

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ФІЗИКО - ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
КАФЕДРА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ

До захисту допущено
Завідувач кафедри

_____ Геннадій МОНАСТИРСЬКИЙ

«_____» _____ 2022р.

Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра
зі спеціальності *105 Прикладна фізика та наноматеріали*

На тему: Моделювання титанату барію за допомогою методів молекулярної динаміки

виконав студент 2 курсу групи ФФ-01мн

Чепілко Олександр Миколайович _____

Науковий керівник: доцент, кандидат технічних наук, доцент

Гордійко Наталія Олександрівна _____

Консультант: провідний інженер

Муравов Сергій Олександрович _____

Рецензент: професор, доктор технічних наук

Воронов Сергій Олександрович _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає
запозичень з праць інших авторів без відпо-
відних посилань.

О.М.Чепілко _____

Реферат

Пояснювальна записка дипломної роботи за обсягом становить 52 сторінки тексту, містить 22 ілюстрації, 3 таблиці та список використаних джерел, що налічує 33 найменування.

Робота присвячена дослідженню методів молекулярної динаміки при моделюванні кристалів що мають фазовий перехід 1-го роду.

Метою дипломної роботи є дослідження точності та меж застосування методів молекулярної динаміки для кристалічних структур в околі фазових переходів 1-го роду на прикладі титанату барію $BaTiO_3$.

Актуальність теми. Розрахунок параметрів кристалічних структур з перших принципів є обчислювально-неможливою задачею для сьогодняшніх обчислювальних потужностей. Для проведення обчислень використовують певні моделі, що або спрощують розрахунки жертвуючи точністю результату, або мають певні модельні припущення. На сьогоднішній день для розрахунків параметрів кристалів в зонах фазового переходу єдиного універсального сформованого підходу не існує. Дана робота присвячена вивченню одного з актуальних підходів до даної задачі, а саме методу молекулярної динаміки.

Об'єктом дослідження є метод молекулярної динаміки на основі рівняння Ланжевена застосований до елементарної комірки $BaTiO_3$.

Предметом дослідження є елементарна комірка титанату барію $BaTiO_3$.

Отримані в процесі виконання дипломної роботи результати показують:

1. Методи молекулярної динаміки підходять для моделювання кристалів з фазовими переходами навіть при невеликих зонах моделювання за межами певного температурного околу фазового переходу.
2. Для моделювання кристалів у точках фазового простору, у яких існують зародки двох або більше фаз необхідно моделювати об'єм кристалу, що перевищує об'єм зародка фази. Однак відсутність чіткого мінімуму вільної енергії при моделюванні об'єму кристалу, що значно менший за зародок фази, може слугувати маркером того, що при даних макропа-

раметрах у кристалі можуть існувати 2 або більше фаз.

3. Для титанату барію $BaTiO_3$ температурний окіл, у якому ММД-моделювання основних параметрів кристалічної ґратки в умовах фазового переходу 1-го роду не дало валідного результату був оцінений у 10K.

Ключові слова: кристал, елементарна комірка, фазовий перехід, титанат барію, методи молекулярної динаміки, температура, python.

Abstract

The explanatory notes of the thesis contains 52 pages of text, 22 illustrations and 3 tables and 33 bibliographic sources were used for the study.

The work is devoted to the study of the density functional method when it is used to model crystals having a phase transition.

Relevance of the research topic. Calculating the parameters of crystal structures from the first principles is a computationally impossible task for modern computers. Certain models are used for calculations, which either simplify the calculations by sacrificing the accuracy of the result, or have certain model assumptions. To date, there is no single universal approach for calculating crystal parameters in the phase transition zones. This paper is devoted to the study of one of the current approaches to this problem, namely the method of molecular dynamics.

The object of the study the method of molecular dynamics based on the Langevin equation applied to the unit cell $BaTiO_3$.

The subject of the study is the elementary cell of barium titanate $BaTiO_3$.

The obtained results of the thesis show that:

1. Molecular dynamics methods are suitable for modeling crystals with phase transitions, even with small simulated crystal volumes outside a certain temperature range of the phase transition.
2. To model crystals at points in the phase space where the nuclei of two or more phases exist, it is necessary to model the volume of the crystal that exceeds the volume of the phase nucleus. However, the lack of a clear minimum of free energy when modeling the crystal volume, which is much smaller than the nucleus of the phase, may serve as a marker that at these macroparameters in the crystal there may be 2 or more phases.
3. For barium titanate $BaTiO_3$ the temperature environment in which the MMD modeling of the main parameters of the crystal lattice in the phase

transition of the 1st kind did not give a valid result was estimated in $10K$.

Keywords: crystal, unit cell, phase transition, barium titanate, methods of molecular dynamics, temperature, python.

Зміст

Позначення і скорочення	8
Вступ	9
Розділ 1. Теоретичні відомості	11
1.1 Вступ	11
1.2 Кристал та елементарна комірка	12
1.3 Структура елементарної комірки титанату барію $BaTiO_3$	14
1.4 Фазові переходи в кристалах $BaTiO_3$	17
1.5 Висновки до розділу 1	20
Розділ 2. Методи молекулярної динаміки	21
2.1 Вихідні рівняння	21
2.2 Різницеві схеми	22
2.3 ММД-експеримент	23
2.4 Моделювання рівноважних станів	24
2.5 Ергодична гіпотеза в ММД	25
2.6 Моделювання релаксаційних процесів	26
2.7 Керований молекулярно-динамічний експеримент	26
2.8 Незбереження енергії	26
2.9 Нестійкість траєкторій	27
2.10 Розчеплення кореляцій	32
2.11 Обмеження максимального часу ММД-моделювання як наслідок скінченності точності зберігання чисел у пам'яті	36
2.12 Висновки до розділу 2	39
Розділ 3. Моделювання фазових переходів 1-го роду в кристалах титанату барію $BaTiO_3$	40
3.1 Інструменти, використані для моделювання	40
3.2 Типи методів молекулярної динаміки	42
3.3 Методологія моделювання	43
3.4 Висновки до розділу 3	44
Розділ 4. Аналіз отриманих результатів	45
4.1 Експериментальні результати досліджень фазових пере- ходів 1-го роду в кристалах $BaTiO_3$	45
4.2 Висновки до розділу 4	50

Висновки	51
Список використаних джерел	53

Позначення і скорочення

$BaTiO_3$ - титанат барію

Ba - молекула барію

Ti - молекула титану

O - молекула кисню

a, b, c - ребра кристалічної ґратки

α, β, γ - направляючі кути ребер кристалічної ґратки

$\vec{r}$ - радіус - вектор точки спостереження

$\vec{P}$ - вектор поляризації кристалу

e - заряд електрона

m - маса електрона

k_B - стала Больцмана

H - оператор Гамільтона

U - потенціальна енергія

T - термодинамічна температура

Вступ

Актуальність роботи: незважаючи на технічний прогрес у області обчислювальних технологій, на сьогоднішній день моделювання кристалічних структур не є повністю вирішеною проблемою. Для проведення обчислень дослідники використовують різноманітні модельні спрощення, що накладають певні умови на внутрішню будову модельованого кристалу. Одним із найбільш популярних та універсальних підходів до моделювання кристалічних структур є метод функціоналу щільності. Магістерська дисертація присвячена дослідженню меж застосування та точності даного методу для моделювання кристалічних структур в околі фазових переходів 1-го роду.

Метою дипломної роботи є дослідження меж застосування та точності методів молекулярної динаміки для кристалічних структур в околі фазових переходів 1-го роду.

Об'єктом дослідження є метод молекулярної динаміки на основі рівняння Ланжевена застосований до елементарної комірки $BaTiO_3$.

Предметом дослідження є елементарна комірка титанату барію $BaTiO_3$.

Методи дослідження. Дослідження основних параметрів елементарної комірки кристалу титанату барію $BaTiO_3$ в околі фазового переходу 1-го роду виконувалося на основі моделювання кристалу за допомогою методів молекулярної динаміки.

Наукова новизна отриманих результатів. На прикладі моделювання кристала $BaTiO_3$ встановлені межі застосування методів молекулярної динаміки для кристалів з фазовим переходом 1-го роду з модельованою зоною, що значно менша за зародки фаз.

Практичне значення отриманих результатів. Встановлено межі застосування методів молекулярної динаміки за умов моделювання зони кри-

сталу, що значно менше за зародок фази. Продемонстрована методологія моделювання, що дозволяє встановлювати точки фазового простору, у яких можуть співіснувати різні фази кристалу.

Апробація результатів. Основні результати дослідження було обговорено й схвалено на XIX Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Теоретичні і прикладні проблеми фізики, математики та інформатики», 2022.

Розділ 1. Теоретичні відомості

1.1. Вступ

Комп'ютерне моделювання має ознаки і теоретичної роботи і експерименту одночасно. З одного боку, ми маємо справу з моделями, а не "реальним об'єктом і це дає підстави класифікувати комп'ютерне моделювання як теоретичний метод. З іншого боку, процедура підтвердження справедливості моделі при комп'ютерному моделюванні дуже нагадує експеримент: спочатку проводяться розрахунки і потім аналіз, який значною мірою ґрунтується на методах аналізу результатів експериментів. Майже будь-яке теоретичне вивчення складного явища зазвичай ґрунтується на редукційному підході: складна система спрощується до сукупності найпростіших підсистем, які можна вивчати за допомогою розв'язуваних моделей. У цей час комп'ютерне моделювання як простий практичний інструмент для "підтвердження та тестування" моделі в ситуаціях, надто складних для аналітичного розгляду, неявно припускається, що модель відображає "теоретичний рівень на якому зосереджений інтерес. Але важливо розуміти, що моделювання може відігравати більш істотну та концептуально-нову роль. Ми можемо розглядати його не як допомогу у редукційному підході, а як певною мірою, як альтернативу йому. Моделювання підвищує поріг складності, який розділяє розв'язувані та нерозв'язувані моделі. Завдяки ньому можна описувати системи, що неможливо аналізувати іншими методами. Завдяки можливостям комп'ютерного моделювання на сьогоднішній день є можливість працювати з набагато складнішими моделями, порівняно з тими, які використовувалися в минулому. Це дає додатковий рівень свободи для досліджень і відкриває нові можливості.

1.2. Кристал та елементарна комірка

Періодичне розташування атомів у просторі, що отримується під дією трансляцій називається кристалічною структурою. Базисом у кристалографії називають групу атомів, застосуванням до якої операцій трансляції можна повністю відновити просторове розташування атомів у даному тілі (тобто повністю відновити кристалічну структуру даного тіла). В базис можуть входити як атоми різних типів, так і атоми одного типу.^[1] Базис може містити єдиний атом у простих кристалах, а може бути дуже складним: наприклад, в молекулярних кристалах білків базис включає мінімум одну білкову молекулу і може містити тисячі та десятки тисяч атомів.

Кристалічна ґратка - це математична абстракція: геометричне місце точок, що виходять з вихідної точки $\mathbf{r}_0$ послідовним застосуванням операцій трансляції $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + n\mathbf{a} + m\mathbf{b} + p\mathbf{c}$, де n, m, p - цілі числа. Генеровані цими трансляціями точки називаються вузлами кристалічної ґратки. Кристалічна структура отримується із кристалічної ґратки, коли у кожному вузлі ґратки ми розміщаємо базис, причому орієнтація атомів базису щодо ґратки однакова у всіх вузлах.

Елементарною коміркою називають періодично повторювану в просторі частину кристалу: багатогранник, що містить частину кристалічної структури, що потрапила всередину, паралельним перенесенням якого на вектор трансляції можна «замостити» весь простір та відновити кристалічну структуру.

Вибір елементарної комірки неоднозначний і визначається часто або традицією, або міркуваннями зручності для конкретної задачі. Одним із способів вибору елементарної комірки є побудова паралелепіпеда, що спирається на вектори трансляції. Окрім цього широко використовується побудова комірки Вігнера-Зейтца, у якій за елементарну комірку обирається багатогран-

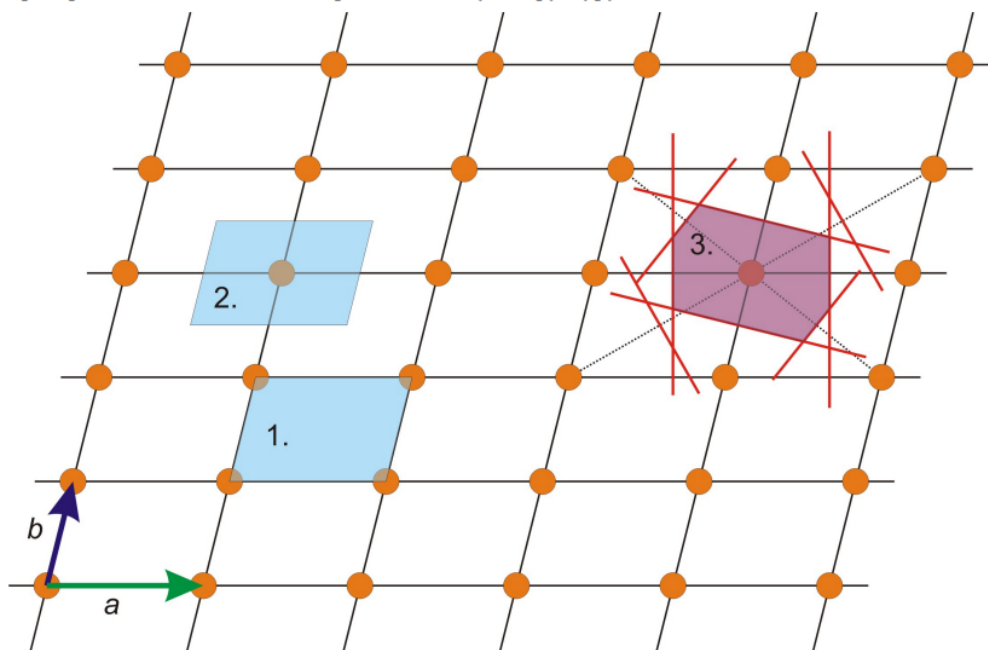


Рис. 1.1. Варіанти вибору елементарної комірки на двовимірній ґратці: 1 та 2 - побудова на векторах трансляції з різним розташуванням елементарної комірки відносно вузлів ґратки, 3 - побудова комірки Вігнера-Зейтца.

ник, що відсікається площинами, які проходять через середини відрізків, що з'єднують вузол ґратки з усіма його сусідами (див. рис. 1.1). Об'єм елементарної комірки при даному виборі векторів трансляції завжди визначається змішаним добутком $\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}$. Елементарна комірка мінімального об'єму може бути побудована, наприклад, на примітивних векторах трансляції, комірка мінімального об'єму називається примітивною.

Для того, щоб отримати кристал необхідно замостити весь простір елементарними комірками. Оскільки кристал за означенням має трансляційну симетрію, необхідно, щоб при трансляціях елементарні комірки переходили одна в іншу. Це накладає певні обмеження на вектори трансляції. Так, для тривимірних кристалів існує лише 14 можливих решіток, що побудовані на векторах трансляції. Ці решітки мають назву решітки Браве.

1.3. Структура елементарної комірки титанату барію $BaTiO_3$

Титанат барію за високих температур має просту кубічну елементарну комірку. У вершинах кубу розташовані катіони барію Ba , на серединах усіх граней кубу розташовані атоми кисню O , а у центрі комірки знаходиться атом титану Ti .

