

Комп'ютерне моделювання задач прикладної математики

Основи класичної молекулярної динаміки.

Метод молекулярної динаміки (МД) є чисельним методом моделювання, заснований на прямому розрахунку координат і швидкостей досить великої кількості молекул (атомів) у процесі тимчасової еволюції молекулярної системи та визначенні необхідних її характеристик. Сьогодні розвиток з одного боку комп'ютерів, з другого - високоефективних МД-алгоритмів, дозволяє розраховувати системи, де це число перевищує мільйон. Завдання, на вирішення яких застосовується метод МД, надзвичайно різноманітні.

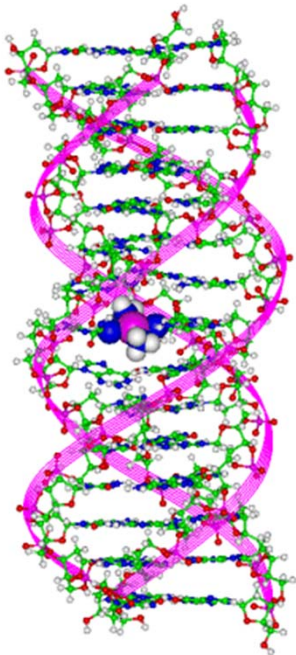


Рис. 1. Структура ДНК

Як приклади можна навести вивчення конфігурації та еволюції складних білкових молекул (рис. 1), моделювання процесу утворення структури карбонових нанотрубок (рис. 2). Однак найбільша кількість досліджень, проведених цим методом, пов'язана з дослідженнями структури, рівняння стану, властивостей перенесення рідин і нанорідин (рідина+наночастки, див. рис. 3), а також їх течій мікроканалах і мікропорах.

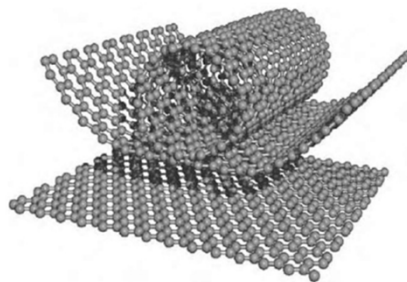


Рис. 2. Створення нанотрубки з карбонової підкладки

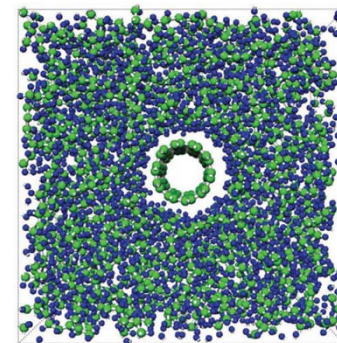
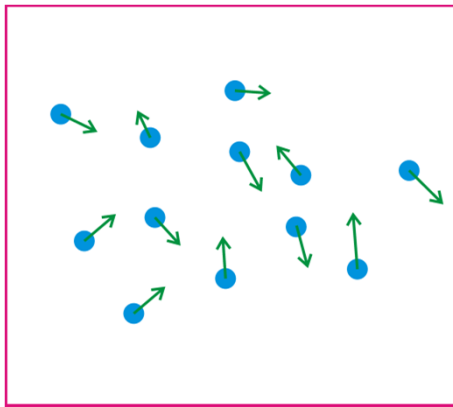


Рис. 3. Структура молекул рідини, що навколо наночастинки (в центрі)

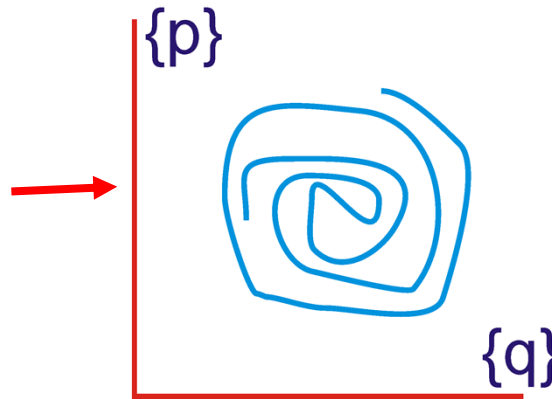
Суть методу молекулярної динаміки

Вихідний стан

\vec{r}_i, \vec{v}_i



«Мандрування по фазовому простору»



Аналіз, висновки

**Структура,
Т/д властивості
(енергія, ентропія,
теплоємність,...)
Кінетичні властивості
(коефіцієнт дифузії,
теплопровідність,...)
Механізми деформації,
Фазові переходи,
...**

$$m_i \vec{a}_i = \vec{F}_i = - \frac{\partial U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

Заснований на вирішенні системи рівнянь руху системи частинок.

Дає повну інформацію про мікроскопічний стан системи у будь-який момент часу.

МД – найбільш універсальний, потужний метод моделювання атомної структури матеріалів та процесів, що відбуваються у матеріалах

Ключовим питанням при МД-моделюванні різноманітних систем є вибір потенціалів взаємодії між об'єктами системи. Розглянемо для прикладу, які потенціали потрібно задати при моделюванні нанорідини з ідентичними молекулами та ідентичними наночастинками.

