2а приведен график ФРР для идеального кристалла никеля, $\rho(r)$ для которого рассчитывается, как среднее для всех атомов кристалла. Для графика на рис. 2б $\rho(r)$ рассчитывается, как среднее для нескольких атомов в центре, пики в этом случае получаются выше, так как атомная плотность вокруг крайних частиц кристалла меньше, чем у тех, что находятся в его глубине. Будем в дальнейшем использовать второй тип графика, как более точный.

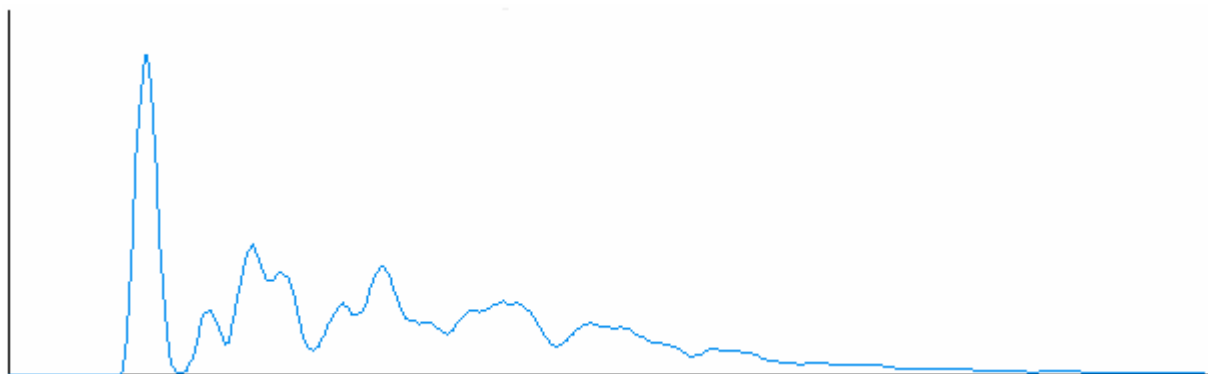


Рис.3. Функция радиального распределения для кристалла никеля (есть тепловое движение)

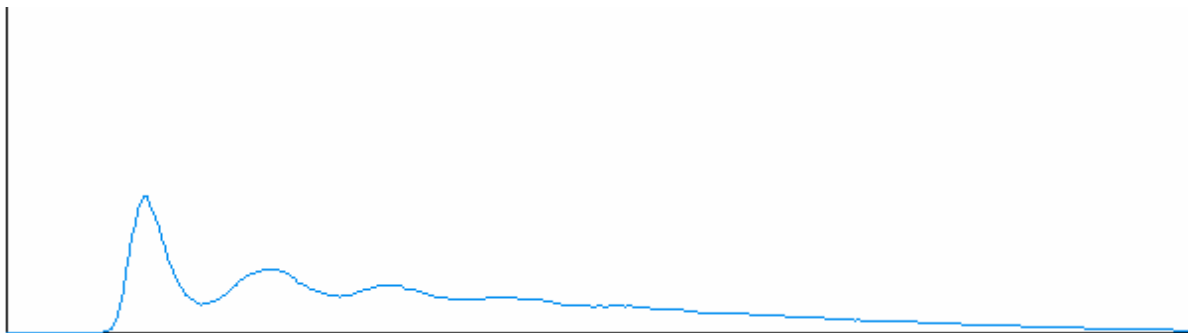


Рис.4. Функция радиального распределения для расплава металла

На рис.3 приведен график ФРР для кристалла никеля при температуре 400К. Присутствие нескольких пиков означает, что в данной структуре существует дальний порядок. Первый пик показывает присутствие ближнего порядка. В аморфном веществе или расплаве (рис.4) все пики после первого очень сильно сглажены, что означает отсутствие дальнего порядка.