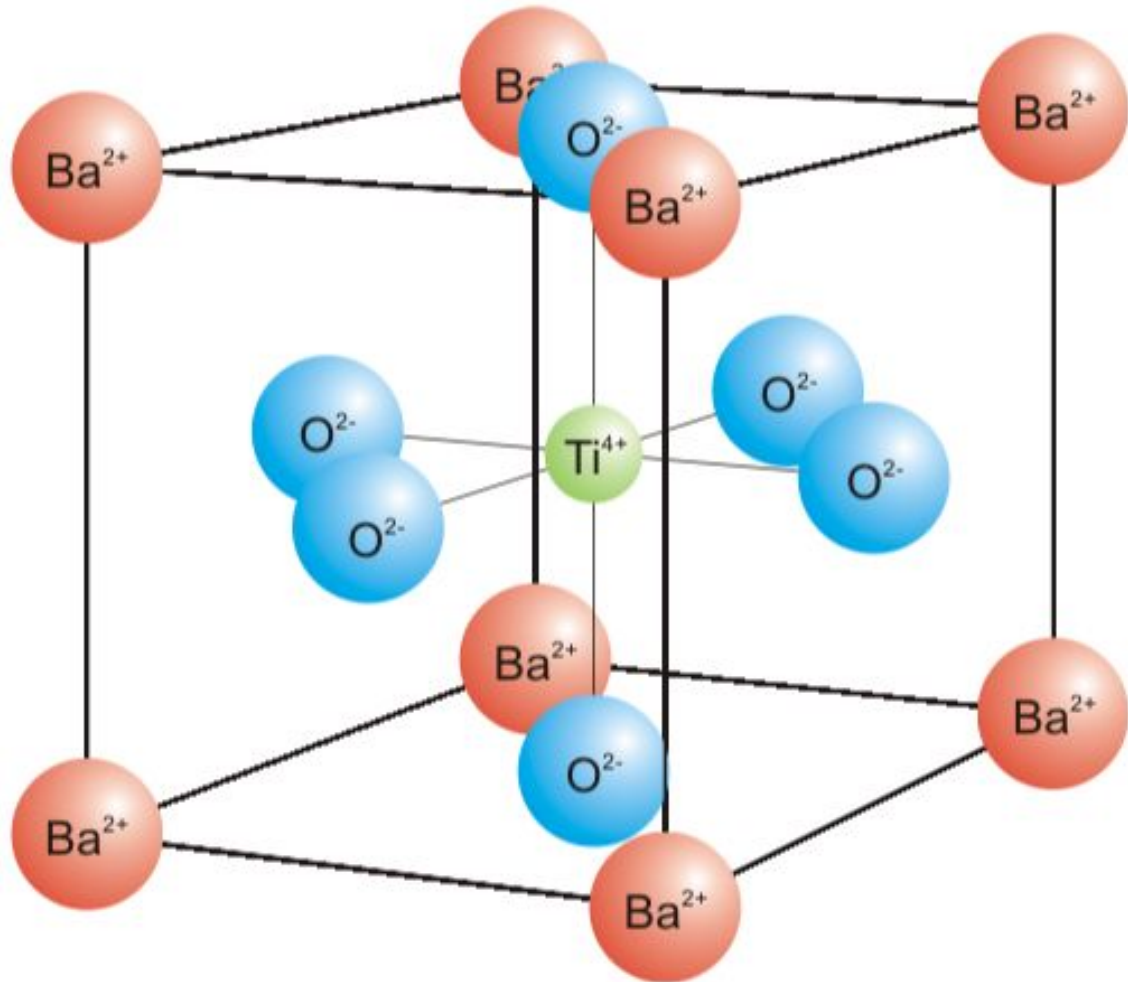


Рис. 1.2. Елементарна комірка титанату барія при високих температурах

Кисневі октаедри перовскітної структури стикаються своїми вершинами і заповнюють весь простір. Октаедричні порожнечі цього каркаса займають малі катіони, кубооктаедричні (додекаедричні) порожнечі кисневого каркаса займають великі катіони. Просторова група ідеальної перовскітної структури є $O_h^1 - Pm\bar{3}m$. [2]

У реальних киснево-октаедричних сегнетоелектриках перовскітні осередки мають спотворення, обумовлені електронними та ядерними конфігураціями

атомів, що входять в решітку. Розповсюдженою причиною таких дефектів є несиметричність електронних конфігурацій і відповідних їм спрямованих зв'язків та спотворення електронних конфігурацій ефектом Яна - Теллера.

Ядерні конфігурації атомів викликають спотворення ґратки при невідповідності розмірів іонів розмірами займаних ними пустот в кисневому каркасі. Мінімум енергії кристалічної решітки має місце при певних відстанях між катіонами і аніонами, що досягається за рахунок деформації октаедрів і додекаедрів, тобто неідеальності решітки. Окремий інтерес представляють такі спотворення ідеальної структури, в результаті яких у елементарної комірки з'являється дипольний момент.

Із міркувань симетрії зміщення іонів можуть мати місце уздовж осей четвертого, другого і третього порядків (Див. Рис.1.3). Сполуки з ідеальною перовскітною структурою не можуть мати сегнетоелектричних властивостей. Одним з принципових структурних ознак сегнетоелектрика є несиметричність октаедра, тобто нерівноважні відстані від центрального катіона до атомів кисню, в результаті чого виникає дипольний момент. Перовскітні комірки спотворюються одним з викладених нижче способів.

Тетрагональна комірка виникає при розтягуванні ідеальної кубічної комірки вздовж осі четвертого порядку (Див. Рис.1.3). Характеристики тетрагональної сингонії: $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Тетрагональне спотворення може бути викликано зсувом атомів уздовж осі четвертого порядку, обумовленим електронними конфігураціями, як це спостерігається в титанаті барію $BaTiO_3$. Ще однією причиною тетрагонального спотворення може бути результат деформацій кисневого каркаса при наявності іонів з різними радіусами в окислах складного складу. [3] Комірки, що відносяться до ромбічної сингонії, виникають при деформації ідеальної кубічної комірки уздовж двох осей четвертого порядку (Рис.1.3). Характеристики ромбічної сингонії:

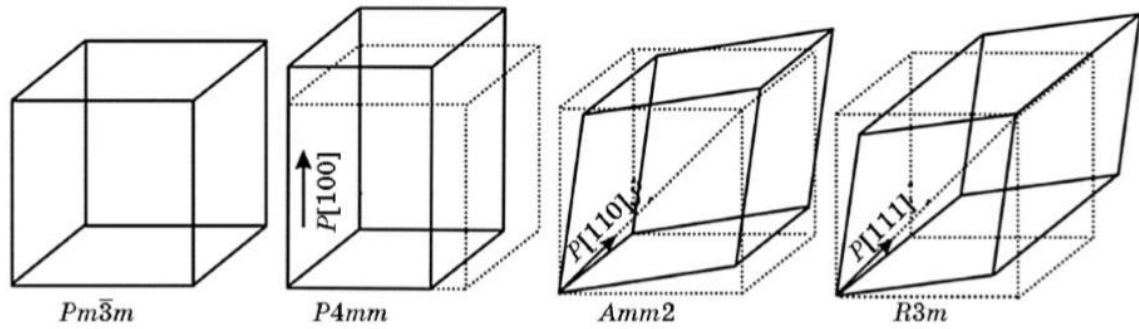


Рис. 1.3. Елементарна комірка титанату барію. Стрілками показані напрями полярних осей в спонтанно поляризованих модифікаціях

$a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. (Рис.1.3). Це спотворення зустрічається відносно рідко. Вважається, що зміщення атомів уздовж двох осей четвертого порядку, обумовлені електронною конфігурацією, мають місце в ромбічній фазі титаната барію $BaTiO_3$.

Ромбоедрична комірка виникає при деформації ідеальної кубічної комірки вздовж осі третього порядку (Див. Рис.1.3). Характеристики ромбоедричної сингонії: $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$. Дипольний момент октаедра обумовлений зміщенням атомів кисню. Таке спотворення, наприклад, притаманне титанату барію $BaTiO_3$ в ромбоедричній фазі.

Кристалічна структура титанату барію $BaTiO_3$ може змінюватися за рахунок зміни температури та тиску. Титанат барію $BaTiO_3$ має кубічну решітку при температурі вище $120^\circ C$ (температура Кюрі) та нормальному тиску. При пониженні температури нижче $120^\circ C$ перовскітні комірки подовжуються уздовж одного з ребер і переходять до тетрагональної структури з $c/a > 1$. В процесі подальшого охолодження, при температурі близько $0^\circ C$, відбувається другий поліморфний фазовий перехід в ромбічну фазу.[5] Crystal Structure of Barium Titanate. Nature 155, 484–485 (1945). Зміну комірки можна описати як подовження куба вздовж двох осей (або діагоналі однієї з граней). За подальшого зменшення температури, при $-90^\circ C$ відбувається ще один фазовий перехід, з ромбічної в ромбоедричну фазу. Цей процес

можна описати як подовження кубічної комірки вздовж великої діагоналі куба.[4]

При будь-якій конфігурації титанату барію окрім кубічної він має сегнето-електричні властивості. При цьому дипольний момент спрямований вздовж деформації елементарної комірки, у напрямку іонів кисню. Такий розгляд є вельми спрощеним, але дозволяє в першому наближенні отримувати початкові точки для чисельного моделювання та є корисним розуміння особливостей структури і поліморфних перетворень. Слід зазначити, що всі фазові переходи в титанаті барію $BaTiO_3$ є фазовими переходами 1-го роду, поблизу температури фазового переходу температурна залежність параметрів решітки зазнає розрив, характерний для переходів 1-го роду. При цьому у кристалі можуть одночасно співіснувати дві фази. В залежності від напрямку процесу, зародки певної фази будуть народжуватися з дефектів та флуктуацій параметрів кристалу. З подальшою зміною параметрів ці зародки збільшуються у об'ємі та займають весь кристал. При цьому орієнтація поляризації цих зародків в загальному випадку не співпадає.

1.4. Фазові переходи в кристалах $BaTiO_3$

Температура фазового переходу у титанаті барію залежить не тільки від температури та тиску, а ще й від зовнішніх електричних полів. Так, для співнаправлене з вектором поляризації зародка фази зовнішнє поле сприяє розростанню цього зародку та зменшенню температури його утворення. Механічні напруження можуть сприяти утворенню та розширенню зародків, що мають комірку мінімального розиру вздовж напрямку напруження. Тиски сприяють утворенню фаз з мінімальним об'ємом елементарної комірки, тощо.

Напрямами спонтанної поляризації для тетрагональної комірки є осі четвертого порядку, для ромбічної комірки осі уздовж діагоналі сторони куба,

для ромбоєдричної - уздовж діагоналі куба. Катіони в Ba -підґратках ангармонічно коливаються навколо своїх положень рівноваги уздовж цих осей спонтанної поляризації. Потенціальна енергія U ангармонічного коливання іона в Ba -підґратці в залежності від його зміщення щодо положення рівноваги при наявності внутрішнього поля представлена на Рис.1.4.

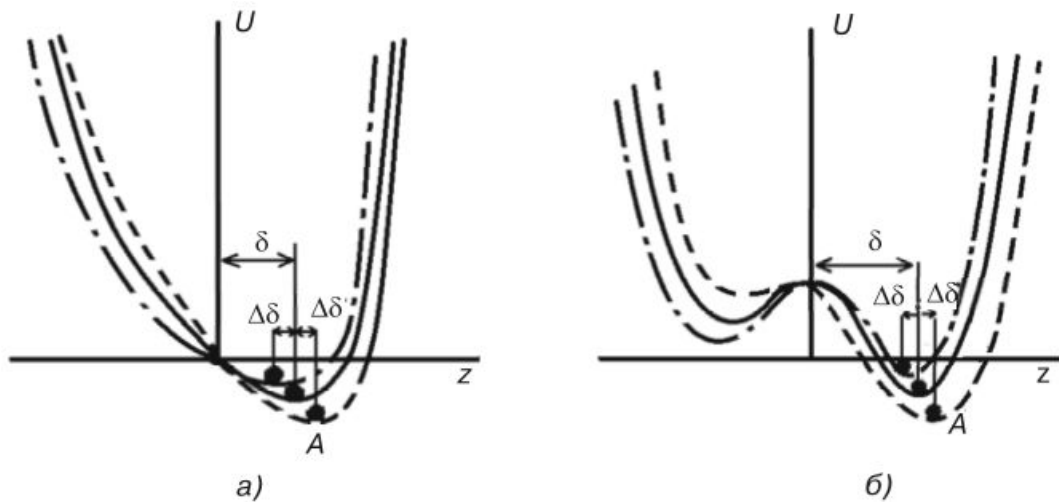


Рис. 1.4. Потенціальна енергія іонів в Ba - підґратки від їх зміщення із центра елементарної комірки: а — іон має одне положення рівноваги, б — два положення рівноваги.

Умова існування спонтанної поляризації в дипольних кристалах зводиться до того, щоб дипольні сили перевищували пружні, які повертає іон в положення рівноваги:

$$Q\vec{E}_{in} > k\delta \quad (1.1)$$

де Q — ефективний заряд іона;

$\vec{E}_{in}$ — внутрішнє кристалічне електричне поле;

k - коефіцієнт жорсткості;

δ — зміщення іона з положення рівноваги.

У правій частині рівняння стоїть величина, чисельно рівна пружній силі, що виникає при зміщенні іона, а в лівій - сила, обумовлена взаємодією диполів, що виникають в результаті зсуву іонів. Необхідна і достатня умова існування спонтанної поляризації зводиться до того, щоб сила дипольного

взаємодії перевищувала пружну силу, що повертає іон в положення рівноваги.

Якщо будова елементарної комірки допускає декілька положень рівноваги іону, то нерівність (1.1) може реалізовуватись навіть при невеликих внутрішніх полях, оскільки у такій ситуації $k < 0$. Якщо ж положення рівноваги лише одне, тобто $k > 0$ - для виконання нерівності необхідно, щоб внутрішні електричні поля досягали певної критичної величини.

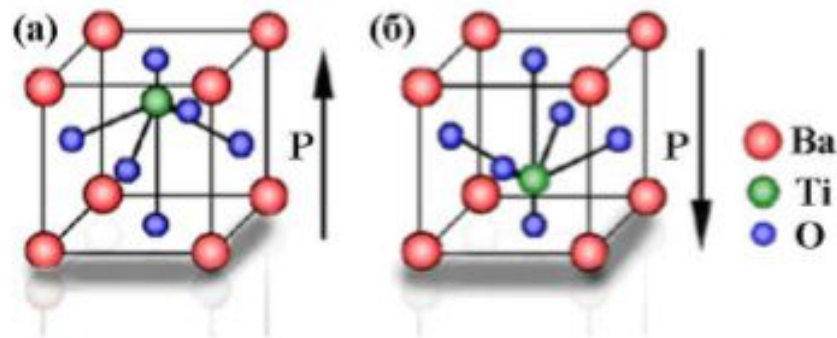


Рис. 1.5. Зміна напрямку вектора поляризації $\vec{P}$ елементарної комірки титанат барію $BaTiO_3$ при накладанні зовнішнього електричного поля $\vec{E}_0$

При накладанні зовнішнього електричного поля $\vec{E}_0$ внутрішні електричні поля $\vec{E}_{in}$ можуть змінюватися таким чином, що на кривій потенційної енергії катіона утворюється ще один локальний мінімум, Рис.1.4. Ця крива відрізняється від початкової у першу чергу тим, що більш глибокі потенційні мінімуми будуть відповідати від'ємним значенням координати Z . Тоді під дією зовнішнього поля катіон переміщається на іншу сторону від центру елементарної комірки, залишаючись на тій самій відстані від геометричного центру комірки δ . Внаслідок цього змінить знак атомний дипольний момент елементарної комірки, а разом з ним і її поляризація $\vec{P}$ (Див. Рис.1.5). Такий процес зміни знака спонтанної поляризації під дією зовнішнього поля називається процесом переполаризації, а весь клас дипольних кристалів, що володіють цією властивістю, називається сегнетоелектриками.

1.5. Висновки до розділу 1

У 1-му розділі було розглянуто будову елементарної комірки титанату барію $BaTiO_3$ за різних температур. Були розглянуті механізми деформації комірки та її переполаризації, а також принципи утворення поляризованих комірок.

