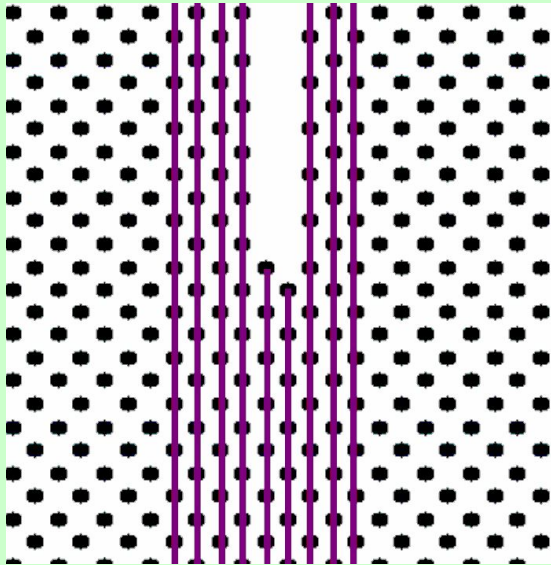


**Метод минимизации энергии.
Основы классической
молекулярной динамики**

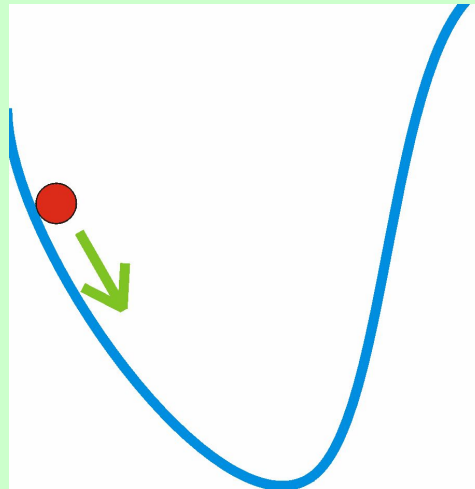
Минимизация энергии (молекулярная статика)

Назначение: определение равновесной структуры систем многих атомов

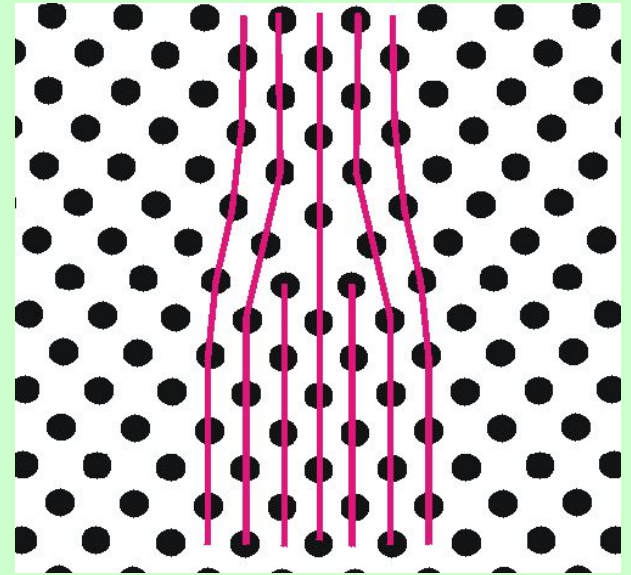
Исх. структура



Минимизация



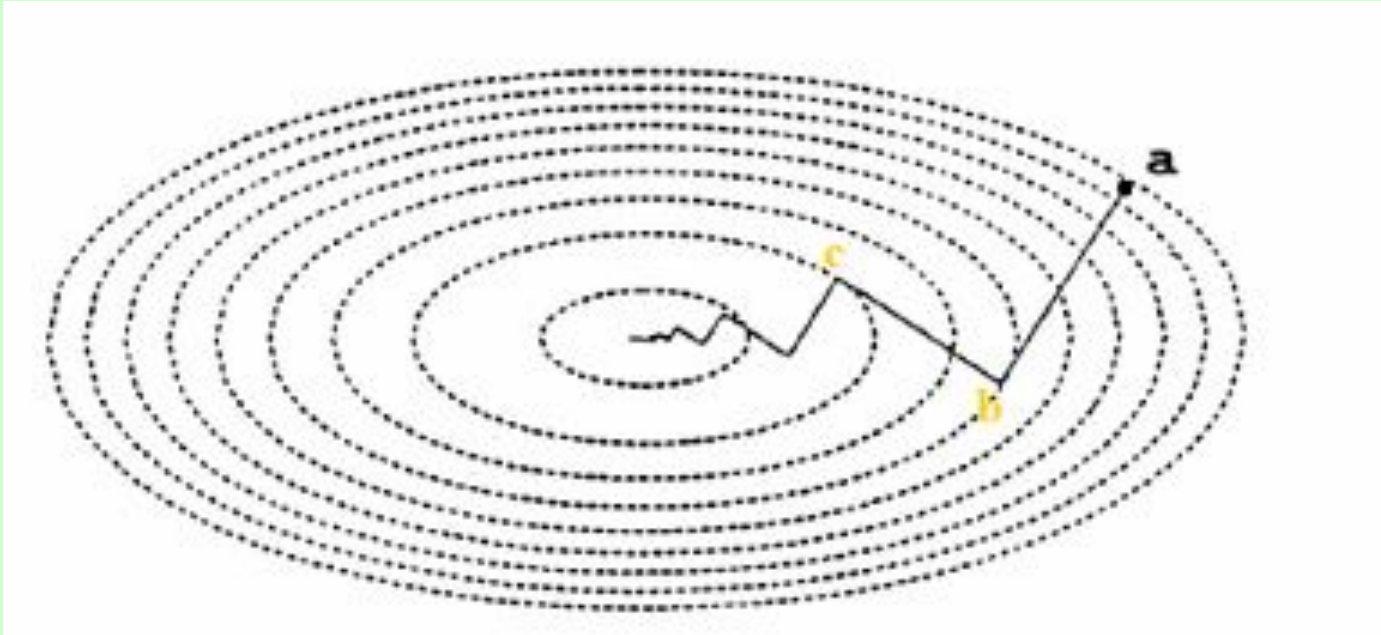
Равнов. структура



$$U(\overset{\square}{r}_1, \overset{\square}{r}_2, \dots, \overset{\square}{r}_N) = \min$$

