

Лекция 1. Введение. Основы молекулярной динамики

Баимова Ю.А.

Математическое моделирование наноструктур и процессов нанотехнологии

12 февраля 2020 г.

План на семестр

- Лекции — 9
- Лабораторные занятия — 36 час. = 9 ЛБ
- Итоговый контроль - зачёт

Допуск - **45 баллов**

Автомат - **60 баллов**

Защита лабораторной работы + отчет - 5 баллов

Максимум за семестр - 45 баллов

Работа со статьей по моделированию - 10 баллов

Защита презентации по статье - 5 баллов

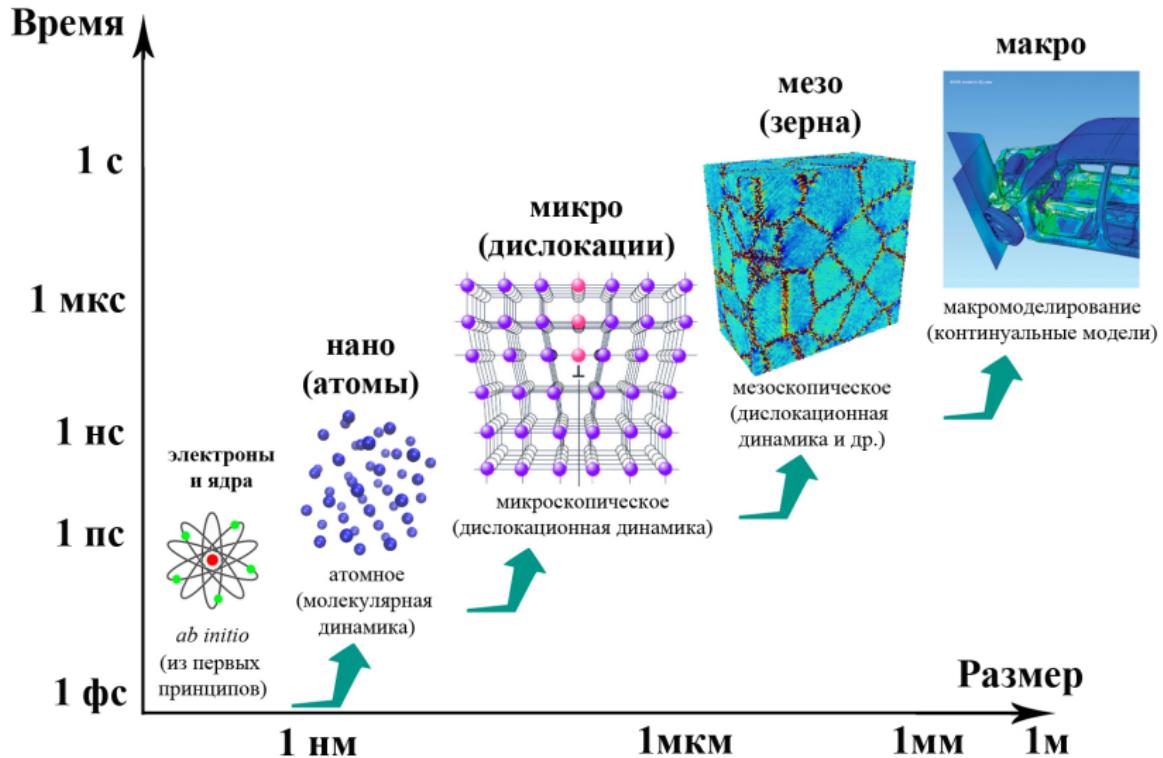
Литература

- Назаров А.А., Мулюков Р.Р. Атомистическое моделирование материалов, наноструктур и процессов нанотехнологии. Уфа: РИЦ БашГУ, 2010, 156 с.
- Мансури Г.А. Принципы нанотехнологии. Исследование конденсированных веществ малых систем на молекулярном уровне. М.: Мир, 2008.
- Гулд Х., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике (в 2-х томах). М.: Мир, 1990.
- Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Мир, 1990.
- Allen M.P., Tildesley D.J. Computer simulation of liquids, 1987.
- Frenkel D., Smit B. Understanding molecular dynamics. 2002.

