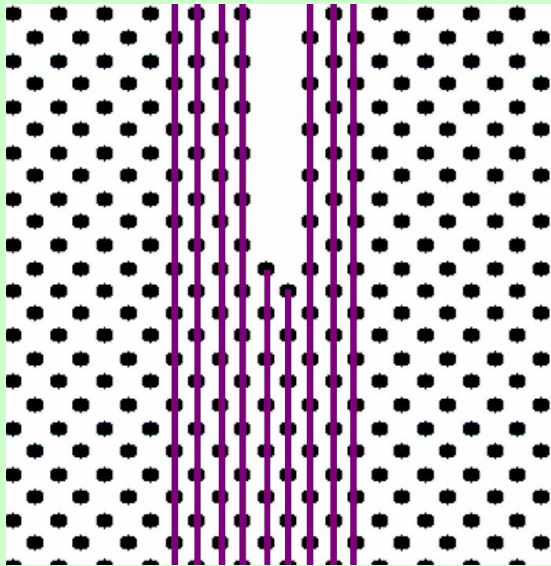


**Метод минимизации энергии.  
Основы классической  
молекулярной динамики**

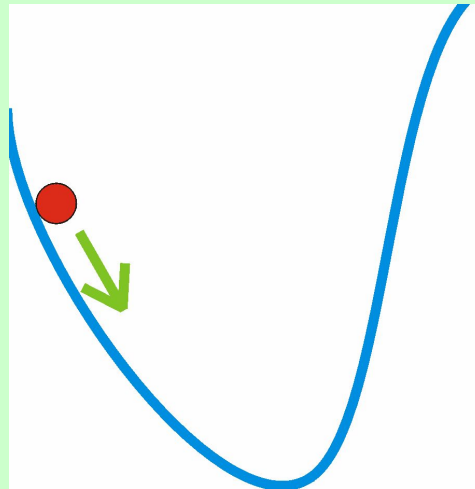
# Минимизация энергии (молекулярная статика)