Розділ 2. Методи молекулярної динаміки

2.1. Вихідні рівняння

Динаміка N взаємодіючих атомів описується системою рівнянь

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.1)$$

або

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

де m_i , - маса i -тої частинки; $\mathbf{v}_i$ - швидкість i -тої частинки; $\mathbf{r}_i$ - радіус-вектор i -тої частинки; $\mathbf{F}_i$ - сила, що діє на i -ту частинку та визначається як

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = - \frac{\partial U((\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N))}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.3)$$

Функція потенціалу U зумовлює фізичні властивості досліджуваної системи. Методи молекулярної динаміки (ММД) та Монте Карло стимулювали різке посилення інтересу до розвитку досліджень виду U . На першому етапі вивчалися найпростіші системи, наприклад, щільний аргон, та використовувалися існуючі на той момент ефективні парні потенціали Леннарда-Джонса, Букінгема і та інші. Їхні параметри підбиралися з умови відповідності експериментальним даним про властивості речовин. Перехід до точних парних потенціалів, отриманих з пучкових експериментів, виявив необхідність урахування багаточастинкових міжатомних взаємодій.[6]

Спочатку функція U знаходилася емпірично з умови відповідності набору характеристик моделі експериментальним даним[7, 8, 7]. При цьому деякі властивості речовин можуть бути, взагалі кажучи, з однаковою точністю описані не одним, а цілим сімейством потенціалів. В даний час вивчення міжатомної взаємодії перейшло в область ab initio підходів. Динаміка багатоматомної системи у нерелятивістському наближенні описується рівнянням Шредінгера з функцією Гамільтона виду

$$H = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{2M_i} + \sum_\alpha \frac{\mathbf{p}_\alpha^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_\alpha^{el} - \mathbf{r}_\beta^{el}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\alpha^{el}|} \quad (2.4)$$

де H - гамільтоніан системи;

$\mathbf{P}_i$ - імпульс i -того ядра;

M_i - маса i -того ядра;

$\mathbf{p}_\alpha$ - імпульс електрона з індексом α ;

m - маса електрона;

r_i - радіус-вектор i -того ядра;

r_α^{el} - радіус-вектор електрона з індексом α ;

Z_i - заряд i -того ядра.

Дане рівняння містить члени, що відповідають кінетичній енергії ядер та електронів та кулонівської енергії їхньої взаємодії. Той факт, що електрони набагато легші за ядра, дозволяє розділити рух іонів та електронів та розглядати стаціонарну завдання для електронної підсистеми в адіабатичному наближенні (наближенні Борна-Опенгеймера). Завдяки цьому задача розпадається на 2 рівняння

$$H_{el} = \sum_{\alpha} \frac{\mathbf{P}_{\alpha}}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_{\alpha}^{el} - \mathbf{r}_{\beta}^{el}|} + \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{\alpha}^{el}|} \quad (2.5)$$

$$H_i = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i}{2M_i} + U(\{\mathbf{r}_i\}) \quad (2.6)$$

Розв'язок рівняння Шредінгера для електронної підсистеми при фіксованих положеннях ядер визначає власні значення $U(\{\mathbf{r}_i\})$, що параметрично залежать від координат ядер. Таким чином, функція U є потенціалом міжатомиї взаємодії в основному стані електронної підсистеми. Однак розв'язання квантово-механічних рівнянь для електронної підсистеми можливі лише для систем з невеликою кількістю атомів (до кількох сотень). Таким чином, можна визначити вид U . Використання саме багаточастинкових потенціалів такого типу дозволило провести дослідження реалістичних моделей металів із кількістю атомів до сотень мільйонів у межах класичної МД[10]. Перехід до повністю класичного опису багатоатомної системи відповідає припущенню про малість довжини хвилі де Бройля атомів у порівнянні з характерною міжчастинковою відстанню в системі, що має місце за умови не дуже низьких температур для більшості хімічних елементів, окрім найлегших.

2.2. Різницеві схеми

Найбільшого поширення набули схеми, у яких помилка апроксимації другої похідної $\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}$ проходить за різницевою схемою другого порядку

$$\frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - 2\mathbf{r}_i(t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{\Delta t^2} = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.7)$$

де Δt – крок чисельного інтегрування.

Найпростішою з таких схем є неявна схема Ейлера першого порядку точності за координатами та швидкостями

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)\Delta t}{2m_i} \quad (2.8)$$

$$r_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = r_i(t) + v_i(t + \Delta t)\Delta t \quad (2.9)$$

Оптимальність схем типу 2.7- 2.9 за співвідношенням точність - продуктивність була з'ясована в [85, 86], де досліджувалась економічність схем різних порядків точності стосовно завдань МД.

Ідею можна пояснити на таких міркуваннях. Розглянемо деякий відрізок МД траєкторії. Нехай для його розрахунку за допомогою схеми (2.8) потрібно M_1 кроків. Нехай ту ж точність можна досягти за допомогою схеми вищого порядку за кроками M_2 , $M_2 < M_1$. Однак при цьому на кожному кроці обчислення сил, що діють на атоми (найбільш витратна частина програми), повторюється m_2 разів. Виявилося, що для стандартних, близьких до максимально можливих значень кроків чисельного інтегрування $M_1 < m_2 M_2$ (для схеми (8) $m_1 = 1$) для всіх досліджених схем. Тому схеми типу 2.7 виявилися найбільш економічними для завдань МД. Ситуація змінюється лише коли крок чисельного інтегрування зменшується у рази і більше, тоді $m_2 M_2 M < M_1$. Проте такі точності у стандартних МД розрахунках не застосовуються.

При виборі кроку інтегрування Δt слід враховувати таку фізичну характеристику системи, як максимальна частота коливань її складових. Інше фізичне обмеження обумовлено тим, що енергія взаємодії має мало змінюватися на довжині, яку зміщуються частинки за час Δt . Ця характеристика не усереднена, а стосується кожної частинки. У зв'язку з цим можна використовувати змінний крок інтегрування.

2.3. ММД-експеримент

ММД можна віднести до комп'ютерних експериментів, тобто до обчислювальних методів, які, як і реальні експерименти, можна розділити на "експериментальну установку" та засоби діагностики. Розв'язки за чисельними схемами дають нам вичерпні відомості про траєкторії частинок, тобто, повністю визначає досліджувану систему - це аналог експериментальної установки, яка створює об'єкт дослідження. У нашому випадку таким об'єктом (моделлю речовини) є сукупність траєкторій частинок, що розраховується у ММД. Іноді під моделлю речовини розуміють лише сукупність потенціалів міжчасткової взаємодії. Розраховані траєкторії частинок містять вичерпну інформацію про систему, всю інформацію про її властивості. Важливо лише навчитися отримувати ці відомості, тобто, розробити засоби діагностики кожної властивості. Для цього в ММД використовуються найзагальніші співвідношення статистичної фізики та фізичної кінетики. Конкретна діагно-

стика залежить від постановки експерименту. Методом МД досліджуються найрізноманітніші системи та для їх адекватного опису використовуються різнманітні потенціали міжчасткової взаємодії. Моделюються чисті речовини та їх суміші, розчини, сплави тощо. Можна виділити два основні напрями моделювання: рівноважні стани та релаксаційні процеси.

2.4. Моделювання рівноважних станів

Спочатку у цих розрахунках обирається більш-менш довільний початковий стан. Потім проводиться виведення системи на рівновагу. Оскільки ця перехідна ділянка МД траєкторії є допоміжною і з подальшого розгляду виключається, початкові умови вибираються так, щоб по можливості скоротити цю ділянку. З цією ж метою в процесі виведення системи на рівновагу застосовуються різні штучні прийоми, що не мають відношення до реальних процесів у досліджуваній системі. Критерії виведення рівноваги простих систем може бути досить тривіальними: досягнення сталості середнього значення температури частинок T і стаціонарності її флуктуацій. Значення T пов'язане із середньою кінетичною енергією співвідношенням

$$T = \frac{2}{3(N-3)} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{m_i \mathbf{v}_i^2}{2} \right\rangle \quad (2.10)$$

за умови відсутності руху центру мас. При цьому треба переконатися, що розподіл частинок за енергіями (швидкостями) встановився максвелівський, на основі якого можна встановити температуру. Збіг між собою результатів цих двох способів визначення температури свідчить, що у системі встановилася рівновага по цьому параметру. У разі кристала або рідини можна додатково розрахувати дисперсію коливань на деякій ділянці рівноважної траєкторії. Продовживши МД розрахунок на ділянку такої самої довжини, можна повторити розрахунок дисперсії. Вихід на рівновагу слід перевіряти за стаціонарністю всіх параметрів, що розраховуються. Критерії можуть бути досить специфічними, наприклад у випадку біомолекул.^[11] Після виведення системи на рівновагу генерація МД траєкторії продовжується, та ця її ділянка розглядається як рівноважна. Вся інформація, одержувана з розрахунку, знаходиться саме з цієї ділянки і відноситься тільки до рівноважного стану. Тиск знаходиться з віріального співвідношення

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{1}{3} \left\langle \sum_i \sum_{i < j} r_{ij} \frac{\partial U}{\partial r_{ij}} \right\rangle \quad (2.11)$$

Проте існують і невирішені питання обчислення тиску. Теплоємність знаходиться як різниця середнього квадрата U і квадрат середнього U і т.д.

Коефіцієнти перенесення розраховуються як за формулами Гріна-Кубо, і із співвідношень Ейнштейна-Герцфельда. Наприклад, коефіцієнт дифузії D можна знайти за автокорелятором швидкості

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) dt \rangle \quad (2.12)$$

або безпосередньо спостерігаючи за зміщенням частинок r

$$\overline{r^2} = 6Dt + C \quad (2.13)$$

Рівність між собою результатів цих двох способів дозволяє перевірити правильність роботи програми та встановлення рівноваги в системі.

ММД також дозволяє досліджувати флуктуації. Наприклад, у разі електрон-іонної невинродженої плазми можливі флуктуації різної природи. При моделюванні в рамках одного розрахунку, як і в реальній плазмі, з'являються всі види флуктуацій. ММД дає єдиний підхід до розгляду флуктуацій щільності вільних зарядів, парних електрон-іонних флуктуацій тощо. Проте для вивчення флуктуацій кожного типу потрібна своя діагностика[12]. Також при обчисленні всіх величин ММД передбачається усереднення. Таким чином, одночасно можна визначати і точність усереднення. Аналіз точності діагностики у ММД також свідчить про аналогію з реальним експериментом.

2.5. Ергодична гіпотеза в ММД

У виразах (2.10) - (2.12) з перших принципів, що застосовуються в ММД, усереднення $\langle \dots \rangle$ означають усереднення за гіббсовським розподілом. Проте вже досить давно було з'ясовано, що таке усереднення можна замінювати усереднення за часом вздовж МД траєкторії. Зважаючи на принципову важливість такої заміни, перевірка її надійності проводилася у різний спосіб. Термодинамічні величини, такі як тиск (2.11), теплоємність тощо, можна обчислювати методом Монте-Карло, який використовує тільки усереднення по розподілу Гіббса. Ті ж величини для тієї ж системи багатьох частинок і при тих ж умовах можна знайти і методом МД, використовуючи усереднення за часом вздовж МД траєкторії. Дослідження показують, що результати, отримані за допомогою цих двох підходів співпадають. Усереднення по розподілу Гіббса також можна проводити у рамках ММД[13, 14]. Вибір того чи іншого способу усереднення при використанні ММД визначається міркуваннями зручності обчислень у конкретному випадку. Таким чином, у той час як ергодична гіпотеза залишається предметом вивчення у математичній теорії, заміна усереднення по простору усередненням за часом вздовж МД траєкторії вже [15] стала звичайним інструментом діагностики у ММД.

2.6. Моделювання релаксаційних процесів

ММД був задуманий у перших роботах як інструмент дослідження рівноважних станів [16, 17, 18, 19, 20]. Разом з тим, за своєю суттю ММД є потужним засобом вивчення динаміки релаксаційних та перехідних процесів у щільних середовищах, включаючи сильно нерівноважні стани середовищ, що недоступні для теоретичних підходів, що ґрунтуються, як правило, на малих відхиленнях від рівноваги. При дослідженні релаксації вся інформація отримується з початкової, нерівноважної частини МД траєкторії, тобто якраз із тієї частини, яка викидається при МД моделюванні рівноважних станів. І навпаки, при наближенні до рівноваги МД розрахунок зупиняється. Таким чином, моделювання реального релаксаційного процесу починається з фізично адекватного вибору початкового стану, точніше ансамблю початкових станів, що відрізняються один від одного мікроскопічно, але еквівалентний макроскопічно. Діагностика відстежує зміну часу всіх параметрів системи, включаючи ті, для визначення яких потрібне усереднення за часом вздовж стаціонарної МД траєкторії за постійних параметрів

2.7. Керований молекулярно-динамічний експеримент

В даному випадку початковий стан є рівноважним, як і у рівноважній МД. Далі цей стан піддається керованому фізичному впливу і вивчається динаміка відгуку системи на прикладений вплив, у тому числі змінний і включає зворотні зв'язки. Прикладами можуть бути розгортання та згортання білкових молекул, динаміка розтягування та стиснення інших систем, ударні хвилі та ін.

2.8. Незбереження енергії

Узгодження результатів ММД із експериментальними даними не змінювалося з роками, коли із розвитком комп'ютерів розширювалися можливості ММД, а у зв'язку з прогресом експериментальної техніки зростала база даних для порівняння. Але у деякий момент було виявлено, що повна енергія системи $E = E_i + U$ флюктує при МД розрахунку. У деяких чисельних схемах спостерігався навіть дрейф повної енергії. Висновок було зроблено емпірично, без аналізу причин: були відібрані схеми, що ґрунтуються на (2.7), які не дають дрейфу E і в яких флуктуації E щодо середнього значення мають стаціонарний характер. Тільки в [21] було знайдено вимогу до різницевих схем для ММД: апроксимація другої похідної має бути парною за часом. Таким чином, схеми (2.7) - (2.9) та їхні варіації набули масового поширення в ММД завдяки не тільки найбільшій продуктивності щодо завдань ММД, а й їхній стаціонарності по відношенню до E . Однак відсутність збереження

енергії є вказівкою на те, що траєкторії частинок, розраховані в ММД, не задовольняють рівняння Ньютона, оскільки для цих рівнянь повна енергія мала б зберігатися тотожно вздовж траєкторій, отриманих із розв'язку задачі Коші. Таким чином, реальний ММД виявився таким, що не відповідає його первісному задуму. На цю невідповідність належної уваги не зверталось. Флуктуації E розглядалися як незначна похибка методу та їхня величина часто не вказувалася в публікаціях.[6]

2.9. Нестійкість траєкторій

ММД полягає у розв'язанні системи звичайних диференціальних рівнянь (2.1) або (2.2) за заданих початкових умов $(\mathbf{r}^0, \mathbf{v}^0)$ - точки L_0 фазового простору. Сили, що діють на частинки, є досить гладкими функціями координат, при цьому справедлива теорема існування та єдиності розв'язку задачі Коші. Це означає, що існує єдине точне рішення (траєкторія), представлений на рис.2.1 кривою 0, що починається з точки L_0

Розв'язок системи (2.1) або (2.2) може бути знайдено лише чисельно (починаючи з $N > 3$). Обчислювальна схема та крок інтегрування однозначно визначають функції $\mathbf{r}(k\Delta t)$, $\mathbf{v}(k\Delta t)$, $k = 0, 1, \dots$

Різницевий рішення представлений на рис 2.1 ламаною лінією. З огляду на наближеність розв'язку вже наступна після точки L_0 точка 1 не лежить на вихідній траєкторії 0. Через точку 1 можна провести іншу траєкторію, точне рішення системи (2.1) - (2.2) позначений цифрою 1. Точка 2 потрапляє на нову ньютонівську траєкторію 2 і т.д. Лінії 0, 1, 2 тощо. не можуть перетинатися в силу однозначності та єдиності розв'язання задачі Коші.

З рис.2.1 видно, що повна енергія повинна флуктувати вздовж МД траєкторії, оскільки кожна наступна точка цієї траєкторії 0, 1, 2 тощо. належить до нової ньютонівської траєкторії, якій відповідає вже інше значення повної енергії. Однак існують схеми, для яких середнє значення енергії все ж зберігається.

