

# 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

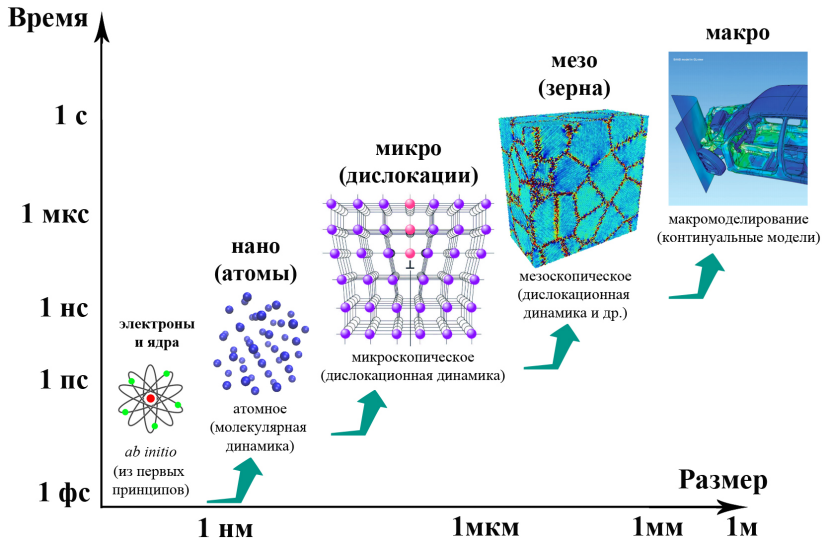
Защита презентации по статье - 5 баллов

- 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



# Метод молекулярной динамики

## 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

- 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

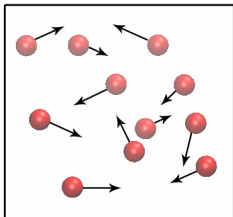
## Этап 4: Анализ результатов моделирования

- 1 Визуализация результатов
- 2 Формирование результатов в отчет



# 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:



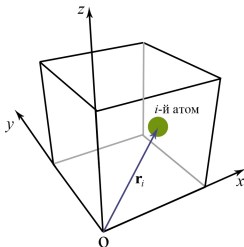
$$m_i \vec{a}_i = \vec{F}_i(R), \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

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 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  $E_k = \frac{1}{2} m \dot{r}^2$ .

# 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  $\Delta t$  - величина шага интегрирования в методе МД.

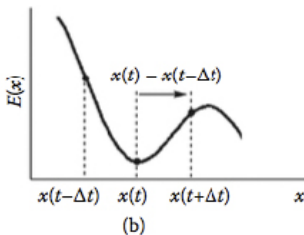
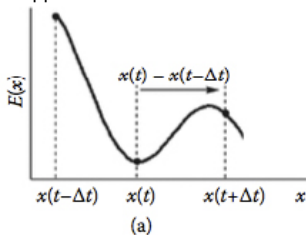
При этом полагают, что в течении времени  $\Delta t$  сила не изменяется, то есть на каждом шаге можно использовать уравнения равноускоренного движения:

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

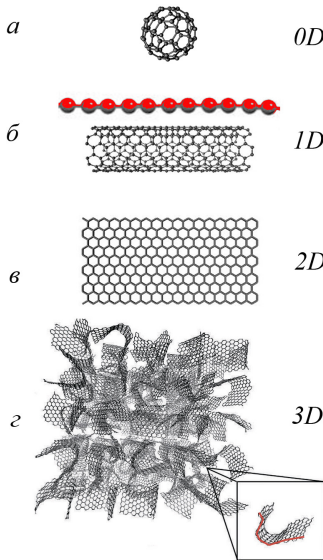
Таким образом получают **траекторию системы**, т.е. совокупность координат  $\vec{R}$  и скоростей  $\vec{V} = \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_n$  всех  $n$  атомов в зависимости от времени  $t$ .

# 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.

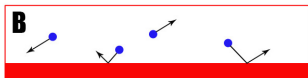
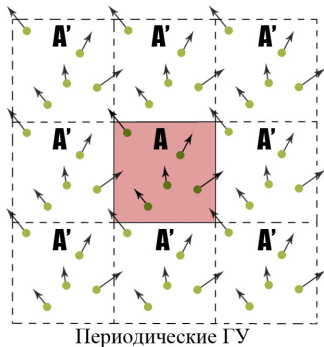


# N-мерность



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.