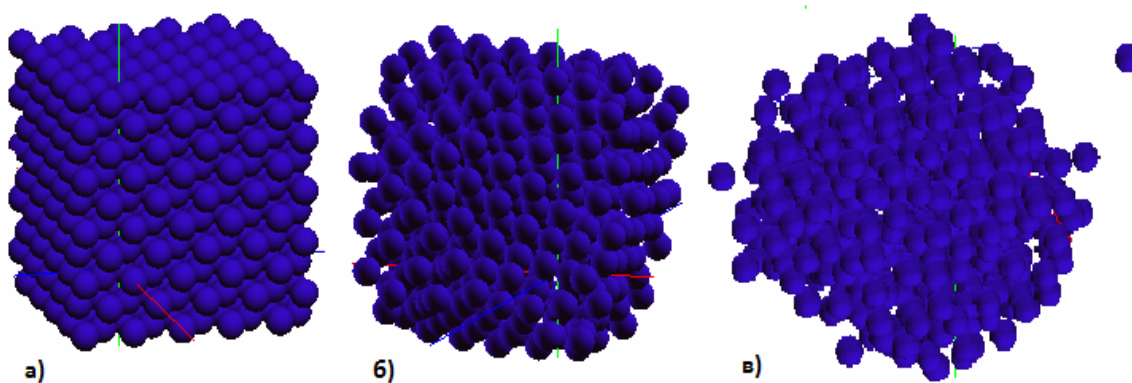


Рис.5. а) идеальный кристалл; б) кристалл никеля ($T=400\text{K}$);
в) расплав никеля

Глава 3. Метод решения

Для решения системы дифференциальных уравнений, состоящей из проекций (7) на три оси, будем использовать скоростной метод Верле:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{\vec{a}_i(t)}{2} \Delta t^2, \quad (9)$$

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \left(\frac{\vec{a}_i(t + \Delta t) + \vec{a}_i(t)}{2} \right) \Delta t. \quad (10)$$

Скоростной метод требует вычисления скоростей на каждой итерации, но зато позволяет изменять кинетическую энергию системы частиц без лишних накладок.

Алгоритм Верле, согласно формуле (9), **Ошибка! Источник ссылки не найден.** дает возможность вычислить координаты частицы в некоторый момент времени по ее координатам и скорости в предыдущий и ускорению в этот момент времени. Начальные координаты и скорости мы зададим сами, ускорение можно выразить из уравнения (7):

$$\vec{a}_i = \left(2\varepsilon\alpha(e^{-2\alpha(r-\sigma)} - e^{-\alpha(r-\sigma)}) \frac{\vec{r}_{ij}}{r_{ij}} - B\vec{v}_i \right) \frac{1}{m}. \quad (11)$$

4. Результаты вычислительных экспериментов

4.1. Описание программы

Для проведения вычислительного эксперимента была написана программа, позволяющая использовать метод Верле для моделирование движения частиц. Программа позволяет задавать тип кристаллической решетки, начальную температуру, выводит изображение системы частиц в виде проекции трехмерного изображения на плоскость, среднюю кинетическую энергию, среднюю потенциальную энергию, их графики от количества итераций, график ФРР. В коде не были использованы параллельные вычисления, поэтому мы не можем рассматривать большие массивы частиц (больше 1000-1500). Температуру в каждый момент времени получаем из средней кинетической энергии атомов по формуле

$$T = \frac{m}{3k} \langle v^2 \rangle, \quad (12)$$

где k – постоянная Больцмана.

4.2. Выбор шага интегрирования

Выбор шага по времени является очень важным в методе молекулярной динамики. При слишком малом шаге длительность выполнения эксперимента может оказаться очень большой, при увеличении же шага уменьшается точность вычислений. Выбор шага зависит от частоты колебаний атомов в системе частиц. Один шаг составляет примерно одну десятую часть периода колебаний атома. В случае с никелем период взят равным 2 фемтосекунды.

4.3. Результаты численного эксперимента

Был рассмотрен процесс затвердевания расплава никеля (имеет ГЦК-решетку), состоящего из 500 атомов. Кристалл был нагрет до 2300 градусов (температура плавления никеля ~1700 градусов) и выдерживался при такой

температуре 50000 тактов (1 такт – $2 \cdot 10^{-15} c$) для разрушения дальнего порядка. Почти полное отсутствие дальнего порядка видно по графику функции радиального распределения (рис.6).

