

Лабораторные работы по курсу “Многомасштабное моделирование физических явлений и процессов”

Журавлев Андрей

27 апреля 2022 г.

Содержание

1	Плотная упаковка	3
1.1	Общие сведения	3
1.2	Метод оптимизации	5
1.3	Пример результата	6
1.4	Формата файла с описанием групп симметрий	8
1.5	Данные для валидации	9
1.6	Задание	9
2	Знакомство с пакетом Quantum Espresso	11
2.1	Подготовка к работе	11
2.2	Проведение вычислений	11
2.2.1	Общие примеры	11
2.2.2	Точность вычислений	15
2.2.3	Размер ячейки	16
2.2.4	Энергия когезии	17
2.3	Уравнение состояния	18
2.3.1	Металлические системы	20
2.4	Задание	21
3	Упругие константы в квантово-механических расчётах	22
3.1	Упругие константы	22
3.1.1	Модуль объёмной упругости	22
3.1.2	Упругие константы (c_{11})	23
3.1.3	Упругие константы (c_{44})	24
3.2	Задание	25
4	Параметрическая идентификация эмпирических потенциалов для молекулярно-динамических расчётов	27
4.1	Параметрическая идентификация	27
4.2	Общий вид решения	28
4.3	Потенциалы	30
4.3.1	Потенциал Терсоффа	30
4.3.2	Потенциал RGL	31
4.3.3	Дополнительные замечания	32
4.4	Задание	33
5	Список изменений	34
5.1	27.04.22	34
5.2	5.04.22	34
5.3	23.03.22	34
5.4	16.03.22	34

1 Плотная упаковка

1.1 Общие сведения

Позиции атомов обычно задаются в координатах решётки, относительно её базисных векторов. Таким образом координаты атомов либо лежат в полуинтервале $[0, 1)$, либо могут быть возвращены в него переносом на некоторое целое число периодов. На рисунках 1 и 2 изображён один набор атомов в пространстве решётки и мировом пространстве с периодическими образами. Использовать размеры атомов в пространстве решётки не удобно из-за того что атомы превращаются из сфер в эллипсы.

Рис. 1: Позиции центров атомов в координатах решётки

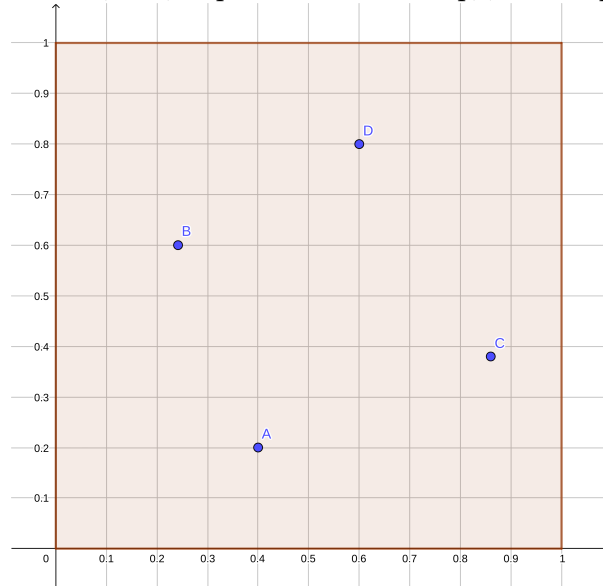
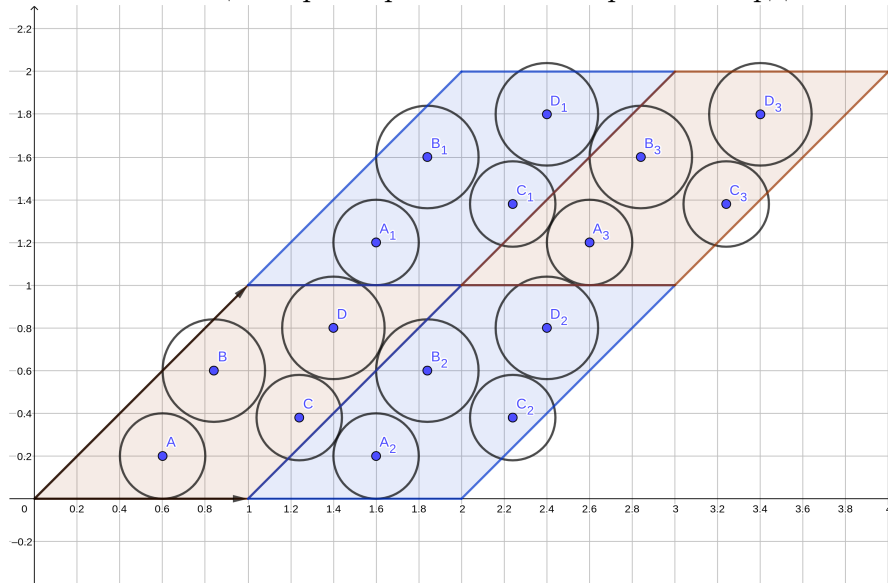


Рис. 2: Позиции и размеры атомов в мировых координатах



Рассмотрим пример перехода от координат решётки к мировым координатам. Базисные вектора имеют длины 1 и $\sqrt{2}$, а угол между ними равен 45° . Оперировать позициями атомов довольно удобно с помощью методов линейной алгебры, поэтому представим этот набор базисных

векторов в виде матрицы, а переход от координат решётки к координатам реального мира будет осуществляться применением этой матрицы к интересующему вектору.

$$B = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$B \cdot \begin{pmatrix} 0.4 \\ 0.2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.6 \\ 0.2 \end{pmatrix} \quad (2)$$

В случае необходимости обратный переход может быть произведён аналогично.

В наиболее общем случае задача поиска наиболее плотной упаковки атомов в ячейке может быть записана в виде задачи математической оптимизации с ограничениями.

$$\begin{aligned} & \underset{u,v}{\operatorname{argmin}} V(u) \\ & \text{s.t.: } d_{ij}(u, v) \geq r_i + r_j \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь u — набор параметров ячейки, которые в общем случае включают в себя шесть значений (a, b, c) — длины базисных векторов и α, β, γ — углы между базисными векторами, эти параметры влияют как на объём ячейки, так и на позиции атомов в мировых координатах. v — набор параметров которые относятся к степеням свободы атомов в неточечных позициях Уайкова, эти параметры влияют только на позиции атомов в мировых координатах. $V(u)$ — объём элементарной ячейки. $d_{ij}(u, v)$ — расстояние между атомами i и j . r_i — радиус i -го атома.

Задача является обычной задачей математической оптимизации с ограничениями типа неравенств. Записав её в таком виде далее можно применять произвольные методы оптимизации общего назначения для её решения.

В рамках лабораторных работ задача будет существенно ограничена. Материал будет иметь кубическую структуру элементарной ячейки. Среди всех атомов в элементарной ячейке будет только один подвижный атом с одной степенью свободы. Такую задачу можно записать следующим образом.

$$\begin{aligned} & \underset{a,t}{\operatorname{argmin}} a^3 \\ & \text{s.t.: } a \cdot d_{ij}(t) \geq r_i + r_j \end{aligned} \quad (4)$$

Расчёт расстояний между атомами следует производить в рамках соглашения о ближайшем образе. Расстоянием между атомами следует считать кратчайшее расстояние между всеми парами образов атомов. Для кубической ячейки вычисление такого расстояния можно произвести по следующему правилу. Для начала считаем расстояния между самими атомами по каждой из координат и получаем величины dx' , dy' и dz' . Далее по каждой координате выбираем кратчайшее расстояние между периодическими образами атомов следующим образом:

- Если $du' \in [-0.5, 0.5)$, то $du = du'$
- Если $du' \in [-1, -0.5)$, то $du = du' + 1$
- Если $du' \in [0.5, 1)$, то $du = du' - 1$

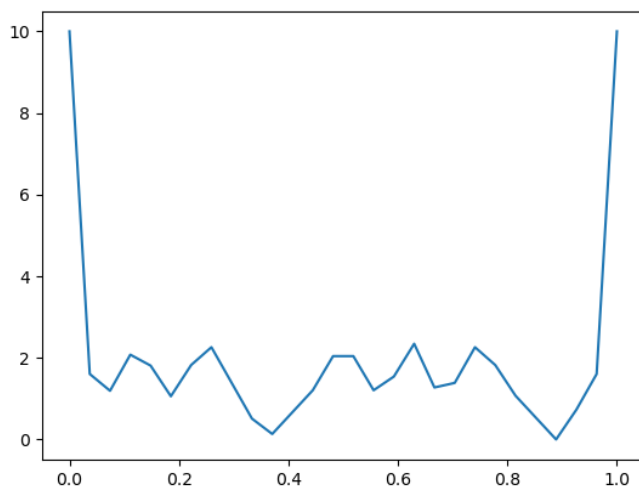
После получения истинных по координатам расстояний полное расстояние считается как обычное евклидово расстояние.

Важно отметить что подобный подход может не работать в случае непрямоугольных элементарных ячеек.

1.2 Метод оптимизации

Как было сказано ранее задача может быть записана в общем виде и решена с применением произвольных методов глобальной оптимизации. Проблемой является необходимость именно глобальной оптимизации, так как методов гарантированно и эффективно находящих глобальный минимум произвольной многоэкстремальной функции не существует, и даже в нашем элементарном случае штрафная функция за наложение атомов друг на друга не является унимодальной, её пример для Fe_3O_4 изображён на рисунке 3.