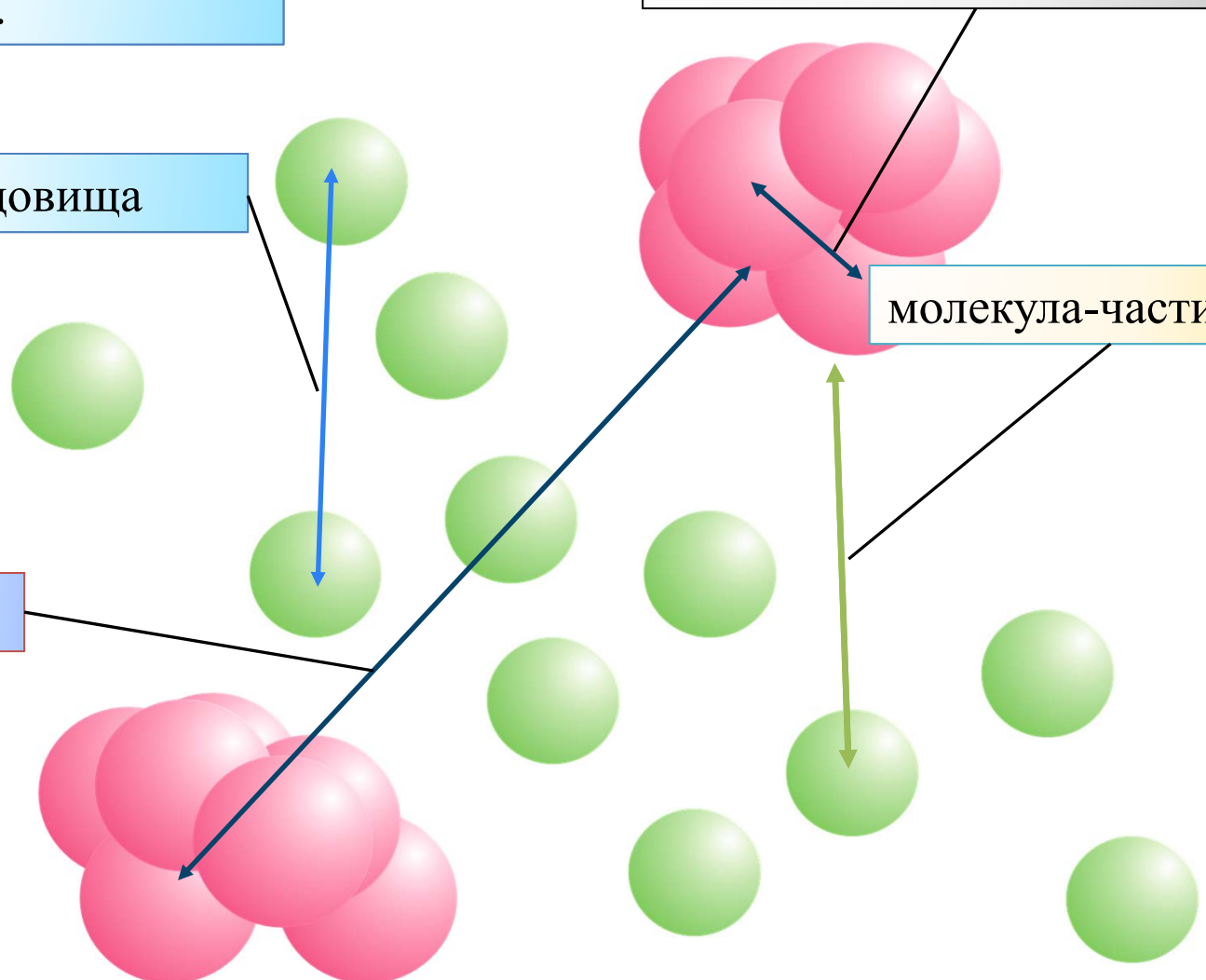
Взаємодія ...

молекул середовища

між частинками

молекул всередині частинки

молекула-частинка



Потенціали міжмолекулярної взаємодії можна умовно розділити на два типи: сингулярні, коли взаємодія відбувається миттєво та безперервні. До першого типу відноситься, наприклад, потенціал твердих сфер (ТЗ) та потенціал ТЗ з тяжінням (рис. 1).

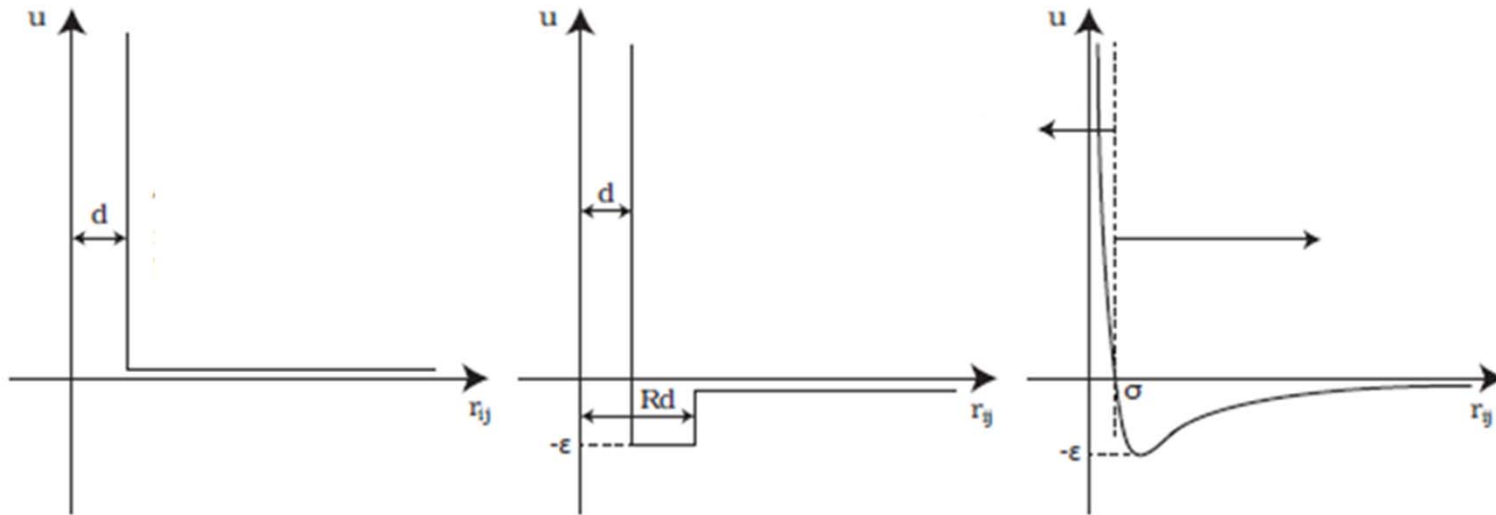


Рис. 1. Потенціали міжмолекулярної взаємодії: тверді сфери (ліворуч), тверді сфери з тяжінням (у центрі), потенціал Леннард-Джонса (праворуч)

