

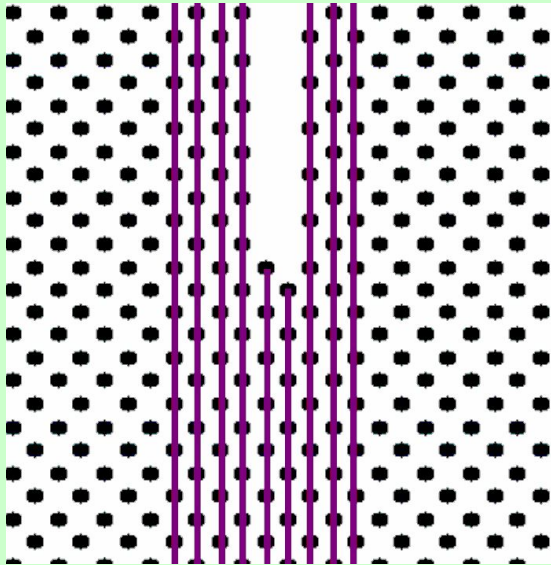
Лекция 2

**Метод минимизации энергии.
Основы классической
молекулярной динамики**

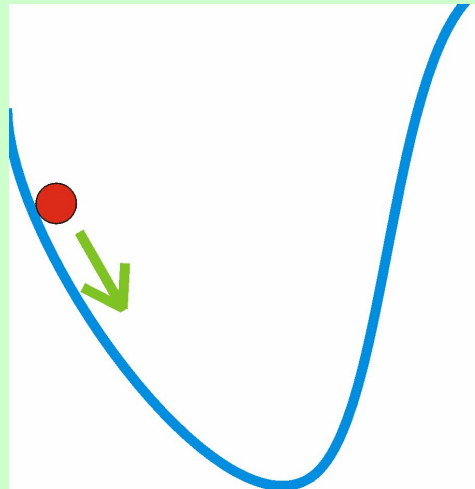
Минимизация энергии (молекулярная статика)