Рис. 3: Функция потерь в зависимости от позиции атома кислорода в минимальной элементарной ячейке Fe_3O_4



В рамках лабораторной работы для поиска оптимальной структуры можно использовать следующий алгоритм, который в данном случае гарантирует нахождение ответа с заранее заданной точностью.

Воспользуемся двумя фактами:

1. По мере увеличения размера ячейки от бесконечно малого до бесконечно большого будет существовать единственный размер ячейки точно вмещающий данную структуру, все меньшие ячейки структуру вместить не смогут, а все большие смогут.
2. Сдвиг атомов может производиться на величину их наложения друг на друга, без опасения пропуска локального минимума.

Первый факт позволяет нам использовать бинарный поиск для поиска оптимальной величины элементарной ячейки, если мы сможем составить процедуру определения достаточности размера ячейки. Второй же факт позволяет нам построить требуемую процедуру нахождения оптимального расположения атомов.

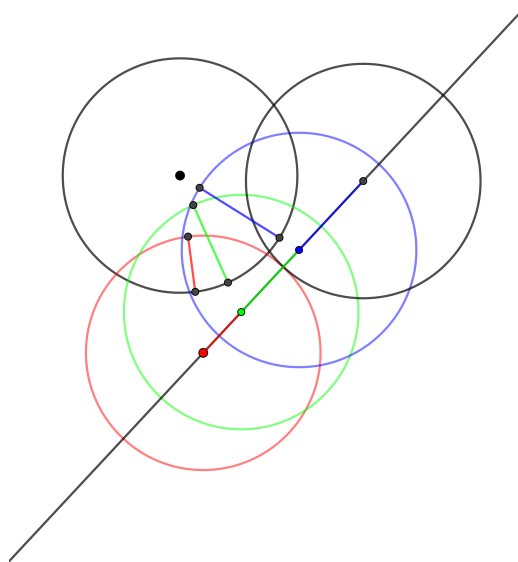
Рассмотрим алгоритм проверки достаточности размера ячейки.

1. Расположим атом в его начальной позиции Уайкова
2. Посчитаем штраф, полученный за наложение атомов
 - (а) Если штраф равен нулю, то размер ячейки признаётся допустимым и процедура завершается

- (b) В противном случае сдвинем подвижный атом на половину полученного штрафа
- i. Если параметр позиции атома превысил единицу, значит подвижный атом вышел за периодическую границу ячейки, а устойчивое положение найдено не было, размер ячейки признаётся недостаточным и процедура завершается
 - ii. В противном случае возвращаемся к шагу 2

В данном случае сдвиг производится на половину штрафа, так как две копии подвижного атома могут сдвигаться в противоположном направлении и их общий сдвиг друг относительно друга будет равен величине штрафа, ограничивающей допустимый шаг. В процессе работы такого алгоритма может оказаться так, что два атома прекратят пересекаться только в пределе на бесконечном числе шагов, поэтому для позиций атома следует использовать дискретную сетку допустимых положений, которые может занимать его центр. На рисунке 4 изображён пример перемещения атома, в примере перемещение происходит на полный штраф, начальная позиция атома изображена красным, далее идут зелёный, синий и чёрный.

Рис. 4: Перемещение атома в соответствии с алгоритмом



В рамках лабораторной работы можно как применить подобный алгоритм, так и придумать что-то своё или более общее.

1.3 Пример результата

В качестве примера рассмотрим результат оптимизации для соединения Fe_3O_4 . Данный материал имеет группу симметрий $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, атомы железа находятся в позициях Уайкова b и c с ионными радиусами 0.77\AA и 0.69\AA соответственно, а атомы кислорода находятся в позиции e с ионными радиусам 1.24\AA и имеют одну степень свободы.

Постоянная решётки $\approx 8.23\text{\AA}$, параметр свободного атома ≈ 0.359 . На рисунке 5 изображены атомы в начальных позициях Уайкова, два коричневых атома железа и красный атом кислорода. Далее на рисунке 6 изображена полная элементарная ячейка Fe_3O_4 . На рисунке 7 изображён кусочек бесконечного периодического кристалла с выделенной элементарной ячейкой.

Рис. 5: Начальные атомы Fe_3O_4 в позициях Уайкова

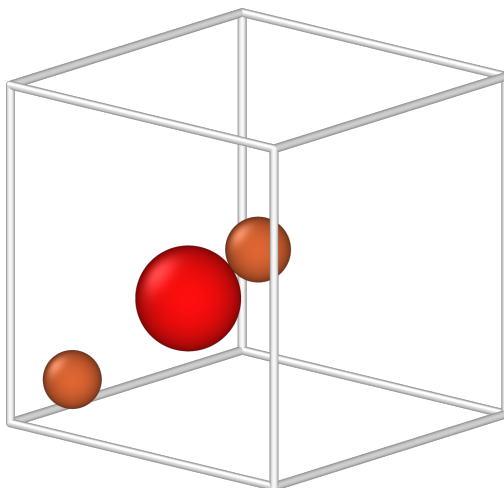


Рис. 6: Заполненная элементарная ячейка Fe_3O_4

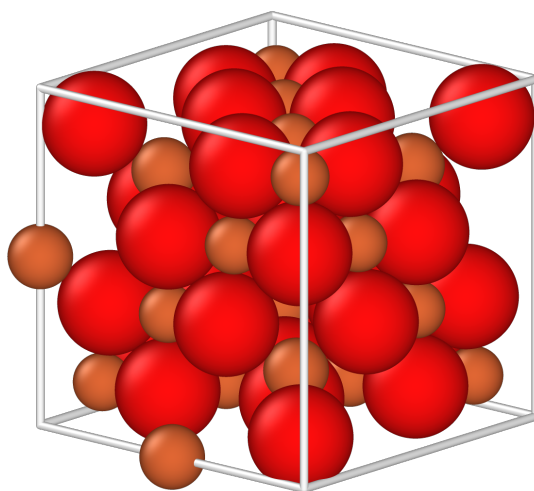
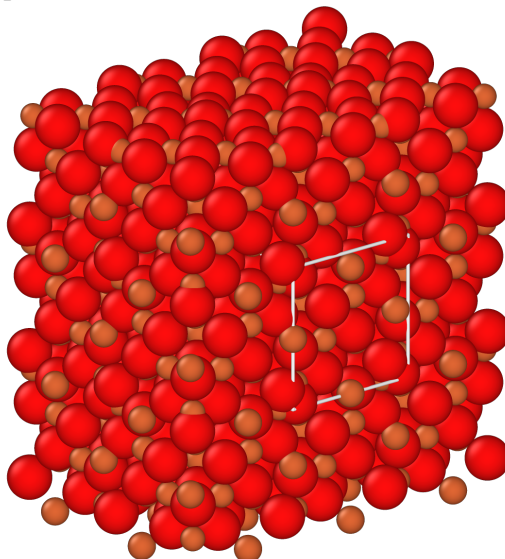


Рис. 7: Элемент кристалла Fe_3O_4 с выделенной элементарной ячейкой



1.4 Формата файла с описанием групп симметрий

В файле дано описание нескольких групп симметрий, каждая из которых имеет следующий формат.

1. В первой строке указано название группы симметрий
2. В следующей строке указано количество неравенств определяющих неприводимый элемент ячейки (n)
3. Далее идут n строк с неравенствами, описывающими неприводимый элемент
4. Затем идут n строк с описаниями преобразований для возврата точки в неприводимый элемент
5. В следующей строке указано количество преобразований описывающих группу (m)
6. Далее идут m строк с описанием преобразований
7. В следующей строке указано количество допустимых позиций Уайкова (k)
8. Далее идут k строк с описанием допустимых позиций Уайкова

Неравенства определяющие неприводимый элемент ячейки задаются четырьмя числами a , b , c и d , которые определяют неравенство $ax + by + cz > d$. Например четверка “-1 0 -1 -0.5” определяет неравенство $(-x - z > -0.5)$

Преобразования описываются строкой и четырьмя числами. Строка определяет линейную матрицу перехода а числа аффинную добавку. Каждая буква в строке определяет чему будет равна новая координата точки, первая буква отвечает за координату x , вторая — y , третья — z . Буква стоящая на каждой позиции говорит какая координата и с каким знаком переходит на это место, например x говорит о том, что на выбранное место переходит старое значение координаты x , а Y говорит о том, что на выбранное место переходит старое значение координаты y , но с минусом. Аффинная добавка определяется четырьмя числами x , y , z и d , которые задают вектор $((x, y, z)/d)$. Например строка “YzX 1 2 3 4” задает следующее преобразование:

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$$

Допустимые позиции Уайкова описываются строкой переменной длины, всегда присутствуют первые 7 элементов. Первая буква задаёт название позиции, следующее число задаёт количество атомов соответствующих этой позиции, следующее число — количество степеней свободы данного атома, и последние 4 числа задают начальную позицию атома в формате вектор/знаменатель. Далее идёт описание степеней свободы атома если они есть, каждая степень свободы описывается тремя числами — вектором вдоль которого возможно перемещение атома. Например строка “i 48 1 1 0 2 4 0 1 -1” описывает позицию с названием *i*, 48 атомами, допустимые позиции этого атома имеют одну степень свободы и задаются следующей прямой

$$\frac{1}{4} \left(\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} + t \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right)$$

1.5 Данные для валидации

Соединение	Тип связи	Группа	Позиции атомов	Размер решётки	Параметр свободного атома
CaO	Ионная	Fm3m	(a, Ca) (b, O)	4.8[Å]	
GaAs	Ковалентная	F43m	(a, As) (c, Ga)	5.6[Å]	
AlLaO ₃	Ионная	Pm3m	(a, Al) (b, La) (d, O)	3.9[Å]	
Fe ₃ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Fe) (c, Fe) (e, O)	8.4[Å]	0.359

1.6 Задание

В рамках лабораторной работы вам будет дан материал, его группа симметрий и позиции Уайкова атомов. Вам необходимо найти минимальную константу решётки при которой может существовать подобное соединение, позицию свободного атома и изобразить полученную кристаллическую структуру. В выборе языков программирования и методов поиска вы не ограничены, можете делать как рассказывалось на семинаре, можете применить какой-нибудь более общий метод.