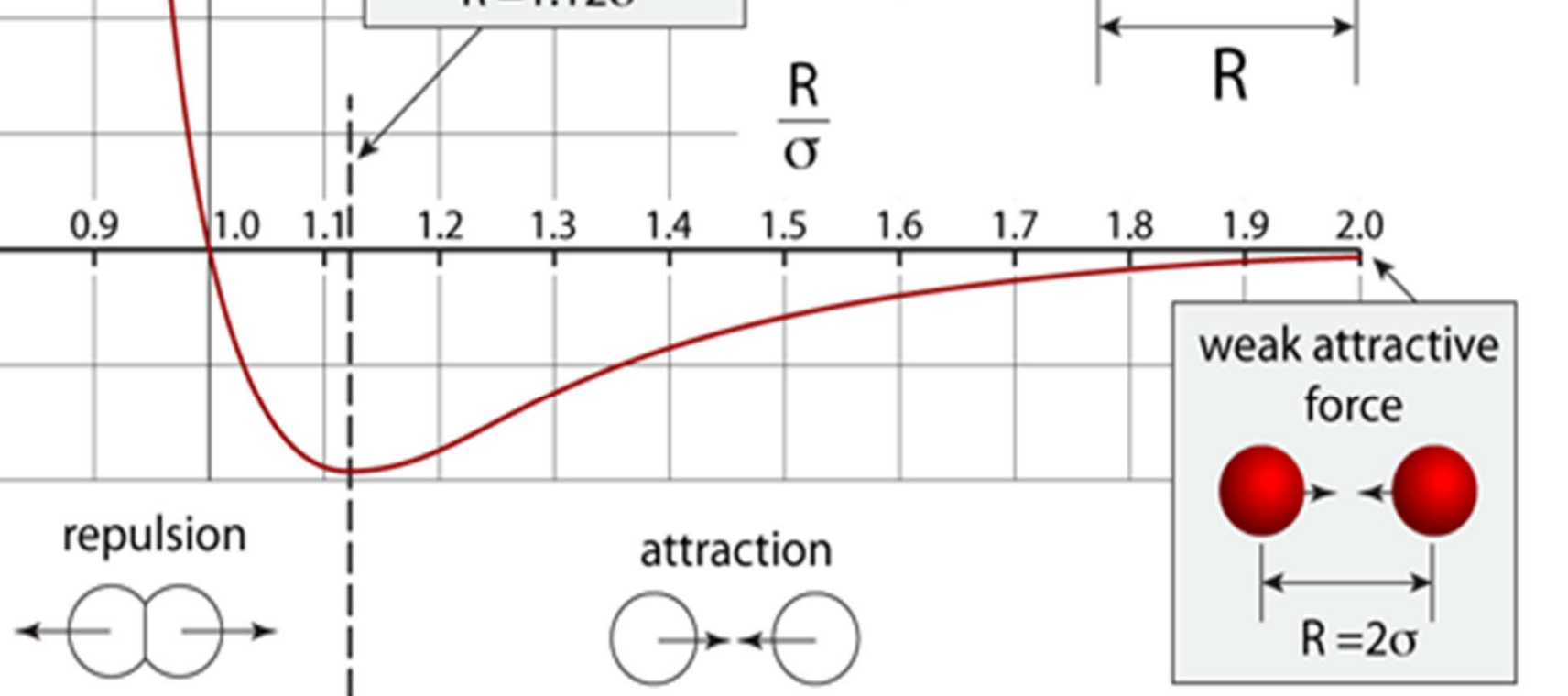
Безперервних потенціалів існує дуже багато, проте найбільшого поширення набули різні модифікації потенціалу Леннард-Джонса.

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

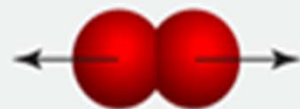
Lennard Jones Interatomic Potential

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right)$$

U_{LJ} (arbitrary units of energy)

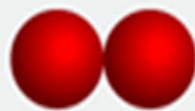


strong repulsive
forces

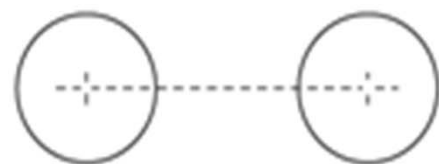


$$R < \sigma$$

separation at
energy minimum



$$R = 1.12\sigma$$



R

weak attractive
force



$$R = 2\sigma$$

Основні задачі, що розв'язуються за допомогою МД

1. Рідини: рівноважні, нерівноважні, прості, багатокомпонентні, в'язкість, теплопровідність, кипіння.
2. Дефекти в кристалах: атомна структура, енергія, напруга вакансій, міжузельних атомів, дислокацій, дефектів упаковки, меж зерен.
3. Процеси у твердих тілах: пластична деформація, руйнація, дифузія, тертя
4. Фазові перетворення, у тому числі між агрегатними станами однієї і тієї ж речовини, побудова фазових діаграм
5. Процеси нанотехнології: процеси на поверхні твердих тіл (перебудова поверхні, осадження...), структура та властивості кластерів та наночастинок, великих молекул, у тому числі біологічних...

Обмеження класичної МД

Довжина хвилі ДБ: $\lambda \ll b$ - міжатомної відстані

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

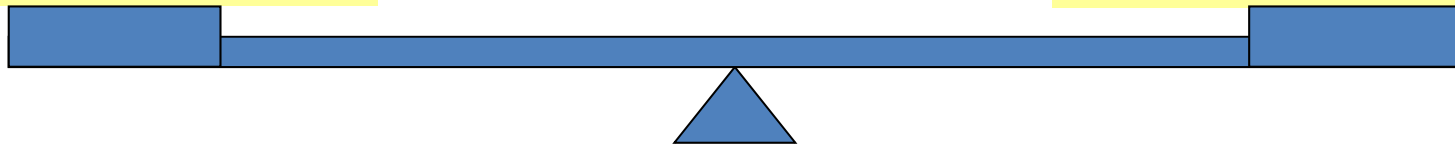
$$\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}, \quad b = 3 \times 10^{-10} \text{ м}$$

$$M/m_p \gg 0.2$$

Обмеження, пов'язані з можливостями інтегрування рівнянь руху:

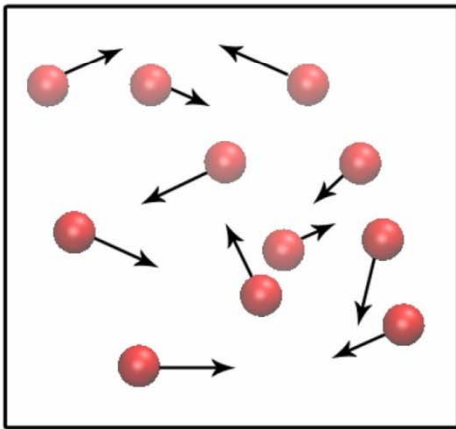
$$N = 10^4 - 10^9 \text{ атомів}$$

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



Класична MD

В МД молекула рассматривается как система взаимодействующих классических частиц. Это значит, что атомы рассматриваются как шарики, взаимодействующие между собой по законам классической механики. Основу метода МД составляет численное решение классических уравнений Ньютона для системы взаимодействующих частиц:



$$m_i \vec{a}_i = \vec{F}_i(R), \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

где n - число атомов в исследуемой системе, $R = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$ - набор координат, \vec{a}_i - ускорение i -го атома, m_i - его масса, \vec{F}_i - суммарная сила, действующая на i -ый атом со стороны остальных частиц.