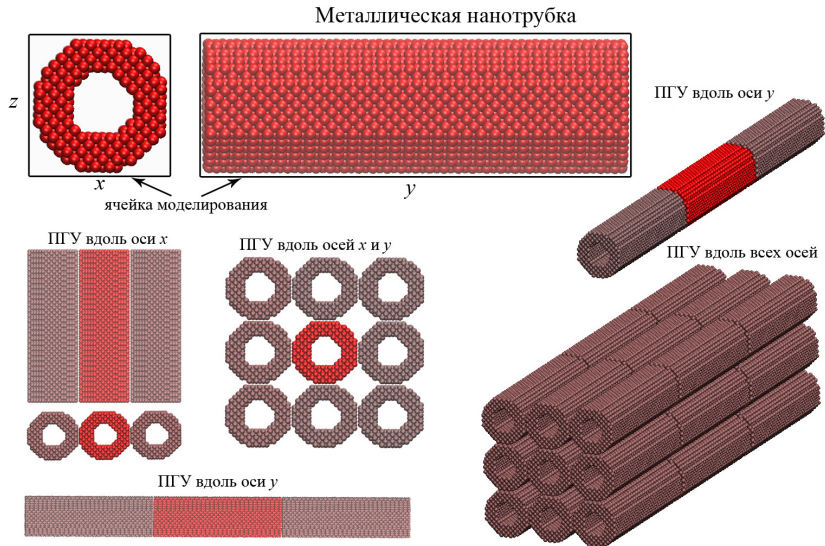
# Граничные условия



Жесткая стенка

1. **Периодические граничные условия (ГУ)**: каждый атом взаимодействует со своим периодическим образом.  $A$  - ячейка моделирования,  $A'$  - периодический образ ячейки моделирования;
2. **Жесткая стенка (фиксированные ГУ)**: одна или несколько из стенок ячейки моделирования  $B$  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.

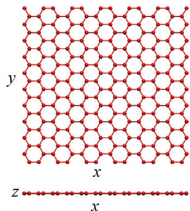
# Граничные условия: нанотрубка



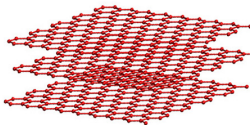


# Граничные условия: сшивка атомов на границе

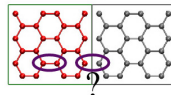
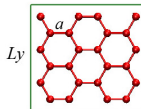
ГРАФЕН



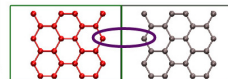
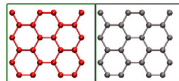
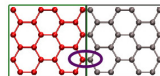
ПГУ по оси  $z$  - графит



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

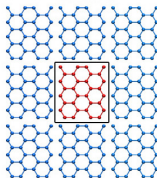


$L_x, L_y - ?$

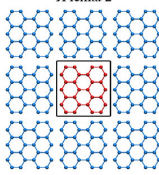


ПГУ в плоскости  $xy$

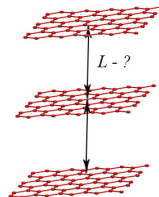
Ячейка 1



Ячейка 2



Ячейка 3



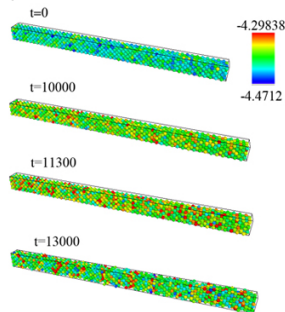
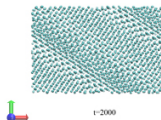
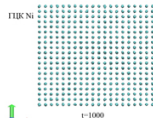
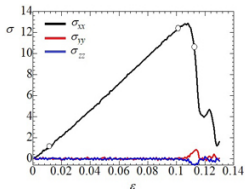
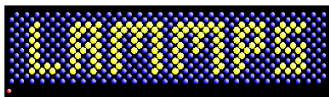
$L_z - ?$

$L = 0.34$  нм - графит

$L \gg 0.34$  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 трехмерной 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.



Обзор программы [https://lammps.sandia.gov/tutorials/italy14/italy\\_\\_overview\\_LAMMPS](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

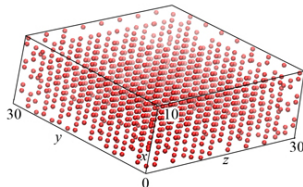
```
1 # ----- INITIALIZE -----
2
3 units          metal
4
5 dimension      3
6
7 boundary      p p p
8
9 atom_style     atomic
10
11 # ----- ATOM DEFINITION -----
12
13 lattice        fcc 3.52
14
15 region         sample block 0 10 0 30 0 30 units box
16
17 create_box     1 sample
18
19 create_atoms   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 GALOK all custom 100 FCC.lammps.trj 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 0.0000000000000000e+000 1.0000000000000000e+001 xlo xhi
7 0.0000000000000000e+000 3.0000000000000000e+001 ylo yhi
8 0.0000000000000000e+000 3.0000000000000000e+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
```

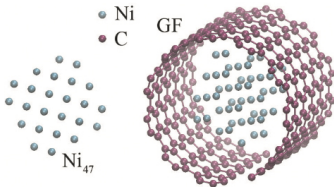


С помощью программы визуализации можно представить структуру в атомном пространственном представлении. Кроме того файл с координатами несет информацию о количестве атомов (972 атома), типе атомов (1 - в данном случае Ni), массе атома (58.71), а также о начальных скоростях (в данном случае - нулевые).

# 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

```
1.4804219999999997e+01 8.2343780000000002e+01 xlo xhi
8.5302199999999996e+00 5.5608779999999996e+01 ylo yhi
2.2465639999999997e+01 8.2310359999999996e+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
```

- ❶ 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
- ❷ 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

- 1 Что такое многоуровневое моделирование?
- 2 Что такое метод молекулярной динамики?
- 3 Основные задачи, решаемые с помощью молекулярной динамики.
- 4 Базовый закон молекулярной динамики.
- 5 Что такое траектория движения в молекулярной динамике?
- 6 Что необходимо задать для инициализации системы?
- 7 Как в молекулярной динамике реализуются законы Ньютона?
- 8 Какие бывают граничные условия?
- 9 Что такое размерность системы? На что это влияет?
- 10 Для чего необходима программа визуализации?
- 11 Что позволяет моделировать программа LAMMPS?