Всі точки на МД траєкторії описуються числами, кількість знаків яких зазвичай визначається використанням комп'ютером. Усі інші точки на траєкторіях 0-4 є ірраціональними, оскільки вони належать до точним розв'язків системи рівнянь (2.1) - (2.2). Тому точки 0-4 та всі наступні точки на МД траєкторії належать до різних розв'язків системи рівнянь (2.1). Сам по собі цей факт був би неважливим для обчислювального методу, якби ці розв'язки залишалися в малої ϵ -околі траєкторії 0. Проте в силу ляпуновської нестійкості ньютонівські траєкторії, розраховані з точок, що є як зазвичай близькими до точки L_0 , експоненційно розбігаються з часом з траєкторією, що проходить через L_0 . Той же характер розбігання з тим самим значенням показника очікується в середньому і для МД траєкторій, що перестрибують між точними

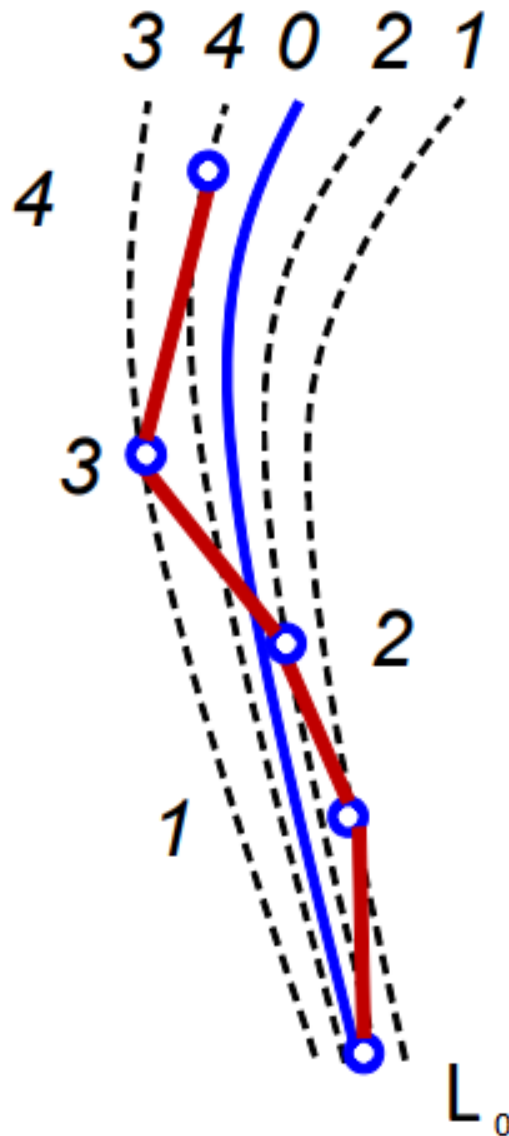


Рис. 2.1. Схематична ілюстрація початкової ділянки траєкторії, що розраховується в ММД із початкового стану системи L_0 . Суцільною кривою показаний точний розв'язок відповідної задачі Коші. Пунктирними кривими показані ньютонівські траєкторії МД системи, на які потрапляє розв'язання звичайно-різновидної апроксимації.

ньютонівськими траєкторіями.

Якщо про розходження ньютонівських траєкторій існує лише загальне твердження, то в розбіганні МД траєкторій можна перекоонатися безпосередньо. Розглянемо дві траєкторії, розраховані з тих самих початкових умов, але з різними кроками чисельного інтегрування Δt та $\Delta t'$. Нехай $(\mathbf{r}_i(t), \mathbf{v}_i(t))$ відповідає першій траєкторії, $(\mathbf{r}'_i(t), \mathbf{v}'_i(t))$ - другій. Усереднені по траєкторії відмінності координат (швидкостей) першої і другої траєкторії в моменти часу $t = (k\Delta t) = (k'\Delta t')$, що збігаються

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}'_i(t))^2 \quad (2.14)$$

$$\langle \Delta v^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{v}_i(t) - \mathbf{v}'_i(t))^2 \quad (2.15)$$

представлені на рис 2.1. Вони зростають експоненційно

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = A \exp Kt, \langle \Delta v^2(t) \rangle = B \exp Kt, t_l < t < t_m \quad (2.16)$$

де t_l деякий перехідний час (порядку зворотної частоти міжчастинкових зіткнень), A, B, t_m - залежать від різностної схеми, Δt та $\Delta t'$. K - значення К-ентропії (ентропія Крилова-Колмогорова, усереднений по фазовому простору максимальний показник Ляпунова).

Будемо вважати далі, що час виражений у $(\frac{m\sigma^2}{\epsilon})^{0.5}$ де σ та ϵ - параметри потеніалу Леонарда-Джонсона, m - маса частинки. $(\frac{m\sigma^2}{\epsilon})^{0.5} = 2.16$ пс для аргону. Тоді через проміжок часу

$$t_m \approx \frac{1}{K} \ln\left(\frac{6k_B T}{mB}\right) \quad (2.17)$$

$\langle \Delta v^2(t) \rangle$ виходить на константу, а $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ переходить у диффузний режим:

$$\langle \Delta v^2(t) \rangle = 2\langle v^2(t) \rangle = 2v_{th}^2 \quad (2.18)$$

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle - \langle \Delta r^2(t) \rangle \sim D(t - t_m) \quad (2.19)$$

де $v_{th} = \sqrt{3k_B T/m}$ - теплова швидкість, D - коефіцієнт дифузії. Розбігання на велику величину для $\langle \Delta v^2(t) \rangle$ вже неможливо.

Час t_m називається часом пам'яті, тобто проміжком часу, протягом якого МД система пам'ятає той факт, що початкові зміни на обох траєкторіях збігалися на момент часу $t = 0$. Введемо час динамічної пам'яті t_m^d , який характеризує проміжок часу, за який втрачається кореляція розв'язку різницевої апроксимації $\{\mathbf{r}^n(k\Delta t), \mathbf{v}^n(k\Delta t)\}$ з точним розв'язком системи диференціальних рівнянь (2.1) - (2.2) $\{\mathbf{r}(k\Delta t), \mathbf{v}(k\Delta t)\}$ для тієї ж початкової конфігурації. Для визначення значення t_m^d проводяться розрахунки t_m при тому самому значенні Δt і різних значеннях $\Delta t' : \Delta t/2, \Delta t/5, \Delta t/10$ і так далі. Граничне значення t_m при $(\Delta t/\Delta t') \rightarrow 0$ є час t_m^d для даної схеми та обраного кроку чисельного інтегрування Δt . У процесі чисельного інтегрування після часу t_m^d система частинок повністю "забуває" свої початкові умови, і розрахована МД траєкторія втрачає будь-яку кореляцію з вихідною ньютонівською трає-

кторією.

Розрахунки типу представлених на рис.2.2 та рис.2.3 дозволяють визначити значення $K t_m^d$ для різноманітних станів системи. Значення K слабо залежать від N , починаючи з $N \approx 10$ (рис.2.4) оскільки визначальним фактором для величини K є сильні близькі зіткнення. Те саме має місце і для t_m^d . Як приклад чисельних значень на рис. 2.5 наведено залежності K від щільності для кристала і рідини, розраховані для леннард-джонсовської системи при $N = 4000$ для області рівноважних і метастабільних параметрів до меж стійкості. У разі кристала -ентропія змінюється монотонно і збільшується з наближенням до спинодалі. Для рідини ізотерма $K(\rho)$ проходить через максимум за досить високих температур.

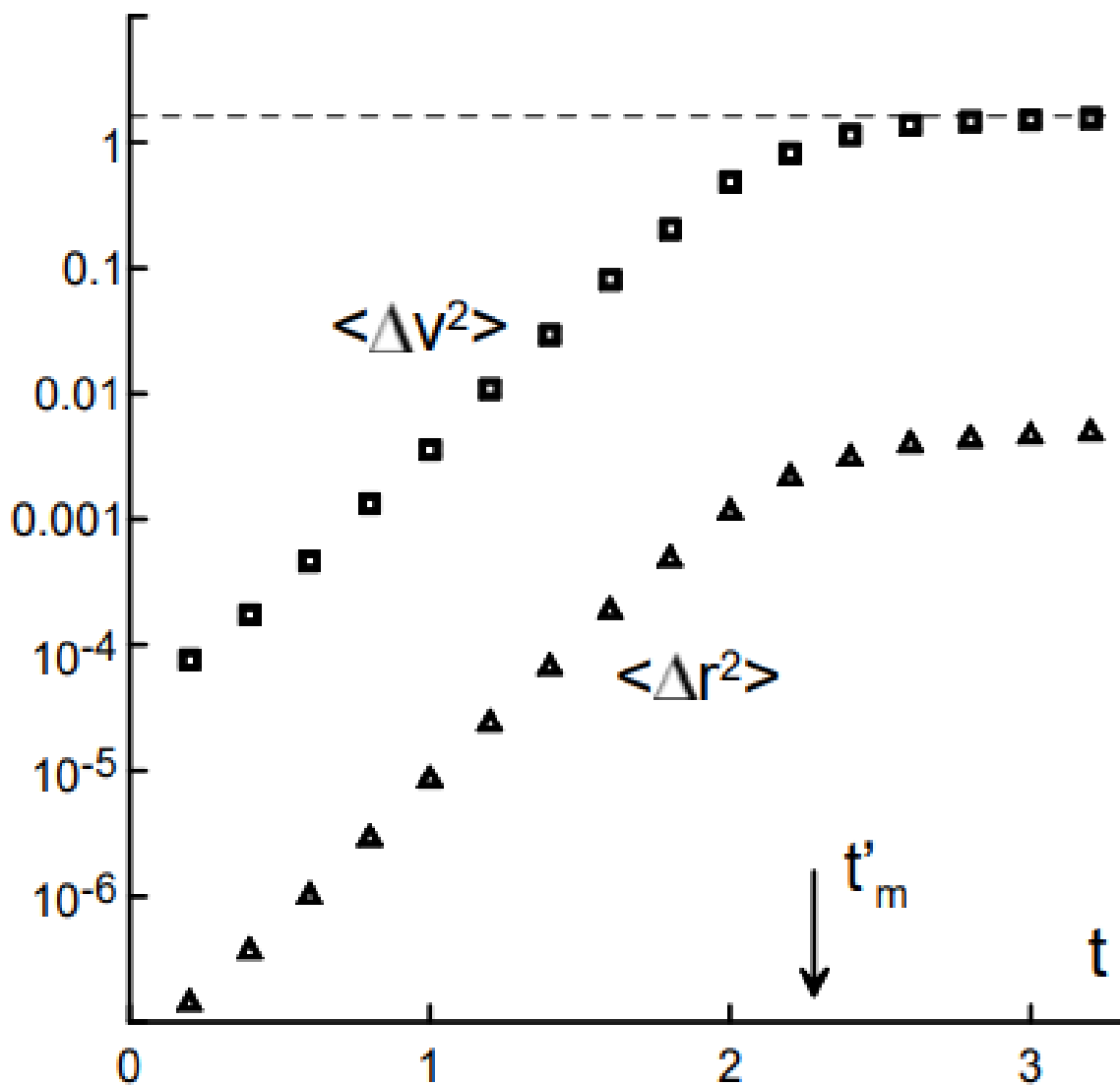


Рис. 2.2. Нормування усередненого розбігу координат $\langle \Delta r^2 \rangle$ і швидкостей $\langle \Delta v^2 \rangle$ на двох траєкторіях, обраних із тотожних початкових умов з кроками $\Delta t = 0.0001$ та $\Delta t = 0.001$ ($N = 64, \rho = 0.5, T = 0.44$, потенціал Леннарда-Джонсона)

Величина $K t_m^d$ логарифмічно зростає у разі зменшення кроку чисельного інтегрування. Такий результат можна отримати з 2.18 - 2.19, припускаючи,

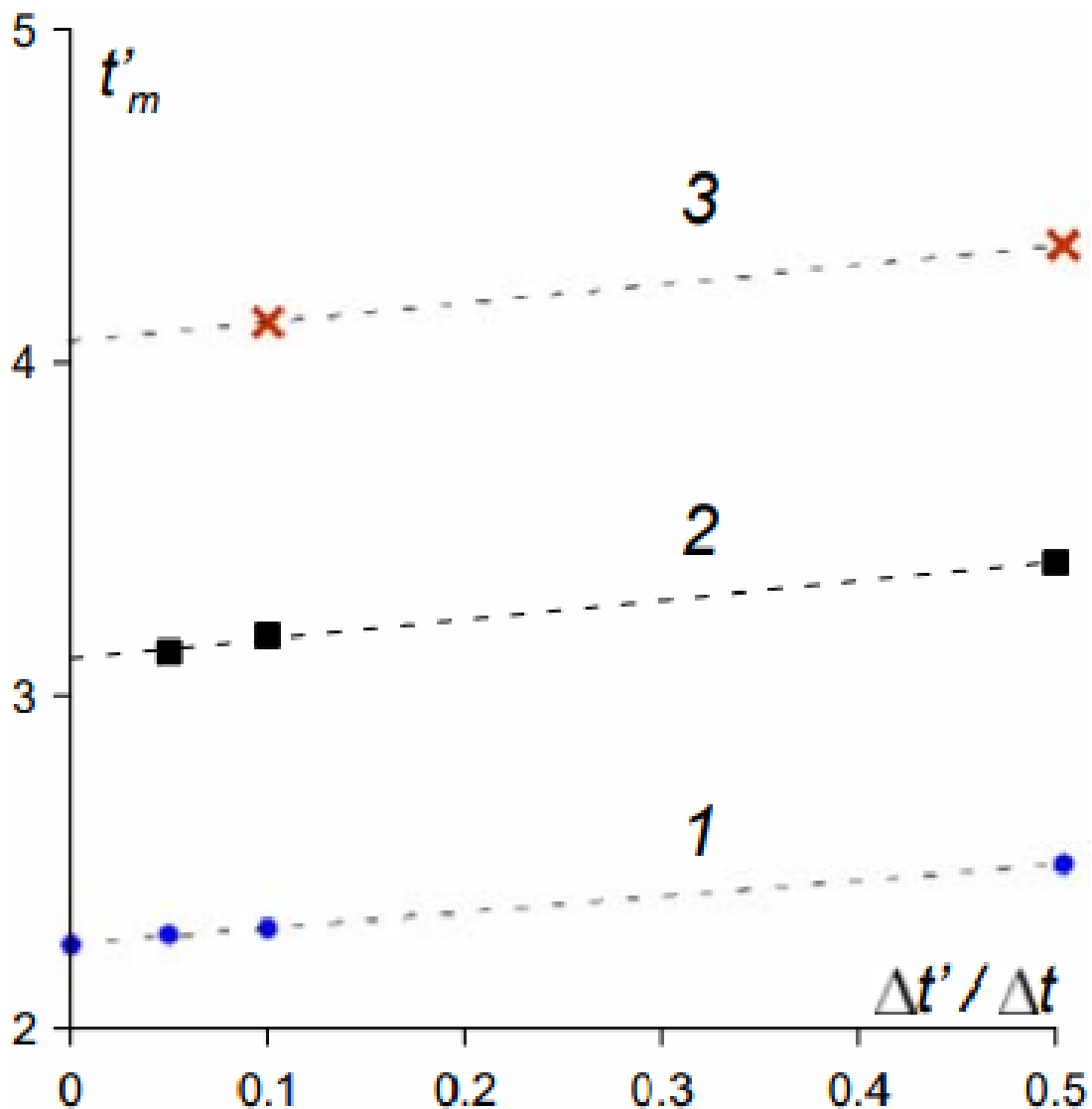


Рис. 2.3. Залежність t'_m від $\Delta t' / \Delta t$ для різних значень Δt : 1 - $\Delta t = 0.01$, 2 - $\Delta t = 0.005$, 3 - $\Delta t = 0.001$, 4 - $\Delta t = 0.0005$, 5 - $\Delta t = 0.0001$ (крайня ліва точка на лінії 1 відповідає $\Delta t' = 0.00001$); ($N = 64, \rho = 0.5, T = 0.44$, потенціал Леннарда-Джонсона)

що $A \sim (\Delta t)^n$, де n - порядок точності схеми n - порядок точності схеми. Справді, у час $t = t_m^d$

$$6k_B T/m = 2\langle v^2 \rangle = \langle \Delta v^2 t_m^d \rangle = A \exp(K t_m^d) \quad (2.20)$$