Назначение: определение равновесной структуры систем многих атомов

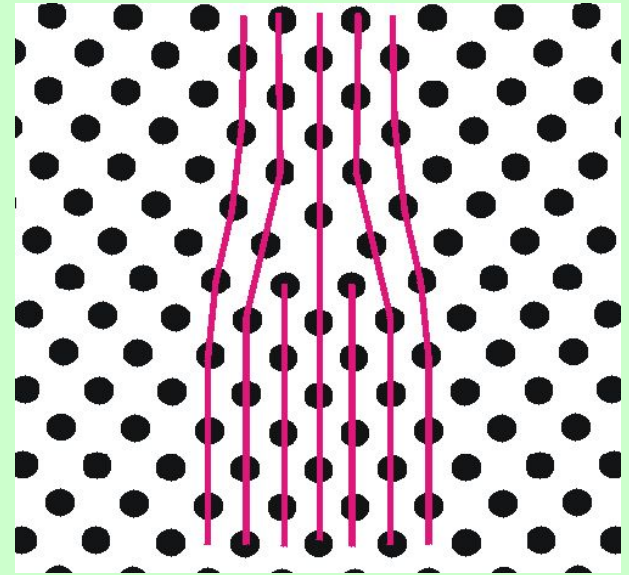
Исх. структура



Минимизация



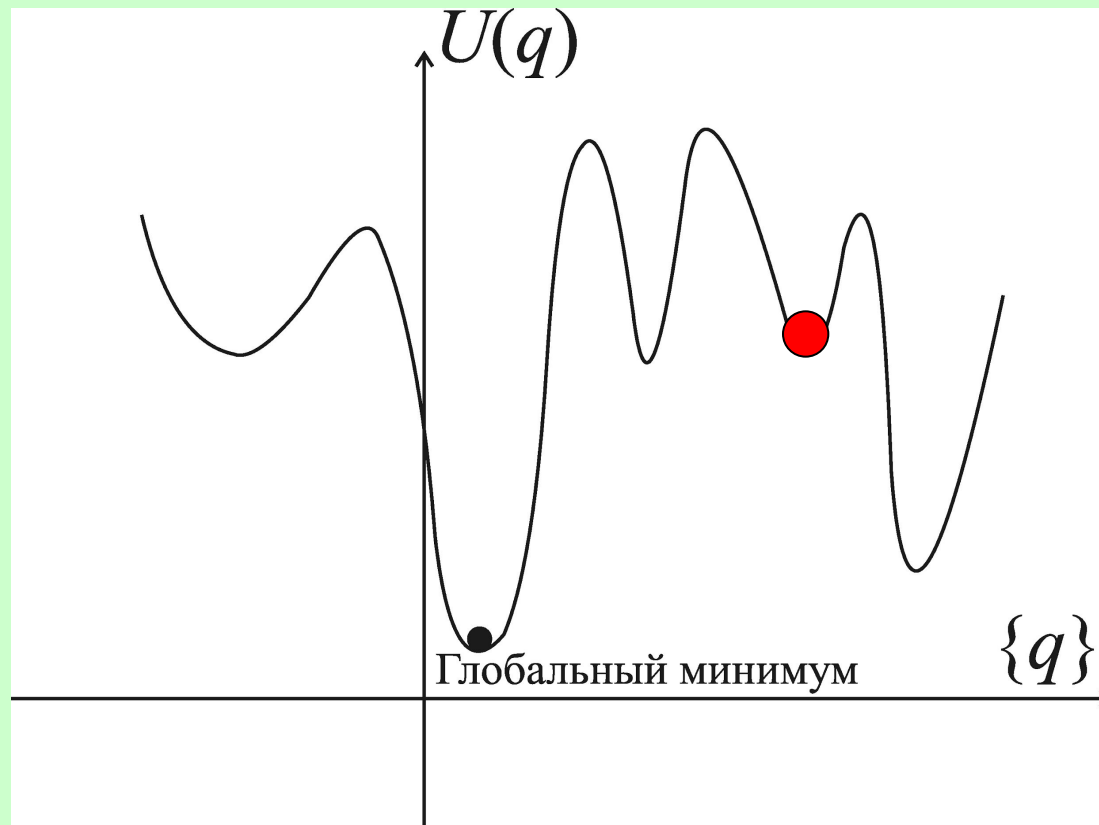
Равнов. структура



$$U(r_1^{\square}, r_2^{\square}, \dots, r_N^{\square}) = \min$$

- Используемые методы: математические методы минимизации функций многих переменных; метод МД релаксации

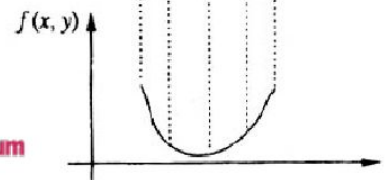
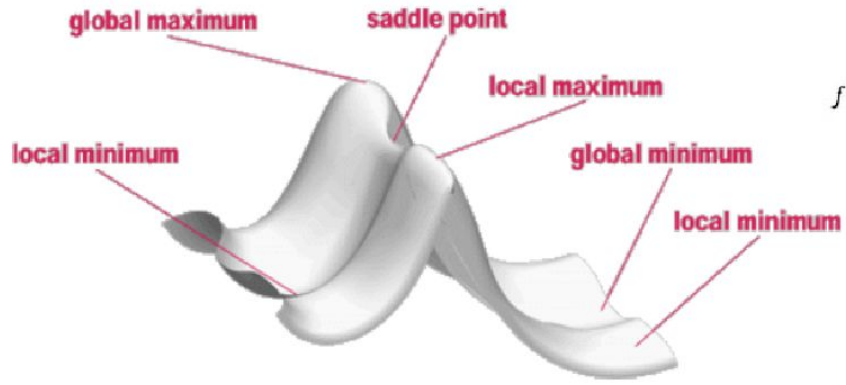
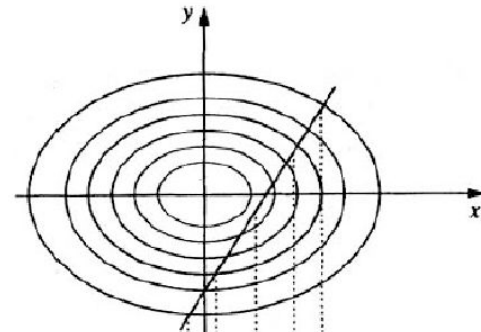
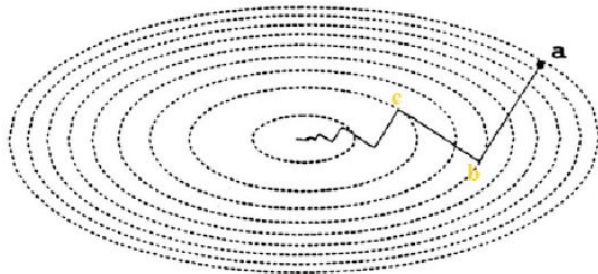
Трудности минимизации энергии



