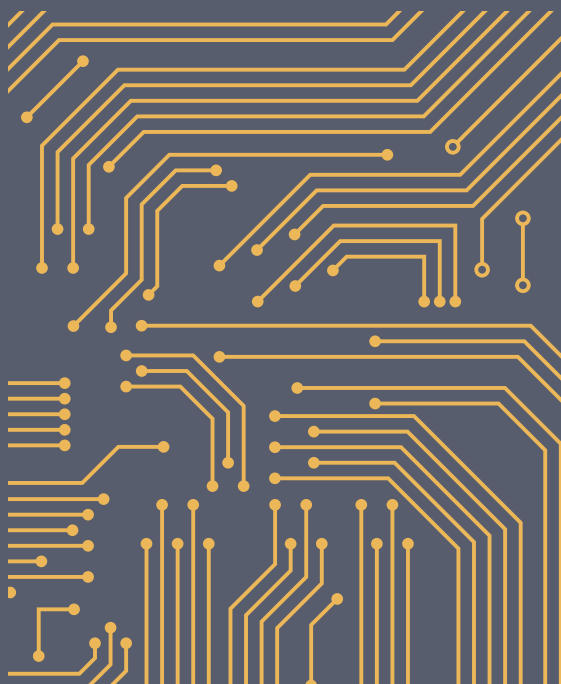


**АБГАРЯН К.К.
ЖУРАВЛЕВ А.А.**

МЕТОДЫ МНОГОМАСШТАБНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ЗАДАЧАХ ЦИФРОВОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ



ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«ИНФОРМАТИКА И УПРАВЛЕНИЕ»
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

К.К. Абгарян, А.А. Журавлев

**МЕТОДЫ
МНОГОМАСШТАБНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
В ЗАДАЧАХ ЦИФРОВОГО
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ**

Монография

Москва

Издательство МАКС Пресс

2022



*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ
по гранту №19-29-03051 mk*

Рецензент:

*Харченко В.А. – д-р техн.наук, вед. науч. сотр. отдела
математического моделирования гетерогенных систем
ФГУ «ФИЦ «Информатика и управление» РАН»*

Абгарян К.К., Журавлев А.А.

А13 Методы многомасштабного моделирования в задачах цифрового материаловедения : Монография / К.К.Абгарян, А.А.Журавлев. – Москва : МАКС Пресс, 2022. – 120 с.

ISBN 978-5-317-06870-7

<https://doi.org/10.29003/m3138.978-5-317-06870-7>

Представлены современные подходы к моделированию, позволяющие решать широкий класс материаловедческих проблем с применением технологии пространственно-временной многомасштабности, согласно которой расчеты на каждом уровне масштаба проводятся с использованием соответствующих математических моделей и вычислительных алгоритмов. В основе таких подходов лежат методы квантово-механического расчета структурных и энергетических характеристик материалов, а также констант химических реакций, которые служат для параметризации моделей более высокого уровня. Данные подходы позволяют повышать точность молекулярно-динамического моделирования в задачах цифрового материаловедения.

Книга предназначена для научных работников, специалистов в области вычислительной электроники, студентов старших курсов и аспирантов технических университетов.

Ключевые слова: цифровое материаловедение, многомасштабное моделирование, квантово-механическое моделирование, молекулярно-динамическое моделирование, параметрическая идентификация, потенциал межатомного взаимодействия.

УДК 519.6.517.958.539.4.01.544.1.544.4
ББК 22.2.2218

*The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research
under grant No.19-29-03051 mk*

К.К. Abgaryan, A.A. Zhuravlev

Methods of Multiscale Modeling in the Problems of Digital Materials Science

Modern modeling approaches are presented that allow solving a wide class of materials science problems using the spatial-temporal multiscale technology, according to which calculations at each scale level are performed using appropriate mathematical models and computational algorithms. Such approaches are based on methods of quantum-mechanical calculation of structural and energy characteristics of materials, as well as chemical reaction constants, which serve to parameterize higher-level models. These approaches make it possible to increase the accuracy of molecular dynamic modeling in the tasks of digital materials science.

The book is intended for researchers, specialists in the field of computational electronics, undergraduate and graduate students of technical universities.

Key words: digital materials science, multiscale simulation, quantum mechanical simulation, molecular dynamics simulation, parametric identification, interatomic interaction potential.

ISBN 978-5-317-06870-7

© К.К. Абгарян, А.А. Журавлев, 2022

© Оформление. ООО «МАКС Пресс», 2022

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Модели атомно-кристаллического уровня	5
1.1 Модель ионно-атомных радиусов	6
1.1.1 Основные понятия кристаллографии.....	6
1.1.2 Относительные координаты и расстояния	9
1.1.3 Конфигурация базисных атомов	10
1.1.4 Позиции Уайкова	11
1.1.5 Модель ионно-атомных радиусов	14
1.1.6 Критерий устойчивости кристаллической структуры в рамках модели ионно-атомных радиусов	18
1.1.7 Постановка оптимизационной задачи определения устойчивых структур в модели ионно-атомных радиусов.....	20
1.1.8 Общая схема для решения задачи плотной упаковки	27
1.2 Квантово-механическая модель твердого тела. Теория функционала электронной плотности	30
1.2.1 Приближения для обменно-корреляционного функционала	36
1.2.2 Итерационный алгоритм решения уравнений Кона-Шэма в базисе плоских волн	38
1.2.3 Метод псевдопотенциалов	40
1.2.4 Метод проектированных присоединенных волн (PAW-метод)	42
1.2.5 Общая схема проведения первопринципных расчетов.....	44
1.3 Приложение к Главе 1	47
1.3.1 Плотная упаковка.....	47
1.3.2 Пакет Quantum Espresso	56
1.3.3 Уравнение состояния	67
1.3.4 Упругие константы в квантово-механических расчётах.....	72
Глава 2. Модели молекулярно-динамического уровня	83
2.1 Молекулярно-динамическое моделирование.....	84
2.2 Потенциалы межатомного взаимодействия	88
2.3 Параметрическая идентификация потенциалов межатомного взаимодействия	90
2.4 Численные алгоритмы решения задачи МД-моделирования	102
2.5 Дискретно-элементное моделирование больших систем	106
2.6 Приложение к Главе 2	109
2.6.1 Примеры параметрической идентификации потенциалов межатомного взаимодействия для молекулярно-динамических расчётов.....	109

Введение

В монографии представлены базовые физико-математические модели и алгоритмы, позволяющие решать прикладные задачи в области цифрового материаловедения на квантово-механическом и молекулярно-динамическом уровнях.

Данная работа может быть использована в качестве пособия для слушателей изучающих курс по многомасштабному моделированию физических явлений и систем. В рамках практических примеров рассмотрены конкретные задачи, связанные с моделированием структуры и свойств кристаллических материалов на двух масштабных уровнях. Особое внимание уделено процессу передачи информации между ними. На конкретных примерах показано как построить вычислительную систему, которая позволяет проводить моделирование простейших кристаллических веществ методами молекулярной динамики используя минимальный набор сведений, полученных из экспериментальных данных.

Издание предназначено для специалистов в области цифрового материаловедения, для аспирантов и студентов старших курсов университетов и технических вузов, изучающих курс многомасштабного моделирования физических явлений и процессов, в качестве пособия и сборника заданий по практической его части.

ГЛАВА 1

МОДЕЛИ АТОМНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО УРОВНЯ

Одним из важнейших направлений современных технологий является создание новых конструкционных материалов с заранее заданными свойствами. Наряду с промышленными способами их получения и технологиями, связанными с искусственным выращиванием кристаллических структур, в последнее время все большее значение приобретают различные методы компьютерного моделирования новых материалов. Такие подходы позволяют существенно сократить число натуральных экспериментов и время проведения расчетов различных свойств кристаллических структур.

Многие задачи прикладного вычислительного материаловедения связаны с необходимостью установления взаимосвязи между кристаллической структурой, электронными характеристиками атомов или ионов и их физическими свойствами. В Главе 2 представлены некоторые математические модели, численные методы и алгоритмы, используемые при проектировании и оптимизации современных кристаллических структур, позволяющие исследовать такие зависимости в вычислительном эксперименте.

В Главе 1 рассмотрены стационарные модели, в которых время t считается зафиксированным и неизменным в течении всего изучаемого процесса. В первом разделе данной Главы представлена модель ионно-атомных радиусов, называемая также моделью «плотной упаковки» [1,2], в которой решается вариационная задача определения минимального объема элементарной ячейки и соответствующих координат базисных атомов для кристаллической структуры с заданной химической формулой. Во втором разделе Главы 2 рассматривается квантово-механическая модель твердого тела, в основе которой лежит теория функционала электронной плотности (DFT), базирующаяся на уравнениях Кона-Шэма [3-5,6]. Представлена вычислительная схема проведения первопринципных расчетов. Квантово-механическая модель твердого тела представлена как оптимизационная задача определения равновесного состояния системы, характеризующегося электронной плотностью и соответствующей конфигурацией базисных атомов. Равновесное состояние системы соответствует минимальному

значению ее полной энергии. В известных пакетах прикладных программ, таких как VASP (<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/>), SIESTA, Quantum ESPRESSO и других, реализован квантово-механический подход.

Показано что, применяя представленные модели в комплексе, в частности, используя модель ионно-атомных радиусов для получения начальных данных об устойчивой кристаллической структуре исследуемого материала, можно, применяя далее квантово-механическую модель, достаточно точно воспроизводить атомно-кристаллическую структуру и энергетические свойства материалов.

1.1 Модель ионно-атомных радиусов

1.1.1 Основные понятия кристаллографии

В 1890 г., применив математический аппарат теории групп, русский математик Е.С.Федоров вывел 230 пространственных групп симметрии (Федоровских групп симметрии (Fedorov groups))-правил, которым подчиняются взаиморасположения частиц в кристалле [7]. Несколько позднее немецкий математик А. Шенфлис получил аналогичный результат и представил пространственные группы в виде таблиц, которые получили название таблиц Шенфлиса [8]. Для дальнейшего изложения нам потребуются ввести некоторые понятия и определения из кристаллографии.

При описании кристалла, помимо пространственных групп (F_g), с помощью которых задают топологию, используется понятие базис кристаллической структуры, под которым понимают полную совокупность координат центров атомов в ее симметрично независимой области (asymmetric unit). Соответственно атомы называют базисными. С помощью операций симметрии строится элементарная ячейка, которая в силу периодичности кристаллических структур может быть размножена. Известно, что центры атомов любой идеальной кристаллической структуры образуют в простых случаях одну или в общем случае несколько правильных систем точек. *Под правильной системой точек [7] (системой эквивалентных позиций) понимают совокупность точек, полученную размножением исходной точки всеми операциями симметрии данной*

пространственной группы. При этом каждая правильная система точек содержит лишь одну точку в независимой области. В каждой пространственной группе симметрии правильные системы точек подразделяются на так называемые позиции Уайкова (Wicoff position). Позиции Уайкова могут быть свободными (область в трехмерном пространстве), либо задаваться как плоскость, либо как прямая или как точка в трехмерном пространстве (точечная позиция). Базисные атомы исследуемого вещества [9-11] размещаются в конкретных позициях Уайкова в рамках топологии, задаваемой пространственной группой симметрии. Всего в 230 пространственных группах симметрии насчитывается 1731 позиция Уайкова. Они задаются с помощью символа, обозначающего Федоровскую группу симметрии и латинской буквы [8,9] Например, $Pm\bar{3}m a$ обозначает позицию Уайкова a , относящуюся к Федоровской группе симметрии $Pm\bar{3}m$.

Под кристаллической структурой понимают «конечную совокупность правильных систем атомов с данной Федоровской группой» [12]. Кристаллическая структура описывается с помощью следующих характеристик:

- пространственная группа симметрии;
- метрические параметры элементарной ячейки (параллелепипеда Браве [1,7,13,14]), к которым относятся постоянные решетки и углы между ними;
- позиции Уайкова центров базисных атомов, составляющих эту структуру, включая их индексы, обозначающие кратность позиции и числовые значения свободных координат этих позиций в элементарной ячейке (параллелепипеде Браве, построенном на репере Браве [9]).

Координаты всех атомов кристаллической структуры можно рассчитать, исходя из этих данных и используя Федоровские группы симметрии [9] или уже упомянутые международные кристаллографические таблицы (таблицы Шенфлиса) [8].

Начнем рассмотрение материалов с идеальных кристаллов, которые представляют собой периодическую кристаллическую структуру с заданной химической формулой. Используем следующее определение химической формулы [2,15].

Определение 1. Любое непустое подмножество символов элементов из таблицы Менделеева (ТМ), каждому из которых приписан индекс – некоторое

положительное ненулевое целое число, назовем химической формулой. Пусть химическая формула задается выражением[2]:

$$F = A_{a_1}^i A_{a_j}^j \dots A_{a_k}^k \quad (1.1)$$

Здесь $A_{a_i}^i$ – обозначает элемент из Таблицы Менделеева(ТМ), i, j, k - номера соответствующих элементов в ТМ, могут принимать значения от 1 до Т($T = 127$ по числу элементов в Таблице Менделеева (ТМ)), $a_i > 0$ - число атомов элемента $A_{a_i}^i$ в формуле F . Если $a_i = 1$, то будем обозначать $A_{a_i}^i = A^i$.

Причем $A_{a_l}^l \neq A_{a_k}^k$, если $l \neq k$. Обозначим через m число различных сортов атомов в химической формуле $F = A_{a_1}^i A_{a_j}^j \dots A_{a_k}^k$. Например если $F = A_{a_1}^i A_{a_j}^j$, где $i \neq j$, то $m = 2$ и материал будем называть двухкомпонентным.

Пример: химическая формула оксида алюминия Al_2O_3 в таких обозначениях запишется в виде $A_2^{13} A_3^8$.

Для определения свойств материала необходимо помимо химической формулы задать его кристаллическую структуру. Обозначим через $S(F)$, множество всех топологических типов кристаллических структур, на которых может быть реализована заданная химическая формула F . Под топологическим типом понимаем пространственную группу симметрии с однозначно определенными (с учетом кратностей) позициями Уайкова для базисных атомов. При этом топологический тип задает кристаллическую структуру для заданной химической формулы, но не определяет конкретного значения метрических параметров элементарной ячейки и координат позиций Уайкова. В работе [9] показано, что каждой химической формуле можно поставить в соответствие конечное число топологических типов кристаллических структур, в которых могут размещаться атомы системы, т.е. $|S(F)| < +\infty$. В работе [11] представлены алгоритмы и описание расчетного модуля, позволяющего для заданной химической формулы генерировать все возможные топологические типы кристаллических структур. После этого, для каждого из возможных топологических типов, на котором, согласно законам кристаллографии, может быть реализована заданная химическая формула, определяется конкретная

кристаллическая структура. Как было отмечено ранее, для этого необходимо рассчитать метрические значения свободных параметров параллелепипеда Бравэ (постоянные решетки и углы между ними), а также определить координаты базисных атомов, расположенных в позициях Уайкова [2] выбранного топологического типа. Таким образом, зная химическую формулу вещества и применив представленный подход, можно получить конечное множество всех кристаллохимических формул, на которых она может быть реализована. Кристаллохимической формулой обозначают совокупность химической формулы рассматриваемого материала и его кристаллическую структуру [9].

1.1.2 Относительные координаты и расстояния

Обычно, при моделировании кристаллических структур координаты базисных атомов представляются в относительных координатах в косоугольной системе: $x'_{1i} = \frac{x_{1i}}{a}$, $x'_{2i} = \frac{x_{2i}}{b}$, $x'_{3i} = \frac{x_{3i}}{c}$ [16,17]. Если начало координат находится в вершине элементарной ячейки, они выражаются в долях элементарных трансляций [16,17]. Данные координаты характеризуют отношение длин косоугольных проекций радиус-вектора $\mathbf{r}_i = (x_{1i}, x_{2i}, x_{3i})$, выходящего из начала координат к длинам базисных векторов \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} - элементарных трансляции (параметров) решетки Браве (элементарной ячейки). Относительные координаты i -го атома представляют собой положительные числа в интервале от 0 до 1. Далее, штрихи использовать не будем, считая координаты атомов относительными.

$$\mathbf{r}_i = x_{1i}\mathbf{a} + x_{2i}\mathbf{b} + x_{3i}\mathbf{c}. \quad (1.2)$$

Параметры элементарной ячейки и относительные координаты атомов полностью определяют кристаллическую структуру. Если рассматривается ортогональный базис \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} , тогда расстояние $\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ между атомами i и j будет вычисляться по формуле:

$$\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sqrt{(|\mathbf{a}|(x_{1i} - x_{1j}))^2 + (|\mathbf{b}|(x_{2i} - x_{2j}))^2 + (|\mathbf{c}|(x_{3i} - x_{3j}))^2} \quad (1.3)$$

В общем случае квадрат расстояния между центрами атомов вычисляется по формуле:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)^2 = & (|\mathbf{a}|(x_{1i} - x_{1j}))^2 + (|\mathbf{b}|(x_{2i} - x_{2j}))^2 + (|\mathbf{c}|(x_{3i} - x_{3j}))^2 + \\ & + 2(|\mathbf{b}||\mathbf{c}|(x_{2i} - x_{2j})(x_{3i} - x_{3j}) \cos \alpha + |\mathbf{a}||\mathbf{c}|(x_{1i} - x_{1j})(x_{3i} - x_{3j}) \cos \beta + \\ & |\mathbf{a}||\mathbf{b}|(x_{1i} - x_{1j})(x_{2i} - x_{2j}) \cos \gamma). \end{aligned} \quad (1.4)$$

Здесь α, β, γ - межплоскостные углы. Таким образом для расчета различных характеристик кристаллов (длина связи, валентные углы и т.д.), в общем случае, помимо относительных координат базисных атомов $\mathbf{r}_i = \mathbf{X}(i) = (x_{1i}, x_{2i}, x_{3i})$, $i = \overline{1, n}$, заданных в не ортогональном базисе $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$, необходимо знать постоянные элементарной ячейки a, b, c и углы α, β, γ .

1.1.3 Конфигурация базисных атомов

Пусть для заданной химической формулы (1.1) известна ее кристаллическая реализация в виде конкретной Федоровской группы симметрии и позиций Уайкова (более подробно опишем далее), которые занимают ее базисные атомы. Для описания конфигурации, состоящей из h базисных атомов, будем использовать матрицу $K_{3h} = (\mathbf{r}_1^0, \dots, \mathbf{r}_h^0)$, размерностью $3 \times h$, столбцы которой $\mathbf{r}_i^0 \in R^3$, $i = \overline{1, h}$, являются векторами $\mathbf{r}_i^0 = \mathbf{X}(i) = \mathbf{X}(i, 0) = (x_{1i}(0), x_{2i}(0), x_{3i}(0))$ трехмерных координат базисных атомов для данной кристаллической структуры.