Необходимость компьютерного моделирования в ФКС

- Есть только несколько точно решаемых аналитически моделей в статистической физике: идеальный газ, гармонический кристалл, двумерная модель Изинга для ферромагнетиков и т.д.
- Сложность структуры реальных кристаллических материалов, дефекты: вакансии, дислокации, дисклинации, границы зерен. Многообразие пространственных масштабов структуры, определяющих свойства материалов: нано (атомный), мезо (дислокации, зерна), макро (макроскопические образцы);
- Протекание процессов с характерными временами в области от 1 пс до нескольких лет: колебания решетки, накопление радиационных повреждений при облучении и др.;
- В конечном итоге все свойства материалов определяются процессами, происходящими на атомном уровне, изучение которых невозможно аналитическими методами;

Пространственно-временная иерархия



Главные составляющие метода МД:

- Описание межатомного взаимодействия;
- Инициализация атомной системы для моделирования (создание расчетной ячейки);
- Проведение МД расчетов (условия моделирования или вид статистического ансамбля, достижение термодинамического равновесия, количество шагов МД и т.д.);
- Анализ результатов моделирования: расчет физических величин, визуализация результатов и т.д.).

Основные задачи, решаемые МД

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

Алгоритм компьютерного моделирования

Этап 1: Предметное представление

- ❶ Ввод (вывод) исходных данных
- ❷ Определение целей задачи
- ❸ Формализация данных

Этап 2: Модельное представление

- ❶ Определение характера задачи
- ❷ Построение информационной модели

Этап 3: Компьютерное представление

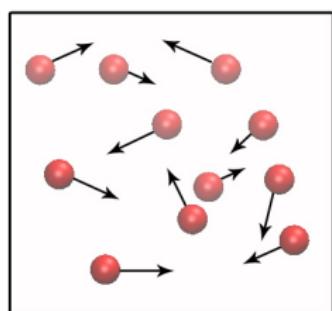
- ❶ Построение компьютерной модели
- ❷ Построение плана численного эксперимента
- ❸ Вычисление результата
- ❹ Тестирование

Этап 4: Анализ результатов моделирования

- ❶ Визуализация результатов
- ❷ Формирование результатов в отчет

Классическая молекулярная динамика

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:



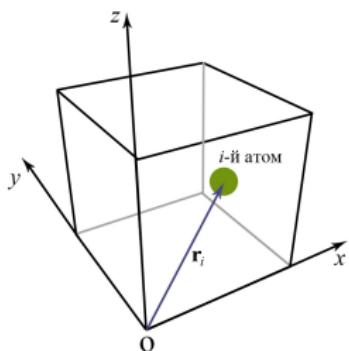
$$m_i \vec{a}_i = \vec{F}_i(R), \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

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.

Описание системы

Рассмотрим одиночный атом i в ячейке моделирования. Масса атома m не зависит от его положения, скорости и времени моделирования и определяется типом выбранного материала.

Радиус-вектор атома (материальной точки) - это вектор, начало которого совпадает с началом системы координат, а конец - с данной точкой. Радиус-вектор \vec{r}_i этого атома зависит от заданной лабораторной системы координат определяется проекциями на координатные оси: $\vec{r}_i = \vec{r}_x, \vec{r}_y, \vec{r}_z$.



Задаются:

- начальные положения атомов (координаты x, y, z), их начальные скорости
- граничные условия
- масса атомов
- интервал осреднения параметров (шаг по времени)

Классические законы 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 действует на молекулу 2 будут уравновешиваться: $F_{total} = F_1 + F_2 = 0$. 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 $E_k = \frac{1}{2} m \dot{r}^2$.

Классическая молекулярная динамика

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:

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(\vec{R}, t)}{m_i},$$

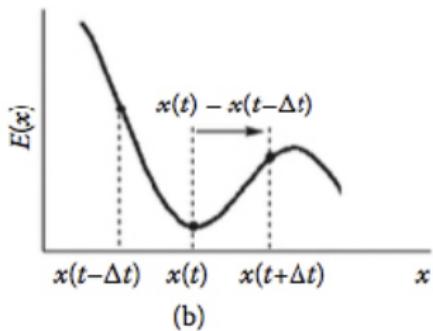
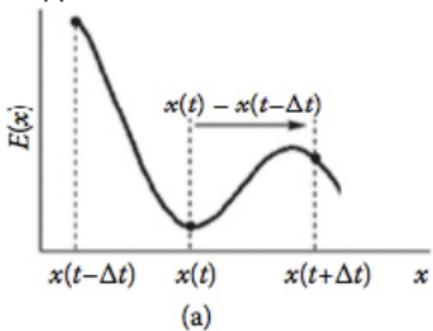
$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t)\Delta t,$$