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

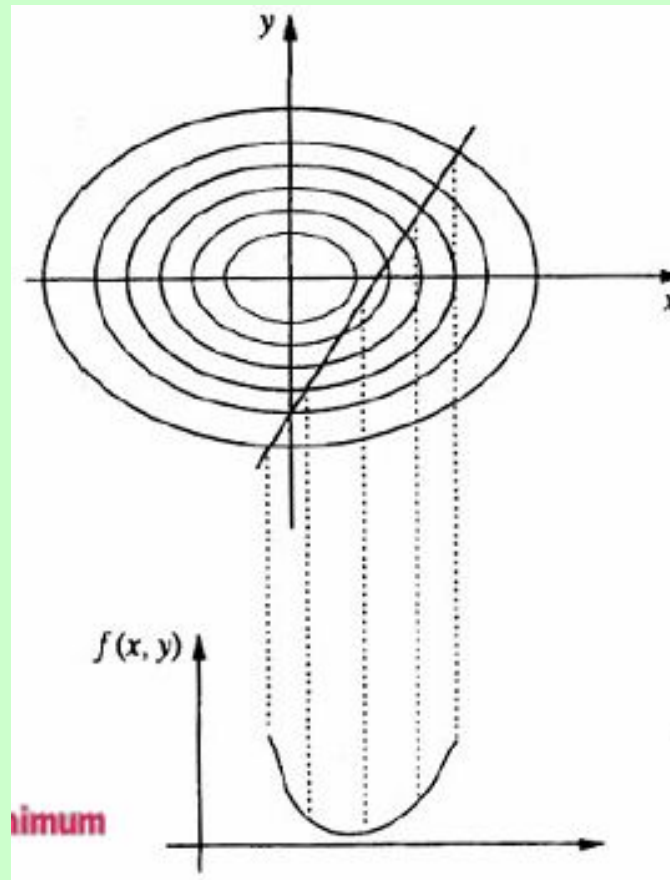
Метод градиентного спуска



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

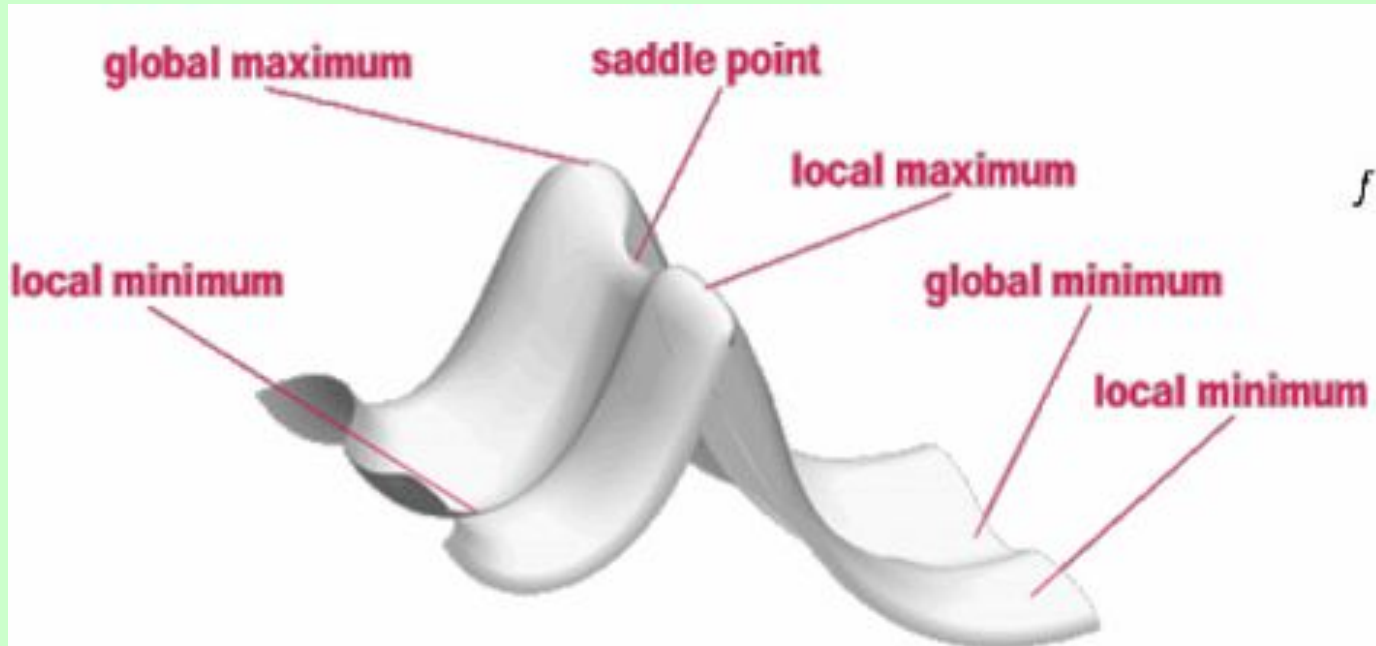
На каждом шаге осуществляется смещение в направлении, противоположном градиенту функции, на величину, пропорциональную модулю градиента