Класичні закони Ньютона

- Для n сферических частиц, **второй закон Ньютона** записывается в виде дифференциального уравнения второго порядка:
$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \vec{F}_i(t).$$
- Если на атом не действуют никакие силы, то $\vec{v}_i = \dot{\vec{r}}_i = \text{const}$. В результате, атом/молекула, которая не двигалась, останется без движения, а та, что двигалась с заданной скоростью, будет двигаться дальше с той же скоростью, что соответствует **первому закону Ньютона**.
- Если рассмотреть изолированную систему, содержащую две сферические молекулы 1 и 2, и на которую не влияют внешние силы (по определению), то $F_{total} = 0$. Тогда сила, с которой молекула 1 воздействует на молекулу 2 будут уравниваться:
 $F_{total} = F_1 + F_2 = 0$. Следовательно $F_1 = -F_2$, что и представляет собой **третий закон Ньютона**.
- В результате, кинетическая энергия системы может быть определена через скорость движения молекул \dot{r} как $E_k = \frac{1}{2} m \dot{r}^2$.

Класична MD

Задав координаты \vec{r}_i и скорости \vec{v}_i всех частиц в начальный момент времени t_0 , численно решаются уравнения движения, вычисляются новые силы, координаты и скорости частиц в последовательные моменты времени $t_0 + \Delta t$, $t_0 + 2\Delta t$ и т.д., где Δt - величина шага интегрирования в методе МД.

При этом полагают, что в течении времени Δt сила не изменяется, то есть на каждом шаге можно использовать уравнения равноускоренного движения:

$$\begin{aligned}\vec{a}_i(t) &= \frac{\vec{F}_i(\vec{R}, t)}{m_i}, \\ \vec{v}_i(t + \Delta t) &= \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t)\Delta t, \\ \vec{r}_i(t + \Delta t) &= \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \vec{a}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2}.\end{aligned}$$

Таким образом получают **траекторию системы**, т.е. совокупность координат \vec{R} и скоростей $\vec{V} = \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_n$ всех n атомов в зависимости от времени t .

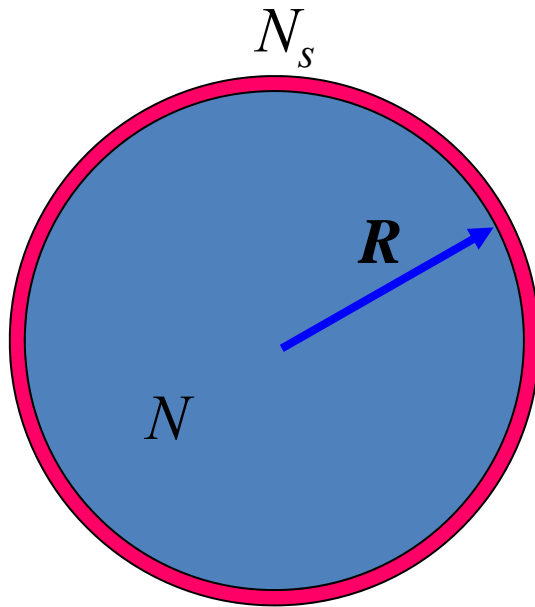
Етапи вирішення завдань дослідження матеріалів та процесів методом МД

1. Ініціалізація системи
2. Розв'язання рівнянь руху, отримання інформації про стан системи в потрібні моменти часу
3. Аналіз результатів моделювання – аналіз структури, розрахунок структурних характеристик та термодинамічних величин тощо.

Ініціалізація систем для моделювання у МД

1. Опис потенціалу міжатомної взаємодії
2. Встановлення вихідного стану, тобто координат та швидкостей частинок
3. Визначення граничних умов

Роль поверхні у властивостях атомних систем

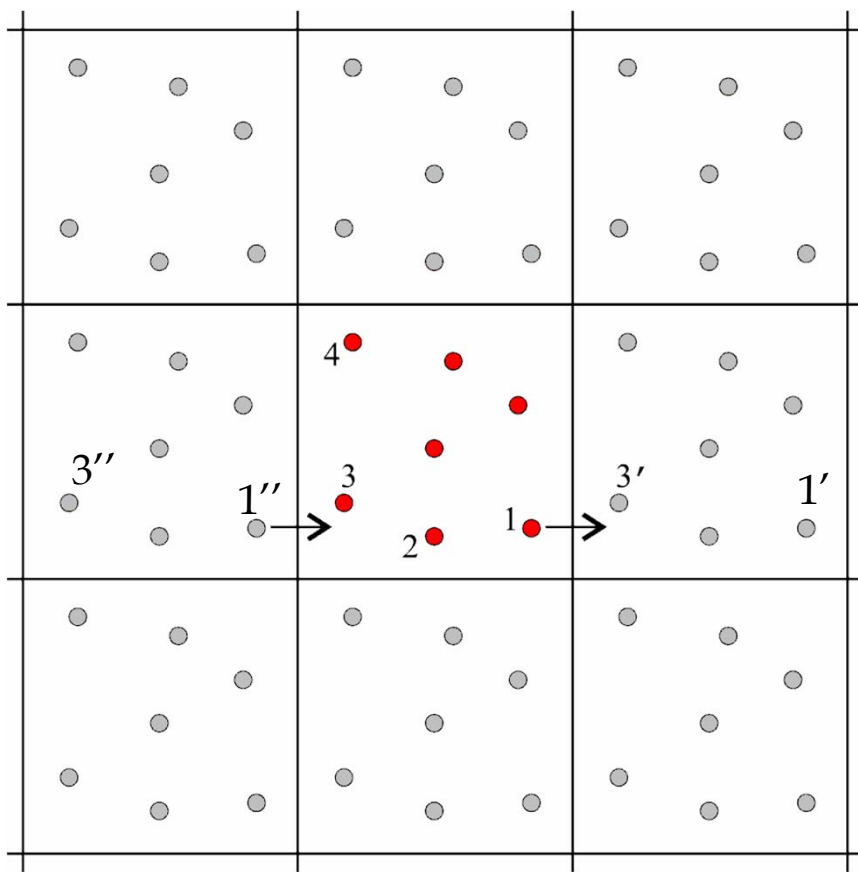


$$\frac{N_s}{N} \propto \frac{1}{R}$$

Зі зменшенням R вплив поверхневих атомів зростає.