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \vec{a}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2}.$$

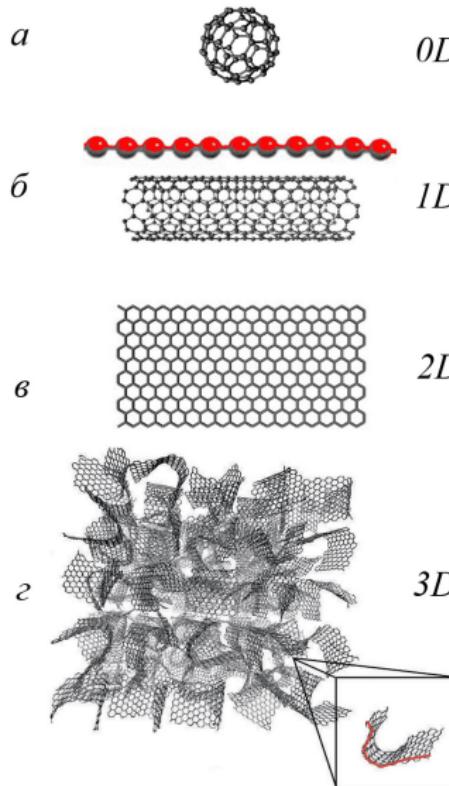
Таким образом получают **траекторию системы**, т.е. совокупность координат \vec{R} и скоростей $\vec{V} = \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_n$ всех n атомов в зависимости от времени t .

Траектория движения

1. Начинаем моделировать с исходной структуры (желательно, с минимумом потенциальной энергии). Это момент времени $t=0$;
2. В начальный момент не существует $x(t - \Delta t)$ и $F(t) = 0$ поскольку структура уже имеет минимум энергии. Следовательно, направление первого смещения атомов [$x(0 + \Delta t)$] всегда выбирается случайно. С этого момента начинается счет $t = 0 + \Delta t$.
3. Сделав первый шаг по времени, мы переходим к новой конфигурации $x(t)$. Теперь можно перейти к следующему шагу и найти следующую конфигурацию атомной структуры [$x(2\Delta t)$]. Вся совокупность координат атомов за время моделирования t называется **траекторией** их движения.

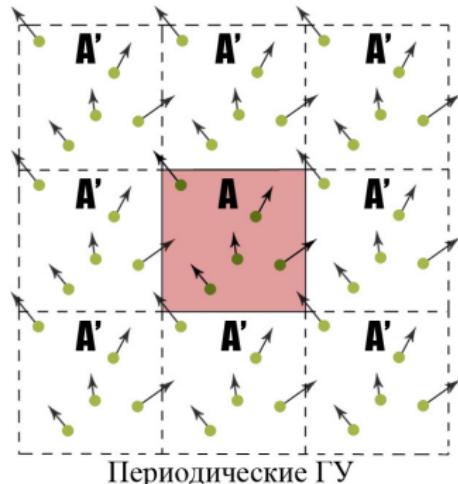


N -мерность

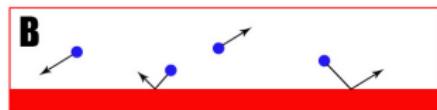


1. Нульмерная система 0D - во всех трех направлениях пространства размер меньше 100 нм (наночастицы, нанокластеры, нанокристаллы) [2];
2. Одномерная система 1D - в двух направлениях пространства размер меньше 100 нм, в одном из направлений - макроскопические размеры (нанотрубки, нановолокно, нанопроволока) [2];
3. Двумерная система 2D - в одном направлении пространства размер меньше 100 нм, а в двух других - макроскопические размеры (пленки);
4. Трехмерные системы 3D - во всех трех направлениях пространства макроскопические размеры.