Метод покоординатного спуска



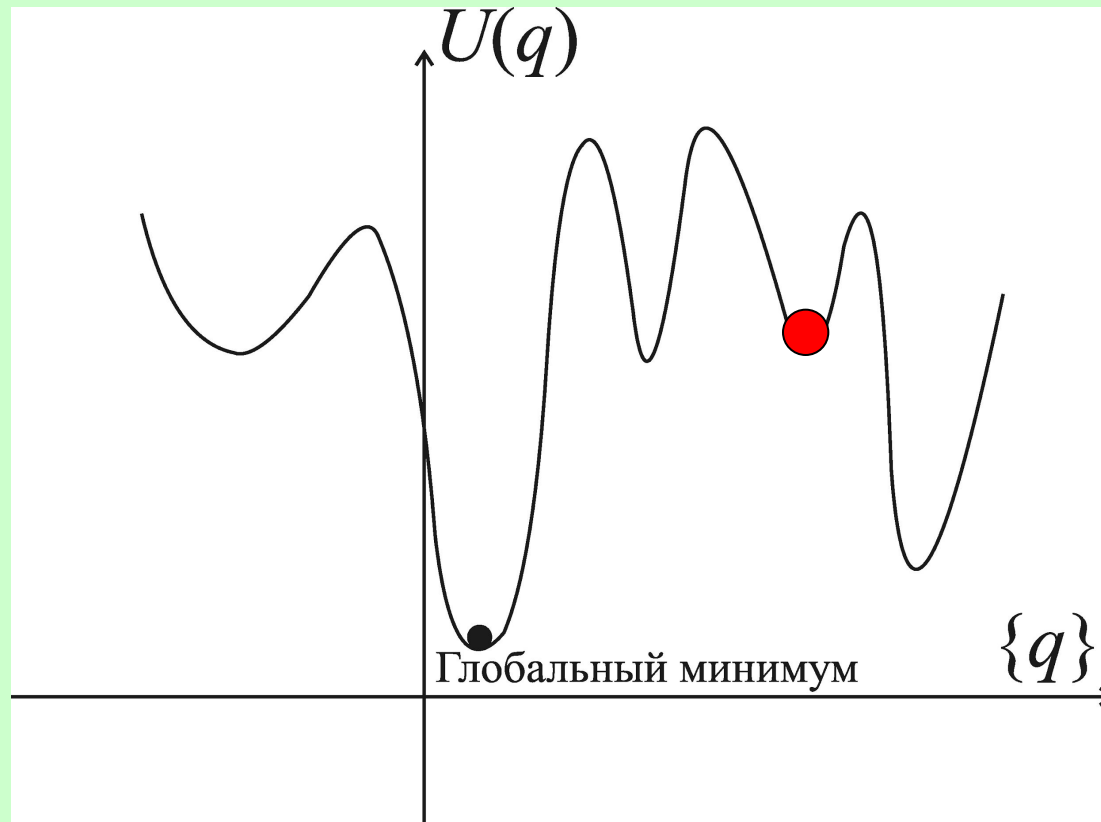
Сначала находится минимум по одной переменной, считая остальные координаты неизменными, потом по другой и т.д. Когда все координаты перебраны, все поворачивается по новой, пока не будет достигнута требуемая точность

Недостаток метода градиентного спуска



При сложном рельефе функции, содержащем овраги, методы спуска могут работать медленно, так как точка, изображающая конфигурацию, будет «прыгать» с одного берега оврага на другой.

Проблема нахождения глобального минимума энергии



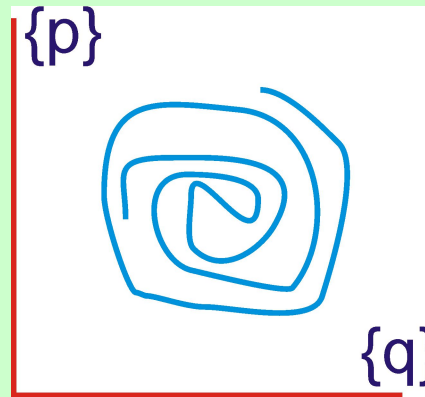
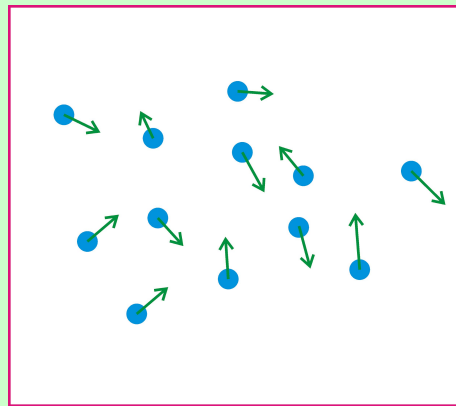
У сложной функции много локальных минимумов, невозможно однозначно найти глобальный минимум. Можно с какой-то вероятностью определить его, начиная процесс минимизации с различных исходных конфигураций и выбирая локальный минимум с наименьшей энергией.

Суть метода молекулярной динамики

Исх. состояние

r_i, v_i

«Путешествие по фазо-Анализ, выводы
вому пространству»



Структура,

Т/д свойства

(энергия, энтропия,
теплоемкость,...)

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

Мех-змы деформации,
Фазовые переходы,

...

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

Основан на решении системы уравнений движения системы частиц. Дает полную информацию о микроскопическом состоянии системы в любой момент времени.

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

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

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

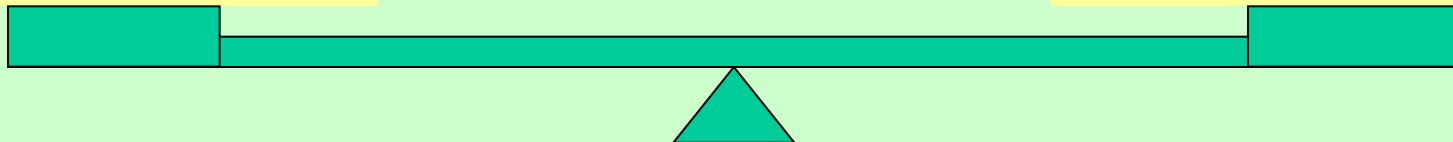
М

$$M/m_p \gg 0.2$$

Ограничения, связанные с возможностями интегрирования уравнений движения:

