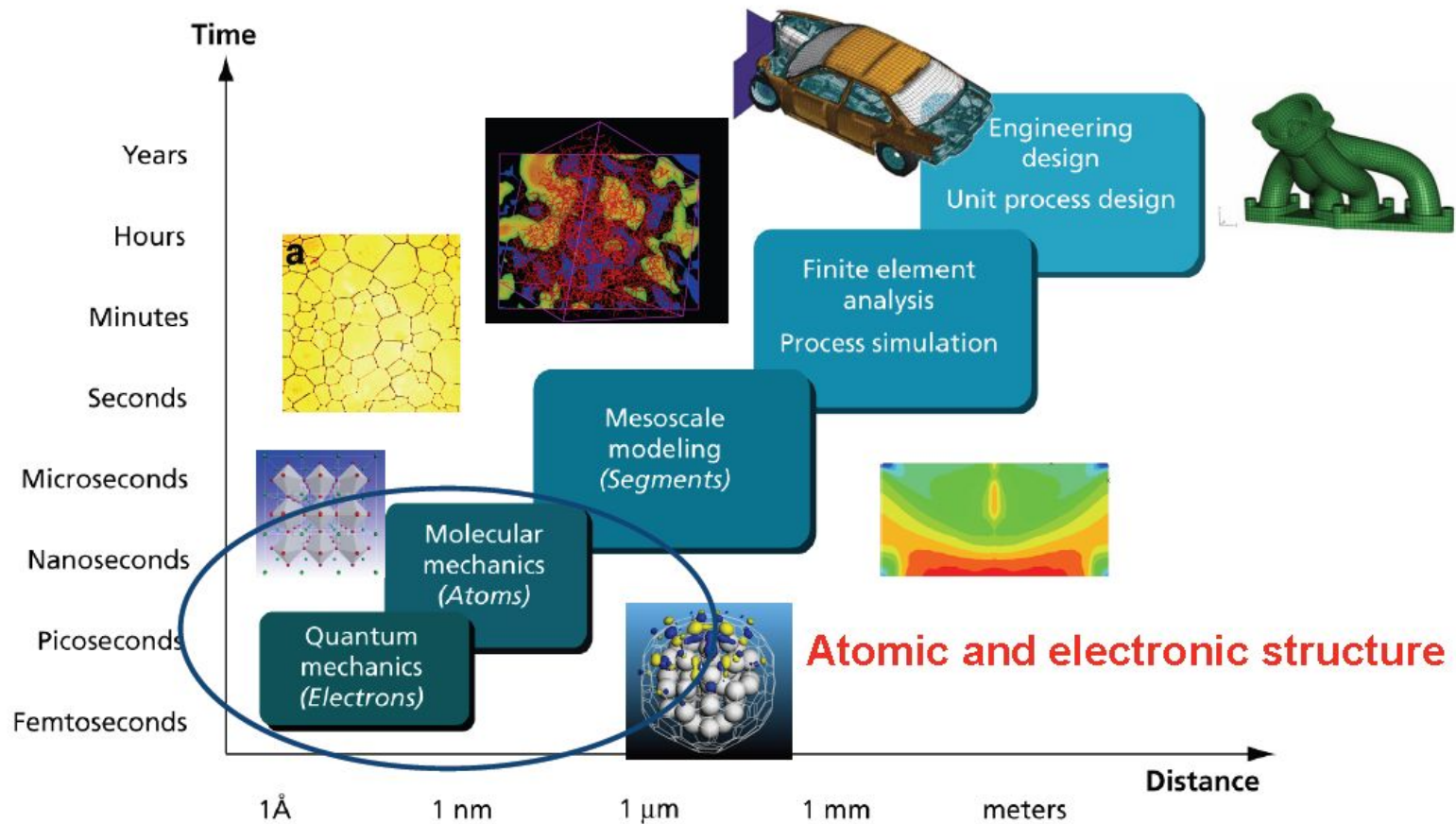


Иерархия классов методов моделирования



Поверхность потенциальной энергии и расчет сил, действующих на ионы.

В приближении Борна-Оппенгеймера:

полная энергия изучаемой системы, E^{BO} , напрямую зависит от конкретного расположения ионов

$$E^{BO} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + E_e(\{R_I\})$$

кулоновское взаимодействие ионов, берется по всем возможным парам ионов, Z_I - заряд иона I ; R_{IJ} - расстояние между ионами I и J

Энергия электронной подсистемы, зависящее от расположения ионов, где R_I - положение иона I

Атомистические и микроскопические методы

❖ Молекулярная статика

Главной задачей является нахождение состояния системы с минимальной энергией (или **основного состояния**).

Используется при исследовании структуры и энергетических параметров точечных дефектов или дислокаций или структуры границ зерен.

❖ Молекулярная динамика

Главной задачей является позволяющий исследование эволюции системы взаимодействующих атомов во времени с помощью интегрирования уравнений движения

Используется для изучения динамики кристаллической решетки материалов, моделирования различных дефектов кристаллической структуры: от точечных (вакансии, дефекты внедрения) до линейных (дислокации) и плоских (межфазные границы, доменные границы и т. д.), исследования кинетики перемещения дефектов и примесных атомов по объему материала и кинетики взаимодействия дефектов между собой.

Молекулярная динамика

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика (МД) – это метод компьютерного моделирования, позволяющий проследить эволюцию системы взаимодействующих частиц во времени с помощью интегрирования уравнений движения.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика (МД) – это метод компьютерного моделирования, позволяющий проследить эволюцию системы взаимодействующих частиц во времени с помощью интегрирования уравнений движения.

Область применимости МД определяется доступными компьютерными мощностями и сложностью законов, используемых для описания межатомного взаимодействия.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика (МД) – это метод компьютерного моделирования, позволяющий проследить эволюцию системы взаимодействующих частиц во времени с помощью интегрирования уравнений движения.

Область применимости МД определяется доступными компьютерными мощностями и сложностью законов, используемых для описания межатомного взаимодействия.

Характерные длительности процессов лежат в диапазоне от нескольких **пикосекунд** до десятков **наносекунд**.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика (МД) – это метод компьютерного моделирования, позволяющий проследить эволюцию системы взаимодействующих частиц во времени с помощью интегрирования уравнений движения.

Область применимости МД определяется доступными компьютерными мощностями и сложностью законов, используемых для описания межатомного взаимодействия.

Характерные длительности процессов лежат в диапазоне от нескольких **пикосекунд** до десятков **наносекунд**.

С макроскопической точки зрения даже наиболее длительные достижимые для МД времена крайне малы.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика (МД) – это метод компьютерного моделирования, позволяющий проследить эволюцию системы взаимодействующих частиц во времени с помощью интегрирования уравнений движения.

Область применимости МД определяется доступными компьютерными мощностями и сложностью законов, используемых для описания межатомного взаимодействия.

Характерные длительности процессов лежат в диапазоне от нескольких **пикосекунд** до десятков **наносекунд**.

С макроскопической точки зрения даже наиболее длительные достижимые для МД времена крайне малы.