Координаты образа базисного атома (шара) A^i , находящегося в неэквивалентной позиции, полученные с использованием однократного применения операций симметрии обозначим через $\mathbf{X}(i, 1) = (x_{1i}(1), x_{2i}(1), x_{3i}(1))$. Пусть $\{X_h\}$ -множество координат базисных атомов симметрично независимой области системы. При «размножении» элементарной ячейки и базисных атомов с помощью операций симметрии, то есть при построении их образов в соседних ячейках, будем использовать аналогичные обозначения. Пусть $\{X_n\}$ - множество координат всех образов базисных атомов в элементарной ячейке и соседних с ней ячейках, полученные при помощи операций

симметрии для заданной Федоровской группы. Через $\{X_N\}$ обозначим объединение элементов множества $\{X_n\}$ и множества базисных атомов $\{X_h\}$. Этому множеству координат поставим в соответствие матрицу K_{3N} , описывающую конфигурацию, состоящую из $N = h + n$ атомов.

1.1.4 Позиции Уайкова

Условие расположения базисного атома из конфигурации K_{3h} в заданной позиции Уайкова может означать, что центр атома находится в определенном объеме, располагается на плоскости, на прямой или занимает точечную позицию. Для i -го базисного атома ($i = \overline{1, h}$), находящегося в позиции Уайкова w_i , с координатами $\mathbf{r}_i^0 = \mathbf{r}(i, 0)$ это условие выражается системой уравнений или неравенств, ограничивающих область изменения координат этого атома. Пусть

$$\mathbf{r}_i^0 = \mathbf{X}(i, 0) = (x_{1i}(0), x_{2i}(0), x_{3i}(0)) \in W^0(w_i).$$

В общем случае, для заданной группы симметрии множество W^0 определяется следующим образом [2]:

$$W^0 = \left\{ \mathbf{K}^w = (k_1^w, k_2^w, k_3^w): \mathbf{K}^w = \mathbf{V}_o^w + \sum_{i=0}^{n_w} \xi_i \mathbf{V}_i^w, (\xi_i \in R, n_w = \overline{0, 3}), \right. \\ \left. \sum_{i1=1}^3 a_{i1, j1} x_{i1}^w \leq b_{j1}, j1 = \overline{1, Nb} \right\}$$

Здесь:

Nb —число неэквивалентных неравенств, определяющих asymmetric unit в конкретной позиции Уайкова (информация из базы данных);

x_{i1}^w - координата атома в позиции Уайкова w ;

n_w - размерность позиции Уайкова;

\mathbf{V}_o^w - радиус-вектор, определяющий одну из точек в позиции Уайкова w ;

\mathbf{V}_i^w - радиус-вектор, определяющий допустимые направления движения в позиции Уайкова w ;

a_{i_1, j_1} и b_{j_1} коэффициенты, определяющие неравенства, задающие элементарную ячейку.

Для построения образов базисных атомов применяются операции симметрии по каждой Федоровской группе, информация по которым хранится в кристаллографической базе данных. Используем следующие обозначения:

$$\mathbf{X}(i, s) = (x_{1i}(s), x_{2i}(s), x_{3i}(s)) = (X[1, i, s], X[2, i, s], X[3i, i, s]) \in W_s(w_i)$$

Можно показать, что:

$$\mathbf{X}(i, s) = \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 \dots \mathbf{S}_s (\mathbf{X}(i, 0)) + \mathbf{T}_s, \quad i = \overline{1, h}, \quad s = \overline{0, Nso}.$$

Здесь Nso - число операций симметрии в заданной Федоровской группе, $\mathbf{S}_s(\mathbf{X}(i, 0))$ – матрица преобразований, \mathbf{T}_j – вектор трансляций [2]. Множество всех координат базисных атомов и их образов принадлежит области W , так что:

$$\{X_N\} = \{\mathbf{X}(i, 0), \mathbf{X}(i, 1), \dots, \mathbf{X}(i, s)\}_{i=1}^h \in W = \cup_{s=0}^{Nso} W_s(w_i), \quad i = \overline{1, h}.$$

Пусть задана произвольная Федоровская группа симметрии F_g . Обозначим через w_i позицию Уайкова в данной Федоровской группе. Опишем позицию Уайкова w_i , в которой располагается i -й базисный атом конфигурации :

$$\begin{aligned} 0 \leq x_{1i}(0) &\leq C_{1i}^{w_i}, \\ 0 \leq x_{2i}(0) &\leq C_{2i}^{w_i}, \\ 0 \leq x_{3i}(0) &\leq C_{3i}^{w_i}. \end{aligned} \quad (1.5)$$

Здесь $C_{1i}^{w_i}, C_{2i}^{w_i}, C_{3i}^{w_i}$ – константы, причем:

$$0 \leq C_{1i}^{w_i} \leq 1, \quad 0 \leq C_{2i}^{w_i} \leq 1, \quad 0 \leq C_{3i}^{w_i} \leq 1, \quad i = 1, \dots, Nwu \quad (1.6)$$

Здесь Nwu - число позиций Уайкова в заданной Федоровской группе симметрии F_g . Неравенства (1.5)-(1.6) определяют области изменения координат i -го базисного атома ($i = \overline{1, h}$), в позиции Уайкова w_i .

Пусть i -ый базисный атом кристаллической структуры рассматриваемого вещества, с координатами $\mathbf{r}_i^0 = \mathbf{X}(i, 0)$ занимает в Федоровской группе F_g

точечную позицию Уайкова w_i . Например, $w_i = c: \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0\right)$. Тогда координаты i -го базисного атома однозначно определены и равны значениям констант $C_{1i}^{w_i}, C_{2i}^{w_i}, C_{3i}^{w_i}$, то есть:

$$x_{1i}(0) = C_{1i}^{w_i} = \frac{1}{3}, \quad x_{2i}(0) = C_{2i}^{w_i} = \frac{2}{3}, \quad x_{3i}(0) = C_{3i}^{w_i} = 0,$$

$$\mathbf{r}_i^0 = \mathbf{X}(i, 0) = \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0\right)$$

Если базисный атом размещается в позиции w_i , которая задает прямую, тогда центр базисного атома \mathbf{r}_i^0 может находиться на прямой, которая описывается неравенствами (1.5). Например, $w_i = d: (x, 0, 0)$, тогда компоненты вектора \mathbf{r}_i^0 определяются соотношениями:

$$0 < x_{1i}(0) \leq C_{1i}^{w_i}, \quad x_{2i}(0) = 0, \quad x_{3i}(0) = 0.$$

Если w_i описывает плоскость в которой могут изменяться координаты базисного атома, то центр базисного атома \mathbf{r}_i^0 может находиться в любой точке этой плоскости. Например, если $w_i = e: (x, x, 0)$, тогда центр базисного атома $\mathbf{r}_i^0 = (x_{1i}(0), x_{2i}(0), 0)$, может находиться в любой точке плоскости.

Если $w_i = f: (x, x, z)$ - свободная позиция Уайкова, тогда базисный атом $\mathbf{r}_i^0 = (x_{i1}(0), x_{i2}(0), x_{i3}(0))$ находясь в такой позиции, может занимать произвольную точку в элементарной ячейке.

Пусть с помощью алгоритма из [9,11] мы определили, что перовскит с химической формулой CaTiO_3 ($A^{20}A^{22}A_3^{16}$) может быть реализован в Федоровской группе симметрии G ($Pm\bar{3}m$ – кубическая, $a = b = c$ постоянные решетки, $k_G = 14$). Для краткости в данном примере обозначим $x_{1i}(0) = x_{1i}$, $x_{2i}(0) = x_{2i}$, $x_{3i}(0) = x_{3i}$. Вариантов размещения базисных атомов CaTiO_3 с учетом кратностей позиций Уайкова может быть несколько. Рассмотрим случай, когда:

- первый базисный атом с центром в \mathbf{r}_1^0 , соответствующий атому Ca (A^{20}) занимает позицию $w_1 = g$ (область), $\frac{a}{2}(x_{11}, x_{21}, x_{31})$, $0 < x_{11} < 1$, здесь $C_{11}^g = 1$;

- второй базисный атом с центром в \mathbf{r}_2^0 , соответствующий атому T_i (A^{22}) занимает позицию $w_2 = g$ (область), $\frac{a}{2}(x_{12}, x_{22}, x_{32})$, $0 < x_{12} < 1$, здесь $C_{12}^g = 1$;

- третий базисный атом с центром \mathbf{r}_3^0 , соответствующий атому O_3 (A_3^{16}) занимает позицию $w_3 = k$ (плоскость), $\frac{a}{2}(x_{13}, x_{23}, 0)$, $0 < x_{13} < 1$, $0 < x_{23} < 1$, $x_{33} = 0$, здесь $C_{13}^k = C_{23}^k = 1$, $C_{33}^k = 0$.

Как видно из приведенного примера, задание позиций Уайкова оставляет существенный произвол в выборе расположения базисных атомов, например, с точностью до размещения на прямой или плоскости. Этот произвол устраняется определением их расположения согласно критерию, который зависит от выбора оптимизационной модели.

1.1.5 Модель ионно-атомных радиусов

Для определения метрических параметров (постоянных решетки, координат базисных атомов и т.д.) необходимо использовать модель твердого тела, которая отражает тип химической связи исследуемого материала. Так при моделировании ионных кристаллов или металлов и их оксидов для определения метрических параметров можно воспользоваться моделью ионно-атомных радиусов («модель плотной упаковки»), описанной в [1,2,14], в которой атомы представляются твердыми неупругими шарами с ионными (атомными) радиусами, зависящими от элемента, валентности и координационного числа. Шары, соответствующие положительно и отрицательно заряженным ионам (катионам и анионам), притягиваются друг к другу, а шары с одинаковыми знаками зарядов отталкиваются. Такая модель хорошо воспроизводит центрально-симметричную химическую связь. Данный подход может быть применен и в общем случае, например, при моделировании кристаллов с ионно-ковалентной химической связью, так как большинство из них устроены по принципу плотной упаковки, согласно которому наиболее плотная упаковка в большинстве случаев соответствует наиболее устойчивой и наиболее вероятной структуре. Однако, погрешность при определении метрических параметров для кристаллов с не центрально-симметричными связями может оказаться значительной. В связи с этим, при моделировании ковалентных кристаллов в первом приближении чаще

всего используется известная модель Л. Полинга [13], в которой атомы материала представлены многогранниками, что позволяет лучше воссоздать несимметричную химическую связь. Применение приведенных выше, так называемых «простых», моделей, дает возможность выделить из всех вероятных с точки зрения законов кристаллографии кристаллических структур, совместных с заданной химической формулой, устойчивые и определить для них в первом приближении метрические параметры.

Критерием устойчивости кристаллической структуры с заданной химической формулой, федоровской группой симметрии и с базисными атомами размещенными в определенных позициях Уайкова, может быть условие достижения минимума внутренней энергии системы. Для ионных кристаллов она может быть описана, например, при помощи функционала:

$$P(\{\mathbf{r}_i\}) = \left(\prod_i \prod_{a_{i=1}}^k \delta(f^{a_i}\{\mathbf{r}_i\}) \right) \exp(-\beta \sum_{i < j} U(|r_i - r_j|)), \quad (1.7)$$

где произведение δ - функций ограничивает область изменения векторов $\{\mathbf{r}_i\}$, а U – парный потенциал взаимодействия ионов. Положительный параметр ассоциируется с обратной температурой $\beta \approx \frac{1}{T}$.

Парный потенциал U взаимодействия шаров может быть описан формулой (1.8):

$$U(r) = \begin{cases} \mu r^{-h}, & \rho \leq R_i + R_j \\ -u(r), & \rho > R_i + R_j \end{cases} \quad (1.8)$$

Здесь R_i – это атомный или ионный радиус i -го шара, ρ - расстояние между шарами. Если выполняется условие $\rho \leq R_i + R_j$, потенциал (1.8) описывает сильное отталкивание при перекрытии электронных оболочек атомов, $h \approx 100$. При $\rho > R_i + R_j$ потенциал (1.8) должен описывать тенденцию к плотной упаковке шаров, поэтому в качестве $u(\rho)$ выбирается неотрицательная возрастающая функция, которая играет роль штрафной функции (функции притяжения).

Задача состоит в определении координат базисных атомов и метрических параметров элементарной ячейки, на которых достигается минимум функционала (1.7), построенного для каждого из таких топологических типов.

В работе [2] было показано, что добиться минимизации функционала (1.7) можно за счет варьирования размеров элементарной ячейки, определив при этом оптимальную конфигурацию базисных атомов, расположенных в соответствующих позициях Уайкова. Такую задачу можно решать разными способами, например, используя метод имитации отжига (Simulated annealing) [18], методы дискретной оптимизации [19], метод Монте-Карло [20] и т.д. Сложность решения задачи в такой постановке состоит в выборе первоначальной конфигурации базисных атомов и в правилах изменения их взаиморасположений в ходе выполнения вычислительного алгоритма. Для того, чтобы не потерять однозначности решения задачи, необходимо производить выбор начальной конфигурации базисных атомов и все их перемещения в рамках позиций Уайкова, определенных для конкретного топологического типа. При этом должно учитываться условие не перекрывания радиусов соседних атомов.

С другой стороны, известно, что более шестидесяти процентов существующих в природе кристаллов подчиняются принципу плотной упаковки [1] (см. рис.1.1), согласно которому наименьшее значение внутренней энергии системы достигается на плотноупакованных структурах (рис. 1.1).

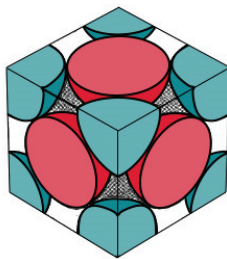


Рис. 1.1. Вырезанная в форме куба часть пространства с гранецентрированной кубической упаковкой ρ [22]

В работе [2] сформулирована замкнутая математическая задача, описывающая поиск всех возможных кристаллических структур, совместных с заданной химической формулой, на основе модели ионно-атомных радиусов. Представлена постановка различных вариантов оптимизационных задач для моделирования кристаллов с ненаправленными связями, в том числе, металлов и их оксидов. В модели используют одну из двух систем радиусов – ионную или

атомную. Если в кристалле присутствуют ионно-ковалентные связи, то обе системы радиусов дают похожий результат. Однако, предпочтительнее использовать ионную, так как она учитывает зависимость радиуса атома как от химического элемента, так и от валентности иона в конкретном кристалле, а также от числа окружающих атомов, т.е. от координационного числа [21,22]. В основе модели лежит принцип максимального заполнения, согласно которому под действием сил притяжения атомы стремятся сблизиться друг с другом, так чтобы допустимое число кратчайших контактов было максимальным, что соответствует минимуму потенциальной энергии системы атомов. При этом в устойчивой кристаллической структуре в рамках данной модели никакие два катиона не должны соприкасаться, каждый катион должен касаться хотя бы одного аниона. В ходе различных вариаций координат базисных атомов в рамках разрешенных позиций Уайкова, должно выполняться условие, при котором атомы могут сблизиться на расстояние не меньшее, чем сумма их радиусов, то есть до касания. При этом, плотность упаковки, как функция координат центров шаров и объема элементарной ячейки, достигает локального максимума (при вариации параметров, не приводящих к перекрытию шаров).

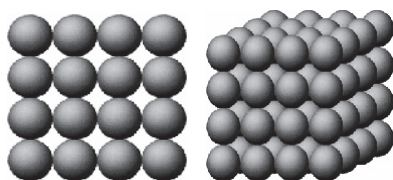


Рис. 1.2. Простая кубическая упаковка $\rho = 0.53$

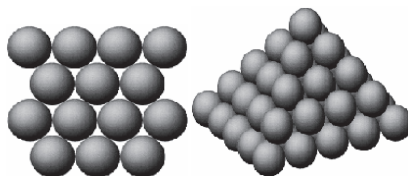


Рис. 1.3. Гранецентрированная кубическая упаковка $\rho = 0.74$

В случае, когда система ионных радиусов приводит к оптимальной структуре, в которой катионы касаются друг друга, это говорит о невозможности лишь с помощью ионно-ковалентных связей описать кристалл и требуется применить систему атомных радиусов. В таком случае, искомая плотноупакованная структура

(рис.1.1 из [22], ρ -плотность упаковки) удовлетворяет условию строгого локального максимума плотности упаковки, то есть любая разрешенная вариация параметров приведет к уменьшению плотности упаковки. Известно, что для большинства существующих кристаллов значения плотности упаковки изменяются в интервале [0,47-0,74]. На рис.1.2 и рис.1.3 в качестве примера приведены наиболее известные плотноупакованные структуры - простая кубическая и гранецентрированная кубическая.

1.1.6 Критерий устойчивости кристаллической структуры в рамках модели ионно-атомных радиусов

Рассмотрим трехкомпонентный материал с заданной химической формулой $F = A_{a_i}^i A_{a_j}^j A_{a_k}^k$. Выберем один из топологических типов (Федоровская группа симметрии и набор позиций Уайкова), в которых могут размещаться базисные атомы с учетом кратностей, задаваемых химической формулой. Далее применяя операции симметрии, создавая образы базисных атомов, входящих в симметрично независимую область элементарной ячейки, получаем координаты атомов всей элементарной ячейки. Используя свойства периодичности кристаллических структур, при помощи операций симметрии, «размножая» элементарную ячейку[2] и координаты базисных атомов по всем направлениям, создаются образы атомов исходной элементарной ячейки в соседних ячейках. Теоретически, продолжая данный процесс по всем направлениям можно воссоздать структуру идеального кристалла.

Известно, что плотная упаковка соответствует минимуму внутренней энергии системы и минимальному объему элементарной ячейки V^0 . Сформулируем критерий устойчивости кристаллической структуры в рамках модели ионно-атомных радиусов (плотной упаковки).

Кристаллическую структуру, соответствующую заданной химической формуле, атомы которой расположены в Федоровской группе симметрии с определенными позициями Уайкова для которых выполнено условие не перекрывания радиусов будем считать устойчивой если объем (постоянная

решетки, в кубическом случае) элементарной ячейки достигает минимального значения, а соответствующее значение плотности упаковки лежит в интервале от 0.47 до 0.74.