Для моделювання поведінки макроскопічних систем або дефектів в макросистемах необхідно накладати спеціальні умови на атоми на межі системи, що моделюється, звані граничними умовами.

Періодичні граничні умови

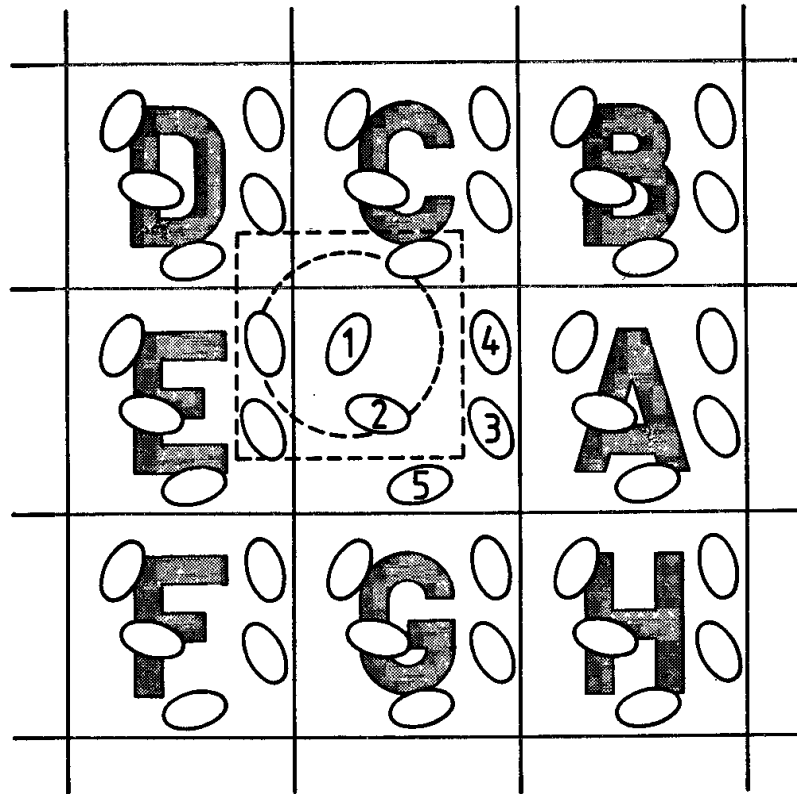


$1', 1'', \dots$ - періодичні
образи атому 1

$3', 3'', \dots$ - періодичні
образи атома 3

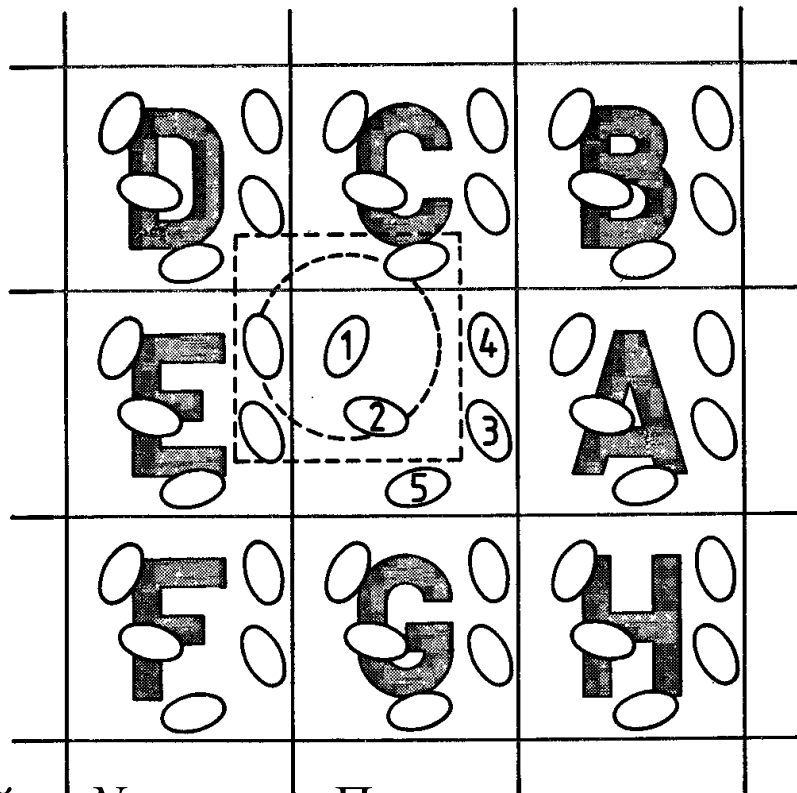
Для виключення впливу поверхні застосовуються періодичні граничні умови (ПГУ): центральний осередок (осередок моделювання або розрахунковий осередок) транслюється по всіх трьох осях на величини, кратні розмірам осередку у відповідних напрямках, так що ефективно розглядається нескінченна кількість осередків.

Властивість розрахункової комірки



При використанні ПГУ границі ячейки можна 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.