Назначение: определение равновесной структуры систем многих атомов

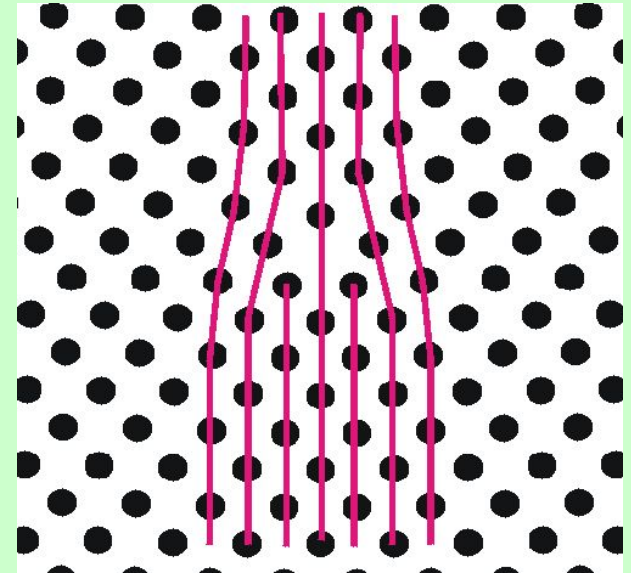
Исх. структура



Минимизация



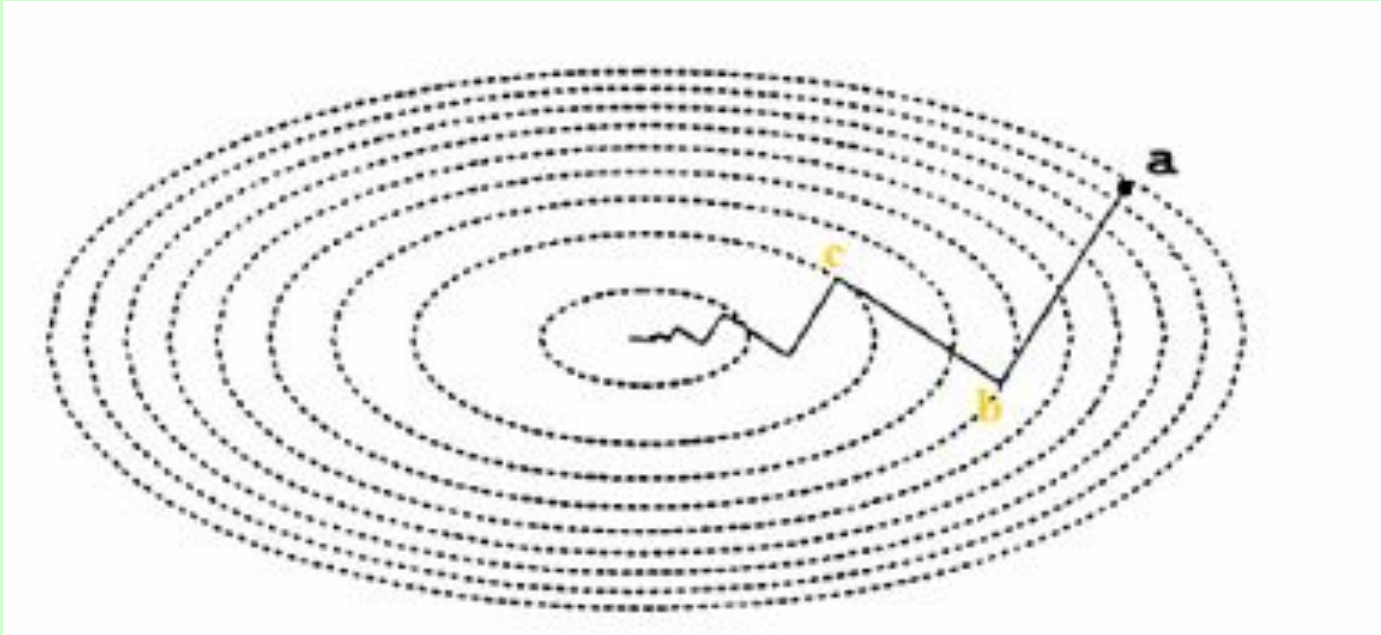
Равнов. структура



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

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

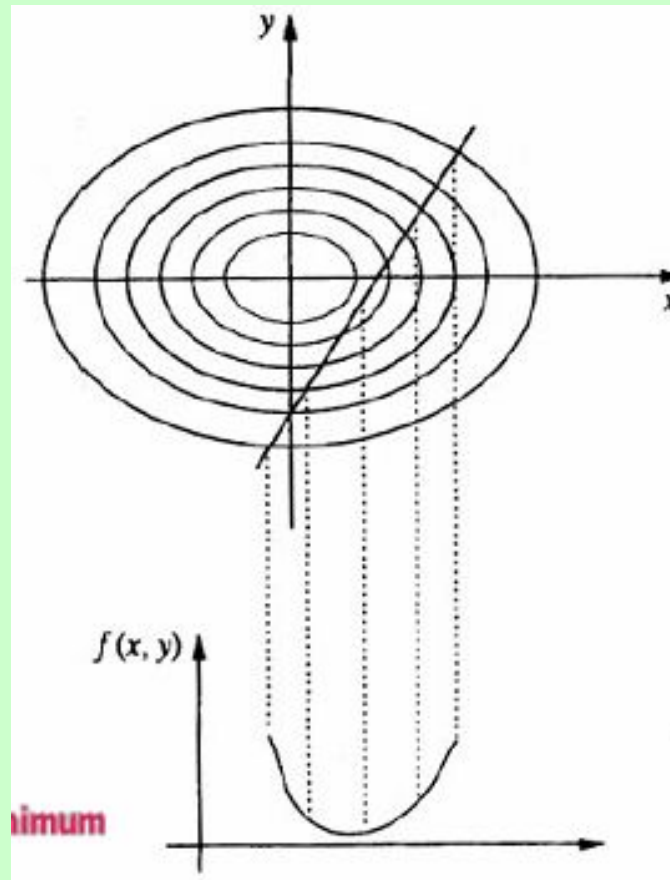
# Метод градиентного спуска



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

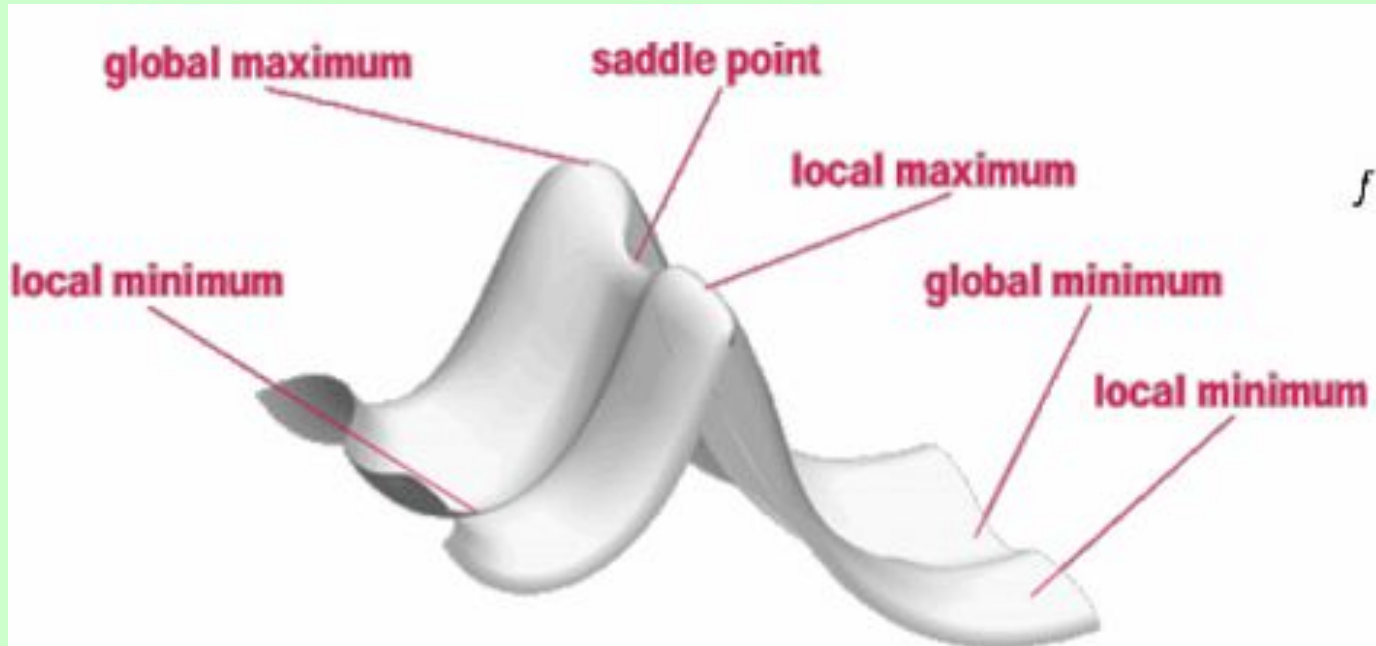
На каждом шаге осуществляется смещение в направлении, противоположном градиенту функции, на величину, пропорциональную модулю градиента