$$N = 10^4 - 10^9 \text{ атомов}$$

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



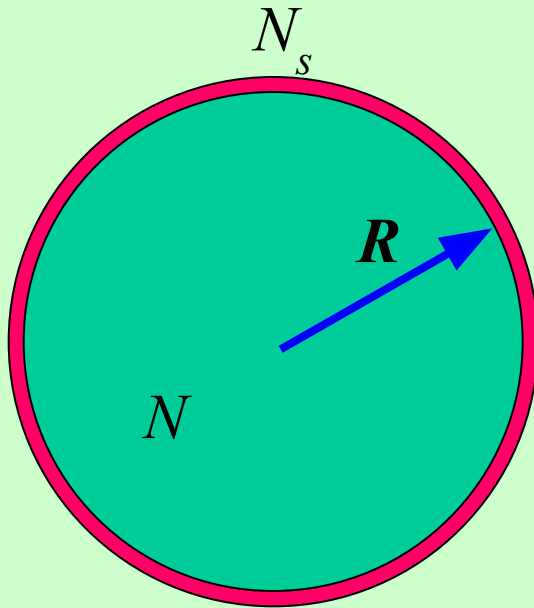
Этапы решения задач исследования материалов и процессов методом МД

1. Инициализация системы
2. Решение уравнений движения, получение информации о состоянии системы в требуемые моменты времени
3. Анализ результатов моделирования – анализ структуры, расчет структурных характеристик и термодинамических величин и т.п.