В случае кубической симметрии проблема определения устойчивой кристаллической структуры в рамках модели ионно-атомных радиусов сводится к определению конфигурации базисных атомов, на которых достигается минимум постоянной решетки.

Введем следующие обозначения. Пусть A^i - обозначает шар(атом), соответствующий химическому элементу $A_{a_i}^i$, с радиусом $R(i) = R_i$, находящийся в заданной позиции Уайкова, а A^j - обозначает шар, соответствующий элементу $A_{a_j}^j$, с радиусом $R(j) = R_j$ также находящийся в своей позиции Уайкова, шар A^k , с радиусом $R(k) = R_k$ соответствует $A_{a_k}^k$. Согласно законам кристаллографии, в рамках одной элементарной ячейки шары (атомы) одного сорта могут занимать различные неэквивалентные положения, то есть находиться в положениях с разными координатами центров (в разных позициях Уайкова).

Через \mathbf{A} обозначим множество всех шаров элементарной ячейки, находящихся в неэквивалентных позициях, а через \mathbf{B} обозначим объединенное множество, в которое входят шары из \mathbf{A} и их образы в соседних ячейках. Рассмотрим конечное множество всех возможных пар шаров $\{(i, j)\}$, где i пробегает множество позиций шаров, находящихся в неэквивалентных позициях Уайкова в рамках элементарной ячейки ($\{X_h\}$), а j – пробегает все позиции шаров в пределах этой элементарной ячейки и соседних с ней ячеек ($\{X_h\}$).

С помощью модели ионно-атомных радиусов определим метрические параметры кристалла. Расстояние между шарами A^i, B^j рассчитывается по формуле (1.4). Пусть $\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ -расстояние между i -м и j -м атомами, с соответствующими радиусами $R(i), R(j)$.

Согласно условию не перекрывания шаров, для любой пары шаров i, j должно выполняться выражение:

$$\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \geq R(i) + R(j). \quad (1.9)$$

Здесь $R(i)$ и $R(j)$ - радиусы i -го и j -го шаров из элементарной ячейки и соседних с ней ячеек, $i = \overline{1, h}, j = \overline{1, n}$.

Отметим, что если рассматриваются расстояния между шарами одного радиуса, т.е. обозначающими один и тот же элемент, находящийся в определенной позиции Уайкова, то учитываются только пары шаров (атомов), один из которых находится в основном базисном положении, а другой является его образом, полученным при помощи операций симметрии.

1.1.7 Постановка оптимизационной задачи определения устойчивых структур в модели ионно-атомных радиусов

Наиболее плотная упаковка может быть получена, если параметры решетки подобраны таким образом, что объем ячейки будет минимальным.

Необходимо отметить, что значение объема V^0 элементарной ячейки зависит от того, в какой системе (ионных или атомных) радиусов проводятся вычисления. Кроме того, в зависимости от сингонии рассматриваемого кристалла, формулы для расчета значения объема V^0 элементарной ячейки различаются. Под сингонией понимаем классификацию кристаллографических групп симметрии, кристаллов и кристаллических решёток в зависимости от системы координат (координатного репера). Существует семь сингоний:

- гексагональная ($a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$);
- кубическая ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- моноклинная ($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$);
- триклинная ($a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$);
- тетрагональной ($a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- орторомбическая ($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$);
- ромбоэдрическая ($a = b = c, \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$).

Для расчета объема элементарной ячейки для любой из семи сингоний можно использовать следующее выражение [16]:

$$V(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = (\det G(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}))^{\frac{1}{2}}, \quad (1.10)$$

где $G(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c})$ - матрица Грамма:

$$G(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = \begin{bmatrix} (\mathbf{a}, \mathbf{a}) & (\mathbf{a}, \mathbf{b}) & (\mathbf{a}, \mathbf{c}) \\ (\mathbf{b}, \mathbf{a}) & (\mathbf{b}, \mathbf{b}) & (\mathbf{b}, \mathbf{c}) \\ (\mathbf{c}, \mathbf{a}) & (\mathbf{c}, \mathbf{b}) & (\mathbf{c}, \mathbf{c}) \end{bmatrix}$$

Элементами матрицы являются скалярные произведения векторов $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$. Выражая определитель через параметры $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, получим:

$$V(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

Таким образом, если заданы углы α, β, γ , то задача плотной упаковки заключается в минимизации объема ячейки по параметрам элементарной ячейки a, b, c , зависящим от $\{X_n\} \in W$:

$$\min_{a,b,c} V(a, b, c),$$

при выполнении ограничений, соответствующих условию не перекрывания шаров (1.9).

В случае сингонии:

- кубической, $V_k = a^3$;
- моноклинной, $V_m = abc \sin \beta$;
- гексагональной ($a = b, \gamma = 120^\circ$), $V_{\text{гек}} = a^2 c \sin \gamma = a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2}$.

Для ромбоэдрической и триклинной сингоний формулы для вычисления объема элементарной ячейки выводятся из (1.11) несколько сложнее.

Кубический случай

Для кубической симметрии можно ввести независимые от постоянной решетки относительные расстояния между классами \mathbf{A} и \mathbf{B} неразличимых атомов [23]:

$$R(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = \frac{1}{a} \min_{A^i \in \mathbf{A}, B^j \in \mathbf{B}} \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (1.12)$$

Здесь a – постоянная элементарной ячейки (параметр решетки Браве), i – номер шара из класса \mathbf{A} , а j – номер шара в классе \mathbf{B} (не рассматриваются случаи, когда $j = i$, т.е. атом A из класса \mathbf{A} сравнивается с атомом из класса \mathbf{B} , который фактически является тем же самым атомом A , так как в этом случае $\rho(\mathbf{r}_{A_i}, \mathbf{r}_{B_j}) = 0$). При этом, выполняется соотношение (1.9) $\forall i, j, i \neq j$ для всех пар шаров. С учетом (1.12) можем записать:

$$a \times R(\mathbf{A}, \mathbf{B}) \geq R(\mathbf{A}) + R(\mathbf{B}), \quad (1.13)$$

здесь $R(\mathbf{A}), R(\mathbf{B})$ – радиусы любого из шаров, принадлежащих, классу \mathbf{A} и \mathbf{B} соответственно

Согласно модели ионно-атомных радиусов в случае кубической решетки, для заданного набора атомов, размещенных в своих позициях Уайкова, наиболее плотная упаковка, соответствующая минимуму полной энергии рассматриваемой системы, достигается при минимальном значении постоянной элементарной ячейки a . Обозначим через $\{X_n\}$ множество всех независимых координат, центров шаров, находящихся в заданных позициях Уайкова. Наиболее плотная упаковка рассматриваемой системы атомов получится, когда будет выполнено условие:

$$a = \min_{\{X\}} \max_{\{(A,B)\}} \frac{R(\mathbf{A}) + R(\mathbf{B})}{R(\mathbf{A}, \mathbf{B})}. \quad (1.14)$$

По полученным локальным минимумам постоянной решетки для рассматриваемой химической формулы можно вычислить плотности упаковки соответствующей системы атомов (шаров) с заданной кристаллической структурой.

Плотность упаковки для рассматриваемой системы атомов (шаров), может быть рассчитана при помощи следующей формулы:

$$\rho = \frac{4}{3} \pi \frac{\sum_A \nu(A) R^3(A)}{V^0}, \quad (1.15)$$

где V^0 – объем элементарной ячейки. Здесь сумма берется по классам неэквивалентных атомов, $\nu(A)$ – число атомов в классе A в расчете на одну элементарную ячейку (кратность соответствующей позиции Уайкова). В случае кубической симметрии имеем $V^0 = a^3$ и формула (1.15) принимает вид:

$$\rho = \frac{4}{3} \pi \frac{\sum_A \nu(A) R^3(A)}{a^3}. \quad (1.16)$$

Общий случай (минимизация объема элементарной ячейки)

Задача плотной упаковки состоит в определении конфигурации базисных атомов, расположенных в заданных позициях Уайкова, которой соответствует минимальный объем элементарной ячейки V^0 .

Для i -го и j -го атомов рассматриваемой системы, согласно модели ионно-атомных радиусов, должно выполняться условие (1.9).

Задача существенно упрощается, если кроме углов известны отношения длин трансляций:

$$\frac{a}{b} = \mu, \frac{a}{c} = \eta, \frac{b}{c} = v \frac{\eta}{\mu}.$$

Тогда выражение для расстояния между шарами A^i, B^j (1.4) примет вид:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = & \left(a^2(x_{1i} - x_{1j})^2 + \frac{a^2}{\mu^2}(x_{2i} - x_{2j})^2 + \frac{a^2}{\eta^2}(x_{3i} - x_{3j})^2 \right. \\ & + \frac{2a^2}{\mu}(x_{1i} - x_{1j})(x_{2i} - x_{2j}) \cos \alpha + \frac{2a^2}{\eta}(x_{1i} - x_{1j})(x_{3i} - x_{3j}) \cos \beta \\ & \left. + \frac{2a^2}{\mu\eta}(x_{2i} - x_{2j})(x_{3i} - x_{3j}) \cos \gamma \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

Постоянные решетки могут быть определены явно:

$$a = \max_{i,j} \frac{R(i)+R(j)}{\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)},$$

$$b = a/\mu, c = a/\eta.$$

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = & \left((x_{1i} - x_{1j})^2 + \frac{1}{\mu^2}(x_{2i} - x_{2j})^2 + \frac{1}{\eta^2}(x_{3i} - x_{3j})^2 + \frac{2}{\mu}(x_{1i} - x_{1j})(x_{2i} - \right. \\ & \left. x_{2j}) \cos \alpha + \frac{2}{\eta}(x_{1i} - x_{1j})(x_{3i} - x_{3j}) \cos \beta + \frac{2}{\mu\eta}(x_{2i} - x_{2j})(x_{3i} - x_{3j}) \cos \gamma \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.17) \end{aligned}$$

Рассмотренная процедура позволяет рассчитать параметры решетки при заданных координатах атомов в базисной ячейке. Эта процедура повторяется в оптимизационном цикле, в котором в рамках допустимых позиций варьируются координаты x_{1i}, x_{2i}, x_{3i} базисных атомов с целью достижения максимально плотной упаковки:

$$a = \min_{\{X_h\}} \max_{i,j} \frac{R(i)+R(j)}{\rho(r_i,r_j)},$$

$$b = a/\mu, c = a/\eta. \quad (1.18)$$

В этом случае, используя формулу (1.11) можем записать задачу определения координат базисных атомов $\{X_h^*\}$ на которой достигается оптимальный объем элементарной ячейки в следующем виде:

$$V^0(\{X_h^*\}) = \min_{\{X_n\} \in W} V(\{X_h\}) = \min_{\{X_n\} \in W} (abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma))^{\frac{1}{2}}. \quad (1.19)$$

Подставим (1.18) в (1.19):

$$V^0(\{X_h^*\}) = \min_{\{X_n\} \in W} V(\{X_h\}) = \min_{\{X_n\} \in W} \left\{ \mu \eta \left(\max_{i,j} \frac{R(i)+R(j)}{\rho(r_i,r_j)} \right)^3 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}} \right\}. \quad (1.20)$$

Здесь $\{X_h\}$ - множество всех возможных координат конфигураций K_{3h} базисных атомов при которых их радиусы не перекрываются и центры атомов находятся в заданных позициях Уайкова. $V(\{X_n\})$ -объем элементарной ячейки, соответствующий конфигурации K_{3h} базисных атомов с координатами $\{X_h\} = \{X(i, s)\} = \{(x_{1i}(s), x_{2i}(s), x_{3i}(s))\} \in W = \cup_{s=0}^{N_{so}} W_s(w_i)$, $i = \overline{1, h}$, N_{so} - число операций симметрии в заданной Федоровской группе. W - область, задаваемая позициями Уайкова, соответствующими заданной федоровской группе симметрии, в которых размещаются центры атомов(шаров) рассматриваемой системы.

Кристаллическая решетка будет иметь минимальный объем в случае, когда шары максимально плотно упакованы, то есть соприкасаются друг с другом. Сформулируем оптимизационную задачу нахождения устойчивой, в рамках модели ионно-атомных радиусов, кристаллической структуры для заданной химической формулы.

Пусть необходимо найти такие координаты базисных атомов элементарной ячейки, при которых достигаются локальные минимумы V^0 объема элементарной кристаллической ячейки. Необходимо учесть, что согласно модели шары могут

сближаться до касания, оставаясь в своих позициях Уайкова. При этом очевидно, что чем ближе шары сближаются друг с другом, тем меньше будет объем элементарной ячейки. Тогда оптимизационную задачу можно поставить следующим образом- необходимо найти все возможные конфигурации базисных атомов, при которых достигаются локальные минимумы объема элементарной ячейки V^0 , что соответствует нахождению решения соответствующей задачи на минимакс (будет представлена далее) из [2].

Сформулированная таким образом задача представляет собой минимаксную задачу со связанными ограничениями, то есть с ограничениями, накладываемыми на расположения центров базисных атомов (шаров) в заданных позициях Уайкова и на выполнение условия не перекрывания радиусов (1.27), которое должно выполняться для всех возможных пар шаров, участвующих в рассмотрении. При этом учитываются как базисные атомы (шары) основной элементарной ячейки, так и их образы, построенные при помощи операций симметрии в соседних элементарных ячейках. Как отмечалось выше, в модели ионно-атомных радиусов используют одну из двух систем радиусов ионную или атомную. В рамках такой постановки задачи можно рассматривать процесс поиска устойчивых структур для ионных кристаллов, металлов и их оксидов и отдельных соединений с ионно-ковалентными связями (например, некоторые перовскиты). Далее приведем постановки оптимизационных задач для системы ионных радиусов, атомных радиусов и систем с перекрывающимися радиусами, которая может использоваться для моделирования металлов и их оксидов.

Постановка оптимизационной задачи для системы ионных радиусов

Пусть для рассматриваемой химической формулы с заданной Федоровской группой симметрии необходимо определить устойчивую кристаллическую структуру с ионным типом химической связи. Воспользуемся таблицами ионных радиусов из [24]. Обозначим через M множество всех шаров (атомов), размещенных в заданных позициях Уайкова ($w_i, i = \overline{1, h}$), входящих в начальную конфигурацию X_h . Разобьем множество M на подмножества M^+ и M^- шаров (атомов) положительно и отрицательно заряженных.

Необходимо найти минимум целевой функции:

$$V(\{X_h\}) \rightarrow \min_{\{X_h\} \in W}$$

$$\{X_h\} = \{\mathbf{X}(i, s)\} = \{(x_{1i}(s), x_{2i}(s), x_{3i}(s))\} \in W = \bigcup_{s=0}^{N_{sg}} W_s(w_i), i = \overline{1, h}$$

здесь $V(\{X_h\})$ в общем случае определяется по формуле:

$$V(\{X_h\}) = \mu\eta \left(\max_{i,j} \frac{R(i) + R(j)}{\bar{\rho}(r_i, r_j)} \right)^3 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}}$$

При этом должны выполняться условия:

1) для \forall пары шаров $(i, j) \in M^+(M^-) \exists \varepsilon > 0$, такое, что

$$\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) > R(i) + R(j) + \varepsilon$$

2) для \forall шара $i \in M^+ \exists$ такой шар $j \in M^-$, что

$$\rho(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = R(i) + R(j)$$

3) значение плотности упаковки ρ (2.15) принадлежит интервалу $[0,47-0,74]$.

Для решения поставленной задачи необходимо найти все возможные конфигурации $\{X_h^k\} \in W$, где $k = 0,1,2 \dots$ на которых достигаются локальные минимумы целевой функции и выполняются условия 1)-3).

Постановка оптимизационной задачи для модели с перекрывающимися радиусами

Пусть для рассматриваемой химической формулы металла или его оксида с заданной Федоровской группой симметрии необходимо определить устойчивую кристаллическую структуру. Воспользуемся значениями металлических радиусов химических элементов, входящих в формулу, зависящих от координационного числа [7,13]. В этом случае, постановка оптимизационной задачи определения устойчивой кристаллической структуры, соответствующей интерметаллическому соединению может быть сформулирована следующим образом. Необходимо найти минимум целевой функции:

$$V(\{X_h\}) \rightarrow \min_{\{X_h\} \in W}$$

$$\{X_h\} = \{\mathbf{X}(i, s)\} = \{(x_{1i}(s), x_{2i}(s), x_{3i}(s))\} \in W = \bigcup_{s=0}^{Ns_0} W_s(w_i), i = \overline{1, h}$$

здесь $V(\{X_h\})$ в общем случае определяется по формуле:

$$V(\{X_h\}) = \mu\eta \left(\max_{i,j} \frac{(R(i)+R(j))\sigma(i,j)}{\rho(r_i, r_j)} \right)^3 (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{\frac{1}{2}}.$$

Здесь $\sigma(i, j)$ - малое положительное число - параметр перекрывания.

При этом должны выполняться условия:

1) для \forall пары шаров $(i, j) \in M, i \neq j$ выполняется условие:

$$\rho(r_i, r_j) \geq (R(i) + R(j) \times \sigma(i, j))$$

2) \exists такая конфигурация $\{X_h^*\} \in W$, что $V(\{X_h\})$ достигает строгого локального минимума, то есть $\exists \varepsilon > 0$, такое что для $\forall \{X_h\} \in W$, выполняется:

$$|V(\{X_h^*\}) - V(\{X_h\})| < \varepsilon$$

3) плотность упаковки ρ (1.15), как функция координат центров шаров и объема элементарной ячейки достигает своего локального максимума.

1.1.8 Общая схема для решения задачи плотной упаковки

При построении вычислительного процесса в общем виде, необходимо решить задачу минимизации объема элементарной ячейки по заданному соответствующей сингонии набору параметров при условии не перекрывания шаров, расположенных в заданных позициях Уайкова. В случае кубической симметрии, ищется минимум постоянной решетки a . Для этого случая можно применить специальный подход, описанный выше. Он позволяет производить упаковку шаров различного радиуса в трехмерном пространстве на решетках с заданными группами симметрии. Задание группы симметрии позволяет выписать необходимые ограничения на взаиморасположение шаров.

Суть данного подхода заключается в дискретных перемещениях атомов (шаров) в рамках заданных позиций Уайкова, согласно одному из двух специально разработанных алгоритмов (или их комбинаций), с целью минимизации заданной функции (1.20). Разработанные алгоритмы (Рис. 1.4) существенно учитывают

свойства симметрии и периодичности кристаллов, что позволяет уменьшить размерность задачи и время расчета структур [2]. В основе одного из алгоритмов лежат идеи метода покоординатного спуска [19], позволяющего осуществлять поиск локальных минимумов функционала. Второй метод является аналогом метода Монте-Карло [20], который в данной задаче позволяет выходить из локальных минимумов, и продолжать поиск оптимальных конфигураций базисных атомов (шаров), стартуя с новых разрешенных позиций. Важной составной частью разработанного подхода является База данных по Федоровским группам симметрии, с помощью которой осуществляется выбор начальной конфигурации базисных атомов и осуществлять дискретные перемещения атомов (шаров) в рамках заданных позиций Уайкова.