У сложной функции много локальных минимумов, невозможно однозначно найти глобальный минимум

Energy Minimization

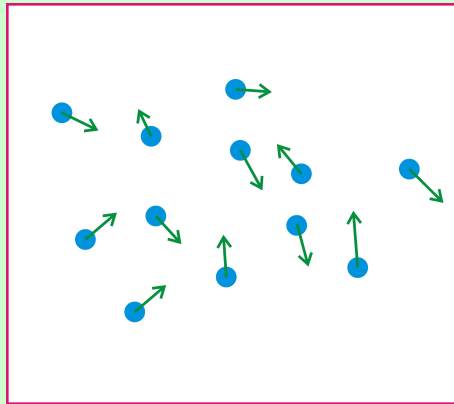
$$\nabla E|_a \Rightarrow b \Rightarrow \nabla E|_b \Rightarrow c \Rightarrow \nabla E|_c \Rightarrow \Rightarrow \Rightarrow \nabla E|_{MIN} \cong 0 \Rightarrow fin$$



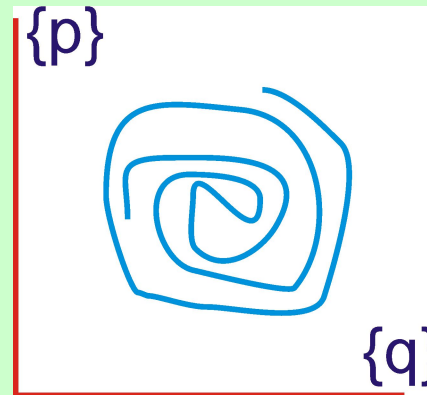
Суть метода молекулярной динамики

Исх. состояние

r_i, v_i



«Путешествие по фазо-Анализ, выводы
вomu пространству»



Структура,

Т/д свойства

(энергия, энтропия,
теплоемкость,...)

Кинетические свойства
(коэф-т диффузии,
теплопроводность,...)

Мех-змы деформации,
Фазовые переходы,

...

$$m_i \ddot{r}_i = F_i = - \frac{\partial U(\overset{\vee}{r}_1, \overset{\vee}{r}_2, \dots, \overset{\vee}{r}_N)}{\partial \overset{\vee}{r}_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

МД – наиболее универсальный, мощный метод моделирования атомной структуры материалов и процессов, происходящих в материалах

Вехи развития МД

1. Alder B.J., Weinwright T.E. 1957. Phase transition for a hard sphere system. IBM-704 (4 Кфлоп)
2. Gibson J.B., Goland A.N., Milgram M., Vineyard G.-H. 1960. Dynamics of radiation damage. 500 атомов. IBM-704, 1 мин. на шаг МД
3. Rahman A. 1964. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. 864 атома.
4. Parinello M., Rahman A. 1981. Polymorphic transitions in single crystals: a new MD method.
5. Nosé S. 1984. A MD method for simulations in the canonical ensemble.
6. Roth J., Gähler F., Trebin H.-R. 2000. A molecular dynamics run with 5.180.116.000 particles. 5×10^9 атомов. (Мощности компьютеров $\approx 10^{14}$ - 10^{15} флоп)

Современные возможности МД

T.C. Germann, K. Kadau. Trillion-atom molecular dynamics becomes a reality. Int. J. Modern Phys. 2008.
Los Alamos National Laboratory

Суперкомпьютер: Blue Gene/L (212992 процессора IBM 700 МГц) в Lawrence Livermore Nat. Lab.