# Метод покоординатного спуска



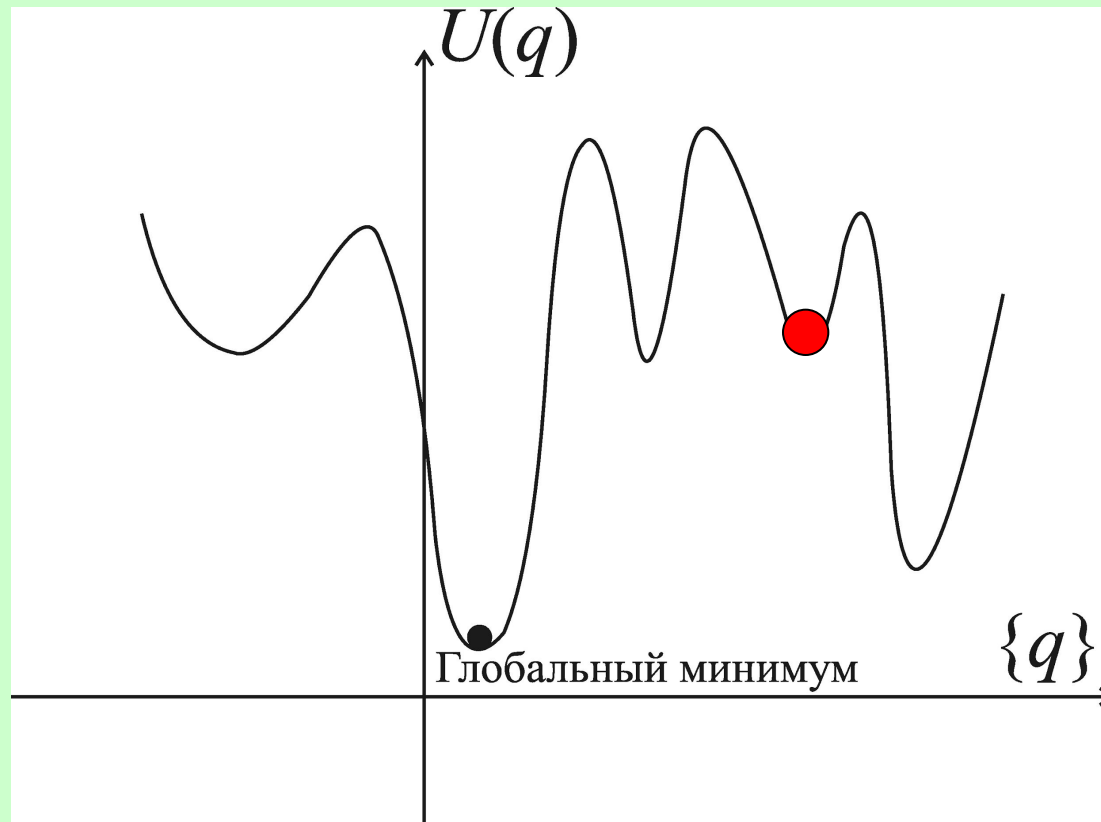
Сначала находится минимум по одной переменной, считая остальные координаты неизменными, потом по другой и т.д. Когда все координаты перебраны, все поворачивается по новой, пока не будет достигнута требуемая точность

# 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



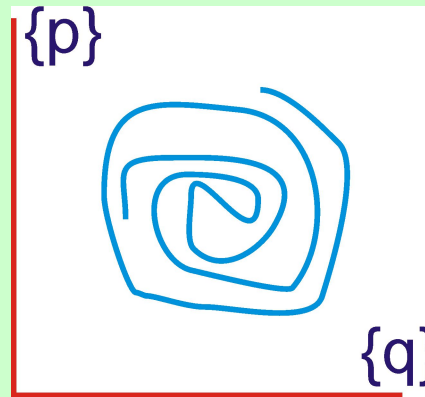
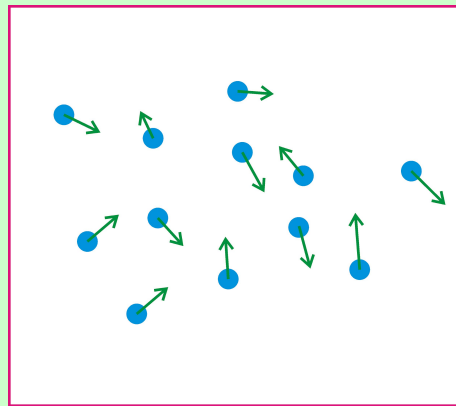
**У сложной функции много локальных минимумов, невозможно однозначно найти глобальный минимум. Можно с какой-то вероятностью определить его, начиная процесс минимизации с различных исходных конфигураций и выбирая локальный минимум с наименьшей энергией.**

# 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.  $5 \times 10^9$  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