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

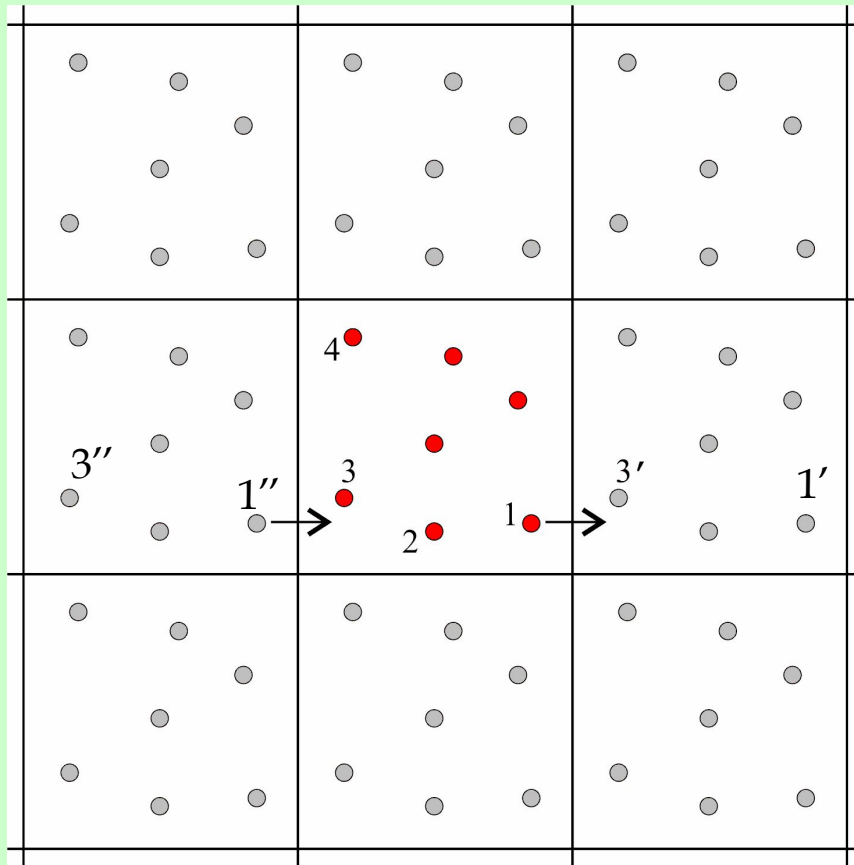


$$\frac{N_s}{N} \propto \frac{1}{R}$$

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

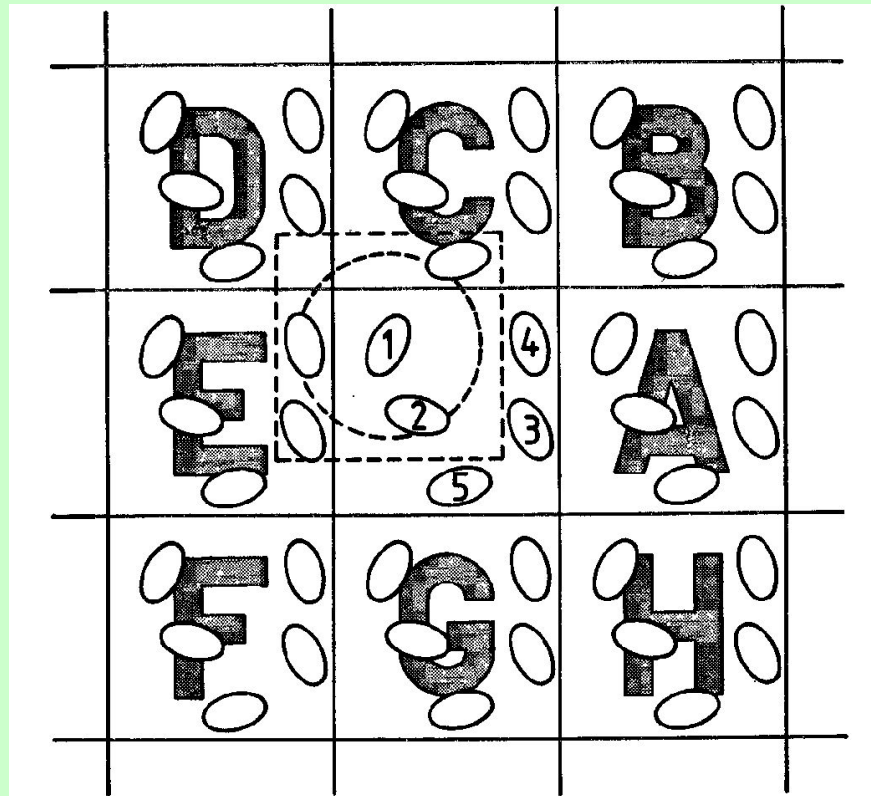


$1', 1'', \dots$ - периодические образы атома 1

$3', 3'', \dots$ - периодические образы атома 3

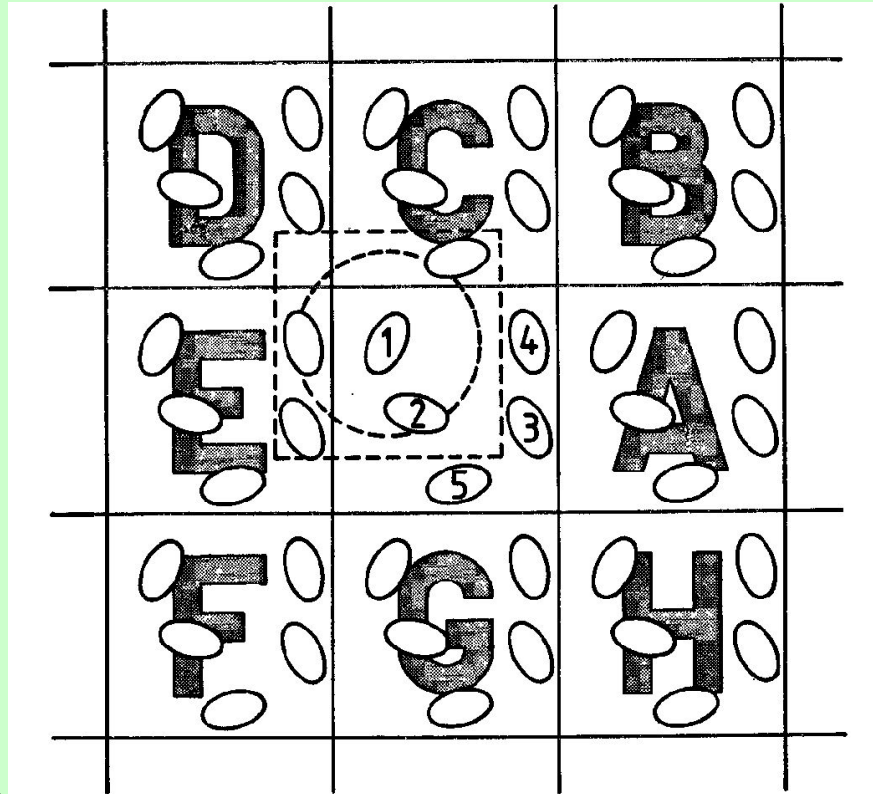
Для исключения влияния поверхности применяются периодические граничные условия (ПГУ): центральная ячейка (ячейка моделирования или расчетная ячейка) транслируется по всем трем осям на величины, кратные размерам ячейки в соответствующих направлениях, так что эффективно рассматривается бесконечное число ячеек.

Свойство расчетной ячейки



При использовании ПГУ границы ячейки можно сдвигать как целое , то есть можно расположить произвольным образом по отношению к частицам. Но в процессе моделирования, раз выбрав, границы сдвигать произвольным образом не следует.

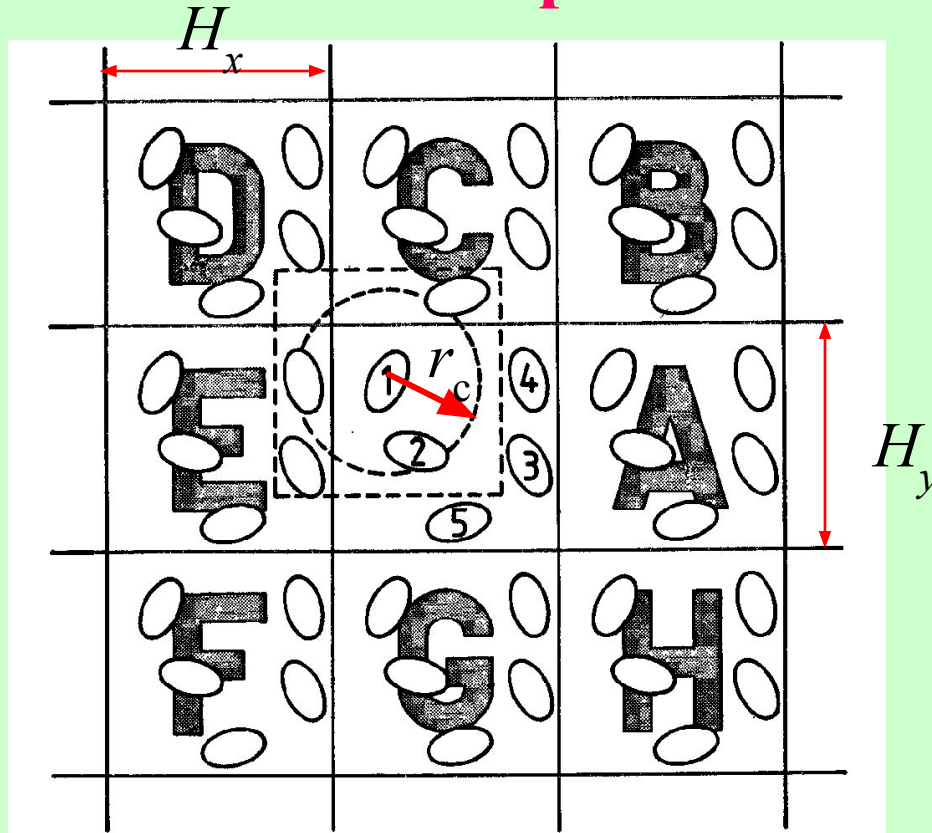
Правило ближайшей частицы



Пусть в расчетной ячейке N атомов. представим, что частица 1 находится в центре области, которая имеет ту же форму и те же размеры, как и расчетная ячейка. Тогда все остальные $N-1$ атомов в этой области – это ближайшие к атому 1 периодические образы атомов рассматриваемой расчетной ячейки. По правилу ближайшей частицы, только эти частицы могут взаимодействовать с частицей 1.