Общий объем памяти: 72 ТБ

Требуемая память на 1 атом

3 вектора (радиус-вектор, скорость, сила) – 9 чисел по 4 байта

2 целых числа (тип атома и номер атома) – 2 числа по 4 байта

Итого 44 байт

44 ТБ занимают 10^{12} (1 триллион) атомов

Система занимает куб со стороной 2,5 мкм

Проведено моделирование поведения в течение 10 пс

Основные задачи, решаемые с помощью МД

1. Жидкости: равновесные, неравновесные, простые, многокомпонентные, вязкость, теплопроводность, кипение,...
2. Дефекты в кристаллах: атомная структура, энергия, напряжения вакансий, межузельных атомов, дислокаций, дефектов упаковки, границ зерен...
3. Процессы в твердых телах: пластическая деформация, разрушение, диффузия, трения
4. Фазовые превращения, в том числе между агрегатными состояниями одного и того же вещества, построение фазовых диаграмм
5. Процессы нанотехнологии: процессы на поверхности твердых тел (перестройка поверхности, осаждение...), структура и свойства кластеров и наночастиц, больших молекул, в том числе биологических...

Ограничения классической МД

Длина волны ДБ: $\lambda \ll b$ межатомного расстояния

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{Mv} \quad v = \sqrt{\frac{3kT}{M}} \quad \rightarrow \quad \frac{M}{m_p} \gg \frac{4\pi^2\hbar^2}{3kTb^2m_p}$$

$$\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}, \quad b = 3 \times 10^{-10} \text{ м}$$

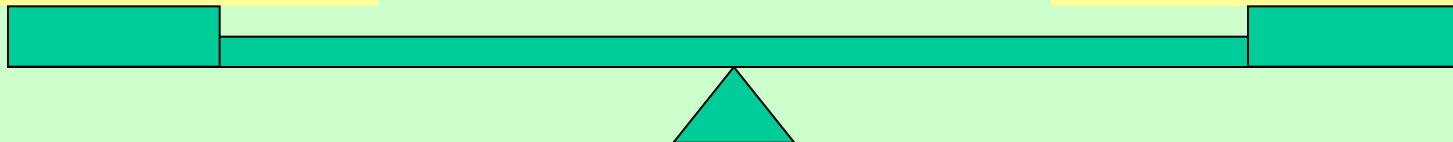
М

$$M/m_p \gg 0.2$$

Ограничения, связанные с возможностями интегрирования уравнений движения:

$$N = 10^4 - 10^9 \text{ атомов}$$

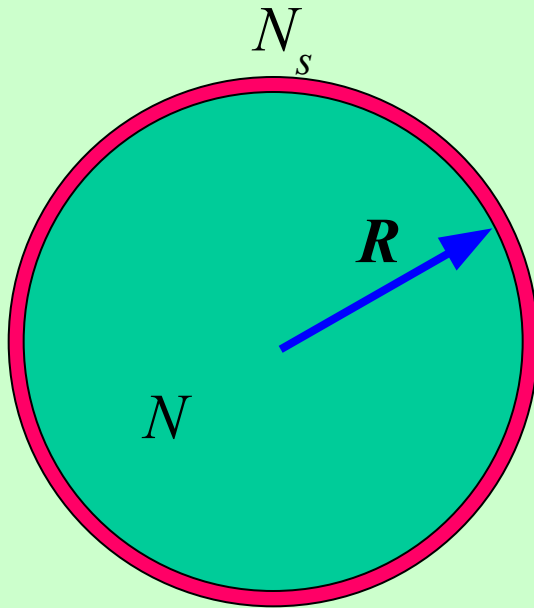
$$\Delta t \approx 1 \text{ фс}, \quad t \leq 10 \text{ нс}, \\ t/\Delta t \approx 10^6 \text{ шагов МД}$$



Инициализация систем для моделирования в МД

1. Описание потенциала межатомного взаимодействия;
2. Задание исходного состояния, то есть координат и скоростей частиц;
3. Задание граничных условий