Для решения задачи определения координат базисных атомов на которых достигается минимум полной энергии системы в рамках модели ионно-атомных радиусов строится итерационный процесс. Для случая кубических систем схема представлена на рис. 1.4.

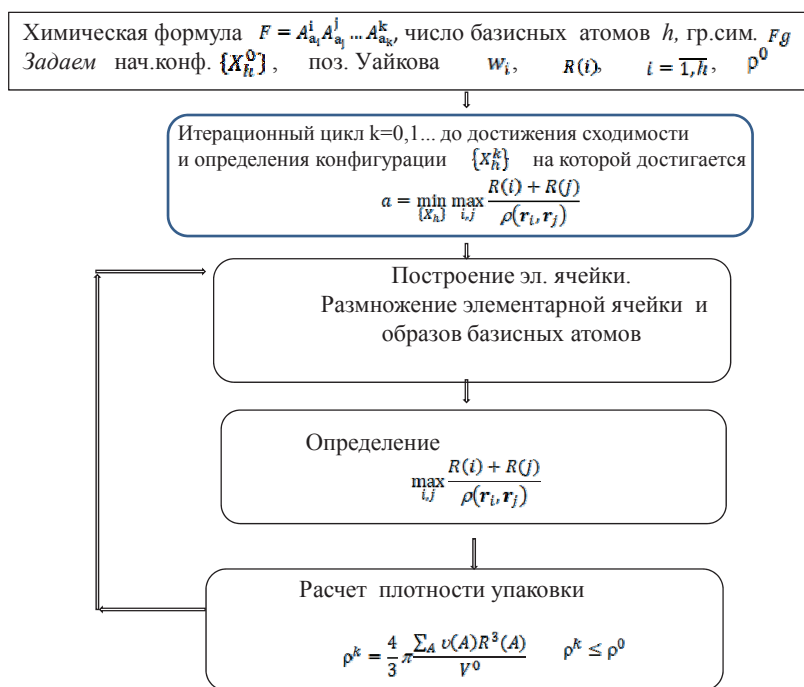


Рис. 1.4. Блок-схема алгоритма плотной упаковки (кубический случай)

Аналогичные подходы могут применяться для решения задачи поиска минимального объема элементарной ячейки в общем, не кубическом случае.

1.2 Квантово-механическая модель твердого тела.

Теория функционала электронной плотности

Методы первопринципного моделирования, базирующиеся на квантово-механических подходах, в частности, основанные на теории функционала электронной плотности, позволяют наиболее точно проводить теоретические исследования атомно-кристаллической структуры [3-5] и квантовых свойств однокомпонентных и многокомпонентных кристаллических материалов. Как правило, первопринципные расчеты проводятся для основного состояния, то есть при температуре равной $T^0 = 0$ К. Для изучения поведения кристаллических структур при ненулевой температуре, необходимо учесть вклад тепловых колебаний атомов TS (здесь T – температура, S – энтропия), и перейти от полной энергии системы E_{tot} к ее свободной энергии $F = E_{tot} - TS$.

На базе квантово-механических методов стало возможным проведение вычислений из первых принципов термодинамических, магнитных, спектральных, сверхпроводящих и других характеристик материалов. Однако применение теории функционала электронной плотности носит более широкий характер, с ее помощью стало возможным объяснить релятивистские эффекты в тяжелых элементах и атомных ядрах, изучать классические жидкости и магнитные свойства сплавов. В последнее время появляются приближения, позволяющие применять данную теорию для областей, традиционно удаленных от квантовой механики, таких как биология и минералогия. Широкое применение при проведении научных исследований в области вычислительного материаловедения получил первопринципный код VASP, основанный на теории функционала электронной плотности ([25-27], <http://www.vasp.at>).

Рассмотрим многочастичную систему, состоящую из совокупности электронов и положительно заряженных ядер, которые за счет сильного межйонного взаимодействия образуют периодическую кристаллическую структуру. Если в систему входит N ядер, то мы сталкиваемся с проблемой ZN взаимодействующих электронов, где Z – заряд ядра. Фундаментальное уравнение,

описывающее нерелятивистскую квантовую систему - это стационарное уравнение Шредингера, дающее решение для многочастичных волновых функций, зависящих от координат ядер и электронов (1.21):

$$\widehat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.21)$$

Здесь \widehat{H} Гамильтониан системы, E - энергия системы, Ψ - волновые функции.

Гамильтониан системы представляет собой сумму кинетической энергии электронов, потенциальной энергии электрон – ядерного взаимодействия, потенциальной энергии электрон-электронного взаимодействия, кинетическую энергию ядер и потенциальную энергию их взаимодействия. Гамильтониан системы может быть записан в виде [3]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_l \frac{\nabla_{\mathbf{R}_l}^2}{M_l} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \sum_i \frac{e^2 Z_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{m \neq l} \frac{e^2 Z_l Z_m}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{R}_m|} \quad (1.22)$$

Здесь \mathbf{r}_i и m_e обозначают радиус-векторы электронов и их массы, \mathbf{R}_l и M_l - положения ионов и их массы, Z_l – число протонов в ядре l . Первые два члена описывают кинетическую энергию ядер и электронов соответственно, три последних – электрон-ионное, электрон-электронное и ион-ионное взаимодействия. Решить многочастичное уравнение Шрёдингера (1.22) довольно сложно в случае атомов, содержащих более одного электрона. Ситуация усложняется, когда рассматриваются кристаллы, представляющие собой системы с большим количеством частиц. В связи с этим, в вычислительной практике используются различные приближенные модели. Одним из таких распространенных приближений для системы атомов является представление, использующее понятие замороженного остова (приближение Борна-Оппенгеймера). В его основе лежит тот факт, что массы ионов и электронов существенно отличаются. Поэтому можно считать, что ионы практически неподвижны (заморожены), а электроны движутся в потенциальном поле фиксированных ядер. Вид гамильтониана в таком приближении упрощается, и его можно записать следующим образом:

$$H = T_e + V + U \quad (1.23)$$

Здесь T_e – кинетическая энергия электронов, V – внешний потенциал положительно заряженных ионов, а U – потенциал электрон-электронного взаимодействия. В развернутом виде (1.23) можно записать:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\mathbf{r}_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_l \sum_i \frac{e^2 Z_l}{|\mathbf{R}_l - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.24)$$

Данное приближение было использовано для расчета молекулы водорода. С его помощью удалось достаточно точно воспроизвести межъядерное расстояние и рассчитать энергию связи. В силу большой трудоемкости решения задачи при помощи такого подхода в случае, когда необходимо рассчитать систему с большим числом частиц, исследования по поиску новых приближений было продолжено. Томасом и Ферми [28] была предложена теория, согласно которой, вместо многочастичных волновых функций используется одна переменная – электронная плотность $n(\mathbf{r})$, через нее выражается энергия системы электронов. Под электронной плотностью понимают плотность вероятности распределения электронов в квантовой системе. Такой подход позволил свести рассмотрение многочастичной задачи к решению одночастичной задачи в эффективном потенциале. Согласно этой теории, взаимодействующие электроны движутся в некотором внешнем потенциале $V(\mathbf{r})$, описывающем взаимодействие электронов с ядрами, и существует взаимно однозначное соответствие между потенциалом и распределением электронной плотности $n(\mathbf{r})$. Полную энергию системы электронов тогда можно представить следующим образом:

$$E_t = T + U_{en} + U_{ee} \quad (1.25)$$

Здесь T – полная кинетическая энергия неоднородного электронного газа может быть представлена в виде функционала электронной плотности:

$$T = c_k \int [n(\mathbf{r})]^{5/3} d\mathbf{r} \quad (1.26)$$

U_{en} – потенциальная энергия взаимодействия электронов с системой ядер, которая также может быть представлена в виде функционала от $n(\mathbf{r})$:

$$U_{en} = \int n(\mathbf{r})V(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1.27)$$

U_{ee} – потенциальная энергия кулоновского взаимодействия электронов Хартри может быть рассчитана через электронную плотность:

$$U_{ee} = \frac{1}{2} e^2 \int \frac{n(\mathbf{r})n(\dot{\mathbf{r}})}{|\mathbf{r} - \dot{\mathbf{r}}|} d\mathbf{r}d\dot{\mathbf{r}} \quad (1.28)$$

Таким образом, может быть сформулирована вариационная задача минимизации полной энергии системы E_t при условии сохранения полного числа электронов:

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = const \quad (1.29)$$

Для ее решения воспользуемся методом неопределенных множителей Лагранжа:

$$\delta(E_t - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}) = 0 \quad (1.30)$$

Уравнение Томаса-Ферми (1.11) является решением вариационного уравнения (уравнение Эйлера для функционала $E_t - \mu \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}$):

$$\frac{5}{3} C n(\mathbf{r})^{2/3} + \int \frac{n(\dot{\mathbf{r}})}{|\mathbf{r} - \dot{\mathbf{r}}|} d\mathbf{r}d\dot{\mathbf{r}} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0, \quad (1.31)$$

Здесь множитель Лагранжа μ имеет смысл химического потенциала, зависящего от \mathbf{r} , второй член в выражении (1.31) представляет собой электростатический потенциал, создаваемый распределением электронной плотности $n(\mathbf{r})$. Существенным недостатком данной теории является то, что с ее помощью может быть получено лишь грубое приближение к точному решению многоэлектронного уравнения Шрёдингера. Кроме того, при рассмотрении вопросов химии и материаловедения, она может давать ошибочные результаты, например, из нее не следует наличие химической связи. К достоинствам теории относится то, что в ней сформулирован важнейший принцип, согласно которому электронная плотность может полностью характеризовать систему и с ее помощью можно достаточно точно рассчитать полную энергию E_t системы.

Этот подход был развит Д. Хартри (D. Hartree) и В.А. Фоком. Уравнения Хартри-Фока (1.32)-(1.33) представляют собой систему самосогласованных одночастичных уравнений Шрёдингера, описывавших электронную структуру атомов [24]:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_X(\mathbf{r}) - \varepsilon_i\right)\psi_i(\mathbf{r}) = 0 \quad (1.32)$$

где ε_i - энергия электрона. Здесь используется приведенная система единиц измерения, в которой $\hbar^2/m_e = 1$. Потенциал Хартри V_X представляет собой эффективный одночастичный потенциал и определяется формулой:

$$V_X(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (1.33)$$

В уравнении (1.70) первое слагаемое представляет собой электростатический потенциал ядра с атомным номером Z , а второе слагаемое описывает взаимодействие со средней плотностью распределения электронов. Вместе с выражением для электронной плотности (2.34):

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.34)$$

уравнения (1.32), (1.33) составляют самосогласованную систему (1.32)-(1.34). Решение данной системы уравнений осуществляется итерационно. В качестве начального приближения выбирается некоторое приближенное значение электронной плотности $\tilde{n}(\mathbf{r})$, рассчитанное, например, с помощью теории Томаса-Ферми, согласно уравнениям (1.25), (1.26). Используя эту плотность, по формуле (1.33) рассчитывается потенциал V_X . Далее решается уравнение Шредингера (1.32) и находятся электронные волновые функции ψ_i . Рассчитанные таким образом волновые функции ψ_i нужно подставить в (1.34) и вычислить новую плотность $n(\mathbf{r})$. Если она окажется с необходимой точностью близкой к $\tilde{n}(\mathbf{r})$, согласование уравнений достигнуто и система уравнений (1.32) - (1.34) решена. В противном случае процесс повторяется. Необходимо отметить, что модель Хартри – Фока не учитывает эффект многочастичного взаимодействия, который прежде всего заметен в больших системах, таких как твердые тела. В связи с этим, теория Хартри-Фока применяется в квантовой химии, для проведения численного моделирования конфигурации отдельных молекул, для расчётов свойств атомных конфигураций и для исследования физических свойств смешанных кристаллов.

В более строгой формулировке положение о том, что при помощи электронной плотности $n(\mathbf{r})$ возможно дать полное и точное описание электронной структуры основного состояния системы, было сформулировано в работах В. Кона (W. Kohn) и П. Хоэнберга (P. Hohenberg) [29,30]. Была доказана лемма, согласно которой *«электронная плотность $n(r)$ основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $v(r)$ однозначно определяет этот потенциал»*. Кроме того, был сформулирован вариационный принцип, согласно которому из двух или более волновых функций «лучшей» является та, которой соответствует наименьшее собственное значение

гамильтониана системы. На основе леммы и вариационного принципа была сформулирована теорема Хоэнберга-Кона, в которой говорится, что «все свойства электронной структуры системы в невырожденном основном состоянии полностью определяются ее электронной плотностью $n(\mathbf{r})$ » [29]. Таким образом, основное состояние системы может быть точно описано при помощи вариационного принципа (минимизация функционала электронной плотности). При построении своей теории, Хоэнберг и Кон исходили из теории Томаса-Ферми, при этом используя в качестве формальной основы уравнения из модели самоогласованного поля Хартри-Фока [3,4,27].

При выводе основных уравнений теории функционала плотности (ТФП) использовались следующие положения. Считается, что многоэлектронная система рассматривается как система невзаимодействующих электронов, в которой каждый электрон движется в эффективном потенциале, создаваемом другими электронами. При этом физический смысл имеет только минимум функционала полной энергии системы E_t , соответствующий ее основному состоянию.

Функционал полной энергии представляется в виде суммы:

$$E_t[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + U_{en}[n(\mathbf{r})] + U_{ee}[n(\mathbf{r})] + E_{xc}[n(\mathbf{r})], \quad (1.35)$$

Здесь первое слагаемое в правой части выражает кинетическую энергию невзаимодействующих электронов, второе слагаемое описывает потенциальную энергию взаимодействия электронов с системой ядер, третье - потенциальную энергию кулоновского взаимодействия электронов, а слагаемое $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$ - представляет собой обменно-корреляционную энергию системы, интегрально учитывающую все многочастичные взаимодействия.

Поскольку все эффекты, связанные с многочастичным взаимодействием, учитываются в обменно-корреляционном слагаемом, кинетическая часть функционала может быть записана в одночастичном приближении:

$$T[n(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \int (\sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (1.36)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.37)$$

Здесь, как и ранее, используется приведенная система единиц измерения, $\psi_i(\mathbf{r})$ - одночастичные волновые функции, называемые орбиталями Кона-Шэма.

Выражения для потенциальной энергии аналогичны рассмотренным выше:

$$U_{en}[n(\mathbf{r})] = \int V(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.38)$$

$$U_{ee}[n(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (1.39)$$

где $V(\mathbf{r})$ - электростатический потенциал неподвижного ядерного остова, рассматриваемый как внешний потенциал, в поле которого происходит движение электронов.

Вариационная задача на поиск минимума функционала $E_t[n(\mathbf{r})]$ ставится при условии сохранения полного числа электронов в системе:

$$\int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} = const.$$

Используя метод множителей Лагранжа, получим

$$\delta(E_t[n(\mathbf{r})] - \varepsilon \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r}) = 0.$$

Решение данной вариационной задачи имеет вид:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i\right)\psi_i(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.40)$$

$$V_{eff} = \phi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (1.41)$$

$$\phi(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}',$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (1.42)$$

Здесь ε_i - значения энергии электронов в соответствующих состояниях (собственные значения одночастичного оператора Гамильтона), $\phi(\mathbf{r})$ -полный потенциал, состоящий из потенциала электростатического взаимодействия электронов и из электростатического потенциала $v(\mathbf{r})$ «неподвижных» ионов, $v_{xc}(\mathbf{r})$ –обменно-корреляционный потенциал,

$$v_{xc}(\mathbf{r}) \equiv \left. \frac{\delta E_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})]}{\delta \tilde{n}(\mathbf{r})} \right|_{\tilde{n}(\mathbf{r})=n(\mathbf{r})}. \quad (1.43)$$

Суммирование в (1.42) производится по N низшим занятым состояниям.

Уравнения (1.40) - (1.42) называются уравнениями Кона-Шэма. Отметим, что по своей структуре уравнения Кона-Шэма близки к рассмотренным выше уравнениям Хартри - Фока. Отличие состоит в использовании потенциала обменно-корреляционного взаимодействия, учитывающего многочастичные взаимодействия. В этом плане уравнения Кона-Шэма более точны, что обуславливает их широкое применение при расчетах свойств кристаллических структур. Решение уравнений Кона-Шэма дает минимум функционала для энергии основного состояния по отношению к зарядовой плотности $n(\mathbf{r})$. Энергия основного состояния определяется как

$$E = \sum_i \varepsilon_i + E_{xc}[n(\mathbf{r})] - \int v_{xc}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'. \quad (1.44)$$

Таким образом, исходная задача поиска решения многочастичного уравнения Шрёдингера значительно упрощается, так как число переменных сокращается до трех (три пространственные координаты).

Следует отметить, что волновые функции $\psi_i(\mathbf{r})$ не являются волновыми функциями реальных электронов, они описывают математические квази-частицы, не имеющие непосредственного физического смысла. Между электронной плотностью $n(\mathbf{r})$ и волновыми функциями ψ_i устанавливается взаимно-однозначное соответствие согласно формуле (1.42). С помощью данной модели, зная химический состав, координаты системы базисных атомов элементарной ячейки, можно уточнить ее метрические параметры (постоянные решетки, углы), рассчитать электронную структуру системы, а также рассчитать полную и когезионную энергию системы и т.д. При этом важным фактором, определяющим точность расчетов, является выбор потенциала обменно-корреляционного взаимодействия. Этому вопросу посвящен следующий раздел.

1.2.1 Приближения для обменно-корреляционного функционала

Наиболее простым и распространенным в физических приложениях является приближение локальной плотности (LDA-Local Density Approximation) [31]. Принимается, что значение функционала обменно-корреляционной энергии (ему отвечает электронная плотность $n(\mathbf{r})$), вычисляемое для некоторой точки пространства \mathbf{r} равно плотности обменно-корреляционной энергии в однородном электронном газе с той же плотностью $n(\mathbf{r})$.