Поэтому наиболее успешно МД применяется для описания **быстропротекающих процессов !**

Основы метода молекулярной динамики

В материаловедческих приложениях, МД применяется для:

1. изучения динамики кристаллической решетки материалов,

Основы метода молекулярной динамики

В материаловедческих приложениях, МД применяется для:

1. изучения динамики кристаллической решетки материалов,
2. моделирования различных дефектов кристаллической структуры:
 - а) точечные дефекты (вакансии, дефекты внедрения)
 - б) линейные дефекты (дислокации)
 - в) плоские дефекты (межфазные границы, доменные границы и т. д.),

Основы метода молекулярной динамики

В материаловедческих приложениях, МД применяется для:

1. изучения динамики кристаллической решетки материалов,
2. моделирования различных дефектов кристаллической структуры:
 - а) точечные дефекты (вакансии, дефекты внедрения)
 - б) линейные дефекты (дислокации)
 - в) плоские дефекты (межфазные границы, доменные границы и т. д.),
3. исследований кинетики перемещения дефектов и примесных атомов по объему материала

Основы метода молекулярной динамики

В материаловедческих приложениях, МД применяется для:

1. изучения динамики кристаллической решетки материалов,
2. моделирования различных дефектов кристаллической структуры:
 - а) точечные дефекты (вакансии, дефекты внедрения)
 - б) линейные дефекты (дислокации)
 - в) плоские дефекты (межфазные границы, доменные границы и т. д.),
3. исследований кинетики перемещения дефектов и примесных атомов по объему материала
4. кинетики взаимодействия дефектов между собой

Основы метода молекулярной динамики

В материаловедческих приложениях, МД применяется для:

1. изучения динамики кристаллической решетки материалов,
2. моделирования различных дефектов кристаллической структуры:
 - а) точечные дефекты (вакансии, дефекты внедрения)
 - б) линейные дефекты (дислокации)
 - в) плоские дефекты (межфазные границы, доменные границы и т. д.),
3. исследований кинетики перемещения дефектов и примесных атомов по объему материала
4. кинетики взаимодействия дефектов между собой

Несомненным достоинством метода МД является возможность моделирования атомных ансамблей, как **в условиях термического равновесия**, так и при **нетермодинамических быстропротекающих процессах** (например, при образовании каскадов атомных столкновений при облучении или ионной имплантации).

Основы метода молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики по сравнению с другими методами компьютерного моделирования обладает несколькими **полезными особенностями**:

Основы метода молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики по сравнению с другими методами компьютерного моделирования обладает несколькими **полезными особенностями**:

Во-первых, он позволяет решать задачи структурно-энергетических трансформаций, как в кристаллических, так и в некристаллических материалах.

Основы метода молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики по сравнению с другими методами компьютерного моделирования обладает несколькими **полезными особенностями**:

Во-первых, он позволяет решать задачи структурно-энергетических трансформаций, как в кристаллических, так и в некристаллических материалах.

Во-вторых, он дает возможность соизмерять динамику исследуемых процессов с реальным временем.

Основы метода молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики по сравнению с другими методами компьютерного моделирования обладает несколькими **полезными особенностями**:

Во-первых, он позволяет решать задачи структурно-энергетических трансформаций, как в кристаллических, так и в некристаллических материалах.

Во-вторых, он дает возможность соизмерять динамику исследуемых процессов с реальным временем.

Главным **недостатком метода** являются большие затраты машинного времени, требуемые для выполнения расчетов.

Основы метода молекулярной динамики

Основная идея метода МД - поведение заданной совокупности атомов описывается в рамках классической механики системой простых дифференциальных уравнений движения в форме Ньютона.

Основы метода молекулярной динамики

Основная идея метода МД - поведение заданной совокупности атомов описывается в рамках классической механики системой простых дифференциальных уравнений движения в форме Ньютона.

Второй закон Ньютона для произвольного атома i моделируемого кристаллита, состоящего из N атомов:

Основы метода молекулярной динамики

Основная идея метода МД - поведение заданной совокупности атомов описывается в рамках классической механики системой простых дифференциальных уравнений движения в форме Ньютона.

Второй закон Ньютона для произвольного атома i моделируемого кристаллита, состоящего из N атомов:

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

Основы метода молекулярной динамики

Основная идея метода МД - поведение заданной совокупности атомов описывается в рамках классической механики системой простых дифференциальных уравнений движения в форме Ньютона.

Второй закон Ньютона для произвольного атома i моделируемого кристаллита, состоящего из N атомов:

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

Основы метода молекулярной динамики

Основная идея метода МД - поведение заданной совокупности атомов описывается в рамках классической механики системой простых дифференциальных уравнений движения в форме Ньютона.

Второй закон Ньютона для произвольного атома i моделируемого кристаллита, состоящего из N атомов:

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

Основы метода молекулярной динамики

Основная идея метода МД - поведение заданной совокупности атомов описывается в рамках классической механики системой простых дифференциальных уравнений движения в форме Ньютона.

Второй закон Ньютона для произвольного атома i моделируемого кристаллита, состоящего из N атомов:

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

Основы метода молекулярной динамики

Основная идея метода МД - поведение заданной совокупности атомов описывается в рамках классической механики системой простых дифференциальных уравнений движения в форме Ньютона.

Второй закон Ньютона для произвольного атома i моделируемого кристаллита, состоящего из N атомов:

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

Для однозначности решения системы дифференциальных уравнений второго порядка необходимо задать исходные координаты атомов кристаллита и их скорости.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Задание начальных условий.

- Начальные значения координат атомов задаются в зависимости от исследуемой задачи, причем перекрывающиеся конфигурации исключаются.
- Начальные скорости атомов в простейшем случае задаются одинаковыми по абсолютной величине и со случайными направлениями.

При этом полная кинетическая энергия должна соответствовать заданной температуре, а суммарный импульс расчетной ячейки должен быть равен нулю. Как правило, предполагается, что в термическом равновесии скорости атомов отвечают распределению согласно распределению Больцмана, так что

$$|\mathbf{v}_i| = \sqrt{\frac{2\zeta kT}{m_i}} \quad \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i = 0$$

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

При решении задач молекулярной динамики осуществляется **контроль** над **потенциальной** U и **кинетической** E энергиями расчетной ячейки. Кинетическая энергия определяется как:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2$$

Средняя температура расчетной ячейки находится из выражения

$$T = \frac{2E}{\zeta N k_B}$$

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика относится к классу детерминистических методов

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика относится к классу **детерминистических** методов:

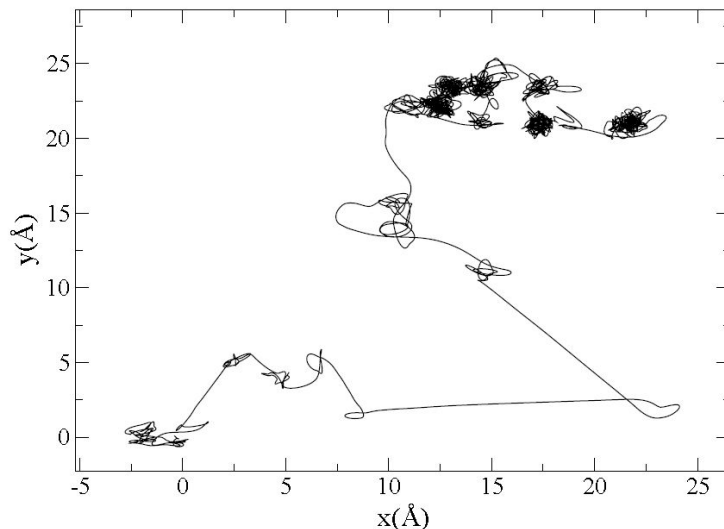
при однозначно определенных (заданных) начальных координатах и скоростях атомов, последующая временная эволюция атомной системы, в принципе, полностью определена.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика относится к классу **детерминистических** методов:

при однозначно определенных (заданных) начальных координатах и скоростях атомов, последующая временная эволюция атомной системы, в принципе, полностью определена.

