

Л.3 Метод молекулярної динаміки

Метод молекулярної динаміки – це детерміністичний метод моделювання системи N взаємодіючих класичних частинок (атомів) в рамках ньютонівської механіки.

Рівняння руху
$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i \quad i = 1, N$$

Фундаментальні закони збереження для найпростішого (NVE) ансамблю:

- енергія
$$E = \sum_{i=1}^N \frac{m_i (v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2)}{2} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N U(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) = const$$
- імпульс
$$P_x = \sum_{i=1}^N m_i v_{x,i} = 0; \quad P_y = \sum_{i=1}^N m_i v_{y,i} = 0; \quad P_z = \sum_{i=1}^N m_i v_{z,i} = 0$$
- момент кількості руху (для молекулярних систем)

Метод молекулярної динаміки

Метод молекулярної динаміки (МД)

```
graph TD; A[Метод молекулярної динаміки (МД)] --> B[Класична МД]; A --> C[Ab initio МД]; A --> D[Path integral МД];
```

Класична МД

- атоми –класичні частинки
- атом-атомні взаємодії (парні, потрійні, ...)

Ab initio МД

- атоми –класичні частинки
- електрон-іонні взаємодії (псевдопотенціали)

Path integral МД

- атоми –квантові частинки
- атом-атомні взаємодії
- представлення частинок як “ефективних полімерів”

Метод молекулярної динаміки

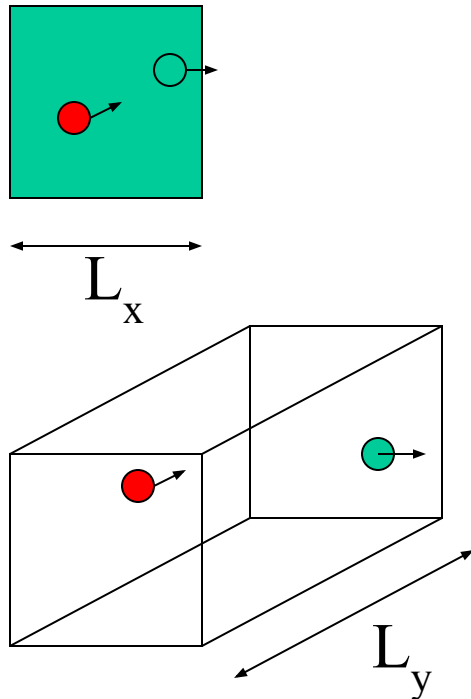
Стандартний алгоритм

```
PROGRAM MD
PARAMETER(N=1000,T=600,NSTEP=1000,.....)
DIMENSION X(N),Y(N),Z(N)
DIMENSION VX(N),VY(N),VZ(N)
DIMENSION FX(N),FY(N),FZ(N)
CALL INIT (N,T,X,Y,Z,VX,VY,VZ)
DO I=1,NSTEP
    CALL FORCE(N,X,Y,Z,FX,FY,FZ)
    CALL XYZNEW(N,X,Y,Z,VX,VY,VZ,FX,FY,FZ)
    CALL PROPERTIES(N,X,Y,Z,VX,VY,VZ,T,.....)
ENDDO
STOP
END
```

Ініціалізація

1. Періодичні граничні умови

$$\rho = \frac{m_1 N_1 + m_2 N_2 + \dots}{L_x L_y L_z}, \quad \sum_{i=1}^{\text{number species}} N_i = N$$



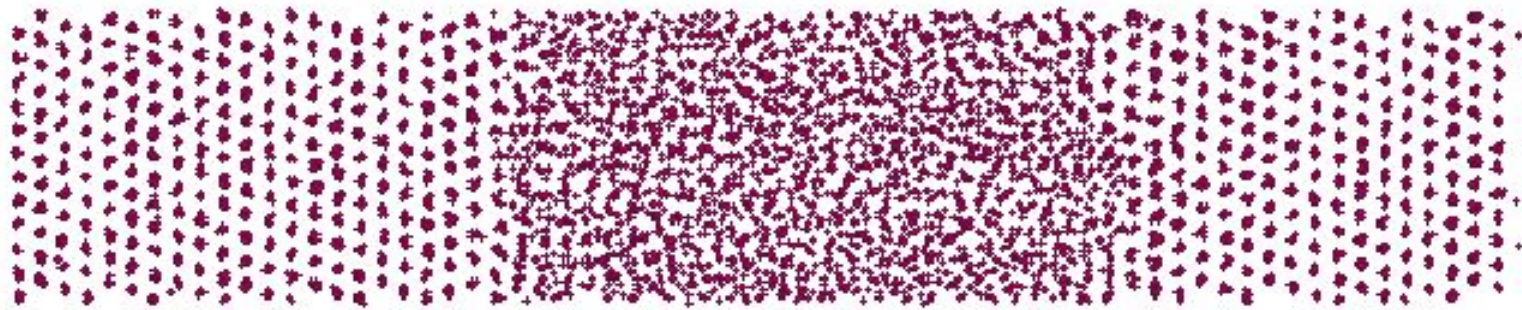
$L_x = L_y = L_z$ - кубічна МД комірка
(симуляції об'ємних властивостей
рідин, твердих тіл)