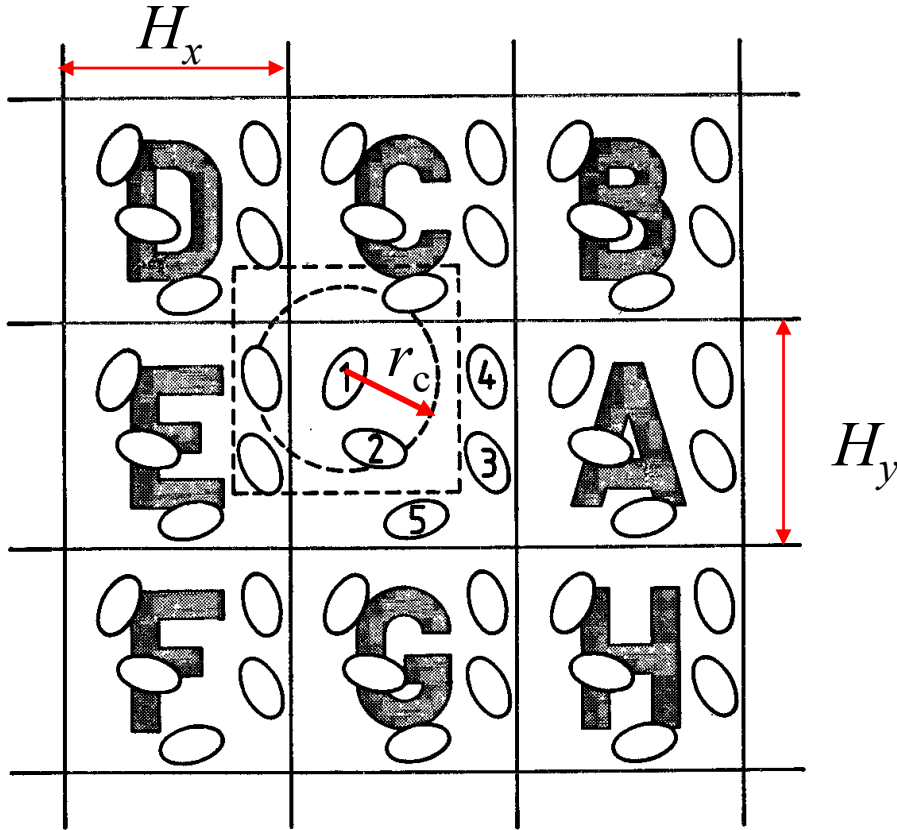
Правило ближайшей частицы



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_Е, 4_Е и 5_С. Использование правила ближайшей частицы упрощает расчет энергии и сил взаимодействия.

Правило ближайшей частицы и радиус обрезания потенциала

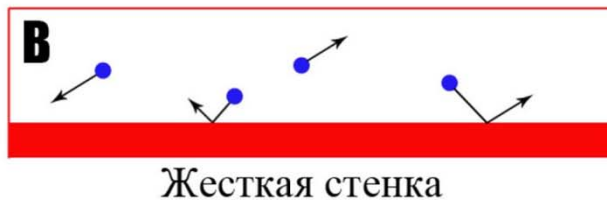
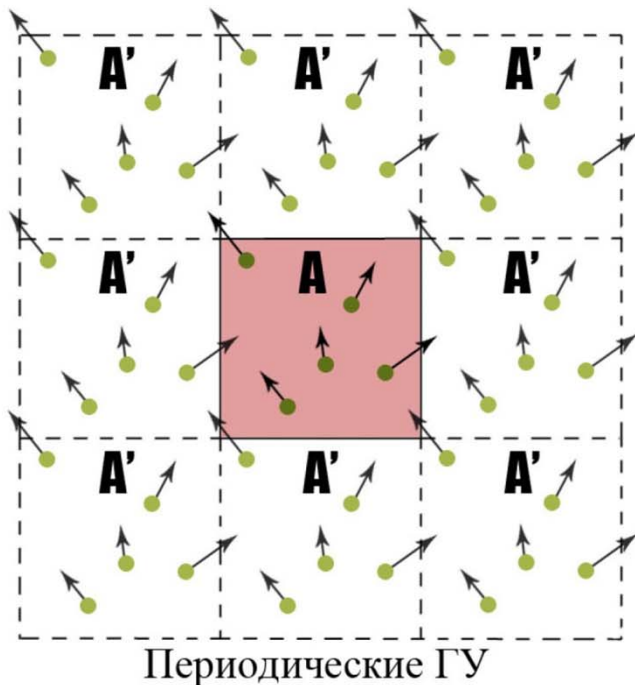


Общее правило:

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

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).

Граничные условия



1. **Периодические граничные условия (ГУ)**: каждый атом взаимодействует со своим периодическим образом. А - ячейка моделирования, А' - периодический образ ячейки моделирования;
2. **Жесткая стенка (фиксированные ГУ)**: одна или несколько из стенок ячейки моделирования В закреплена и является жесткой, то есть при столкновении с ней атомы будут отталкиваться;
3. **Комбинированные ГУ** могут сочетать периодические ГУ в одном/двух направлениях и жестко закреплённые стенки в других/третьем направлении.

Методы интегрирования уравнений движения

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

$$\vec{F}(t) \text{ известны}$$

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

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

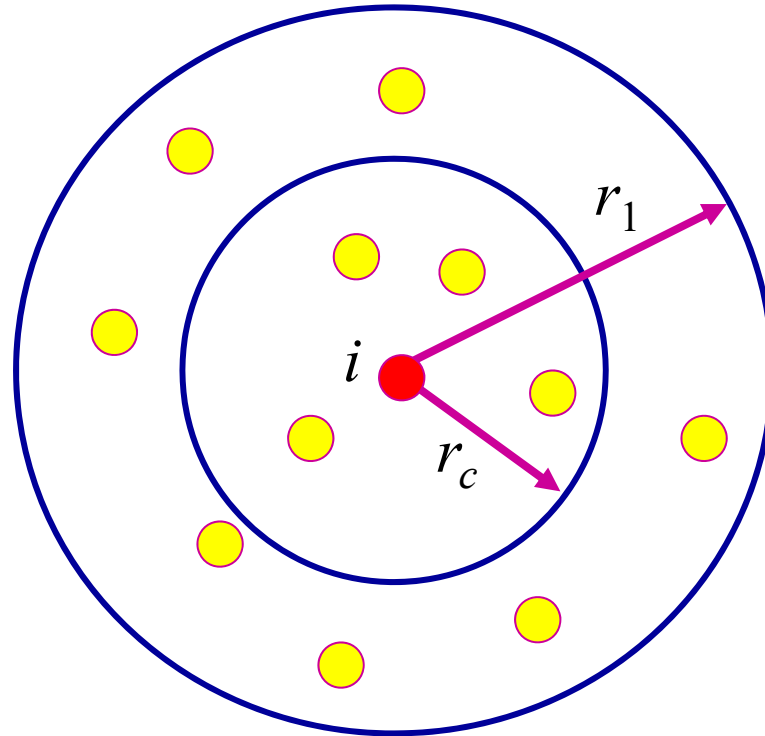
$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\vec{b}(t)\Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

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

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

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

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.