Что делаем:



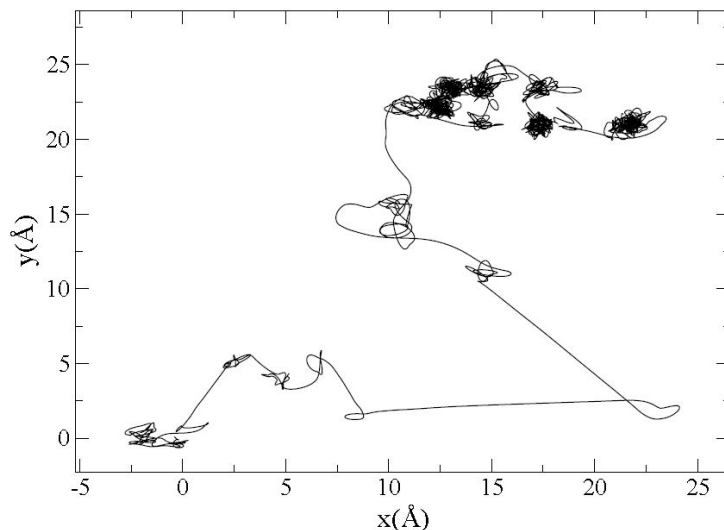
Вычисляем траекторию в $6N$ -мерном фазовом пространстве (**$3N$ позиций и $3N$ импульсов**).

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика относится к классу **детерминистических** методов:

при однозначно определенных (заданных) начальных координатах и скоростях атомов, последующая временная эволюция атомной системы, в принципе, полностью определена.

Что делаем:



Вычисляем траекторию в $6N$ -мерном фазовом пространстве (**$3N$ позиций и $3N$ импульсов**).

Однако, траектория сама по себе, как правило, не представляет для исследователей особого интереса.

Основы метода молекулярной динамики

Чаще, молекулярная динамика используется в качестве метода статистической механики, что оправдано для **эргодических систем**.

Основы метода молекулярной динамики

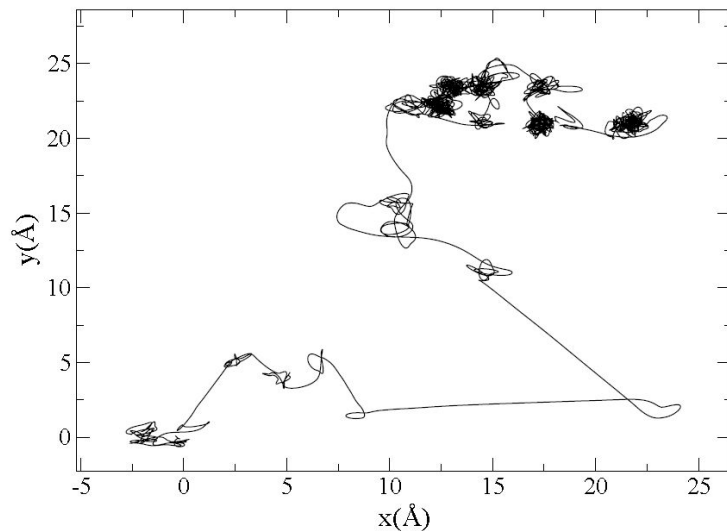
Чаще, молекулярная динамика используется в качестве метода статистической механики, что оправдано для **эргодических систем**.

Для таких систем усреднение некоторой физической величины по времени совпадает с ее усредненным значением по множеству конфигураций, распределенных согласно некоторой статистической функции распределения, или **статистическому ансамблю**.

Основы метода молекулярной динамики

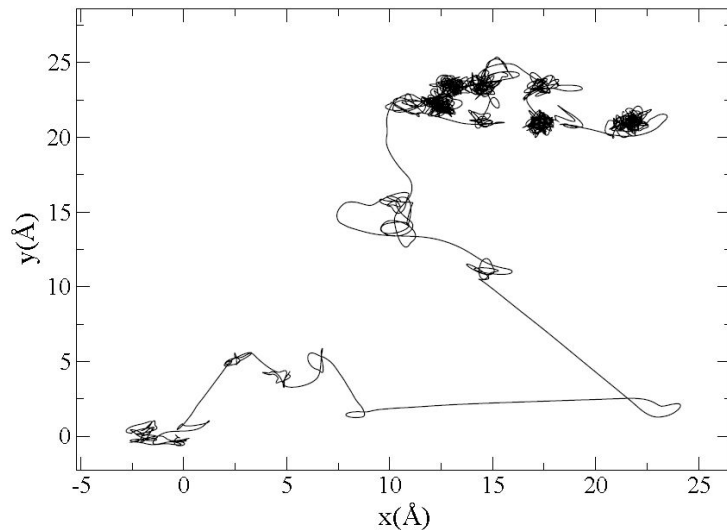
Чаще, молекулярная динамика используется в качестве метода статистической механики, что оправдано для **эргодических систем**.

Для таких систем усреднение некоторой физической величины по времени совпадает с ее усредненным значением по множеству конфигураций, распределенных согласно некоторой статистической функции распределения, или **статистическому ансамблю**.



Траектория, получаемая нами в МД, предоставляет информацию о таком наборе конфигураций.

Основы метода молекулярной динамики



Траектория, получаемая нами в МД, предоставляет информацию о таком наборе конфигураций.

Таким образом, определение физических величин с помощью моделирования методом МД сводится к вычислению среднеарифметического значения набора различных мгновенных значений, приобретаемых данной величиной за время моделирования.

Основы метода молекулярной динамики

Ограничения МД

1. МД чувствителен к выбору способа описания **межатомных взаимодействий** (межатомного потенциала взаимодействия).

Основы метода молекулярной динамики

Ограничения МД

1. МД чувствителен к выбору способа описания **межатомных взаимодействий** (межатомного потенциала взаимодействия).

- В МД атомы движутся под действием мгновенной силы, результата взаимодействия атомов друг с другом.
- Силы получают как градиенты функции потенциальной энергии, которая зависит от положения атомов.
- По мере перемещения атомов, их относительные смещения и, соответственно, силы изменяются.
- **Реалистичное моделирование** – это моделирование, которое способно имитировать поведение реальной системы. т. е. в котором силы межатомного взаимодействия похожи на те, с которыми реальные атомы (или, точнее, ионы) будут взаимодействовать, когда элементы системы расположены в той же конфигурации.

Основы метода молекулярной динамики

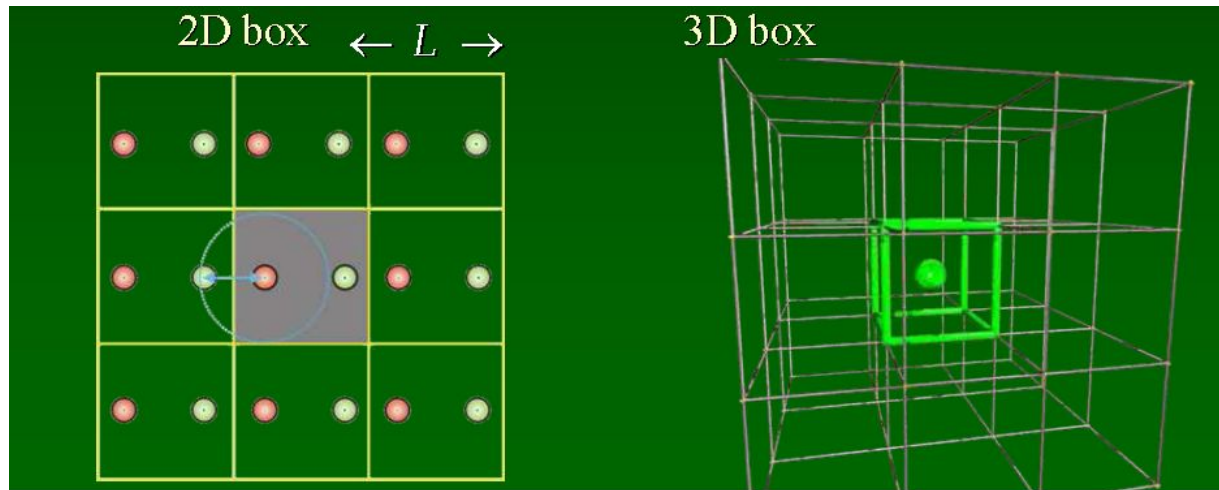
Ограничения МД

1. МД чувствителен к выбору способа описания межатомных взаимодействий (межатомного потенциала взаимодействия).
2. Моделирование может считаться надежным с точки зрения временного интервала, когда "внутреннее" время моделирования (то есть - значение временного параметра t в конце моделирования) значительно превышает время релаксации изучаемых величин.