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

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

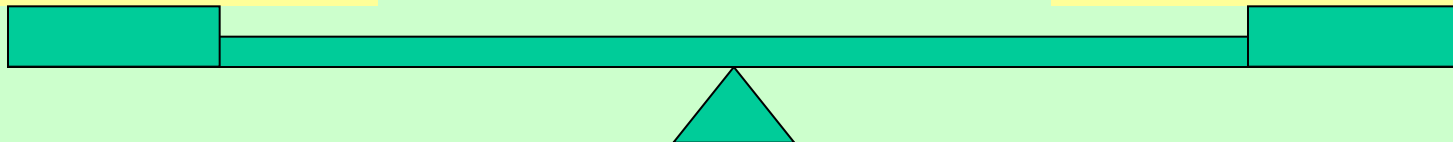
М

$$M/m_p \gg 0.2$$

Ограничения, связанные с возможностями интегрирования уравнений движения:

$$N = 10^4 - 10^9 \text{ атомов}$$

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



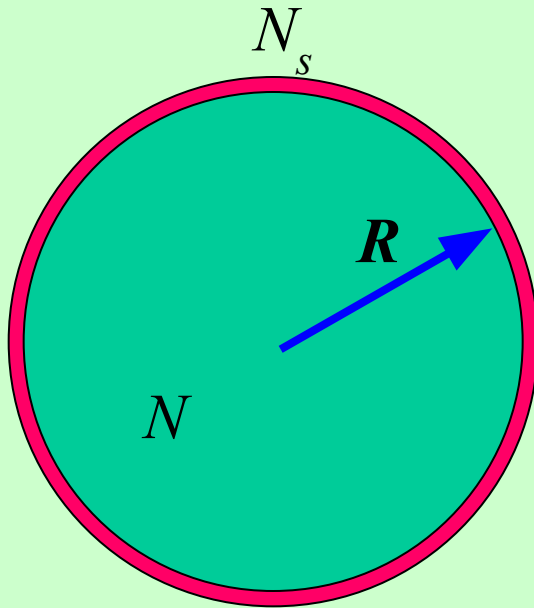
# Этапы решения задач исследования материалов и процессов методом МД