$L_y \gg L_x = L_z$ - витягнута МД комірка
(симуляції поверхні рідин, твердих тіл,
границь розділу двох фаз, ланюгово-
подібних молекул в середовищі)

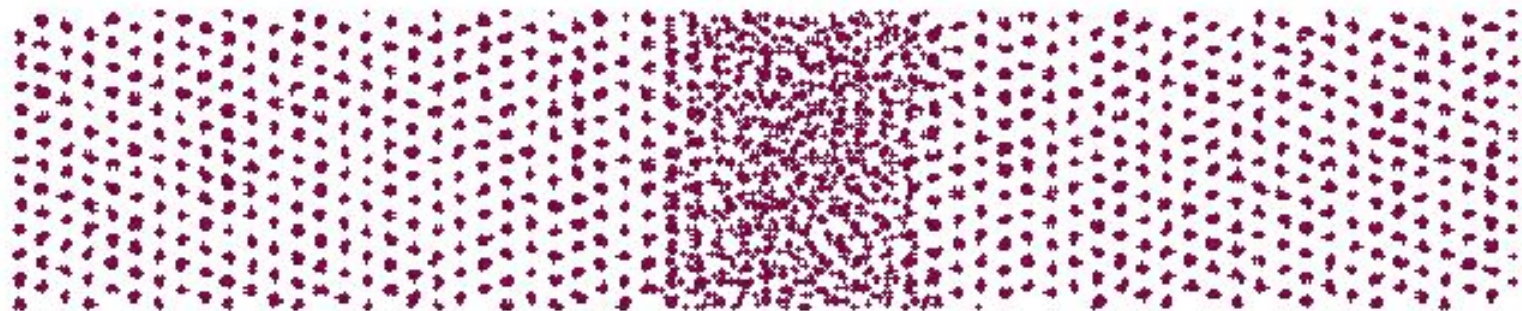
```
IF(X(I).GT.LX/2.0) X(I)=X(I)-LX
IF(X(I).LT.-LX/2.0) X(I)=X(I)+LX
IF(Y(I).GT.LY/2.0) Y(I)=Y(I)-LY
IF(Y(I).LT.-LY/2.0) Y(I)=Y(I)+LY
....Z(I).....LZ.....
```

Crystal growth

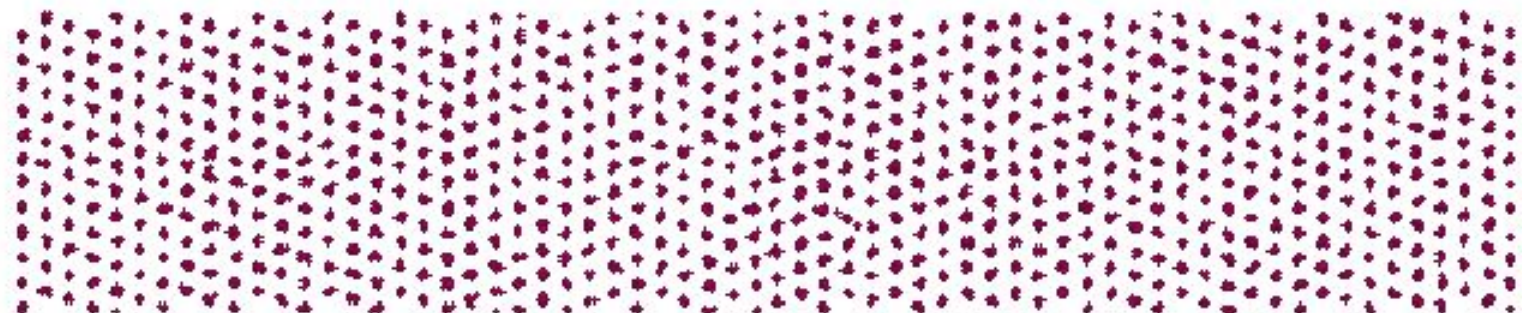
Lennard-Jones (111) solid/liquid interface, $T < T_m$