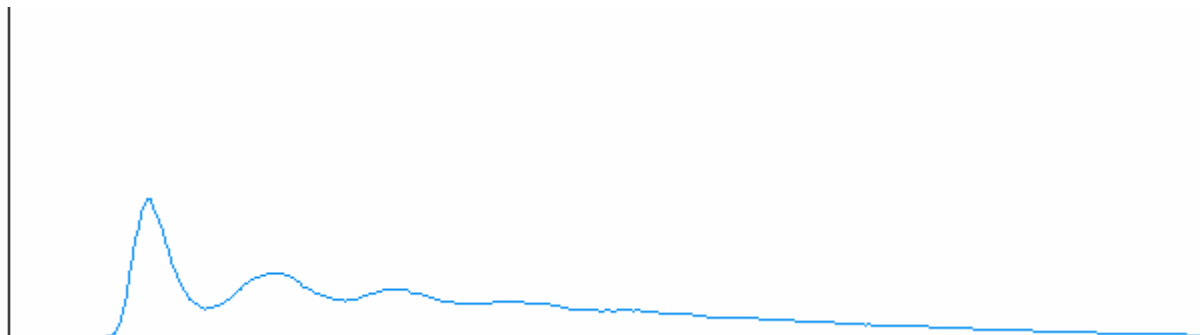


Рис.6. Функция радиального распределения никеля при температуре 2300К

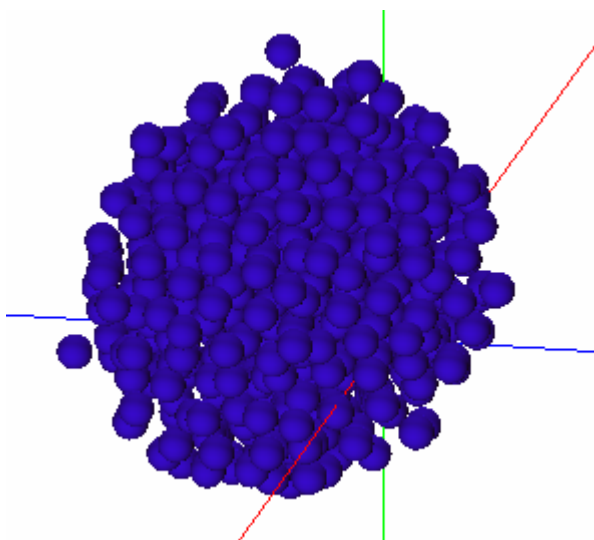


Рис.7. Структура никеля при температуре 2300К

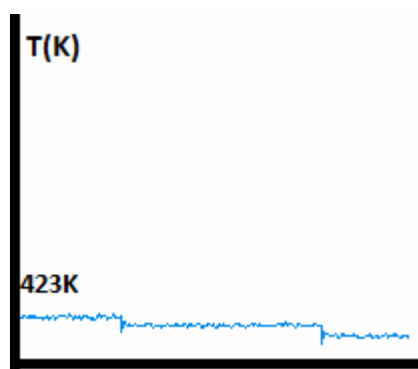


Рис.8. Участок графика зависимости температуры от количества тактов

Далее температура ступенчато понижалась по 50 градусов каждые 10000 тактов (1 такт – $2 \cdot 10^{-15} c$) до 80К. В результате эксперимента получилась

структура, близкая к кристаллической, о чем можно судить как по внешнему виду массива частиц (рис.9), так и по нескольким ярко выраженным пикам на графике функции радиального распределения (рис.10).