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

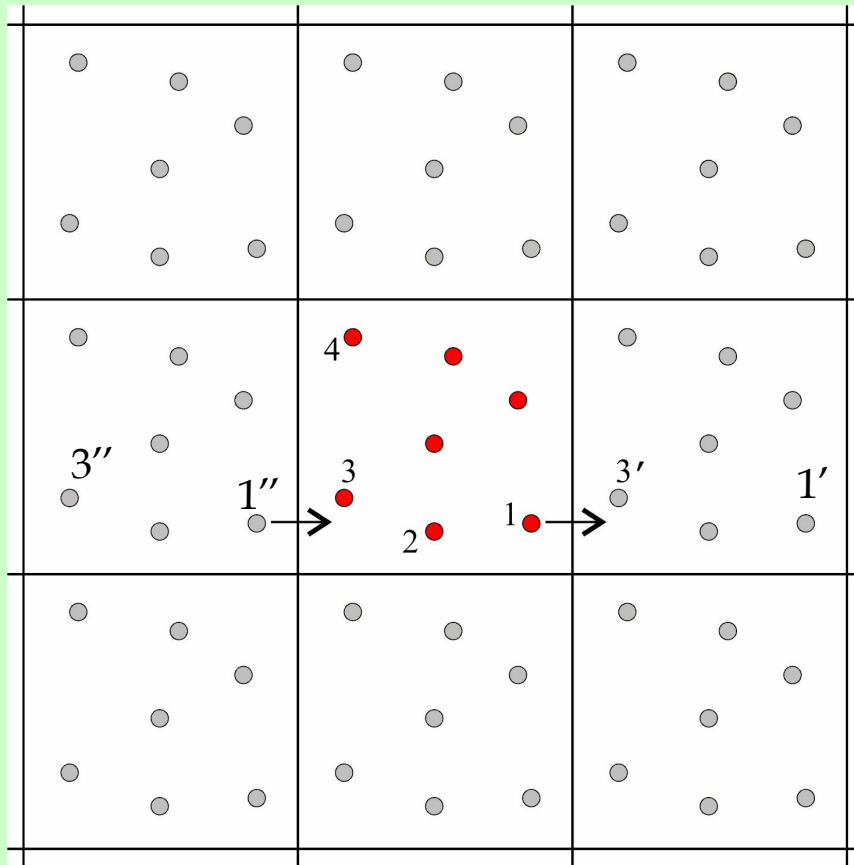


$$\frac{N_s}{N} \propto \frac{1}{R}$$

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

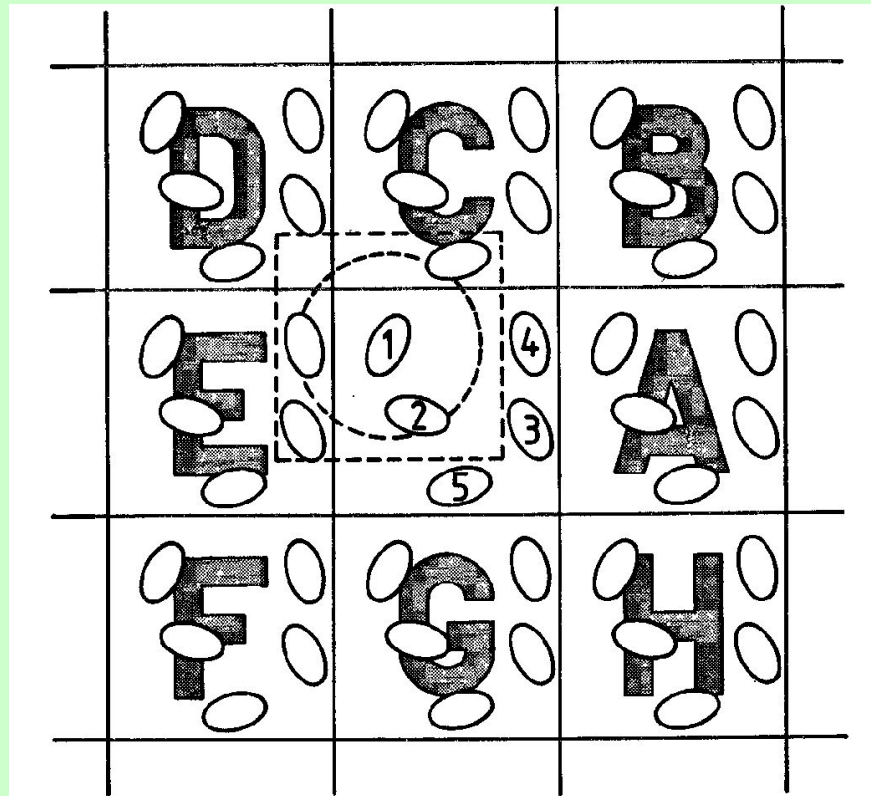


$1', 1'', \dots$  - периодические образы атома 1

$3', 3'', \dots$  - 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.

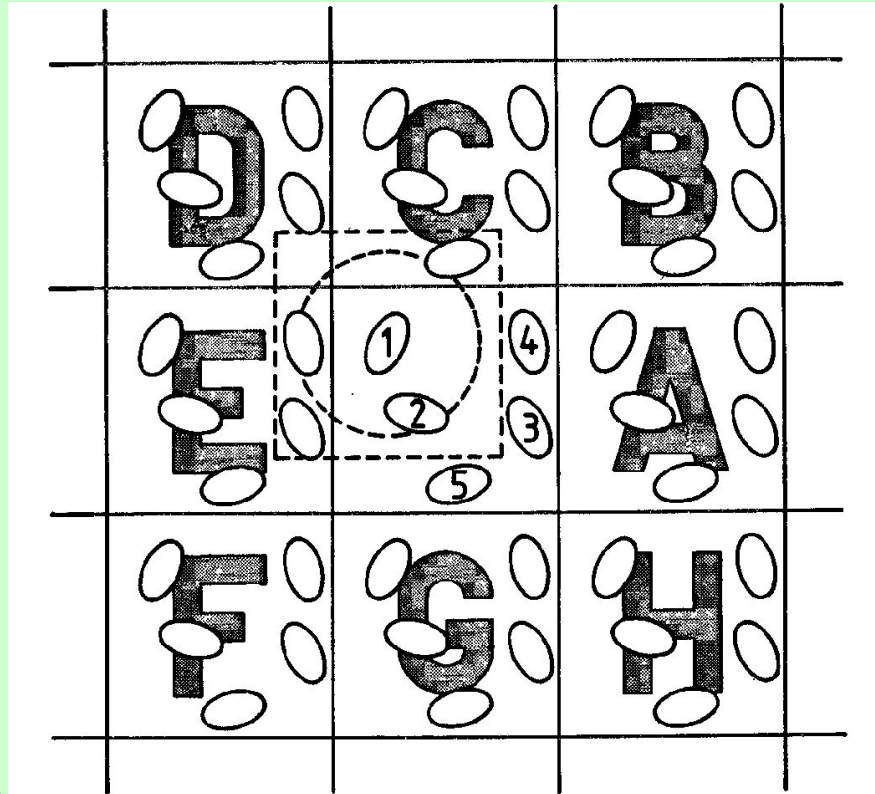
# Свойство расчетной ячейки



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.