Основы метода молекулярной динамики

Ограничения МД

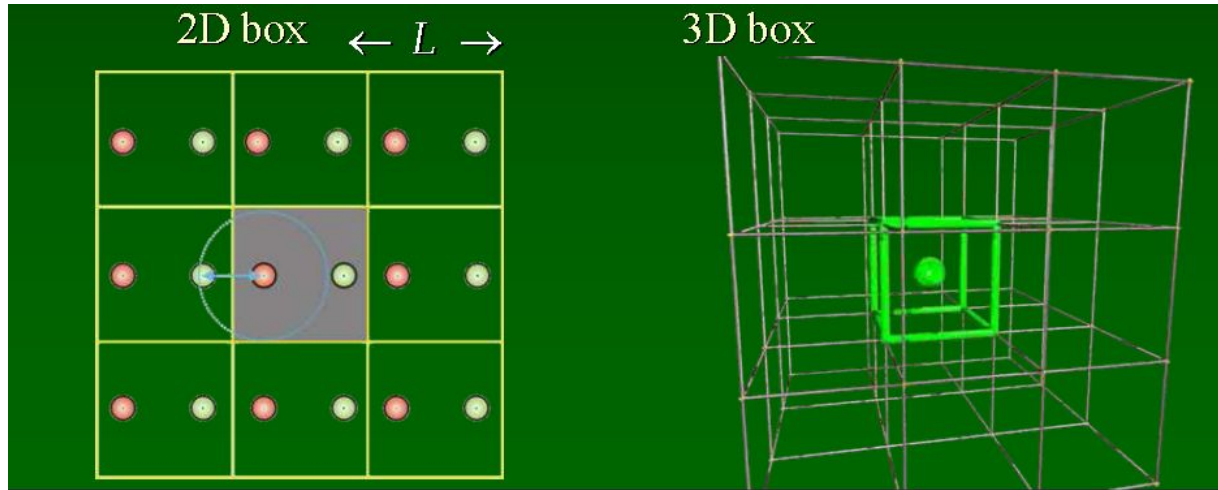
1. МД чувствителен к выбору способа описания межатомных взаимодействий (межатомного потенциала взаимодействия).
2. Моделирование может считаться надежным с точки зрения временного интервала, когда "внутреннее" время моделирования (то есть - значение временного параметра t в конце моделирования) значительно превышает время релаксации изучаемых величин.
3. Ограничение на размер моделируемой системы .



Основы метода молекулярной динамики

Ограничения МД

Ограничение на размер моделируемой системы .



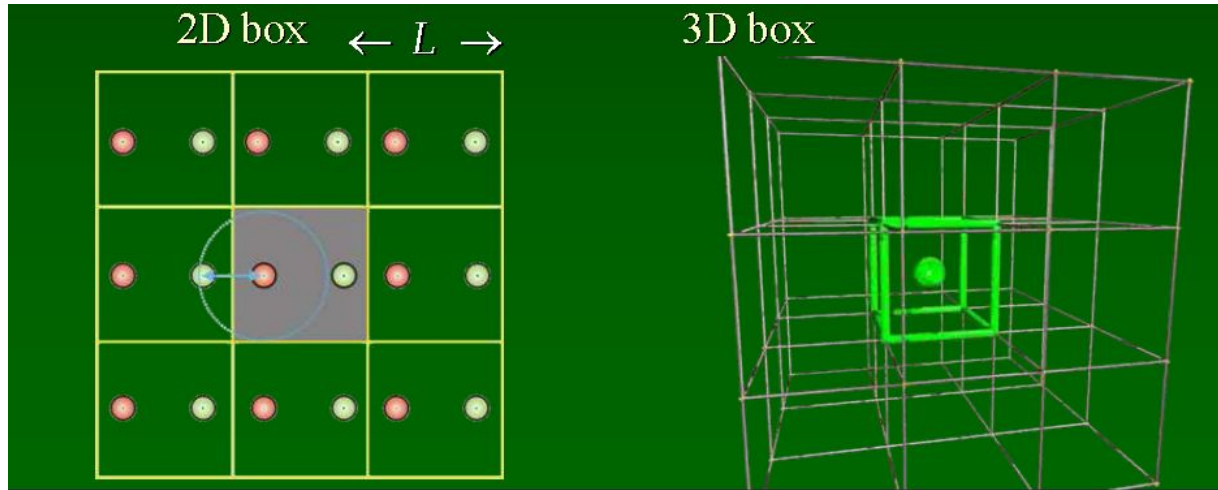
необходимо сравнивать размер МД ячейки с длиной затухания пространственных корреляционных функций, представляющих интерес.

При длине корреляций сравнимой с размером расчетной ячейки, результаты не надежны.

Основы метода молекулярной динамики

Ограничения МД

Ограничение на размер моделируемой системы .



необходимо сравнивать размер МД ячейки с длиной затухания пространственных корреляционных функций, представляющих интерес.

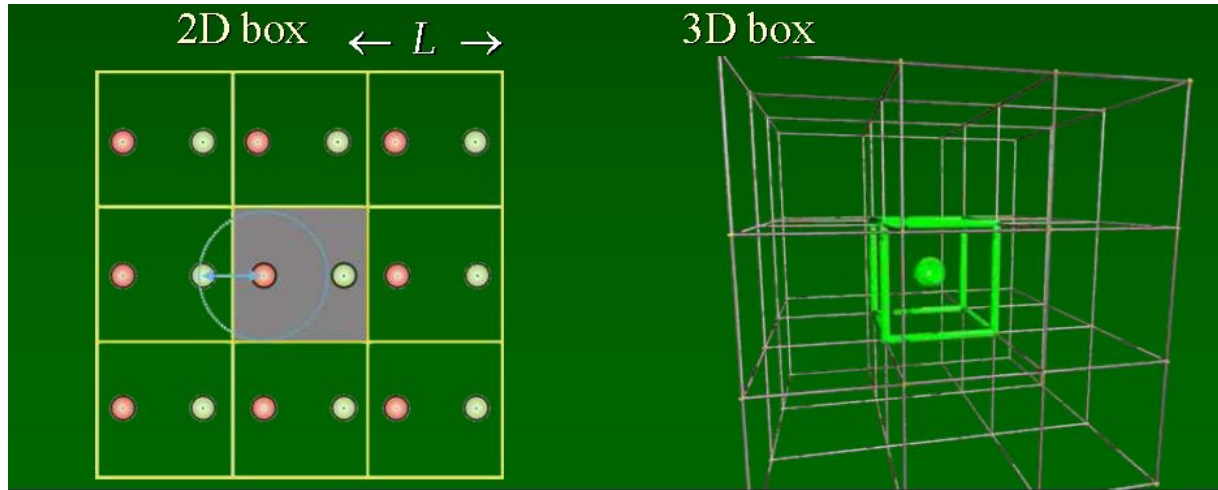
При длине корреляций сравнимой с размером расчетной ячейки, результаты не надежны.