Варианты лабораторной работы №1

Вариант	Соединение	Тип связи	Группа	Позиции атомов
1	AsCu ₃ S ₄	Ковалентная	P43m	(a, As) (c, Cu) (e, S)
2	CaB ₆	Ковалентная	Pm3m	(a, Ca) (f, B)
3	FeAl ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Fe) (c, Al) (e, O)
4	FeCr ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Fe) (c, Cr) (e, O)
5	FeV ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Fe) (c, V) (e, O)
6	LaB ₆	Ковалентная	Pm3m	(a, La) (f, B)
7	MgAl ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Mg) (c, Al) (e, O)

Продолжение на следующей странице

Варианты лабораторной работы №1 (Продолжение)

8	MgCr_2O_4	Ионная	Fd3m	(b, Mg) (c, Cr) (e, O)
9	MgFe_2O_4	Ионная	Fd3m	(b, Mg) (c, Fe) (e, O)
10	Mn_3O_4	Ионная	Fd3m	(b, Mn) (c, Mn) (e, O)
11	NiAl_2O_4	Ионная	Fd3m	(b, Ni) (c, Al) (e, O)
12	NiFe_2O_4	Ионная	Fd3m	(b, Ni) (c, Fe) (e, O)
13	UB_{12}	Ковалентная	Fm3m	(a, U) (i, B)
14	ZnAl_2O_4	Ионная	Fd3m	(b, Zn) (c, Al) (e, O)
15	ZnMn_2O_4	Ионная	Fd3m	(b, Zn) (c, Mn) (e, O)

В ионных кристаллах атом в позиции b имеет заряд 2 и 4 непосредственных соседа, атом в позиции c имеет заряд 3 и 6 непосредственных соседей, а кислород имеет заряд 2 и 4 непосредственных соседа.

Номер варианта определяется номером в списке группы.

2 Знакомство с пакетом Quantum Espresso

2.1 Подготовка к работе

Установите пакет Quantum Espresso скачав его с официального сайта:

<https://gitlab.com/QEF/q-e>.

В системах основанных на Linux, скорее всего, вам понадобится доустановить пакеты отвечающие за компилятор Fortran и библиотеку MPI, для Ubuntu это пакеты gfortran, libopenmpi-dev и openmpi-bin.

Соберите базовый вариант Quantum ESPRESSO распаковав архив и выполнив в разархивированной директории следующие команды.

```
./configure  
make -j 4 pw
```

Здесь 4 — это количество процессов для параллельной сборки.

В поддиректории bin появятся необходимые собранные программы.

Если вы в достаточной степени разбираетесь в сборке программных пакетов из исходных кодов и администрировании своей системы, то можете продолжить полную установку программ в системные директории, либо собрать Quantum ESPRESSO с поддержкой вычислений на GPU при наличии видеокарты с поддержкой CUDA, в рамках лабораторных работ нам будет достаточно и базовой версии.

Для запуска собранных программ вы можете как указывать полный путь к ним:

```
/path/to/qe/bin/pw.x -in input-file
```

Так и добавить папку с исполняемыми файлами в переменную окружения PATH и запускать их без указания полного пути:

```
export PATH="/path/to/qe/bin:$PATH"  
pw.x -in input-file
```

Запуск вычислений в многопоточном режиме производится с помощью библиотеки MPI:

```
mpirun -n 4 pw.x -in input-file
```

Здесь 4 — это количество процессов.

2.2 Проведение вычислений

2.2.1 Общие примеры

Рассмотрим базовый конфигурационный файл для QE, определяющий задачу, которую будет решать пакет:

```
&control  
  calculation = 'scf'  
  prefix = 'cubic'  
  pseudo_dir = '../sssp/'  
  outdir = './out/'  
/  
&system  
 ibrav = 1  
A = 6.46  
nat = 8  
ntyp = 1
```

```

ecutwfc = 70
ecutrho = 560
/
&electrons
/
ATOMIC_SPECIES
  Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Sn 0.0 0.0 0.0
  Sn 0.0 0.5 0.5
  Sn 0.5 0.0 0.5
  Sn 0.5 0.5 0.0
  Sn 0.25 0.25 0.25
  Sn 0.25 0.75 0.75
  Sn 0.75 0.25 0.75
  Sn 0.75 0.75 0.25
K_POINTS automatic
  8 8 8 0 0 0

```

Данный входной файл требует от QE найти решение уравнения Шрёдингера для заданной системы без каких-либо дополнительных требований.

Входной файл состоит из нескольких блоков, каждый из которых обязательно должен присутствовать во входном файле и все блоки должны находиться в фиксированном порядке. Блоки, чьё имя начинается с “&”, являются блоками именованных параметров, каждый такой блок содержит набор именованных параметров, по одному в строке и заканчивается строкой “/”. Остальные блоки не содержат признака конца блока, их длина определяется либо какими-либо именованными параметрами, либо свойствами блока, идущими в той же строке после его имени. Строки с комментариями обозначаются восклицательным знаком.

Блок `&control` описывает общие характеристики расчёта:

`calculation` — тип расчёта, строка “scf” задаёт требование провести решение уравнения Шрёдингера

`prefix` — имя расчёта

`pseudodir` — директория, в которой располагаются необходимые псевдопотенциалы

`outdir` — директория в которой будут создаваться необходимые временные и выходные файлы

Блок `&system` описывает общие характеристики системы и параметры сходимости процесса вычислений:

`ibrav` — тип решётки Браве для расчёта, 1 — примитивная кубическая решётка, 2 — гранецентрическая кубическая решётка, 0 — свободный вид решётки.

`A` — линейный размер ячейки решётки в ангстремах

`nat` — количество атомов, участвующих в расчёте

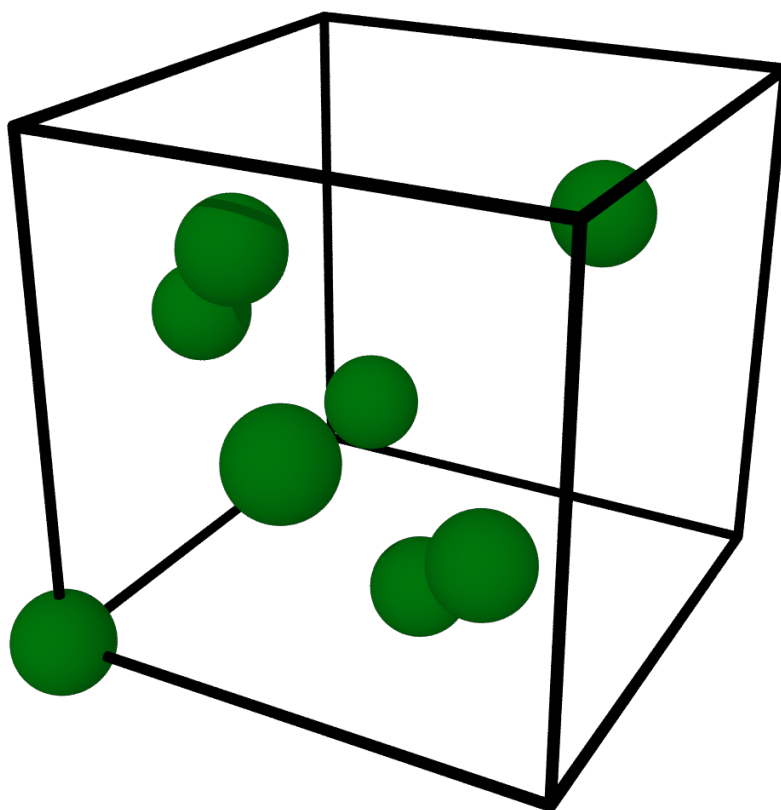
`ntyp` — количество типов атомов, участвующих в расчёте

`ecutwfc` — энергия отсечения волновых функций в Ридбергах ($\sim 13.6056\text{эВ}$), данное свойство отвечает за точность вычислений и на его выборе мы остановимся подробнее позже

`ecutrho` — энергия отсечения плотности зарядов и потенциалов в Ридбергах, также отвечает за точность вычислений

Блок `ATOMIC_SPECIES` описывает типы атомов участвующих в расчёте в виде троек состоящих из имени атома, его атомной массы в атомных единицах массы и соответствующего псевдопотенциала.