Роль поверхности в свойствах атомных систем

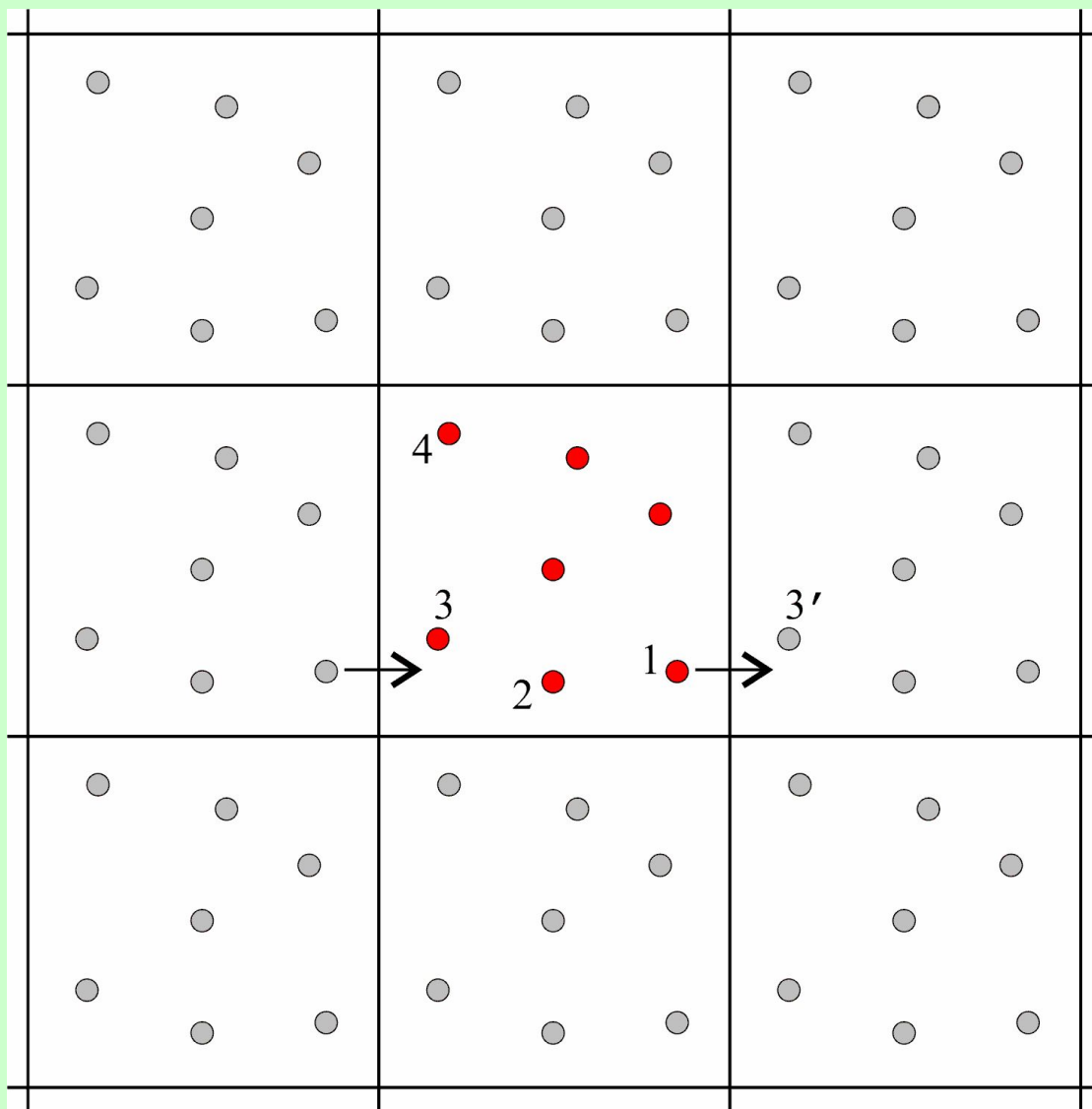


$$\frac{N_s}{N} \propto \frac{1}{R}$$

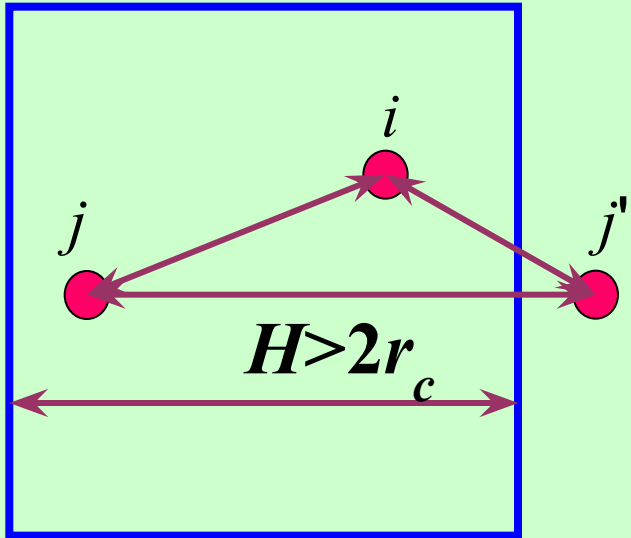
С уменьшением R влияние поверхностных атомов возрастает.