та після логарифмування

$$K t_m^d = -n \ln(\Delta t) + \text{const} \quad (2.21)$$

Наслідком наближеності чисельного інтегрування є те, що сталість енергії E має місце лише у середньому. Значення E від кроку до кроку флюктує відносно середнього значення. Тому траєкторія, що розраховується у методі МД, лежить не на поверхні $E = \text{const}$, як мало б бути для вирішення рівнянь Ньютона, а розташований у певному шарі товщини $\Delta E > 0$ біля по-

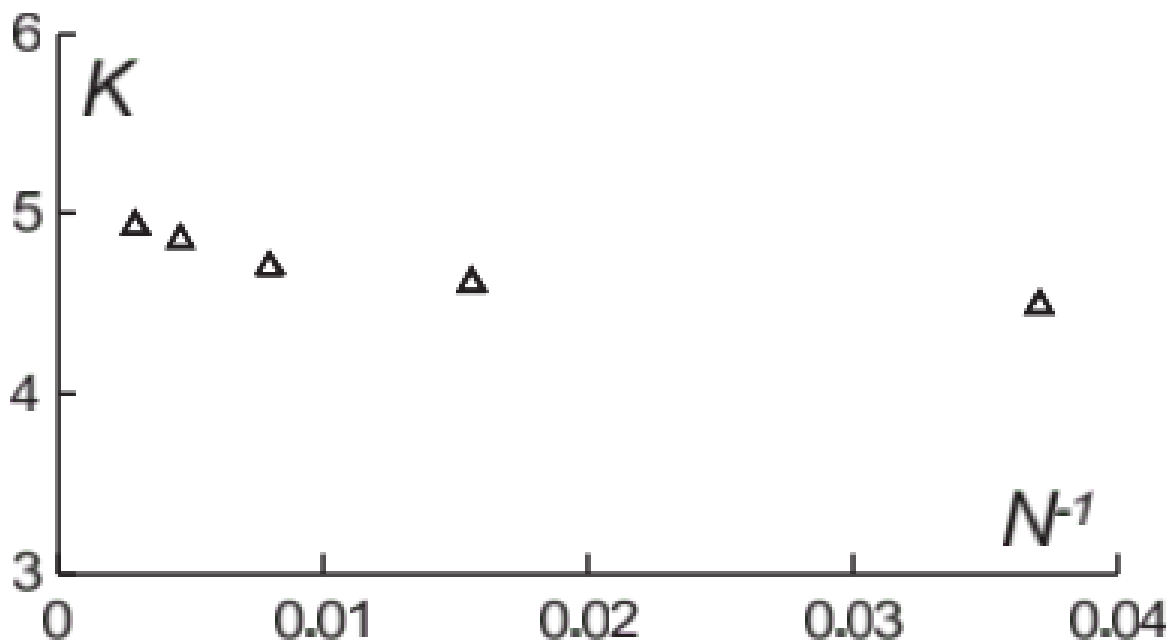


Рис. 2.4. Залежність K -ентропії від кількості частинок в системі ($\rho = 0.5, T = 0.44$, потенціал Леннарда-Джонсона)

верхні $E = \text{const}$. Значення ΔE визначається точністю та схемою чисельного інтегрування, причому $\langle \Delta E^2 \rangle \sim \Delta t^n$. З 2.20 випливає, що

$$K t_m^d = -\ln(\langle \Delta E^2 \rangle) + \text{const} \quad (2.22)$$

Результати розрахунків для леннард-джонсонівської системи [23, 24] та для неідеальної плазми [25], що ілюструють виконання співвідношень (2.21) і (2.22), представлені на рис.2.6 та рис.2.7.

2.10. Розчеплення кореляцій

В [22] величина K для одноатомних систем пов'язується зі швидкістю зміни ентропії S внаслідок динамічного перемішування траєкторій, а величині K^{-1} приписано значення часу розчеплення кореляцій τ [26]. Зіставимо ці твердження з ММД. Нехай система попередньо виведена на рівновагу. Далі розглянемо деякий малий однозв'язний елемент фазового об'єму ΔL_0 . Порівняємо його еволюцію $\Delta L_0(t)$ при русі його точок по ньютонівським траєкторіям і вздовж МД-траєкторій. В силу теорми Ліувіля

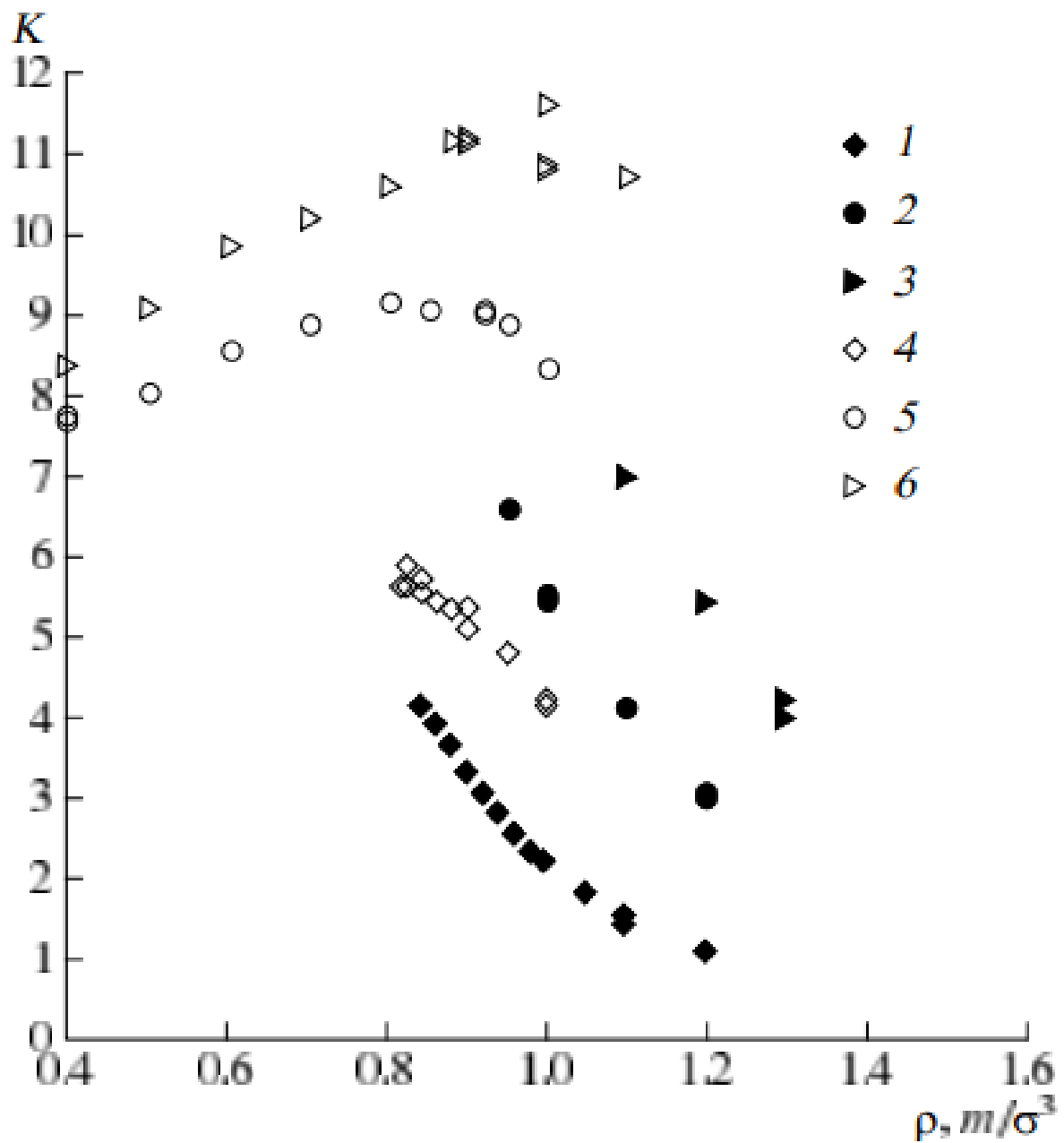


Рис. 2.5. Залежність K -ентропії від щільності ρ при різних температурах: кристал (1) та рідина(2) при $T = 0.5$; кристал(3) та рідина (4) при $T = 1.2$; кристал (5) та рідина(6) при $T = 2$

$$\Delta L_0(t) = \Delta L_0 \quad (2.23)$$

Траєкторії, що мали як початкові умови близькі точки всередині ΔL_0 , з часом експонційно розбігаються. Оскільки величина об'єму зберігається, його структура стає все більш порізаною, розтягнутою та з порожнечами всередині. Огинаюча цієї структури обмежує все більший об'єм $\Delta L_0(t)$. Вдалий

схематичний рисунок, що пояснює цей процес, наведено у [48]. Характер розширення огинаючої фазового обсягу зберігається і у разі руху по МД траєкторіям. Однак фазові траєкторії, що виходять в МД розрахунку, є "огрубленими" через обчислювальні помилки. Кожна точка такої траєкторії проходить через нову ньютонівську траєкторію. Тому тотожність (2.23) порушується і фазовий об'єм, що замітається МД траєкторіями, збільшується, а ентропія зростає. Процес має місце навіть у випадку, коли розглядається тільки одна МД траєкторія, тобто при $\Delta L_0 = 0$.

Час t_m^d обмежує період експонентного розбігання траєкторій. Величина $\Delta L_0(t)$ досягає максимального значення ΔL_{max} , а ентропія $S = k_B \ln \Delta L(t)$ свого максимуму. Точка відліку для цього процесу може бути обрана довільно на МД траєкторії. Для будь-якого відрізка траєкторії тривалістю t_m^d процедура заповнення об'єму ΔL_{max} повторюється знову та знову. [6]

Іншими словами, час t_m^d є часом заповнення фазового об'єму, в якому блукає фазова точка, що представляє МД комірку при заданій температурі T . А ΔL_{max} – розмір тієї області фазового простору, де підсистема проводить у рівновазі майже весь час. Можна сказати, що ця область є аттрактором для всіх МД траєкторій. Ця область становить дуже малу частку всього фазового обсягу. ММД здійснює суттєву вибірку тієї частини фазового простору, яка визначає властивості системи подібно до того, як метод Монте-Карло здійснює суттєву вибірку в координатному просторі.

З структури розрахунку випливає, що t_m^d є часом розчеплення кореляцій τ , тобто $t_m^d = \tau$. Час K^{-1} є фізичною характеристикою (як тиск, коефіцієнт дифузії та ін) досліджуваної системи багатьох частинок і не залежить від точності та схеми чисельного інтегрування. Значення t_m^d визначаються як станом та властивостями системи, так і точністю чисельного інтегрування, що у даному випадку виконує функцію процедури огрублення. Проте остання залежність

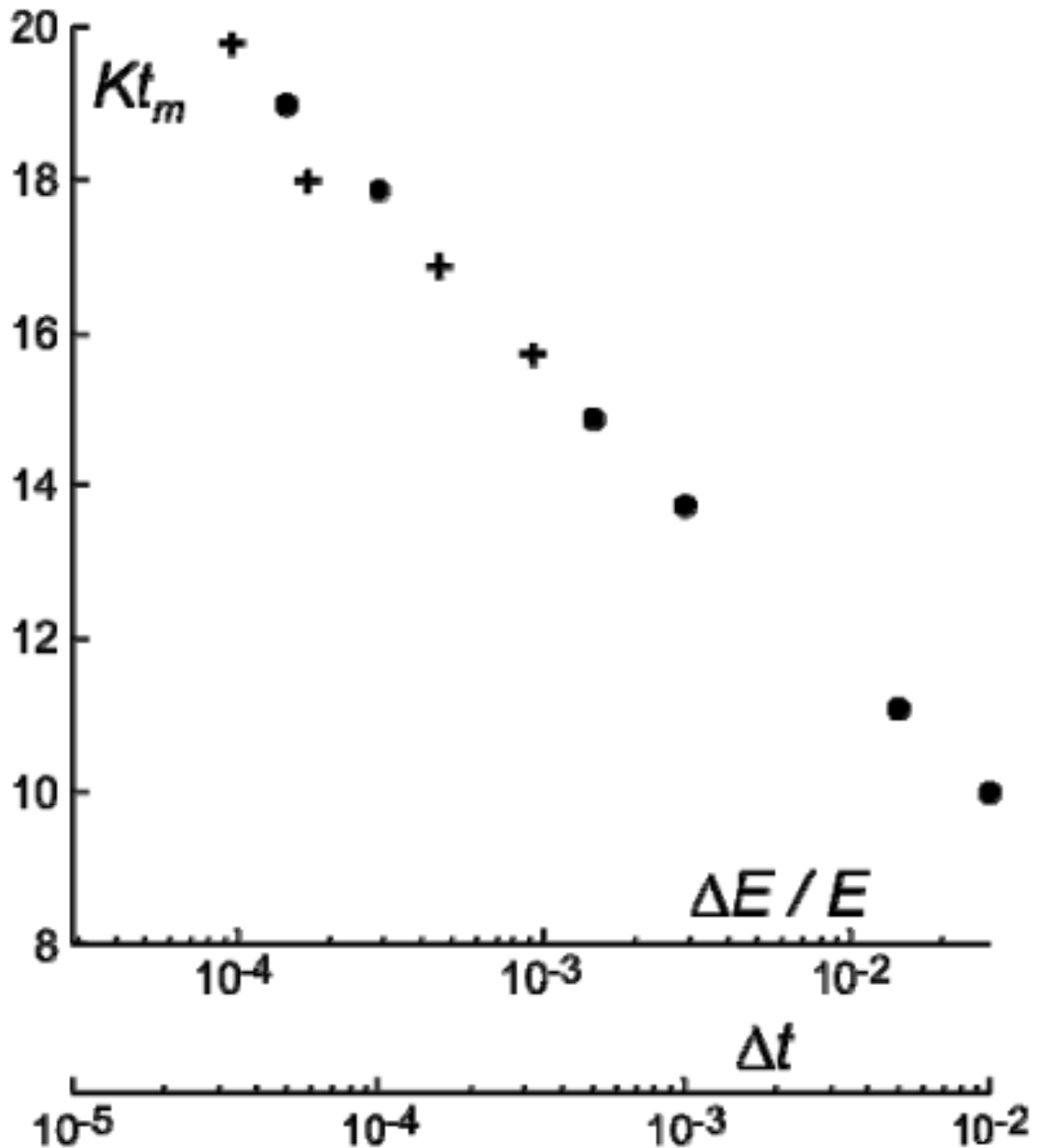


Рис. 2.6. Залежність величини Kt_m^d від відносної флуктуації повної енергії системи та кроку інтегрування (неявна схема Ейлера): хрести - леннард-джонсовська система $N = 64$, $\rho = 0.5$, $T = 0.44$;

логарифмічна, як видно з рис.2.6 і 2.7. Оскільки "шум"чисельного інтегрування може бути співставленим з шумами фізичних систем (див. нижче), час t_m^d також виявляється фізичною характеристикою досліджуваної системи. Але чіткого розуміння реального фізичного аналогу часу K^{-1} на даний момент немає.