Атом 1 взаимодействует с атомом 2, 3_E, 4_E и 5_C. Использование правила ближайшей частицы упрощает расчет энергии и сил взаимодействия.

Правило ближайшей частицы и радиус обрезания потенциала



Общее правило:

$$H_x, H_y, H_z > 2r_c$$

При использовании правила ближайшей частицы радиус обрезания потенциала не должен превышать половину размера расчетной ячейки в каждом направлении, иначе в расчет могут быть включены не только ближайшие частицы (например, 3 и 4 наряду с 3_E, 4_E).

Методы интегрирования уравнений движения

$$\overset{\sphericalangle}{r}(t), \overset{\sphericalangle}{v}(t) \rightarrow \overset{\sphericalangle}{r}(t + \Delta t), \overset{\sphericalangle}{v}(t + \Delta t)$$

\boxtimes
 $F(t)$ известны

Δt – шаг времени

Ошибки при решении уравнений движения

1. Ошибки отбрасывания (усечения), связанные с неточностью метода конечных разностей по сравнению с истинным решением. Методы конечных разностей основаны на 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

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

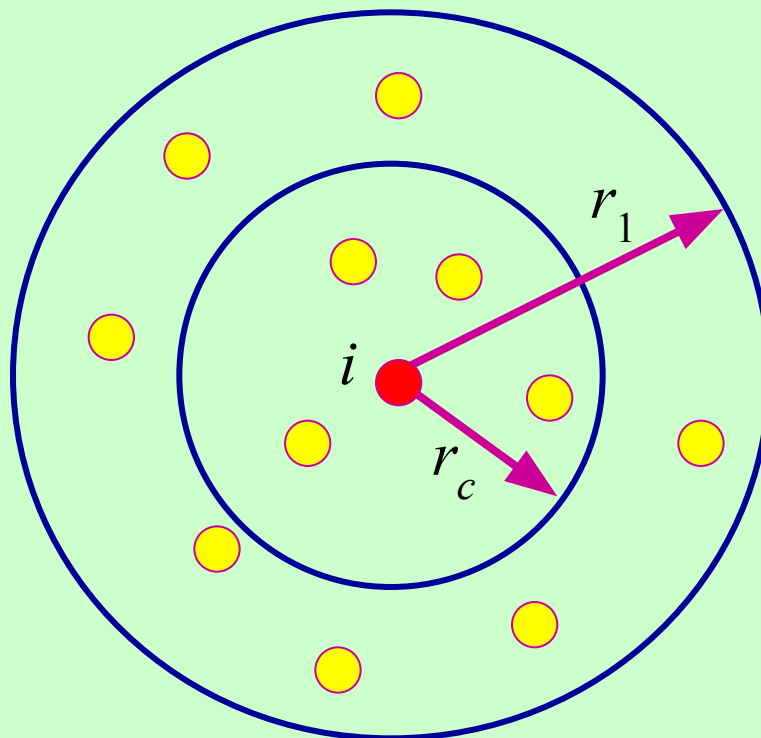
$$\overset{\boxtimes}{r}(t - \Delta t) = \overset{\boxtimes}{r}(t) - \overset{\boxtimes}{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\overset{\boxtimes}{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\overset{\boxtimes}{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

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

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

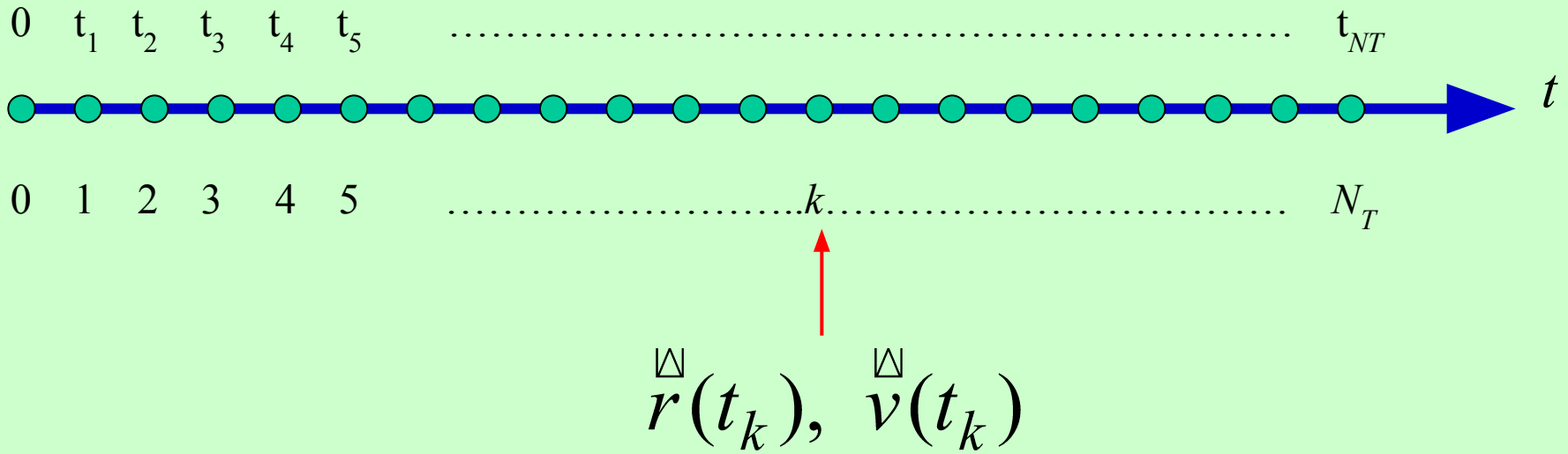
$$\overset{\boxtimes}{v}(t) = \frac{1}{2\Delta t}[\overset{\boxtimes}{r}(t + \Delta t) - \overset{\boxtimes}{r}(t - \Delta t)] + O(\Delta t^2)$$

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.