Для моделирования поведения макроскопических систем или дефектов в макросистемах необходимо накладывать специальные условия на атомы на границе моделируемой системы, называемые граничными условиями.

Периодические граничные условия



Правило ближайшей частицы



r_c - радиус обрезания потенциала

$$H > 2r_c$$

из всех пар, которые составляет частица i в ячейке и все образы другой частицы j , взаимодействует не более чем одна пара

Действительно, одно из расстояний между i и j или j' будет больше r_c

Правило ближайшей частицы: из всех возможных образов частицы j мы оставляем только ближайший, выбрасывая все остальные. Только ближайшая частица является кандидатом для взаимодействия, все остальные не взаимодействуют. Правило сильно упрощает программу МД и используется повсеместно. Однако размер расчетной ячейки во всех направлениях, в которых наложены ПГУ, должен превышать удвоенный радиус обрезания потенциала, $2r_c$.

Методы интегрирования уравнений движения

$$\begin{array}{c} \overline{r}(t), \overline{v}(t) \longrightarrow \overline{r}(t + \Delta t), \overline{v}(t + \Delta t) \\ \boxtimes \\ F(t) \end{array}$$

Ошибки при решении уравнений движения

1. Ошибки отбрасывания (усечения), связанные с неточностью метода конечных разностей по сравнению с истинным решением. Методы конечных разностей основаны разложении в ряд Тейлора, усеченный на некотором члене, откуда и происходит название ошибок. Присущи алгоритму решения.
2. Ошибки округления, связанные с реализацией алгоритма. Например, они связаны с конечным числом цифр в представлении числа в компьютере.

Алгоритм Верле

$$\overset{\boxtimes}{r}(t + \Delta t) = \overset{\boxtimes}{r}(t) + \overset{\boxtimes}{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\overset{\boxtimes}{a}(t)\Delta t^2 + \frac{1}{6}\overset{\boxtimes}{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

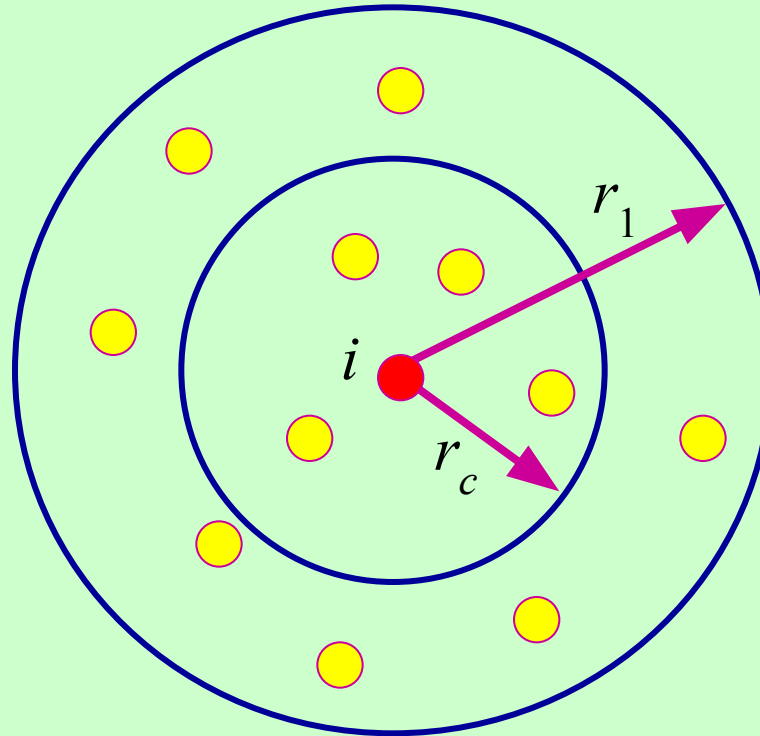
$$\overset{\boxtimes}{r}(t - \Delta t) = \overset{\boxtimes}{r}(t) - \overset{\boxtimes}{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\overset{\boxtimes}{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\overset{\boxtimes}{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

$$\overset{\boxtimes}{r}(t + \Delta t) = 2\overset{\boxtimes}{r}(t) - \overset{\boxtimes}{r}(t - \Delta t) + \overset{\boxtimes}{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

$$\overset{\boxtimes}{a}(t) = \frac{\overset{\boxtimes}{F}(\overset{\boxtimes}{r}(t))}{m} = -\frac{1}{m}\nabla U(\overset{\boxtimes}{r}(t))$$

$$\overset{\boxtimes}{v}(t) = \frac{1}{2\Delta t}[\overset{\boxtimes}{r}(t + \Delta t) - \overset{\boxtimes}{r}(t - \Delta t)] + O(\Delta t^2)$$