Границные условия



Периодические ГУ

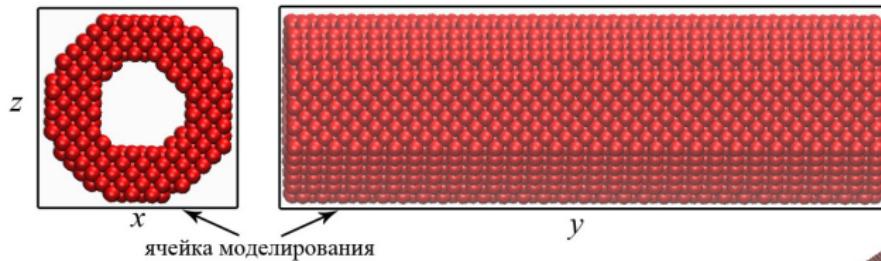


Жесткая стенка

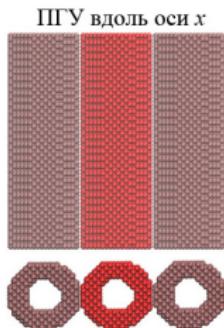
1. **Периодические граничные условия (ГУ):** каждый атом взаимодействует со своим периодическим образом. А - ячейка моделирования, А' - периодический образ ячейки моделирования;
2. **Жесткая стенка (фиксированные ГУ):** одна или несколько из стенок ячейки моделирования В закреплена и является жесткой,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

Границные условия: нанотрубка

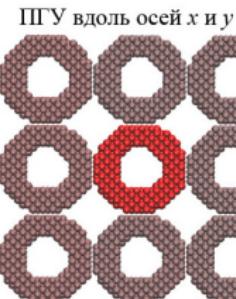
Металлическая нанотрубка



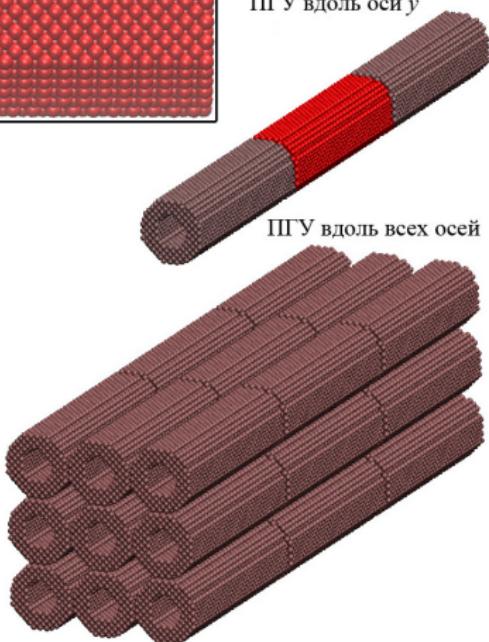
ПГУ вдоль оси у



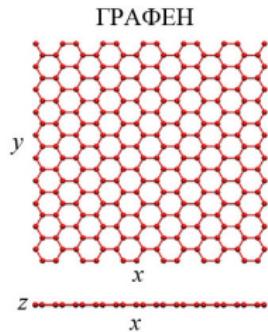
ПГУ вдоль оси у



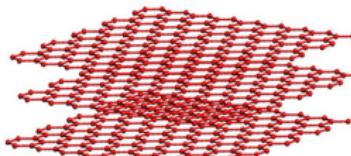
ПГУ вдоль всех осей



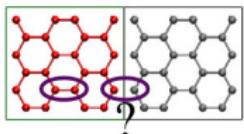
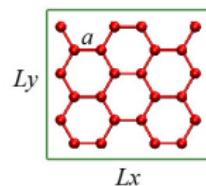
Границные условия: сшивка атомов на границе



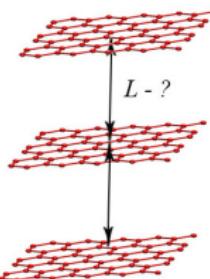
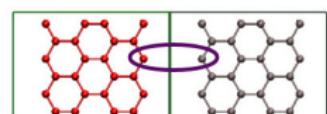
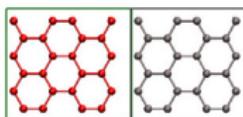
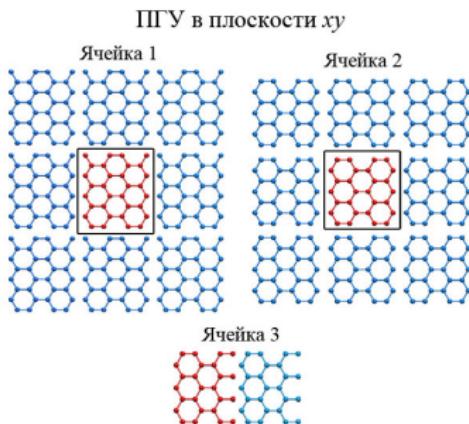
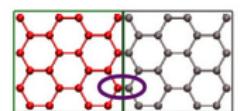
ПГУ по оси z - графит