Согласно данному приближению функционал обменно-корреляционной энергии может быть записан в виде (2.45):

$$E_{xc}^{LDA} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (1.45)$$

Здесь ε_{xc} – значение обменно-корреляционной энергии в расчете на одну частицу однородного электронного газа.

$$\frac{\delta E_{xc}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial [n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))]}{\partial n(\mathbf{r})}. \quad (1.46)$$

Выражение для обменного вклада в атомных единицах выглядит следующим образом:

$$\varepsilon_x(n) = -\frac{0.458}{r_s}, \quad (1.47)$$

где r_s - радиус Вигнера-Зейтца, то есть радиус сферического объема, приходящегося на один электрон в электронном газе, определяемый соотношением: $r_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{\frac{1}{3}}$.

Д. М. Цеперли (Ceperly D.M.) удалось с помощью квантового метода Монте-Карло с высокой степенью точности (~1 %) рассчитать оценку для корреляционного вклада [32]. Необходимо отметить, что приближение LDA достаточно точно описывает типичные металлы и переходные металлы. При этом в отдельных случаях, например, для систем, в которых корреляционные эффекты электрон-электронного взаимодействия настолько сильны, что эти системы теряют какое-либо сходство в электронным газом, данное приближение дает большую погрешность и обычно не используется. Кроме того, при расчетах квантовых свойств систем с сильно неоднородным распределением электронной плотности, таких как, например, нанопровода, это приближение также не позволяет получить достоверные результаты. В связи с этим было разработано новое приближение для обменно-корреляционной энергии, в которое были введены градиентные поправки [32].

В обобщенном градиентном приближении GGA (Generalized Gradient Approximation) обменно-корреляционный функционал зависит не только от плотности, но и от ее первой пространственной производной [33-35]:

$$E_{xc}[n(\mathbf{r})] = E_{xc}^{LDA} + \int \int f^{(1)}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.48)$$

Известны удачные аппроксимации для функции $f^{(1)}[n(\mathbf{r}), |\nabla n(\mathbf{r})|]$ [36], позволяющие добиться повышения точности квантово-механических расчетов, основанных на теории функционала электронной плотности.

Необходимо отметить, что применение обменно-корреляционных функционалов в LDA и GGA приближении не подходит для систем с ван-дер-ваальсовым типом химической связи, для вигнеровских кристаллов и некоторых других систем, в которых выбор в качестве начального приближения невзаимодействующего электронного газа с медленноменяющейся электронной плотностью заведомо не применим.

1.2.2 Итерационный алгоритм решения уравнений Кона-Шэма в базисе плоских волн

После того, как определен вид функционала обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, отражающий особенности строения и типа связи в рассматриваемой системе атомов, можно приступить к решению уравнений одночастичных уравнений Кона-Шэма.

Для получения самосогласованного решения системы уравнений (2.40) - (2.79) строится итерационный процесс ([3-5]), схема которого представлена на рис. 1.8.

Согласно представленной схеме сначала выбирается начальное распределение $n^{(0)}(\mathbf{r})$, по которому строится эффективный потенциал и на основе решения уравнения Шредингера определяется энергетический спектр и соответствующие волновые функции. Затем, используя полученные волновые функции, строится новая электронная плотность $n(\mathbf{r})$, и, соответственно, новый потенциал $v_{эфф}(\mathbf{r})$. Далее цикл повторяется. В результате выполнения итерационного процесса определяется потенциал, соответствующий электронной плотности, т.е. находится самосогласованное решение задачи. Плотность основного состояния и энергия системы находятся с точностью, ограниченной только приближением обменно-корреляционного функционала.

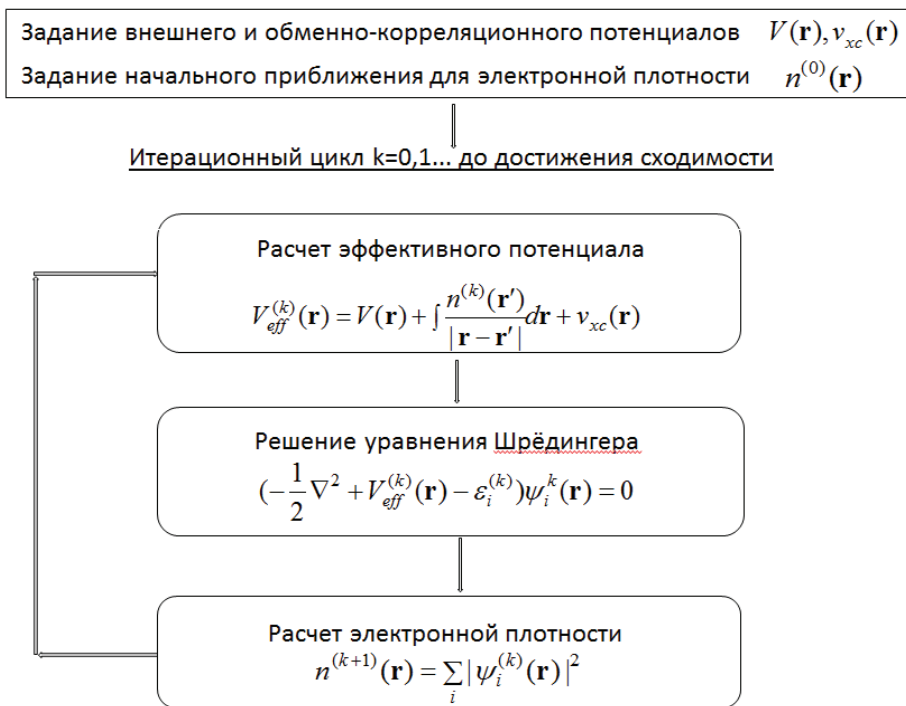


Рис. 1.8. Схема итерационного процесса для получения самосогласованного решения уравнений Кона-Шэма

Рассмотрим подробнее вопрос, связанный с определением энергетического спектра $\{\varepsilon_i\}$ волновых функций $\psi_i(\mathbf{r})$. Наиболее распространенным подходом к решению трехмерной спектральной задачи является разложение искомых волновых функций по подходящему базису:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^P c_p^i \psi_p^b(\mathbf{r}). \quad (1.49)$$

Здесь $\{\psi_p^b\}$ – набор базисных функций. Коэффициенты разложения определяются с помощью подстановки разложения в уравнение (1.77) и последующего решения задачи на собственные значения и собственные векторы полученной матрицы.

При выборе базисных функций исходят из того, чтобы их количество было не слишком большим, так как противное может привести к существенному увеличению расчетного времени. С другой стороны, базисных функций должно быть достаточно для точного описания собственных функций гамильтониана. Широкое распространение в расчетах кристаллических структур нашел базис

плоских волн: $\psi_p^b(\mathbf{r}) = U_p(\mathbf{r})e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}}$, где $e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}}$ - плоская волна, бегущая в направлении вектора \mathbf{p} (волновой вектор), $U_p(\mathbf{r})$ - функция координат, зависящая от волнового вектора и имеющая периодичность решетки. Используются и другие типы базисных функций: ЛКАО – линейная комбинация атомных орбиталей, ЛППВ - линеаризованные присоединенные плоские волны. В качестве примера можно привести известные программные пакеты SIESTA [37] и VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [38], основанные на теории функционала электронной плотности. В SIESTA используется базис локализованных атомных орбиталей, а в VASP - базис плоских волн.

Одной из основных проблем, возникающих при использовании разложения волновых функций по базису плоских волн, является корректное описание поведения волновой функции в окрестности ядра, где Кулоновский потенциал резко возрастает. В результате вблизи ядра радиальные составляющие волновых функций имеют множество экстремумов, для их описания требуется большое количество плоских волн. При этом для описания более удаленных от остова областей требуется значительно меньшее количество плоских волн. Для преодоления этих сложностей применяются методы псевдопотенциала и проектированных присоединенных волн (PAW), которые рассматриваются в следующих разделах.

1.2.3 Метод псевдопотенциалов

Для ограничения числа задействованных в расчете плоских волн и, таким образом, для оптимизации расчетов часто применяется метод псевдопотенциалов [39-41]. Данный метод берет свое начало из метода ортогонализированных плоских волн (ОПВ), в котором волновые функции валентных электронов могут быть представлены набором плоских волн. В методе псевдопотенциалов используется предположение о том, что при решении уравнений Кона-Шэма пространство вокруг атомного ядра может быть разделено на две области: остов, состоящий из атомного ядра и сильно связанных с ним электронов, и валентная область. В области остова волновые функции валентных электронов сильно осциллируют из-за своей ортогональности по отношению к волновым функциям остова и, следовательно, для корректного представления требуют большого набора

плоских волн. В связи с этим, вводят слабый эффективный потенциал (псевдопотенциал), который замещает ионный Кулоновский потенциал и при этом обладает теми же рассеивающими свойствами. Вне некоторого фиксированного радиуса данный потенциал дает те же волновые функции, что и истинный потенциал, а внутри - более гладкие волновые функции (рис. 1.9).

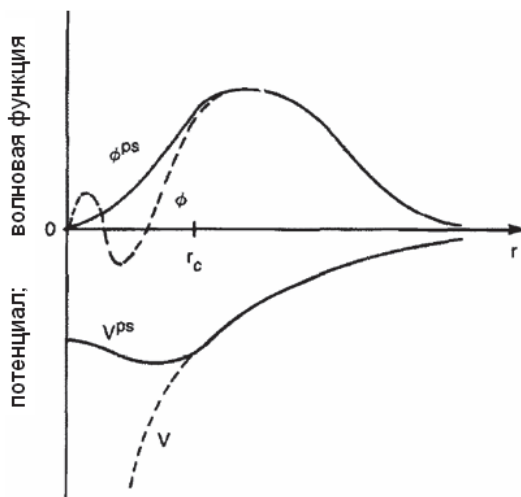


Рис. 1.9. Схематическое представление метода псевдопотенциалов. Реальная волновая функция и потенциал заменяются псевдволновой функцией и псевдопотенциалом

Таким образом, реальный потенциал вблизи остова, состоящего из положительно заряженных ионов, заменяется псевдопотенциалом, который точно описывает волновые функции вне остова, а внутри остова заменяет их более гладкой функцией. При этом электроны нижних оболочек объединяются вместе с ядром в один остов. Метод оказывается существенно экономичнее метода полного потенциала. Отличие псевдопотенциала и псевдволновой функции от реальных функций схематически показано на рис.1.9. Получаемая псевдоплотность воспроизводит точную плотность валентных электронов.

Псевдопотенциал должен обладать свойством «переносимости» (transferable), т. е. применяться в ситуациях с различными внешними окружениями данного иона. В теории рассеяния выводится уравнение [40], которое является гарантией «переносимости» псевдопотенциала, и одновременно является условием

однозначного соответствия псевдоволновой и реальной волновых функций. Выполнение этого условия гарантирует совпадение псевдоволновой функции с волновой функцией на участке $r > r_c$.

Поскольку псевдоволновые функции внутри радиуса обрезания не совпадают с реальными волновыми функциями, необходимо ввести условие, обеспечивающее сохранение заряда внутри этого радиуса, а именно: норма радиальной части псевдо-волновой функции внутри радиуса обрезания должна оставаться равной норме радиальной части реальной волновой функции. Псевдопотенциалы, в которых учтено это условие, называют «сохраняющими норму» [41]. Псевдопотенциалы бывают «жесткими» и «мягкими». Жесткие потенциалы включают в себя валентные электроны и электроны остова и, поэтому, требуют большего числа плоских волн в базисе. Мягкие же потенциалы описывают только валентные электроны, а для этого требуется меньшее число плоских волн. Кроме того, существуют и «ультрамягкие» псевдопотенциалы [42], описываемые небольшим количеством плоских волн.

Для элементов с сильно локализованными орбиталями (элементов первого ряда, 3d-элементов и редкоземельных металлов) классические сохраняющие норму псевдопотенциалы требуют достаточно большого числа плоских волн в базисе (жесткие псевдопотенциалы), что замедляет расчеты с участием этих элементов. Для решения этой проблемы часто приходится значительно увеличивать радиус обрезания, а это негативно сказывается на свойстве переносимости потенциала.

1.2.4 Метод проектированных присоединенных волн (PAW-метод)

Метод проектированных присоединенных волн был предложен Блехлем в 1994 году [43]. Сегодня этот метод широко используется для проведения расчетов электронных структур. Он дополняет методы псевдопотенциалов и линеаризованных присоединенных плоских волн (ЛППВ) и сочетает их достоинства. В данном методе вводится линейное преобразование псевдоволновых функций в точные волновые функции. Кроме того, с помощью этого преобразования PAW функционал полной энергии системы последовательно переводится в функционал энергии системы в приближении Кона-Шэма. Таким

образом, PAW-метод непосредственно работает с точной волновой функцией и потенциалом.

PAW-метод переформулирует метод ортогонализированных плоских волн (ОПВ)ЛППВ, адаптируя его к современной методике вычислений. В приближении PAW сохраняются полные полноэлектронные волновые функции в форме, подобной обобщенному выражению для полноэлектронного метода присоединенных плоских волн. Так как полные волновые функции сильно осциллируют около ядра, все интегралы в приближении PAW представляются как комбинации интегралов гладких функций, распространяющихся в пространстве, и локализованных распределений, оцениваемых при помощи радиального интегрирования по МТ (маффин-тин) сферам (касающиеся атомные сферы).

В данном методе вводятся вспомогательные локализованные функции, которые фактически содержат всю информацию о остовных состояниях. Таким образом, многие аспекты вычислений, то есть: все операции с гладкими функциями, генерация гладкой плотности и т.д., идентичны вычислениям с использованием псевдопотенциалов.

Точная волновая функция Ψ_n , включающая все электроны, и псевдоволновая функция $\tilde{\Psi}_n$ во всем пространстве связаны следующим линейным преобразованием:

$$\Psi_n = \tilde{\Psi}_n + \sum_i (\phi_i + \tilde{\phi}_i) (\tilde{p}_i, \tilde{\Psi}_n), \quad (1.50)$$

где псевдофункция $\tilde{\Psi}_n$ является вариационной величиной, индекс i обозначает сразу несколько индексов: \mathbf{R} – узел решетки, угловой l и магнитные m моменты и дополнительный индекс k , относящийся к энергии, \tilde{p}_i – функции-проекторы, обладающие следующим свойством:

$$(\tilde{p}_i, \tilde{\phi}_j) = \delta_{ij} \quad (1.51)$$

В формуле (2.50) разложение проводится по точным волновым функциям ϕ_i и псевдоволновым функциям $\tilde{\phi}_i$, которые эквивалентны за пределами сферы радиуса R_c^l , а также непрерывны, и дифференцируемы на поверхности сферы R_c^l , часто выбираемого равным половине расстояния между ближайшими атомами.

Полная энергия системы E_{tot} может быть записана как сумма трех членов:

$$E_{tot} = \tilde{E}_t + E_t^1 + \widetilde{E}_t^1, \quad (1.52)$$

где первый член выражает энергию гладких функций, оцениваемых в пространстве Фурье или сетке, во всем пространстве, второй член – энергия на сферах с полными функциями, а третий член обозначает те же вклады, оцениваемые только в сферах на радиальной сетке.

Необходимо отметить, что одним из существенных преимуществ данного метода является реальная возможность изучения релаксации атомов и нахождения равновесных конфигураций. Это особенно важно при исследовании структур, обладающих низкой симметрией, а также дефектов и поверхностей. Это один из наиболее точных методов, позволяющих рассчитывать кристаллическую структуру, электронную плотность и полную энергию рассматриваемого материала.

К недостатком данного метода относится то, что расчеты, проводимые с его помощью на супер - ЭВМ даже для относительно небольшого числа элементов (порядка 200 ионов), занимают около 10-24 часов, в зависимости от задаваемой кристаллической структуры.

1.2.5 Общая схема проведения первопринципных расчетов

Как отмечалось ранее, для проведения первопринципных расчетов можно применять программный комплекс VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [38], итерационно решающий уравнения Кона-Шэма в базисе плоских волн. В настоящее время в программном коде VASP все чаще используются PAW-потенциалы в LDA- и GGA- (Perdew/Burke/Ernzerhof [44]) приближениях.

Общая схема самосогласованного расчета представлена на рис. 2.8. Результатом самосогласованного решения уравнений Кона-Шэма (2.40-2.42), как уже отмечалось ранее, являются электронная плотность, распределение потенциала в системе и полная энергия основного состояния системы E_{tot} . Используя эту информацию, можно по теореме Хельмана-Фейнмана [45] рассчитать силы, действующие на ионы.

В основе этого подхода лежит второй закон Ньютона:

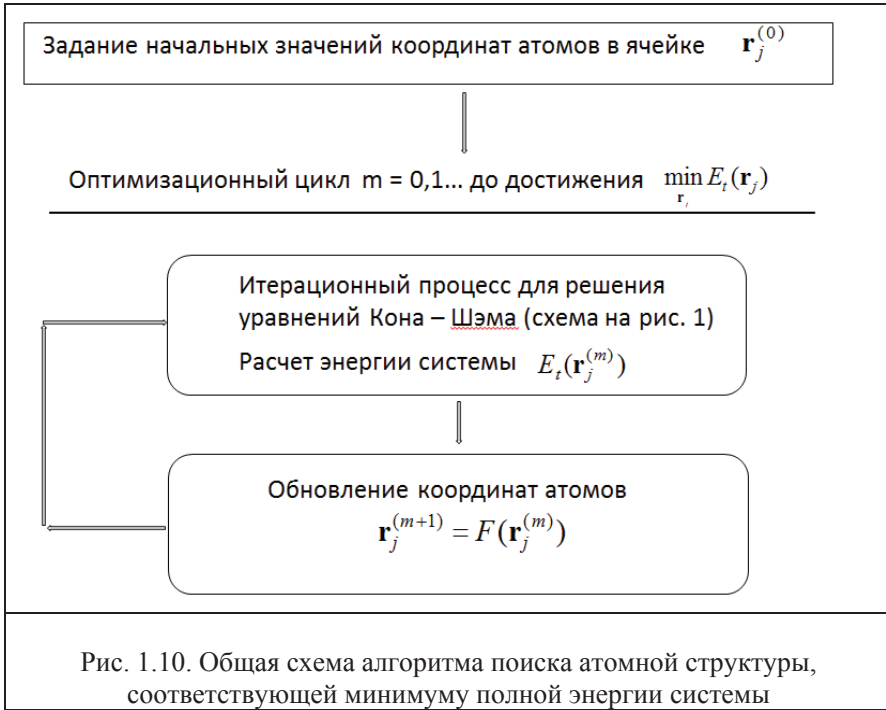
$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i) \quad (1.53)$$

Здесь m_i - масса i -го иона, а \mathbf{F}_i силы, действующие на ион, помещенный в точку \mathbf{r}_i , выражаются следующим образом:

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial E_{tot}}{\partial \mathbf{r}} \quad (1.54)$$

После того, как силы вычислены, ионы смещаются в направлении действия сил. В результате формируется система с меньшей энергией. Это приводит к изменению электронной структуры системы и соответственно к изменению значения электронной плотности. Проводится следующий шаг самосогласования, в результате которого определяется новое значение электронной плотности основного состояния, вычисляются новые значения полной энергии и сил, действующих в системе атомов. Когда силы, действующие на ионы, рассчитаны, ионы перемещаются в направлении действия сил, чтобы образовать структуру с меньшей энергией. При этом атомная структура изменяется, и необходимо вычислять новую систему волновых функций. Новые электронные волновые функции приводят к новой энергии основного состояния и к новым силам, действующим на ионы. Этот цикл должен повторяться до тех пор, пока силы не станут меньше, чем выбранный заранее критерий сходимости. Таким образом, динамические шаги продолжаются до тех пор, пока разница сил на (n) и $(n + 1)$ шаге не станет меньше предварительно заданного значения, после чего система считается срелаксированной. Тем самым достигается минимум полной энергии системы. Отметим, что минимум полной энергии основного состояния системы может быть получен также с использованием оптимизационных процедур.