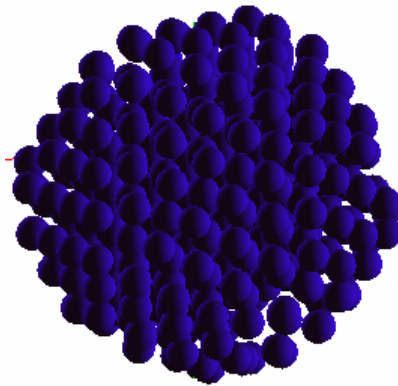


Рис. 9. Структура охлажденного никеля, температура 100К

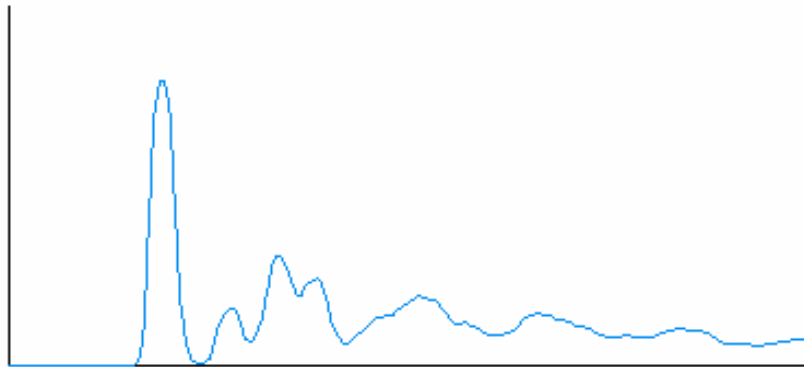


Рис. 10. Функция радиального распределения для охлажденного никеля, температура 100К

Также был рассмотрен процесс понижения температуры расплава никеля из 256 атомов. Начальные условия: температура 2300К, отсутствие дальнего порядка (рис.6, рис.7). Далее температура ступенчато понижалась каждые 100000 тактов ($1 \text{ такт} - 2 \cdot 10^{-15} \text{ с}$) на 100К. В итоге также получилась структура, близкая к кристаллической (рис.11, рис.12).

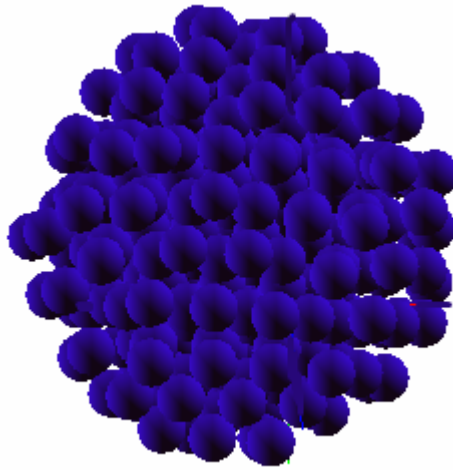


Рис. 11. Структура охлажденного никеля, 256 атомов, температура 100К

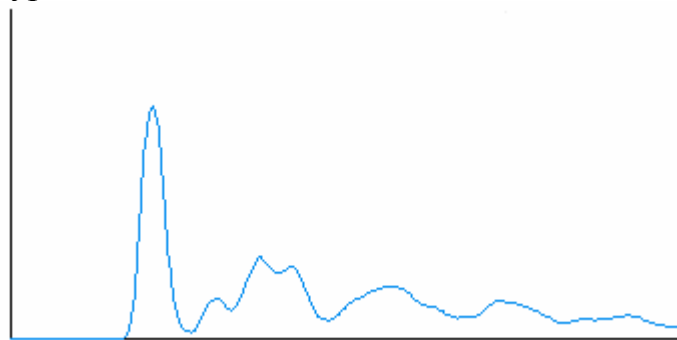


Рис. 12. Функция радиального распределения для охлажденного никеля, 256 атомов

Также был рассмотрен процесс быстрого охлаждения расплава никеля, состоящего из 500 атомов. Скорость охлаждения $10^{-14} K/c$, что на 2-3 порядка больше, чем в предыдущих экспериментах. Начальное состояние совпадает с начальным состоянием вещества в предыдущем эксперименте. Далее температура ступенчато понижалась на 1К каждые 100 тактов (1 такт – $10^{-16} c$) до 100К. В результате получилась структура, по распределению атомов близкая к расплаву, что соответствует аморфному состоянию вещества. На графике функции радиального распределения (рис.13) ярко выраженных пиков меньше, чем в предыдущих экспериментах. Это значит, что структура в данном эксперименте более близка к аморфному состоянию.