Алгоритм компьютерного моделирования

Этап 1: Предметное представление

- 1 Ввод (вывод) исходных данных
- 2 Определение целей задачи
- 3 Формализация данных

Этап 2: Модельное представление

- 1 Определение характера задачи
- 2 Построение информационной модели

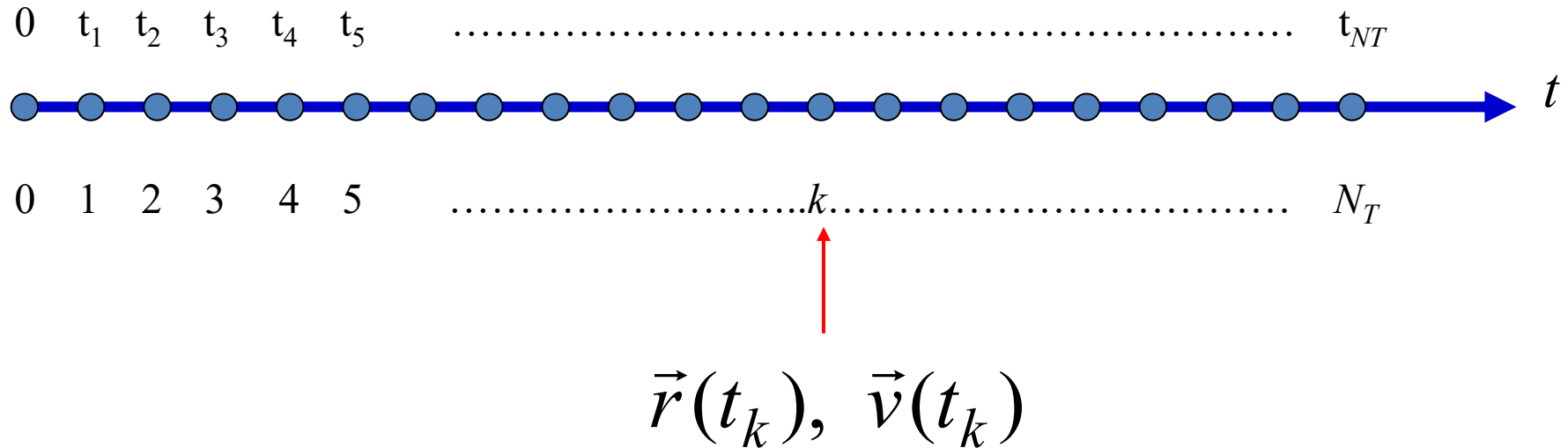
Этап 3: Компьютерное представление

- 1 Построение компьютерной модели
- 2 Построение плана численного эксперимента
- 3 Вычисление результата
- 4 Тестирование

Этап 4: Анализ результатов моделирования

- 1 Визуализация результатов
- 2 Формирование результатов в отчет

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

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

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

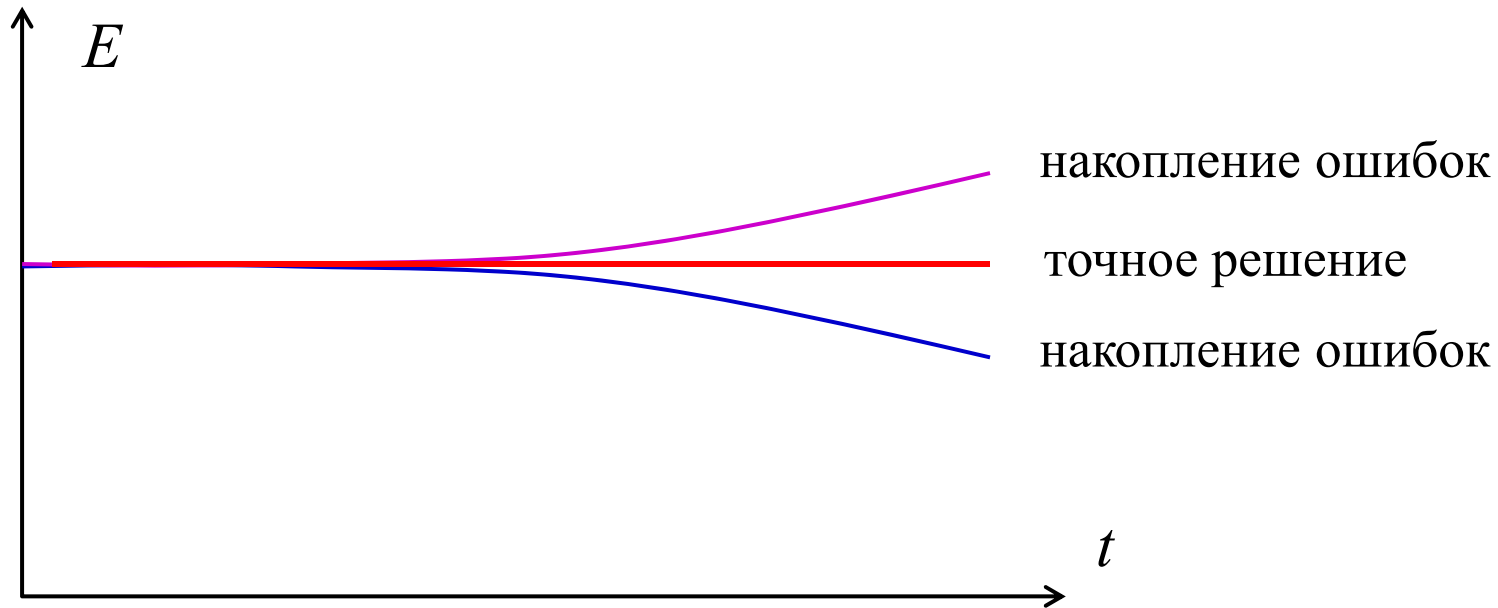
$$U = \left\langle \sum_i \sum_{j>i} \varphi(|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t)|) \right\rangle \quad - \text{Средняя потенциальная энергия}$$