Блок `ATOMIC_POSITIONS` описывает начальные позиции атомов участвующих в расчёте. Ключевое слово `crystal` указывает на то, что позиции задаются в координатах решётки, то есть реальной позицией атома будет произведение матрицы базисных векторов на вектор заданный здесь. Для задания атома сначала указывается его тип, а затем расположение. В данном примере олово имеет алмазную кристаллическую решётку и его элементарная ячейка будет выглядеть следующим образом:



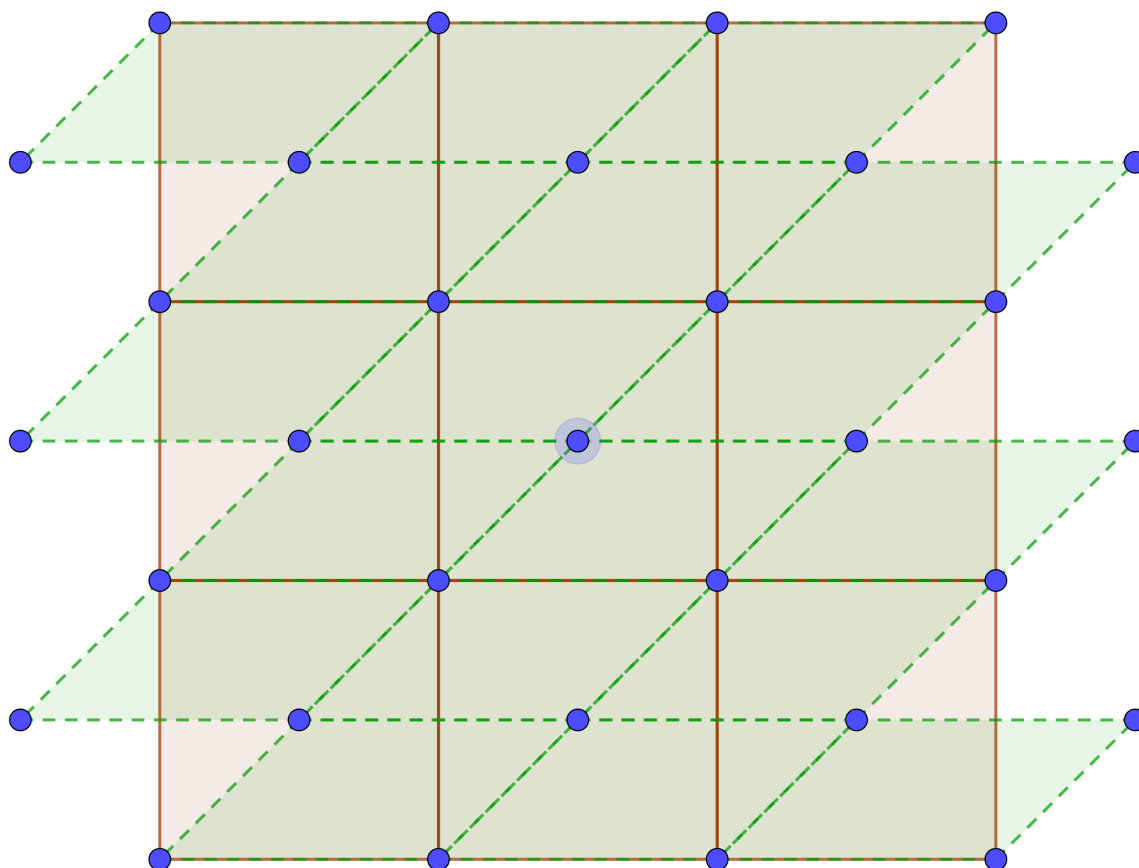
Все расчёты проводятся в рамках бесконечного периодического кристалла, то есть заданная элементарная ячейка бесконечно периодически продолжается во всех направлениях.

Блок `K_POINTS` описывает вычислительную сетку, на которой будут проводиться вычисления. Свойство `automatic` просит QE сгенерировать её автоматически. Далее идут шесть чисел, первые три указывают её размеры по каждому измерению, следующие три отвечают за сдвиг ячеек решётки и могут быть в пределах от 0 до 1, что означает сдвиг на пол длины ячейки, что может быть выгодно для более полного использования периодичности некоторых структур.

После расчёта в выходном потоке будет вся интересующая нас информация, на данный момент нас будет интересовать только полная энергия системы, которую можно найти в файле по восклицательному знаку в начале строки.

```
! total energy = -1305.91272886 Ry
```

Время квантовомеханических расчётов существенно зависит от объёма моделируемого пространства и количества исследуемых атомов, поэтому при расчётах всегда стоит использовать самую маленькую область, которая полностью описывает кристалл. Для ряда решёток можно выбрать элементарные ячейки специальной формы, которые будут задавать эквивалентные бесконечные кристаллы используя меньшие объёмы и меньшее количество атомов. В двумерном варианте можно рассмотреть следующий пример:



Здесь изображены два эквивалентных представления одного кристалла. Коричневые-квадратные ячейки содержат два атома, а зелёные-наклонные один а также имеют меньший объём.

Аналогичное преобразование можно произвести и с алмазной решёткой. Для алмазной и гранецентрической решёток более выгодной ячейкой является ячейка, построенная на базисных векторах соответствующих центрам граней элементарной ячейки $\{(0.0, 0.5, 0.5), (0.5, 0.0, 0.5), (0.5, 0.5, 0.0)\}$ (в QE набор базисных векторов несколько отличаются но идея остаётся та же: $\{(-0.5, 0.0, 0.5), (0.0, 0.5, 0.5), (-0.5, 0.5, 0.0)\}$). Данный базис позволяет задать алмазную кристаллическую ячейку всего двумя атомами.

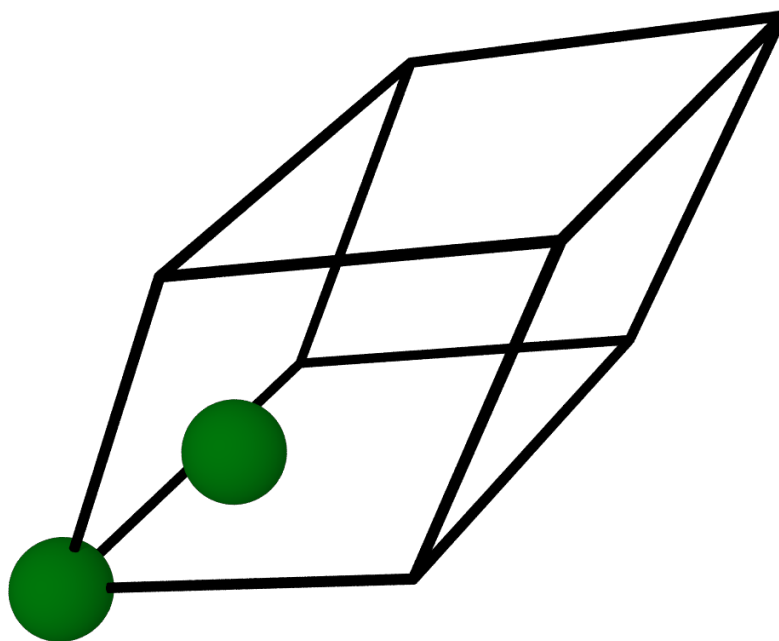
```
&control
  calculation = 'scf'
  prefix = 'base'
  pseudo_dir = '../sssp/'
  outdir = './out/'
/
```

```

&system
 ibrav = 2
A = 6.46
nat = 2
ntyp = 1
ecutwfc = 70
ecutrho = 560
/
&electrons
/
ATOMIC_SPECIES
  Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Sn 0.0 0.0 0.0
  Sn 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
  8 8 8 0 0 0

```

Заданная таким способом ячейка будет выглядеть следующим образом:



Её полная энергия в четыре раза меньше энергии ячейки с восемью атомами, как и должно быть:

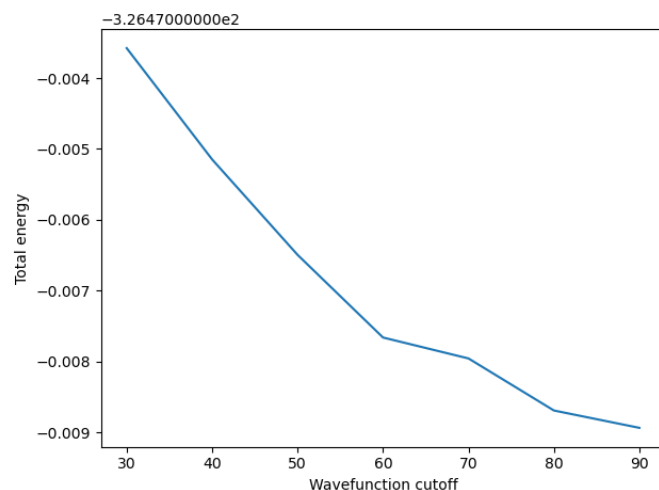
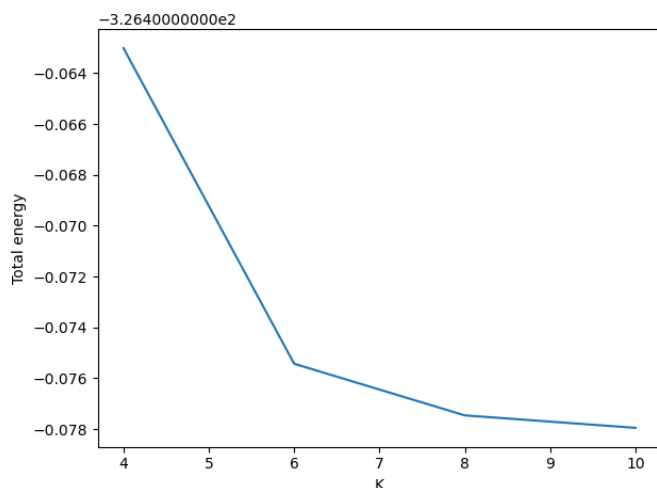
```
!   total energy           =   -326.47746310 Ry
```