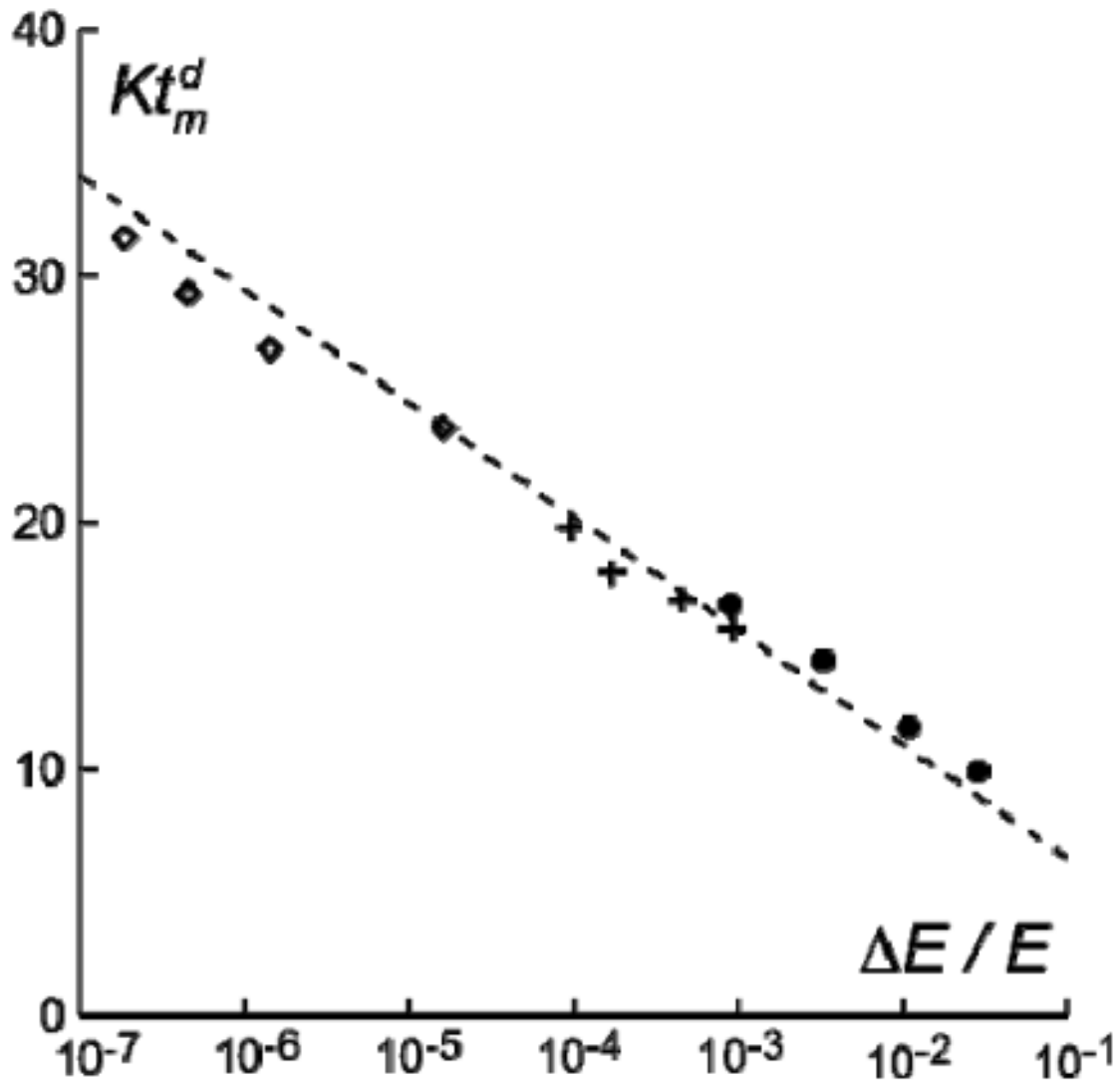


Рис. 2.7. Залежність безрозмірного добутку Kt_m^d від відносної флуктуації повної енергії системи: круги та хрести - леннард-джонсонівська система та неідеальна плазма, відповідно (неявна схема Ейлера), ромби – леннард-джонсонівська система (схема Рунге-Кутти 4-го порядку точності). Пунктир відповідає (2.22).

2.11. Обмеження максимального часу ММД-моделювання як наслідок скінченності точності зберігання чисел у пам'яті

З результатів попереднього підрозділу зрозуміло, що глибину моделювання можна збільшувати за рахунок зменшення кроку інтегрування, хоча й з логарифмічною швидкістю. Однак є ще один фактор, що обмежує максимальну годину ММД-моделювання. Додаткова похибка виникає внаслідок скінченної точності машинного уявлення дійсних чисел[27, 28]. Наприклад, у разі парних потенціалів сила, що діє на i -ю частинку, є сумою внесків усіх її

сусідів.

$$\mathbf{F}_i = \sum_k k = 1 n_i \mathbf{F}_{ij_k}, j_k \in G_i \quad (2.24)$$

де G_i - упорядкована послідовність індексів.

Структура G_i залежить від алгоритму сортування частинок під час розрахунку сил. Під час підсумовування на комп'ютері з кінцевою точністю представлення чисел (фіксованою кількістю десяткових знаків) різні порядки підсумовування (2.24) дають різний результат $\mathbf{F}_i$. Помилки чисельного округлення є слабким неконтрольованим джерелом збурення під час розрахунку МД траєкторії. Для дослідження їхнього впливу на результат розрахунку було використано процедуру штучної перестановки індексів. Шляхом випадкових перестановок порядку підсумовування (2.24) реалізуються різні варіанти помилок округлення і, отже, різні значення $\mathbf{F}_i$.

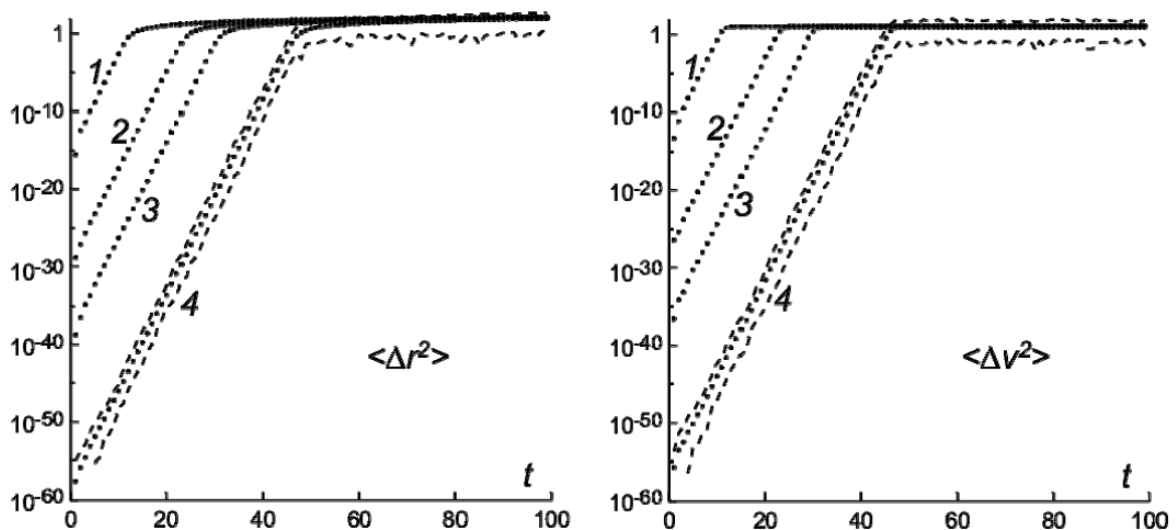


Рис. 2.8. Залежність від часу t розбігання координат $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ і швидкостей $\langle \Delta v^2(t) \rangle$ для двох траєкторій, розрахованих з тих самих початкових умов при різному порядку підсумовування сум виду (2.24). Наводяться дані для різних варіантів машинного представлення дійсних чисел: 1 - float PC (4 байти), 2 - double Cray SV1 (8 байт), 3 - long double PC (8 байт), 4 - long double Cray SV1 (16 байт). Для найбільшої точності представлення чисел (випадок 4) пунктиром показано максимальне та мінімальне значення розбігання окремих частинок у момент часу t : $\max_i \Delta r_i^2(t) \max_i \Delta v_i^2(t)$, $i = 1, \dots, N$

Нехай дві траєкторії $\{\mathbf{r}^1(k\Delta t), \mathbf{v}^1(k\Delta t), k = 0, 1, \dots\}$ та $\{\mathbf{r}^2(k\Delta t), \mathbf{v}^2(k\Delta t), k =$

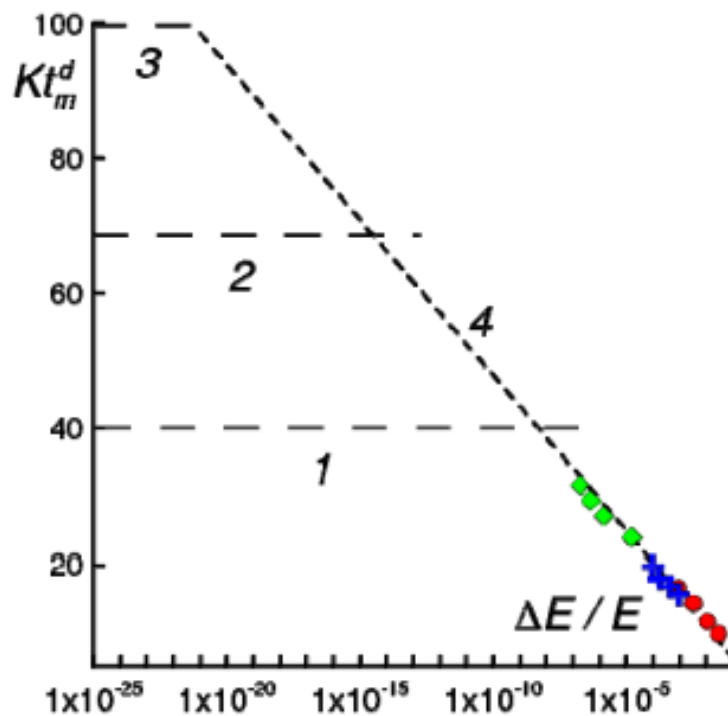


Рис. 2.9. Передбачуване обмеження граничних значень Kt_m^d кількістю значущих цифр числа, що зберігається у пам'яті: 1, 2 та 3 відповідають 7, 16 та 31 десятковим знакам у машинному поданні дійсних чисел. 4 взято з рис.2.7

0, 1, ...} розраховуються з однієї і тієї ж початкової конфігурації, за допомогою однієї і тієї ж обчислювальної схеми, при одному і тому ж кроці Δt , на тому самому комп'ютері, але порядок підсумовування при обчисленні сум (2.24) є різним. Навіть у такому випадку траєкторії розбігаються експоненційно (див. рис. 2.8). Будемо називати час пам'яті в цьому випадку часом обчислювальної пам'яті t_m^c . Цей час залежить від точності машинного уявлення дійсних чисел. З умови $t_m^d = t_m^c$ можна визначити величину кроку чисельного інтегрування, який може забезпечити найбільший час збереження кореляції МД траєкторії з істинною ньютонівською траєкторією для заданої машинної точності та різницевої схеми. На рис.2.9 представлений приклад очікуваного обмеження часу t_m^d кінцевої точністю машинного уявлення дійсних чисел. Для значень кроків чисельного інтегрування, які використовуються у МД розрахунках (порядку від 0.01 - 0.001 зворотної частоти коливань частинок), час t_m^d лише в кілька разів менше за t_m^c . Таким чином, скінченна точність

машинного представлення дійсних чисел робить неможливим у найближчому майбутньому "точно"проінтегрувати рівняння Ньютона на проміжках часу, характерних для ММД.[6]

2.12. Висновки до розділу 2

У розділі було розглянуто методи молекулярної динаміки. Описані його основні положення та фундаментальні проблеми. Вказані межі точності методу молекулярної динаміки та проаналізовані причини цих меж.

Розділ 3. Моделювання фазових переходів 1-го роду в кристалах титанату барію $BaTiO_3$

3.1. Інструменти, використані для моделювання

Моделювання проводилося за допомогою пакету ASE [30] з використанням методів молекулярної динаміки на базі KIM-моделей взаємодії [29].

Набір інструментів Atomic Simulation Environment (ASE) був розроблений як гнучкий, простий у використанні та універсальний підхід для проведення квантово-хімічними розрахунків, а також для аналізу результатів цих розрахунків.

Спочатку розробка ASE була розпочата в Технічному університеті Данії, але отримала також значний внесок від великої міжнародної спільноти. Хоча ASE доступний за ліцензією GNU LGPL, модифікована версія цієї бібліотеки постачається разом з Amsterdam Modeling Suite.

Ця остання версія ASE надає інтерфейси для ADF, BAND, DFTB, ReaxFF. Крім того, додана версія була розширена кількома скриптами командного рядка, які дозволяють виконувати такі завдання, як пошук геометрії та перехідного стану в термінах однорядкових команд.

Інтерфейси ASE до Амстердамського пакету моделювання були написані Демієном Купрі та Томасом М. Сойні.

Цей пакет містить інтерфейс калькулятора, який дозволяє легко використовувати будь-який потенціал, заархівований у Open Knowledgebase of Interatomic Models (OpenKIM) через ASE. OpenKIM — це проект, що фінансується NSF, спрямований на забезпечення легкого доступу до стандартизованих реалізацій класичних міжатомних потенціалів, які можна використовувати з різними кодами молекулярного моделювання.

Для використання OpenKIM необхідно інсталиувати інтерфейс програмного забезпечення (API) KIM та пакет `kimru python`. Найпростіший спосіб інсталиувати перший - це використовувати вбудований менеджер пакетів операційної системи для встановлення пакета "openkim-models який містить як API KIM, так і бінарні файли усіх поточних моделей, розміщених у сховищі OpenKIM. Альтернативно «kim-api» може бути встановлений сам по собі, та в такому випадку не включатиме жодних моделей, крім прикладів, що постачаються з KIM API.

Щоб використовувати будь-яку іншу встановлену модель KIM, необхідно замінити її назву як аргумент KIM. Переглянути моделі, доступні в OpenKIM для певного елемента, можна відвідавши <https://openkim.org> і знайшовши його в періодичній таблиці. Кожна модель ідентифікується своїм розширеним ідентифікатором KIM, який складається з рядка, що містить її числовий код.

Щоб пояснити структуру цього пакету, необхідно спочатку описати два

різних типів міжатомних потенціалів у KIM: портативні моделі (PM) та симуляторні моделі (SM). Портативні моделі — це міжатомний потенціал, розроблений для роботи з будь-яким симулятором, який підтримує інтерфейс портативної моделі KIM API. Симуляторні моделі — це міжатомний потенціал, призначений для роботи з одним симулятором.

Ці два типи моделей KIM вимагають різних калькуляторів для роботи: PM працюють через калькулятор, який використовує бібліотеку `kimru` (яка надає набір прив'язок Python до KIM API), щоб налаштувати зв'язок між ASE та моделлю. Це дозволяє, наприклад, повідомити ASE моделі позиції атомів і список сусідів, а також енергію та сили, передбачені моделлю для цієї конфігурації. З іншого боку, SM — це набір команд симулятора, які зазвичай супроводжуються одним або кількома файлами параметрів, які передаються калькулятору, що відповідає конкретному симулятору, пов'язаному з SM.

Через це розділення пакет `ase.calculators.kim` складається з двох модулів: `ase.calculators.kim.kim` і `ase.calculators.kim.kimmodel`. Перший з них містить функцію обгортки з назвою `ase.calculators.kim.kim.KIM()`, яка приймає за вхідні дані ім'я моделі KIM, встановленої на комп'ютері, автоматично визначає, чи це PM чи SM, потім створює та повертає відповідний калькулятор ASE. Наприклад, якщо передано ім'я встановленого PM, функція KIM (за замовчуванням) ініціалізує для нього екземпляр `ase.calculators.kim.kimmodel.KIMModelCalculator` і поверне його як вихідний результат. Якщо передано ім'я SM на основі LAMMPS, калькулятор (за замовчуванням) поверне екземпляр калькулятора `ase.calculators.lammpslib.LAMMPSlib`. Типом калькулятора, що повертається, можна керувати за допомогою аргументу-симулятора.

Типове комп'ютерне моделювання передбачає переміщення атомів або для оптимізації структури (мінімізація енергії), або для проведення ММД-експерименту.

Клас молекулярної динаміки буде обраховувати положення атомів, відповідно до сил, що на них діють, найчастіше — чисельно інтегрує другий закон Ньютона. Це чисельне інтегрування має певний крок по часу. Занадто малий вибір кроку інтегрування призведе до втрати комп'ютерного часу, занадто великий призведе до нестабільності динаміки та її нефізичності. Це як правило, приводить до того, що енергія системи різко зростає та система „вибухає„. Якщо крок у часі лише зовеликий, відсутність збереження енергії найбільш очевидна в динаміці Velocity Verlet, де при правильно підбраному кроці енергія повинна зберігатися.

Дослідження показують, що типовим адекватним кроком для металевих систем є крок у 5 фемтосекунд. Системи з легкими атомами (наприклад, водень) та/або з міцними зв'язками (вуглець) потребують меншого кроку за

часом. Часовий розвиток системи можна зберегти у файлі траєкторії, створивши об'єкт траєкторії та приєднавши його до об'єкта динаміки. Це задокументовано в модулі `ase.io.trajectory`.