Список соседей



При расчете взаимодействий атома i учитываются только атомы, находящиеся в сфере радиуса r_1 , которые вносятся в список соседей этого атома; через определенное число шагов список обновляется.

Расчет термодинамических величин

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

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

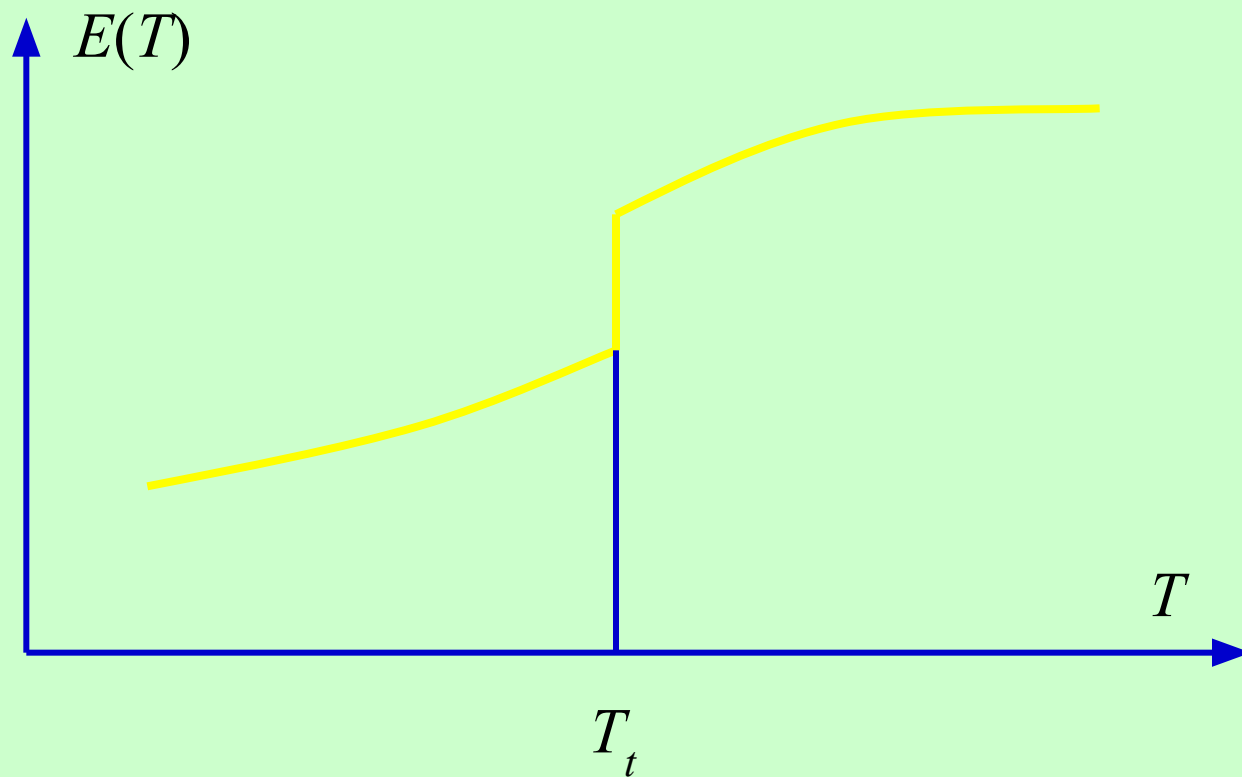
$$U = \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \varphi(|\overset{\square}{r}_i(t) - \overset{\square}{r}_j(t)|) \right\rangle \quad - \text{Средняя потенциальная энергия}$$