Общая схема проведения первопринципных расчетов представлена на рис. 1.10.



Для определения значения E_{tot} самосогласованный расчет производится столько раз, сколько необходимо для определения глобального минимума $E_t(V)$, где V объем элементарной ячейки.

Варьируя объем элементарной ячейки на $\pm 2, 3, 5, 10\%$ возле значения, соответствующего минимальной энергии, и проводя расчет полной энергии системы при фиксированном значении объема элементарной ячейки, возможно построить кривую, характеризующую зависимость E_{tot} от V , при помощи которой, совместно с уравнением состояния Мурнагана ([46]), можно получить важные характеристики, такие как модуль всестороннего растяжения/сжатия кристаллического материала или оценить энергию активации межузельной диффузии и т.д.([47]). Далее приведено уравнение состояния Мурнагана:

$$P = \left(\frac{B_0}{B'}\right) \left(\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - 1 \right).$$

Здесь P – давление, V – объем элементарной ячейки при давлении P , V_0 объем элементарной ячейки в точке минимума кривой Мурнагана, отображающей зависимость $E(V)$, B_0 – значение модуля всестороннего растяжения/сжатия в точке минимума кривой Мурнагана, $B' = \left(\frac{dB}{dP}\right)$.

1.3 Приложение к Главе 1

1.3.1 Плотная упаковка

Общие сведения

Для того чтобы задать структуру кристаллического вещества нам необходимо определить минимальный повторяющийся элемент кристалла, его элементарную ячейку. Элементарная ячейка кристалла определяется своей формой и наполнением. Форма элементарной ячейки любого кристаллического вещества является параллелепипедом и может быть задана тремя базисными векторами. Задав форму элементарной ячейки, мы можем наполнить её атомами. Позиции атомов обычно задаются в координатах решётки, относительно её базисных векторов. Таким образом координаты атомов либо лежат в полуинтервале $[0, 1)$, либо могут быть возвращены в него переносом на некоторое целое число периодов. На рисунках 1.11 и 1.12 изображён один набор атомов в пространстве решётки и мировом пространстве с периодическими образами. Использовать размеры атомов в пространстве решётки не удобно из-за того, что атомы превращаются из сфер в эллипсы.

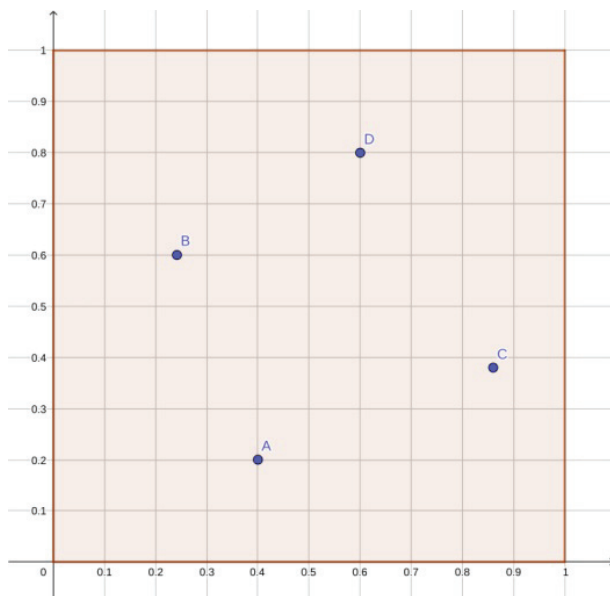


Рис. 1.11. Позиции центров атомов в координатах решётки

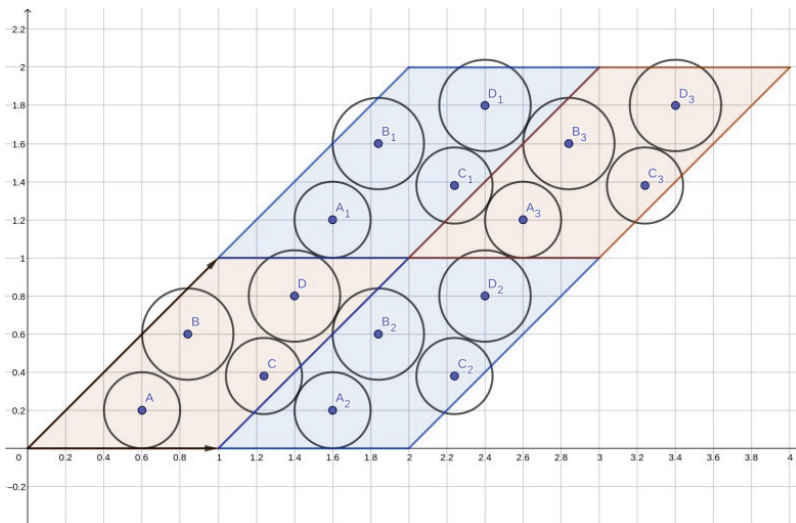


Рис. 1.12. Позиции и размеры атомов в мировых координатах

Рассмотрим пример перехода от координат решётки к мировым координатам. Базисные вектора имеют длины 1 и $\sqrt{2}$, а угол между ними равен 45° . Оперировать позициями атомов довольно удобно с помощью методов линейной алгебры, поэтому представим этот набор базисных векторов в виде матрицы, а переход от координат решётки к координатам реального мира будет осуществляться применением этой матрицы к интересующему вектору.

$$B = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$B \cdot \begin{pmatrix} 0.4 \\ 0.2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.6 \\ 0.2 \end{pmatrix}$$

В случае необходимости обратный переход может быть произведён аналогично.

В наиболее общем случае задача поиска наиболее плотной упаковки атомов в ячейке может быть записана в виде задачи математической оптимизации с ограничениями.

$$\underset{u,v}{\operatorname{argmin}} V(u)$$

$$s. t: d_{ij}(u, v) \geq r_i + r_j$$

Здесь u — набор параметров ячейки, которые в общем случае включают в себя шесть значений (a, b, c) — длины базисных векторов и α, β, γ — углы между базисными векторами, эти параметры влияют как на объём ячейки, так и на позиции атомов в мировых координатах. v — набор параметров которые относятся

к степеням свободы атомов в неточечных позициях Уайкова, эти параметры влияют только на позиции атомов в мировых координатах. $V(u)$ — объём элементарной ячейки. $d_{ij}(u,v)$ — расстояние между атомами i и j . r_i — радиус i -го атома.

Задача является обычной задачей математической оптимизации с ограничениями типа неравенств. Записав её в таком виде далее можно применять произвольные методы оптимизации общего назначения для её решения.

В рамках лабораторных работ задача будет существенно ограничена. Материал будет иметь кубическую структуру элементарной ячейки. Среди всех атомов в элементарной ячейке будет только один подвижный атом с одной степенью свободы. Такую задачу можно записать следующим образом.

$$\begin{aligned} & \underset{a,t}{\operatorname{argmin}} a^3 \\ \text{s. t: } & a \cdot d_{ij}(t) \geq r_i + r_j \end{aligned}$$

Расчёт расстояний между атомами следует производить в рамках соглашения о ближайшем образе. Расстоянием между атомами следует считать кратчайшее расстояние между всеми парами образов атомов. Для кубической ячейки вычисление такого расстояния можно произвести по следующему правилу.

Для начала считаем расстояния между самими атомами по каждой из координат и получаем величины dx' , dy' и dz' . Далее по каждой координате выбираем кратчайшее расстояние между периодическими образами атомов следующим образом:

- Если $du' \in [-0.5, 0.5)$, то $du = du'$
- Если $du' \in [-1, -0.5)$, то $du = du' + 1$
- Если $du' \in [0.5, 1)$, то $du = du' - 1$

После получения истинных покоординатных расстояний полное расстояние считается как обычное евклидово расстояние.

Важно отметить что подобный подход может не работать в случае непрямоугольных элементарных ячеек.

Метод оптимизации

Как было сказано ранее задача может быть записана в общем виде и решена с применением произвольных методов глобальной оптимизации. Проблемой является необходимость именно глобальной оптимизации, так как методов гарантированно и эффективно находящих глобальный минимум произвольной многоэкстремальной функции не существует, и даже в нашем элементарном случае штрафная функция за наложение атомов друг на друга не является унимодальной, её пример для Fe_3O_4 изображён на рисунке 1.3.

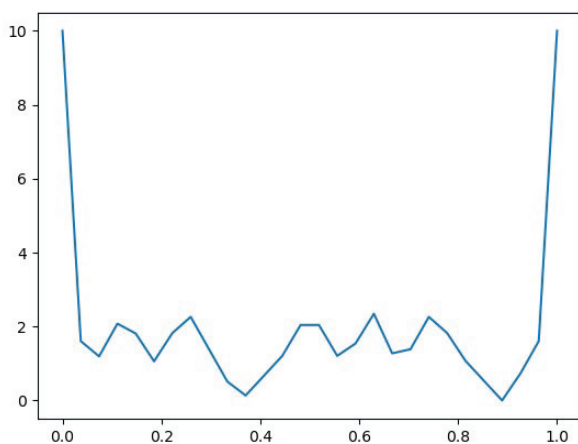


Рис. 1.13. Функция потерь в зависимости от позиции атома кислорода в минимальной элементарной ячейке Fe_3O_4

В рамках лабораторной работы для поиска оптимальной структуры можно использовать следующий алгоритм, который в данном случае гарантирует нахождение ответа с заранее заданной точностью. Воспользуемся двумя фактами:

1. По мере увеличения размера ячейки от бесконечно малого до бесконечно большого будет существовать единственный размер ячейки, точно вмещающий данную структуру, все меньшие ячейки структуру вместить не смогут, а все большие смогут.
2. Сдвиг атомов может производиться на величину их наложения друг на друга, без опасения пропуска локального минимума.

Первый факт позволяет нам использовать бинарный поиск для поиска оптимальной величины элементарной ячейки, если мы сможем составить процедуру определения достаточности размера ячейки. Второй же факт позволяет нам построить требуемую процедуру нахождения оптимального расположения атомов.

Рассмотрим алгоритм проверки достаточности размера ячейки.

1. Расположим атом в его начальной позиции Уайкова
2. Посчитаем штраф, полученный за наложение атомов
 - (a) Если штраф равен нулю, то размер ячейки признаётся допустимым и процедура завершается
 - (b) В противном случае сдвинем подвижный атом на половину полученного штрафа
 - i. Если параметр позиции атома превысил единицу, значит подвижный атом вышел за периодическую границу ячейки, а устойчивое положение найдено не было, размер ячейки признаётся недостаточным и процедура завершается
 - ii. В противном случае возвращаемся к шагу 2

В данном случае сдвиг производится на половину штрафа, так как две копии подвижного атома могут сдвигаться в противоположном направлении и их общий сдвиг друг относительно друга будет равен величине штрафа, ограничивающей допустимый шаг. В процессе работы такого алгоритма может оказаться так, что два атома прекратят пересекаться только в пределе на бесконечном числе шагов, поэтому для позиций атома следует использовать дискретную сетку допустимых положений, которые может занимать его центр. На рисунке 1.14 изображён пример перемещения атома, в примере перемещение происходит на полный штраф, начальная позиция атома изображена красным, далее идут зелёный, синий и чёрный.

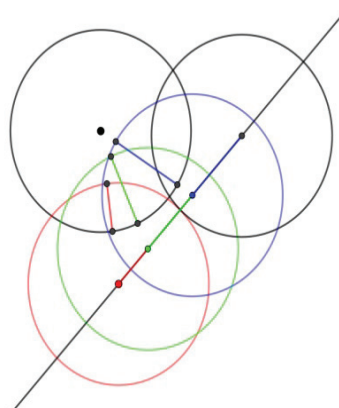


Рис. 1.14. Перемещение атома
в соответствии с алгоритмом

В рамках лабораторной работы можно как применить подобный алгоритм, так и придумать что-то своё или более общее.

Пример результата

В качестве примера рассмотрим результат оптимизации для соединения Fe_3O_4 . Данный материал имеет группу симметрий $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, атомы железа находятся в позициях Уайкова b и c с ионными радиусами 0.77\AA и 0.69\AA соответственно, а атомы кислорода находятся в позиции e с ионными радиусами 1.24\AA и имеют одну степень свободы.

Постоянная решётки $\approx 8.23\text{\AA}$, параметр свободного атома ≈ 0.359 . На рисунке 1.15 изображены атомы в начальных позициях Уайкова, два коричневых атома железа и красный атом кислорода. Далее на рисунке 1.16 изображена полная элементарная ячейка Fe_3O_4 . На рисунке 1.17 изображён кусочек бесконечного периодического кристалла с выделенной элементарной ячейкой.

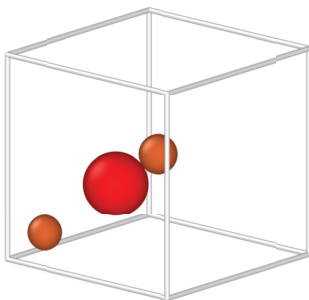


Рис. 1.15. Начальные атомы Fe_3O_4 в позициях Уайкова

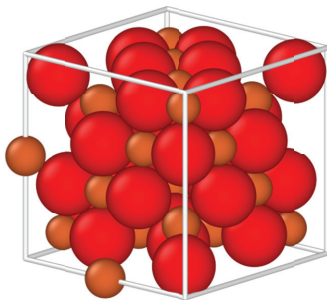


Рис. 1.16. Заполненная элементарная ячейка Fe_3O_4

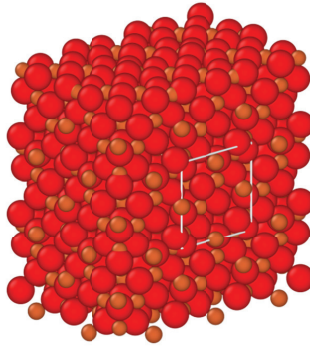


Рис. 1.17: Элемент кристалла Fe_3O_4 с выделенной элементарной ячейкой

Формат файла с описанием групп симметрий

В файле дано описание нескольких групп симметрий, каждая из которых имеет следующий формат.

1. В первой строке указано название группы симметрий
2. В следующей строке указано количество неравенств, определяющих неприводимый элемент ячейки (n)
3. Далее идут n строк с неравенствами, описывающими неприводимый элемент
4. Затем идут n строк с описаниями преобразований для возврата точки в неприводимый элемент
5. В следующей строке указано количество преобразований, описывающих группу (m)
6. Далее идут m строк с описанием преобразований
7. В следующей строке указано количество допустимых позиций Уайкова (k)
8. Далее идут k строк с описанием допустимых позиций Уайкова

Неравенства определяющие неприводимый элемент ячейки задаются четырьмя числами a , b , c и d , которые определяют неравенство $ax + by + cz > d$. Например четверка “-1 0 -1 -0.5” определяет неравенство $(-x - z > -0.5)$

Преобразования описываются строкой и четырьмя числами. Строка определяет линейную матрицу перехода, а числа аффинную добавку. Каждая буква

в строке определяет, чему будет равна новая координата точки, первая буква отвечает за координату x , вторая — y , третья — z . Буква, стоящая на каждой позиции, говорит какая координата и с каким знаком переходит на это место, например, x говорит о том, что на выбранное место переходит старое значение координаты x , а Y говорит о том, что на выбранное место переходит старое значение координаты y , но с минусом. Аффинная добавка определяется четырьмя числами x, y, z и d , которые задают вектор $((x,y,z)/d)$. Например, строка “YZX 1 2 3 4” задает следующее преобразование:

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{pmatrix}$$

Допустимые позиции Уайкова описываются строкой переменной длины, всегда присутствуют первые 7 элементов. Первая буква задаёт название позиции, следующее число задаёт количество атомов соответствующих этой позиции, следующее число — количество степеней свободы данного атома, и последние 4 числа задают начальную позицию атома в формате вектор/знаменатель. Далее идёт описание степеней свободы атома если они есть, каждая степень свободы описывается тремя числами — вектором вдоль которого возможно перемещение атома. Например, строка “i 48 1 1 0 2 4 0 1 -1” описывает позицию с названием i , 48 атомами, допустимые позиции этого атома имеют одну степень свободы и задаются следующей прямой

$$\frac{1}{4} \left(\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix} + t \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix} \right)$$

Примеры для расчета метрических параметров кристаллических материалов

Пусть задана химическая формула конкретного материала, его группа симметрий и позиции Уайкова атомов. Необходимо найти минимальную константу решётки, при которой может существовать подобное соединение, позицию свободного атома и изобразить полученную кристаллическую структуру. В выборе языков программирования и методов поиска вы не ограничены, можете делать как рассказывалось на семинаре, можете применить какой-нибудь более общий метод.