2.2.2 Точность вычислений

За точность вычислений в нашем случае отвечают три параметра: `ecutwfc`, `ecutrho` и размер решётки в блоке `K_POINTS`, их увеличение ведёт к уточнению результатов, но при это замедляет

расчёты и увеличивает количество требуемой памяти. Данные параметры необходимо подобрать таким образом чтобы точность вычислений была на приемлемом уровне, а сами вычисления не требовали слишком много времени и оперативной памяти. Для этого проведём набор расчётов с различными параметрами `ecutwfc` и `K_POINTS`, и выберем некоторый компромиссный набор, улучшение которого не даёт существенного изменения в полной энергии системы. Варьирование `ecutrho` производить не будем, так как обычно его можно установить равным четырём или восьми `ecutwfc` в зависимости от типа псевдопотенциала.

```
&control
  calculation = 'scf'
  prefix = 'base'
  pseudo_dir = '../sssp/'
  outdir = './out/'
/
&system
 ibrav = 2
  A = 6.46
  nat = 2
  ntyp = 1
  ecutwfc = $ecutwfc
  ecutrho = $ecutrho
/
&electrons
/
ATOMIC_SPECIES
  Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Sn 0.0 0.0 0.0
  Sn 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
  $k $k $k 0 0 0
```



Необходимо выбрать некоторый набор параметров при котором дальнейшее его изменение не будет приводить к существенному ($> 10^{-3} Ry$) изменению полной энергии.

2.2.3 Размер ячейки

Для определения равновесного размера ячейки в QE существует специальный режим вычислений: “vc-relax”. Этот режим проводит релаксацию системы с возможным изменением размеров элементарной ячейки. Входной файл для данного режима выглядит следующим образом:

```
&control
  calculation = 'vc-relax'
```



```

prefix = 'base'
pseudo_dir = '../sssp/'
outdir = './out/'
/
&system
 ibrav = 2
A = 6.46
nat = 2
ntyp = 1
ecutwfc = 70
ecutrho = 560
/
&electrons
  conv_thr = 1.d-8
/
&ions
/
&cell
/
ATOMIC_SPECIES
  Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Sn 0.0 0.0 0.0
  Sn 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
  8 8 8 0 0 0

```

Тип задачи заменяется на “vc-relax”, в блоке отвечающем за электронные вычисления добавляется параметр `conv_thr`, который отвечает за сходимость самосогласованных вычислений. Также добавляются два блока отвечающие за параметры релаксации ионов (`&ions`) и ячейки (`&cell`), нас здесь устроят значения по умолчанию поэтому оставим их пустыми.

В процессе решения данной задачи QE на протяжении нескольких шагов будет проводить решение уравнения Шрёдингера для систем различных конфигураций и выводить размеры и полные энергии полученных систем. Нас интересуют последний блок `CELL_PARAMETERS` и последняя полная энергия.

```

...
CELL_PARAMETERS (alat= 12.20763077)
-0.514683371  0.000000000  0.514683371
-0.000000000  0.514683371  0.514683371
-0.514683371  0.514683371  0.000000000
...
!   total energy              =   -326.48261578 Ry
...

```

Блок `CELL_PARAMETERS` описывает базисные вектора элементарной ячейки и в данном случае можно видеть что все они удлинились в ~ 1.029 раз это значит что размер элементарной ячейки предсказанный QE ~ 6.65 .

2.2.4 Энергия когезии

Потенциальная энергия сама по себе не имеет какого-либо полезного смысла так как она зависит от выбора начала её отсчёта и может варьироваться у разных псевдопотенциалов. Интерес же представляют разности потенциальных энергий, например энергия когезии, мера того на сколько атому более энергетически выгодно находится в кристалле чем изолировано.

В рамках квантовой механики непериодические расчёты обычно не проводятся, и для моделирования одно изолированного атомы мы просто разместим один атом в огромную элементарную ячейку.

```

&control
  calculation = 'scf'
  prefix = 'single'
  pseudo_dir = '../sssp/'
  outdir = './out/'
/
&system
  ibrav = 1
  A = 20.0
  nat = 1
  ntyp = 1
  ecutwfc = 70
  ecutrho = 560
  occupations = 'fixed'
  nspin = 2
  tot_magnetization = 2
/
&electrons
/
ATOMIC_SPECIES
  Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Sn 0.0 0.0 0.0
K_POINTS gamma

```

Зададим элементарную ячейку размером 20 ангстрем. Для изолированного атома следует учитывать его намагниченность, для этого скажем что все электроны находятся на своих фиксированных орбиталях: `occupations = 'fixed'`. Затем укажем QE что требуется проводить расчёт с учётом спинов атомов: `nspin = 2`. И зададим магнетизацию атома, которая равна количеству неспаренных электронов на внешних орбиталях атома: `tot_magnetization = 2`.

Расчётные сетки строятся не в обычном пространстве а в обратном что приводит к неожиданным последствиям, чем больше расчётная область, тем более грубой может быть сетка. Расчёты в очень больших системах можно проводить на специальной сетке с одной точкой, для этого зададим её специальный вариант с помощью свойства `gamma` для блока `K_POINTS`.

Полная энергия такой системы будет равна

```
!   total energy           =   -163.00896430 Ry
```

А энергия когезии соответственно $(-326.48261578/2 - -163.0089643) \cdot 13.6056980659 \approx -3.16 \text{ эВ}$, что примерно соответствует табличным данным.

2.3 Уравнение состояния

Рассмотрим зависимость давления в системе от изменения её объёма. Для описания данной связи используются различные уравнения состояния. В рамках лабораторной работы воспользуемся уравнением Бёрча-Мурнагана.

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right) \left(1 + \frac{3}{4}(B'_0 - 4) \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right) \quad (5)$$

Здесь E_0 — равновесная энергия, V_0 — равновесный объём, B_0 — объёмный модуль упругости, B' — производная объёмного модуля упругости по давлению. В рамках наших расчётов не слишком удобно использовать зависимость давления от объёма, более удобным является использование зависимости энергии от объёма.

$$E(V) = E(V_0) + \frac{9V_0B_0}{16} \left(\left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 B'_0 + \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right) \quad (6)$$

Для того чтобы идентифицировать свободные параметры необходимо произвести несколько расчётов энергии с решётками различных размеров, а затем произвести параметрическую идентификацию заданной кривой. Для начала проведём один базовый расчёт энергии для системы с константой решётки, полученной в рамках предыдущих шагов.

```
&control
  calculation = 'scf'
  prefix = 'cubic'
  pseudo_dir = '../sssp/'
  outdir = './out/'
/
&system
 ibrav = 2
A = 6.64970915332
nat = 2
ntyp = 1
ecutwfc = 70
ecutrho = 560
/
&electrons
  conv_thr = 1.d-8
/
ATOMIC_SPECIES
  Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Sn 0.0 0.0 0.0
  Sn 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
  8 8 8 0 0 0
```

Затем будем варьировать постоянную решётки (A) на $\pm 1\%$, 2% , ..., 5% , производить аналогичные вычисления и объединять все эти данные в одну таблицу. Собрав достаточный массив данных проведём параметрическую идентификацию уравнения состояния.

```
def eos(v, a, b, c):
    return a + b * v + c * v**2

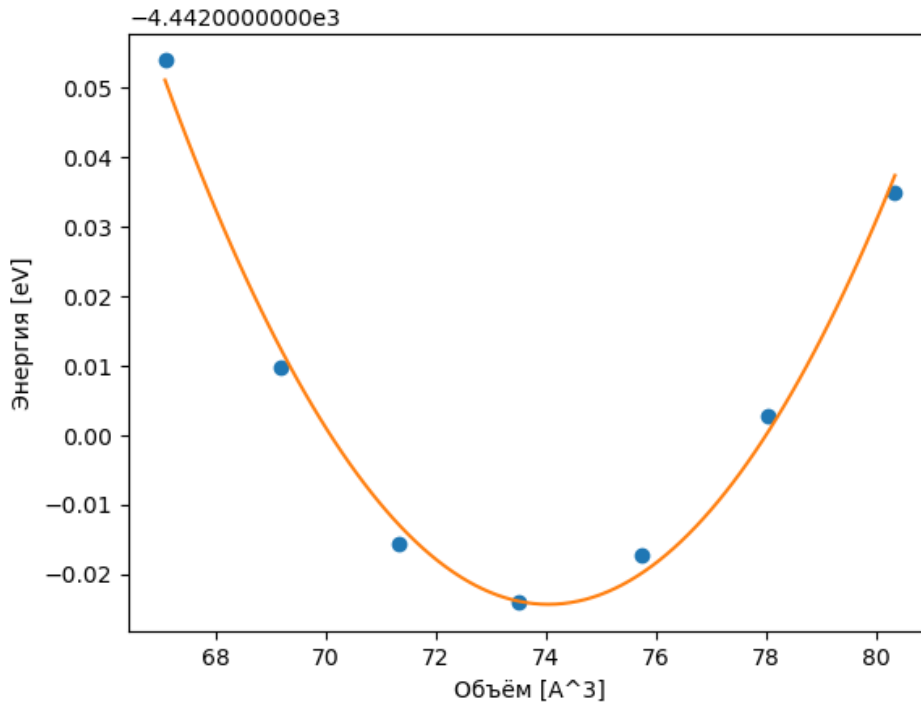
volumes = []
energies = []

# Собираем массивы volumes и energies
# ...

fit, cov = opt.curve_fit(eos, volumes, energies)

# равновесный объём ячейки --- точка минимума энергии
# домножаем на 4, так как специальная ячейка в 4 раза меньше кубической
equilibrium_volume = -fit[1] / fit[2] / 2 * 4
lattice_constant = equilibrium_volume**(1 / 3)
# объёмный модуль упругости
# множитель 160.2 для перевода эВ/А^3 в ГПа
bulk_modulus = fit[2] * 2 * (equilibrium_volume / 4) * 160.2
```