$$K = \langle K(t) \rangle = \left\langle \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2(t) \right\rangle \quad - \text{Средняя кинетическая энергия}$$

$$E = K + U \quad - \text{Полная энергия}$$

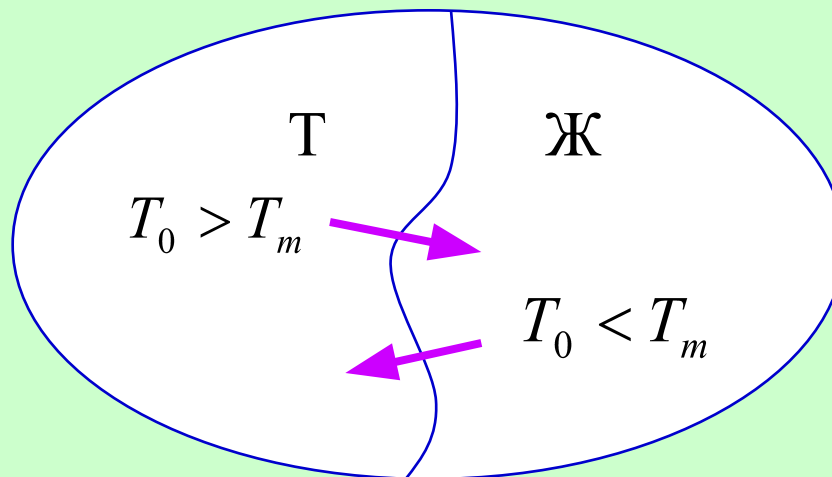
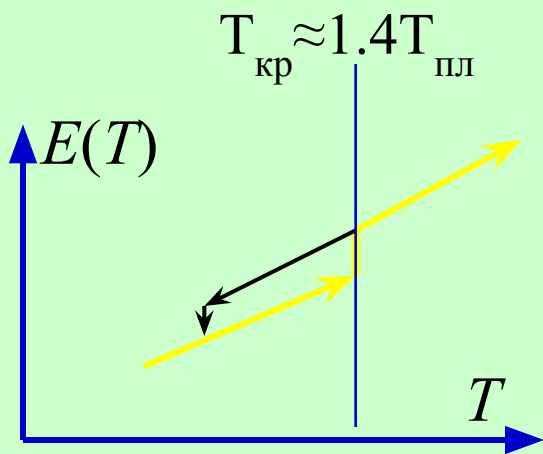
$$K = \frac{3}{2} N k_B T \quad \blacktriangleright \quad T = \frac{2K}{3Nk_B} \quad - \text{Температура}$$

Калорическая кривая



Определение температуры плавления твердого тела

Точка мех. неуст-сти кр-ла



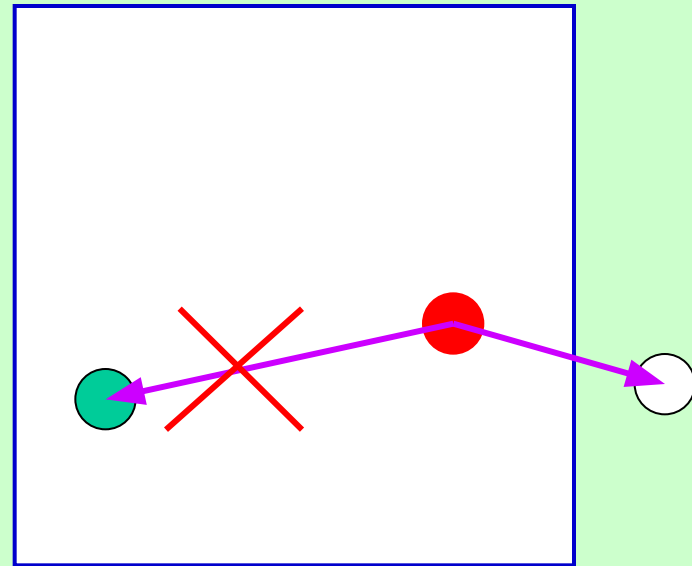
По определению, температура плавления – это температура, при которой твердая и жидкая фазы сосуществуют, имея одинаковую свободную энергию.

Среднеквадратичные отклонения и диффузия

$$\langle r^2(t) \rangle = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$$

$$\langle r^2(t) \rangle = 2nDt$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{2nt}$$



$n=1,2,3$ – размерность атомной системы