L_x, L_y, L_z - размер ячейки
 a - параметр решетки



$L_x, L_y, ?$



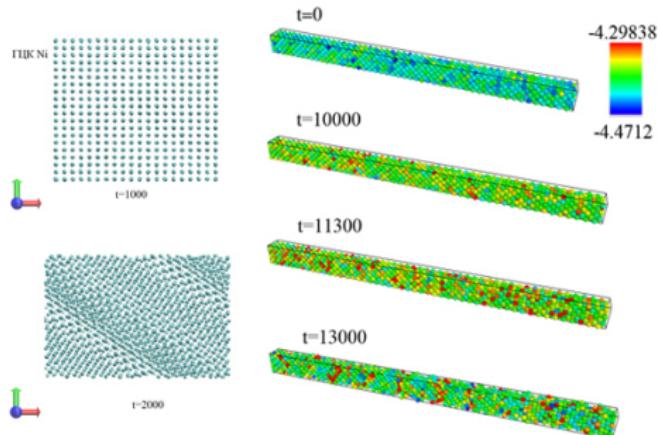
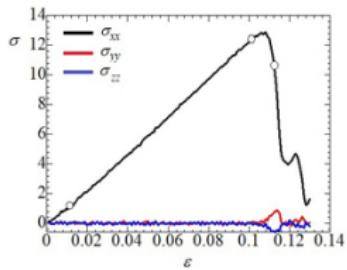
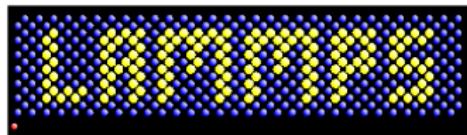
$L_z - ?$

$L = 0.34 \text{ нм}$ - графит

$L \gg 0.34 \text{ нм}$ - слои не
чувствуют друг друга

Программы МД, изучаемые в данном курсе

1. **LAMMPS** (англ. Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) — свободный пакет для классической молекулярной динамики, который может применяться для крупных расчётов (до десятков миллионов атомов).
[<https://lammps.sandia.gov/>]
2. **VMD** - это программа для визуализации и анализа больших молекулярных систем с использованием трёхмерной графики. [<https://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>]
3. **OVITO** - это научное программное обеспечение для визуализации и анализа данных молекулярных систем и моделирования частиц. [<https://www.ovito.org/>]
4. **Sma4Win** - простая программа для построения графиков.



Программа LAMMPS

Обзор программы https://lammps.sandia.gov/tutorials/italy14/italy_overview_LAMMPS:

- реализована классическая молекулярная динамика.
- программа бесплатная, может быть дополнена собственным кодом.
- позволяет моделировать твердые тела и жидкости, биомолекулы, дефекты и др.
- большое количество встроенных межатомных потенциалов.
- позволяет реализовать параллельные вычисления.
- 1300 страниц пользовательской инструкции, большое количество пользователей, активный веб-сайт.
- большое количество примеров разработанных пользователями.

LAMMPS: инициализация системы

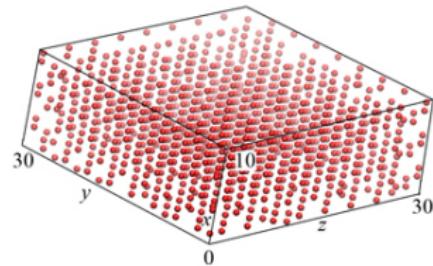
```
1 # ----- INITIALIZE -----
2
3 units          metal
4
5 dimension      3
6
7 boundary       p p p
8
9 atom_style     atomic
10
11 # ----- ATOM DEFINITION -----
12
13 lattice        fcc 3.52
14
15 region         sample block 0 10 0 30 0 30 units box
16
17 create_box    1 sample
18
19 create_atoms   1 region sample
20
21 mass           1 58.6934
22
23 # ----- FORCE FIELD -----
24
25 pair_style     eam
26
27 pair_coeff     * * Ni_u3.eam
28
29
30 # ----- Setting ensemble (NVE) -----
31
32 velocity all create 300.0 383123 loop all
33 fix 1 all nvt temp 300.0 300.0 0.05
34 thermo 1000
35 thermo_style custom step temp etotal pe press vol
36 dump Gal0K all custom 100 FCC.lammpstrj id type x y z
37 timestep 0.0002
38 run 10
39
40 write_restart FCC.restart
```