Рис. 8: Полученная зависимость энергии от объёма



2.3.1 Металлические системы

Металлические системы имеют существенно более высокую подвижность электронов что позволяет им с лёгкостью переходить между орбиталями. По умолчанию все электроны в расчётах занимают фиксированные энергетические уровни, и решение уравнения Шрёдингера требует интегрирования разрывных функций, что ухудшает или делает абсолютно невозможной сходимость решения. Для решения этой проблемы электронные орбитали необходимо размыть, такой вычислительный трюк позволяет существенно улучшить сходимость решения.

```
&control
  calculation = 'vc-relax'
  prefix = 'base'
  pseudo_dir = '../sssp/'
  outdir = './out/'
/
&system
 ibrav = 2
  A = 3.9
  nat = 1
  ntyp = 1
  ecutwfc = 100
  ecutrho = 800
  occupations = 'smearing'
  smearing = 'cold'
  degauss = 0.02
/
&electrons
  conv_thr = 1.d-8
/
&ions
/
&cell
```

```

/
ATOMIC_SPECIES
Pt 195.084 Pt.pbe-spf-nrrkjus_psl.1.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Pt 0 0 0
K_POINTS automatic
8 8 8 0 0 0

```

После включения размытия (`occupations = 'smearing'`) необходимо задать его тип (`smearing = 'cold'`) и величину (`degauss = 0.02`). Тип и величина размытия в данном случае являются компромиссными для всех вариантов лабораторных работ, но в общем случае они должны подбираться исходя из допустимых потерь в точности решения.

Расчёт для изолированного атома не изменяется.

2.4 Задание

В рамках данной лабораторной работы вам необходимо для вашего материала определить постоянную решётки и энергию когезии и провести идентификацию параметров уравнения состояния Бёрча-Мурнагана на не менее чем девяти точках.

Для этого на первом этапе определите параметры `ecutwfc`, `ecutrho`, `K_POINTS`, которые позволят вам проводить расчёты с достаточной точностью и постройте графики зависимости энергии от заданных параметров. Затем определите с полученными параметрами проведите необходимые расчёты.

Варианты лабораторной работы №2

Вариант	Элемент	Тип решётки	Электронная структура	ecutrho/ecutwfc
1	Al	Гранецентрическая	Металлическая	8
2	C	Алмазная	Неметаллическая	8
3	Ca	Гранецентрическая	Металлическая	8
4	Cu	Гранецентрическая	Металлическая	4
5	Ge	Алмазная	Неметаллическая	8
6	Pd	Гранецентрическая	Металлическая	4
7	Rh	Гранецентрическая	Металлическая	4
8	Si	Алмазная	Неметаллическая	8
9	Sr	Гранецентрическая	Металлическая	8

Все металлические элементы имеют гранецентрированную решётку, а с неметаллические алмазную.

Номер варианта определяется номером в списке группы n следующим образом: $(n - 1) \bmod 9 + 1$.

3 Упругие константы в квантово-механических расчётах

3.1 Упругие константы

Помимо энергии когезии интерес обычно представляют упругие константы материалов, которые также можно рассчитать на основании изменения энергии при деформации ячейки. Рассчитаем объёмный модуль упругости (B) и константы эластичности (c_{ij}).

Все упругие константы можно рассчитать как вторые производные энергии по некоторой деформации. Деформации могут быть довольно сложными, поэтому нам придётся задавать ячейку её базисными векторами, а не выбирать из стандартных. Рассмотрим как в Quantum ESPRESSO задать кристаллическую ячейку произвольной формы.

```
&control
  calculation = 'scf'
  prefix = 'cubic'
  pseudo_dir = '../sssp/'
  outdir = './out/'
/
&system
  ibrav = 0
  A = 6.64970915332
  nat = 2
  ntyp = 1
  ecutwfc = 70
  ecutrho = 560
/
&electrons
  conv_thr = 1.d-8
/
ATOMIC_SPECIES
  Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Sn 0.0 0.0 0.0
  Sn 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
  8 8 8 0 0 0
CELL_PARAMETERS alat
  0.00 0.50 0.50
  0.50 0.00 0.50
  0.50 0.50 0.00
```

Указываем что решётка будет иметь нестандартный вид и мы хотим задать её явно ($\text{ibrav} = 0$), решётка такого типа задаётся своими базисными векторами в блоке `CELL_PARAMETERS`, каждая строка является очередным базисным вектором, свойство блока `alat` говорит о том, что базисные вектора необходимо умножить на постоянную решётки (A).

Если провести этот расчёт то можно убедиться в том, что его результат совпадает с результатом расчёта, проведённого для релаксации элементарной ячейки.

3.1.1 Модуль объёмной упругости

Начнём с объёмного модуля упругости, который обсуждался ранее. Соответственно матрица деформации, применяемая к материалу, выглядит следующим образом:

$$D_B(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \alpha \end{pmatrix} \quad (7)$$

А сам модуль объёмной упругости вычисляется следующим образом:

$$B = \frac{1}{9\Omega} \frac{d^2 E(D_B(\alpha))}{d\alpha^2} \quad (8)$$

Здесь Ω — объём системы, а вторую производную энергии можно оценить численно с помощью конечных разностей.

Создадим два входных файла, отвечающих за сжатое и растянутое состояние решётки, изменять размеры решётки будем на 1%. Блоки базисных векторов будут выглядеть следующим образом:

Сжатая решётка	Растянутая решётка
CELL_PARAMETERS alat 0.0 0.495 0.495 0.495 0.0 0.495 0.495 0.495 0.0	CELL_PARAMETERS alat 0.0 0.505 0.505 0.505 0.0 0.505 0.505 0.505 0.0

Полученные энергии будут следующими:

```
sn.scf.special.out:!    total energy          =    -326.48261578 Ry
sn.scf.b_high.out:!    total energy          =    -326.48212369 Ry
sn.scf.b_low.out:!    total energy          =    -326.48200176 Ry
```

Подставив их в формулу получим следующее:

$$B = \frac{1}{9\Omega} \frac{E(D_B(-\varepsilon)) - 2E_0 + E(D_B(\varepsilon))}{\varepsilon^2} \approx 36.44[GPa] \quad (9)$$

Обратите внимание на единицы измерения, используя числа из расчётов без конвертации в нормальные единицы измерения, вы получите давление в Ry/Å³.

3.1.2 Упругие константы (c_{11})

Аналогичным образом можно вычислить c_{11} .

$$D_{c_{11}}(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$c_{11} = \frac{1}{\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{11}}(\alpha))}{d\alpha^2} \quad (11)$$

Сжатая решётка	Растянутая решётка
CELL_PARAMETERS alat 0.0 0.5 0.5 0.495 0.0 0.5 0.495 0.5 0.0	CELL_PARAMETERS alat 0.0 0.5 0.5 0.505 0.0 0.5 0.505 0.5 0.0

```
sn.scf.special.out:!    total energy          =    -326.48261578 Ry
sn.scf.d1_high.out:!    total energy          =    -326.48253881 Ry
sn.scf.d1_low.out:!    total energy          =    -326.48251715 Ry
```

$$c_{11} = \frac{1}{\Omega} \frac{E(D_{c_{11}}(-\varepsilon)) - 2E_0 + E(D_{c_{11}}(\varepsilon))}{\varepsilon^2} \approx 52.07[GPa] \quad (12)$$

3.1.3 Упругие константы (c_{44})

Проведём подобный расчёт для c_{44} .

$$D_{c_{44}}(\alpha) = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \\ 0 & \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix} \quad (13)$$

$$c_{44} = \frac{1}{4\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{44}}(\alpha))}{d\alpha^2} \quad (14)$$

Сжатая решётка
CELL_PARAMETERS alat 0.0 0.5050168344556429 0.5050168344556429 0.5000166677778642 0.005000166677778642 0.5000166677778642 0.5000166677778642 0.5000166677778642 0.005000166677778642
Растянутая решётка
CELL_PARAMETERS alat 0.0 0.4950165011000856 0.4950165011000856 0.5000166677778642 -0.005000166677778642 0.5000166677778642 0.5000166677778642 0.5000166677778642 -0.005000166677778642

```
sn.scf.special.out:!    total energy          =    -326.48261578 Ry
sn.scf.d4_high.out:!    total energy          =    -326.48232656 Ry
sn.scf.d4_low.out:!     total energy          =    -326.48232656 Ry
```

$$c_{44} = \frac{1}{4\Omega} \frac{E(D_{c_{44}}(-\varepsilon)) - 2E_0 + E(D_{c_{44}}(\varepsilon))}{\varepsilon^2} \approx 42.88[GPa] \quad (15)$$

Для данной константы полученный результат существенно отличаются от её реальных значений. Проблема заключается в том, что на самом деле при деформации атомы не обязаны оставаться в своих начальных позициях, а могут существенно смещаться. В случае наших решёток это не так важно для ортогональных деформаций, однако при чуть более сложной деформации даже они начинают несколько менять структуру. Для того чтобы получить истинное значение энергий проведём релаксацию системы, чтобы получить истинные положения ионов. Для этого заменим тип вычислений на **relax** и добавим блок именованных свойств **&ions**, который можно оставить пустым, так как нас устроят значения по умолчанию.

```
sn.scf.special.out:!    total energy          =    -326.48261578 Ry
sn-relax.scf.d4_high.out:!    total energy      =    -326.48232656 Ry
sn-relax.scf.d4_high.out:!    total energy      =    -326.48238671 Ry
sn-relax.scf.d4_high.out:!    total energy      =    -326.48242830 Ry
sn-relax.scf.d4_high.out:!    total energy      =    -326.48244428 Ry
sn-relax.scf.d4_low.out:!    total energy        =    -326.48232656 Ry
sn-relax.scf.d4_low.out:!    total energy        =    -326.48238653 Ry
sn-relax.scf.d4_low.out:!    total energy        =    -326.48242810 Ry
sn-relax.scf.d4_low.out:!    total energy        =    -326.48244428 Ry
```

Также Quantum ESPRESSO выводит отрелаксированные позиции атомов.