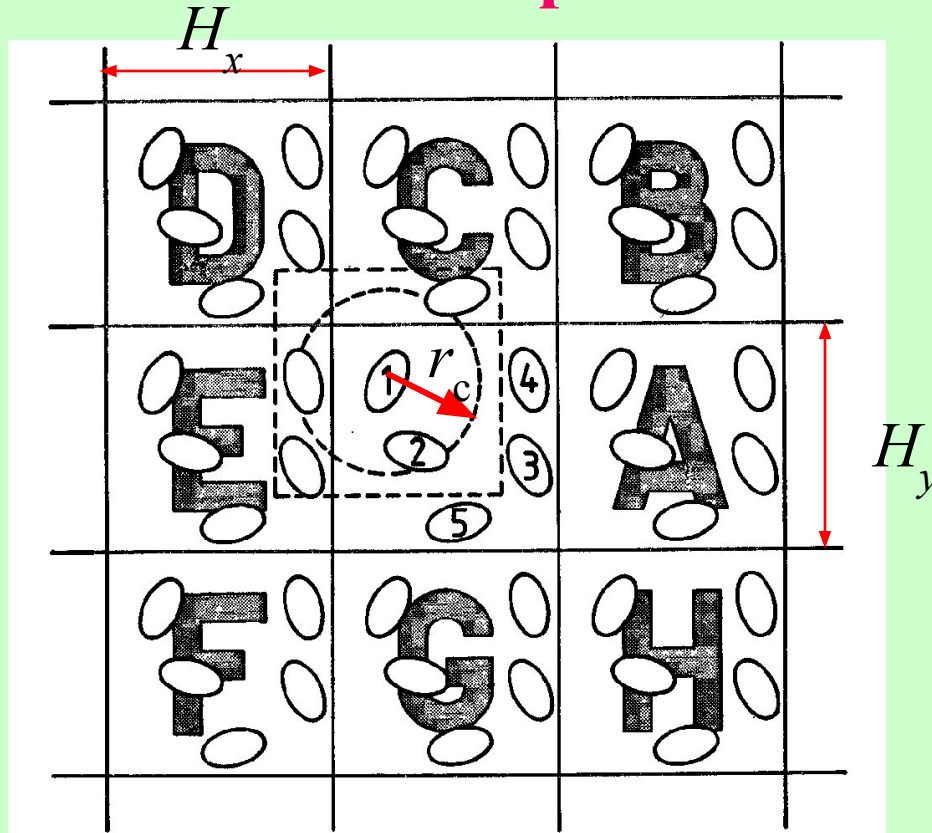
# Правило ближайшей частицы



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<sub>E</sub>, 4<sub>E</sub> и 5<sub>C</sub>. 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 1, 2).

# 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

$\Delta t$  – 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

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

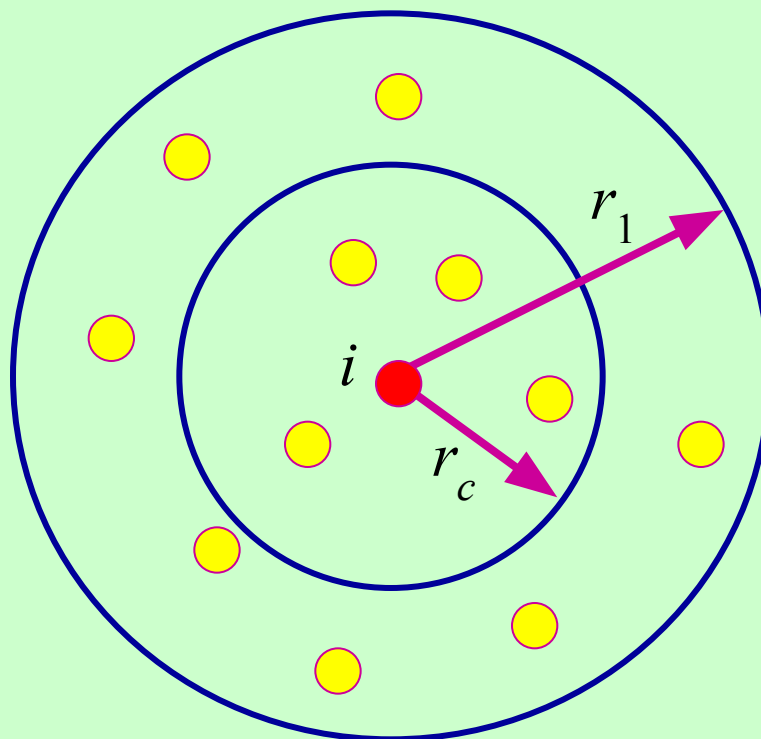
$$\overset{\boxtimes}{r}(t - \Delta t) = \overset{\boxtimes}{r}(t) - \overset{\boxtimes}{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\overset{\boxtimes}{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\overset{\boxtimes}{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

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

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

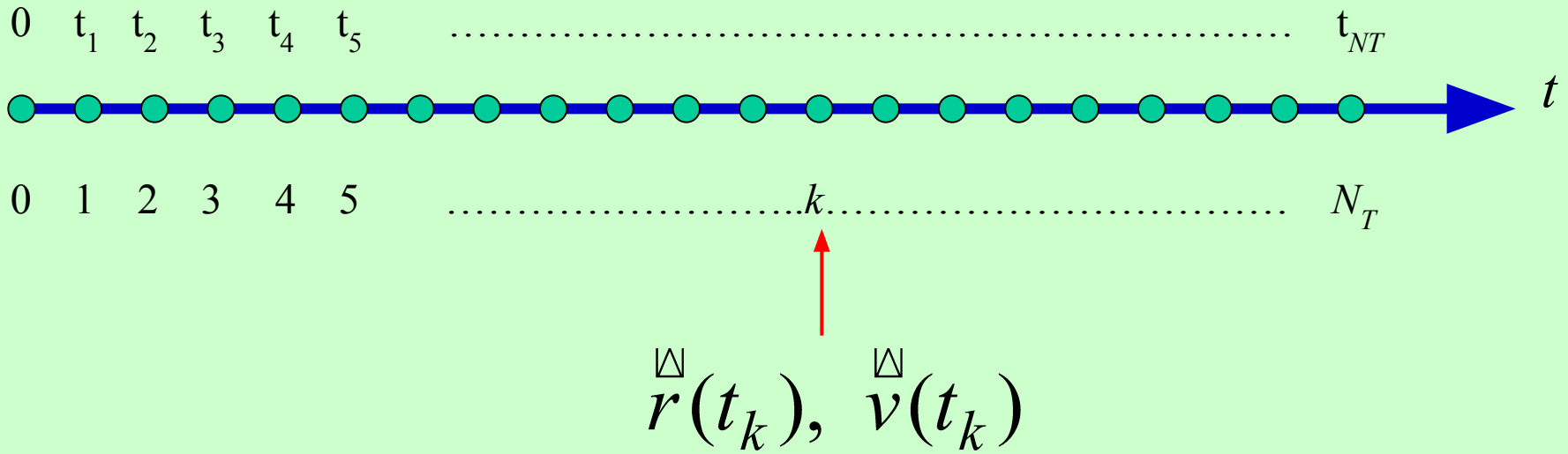
$$\overset{\boxtimes}{v}(t) = \frac{1}{2\Delta t}[\overset{\boxtimes}{r}(t + \Delta t) - \overset{\boxtimes}{r}(t - \Delta t)] + O(\Delta t^2)$$