Инициализация системы:

- единицы измерения
- N-мерность
- граничные условия
- тип решетки, параметр решетки
- размер ячейки и координаты атомов
- масса атома
- потенциал межатомного взаимодействия
- начальные и желаемые скорости атомов
- шаг интегрирования уравнений движения
- время счета

LAMMPS: Начальная структура

```
1 LAMMPS data file via write_data, version 27 Aug 2016-ICMS, timestep = 10
2
3 972 atoms
4 1 atom types
5
6 0.00000000000000e+000 1.00000000000000e+001 xlo xhi
7 0.00000000000000e+000 3.00000000000000e+001 ylo yhi
8 0.00000000000000e+000 3.00000000000000e+001 zlo zhi
9
10 Masses
11
12 1 58.71
13
14 Atoms # atomic
15
16 1 1 9.4344701518392471e-002 1.6234179205666490e+000 1.6605622519031293e+000 0 0 0
17 2 1 1.7583291269949257e+000 1.7641766653502713e+000 1.0558482323169353e-002 0 0 0
18 3 1 1.7639658454055023e+000 1.5235402862517932e-002 1.7604282334116998e+000 0 0 0
```

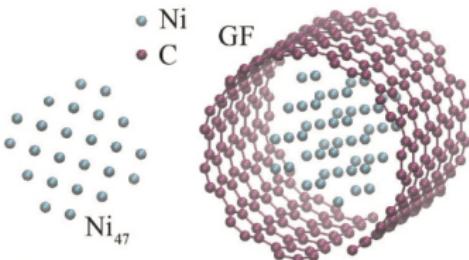


С помощью программы визуализации можно представить структуру в атомном пространственном представлении. Кроме того файл с координатами несет информацию о количестве атомов (972 атома), типе атомов (1 - в данном случае Ni), массе атома (58.71), а также о начальных скоростях (в данном случае - нулевые).

LAMMPS: Начальная структура - 2 типа атомов

```
units metal
dimension 3
atom_style atomic
boundary p p p
read_data graphene_Ni21.dat
mass 1 12.0
mass 2 58.6934

pair_style hybrid/overlay Morse 4.0 airebo 3.0 1 1
pair_coeff 2 2 Morse 0.4205 1.4199 2.78
pair_coeff 1 2 Morse 0.443 3.244 2.316
pair_coeff * * airebo CH.airebo C H
```



LAMMPS INPUT FILE FOR GRAPHENE-Ni

17472 atoms

2 atom types

1 4.804219999999997e+01 6.2343780000000002e+01 xlo xhi
8.5392199999999967e+00 5.568077999999996e+01 ylo yhi
2.246563999999997e+01 6.231035999999996e+01 zlo zhi

Masses

1 12.0
2 58.6934

Atoms

205 1 16.26 8.62812 26.7218
202 1 18.3538 8.91036 24.5693
204 1 17.5457 9.33318 26.7071

Литература к лекции

- ① Xin-zheng Li; En-Ge Wang. Computer Simulations of Molecules and Condensed Matter: From Electronic Structures To Molecular Dynamics. Publisher: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2018
- ② Попова Л.М. Введение в нанотехнологию: учебное пособие / СПбГТУРП, СПб., 2013. 96 с.: ил. 63.
(<http://nizrp.narod.ru/metod/kaforgchem/1.pdf>)

Вопросы к зачету

- ❶ Что такое многоуровневое моделирование?
- ❷ Что такое метод молекулярной динамики?
- ❸ Основные задачи, решаемые с помощью молекулярной динамики.
- ❹ Базовый закон молекулярной динамики.
- ❺ Что такое траектория движения в молекулярной динамике?
- ❻ Что необходимо задать для инициализации системы?
- ❼ Как в молекулярной динамике реализуются законы Ньютона?
- ❽ Какие бывают граничные условия?
- ❾ Что такое размерность системы? На что это влияет?
- ❿ Для чего необходима программа визуализации?
- ⓫ Что позволяет моделировать программа LAMMPS?