Begin final coordinates

```
ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Sn      -0.0016066399      0.0016066399      0.0016066399
Sn      0.2516066399      0.2483933601      0.2483933601
End final coordinates
```


Воспользовавшись новыми энергиями получим что $c_{44} \approx 25.43[GPa]$, что существенно ближе к правильному результату.

3.2 Задание

Для вашего материала вычислите модуль объёмной упругости и константы упругости c_{11} , c_{22} , c_{33} , c_{44} , c_{55} , c_{66} , c_{12} , c_{13} и c_{23} . Материал совпадает с материалом из предыдущей лабораторной работы.

Варианты лабораторной работы №3

Вариант	Элемент	Тип решётки	Электронная структура	ecutrho/ecutwfc
1	Al	Гранецентрическая	Металлическая	8
2	C	Алмазная	Неметаллическая	8
3	Ca	Гранецентрическая	Металлическая	8
4	Cu	Гранецентрическая	Металлическая	4
5	Ge	Алмазная	Неметаллическая	8
6	Pd	Гранецентрическая	Металлическая	4
7	Rh	Гранецентрическая	Металлическая	4
8	Si	Алмазная	Неметаллическая	8
9	Sr	Гранецентрическая	Металлическая	8

Матрицы деформации и константы упругости

Свойство	Матрица деформации	Зависимость
B	$D_B(\alpha) = \begin{pmatrix} 1+\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1+\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1+\alpha \end{pmatrix}$	$\frac{1}{9\Omega} \frac{d^2 E(D_B(\alpha))}{d\alpha^2}$
c_{11}	$D_{c_{11}}(\alpha) = \begin{pmatrix} 1+\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{11}}(\alpha))}{d\alpha^2}$
c_{22}	$D_{c_{22}}(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1+\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{22}}(\alpha))}{d\alpha^2}$
c_{33}	$D_{c_{33}}(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\alpha \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{33}}(\alpha))}{d\alpha^2}$
c_{44}	$D_{c_{44}}(\alpha) = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \\ 0 & \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{4\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{44}}(\alpha))}{d\alpha^2}$

Продолжение на следующей странице

Матрицы деформации и константы упругости (Продолжение)

c_{55}	$D_{c_{55}}(\alpha) = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \\ 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 \\ \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{4\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{55}}(\alpha))}{d\alpha^2}$
c_{66}	$D_{c_{66}}(\alpha) = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 \\ \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{4\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{66}}(\alpha))}{d\alpha^2}$
c_{12}	$D_{c_{12}}(\alpha) = \begin{pmatrix} \frac{1+\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1-\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2\Omega} \frac{d^2 (E(D_{c_{11}}(\alpha)) + E(D_{c_{22}}(\alpha)) - E(D_{c_{12}}(\alpha)))}{d\alpha^2}$
c_{13}	$D_{c_{13}}(\alpha) = \begin{pmatrix} \frac{1+\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2\Omega} \frac{d^2 (E(D_{c_{11}}(\alpha)) + E(D_{c_{33}}(\alpha)) - E(D_{c_{13}}(\alpha)))}{d\alpha^2}$
c_{23}	$D_{c_{13}}(\alpha) = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1+\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2\Omega} \frac{d^2 (E(D_{c_{22}}(\alpha)) + E(D_{c_{33}}(\alpha)) - E(D_{c_{23}}(\alpha)))}{d\alpha^2}$

4 Параметрическая идентификация эмпирических потенциалов для молекулярно-динамических расчётов

4.1 Параметрическая идентификация

Квантовомеханические расчёты являются очень вычислительно затратными, что не позволяет исследовать достаточно большие системы на достаточно длинных временных интервалах. Для проведения более полномасштабного моделирования необходимо прибегать к альтернативным моделям. Альтернативные модели это всегда компромисс между точностью и скоростью вычислений. На данных занятиях в качестве альтернативной модели мы воспользуемся простейшим вариантом молекулярно-динамического моделирования.

В рамках молекулярно-динамического моделирования мы игнорируем сложность устройства атома и его электронной оболочки и заменяем все атомы абстрактными материальными точками. Материальные точки движутся в соответствии с простейшими уравнениями движения.

$$\begin{cases} \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{v}_i \\ \dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{a}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \end{cases} \quad (16)$$

В данных уравнениях остаётся одна неизвестная величина, а именно сила, действующая на атомы, со стороны соседей. Для того чтобы получить приближение силы используются эмпирические потенциалы взаимодействия атомов, получить силу из которых можно следующим образом:

$$\mathbf{F}_i = \nabla_i E \quad (17)$$

Здесь \mathbf{F}_i — сила, действующая на i -ый атом, E — полная энергия системы, а ∇_i — градиент по координатам i -го атома.

Формы этих потенциалов строятся исходя из типов химических связей, в которых состоят атомы. Конкретные же параметры для данных форм подбираются таким образом, чтобы хорошо воспроизводить известные свойства моделируемого материала. Известные свойства могут быть получены как из экспериментов, так и из квантовомеханических расчётов и включают в себя как рассмотренные ранее энергию когезии и константы упругости, так и силы действующие на атомы при их смещении из положения равновесия. Все известные свойства можно собрать в единую функцию потерь и поставить задачу её минимизации например следующим образом:

$$L(\alpha) = \sum_i w_i (P_i(\alpha) - P_i^*)^2 \rightarrow \min_{\alpha} \quad (18)$$

Здесь α — набор параметров потенциала, $L(\alpha)$ — величина функции потерь в зависимости от набора параметров потенциала, P_i^* — целевое значение свойства материала, $P_i(\alpha)$ — значение свойства материала вычисленное на заданном наборе параметров, w_i — вес или важность данного свойства. При существенной разнице абсолютных величин свойств имеет смысл брать относительные отклонения в свойствах чтобы большие по абсолютной величине свойства не подавляли малые, при этом важно не получить деления на ноль.

$$L(\alpha) = \sum_i w_i \left(\frac{P_i(\alpha) - P_i^*}{P_i^*} \right)^2 \rightarrow \min_{\alpha} \quad (19)$$

В рамках данной лабораторной работы мы будем использовать в качестве целевых величины полученные в двух предыдущих лабораторных работах: E_{coh} , B , c_{ij} .

4.2 Общий вид решения

Все свойства, которые мы будем вычислять в конце концов опираются на расчёт энергии нашего кристалла. Для того чтобы посчитать полную энергию системы для начала выберем потенциал. В качестве демонстрации воспользуемся потенциалом Морзе, одним из простейших парных потенциалов. В потенциале Морзе взаимодействие пары атомов описывается следующей формулой:

$$V(r) = D(\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2\exp(-\alpha(r - r_0))) \quad (20)$$

Данный потенциал имеет три параметра: D — энергия связи двух атомов, r_0 — равновесное расстояние между атомами, α — параметр связанный с жёсткостью связи между атомами. Тогда полная энергия системы получается суммированием всех парных энергий взаимодействия.

$$E = \sum_{i \neq j} V(r_{ij}) \quad (21)$$

Создадим функцию, которая будет вычислять энергию системы, используя заданный потенциал:

```
def morse_potential(matrix, lattice_constant, cutoff, d, alpha, r0):
    energy = 0
    for i in range(super_cell.shape[0]):
        for j in range(i):
            direction = matrix @ (np.remainder(super_cell[i] - super_cell[j] + 0.5, 1) - 0.5)
            distance = np.linalg.norm(direction) * lattice_constant
            if distance > cutoff:
                continue
            exp = np.exp(-alpha * (distance - r0))
            energy += d * exp * (exp - 2)
    return energy
```

Разберём входные параметры для данной функции с конца. Последние три параметра — это параметры потенциала, на которых вычисляется энергия. `cutoff` — радиус отсечения, расстояние за которым атомы считаются невзаимодействующими. `lattice_constant` — константа решётки. `matrix` — большинство свойств требуют некоторой деформации системы, все деформации задаются данной матрицей.

Для вычисления энергии перебираются все пары атомов, рассчитываются расстояния между ними с учётом периодичности системы и в случае их достаточной близости энергия их взаимодействия добавляется к общей энергии системы. Важно чтобы при расчётах все пары атомов взаимодействовали только единожды, то есть чтобы из всех периодических образов какого либо атома, только один из образов находился внутри радиуса отсечения для любого другого атома. Этого можно добиться повторив элементарную ячейку несколько раз во всех направлениях, таким образом чтобы длина стороны ячейки была больше чем удвоенный радиус отсечения. Здесь за размноженную ячейку отвечает массив `super_cell`.