# 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

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

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

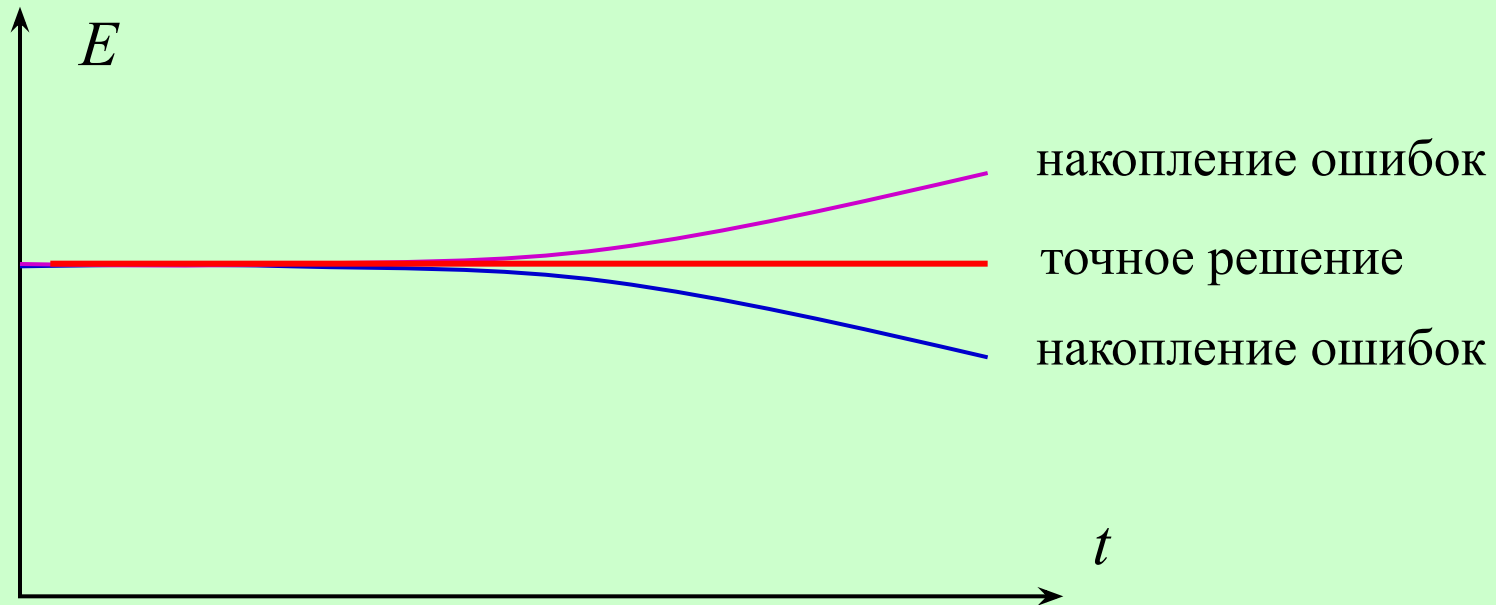
$$U = \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \varphi(|\overset{\square}{r}_i(t) - \overset{\square}{r}_j(t)|) \right\rangle \quad - \text{Средняя потенциальная энергия}$$

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

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

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

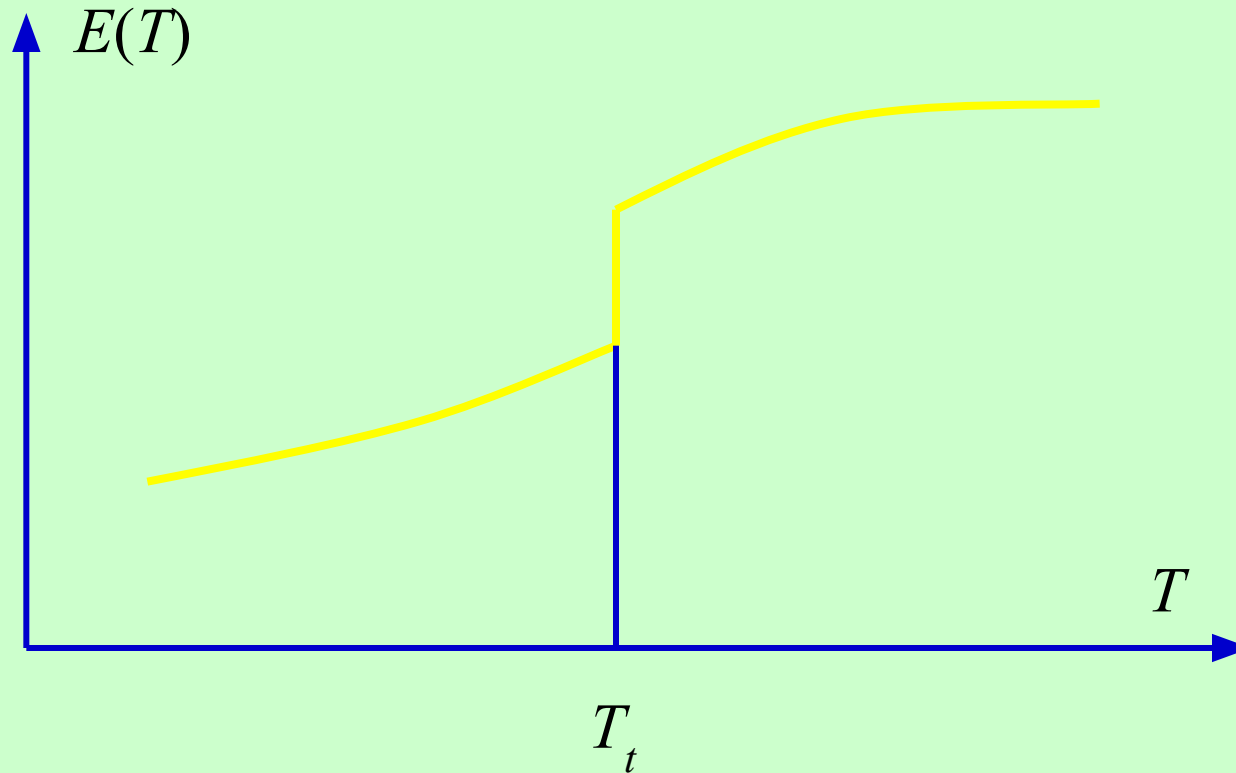
# Поведение полной энергии при моделировании