$t=100$ ps



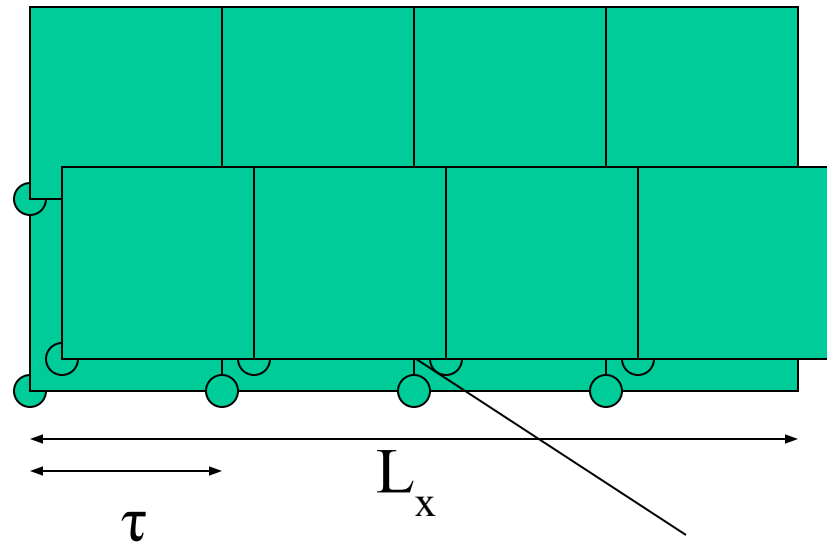
$t=300$ ps



$t=600$ ps

Ініціалізація

2. Початкові координати



$$M_x = 4$$

$$\begin{aligned} L_x &= M_x \tau \\ L_y &= M_y \tau \\ L_z &= M_z \tau \end{aligned}$$

Для кубічного

елементарного об'єму

число частинок в МД

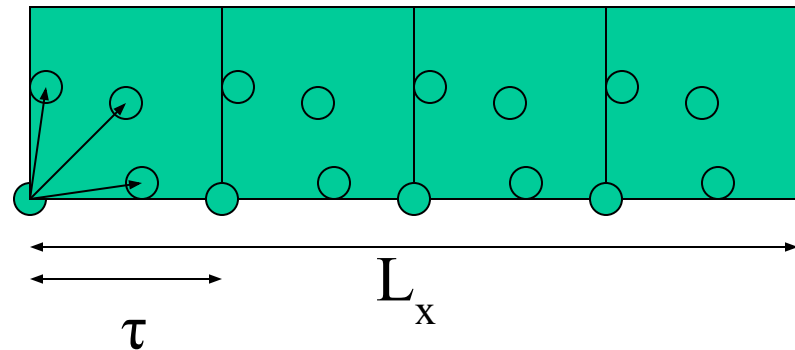
комірці $N = M_x M_y M_z$

На етапі ініціалізації, коли координати N частинок для даної геометрії МД комірки є не відомі (наприклад, з попередніх розрахунків) початкова конфігурація формується як для ґраткової системи з заповненням елементарних об'ємів (проста кубічна ґратка, гранецентрована кубічна, або кубічна з вакансіями)

```
IPART=0
DO I=1,MX
  DO J=1,MY
    DO K=1,MZ
      IPART=IPART+1
      X(IPART)=TAU*REAL(I-1)-LX/2.0
      Y(IPART)=TAU*REAL(J-1)-LY/2.0
      Z(IPART)=TAU*REAL(K-1)-LZ/2.0
    ENDDO
  ENDDO
ENDDO
```