Далее построим целевую функцию:

```
def loss(params, properties):
    d = params[0]
    alpha = params[1]
    r0 = params[2]
    lattice_constant = properties['lattice_constant'] * repetitions
    cutoff = properties['cutoff']
    E_coh = properties['E_coh']
    B = properties['B']
    c11 = properties['c11']
```

```

eps = properties['eps']

volume = lattice_constant**3
matrix = np.array([[1, 0, 0], [0, 1, 0], [0, 0, 1]], dtype=float)
energy_base = morse_potential(matrix, lattice_constant, cutoff, d, alpha, r0)
energy_b_low = morse_potential(matrix * (1 - eps), lattice_constant, cutoff, d, alpha, r0)
energy_b_high = morse_potential(matrix * (1 + eps), lattice_constant, cutoff, d, alpha, r0)

matrix[0, 0] = 1 - eps
energy_c11_low = morse_potential(matrix, lattice_constant, cutoff, d, alpha, r0)
matrix[0, 0] = 1 + eps
energy_c11_high = morse_potential(matrix, lattice_constant, cutoff, d, alpha, r0)

E_coh_cur = energy_base / super_cell.shape[0]
B_cur = (energy_b_low - 2 * energy_base + energy_b_high) / eps**2 / 9 / volume * 160.2
c11_cur = (energy_c11_low - 2 * energy_base + energy_c11_high) / eps**2 / volume * 160.2
error = ((E_coh - E_coh_cur)/abs(E_coh))**2 + ((B - B_cur)/abs(B))**2 + ((c11 - c11_cur)/abs(c11))**2

return error

```

У данной функции первый параметр это вектор свободных переменных, а второй это словарь свойств системы. Целевая функция это невзвешенная сумма квадратов относительных разностей. В качестве набора свойств воспользуемся свойствами полученными ранее.

```

properties = dict(
    lattice_constant=6.64970915332,
    cutoff=6,
    E_coh=-3.16,
    B=36.44107583606014,
    c11=52.0666807586258,
    eps=0.01,
)

```

В качестве методов оптимизации можно использовать процедуры оптимизации из пакета `scipy`, который содержит как реализации методов безградиентной оптимизации, так и реализации методов, использующих информацию о градиентах, которую можно получить численным дифференцированием. Важно задать разумные границы поиска и начальные приближения, иначе оптимизация может сходиться в плохие локальные минимумы, так как целевая функция обычно является многоэкстремальной. Также многоэкстремальность целевой функции в общем случае не позволяет получить глобальный минимум за один запуск процедуры локальной оптимизации, поэтому, для получения разумного набора параметров, необходимо провести множество запусков процедуры локальной оптимизации из различных стартовых точек.

```

result = opt.minimize(loss, [3, 6, 2.8], args=(properties,), method='Nelder-Mead',
    bounds=[(1, 15) for _ in range(3)])
result = opt.minimize(loss, [3, 6, 2.8], args=(properties,), method='trust-constr',
    options=dict(initial_tr_radius=0.1), bounds=[(1, 15) for _ in range(3)])

```

4.3 Потенциалы

4.3.1 Потенциал Терсоффа

$$\begin{aligned}
E &= \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij} \\
V_{ij} &= f_c(r_{ij})(f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})) \\
f_c(r) &= \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} \left(1 - \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{r-R}{D}\right)\right), & R - D \leq r < R + D \\ 0, & R + D \leq r \end{cases} \\
f_R(r) &= A \exp(-\lambda_1 r) \\
f_A(r) &= -B \exp(-\lambda_2 r) \\
b_{ij} &= (1 + (\beta \zeta_{ij})^n)^{-1/(2n)} \\
\zeta_{ij} &= \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{jik}) \exp(\lambda_3^m (r_{ij} - r_{ik})^m) \\
g(\theta) &= \gamma \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (\cos \theta - \cos_0)^2}\right)
\end{aligned} \tag{22}$$

Фиксированные параметры: R , D , m , γ , λ_3 .

R и D выбираются исходя из геометрии так, чтобы сглаживание проходило где-то между первым и вторым уровнями ближайших соседей, но не задевало их. $m = 3$. $\gamma = 1$. $\lambda_3 = 0$.

Свободные параметры: A , B , λ_1 , λ_2 , β , n , b , c , \cos_0 . В таблице ниже приведены интервалы в которых можно найти разумные наборы параметров, но если вы видите что оптимизация постоянно выходит на границу, то их можно немного расширить.

Интервалы для поиска параметров потенциала Терсоффа

Параметр	Нижняя граница	Верхняя граница
A	500	5000
B	100	1000
λ_1	0.5	5
λ_2	0.5	5
β	5e-8	5e-6
n	0.2	2
c	5000	500000
d	1	100
\cos_0	-0.2	-0.8

Данные для валидации

Параметры потенциала Терсоффа

Параметр	Значение
----------	----------

Продолжение на следующей
странице

Параметры потенциала Терсоффа
(Продолжение)

Константа решётки	5.5
R	3.0
D	0.2
A	3200
B	95
λ_1	3.2
λ_2	1.3
β	0.3
n	23
c	4.8
d	2
\cos_0	0
Решётка	Алмазная

Результаты вычисления энергий

Деформация	Энергия [эВ]
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	-5.227708754674606
$\begin{pmatrix} 1 & 0.05 & 0 \\ 0.05 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	-5.1717854205310845

4.3.2 Потенциал RGL

$$\begin{aligned}
E &= \sum_i (E_{Ai} - \sqrt{E_{Ri}}) \\
E_{Ai} &= \sum_{j \neq i} f_c(r_{ij}) a \exp \left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \\
E_{Ri} &= \sum_{j \neq i} f_c(r_{ij}) \xi^2 \exp \left(-2q \left(\frac{r}{r_0} - 1 \right) \right) \\
f_c(r) &= \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} \left(1 - \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{r-R}{D} \right) \right), & R - D \leq r < R + D \\ 0, & R + D \leq r \end{cases}
\end{aligned} \tag{23}$$

Фиксированные параметры: R , D .

R и D выбираются исходя из геометрии для включения четырёх/пяти уровней ближайших соседей.

Свободные параметры: a , ξ , p , q , r_0 . В таблице ниже приведены интервалы в которых можно найти разумные наборы параметров, но если вы видите что часто оптимизация выходит на

границу, то их можно немного расширить.

Интервалы для поиска параметров потенциала RGL

Параметр	Нижняя граница	Верхняя граница
a	0.01	1
ξ	0.5	5
p	5	40
q	0.5	10
r_0	0.95 равновесных расстояний	1.05 равновесных расстояний

Данные для валидации

Параметры потенциала RGL

Параметр	Значение
Константа решётки	4.085
R	5.0
D	0.5
a	0.1028
ξ	1.178
p	10.928
q	3.139
r_0	2.89
Решётка	Гранецентрическая

Результаты вычисления энергий

Деформация	Энергия [эВ]
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	-2.9349427932749057
$\begin{pmatrix} 1 & 0.05 & 0 \\ 0.05 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	-2.908037481350278

4.3.3 Дополнительные замечания

Так как ваша процедура расчёта энергии системы будет вызываться на каждом шаге оптимизации при чём возможно и не один раз, важно реализовать её максимально эффективно с точки зрения вычислительных затрат.

Отсекайте вычисления при первой возможности, например, не следует считать сложное выражение, если известно что оно будет в дальнейшем умножено на ноль.

Так как кристаллы у вас заданы жёстко вы можете воспользоваться своими знаниями о их структуре, а именно тем фактом, что каждая элементарная ячейка полностью эквивалентна

любой другой, поэтому достаточно посчитать только энергию атомов одной ячейки, а не всей размноженной суперячейки. Для этого вы можете ограничить самый внешний цикл ваших вычислений только четырьмя/восемью атомами начальной ячейки и не перебирать в нём остальные. Ограничить можно только внешний цикл, так как внутренние отвечают за перебор соседей, которые все должны быть учтены.

4.4 Задание

Проведите идентификацию параметров потенциалов, таким образом чтобы полученный потенциал воспроизводил свойства вашего материала, рассчитанные при помощи квантовомеханических расчётов. Сохраните несколько различных наборов параметров с наименьшим средним квадратичным отклонением.

Варианты лабораторной работы №4

Вариант	Элемент	Тип решётки	Потенциал
1	Al	Гранецентрическая	RGL
2	C	Алмазная	Терсоффа
3	Ca	Гранецентрическая	RGL
4	Cu	Гранецентрическая	RGL
5	Ge	Алмазная	Терсоффа
6	Pd	Гранецентрическая	RGL
7	Rh	Гранецентрическая	RGL
8	Si	Алмазная	Терсоффа
9	Sr	Гранецентрическая	RGL

5 Список изменений

5.1 27.04.22

- Задание по идентификации параметров кривой Бёрча-Мурнагана перенесено из третьей лабораторной работы во вторую. Если вы их уже сдали, то ничего менять не нужно.
- Добавлено описание и варианты четвёртой лабораторной работы

5.2 5.04.22

- Добавлено описание третьей лабораторной работы
- Дополнены варианты второй лабораторной работы
- Небольшие изменения в форматировании

5.3 23.03.22

- Добавлено оглавление
- Добавлено описание второй лабораторной работы

5.4 16.03.22

- Добавлены примеры для валидации результатов работы первой лабораторной работы