Что делать?

Основы метода молекулярной динамики

Ограничения МД

Ограничение на размер моделируемой системы .

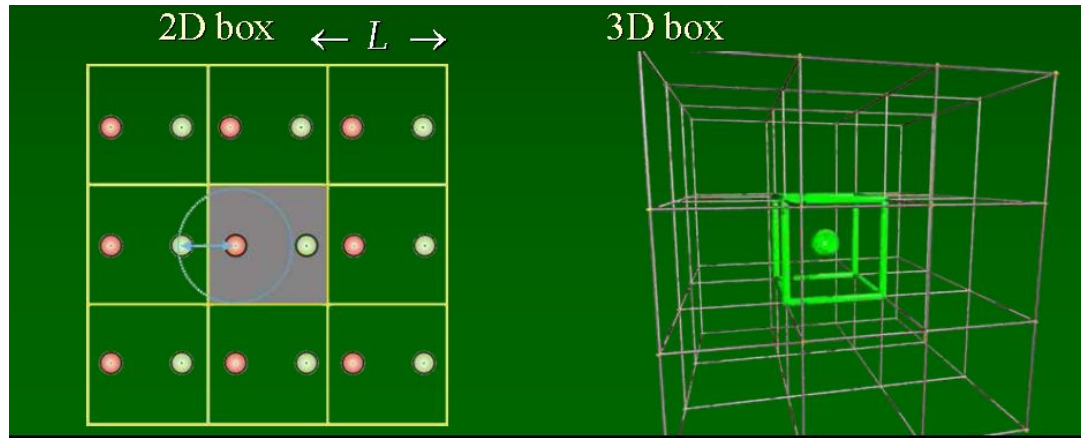


Эту проблему можно частично решить с помощью метода, известного как **масштабирование конечного размера**.

Основы метода молекулярной динамики

Ограничения МД

Ограничение на размер моделируемой системы .



Эту проблему можно частично решить с помощью метода, известного как **масштабирование конечного размера**.

$$A(L) = A_0 + \frac{A_1}{L^n}$$

где A_0 , A_1 , и n - экстраполяционные параметры.

A_0 - соответствующий предел значений $A(L)$, когда L стремится к бесконечности, может быть принято как наиболее надежная оценка для "истинного" значения физической величины

Основы метода молекулярной динамики

Типичная последовательность шагов для МД моделирования:

- Создание модели кристалла;
- Релаксация полученной системы статическими или квази-динамическими методами, с использованием предполагаемых межатомных потенциалов;
- При необходимости – предварительный нагрев расчетной ячейки до желаемой температуры и выдержка при этой температуре (в пределах нескольких пикосекунд) для достижения моделируемой системой термодинамического равновесия;
- Моделирование траектории системы в фазовом пространстве при постоянных или переменных внешних условиях (температура, объем расчетной ячейки, давление и т.п.).

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Используемые алгоритмы интегрирования уравнений Ньютона, как правило, основаны на **методе конечных разностей**.

Метод конечных разностей — широко известный и простейший метод **интерполяции** — широко известный и простейший метод интерполяции. Его суть заключается в замене **дифференциальных** — широко известный и простейший метод интерполяции. Его суть заключается в замене дифференциальных коэффициентов **уравнения** — широко известный и простейший метод интерполяции. Его суть заключается в замене дифференциальных коэффициентов уравнения на разностные коэффициенты, что позволяет свести решение **дифференциального уравнения** — широко известный и простейший метод интерполяции. Его суть заключается в замене дифференциальных коэффициентов уравнения на разностные коэффициенты, что позволяет свести решение дифференциального уравнения к решению его разностного аналога, то есть построить его **конечно-**

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Используемые алгоритмы интегрирования уравнений Ньютона, как правило, основаны на **методе конечных разностей**.

Так, заменив производную в обыкновенном дифференциальном уравнении

$$u'(x) = 3u(x) + 2$$

на конечную разность $\frac{u(x+h) - u(x)}{h} \approx u'(x)$

получаем аппроксимированную форму (конечно-разностную схему)

$$u(x+h) = u(x) + h \cdot (3u(x) + 2)$$

Последнее выражение носит название **конечно-разностного уравнения**, а его решение соответствует приближённому решению первоначального дифференциального уравнения.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Используемые алгоритмы интегрирования уравнений Ньютона, как правило, основаны на **методе конечных разностей**.

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

- Повторяя процедуру, можно проследить эволюцию системы во времени.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Рассмотрим одномерное движение частицы и запишем уравнения Ньютона в виде

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

Целью всех конечно-разностных методов является вычисление значений x_{n+1} и u_{n+1} (точка в «фазовом пространстве») в момент времени

$$t_{n+1} = t_n + \Delta t.$$

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Конечно-разностные методы, как правило, основаны на разложении в ряд Тейлора $v_{n+1} \equiv v(t_n + \Delta t)$ и $x_{n+1} \equiv x(t_n + \Delta t)$

$$x_{n+1} = x_n + v_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2 + O[(\Delta t)^3]$$

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

В простейшем **методе Эйлера** остаются только члены **$O(\Delta t)$**

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

В простейшем **методе Эйлера** остаются только члены $O(\Delta t)$

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

Величину шага Δt надо выбирать таким образом, чтобы метод интегрирования приводил к устойчивому решению.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

В простейшем **методе Эйлера** остаются только члены **$O(\Delta t)$**

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

Величину шага Δt надо выбирать таким образом, чтобы метод интегрирования приводил к устойчивому решению.

В качестве **критерия выбора шага** интегрирования Δt используют эмпирическое правило: флуктуации полной энергии системы не должны превышать флуктуации потенциальной энергии.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Для уменьшения энергетических флуктуаций, на величину Δt накладывают **математические** и **физические** ограничения.

Математические ограничения обусловлены погрешностями округления, возникающими при выполнении арифметических операций.

Физические связаны с тем, что шаг интегрирования должен быть, по крайней мере, меньше $\frac{1}{4}$ наименьшего периода атомных колебаний.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Метод Эйлера является асимметричным, поскольку он продвигает решение на один временной шаг Δt , а использует при этом информацию о производной только в начальной точке интервала

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Устойчивость численного решения можно контролировать в случае, когда моделирование проводится в предположении сохранения полной энергии и объема системы.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Устойчивость численного решения можно контролировать в случае, когда моделирование проводится в предположении сохранения полной энергии и объема системы.

В этом случае полная энергия в процессе моделирования не должна отклоняться от своего первоначального значения.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Устойчивость численного решения можно контролировать в случае, когда моделирование проводится в предположении сохранения полной энергии и объема системы.

В этом случае полная энергия в процессе моделирования не должна отклоняться от своего первоначального значения.

Очевидно, что в результате накопления ошибок в процессе вычислений, сохранение энергии системы возможно только с некоторой точностью и все что возможно потребовать, это чтобы погрешность энергии, накопленная в процессе расчета, была достаточно мала.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Устойчивость численного решения можно контролировать в случае, когда моделирование проводится в предположении сохранения полной энергии и объема системы.

В этом случае полная энергия в процессе моделирования не должна отклоняться от своего первоначального значения.

Очевидно, что в результате накопления ошибок в процессе вычислений, сохранение энергии системы возможно только с некоторой точностью и все что возможно потребовать, это чтобы погрешность энергии, накопленная в процессе расчета, была достаточно мала.