Ініціалізація

2. Початкові координати



Для гранецентрованого кубічного елементарного об'єму число частинок в МД комірці

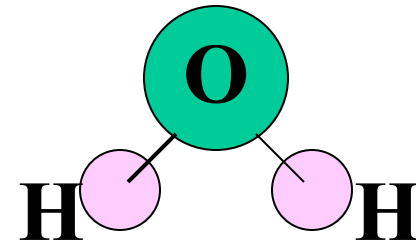
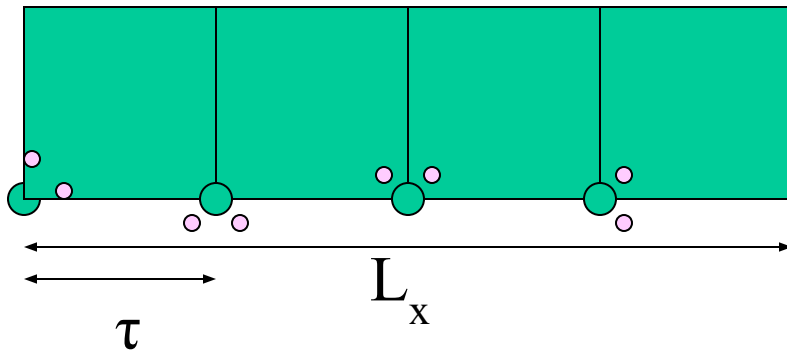
$$N = 4M_x M_y M_z$$

```
IPART=0
DO I=1,MX
  DO J=1,MY
    DO K=1,MZ
      IPART=IPART+1
      {
        X(IPART)=TAU*REAL(I-1)-LX/2.0
        Y(IPART)=TAU*REAL(J-1)-LY/2.0
        Z(IPART)=TAU*REAL(K-1)-LZ/2.0
      }
      IPART=IPART+1
      {
        X(IPART)=TAU*(REAL(I-1)+0.5)-LX/2.0
        Y(IPART)=TAU*(REAL(J-1)+0.5)-LY/2.0
        Z(IPART)=TAU*REAL(K-1)-LZ/2.0
      }
      .....
    ENDDO
  ENDDO
ENDDO
```

Ініціалізація

2. Початкові координати для молекулярних систем

На етапі ініціалізації необхідно задавати правильну геометрію молекул (наприклад, молекули води з відстаннями $\text{OH} \sim 1$ Ангстрем та кутом $\text{HOH} \sim 105$ градусів)