Крім того, у модулі є можливість просто використовувати ключове слово `trajectory` під час створення екземпляра динамічного об'єкта. У цьому випадку ключове слово `loginterval` також може бути надано для визначення частоти запису в траєкторію.

3.2. Типи методів молекулярної динаміки

Постійне моделювання NVE (мікроканонічний ансамбль) Другий закон Ньютона зберігає повну енергію системи, тому пряма інтеграція другого закону Ньютона призводить до моделювання, що зберігає повну енергію системи (E), кількість атомів (N) та об'єм системи (V). Найбільш підходящим алгоритмом для цього є динаміка Верле швидкості, оскільки вона дає дуже хорошу довготривалу стабільність повної енергії навіть з досить великими кроками в часі. Алгоритми нахшталт Рунге-Кутта можуть дати дуже хорошу точність збереження повної енергії системи протягом коротких моделювань, але порушують закон збереження енергії протягом більш тривалого часу, що створює проблеми при тривалих моделюваннях.

У типовому моделюванні NVE температура залишатиметься постійною в певних межах, але якщо відбуваються значні структурні зміни, вони можуть призвести до змін температури. Якщо над системою проводиться зовнішня робота, існує вірогідність, що температура значно підвищиться.

Постійне моделювання NVT (канонічний ансамбль) Оскільки другий закон Ньютона зберігає енергію, а не температуру, моделювання при постійній температурі якимось чином включатиме підключення системи до теплової ванни. Це не може не бути дещо штучним. У ASE для цього реалізовані два різних підходи. У динаміці Ланжевена кожен атом з'єднаний з тепловою ванною за допомогою флуктуаційної сили та члена тертя. У динаміці Носа-Гувера в гамільтоніан вводиться термін, що представляє теплову ванну через один степінь свободи.

Клас Ланжевена реалізує динаміку Ланжевена, де до другого закону Ньютона додаються (малий) член тертя і флуктуаційна сила, який потім чисельно інтегрується. Температуру теплової ванни та величину тертя вказує користувач, потім розраховується амплітуда коливальної сили, щоб отримати цю температуру. Ця процедура має певне фізичне виправдання: у справжньому металі атоми (слабко) з'єднані з електронним газом, і, отже, електронний газ діє як тепла ванна для атомів. Якщо тепло виробляється локально, атоми локально отримують температуру, яка вища за температуру електронів, тепло передається електронам, а потім швидко переноситься ними. Рівняння

Ланжевена, ймовірно, є адекватною моделлю для цього процесу.

Недоліком використання динаміки Ланжевена є те, що якщо під час моделювання виробляється значне тепло, то температура стабілізується на значенні, вищому, ніж задана температура теплової ванни, оскільки для отримання теплової ванни необхідна різниця температур між системою і тепловою ванною. Іншим недоліком є те, що флуктуаційна сила має стохастичний характер, тому повторення моделювання не є повторюваним з абсолютною точністю.

Коли створюється модель для динаміки Ланжевена, необхідно вказати часовий крок, температуру (у Кельвінах) і тертя. Типові значення тертя становлять 0,01-0,02 атомних одиниць. Саме динаміка Ланжевена і була використана у роботі.

3.3. Методологія моделювання

У даній роботі моделювання титанату барію проводилося за наступною схемою: пробний кристал з періодичними граничними умовами заморожувався. Далі в ньому обрано куб з ребром у 25 елементарних комірок, атомам яких надаються моментальні швидкості, що відповідають досліджуваній температурі. Далі обраховувалася вільна енергія системи з цих атомів. Шляхом варіації з кроком 0.0001 Å знаходилися локальні мінімуми вільної енергії, а отже стабільні стани. Схожа схема була застосована у [31].

Параметри процесу були наступні:

- Крок - 1 фс
- Кількість кроків: 10^5

Після цього обраховувалася вільна енергія системи. Даний крок повторювався 100 разів для кожної конфігурації кристалу. Якщо вільна енергія системи за результатом усіх ста моделювань відрізнялася не більше, ніж на 5% при нормуванні на середній арифметичний результат, дана точка вважалася обрахованою корретно.

Після цього шляхом варіації параметрів комірки та зміщення атому титану з кроком у 0.0001 Å знаходилися мінімуми вільної енергії. Оскільки мінімумам вільної енергії системи відповідають стабільні або квазістабільні стани, параметри кристалу, що при даній температурі давали мінімум вільної енергії та для яких процес ММД-моделювання вважався корретктним приймалися за кінцевий результат.

3.4. Висновки до розділу 3

У даному розділі було наведені основні інструменти, за допомогою яких проводилося ММД-моделювання титанату барію. Описана модель, в рамках якої виконувалося моделювання. Також була вказана методологія, за якою визначалися параметри елементарної комірки титанату барію на основі ММД-моделювання.

Розділ 4. Аналіз отриманих результатів

4.1. Експериментальні результати досліджень фазових переходів 1-го роду в кристалах $BaTiO_3$

Результати ММД-моделювання наведені у таблиці 4.1

T	a	b	c	z
370	4.0018	4.0018	4.0302	0.0056
380	4.003	4.003	4.0291	0.0056
390	4.0039	4.0039	4.0287	0.0054
400*	4.0051	4.051	4.0228	0.0053
410*	4.0065	4.0065	4.0172	0.0051
420	4.0098	4.0098	4.0098	0
430	4.011	4.011	4.011	0

Табл. 4.1. Результати моделювання титанату барію за допомогою ММД-моделювання

У даній таблиці: T - температура кристалу у кельвінах

a, b - рівні між собою сторони тетрагональної комірки у ангстремах

c - деформована сторона елементарної комірки у ангстремах

z - зміщення атому титану відносно центру комірки у ангстремах

V - об'єм елементарної комірки у кубічних ангстремах

Для порівняння результатів моделювання з експериментальними даними[32] (рис.4.1 - 4.3) та результатами моделювання за допомогою методу функціоналу щільності (рис.4.4) була обрана робота [1], результати якої наведені у табл 4.4.2. Автори цієї роботи на основі методу дифракції рентгеновських променів отримали температурну залежність параметрів комірки від температури кристалу у достатньо широких межах. Окрім того, авторами відмічено, що фазовий перехід від тетрагональної до кубічної фази лежить у температурному проміжку від 398K до 413K. Для зміщення атома титану у даній роботі використовувався метод У. Також автори отримали графік величини зміщення атому титану 4.5.

Як видно з таблиці 4.1, за допомогою методів молекулярної динаміки мо-

T	a	b	c	V
378	3.9996	3.9996	4.0328	64.5118956852
388	4.0008	4.0008	4.0309	64.5202003398
398	4.0021	4.0021	4.0281	64.5124641121
413	4.0097	4.0097	4.0097	64.4667299927
423	4.0106	4.0106	4.0106	64.5101495114
448	4.0118	4.0118	4.0118	64.5680725231

Табл. 4.2. Результати експериментальних досліджень титанату барію

жна отримувати результати „однофазних„ станів речовини з достатньою точністю можна навіть використовуючи для розрахунку невелику в масштабах кристалу кількість атомів. Так, за допомогою ММД-моделювання були правильно передбачені кубічна та тетрагональна фази титанату барію в тих точках, де метод гарантував результат (в усіх точках за виключенням 400K та 410K). У цих точках різниця між експериментальним значенням та результатом моделювання не перевищувала 0.006 Å, що становить 0.15%.

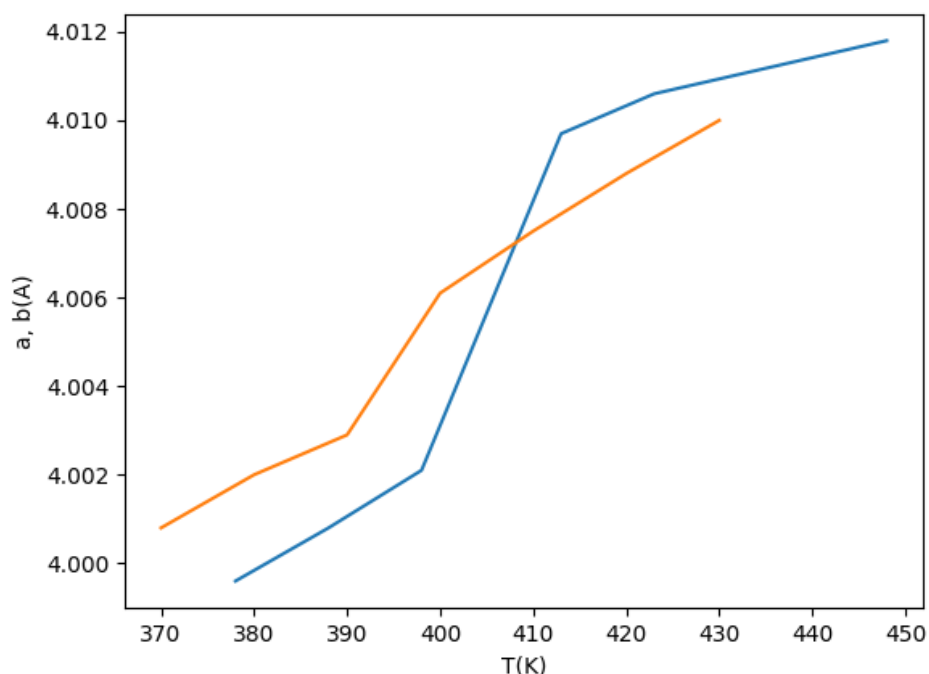


Рис. 4.1. Ребра a, b елементарної комірки титанату барію. Синя лінія - експериментальні дані, помаранчева - ММД-моделювання.

Як видно з графіків 4.4 та 4.5 ММД-моделювання правильно описує дискретність переходу від тетрагональної до кубічної фази. Даний результат

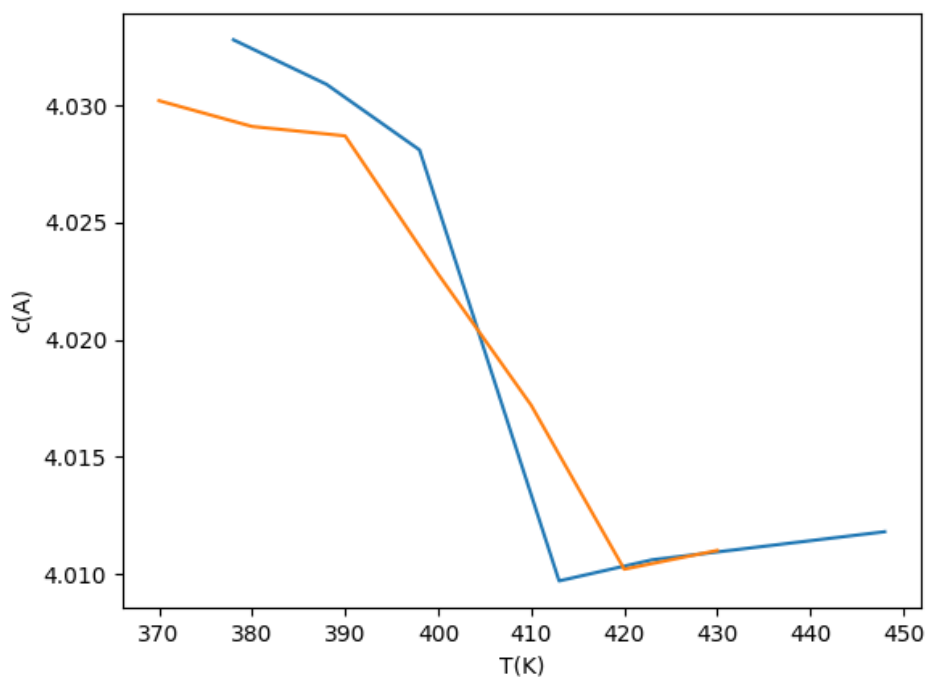


Рис. 4.2. Ребро c елементарної комірки титанату барія. Синя лінія - експериментальні дані, помаранчева - ММД-модулювання.

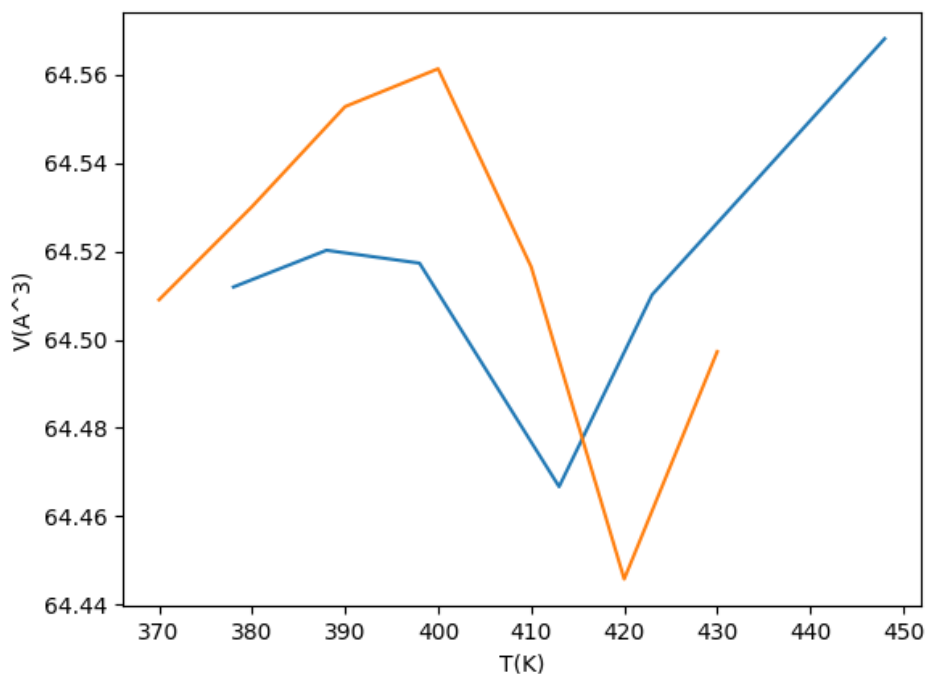


Рис. 4.3. Об'єм V елементарної комірки титанату барія. Синя лінія - експериментальні дані, помаранчева - ММД-модулювання.

принципово відрізняється від результатів моделювання титанату барію на основі методу функціоналу щільності(цитата), які давали поступове зменшення атому титану . Однак варто відзначити, що за межами околу фазового

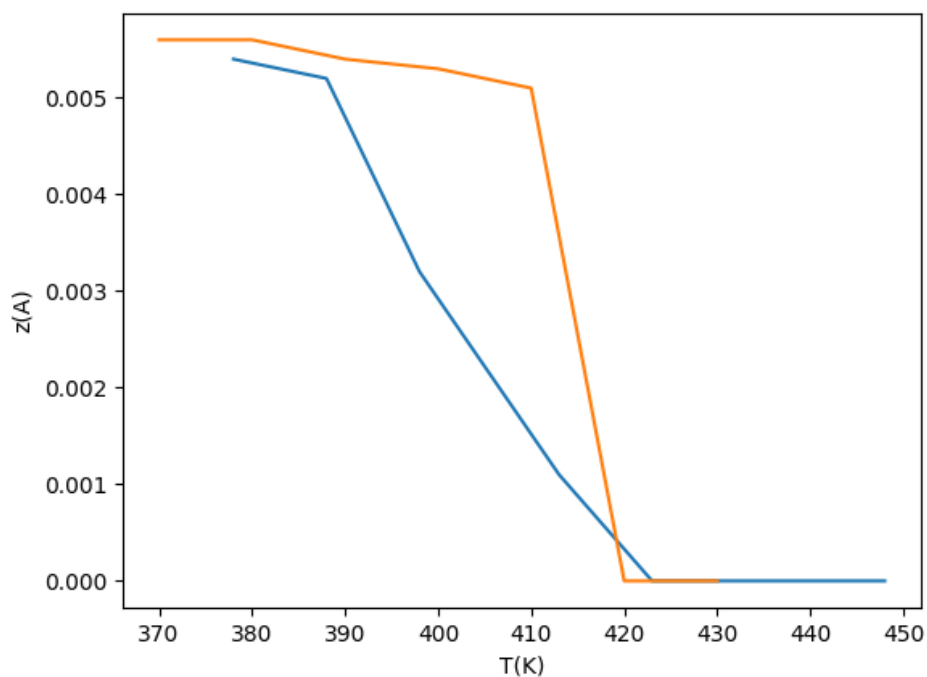


Рис. 4.4. Зміщення z атому титану елементарної комірки титанату барія. Синя лінія - результати моделювання за допомогою методу функціоналу щільності, помаранчева - ММД-модулювання.