Как правило, алгоритм Эйлера не может обеспечить сохранение энергии при достаточно длительных расчетах.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

- В выражениях для x_{n+1} и u_{n+1} остались члены порядка Δt , то «локальная» погрешность (погрешность на шаге) составляет величину $O(\Delta t)^2$.
- Однако от шага к шагу погрешности накапливаются, поэтому «глобальная» погрешность, представляющая собой суммарную погрешность за рассматриваемый промежуток времени, будет величиной $O(\Delta t)$.
- Эта оценка погрешности вполне правдоподобна, поскольку число шагов, на которое разбивается временной интервал, пропорционально $1/\Delta t$.
- Следовательно, порядок глобальной погрешности увеличивается в Δt раз по отношению к локальной погрешности. Поскольку принято говорить, что метод имеет n -й порядок аппроксимации, если его локальная погрешность равна $O((\Delta t)^{n+1})$, то **метод Эйлера относится к методам первого порядка.**

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Наиболее известным из методов, обеспечивающих более точное соблюдение закона сохранения энергии, является **алгоритм Верле (Verlet)**.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Наиболее известным из методов, обеспечивающих более точное соблюдение закона сохранения энергии, является **алгоритм Верле (Verlet)**.

В литературе по численному анализу его часто называют **неявной симметричной разностной схемой**.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Наиболее известным из методов, обеспечивающих более точное соблюдение закона сохранения энергии, является **алгоритм Верле (Verlet)**.

В литературе по численному анализу его часто называют **неявной симметричной разностной схемой**.

$$\overset{\boxtimes}{R}(t) \frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

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

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

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

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

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

Складывая эти два выражения, получаем **основное выражение алгоритма Верле:**

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

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

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

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

Складывая эти два выражения, получаем основное выражение алгоритма Верле:

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

Аналогично вычитание разложений в ряд Тейлора дает

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

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Плюсы алгоритма Верле

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Плюсы алгоритма Верле

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

- Несомненным достоинством данного алгоритма является простота его реализации, точность и устойчивость его работы

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Плюсы алгоритма Верле

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

- Несомненным достоинством данного алгоритма является простота его реализации, точность и устойчивость его работы

Алгоритм Верле является одним из наиболее популярных алгоритмов среди известных методов интегрирования уравнений молекулярной динамики.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Минусы алгоритма Верле

- скорости частиц напрямую не генерируются, хотя часто бывают необходимы, например, для расчета кинетической энергии, проверки сохранения полной энергии и проверки устойчивости температуры в процессе моделирования.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Минусы алгоритма Верле

- скорости частиц напрямую не генерируются, хотя часто бывают необходимы, например, для расчета кинетической энергии, проверки сохранения полной энергии и проверки устойчивости температуры в процессе моделирования.

$$\dot{\mathbf{r}}(t) = \frac{1}{2\Delta t} [\dot{\mathbf{r}}(t + \Delta t) - \dot{\mathbf{r}}(t - \Delta t)] + O(\Delta t^3)$$

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

Минусы алгоритма Верле

- скорости частиц напрямую не генерируются, хотя часто бывают необходимы, например, для расчета кинетической энергии, проверки сохранения полной энергии и проверки устойчивости температуры в процессе моделирования.

$$\vec{v}(t) = \frac{1}{2\Delta t} [\vec{R}(t + \Delta t) - \vec{R}(t - \Delta t)] + O(\Delta t^3)$$

$$\frac{d^2 \vec{R}_i}{dt^2} = \frac{\vec{F}_i}{m_i}$$

- атомные позиции определяются из двух предыдущих шагов по времени и, следовательно, этот алгоритм не может быть использован на первом шаге интегрирования.

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

- атомные позиции определяются из двух предыдущих шагов по времени и, следовательно, алгоритм Верле не может быть использован на первом шаге интегрирования.



для первого шага используются другие методы такие как, например, **скоростной алгоритм Верле**

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

В **скоростном алгоритме Верле** положения, скорости и ускорения на шаге $(t+\Delta t)$ вычисляются следующим по формулам:

$$\vec{R}(t + \Delta t) = \vec{R}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}(t)\Delta t^2$$

$$\vec{v}(t + \Delta t / 2) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \vec{a}(t)\Delta t$$

$$\vec{a}(t) = - \frac{\text{grad}(U(\vec{r}(t)))}{m}$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t + \Delta t / 2) + \frac{1}{2} \vec{a}(t + \Delta t)\Delta t$$

Основы метода молекулярной динамики

Алгоритмы интегрирования уравнений движения.

В **скоростном алгоритме Верле** положения, скорости и ускорения на шаге $(t+\Delta t)$ вычисляются следующим по формулам:

$$\vec{R}(t + \Delta t) = \vec{R}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2} \vec{a}(t)\Delta t^2$$

$$\vec{v}(t + \Delta t / 2) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \vec{a}(t)\Delta t$$

$$\vec{a}(t) = - \frac{\text{grad}(U(\vec{r}(t)))}{m}$$

$$\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t + \Delta t / 2) + \frac{1}{2} \vec{a}(t + \Delta t)\Delta t$$

Преимуществом скоростной формы алгоритма Верле является то, что она является **самостартующей**.

Основы метода молекулярной динамики

В статистической физике различаются 4 основных вида ***статистических ансамблей***:

Основы метода молекулярной динамики

В статистической физике различаются 4 основных вида **статистических ансамблей**:

1. **Микроканонический ансамбль**, в котором сохраняющимися величинами являются число частиц N , объем V и внутренняя энергия E (или так называемая **NVE -ансамбль**).

Основы метода молекулярной динамики

В статистической физике различаются 4 основных вида **статистических ансамблей**:

1. **Микроканонический ансамбль**, в котором сохраняющимися величинами являются число частиц N , объем V и внутренняя энергия E (или так называемая **NVE -ансамбль**).
2. **Канонический ансамбль**, в котором сохраняются число частиц N , объем V и температура T (**NVT -ансамбль**).

Основы метода молекулярной динамики

В статистической физике различаются 4 основных вида **статистических ансамблей**:

1. **Микроканонический ансамбль**, в котором сохраняющимися величинами являются число частиц N , объем V и внутренняя энергия E (или так называемая **NVE -ансамбль**).
2. **Канонический ансамбль**, в котором сохраняются число частиц N , объем V и температура T (**NVT -ансамбль**).
3. **Изотермо-изобарический ансамбль** с постоянными числом частиц N , давлением P и температурой T (**NPT -ансамбль**).

Основы метода молекулярной динамики

В статистической физике различаются 4 основных вида **статистических ансамблей**:

1. **Микроканонический ансамбль**, в котором сохраняющимися величинами являются число частиц N , объем V и внутренняя энергия E (или так называемая **NVE -ансамбль**).
2. **Канонический ансамбль**, в котором сохраняются число частиц N , объем V и температура T (**NVT -ансамбль**).
3. **Изотермо-изобарический ансамбль** с постоянными числом частиц N , давлением P и температурой T (**NPT -ансамбль**).
4. **Большой канонический ансамбль** с постоянным химическим потенциалом μ , объемом V и температурой T (**μPT -ансамбль**).

Основы метода молекулярной динамики

Каждый ансамбль термодинамических ансамблей) характеризуется набором величин (отраженных в названиях **заданных**)

NVE-ансамбль

NVT- ансамбль

NPT- ансамбль

μ PT- ансамбль

Основы метода молекулярной динамики

Каждый ансамбль термодинамических ансамблей) характеризуется набором величин (отраженных в названиях **заданных**)

NVE-ансамбль

NVT- ансамбль

NPT- ансамбль

μ PT- ансамбль

! остальные величины определяются усреднением по ансамблю

Основы метода молекулярной динамики

Каждый ансамбль термодинамических ансамблей) характеризуется набором величин (отраженных в названиях **заданных**)

NVE-ансамбль

NVT- ансамбль

NPT- ансамбль

μ PT- ансамбль

! остальные величины определяются усреднением по ансамблю

Для каждого мгновенного состояния системы значения этих величин отличаются от средних (**флуктуируют**).