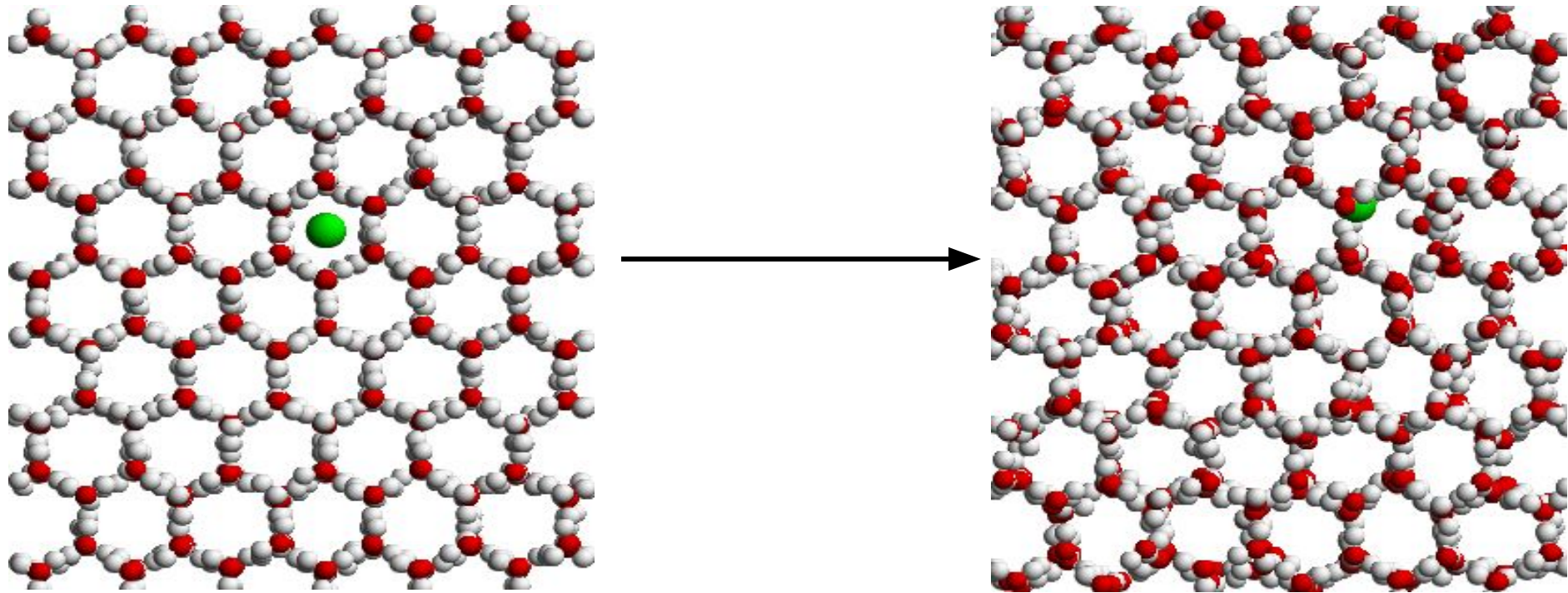


Для кубічного елементарного об'єму число частинок в МД комірці

$$N = (\textit{number_of_atoms_in_molecule})M_x M_y M_z$$

Ініціалізація

2. Створення нових частинок у вже існуючих конфігураціях



Для внесення іона в кристалічну структуру необхідно мінімізувати виникнення нефізичних дефектів структури. Тому іон можна внести таким шляхом: 1) заряд іона зануляється ($z=0$), проводиться серія МД симуляцій з зростаючим розміром частинки σ ($0.1\sigma, 0.2\sigma, \dots, \sigma$); 2) серія МД симуляцій з зростаючим зарядом z ($0.05z, 0.1z, \dots, z$)

Ініціалізація

3. Початкові швидкості

Зв'язок температури з середньою кінетичною енергією на один ступінь вільності:

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_{\alpha}^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

“Миттєва” температура системи:

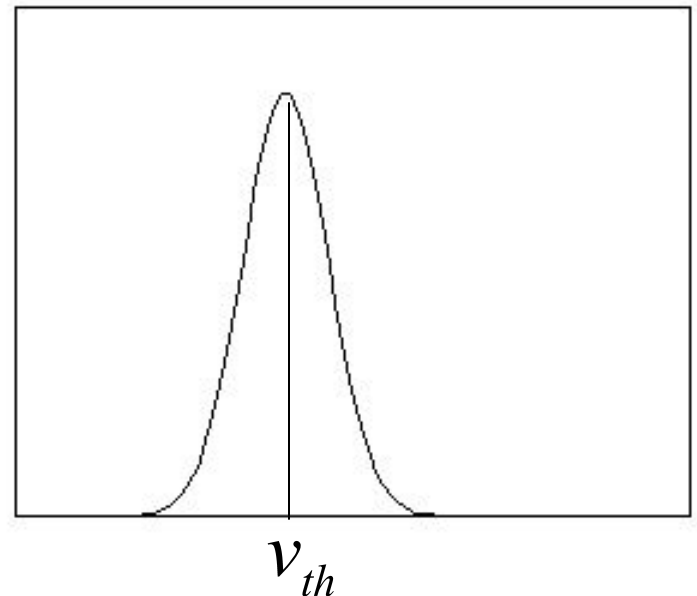
$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B N_{\text{deg. freedom}}}$$

“Теплова” швидкість:

$$v_{th} = \sqrt{\frac{k_B T}{m}}$$

Розподіл Максвела по швидкостям:

$$f(v) = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$



Ініціалізація

3. Початкові швидкості

- 1) Для кожної частинки генеруються з розподілом Максвелла x , y , z – компоненти швидкостей
- 2) Початковий напрям руху частинок +/- встановлюється генератором випадкових чисел
- 3) Після ініціалізації компонент швидкостей всіх N частинок вираховується повний імпульс системи, який зануляється для того, щоб центр мас системи був нерухомим.

Ініціалізація

```
VXTOT=0.0
VYTOT=0.0
VZTOT=0.0
DO I=1,N
  VXTOT=VXTOT+VX(I)
  VYTOT=VYTOT+VY(I)
  VZTOT=VZTOT+VZ(I)
ENDDO
DO I=1,N
  VX(I)= VX(I) -VXTOT/N
  VY(I)= VY(I) -VYTOT/N
  VZ(I)= VZ(I) -VZTOT/N
ENDDO
```

для однокомпонентної системи достатньо вирахувати просто компоненти суми швидкостей, оскільки маса частинок є однаковою

Після такого початкового перенормування швидкостей (при умові правильного подальшого чисельного розв'язування рівнянь руху) імпульс системи повинен бути на нульовому рівні

$$\sum_{i=1}^N m_i v_{x,i} = 0$$

$$\sum_{i=1}^N m_i v_{y,i} = 0$$

$$\sum_{i=1}^N m_i v_{z,i} = 0$$