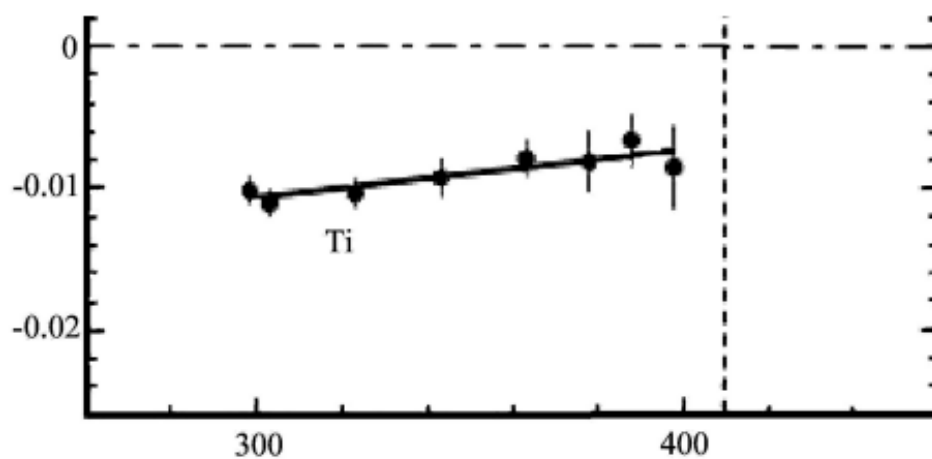


Рис. 4.5. Зміщення z атому титану елементарної комірки титанату барія. Експериментальні дані.

T	a	b	c	z	V
378	3.9971	3.9971	4.0302	0.0054	64.3865114718
388	3.9979	3.9979	4.0287	0.0052	64.3915356066
398	3.9997	3.9997	4.0147	0.0032	64.2255650813
413	4.0099	4.0099	4.0151	0.0011	64.5583815102
423	4.0072	4.0072	4.0072	0.0000	64.3462224532
448	4.0082	4.0082	4.0082	0.0000	64.3944074314

Табл. 4.3. Результати моделювання титанату барію за допомогою методу функціоналу щільності

переходу результати ММД-моделювання та моделювання за допомогою методу функціоналу щільності співпадають між собою і у той же час відрізняються від результатів фізичного експерименту. Спільним для обох методів є той факт, що обидва моделювання розглядали схожу кількість атомів з періодичними граничними умовами. Це може вказувати на те, що фононні процеси дають внесок у зміщення як атому титану так і інших атомів комірки. Як при ММД-моделюванні так і при проведеному моделюванні за допомогою методу функціоналу щільності, дані процеси виходять за межі моделі.

В точках 400K та 410K процес молекулярної динаміки не дав однозначного результату. Результати даних точок слід розуміти як описано у [1]. Причини того, що процес ММД-моделювання у даних точках не зійшовся можуть бути наступні:

- часи релаксації процесів у стані кристалу, коли в ньому існують різні фази перевищують час моделювання
- кількості атомів, що приймають участь у суттєвих для конфігурації кристалу процесах, значно перевищують кількість атомів, що приймають участь у моделюванні

Так, зародки фаз, що виникають у реальному кристалі можуть бути набагато більші за куб з ребром у 25 комірок. Окрім того, комірки, що знаходяться на невеликих відстанях від границі розділу фаз є деформованими відносно комірок у товщі монофазної частини кристалу. Це вказує на те, що для коректного ММД-моделювання кристалів з різними фазами необхідно моделювати області, що є набагато більшими за зародок фази для коректного отримання результату. Для титанату барію окіл точки Кюрі, за межами якого моделювання дає коректні результати становить 10K.

Також можна зробити припущення, що поява незбіжності процесу ММД-моделювання при певних умовах може означати, що у цих умовах кристал є

двохфазним.

4.2. Висновки до розділу 4

У 4-му розділі виконано порівняльний аналіз результатів ММД-моделювання елементарної комірки титанату барію з моделюванням за допомогою методу функціоналу щільності та експериментальних даних. Встановлені межі придатності конкретного методу молекулярної динаміки для моделювання кристалу титанату барію. Були висунуті припущення щодо причин незбіжності ММД-моделювання в умовах фазового переходу та висунута гіпотеза щодо відповідності незбіжності ММД-моделювання певної точки фазового простору її близькості до точки фазового переходу.

Висновки

Робота присвячена дослідженню точності та меж застосування методу молекулярної динаміки на основі динаміки Ланжевена для кристалічних структур в околі фазових переходів 1-го роду на прикладі титанату барію.

У ході виконання даної роботи розглянуто теоретичне обґрунтування методу молекулярної динаміки, його обмеження щодо точності та результати його реалізації для моделювання кристалу титанату барію.

За допомогою моделювання на основі методів молекулярної динаміки було досліджено структуру кристалічної ґратки титанату барію $BaTiO_3$ в околі його фазового переходу. Отримані результати були порівняні як з результатами експерименту так і з результатами моделювання $BaTiO_3$ на основі методу функціоналу щільності. На основі цих порівнянь були зроблені висновки щодо меж застосування методів молекулярної динаміки. Були обґрунтовані причини розходження отриманих результатів з експериментальними даними, а також висунуті припущення щодо трактування отриманих результатів безпосередньо в околі фазового переходу. Також були визначені межі застосування конкретної реалізації ММД-моделювання та висунуті припущення щодо причин цих обмежень.

Таким чином:

1. Методи молекулярної динаміки підходять для моделювання кристалів з фазовими переходами навіть при невеликих зонах моделювання за межами певного температурного околу фазового переходу.
2. Для моделювання кристалів у точках фазового простору, у яких існують зародки двох або більше фаз необхідно моделювати об'єм кристалу, що перевищує об'єм зародка фази. Однак відсутність чіткого мінімуму вільної енергії при моделюванні об'єму кристалу, що значно менший за

зародок фази, може слугувати маркером того, що при даних макропараметрах у кристалі можуть існувати 2 або більше фаз.

3. Для титанату барію $BaTiO_3$ температурний окіл, у якому ММД-моделювання основних параметрів кристалічної ґратки в умовах фазового переходу 1-го роду не дало валідного результату був оцінений у $10K$.

Подальші можливі напрями розвитку роботи:

1. Проведення ММД-моделювання на більш потужному обчислювальному обладнанні.
2. Проведення моделювання з уточненими міжчастинковими потенціалами.
3. Огляд інших підходів до моделювання кристалічних структур, яким притаманні фазові переходи 1-го роду.

Список використаних джерел

- [1] Ч.Киттель, *Квантовая теория твердых тел*, М.:Наука, 1967
- [2] R.H.Buttner, E.N.Maslen *Structural Parameters and Electron Difference Density in BaTiO₃*
- [3] К.С.Александров, Б.В.Безноси́ков. *Настоящее и будущее (многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений)* (Новосибирск: Наука: 2004).
- [4] С.Г.Джабаров *Успехи физ. мет. / Usp. Fiz. Met.* 2015, т. 16, сс. 329–352
- [5] Crystal Structure of Barium Titanate. *Nature* 155, 484–485 (1945)
- [6] Г. Э. Норман, В. В. Стегайлов, Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики, Матем. моделирование, 2012
- [7] Lim H.S., Ong C.K., Ercolessi F. Stability of face-centered cubic and icosahedral lead clusters // *Surface Science*, 1992, v.269/270, p.1109-1115
- [8] Mishin Y., Mehl M.J., Papaconstantopoulos D.A., Voter A.F., Kress J.D. Structural stability and lattice defects in copper: Ab initio, tight-binding, and embedded-atom calculations // *Phys. Rev. B*, 2001, v.63, p.224106.
- [9] Mendelev M.I., Han S., Srolovitz D.J., Ackland G.J., Sun D.Y., Asta M. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron // *Phil. Mag.*, 2003, v.83, p.3977-3994.

- [10] Branicio P.S., Kalia R.K., Nakano A., Vashishta P., Shimojo F., Rino J.P. Atomistic damage mechanisms during hypervelocity projectile impact on AlN: A large-scale parallel molecular dynamics simulation study // Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2008, v.56, p.1955–1988
- [11] Stella L., Melchionna S. Equilibration and sampling in molecular dynamics simulations of biomolecules // J. Chem. Phys., 1998, v.109, p.10115.
- [12] Морозов И.В., Норман Г.Э. Столкновения и плазменные волны в неидеальной плазме, ЖЭТФ, 2005, т.127, №2, с.412-430.
- [13] Erpenbeck J.J., Wood W.W. Molecular-dynamics calculations of the velocity autocorrelation function: Hard-sphere results // Phys. Rev. A., 1985, v.32, p.412-422.
- [14] Валуев А.А., Норман Г.Э. Метод молекулярной динамики в теории электронных коэффициентов переноса неидеальной плазмы // Теплофизика Высоких Темпер., 1977, т.15, с.689-694.
- [15] Лагарьков А.Н., Сергеев В.М. Метод молекулярной динамики в статистической физике // Успехи Физических Наук, 1978, т.125, №3, с.409-448.
- [16] Alder B.J., Wainwright T.E. Phase transition for a hard sphere system // J. Chem. Phys., 1957, v.27, p.1208-1209
- [17] Wainwright T.E., Alder B.J. Studies in Molecular Dynamics. I. General Method // Chem. Phys., 1959, v.31, №2, p.459-466.
- [18] Фишер И.З. Применение метода Монте-Карло в статистической физике // Успехи Физических Наук, 1959, т.69, №3, с.349-369.
- [19] Gibson J.B., Goland A.N., Milgram M., Vineyard G.H. Dynamics of radiation damage // Physical Review, 1960, v.120, p.1229-1253.

- [20] Rahman A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon // Physical Review, 1964, v.136, p.A405-A411.
- [21] Валуев А., Норман Г., Подлипчук В. Метод молекулярной динамики: теория и приложения // Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества / Под ред. А.А. Самарского, Н.Н. Калиткина. М.: Наука, 1989, с.5-40.
- [22] Заславский Г.М. Стохастичность динамических систем. Москва: Наука, 1984, 270 с.
- [23] Норман Г.Э., Стегайлов В.В. Стохастические свойства молекулярно-динамической ленардджонсовской системы в равновесном и неравновесном состояниях // ЖЭТФ, 2001, т.119, с.1011-1020.
- [24] Norman G.E., Stegailov V.V. Stochastic and dynamic properties of molecular dynamics systems: Simple liquids, plasma and electrolytes, polymers // Computer Physics Communications, 2002, v.147, p.678-683.
- [25] Morozov I.V., Norman G.E., Valuev A.A. Stochastic properties of strongly coupled plasmas // Phys. Rev. E, 2001, v.63, p.36405.
- [26] Hoover W.G. Time Reversibility, Computer Simulation and Chaos. ? Singapore: World Scientific, 1999, 280 p.
- [27] Stegailov V.V. Optimisation of neighbour list techniques and analysis of effects of round-off errors in molecular-dynamics calculations // Beitrage zum Wissenschaftlichen Rechnen - Ergebnisse des Gaststudentenprogramms 2002 des John von Neumann-Instituts fuer computing / Ed. by R. Esser. ? Central Institute for Applied Mathematics, Research Center Juelich, 2002, v.FZJ-ZAM-IB-2002- 12, p.73-86.

- [28] Sutmann G. Molecular dynamics ? vision and reality // Computational Nanoscience: Do It Yourself! / Ed. by J. Grotendorst, S. Blögel, D. Marx. John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series, 2006, v.31, p.159-194.
- [29] Електронний ресурс OpenKim <https://openkim.org/>
- [30] Електронний ресурс ase <https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/index.html>
- [31] Ivan A. Kruglov and Alexey Yanilkin and Yana V Propad and Artem R. Oganov, Crystal structure prediction at finite temperatures, CrystalSP, 2021
- [32] Tomotaka Nakatani, Akira Yoshiasa, Akihiko Nakatsuka, Tatsuya Hiratoko, Tsutomu Mashimo, Maki Okubec and Satoshi Sasakic *Variable-temperature single-crystal X-ray diffraction study of tetragonal and cubic perovskite-type barium titanate phases Acta Cryst.* B72, p.151–159, 2016
- [33] О.М. Чепілко, Н.О. Гордійко. *Тези XVII Всеукраїнської науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Теоретичні і прикладні проблеми з фізики, математики та інформатики»*, 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ФІЗИКО - ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
КАФЕДРА ПРИКЛАДНОЇ ФІЗИКИ

До захисту допущено
Завідувач кафедри

_____ Геннадій МОНАСТИРСЬКИЙ

«_____» _____ 2022р.

Рівень вищої освіти – магістрський
Спеціальність 105 Прикладна фізика та наноматеріали

Завдання
на магістерську дисертацію
студенту Чепілко Олександр Миколайовичу

1. Тема роботи "Моделювання титанату барію за допомогою методів молекулярної динаміки"

Науковий керівник роботи Гордійко Н. О., к.т.н., доц.

затверджені наказом по університету від «08» червня 2022 року №976-с

2. Термін подання студентом роботи 18.06.2022 року

3. Вихідні дані до роботи література, статті присвячені дослідженням титанату барію, бібліотекам ASE, OpenKIM, методам молекулярної динаміки, бібліотеки ASE, OpenKIM

4. Зміст роботи Теоретичні відомості, обчислювальні методи, моделювання фазових переходів 1-го роду в кристалах титанату барію, аналіз отриманих результатів

5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо): рисунок: двовірна елементарна решітки; рисунок: комірка титанату барію; рисунок: модель деформації елементарної комірки титанату барію; рисунок: деформація потенціалу іонів барію у елементарній комірці титанату барію; рисунок: модель поляризованої елементарної комірки титанату барію; рисунок: схематична ілюстрація ділянки траєкторії системи у фазовому просторі; рисунок: графік усередненого розбігу координат та швидкостей системи; рисунок: графік залежності часу пам'яті системи; рисунок: графік залежності К-ентропії від кількості частинок в системі; рисунок: графік залежності К-ентропії від щільності; рисунок: графік залежності величини Kt_m^d від відносної флуктуації повної енергії та кроку інтегрування; рисунок: графік залежності величини Kt_m^d від відносної флуктуації повної енергії; рисунок: графіки залежності від часу розбігання координат і швидкостей; рисунок: графік-ілюстрація обмеження глибини моделювання системи кількістю

значущих цифр у машинному коді; рисунок: рисунок: графік температурної залежності параметрів елементарної комірки титанату барію; рисунок: графік температурної залежності об'єму елементарної комірки титанату барію; рисунок: графік температурної залежності зміщення атому титану у елементарній комірці титанату барію; графік температурної залежності зміщення атому титану у елементарній комірці титанату барію

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Теоретичні відомості	Муравов С.А., провідний інженер		

7. Дата видачі завдання

№	Назва етапів виконання дипломного проекту	Термін виконання етапів проекту	Примітка
1	Провести огляд літературних джерел на тему структури титанату барію	20.10.2020	
2	Провести огляд літературних джерел на тему проблематики обчислювальних методів	15.11.2020	
3	Провести огляд літературних джерел на тему проблематики методів молекулярної динаміки	04.02.2021	
4	Провести огляд літературних джерел на тему бібліотек ASE та OpenKIM	14.05.2021	
5	Розробити методику проведення моделювання	16.09.2021	
6	Провести моделювання титанату барію за допомогою методів молекулярної динаміки	29.10.2021	
7	Проаналізувати результати та порівняти їх з експериментальними даними	21.01.2022	
8	Оформити дипломну роботу	24.04.2022	

Студент

(підпис)

Олександр ЧЕПІЛКО

Науковий керівник

(підпис)

Наталія ГОРДІЙКО