Микроскопическая информация, получаемая в результате решения уравнений движения



Решением уравнений движения добывается информация о состоянии системы - координатах и скоростях всех частиц в любой момент времени. Эта информация далее используется для анализа структуры и расчета макроскопических физических величин

Расчет термодинамических величин

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

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

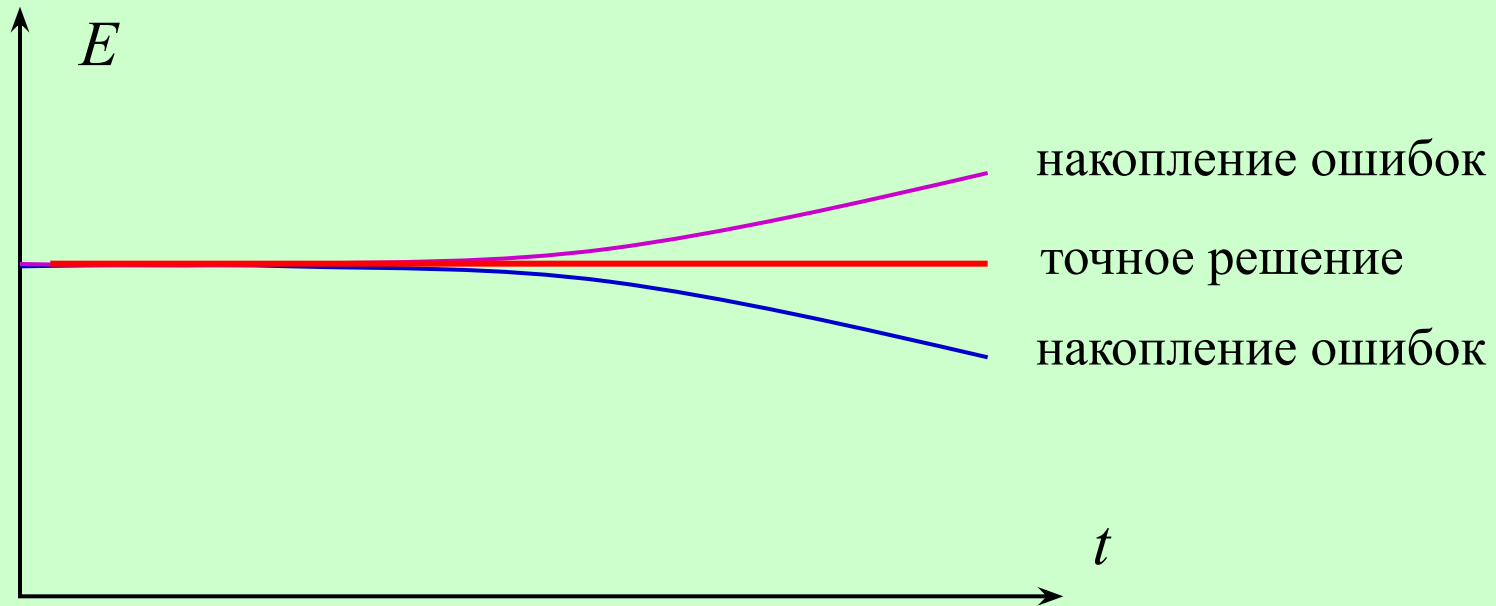
$$U = \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \varphi(|\overset{\boxminus}{r}_i(t) - \overset{\boxminus}{r}_j(t)|) \right\rangle \quad - \text{Средняя потенциальная энергия}$$

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

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

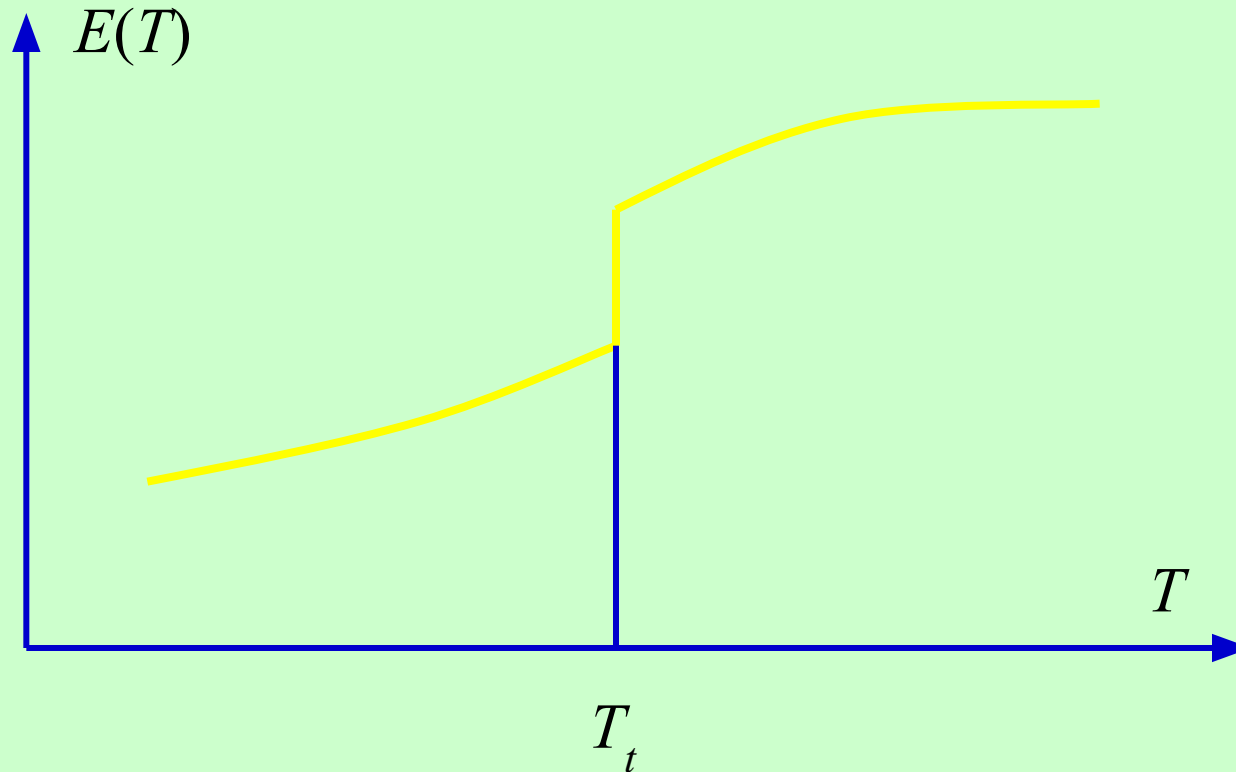
$$K = \frac{3}{2} N k_B T \quad \blacktriangleright \quad T = \frac{2K}{3Nk_B} \quad - \text{Температура}$$