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

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

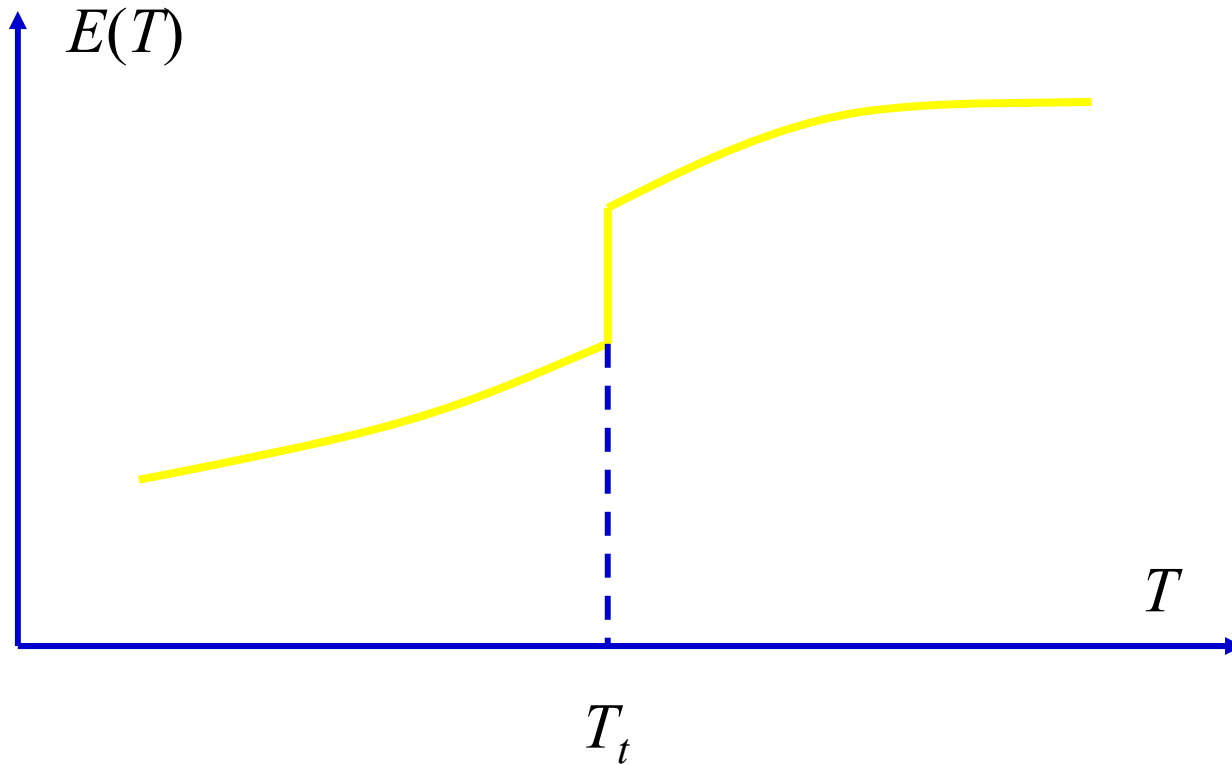
$$K = \frac{3}{2} N k_B T \rightarrow T = \frac{2K}{3Nk_B} \quad - \text{Температура}$$

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.

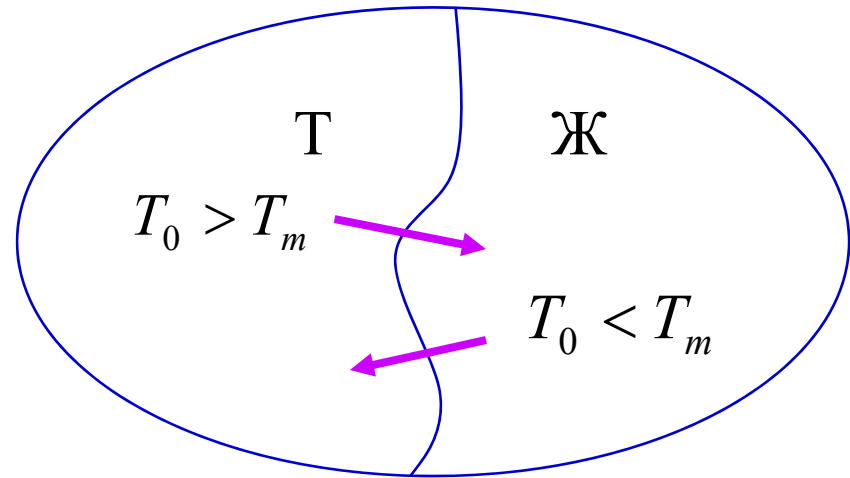
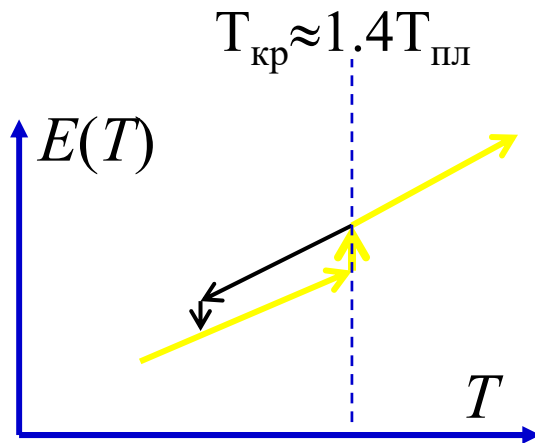
Калорическая кривая (зависимость внутренней энергии от температуры)



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

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

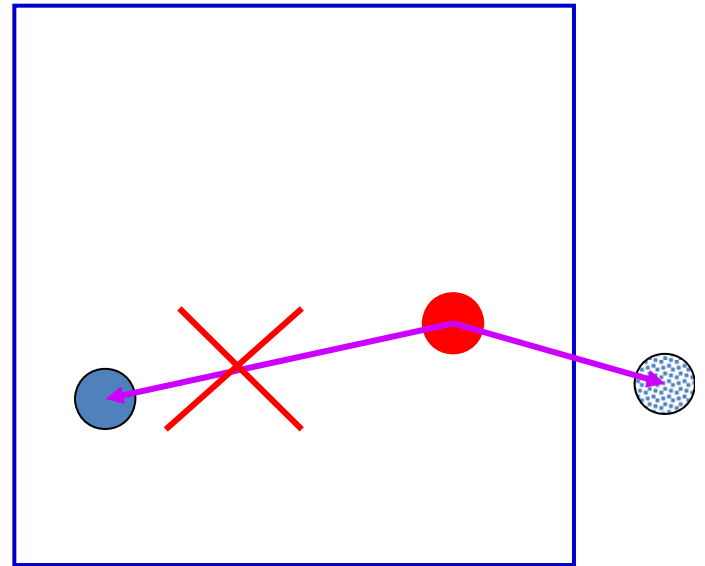
Уравнение Эйнштейна:

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

Коэффициент диффузии:

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

$n=1,2,3$ – 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.

Дякую за увагу