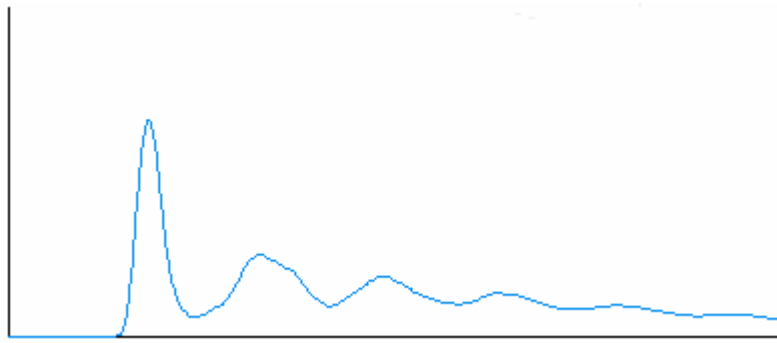


Рис. 13. Функция радиального распределения для быстро охлажденного никеля

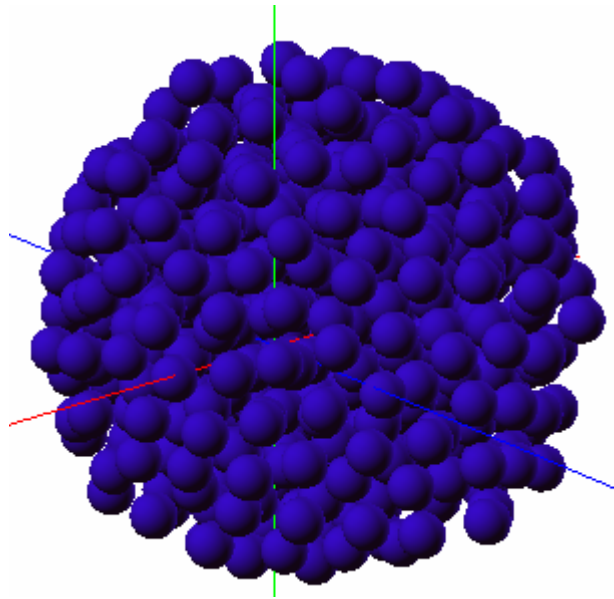


Рис. 14. Внешний вид массива частиц (никель) при быстром охлаждении, температура 100К

Заключение

В данной работе была представлена модель плавления и затвердевания металла. Модель позволяет фиксировать структурные изменения, происходящие при изменении температуры вещества, его плавлении, затвердевании.

Для моделирования была создана программа, позволяющая исследовать систему частиц в различных экспериментах.

Было проведено исследование затвердевание вещества. Можно сказать, что в зависимости от скорости изменения температуры может получиться как кристаллическая, так и аморфная структура.

Список литературы

1. Параметры потенциала - URL:
http://www.chemway.ru/bd_chem/tbl_mol/tbl_mol_ld_1.php
2. А. М. Кривцов, Н. В. Кривцова Метод частиц и его использование в механике деформируемого твердого тела// Дальневост. матем. журн., 3:2 (2002), 254–276.
3. Аморфные металлы - URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Аморфные_металлы
4. Краснов В.Ю., Полетаев Г.М. Исследование кристаллизации аморфного никеля методом молекулярной динамики // Горизонты образования (электронный журнал).- 2009.- вып.11 (Труды 6-й Всероссийской научно-технич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых "Наука и молодежь - 2009")
http://edu.secna.ru/publish/gorizonty_obrazovania/2009/n11/nim2009/nim2009.htm

Приложение 1. Параметры потенциалов

Параметры потенциала Морзе для некоторых металлов

http://www.kirensky.ru/master/articles/monogr/Book/Chapter_1_9.htm

	$\varepsilon, \text{Дж} \times 10^{-20}$	$\alpha, \text{м} \times 10^{10}$	$\sigma, \text{м} \times 10^{-10}$
Na	1,0148	0,58993	5,336
Al	4,3307	1,1646	3,253
K	0,8690	0,49767	6,369
Ca	2,6003	0,80535	4,569
Cr	7,0720	1,5721	2,754
Fe	6,6875	1,3885	2,845
Ni	6,7372	1,4199	2,78
Cu	5,4939	1,3588	2,866
Rb	0,7441	0,42981	7,207
Sr	2,4241	0,73776	4,988
Mo	12,8687	1,5079	2,976
Ag	5,3240	1,369	3,115
Cs	0,7186	0,41569	7,557
Ba	2,2687	0,65698	5,373
W	15,8712	1,4116	3,032
Pb	3,7619	1,1836	3,733
Mo	15,9737	1,5	2,8
W	21,3891	1,2	1,894
Au	8,9722	1,637	1,922