Основы метода молекулярной динамики

Различают **4 основных способа** поддержания постоянной термодинамической величины:

Основы метода молекулярной динамики

Различают **4 основных способа** поддержания постоянной термодинамической величины:

Дифференциальный, когда величина имеет строго фиксированное значение, и флуктуации около среднего отсутствуют.

Основы метода молекулярной динамики

Различают **4 основных способа** поддержания постоянной термодинамической величины:

Дифференциальный, когда величина имеет строго фиксированное значение, и флуктуации около среднего отсутствуют.

Пропорциональный, когда величины, связанные с термодинамической величиной f , корректируются на каждом шаге интегрирования с использованием поправочного коэффициента, устанавливающего заданное значение f . Поправочный коэффициент определяет величину флуктуаций вокруг $\langle f \rangle$.

Основы метода молекулярной динамики

Различают **4 основных способа** поддержания постоянной термодинамической величины:

Интегральный, когда гамильтониан системы расширяется путем включения новых независимых величин, которые отражают эффект внешней среды, фиксирующей состояние желаемого ансамбля. Эволюция во времени этих величин описывается уравнениями движения, полученными из расширенного гамильтониана.

Основы метода молекулярной динамики

Различают **4 основных способа** поддержания постоянной термодинамической величины:

Интегральный, когда гамильтониан системы расширяется путем включения новых независимых величин, которые отражают эффект внешней среды, фиксирующей состояние желаемого ансамбля. Эволюция во времени этих величин описывается уравнениями движения, полученными из расширенного гамильтониана.

Стохастический, когда значения величин, связанных с термодинамической величиной f , присваиваются в соответствии с модифицированными уравнениями движения, в которых некоторые степени свободы дополнительно изменяются стохастически, чтобы придать желаемое среднее значение величине f .

Основы метода молекулярной динамики

Методы интегрирования уравнений движения обеспечивают **сохранение энергии системы**. Объем расчетной ячейки и число частиц в ней также часто постоянны, что соответствует **микрочаноническому ансамблю**.

Основы метода молекулярной динамики

Методы интегрирования уравнений движения обеспечивают **сохранение энергии системы**. Объем расчетной ячейки и число частиц в ней также часто постоянны, что соответствует **микрочаноническому ансамблю**.

МД позволяет проводить моделирование и в других ансамблях (чаще всего ***NVT*** и ***NPT***).

Основы метода молекулярной динамики

Методы интегрирования уравнений движения обеспечивают **сохранение энергии системы**. Объем расчетной ячейки и число частиц в ней также часто постоянны, что соответствует **микрочаноническому ансамблю**.

МД позволяет проводить моделирование и в других ансамблях (чаще всего ***NVT*** и ***NPT***).

В таких ансамблях вместо полной энергии требуется поддерживать на постоянном уровне температуру системы атомов, а в случае ***NPT*** ансамбля – еще и давление.

NVT - объем и температуру системы атомов

NPT– температуру и давление

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

Что означает “**постоянная температура**” ?

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

Что означает “**постоянная температура**” ?

Температуру некоторой системы можно установить, приводя ее в тепловой контакт с большим тепловым резервуаром.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

Что означает “**постоянная температура**” ?

Температуру некоторой системы можно установить, приводя ее в тепловой контакт с большим тепловым резервуаром.

Вероятность нахождения системы в том или ином энергетическом состоянии определяется **распределением Больцмана**, а **скорости** (импульсы) распределены по закону **Максвелла-Больцмана**

$$\rho(p) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right)$$

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

$$\rho(p) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right)$$

При таком распределении между средней кинетической энергией и температурой имеет место соотношение

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

$$\rho(p) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right)$$

При таком распределении между средней кинетической энергией и температурой имеет место соотношение

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

$$\rho(p) = \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2mkT} \right)$$

При таком распределении между средней кинетической энергией и температурой имеет место соотношение

$$\left\langle \frac{mv^2}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} kT$$

Алгоритмы, обеспечивающие поддержание средней кинетической энергии на уровне, соответствующем некоторой заданной температуре, обычно называют «**термостатами**».

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

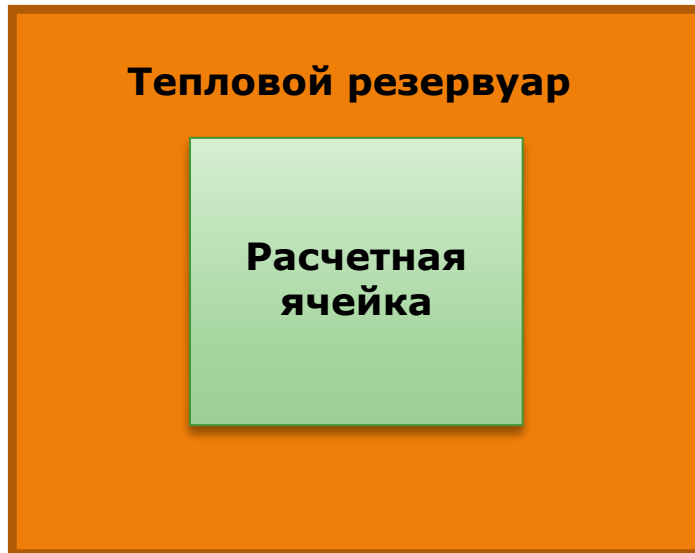
1. Термостат Андерсена (стохастический метод).

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

1. Термостат Андерсена (стохастический метод).

Для поддержания постоянной температуры система “приводится в контакт” с тепловым резервуаром, который задает желаемую температуру.

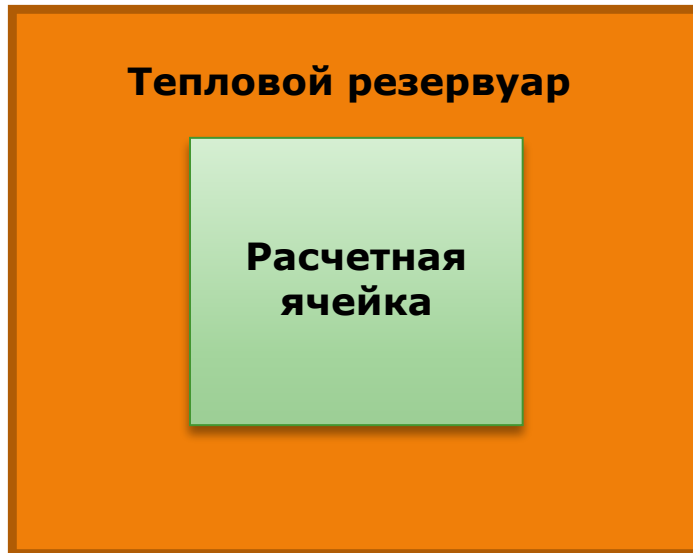


Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

1. Термостат Андерсена (стохастический метод).

Для поддержания постоянной температуры система “приводится в контакт” с тепловым резервуаром, который задает желаемую температуру.