Данные для валидации

Соединение	Тип связи	Группа	Позиции атомов	Размер решётки	Параметр свободного атома
CaO	Ионная	Fm3m	(a, Ca) (b, O)	4.8[Å]	
GaAs	Ковалентная	F43m	(a, As) (c, Ga)	5.6[Å]	
AlLaO ₃	Ионная	Pm3m	(a, Al) (b, La) (d, O)	3.9[Å]	
Fe ₃ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Fe) (c, Fe) (e, O)	8.4[Å]	0.359

Варианты лабораторной работы № 1

Вариант	Соединение	Тип связи	Группа	Позиции атомов
1	AsCu ₃ S ₄	Ковалентная	P43m	(a, As) (c, Cu) (e, S)
2	CaB ₆	Ковалентная	Pm3m	(a, Ca) (f, B)
3	FeAl ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Fe) (c, Al) (e, O)
4	FeCr ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Fe) (c, Cr) (e, O)
5	FeV ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Fe) (c, V) (e, O)
6	LaB ₆	Ковалентная	Pm3m	(a, La) (f, B)
7	MgAl ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Mg) (c, Al) (e, O)
8	MgCr ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Mg) (c, Cr) (e, O)
9	MgFe ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Mg) (c, Fe) (e, O)
10	Mn ₃ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Mn) (c, Mn) (e, O)
11	NiAl ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Ni) (c, Al) (e, O)
12	NiFe ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Ni) (c, Fe) (e, O)
13	UB ₁₂	Ковалентная	Fm3m	(a, U) (i, B)
14	ZnAl ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Zn) (c, Al) (e, O)
15	ZnMn ₂ O ₄	Ионная	Fd3m	(b, Zn) (c, Mn) (e, O)

В ионных кристаллах атом в позиции *b* имеет заряд 2 и 4 непосредственных соседа, атом в позиции *c* имеет заряд 3 и 6 непосредственных соседей, а кислород имеет заряд 2 и 4 непосредственных соседа.

1.3.2 Пакет Quantum Espresso

Подготовка к работе

Установите пакет Quantum Espresso скачав его с официального сайта:

<https://gitlab.com/QEF/q-e>.

В системах, основанных на Linux, скорее всего, вам понадобится доустановить пакеты, отвечающие за компилятор Fortran и библиотеку MPI, для Ubuntu это пакеты `gfortran`, `libopenmpi-dev` и `openmpi-bin`.

Соберите базовый вариант Quantum ESPRESSO распаковав архив и выполнив в разархивированной директории следующие команды.

```
./configure  
make -j 4 pw
```

Здесь 4 — это количество процессов для параллельной сборки.

В поддиректории `bin` появятся необходимые собранные программы.

Если вы в достаточной степени разбираетесь в сборке программных пакетов из исходных кодов и администрировании своей системы, то можете продолжить полную установку программ в системные директории, либо собрать Quantum ESPRESSO с поддержкой вычислений на GPU при наличии видеокарты с поддержкой CUDA, в рамках лабораторных работ нам будет достаточно и базовой версии.

Для запуска собранных программ вы можете как указывать полный путь к ним:

```
/path/to/qe/bin/pw.x -in input-file
```

Так и добавить папку с исполняемыми файлами в переменную окружения `PATH` и запускать их без указания полного пути:

```
export PATH="/path/to/qe/bin:$PATH" pw.x -in input-file
```

Запуск вычислений в многопоточном режиме производится с помощью библиотеки MPI: `mpirun -n 4 pw.x -in input-file`

Здесь 4 — это количество процессов.

Проведение вычислений

Общие примеры

Рассмотрим базовый конфигурационный файл для QE, определяющий задачу, которую будет решать пакет:

```
&control
  calculation = 'scf'
  prefix = 'cubic'
  pseudo_dir = './sssp/'
  outdir = './out/'
/
&system
 ibrav = 1
  A = 6.46
  nat = 8
  ntyp = 1
  ecutwfc = 70
  ecutrho = 560
/
&electrons
/
ATOMIC_SPECIES
  Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Sn 0.0 0.0 0.0
  Sn 0.0 0.5 0.5
  Sn 0.5 0.0 0.5
  Sn 0.5 0.5 0.0
  Sn 0.25 0.25 0.25
  Sn 0.25 0.75 0.75
  Sn 0.75 0.25 0.75
  Sn 0.75 0.75 0.25
K_POINTS automatic
  8 8 8 0 0 0
```

Данный входной файл требует от QE найти решение уравнения Шрёдингера для заданной системы без каких-либо дополнительных требований.

Входной файл состоит из нескольких блоков, каждый из которых обязательно должен присутствовать во входном файле и все блоки должны находиться в фиксированном порядке. Блоки, имя которых начинается с “&”, являются блоками именованных параметров, каждый такой блок содержит набор именованных параметров, по одному в строке и заканчивается строкой “/”. Остальные блоки не содержат признака конца блока, их длина определяется либо какими-либо именованными параметрами, либо свойствами блока, идущими в той же строке после его имени. Строки с комментариями обозначаются восклицательным знаком.

Блок &control описывает общие характеристики расчёта:

calculation — тип расчёта, строка “scf” задаёт требование провести решение уравнения Шрёдингера prefix — имя расчёта

pseudodir — директория, в которой располагаются необходимые псевдопотенциалы

outdir — директория в которой будут создаваться необходимые временные и выходные файлы

Блок &system описывает общие характеристики системы и параметры сходимости процесса вычислений:

ibrav — тип решётки Браве для расчёта, 1 — примитивная кубическая решётка, 2 — гранецентрическая кубическая решётка, 0 — свободный вид решётки.

A — линейный размер ячейки решётки в ангстремах nat — количество атомов, участвующих в расчёте ntyp — количество типов атомов, участвующих в расчёте

ecutwfc — энергия отсечения волновых функций в Ридбергах ($\sim 13.6056\text{эВ}$), данное свойство отвечает за точность вычислений и на его выборе мы остановимся подробнее позже

ecutrho — энергия отсечения плотности зарядов и потенциалов в Ридбергах, также отвечает за точность вычислений

Блок `ATOMIC_SPECIES` описывает типы атомов, участвующих в расчёте в виде троек, состоящих из имени атома, его атомной массы в атомных единицах массы и соответствующего псевдопотенциала.

Блок `ATOMIC_POSITIONS` описывает начальные позиции атомов, участвующих в расчёте. Ключевое слово `crystal` указывает на то, что позиции задаются в координатах решётки, то есть реальной позицией атома будет произведение матрицы базисных векторов на вектор, заданный здесь. Для задания атома сначала указывается его тип, а затем расположение. В данном примере олово имеет алмазную кристаллическую решётку, и его элементарная ячейка будет выглядеть следующим образом:

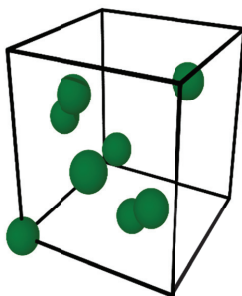


Рис. 1.18. Элементарная ячейка алмаза

Все расчёты проводятся в рамках бесконечного периодического кристалла, то есть заданная элементарная ячейка бесконечно периодически продолжается во всех направлениях.

Блок `K_POINTS` описывает вычислительную сетку, на которой будут проводиться вычисления. Свойство `automatic` просит QE сгенерировать её автоматически. Далее идут шесть чисел, первые три указывают её размеры по каждому измерению, следующие три отвечают за сдвиг ячеек решётки и могут быть в пределах от 0 до 1, что означает сдвиг на пол длины ячейки, что может быть выгодно для более полного использования периодичности некоторых структур.

После расчёта в выходном потоке будет вся интересующая нас информация, на данный момент нас будет интересовать только полная энергия системы, которую можно найти в файле по восклицательному знаку в начале строки.

```
! total energy = -1305.91272886 Ry
```

Время квантово-механических расчётов существенно зависит от объёма моделируемого пространства и количества исследуемых атомов, поэтому при расчётах всегда стоит использовать самую маленькую область, которая полностью описывает кристалл. Для ряда решёток можно выбрать элементарные ячейки специальной формы, которые будут задавать эквивалентные бесконечные кристаллы используя меньшие объёмы и меньшее количество атомов. В двумерном варианте можно рассмотреть следующий пример:

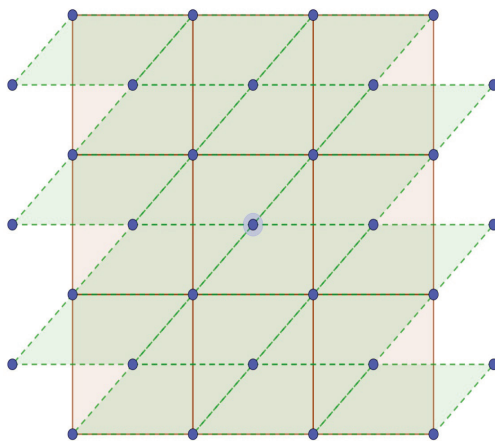


Рис. 1.19. Эквивалентные представления для одного кристалла

Здесь изображены два эквивалентных представления одного кристалла. Коричневые-квадратные ячейки содержат два атома, а зелёные-наклонные один, а также имеют меньший объём.

Аналогичное преобразование можно произвести и с алмазной решёткой. Для алмазной и гранецентрической решёток более выгодной ячейкой является ячейка, построенная на базисных векторах соответствующих центрам граней элементарной ячейки $\{(0.0,0.5,0.5),(0.5,0.0,0.5),(0.5,0.5,0.0)\}$ (в QE набор базисных векторов несколько отличаются но идея остаётся та же: $\{(-0.5,0.0,0.5),(0.0,0.5,0.5),(-0.5,0.5,0.0)\}$). Данный базис позволяет задать алмазную кристаллическую ячейку всего двумя атомами.

```

&control
  calculation = 'scf'
  prefix = 'base'
  pseudo_dir = './sssp/'
  outdir = './out/'
/
&system
 ibrav = 2
  A = 6.46
  nat = 2
  ntyp = 1
  ecutwfc = 70
  ecutrho = 560
/
&electrons
/
ATOMIC_SPECIES
  Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Sn 0.0 0.0 0.0
  Sn 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
  8 8 8 0 0 0

```

Заданная таким способом ячейка будет выглядеть следующим образом:

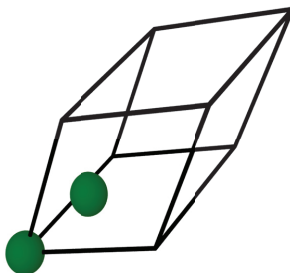


Рис. 1.20. Представление алмазной кристаллической ячейки, заданной двумя атомами

Её полная энергия в четыре раза меньше энергии ячейки с восемью атомами, как и должно быть:

$$! \quad \text{total energy} = \quad -326.47746310 \text{ Ry}$$

Точность вычислений

За точность вычислений в нашем случае отвечают три параметра: `ecutwfc`, `ecutrho` и размер решётки в блоке `K_POINTS`, их увеличение ведёт к уточнению результатов, но при это замедляет расчёты и увеличивает количество требуемой памяти. Данные параметры необходимо подобрать таким образом, чтобы точность вычислений была на приемлемом уровне, а сами вычисления не требовали слишком много времени и оперативной памяти. Для этого проведём набор расчётов с различными параметрами `ecutwfc` и `K_POINTS`, и выберем некоторый компромиссный набор, улучшение которого не даёт существенного изменения в полной энергии системы. Варьирование `ecutrho` производить не будем, так как обычно его можно установить равным четырём или восьми `ecutwfc` в зависимости от типа псевдопотенциала.

`&control`

```
calculation = 'scf'
prefix = 'base'
pseudo_dir = './sssp/'
outdir = './out/'
```

/

`&system`

```
ibrav = 2
A = 6.46
nat = 2
ntyp = 1
ecutwfc = $ecutwfc
ecutrho = $ecutrho
```

/

`&electrons`

/

ATOMIC_SPECIES

Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF

ATOMIC_POSITIONS crystal

Sn 0.0 0.0 0.0

Sn 0.25 0.25 0.25

K_POINTS automatic

\$k \$k \$k 0 0 0

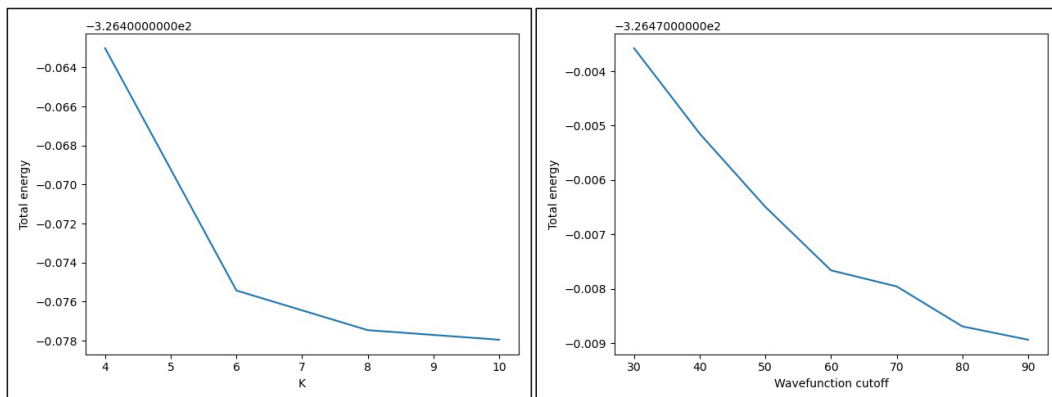


Рис. 1.21. Результаты расчетов полной энергии системы

Необходимо выбрать некоторый набор параметров при котором дальнейшее его изменение не будет приводить к существенному ($> 10^{-3}Ry$) изменению полной энергии.

Размер ячейки

Для определения равновесного размера ячейки в QE существует специальный режим вычислений: “vc-relax”. Этот режим проводит релаксацию системы с возможным изменением размеров элементарной ячейки. Входной файл для данного режима выглядит следующим образом:

```
&control  
calculation = 'vc-relax'  
prefix = 'base'  
pseudo_dir = './sssp/'  
outdir = './out/'
```

/


```

&system
ibrav = 2
A = 6.46
nat = 2
ntyp = 1
ecutwfc = 70
ecutrho = 560
/
&electrons
conv_thr = 1.d-8
/
&ions
/
&cell
/
ATOMIC_SPECIES
Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Sn 0.0 0.0 0.0
Sn 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
8 8 8 0 0 0

```

Тип задачи заменяется на “vc-relax”, в блоке, отвечающем за электронные вычисления добавляется параметр conv_thr, который отвечает за сходимость самосогласованных вычислений. Также добавляются два блока отвечающие за параметры релаксации ионов (&ions) и ячейки (&cell), нас здесь устроят значения по умолчанию поэтому оставим их пустыми.

В процессе решения данной задачи QE на протяжении нескольких шагов будет проводить решение уравнения Шрёдингера для систем различных конфигураций и выводить размеры и полные энергии полученных систем. Нас интересуют последний блок CELL_PARAMETERS и последняя полная энергия.

...

CELL_PARAMETERS (alat= 12.20763077)

-0.514683371 0.000000000 0.514683371

-0.000000000 0.514683371 0.514683371

-0.514683371 0.514683371 0.000000000

...

! total energy = -326.48261578 Ry

...

Блок CELL_PARAMETERS описывает базисные вектора элементарной ячейки и в данном случае можно видеть, что все они удлинились в ~ 1.029 раз это значит, что размер элементарной ячейки предсказанный QE ~ 6.65 .

Энергия когезии

Потенциальная энергия сама по себе не имеет какого-либо полезного смысла так как она зависит от выбора начала её отсчёта и может варьироваться у разных псевдопотенциалов. Интерес же представляют разности потенциальных энергий, например, энергия когезии, мера того на сколько атому более энергетически выгодно находится в кристалле чем изолировано.

В рамках квантовой механики неперIODические расчёты обычно не проводятся, и для моделирования одно изолированного атомы мы просто разместим один атом в огромную элементарную ячейку.

&control

calculation = 'scf'

prefix = 'single'

pseudo_dir = '../sssp/'

outdir = './out/'

/

&system

```

ibrav = 1
A = 20.0
nat = 1
ntyp = 1
ecutwfc = 70
ecutrho = 560
occupations = 'fixed'
nspin = 2
tot_magnetization = 2
/
&electrons
/
ATOMIC_SPECIES
  Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Sn 0.0 0.0 0.0
K_POINTS gamma

```

Зададим элементарную ячейку размером 20 ангстрем. Для изолированного атома следует учитывать его намагниченность, для этого скажем что все электроны находятся на своих фиксированных орбиталях: `occupations = 'fixed'`. Затем укажем QE что требуется проводить расчёт с учётом спинов атомов: `nspin = 2`. И зададим магнетизацию атома, которая равна количеству неспаренных электронов на внешних орбиталях атома: `tot_magnetization = 2`.

Расчётные сетки строятся не в обычном пространстве, а в обратном что приводит к неожиданным последствиям, чем больше расчётная область, тем более грубой может быть сетка. Расчёты в очень больших системах можно проводить на специальной сетке с одной точкой, для этого зададим её специальный вариант с помощью свойства `gamma` для блока `K_POINTS`. Полная энергия такой системы будет равна

$$! \quad \text{total energy} = -163.00896430 \text{ Ry}$$

А энергия когезии соответственно $(-326.48261578/2 - 163.0089643) \cdot 13.6056980659 \approx -3.16 \text{ эВ}$, что примерно соответствует табличным данным.

1.3.3 Уравнение состояния

Рассмотрим зависимость давления в системе от изменения её объёма. Для описания данной связи используются различные уравнения состояния. В рамках лабораторной работы воспользуемся уравнением Бёрча-Мурнагана.

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right) \left(1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \right)$$

Здесь E_0 — равновесная энергия, V_0 — равновесный объём, B_0 — объёмный модуль упругости, B' — производная объёмного модуля упругости по давлению. В рамках наших расчётов не слишком удобно использовать зависимость давления от объёма, более удобным является использование зависимости энергии от объёма.

$$E(V) = E(V_0) + \frac{9V_0B_0}{16} \left(\left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^3 B'_0 + \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right)^2 \left(6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right) \right)$$

Для того чтобы идентифицировать свободные параметры необходимо произвести несколько расчётов энергии с решётками различных размеров, а затем произвести параметрическую идентификацию заданной кривой. Для начала проведём один базовый расчёт энергии для системы с константой решётки, полученной в рамках предыдущих шагов.

&control

calculation = 'scf'

prefix = 'cubic'

pseudo_dir = './sssp/'

outdir = './out/'

/

&system

ibrav = 2

A = 6.64970915332

nat = 2

```

ntyp = 1
ecutwfc = 70
ecutrho = 560
/
&electrons
conv_thr = 1.d-8
/
ATOMIC_SPECIES
Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
Sn 0.0 0.0 0.0
Sn 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
8 8 8 0 0 0

```

Затем будем варьировать постоянную решётки (A) на $\pm 1\%$, 2% , ..., 5% , производить аналогичные вычисления и объединять все эти данные в одну таблицу. Собрав достаточный массив данных проведём параметрическую идентификацию уравнения состояния.