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



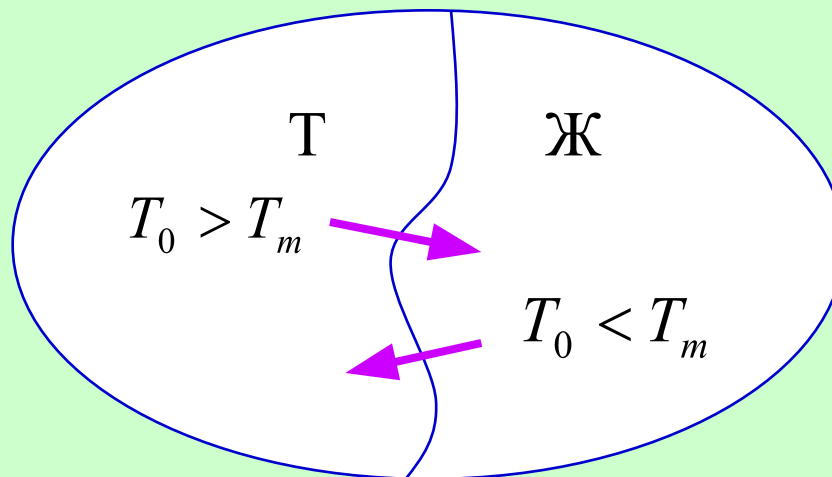
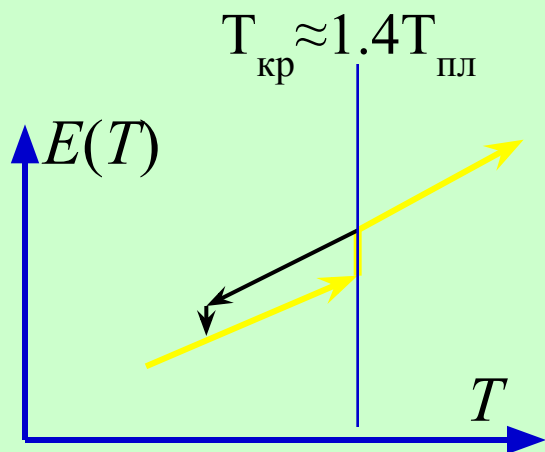
# Калорическая кривая (зависимость внутренней энергии от температуры)



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 твёрдого 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 твёрдая и жидкая фазы сосуществуют, имея одинаковую свободную энергию.

# Среднеквадратичные отклонения и диффузия

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

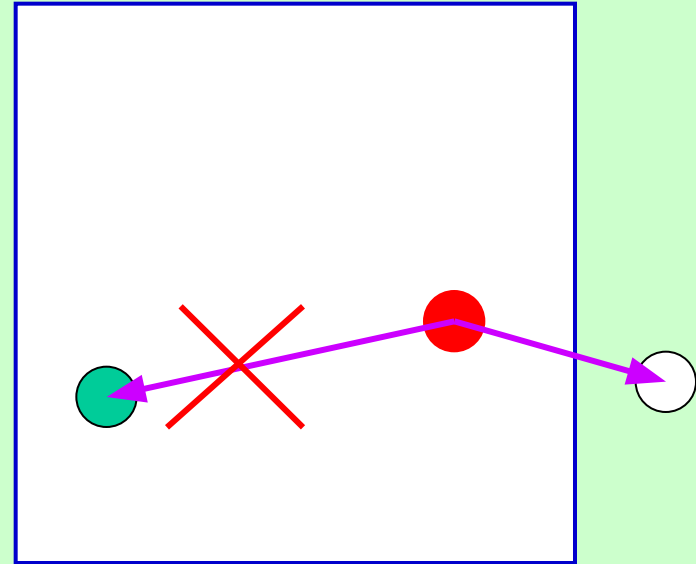
Уравнение Эйнштейна:

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

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.