Поведение полной энергии при моделировании



За счет накопления ошибок полная энергия в процессе моделирования может постепенно изменяться. Тогда необходимо повысить точность расчетов путем уменьшения шага времени.

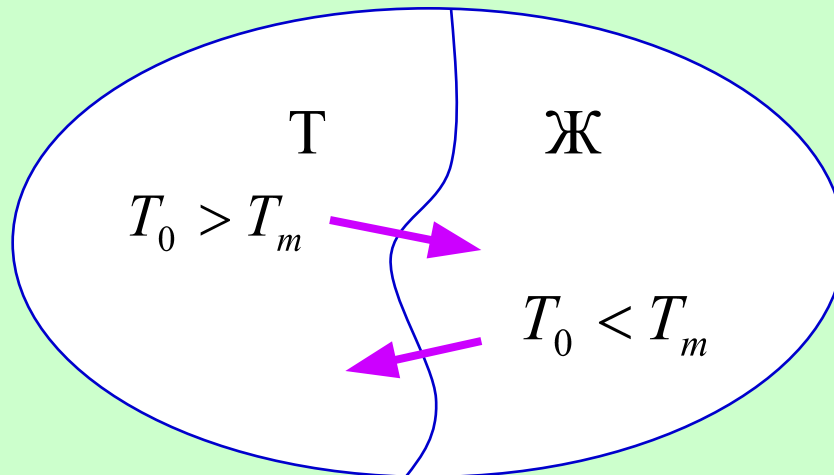
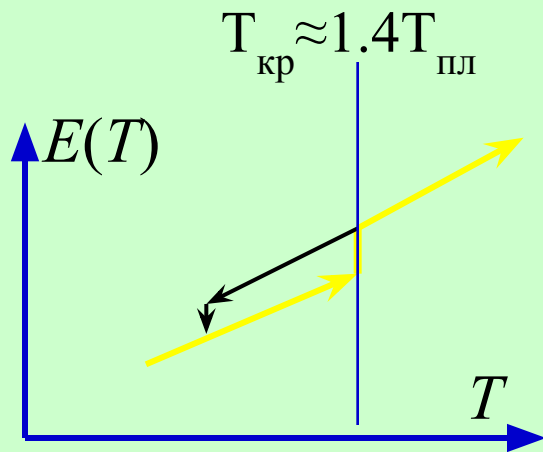
Калорическая кривая (зависимость внутренней энергии от температуры)



При температуре T_t внутренняя энергия испытывает скачок, так как потенциальная энергия скачкообразно изменяется. В реальных твердых телах это происходит при температуре плавления, то есть $T_t = T_m$ благодаря наличию зародышей новой фазы.

Определение температуры плавления твердого тела

Точка мех. неуст-сти кр-ла



При моделировании, ввиду отсутствия зародышей новой фазы, имеет место перегрев при нагреве и переохлаждение при охлаждении. Поэтому температуру плавления находят по определению.

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

Среднеквадратичные отклонения и диффузия

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

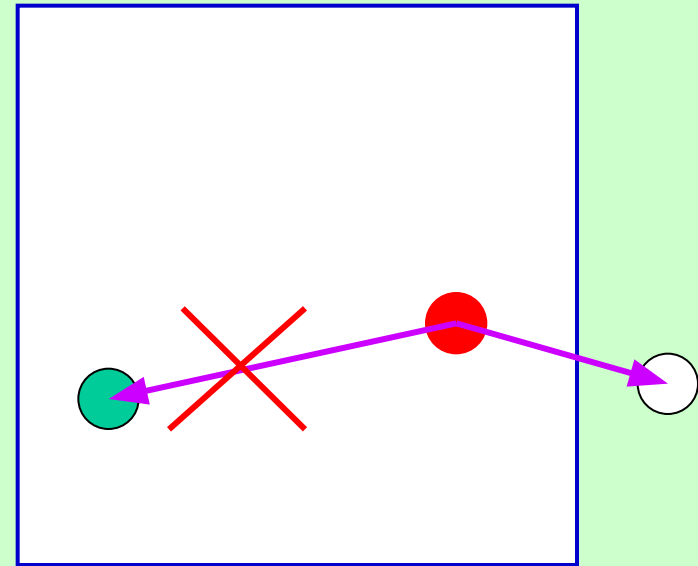
Уравнение Эйнштейна:

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

Коэффициент диффузии:

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

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



Усреднение квадрата смещений производится по всем частицам системы. Берутся реальные смещения, в том числе при переходе частиц через границы расчетной ячейки в ее соседний периодический образ.