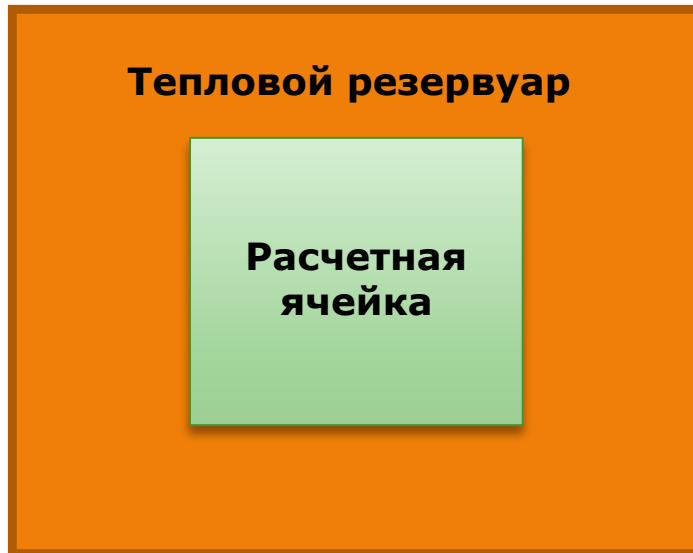
**Как ЭТОТ
КОНТАКТ
моделируется?**

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

1. Термостат Андерсена (стохастический метод).

Для поддержания постоянной температуры система "приводится в контакт" с тепловым резервуаром, который задает желаемую температуру.



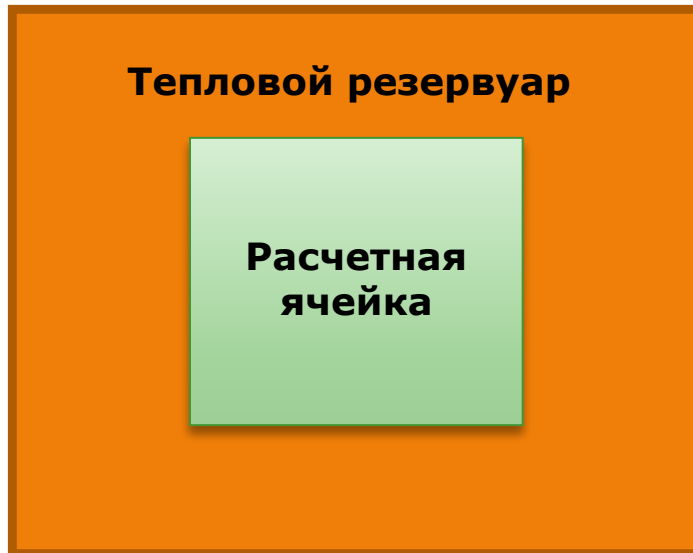
Контакт моделируется путем придания случайных импульсов случайно выбранным частицам системы, то есть столкновения выбранных частиц с виртуальными частицами.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

1. Термостат Андерсена (стохастический метод).

Для поддержания постоянной температуры система “приводится в контакт” с тепловым резервуаром, который задает желаемую температуру.



Контакт моделируется путем придания случайных импульсов случайно выбранным частицам системы, то есть столкновения выбранных частиц с виртуальными частицами.

Термостат Андерсена
воспроизводит канонический ансамбль

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

Алгоритмическая реализация **термостата Андерсена**:

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

Алгоритмическая реализация **термостата Андерсена**:

1. Начиная с исходного состояния, заданного совокупностью начальных координат и импульсов, интегрируются уравнения движения системы для некоторого интервала времени Δt .

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

Алгоритмическая реализация **термостата Андерсена**:

1. Начиная с исходного состояния, заданного совокупностью начальных координат и импульсов, интегрируются уравнения движения системы для некоторого интервала времени Δt .
2. Выбирается некоторая часть частиц, которые должны испытать столкновения с резервуаром.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

Алгоритмическая реализация **термостата Андерсена**:

1. Начиная с исходного состояния, заданного совокупностью начальных координат и импульсов, интегрируются уравнения движения системы для некоторого интервала времени Δt .
2. Выбирается некоторая часть частиц, которые должны испытать столкновения с резервуаром.
3. Скорости выбранных частиц устанавливаются в соответствии с распределением Максвелла, соответствующего желаемой температуре. Остальные частицы не испытывают влияния этих столкновений.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

Алгоритмическая реализация **термостата Андерсена**:

1. Начиная с исходного состояния, заданного совокупностью начальных координат и импульсов, интегрируются уравнения движения системы для некоторого интервала времени Δt .
2. Выбирается некоторая часть частиц, которые должны испытать столкновения с резервуаром.
3. Скорости выбранных частиц устанавливаются в соответствии с распределением Максвелла, соответствующего желаемой температуре. Остальные частицы не испытывают влияния этих столкновений.
4. Стохастические столкновения частиц системы с резервуаром "перекидывают" систему с одной изоэнергетической поверхности фазового пространства на другую.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

Алгоритмическая реализация **термостата Андерсена**:

1. Начиная с исходного состояния, заданного совокупностью начальных координат и импульсов, интегрируются уравнения движения системы для некоторого интервала времени Δt .
2. Выбирается некоторая часть частиц, которые должны испытать столкновения с резервуаром.
3. Скорости выбранных частиц устанавливаются в соответствии с распределением Максвелла, соответствующего желаемой температуре. Остальные частицы не испытывают влияния этих столкновений.
4. Стохастические столкновения частиц системы с резервуаром "перекидывают" систему с одной изоэнергетической поверхности фазового пространства на другую.

Между столкновениями система эволюционирует **при постоянной энергии**. Таким образом, стохастические столкновения обеспечивают пребывание системы во всех доступных энергетических состояниях в соответствии с их больцмановским весом.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

2. Метод расширенной системы, или **интегральный метод**.

Интегральный метод часто называется методом расширенной системы, так как он основан на введении в гамильтониан системы одной или нескольких дополнительной степени свободы.

Для дополнительных степеней свободы также могут быть получены уравнения движения.

Известная реализация этого метода – термостат Нозэ-Гувера

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

Метод ограничивающих условий, или **дифференциальный термостат.**

Один из методов этого рода был введен Вудкоком (Woodcock)

Метод основан на умножении импульсов на поправочный коэффициент:

$$\vec{p}_i \rightarrow \sqrt{T_0 / T} \vec{p}_i$$

T_0 - желаемая T - мгновенная, определенная из
скоростей частиц, температура.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

Метод ограничивающих условий, или **дифференциальный термостат**.

ПРОБЛЕМА:

1. метод приводит к разрывам в импульсной части фазовой траектории.
2. слишком резкое изменение температуры на каждом шаге может вызвать большой шум в высокочастотной области фоновонного спектра системы.

РЕШЕНИЕ:

умножение производится не на сам поправочный коэффициент, а на корень высокой степени от этого фактора.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянной температуре.

Пропорциональный термостат – термостат Берендсена.

Пропорциональный термостат стремится корректировать отклонения текущей температуры T от заданной T_0 путем умножения скоростей на некоторый фактор λ , чтобы заставить дрейфовать динамику системы к той, которая соответствует T_0 .

$$\lambda = \left[1 + \frac{\delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) \right]^{1/2}$$

где τ - временная константа связи, которая определяет масштаб времени, в течение которого достигается желаемая температура.

Пропорциональный термостат сохраняет распределение Максвелла.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянном давлении.

Алгоритмы поддержания постоянного давления часто называются «**баростатами**».

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянном давлении.

Алгоритмы поддержания постоянного давления часто называются «**баростатами**».

поддержание давление невозможно при сохранении полного объема расчетной ячейки

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянном давлении.

Алгоритмы поддержания постоянного давления часто называются «**баростатами**».

поддержание давление невозможно при сохранении полного объема расчетной ячейки



суть практически всех баростатов – это изменение объема и/или формы системы таким образом, чтобы среднее давление в системе оставалось примерно постоянным.

Основы метода молекулярной динамики

Молекулярная динамика при постоянном давлении.

Алгоритмы поддержания постоянного давления часто называются «**баростатами**».

1. Метод расширенной системы – **метод Андерсена**.

2. Методы **ограничивающих условий**.

3. Изменение формы ячейки моделирования – метод **Паринелло и Рамэн** (Parinello, Rahman)