Рассмотрим пример на крайне упрощённой модели, пусть уравнение состояния является квадратичной функцией.

```
def eos(v, a, b, c):
```

```
    return a + b * v + c * v**2
```

```
volumes = []
```

```
energies = []
```

```
# Собираем массивы volumes и energies из выходных файлов Quantum ESPRESSO
```

```
# ...
```

```
fit, cov = opt.curve_fit(eos, volumes, energies)
```

```

# равновесный объём ячейки --- точка минимума энергии
# домножаем на 4, так как специальная ячейка в 4 раза меньше кубической
equilibrium_volume = -fit[1] / fit[2] / 2 * 4
lattice_constant = equilibrium_volume**(1 / 3)

# объёмный модуль упругости
# множитель 160.2 для перевода эВ/А^3 в ГПа
bulk_modulus = fit[2] * 2 * (equilibrium_volume / 4) * 160.2

```

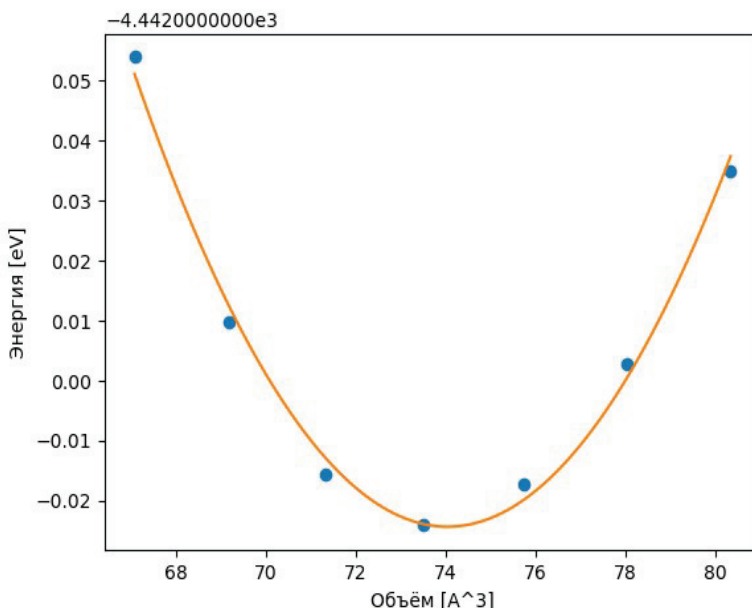


Рис. 1.22. Полученная зависимость энергии от объёма

Металлические системы

Металлические системы имеют существенно более высокую подвижность электронов что позволяет им с лёгкостью переходить между орбиталями. По умолчанию все электроны в расчётах занимают фиксированные энергетические уровни, и решение уравнения Шрёдингера требует интегрирования разрывных функций, что ухудшает или делает абсолютно невозможной сходимость решения. Для решения этой проблемы электронные орбитали необходимо размыть, такой вычислительный трюк позволяет существенно улучшить сходимость решения.

```

&control
  calculation = 'vc-relax'
  prefix = 'base'
  pseudo_dir = './sssp/'
  outdir = './out/'
/
&system
 ibrav = 2
  A = 3.9
  nat = 1
  ntyp = 1
  ecutwfc = 100
  ecutrho = 800
  occupations = 'smearing'
  smearing = 'cold'
  degauss = 0.02
/
&electrons
  conv_thr = 1.d-8
/
&ions
/
&cell
/
ATOMIC_SPECIES
  Pt 195.084 Pt.pbe-spfm-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
  Pt 0 0 0
K_POINTS automatic
  8 8 8 0 0 0

```

После включения размытия (`occupations = 'smearing'`) необходимо задать его тип (`smearing = 'cold'`) и величину (`degauss = 0.02`). Тип и величина размытия в

данном случае являются компромиссными для всех вариантов лабораторных работ, но в общем случае они должны подбираться исходя из допустимых потерь в точности решения.

Расчёт для изолированного атома не изменяется.

Варианты лабораторной работы № 2

В рамках данной лабораторной работы вам необходимо для вашего материала определить постоянную решётки и энергию когезии и провести идентификацию параметров уравнения состояния Бёрча-Мурнагана на не менее чем девяти точках.

Для этого на первом этапе определите параметры $ecutwfc$, $ecutrho$, K_POINTS , которые позволят вам проводить расчёты с достаточной точностью и постройте графики зависимости энергии от заданных параметров. Затем определите с полученными параметрами проведите необходимые расчёты.

Варианты лабораторной работы № 2

Вариант	Элемент	Тип решётки	Электронная структура	$ecutrho/ecutwfc$
1	Al	Гранецентрическая	Металлическая	8
2	C	Алмазная	Неметаллическая	8
3	Ca	Гранецентрическая	Металлическая	8
4	Cu	Гранецентрическая	Металлическая	4
5	Ge	Алмазная	Неметаллическая	8
6	Pd	Гранецентрическая	Металлическая	4
7	Rh	Гранецентрическая	Металлическая	4
8	Si	Алмазная	Неметаллическая	8
9	Sr	Гранецентрическая	Металлическая	8

Все металлические элементы имеют гранецентрированную решётку, а с неметаллические алмазную.

Номер варианта определяется номером в списке группы n следующим образом:
 $(n - 1) \bmod 9 + 1$.

1.3.4 Упругие константы в квантово-механических расчётах

Упругие константы

Помимо энергии когезии интерес обычно представляют упругие константы материалов, которые также можно рассчитать на основании изменения энергии при деформации ячейки. Рассчитаем объёмный модуль упругости (B) и константы эластичности (c_{ij}).

Все упругие константы можно рассчитать, как вторые производные энергии по некоторой деформации. Деформации могут быть довольно сложными, поэтому нам придётся задавать ячейку её базисными векторами, а не выбирать из стандартных. Рассмотрим, как в Quantum ESPRESSO задать кристаллическую ячейку произвольной формы.

```
&control
  calculation = 'scf'
  prefix = 'cubic'
  pseudo_dir = './sssp/'
  outdir = './out/'
/
&system
  ibrav = 0
  A = 6.64970915332
  nat = 2
  ntyp = 1
  ecutwfc = 70
  ecutrho = 560
/
&electrons
  conv_thr = 1.d-8
/
ATOMIC_SPECIES
  Sn 118.71 Sn_pbe_v1.uspp.F.UPF
ATOMIC_POSITIONS crystal
```

```

Sn 0.0 0.0 0.0
Sn 0.25 0.25 0.25
K_POINTS automatic
8 8 8 0 0 0
CELL_PARAMETERS alat
0.00 0.50 0.50
0.50 0.00 0.50
0.50 0.50 0.00

```

Указываем что решётка будет иметь нестандартный вид, и мы хотим задать её явно (`ibrav = 0`), решётка такого типа задаётся своими базисными векторами в блоке `CELL_PARAMETERS`, каждая строка является очередным базисным вектором, свойство блока `alat` говорит о том, что базисные вектора необходимо умножить на постоянную решётки (A).

Если провести этот расчёт, то можно убедиться в том, что его результат совпадает с результатом расчёта, проведённого для релаксации элементарной ячейки.

Модуль объёмной упругости

Начнём с объёмного модуля упругости, который обсуждался ранее. Соответственно матрица деформации, применяемая к материалу, выглядит следующим образом:

$$D_B(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \alpha \end{pmatrix}$$

А сам модуль объёмной упругости вычисляется следующим образом:

$$B = \frac{1}{9\Omega} \frac{d^2 E(D_B(\alpha))}{d\alpha^2}$$

Здесь Ω — объём системы, а вторую производную энергии можно оценить численно с помощью конечных разностей.

Создадим два входных файла, отвечающих за сжатое и растянутое состояние решётки, изменять размеры решётки будем на 1%.

Блоки базисных векторов будут выглядеть следующим образом:

Сжатая решётка	Растянутая решётка
CELL_PARAMETERS alat	CELL_PARAMETERS alat
0.0 0.495 0.495	0.0 0.505 0.505
0.495 0.0 0.495	0.505 0.0 0.505
0.495 0.495 0.0	0.505 0.505 0.0

Полученные энергии будут следующими:

$$\text{sn.scf.special.out:total energy} = -326.48261578 \text{ Ry}$$

$$\text{sn.scf.b_high.out:total energy} = -326.48212369 \text{ Ry}$$

$$\text{sn.scf.b_low.out:total energy} = -326.48200176 \text{ Ry}$$

Подставив их в формулу, получим следующее:

$$B = \frac{1}{9\Omega} \frac{E(D_B(\alpha)) - 2E_0 + E(D_B(\alpha))}{\alpha^2} \approx 36.44[\text{GPa}]$$

Обратите внимание на единицы измерения, используя числа из расчётов без конвертации в нормальные единицы измерения, вы получите давление в $\text{Ry}/\text{\AA}^3$.

Упругие константы (c_{11})

Аналогичным образом можно вычислить c_{11} .

$$D_{c_{11}}(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$c_{11} = \frac{1}{\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{11}}(\alpha))}{d\alpha^2}$$

Сжатая решётка	Растянутая решётка
CELL_PARAMETERS alat	CELL_PARAMETERS alat
0.0 0.5 0.5	0.0 0.5 0.5
0.495 0.0 0.5	0.505 0.0 0.5
0.495 0.5 0.0	0.505 0.5 0.0

sn.scf.special.out:! total energy = -326.48261578 Ry
sn.scf.d1_high.out:! total energy = -326.48253881 Ry
sn.scf.d1_low.out:! total energy = -326.48251715 Ry

$$c_{11} = \frac{1}{\Omega} \frac{E(D_{c_{11}}(\alpha)) - 2E_0 + E(D_{c_{11}}(\alpha))}{\alpha^2} \approx 52.07[GPa]$$

Упругие константы (c_{44})

Проведём подобный расчёт для c_{44} .

$$D_{c_{44}}(\alpha) = \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \\ 0 & \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix}$$

$$c_{44} = \frac{1}{4\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{44}}(\alpha))}{d\alpha^2}$$

Сжатая решётка
CELL_PARAMETERS alat 0.0 0.4950165011000856 0.4950165011000856 0.5000166677778642 -0.005000166677778642 0.5000166677778642 0.5000166677778642 0.5000166677778642 -0.005000166677778642
Растянутая решётка
CELL_PARAMETERS alat 0.0 0.5050168344556429 0.5050168344556429 0.5000166677778642 0.005000166677778642 0.5000166677778642 0.5000166677778642 0.5000166677778642 0.005000166677778642

sn.scf.special.out:! total energy = -326.48261578 Ry
sn.scf.d4_high.out:! total energy = -326.48232656 Ry
sn.scf.d4_low.out:! total energy = -326.48232656 Ry

$$c_{44} = \frac{1}{4\Omega} \frac{E(D_{c_{44}}(\alpha)) - 2E_0 + E(D_{c_{44}}(\alpha))}{\alpha^2} \approx 42.88[GPa]$$

Для данной константы полученный результат существенно отличаются от её реальных значений. Проблема заключается в том, что на самом деле при деформации атомы не обязаны оставаться в своих начальных позициях, а могут существенно смещаться. В случае наших решёток это не так важно для ортогональных деформаций, однако при чуть более сложной деформации даже они начинают несколько менять структуру. Для того чтобы получить истинное значение энергий проведём релаксацию системы, чтобы получить истинные положения ионов. Для этого заменим тип вычислений на `relax` и добавим блок именованных свойств `&ions`, который можно оставить пустым, так как нас устроят значения по умолчанию.

```

sn.scf.special.out:! total energy = -326.48261578 Ry
sn-relax.scf.d4_high.out:! total energy = -326.48232656 Ry
sn-relax.scf.d4_high.out:! total energy = -326.48238671 Ry
sn-relax.scf.d4_high.out:! total energy = -326.48242830 Ry
sn-relax.scf.d4_high.out:! total energy = -326.48244428 Ry
sn-relax.scf.d4_low.out:! total energy = -326.48232656 Ry
sn-relax.scf.d4_low.out:! total energy = -326.48238653 Ry
sn-relax.scf.d4_low.out:! total energy = -326.48242810 Ry
sn-relax.scf.d4_low.out:! total energy = -326.48244428 Ry

```

Так же Quantum ESPRESSO выводит отрелаксированные позиции атомов.

Begin final coordinates

ATOMIC_POSITIONS

(crystal)

```

Sn -0.0016066399      0.0016066399      0.0016066399
Sn  0.2516066399      0.2483933601      0.2483933601

```

End final coordinates

Воспользовавшись новыми энергиями получим что $c_{44} \approx 25.43[GPa]$, что существенно ближе к правильному результату.

Варианты лабораторной работы № 3

Задание

Для вашего материала вычислите модуль объёмной упругости и константы упругости c_{11} , c_{22} , c_{33} , c_{44} , c_{55} , c_{66} , c_{12} , c_{13} и c_{23} . Материал совпадает с материалом из предыдущей лабораторной работы.

Вариант	Элемент	Тип решётки	Электронная структура	ecutrho/ecutwfc
1	Al	Гранецентрическая	Металлическая	8
2	C	Алмазная	Неметаллическая	8
3	Ca	Гранецентрическая	Металлическая	8
4	Cu	Гранецентрическая	Металлическая	4
5	Ge	Алмазная	Неметаллическая	8
6	Pd	Гранецентрическая	Металлическая	4
7	Rh	Гранецентрическая	Металлическая	4
8	Si	Алмазная	Неметаллическая	8
9	Sr	Гранецентрическая	Металлическая	8

Матрицы деформации и константы упругости

Свойство	Матрица деформации	Зависимость
B	$D_B(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \alpha \end{pmatrix}$	$\frac{1}{9\Omega} \frac{d^2 E(D_B(\alpha))}{d\alpha^2}$
c ₁₁	$D_{c_{11}}(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{11}}(\alpha))}{d\alpha^2}$
c ₂₂	$D_{c_{22}}(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{22}}(\alpha))}{d\alpha^2}$
c ₃₃	$D_{c_{33}}(\alpha) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \alpha \end{pmatrix}$	$\frac{1}{\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{33}}(\alpha))}{d\alpha^2}$

C ₄₄	$D_{c_{44}}(\alpha)$ $= \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \\ 0 & \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{4\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{44}}(\alpha))}{d\alpha^2}$
C ₅₅	$D_{c_{55}}(\alpha)$ $= \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \\ 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 \\ \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{4\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{55}}(\alpha))}{d\alpha^2}$
C ₆₆	$D_{c_{66}}(\alpha)$ $= \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 \\ \frac{\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{4\Omega} \frac{d^2 E(D_{c_{66}}(\alpha))}{d\alpha^2}$
C ₁₂	$D_{c_{12}}(\alpha)$ $= \begin{pmatrix} \frac{1+\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1-\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2\Omega} \frac{d^2}{d\alpha^2} \left(E(D_{c_{11}}(\alpha)) \right. \\ \left. + E(D_{c_{22}}(\alpha)) \right. \\ \left. - E(D_{c_{12}}(\alpha)) \right)$
C ₁₃	$D_{c_{13}}(\alpha)$ $= \begin{pmatrix} \frac{1+\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2\Omega} \frac{d^2}{d\alpha^2} \left(E(D_{c_{11}}(\alpha)) \right. \\ \left. + E(D_{c_{33}}(\alpha)) \right. \\ \left. - E(D_{c_{13}}(\alpha)) \right)$

C_{23}	$D_{c_{23}}(\alpha)$ $= \begin{pmatrix} \frac{1}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1+\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1-\alpha}{(1-\alpha^2)^{1/3}} \end{pmatrix}$	$\frac{1}{2\Omega} \frac{d^2}{d\alpha^2} \left(E(D_{c_{22}}(\alpha)) \right)$ $+ E(D_{c_{33}}(\alpha))$ $- E(D_{c_{23}}(\alpha))$
----------	---	--

Список использованных источников к Главе 1

1. Абгарян К.К., Хачатуров В.Р. Компьютерное моделирование устойчивых структур кристаллических материалов // Ж. вычисл. матем. и матем. физ. 2009. Т. 49. № 8. С. 1517–1530.
2. Галлиулин Р.В., Хачатуров В.Р. Алгоритм определения кристаллических структур с данной химической формулой //Сборник статей «Математическое моделирование композиционных объектов». ВЦ РАН, Москва 1994 г. стр. 32-89.
3. Абгарян К.К., Бакаев А.В., Зданьски. Определение метрических параметров элементарной ячейки при заданных позициях Уайкова //Сборник статей «Математическое моделирование композиционных объектов». ВЦ РАН, Москва 1994 г. стр. 90-93.
4. A.Gonis, Theoretical materials science (2000).
5. W. Kohn, L.J. Sham, Self - consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev., 140:A (1965), p. 1133-1138.
6. P. N. Molin, Solid State Storage of Hydrogen in Magnesium Alanate - a Density Functional Study, Department of Physics University of Oslo (2005).
7. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. Численные методы - М. Наука, 1987 г.
8. Формалев В.Ф., Ревизников Д.Л. Численные методы – М:ФИЗМАТЛИТ, 2004. 400 с.
9. Ортега Дж.,Пул У., Введение в численные методы решения дифференциальных уравнений - М.Наука, 1986 г.
10. Rapaport D.C. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge University Press, 1995. – 565 pp. ISBN 0-521-82568-7.
11. Вайнштейн Б.К. и др. Современная кристаллография. Структура кристаллов // Т. 2. Изд-во «Наука», 1979.
12. Шаскольская М.П. Кристаллография Издательство: М.: Высшая школа. 1984. 376 с.
13. Власов А.В. Программный модуль расчета множества всех кристаллографических структур по заданной химической формуле // Препринт. Вып.2. М.: ВЦ РАН, 1997. С. 33-41.
14. R. Lesard. Introduction to Computational Materials Science. Fundamentals to Applications//Cambridge University Press. 2013. С.414. ISBN: 978-0-521-84587-8 Handback.
15. Бокий Г.Б.Введение в кристаллохимию.// Издательство московского университета 1954г. 496 С.
16. T.Hahn International Tables for Crystallography. Vol. A. // Springer, 2005 – 911с.

17. Галиулин Р.В. Системы Делоне в Римановом пространстве как дискретные математические модели вещества// Сборник статей «Математическое моделирование композиционных объектов». ВЦ РАН, Москва 1994 г. стр.42-103.
18. Зоркий П.М. Симметрия молекул и кристаллических структур// МГУ, 1986 г.
19. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Издательство Наука, 1947. 143 С.
20. Kirkpatrick, S.; Gelatt Jr, C. D.; Vecchi, M. P. (1983). "Optimization by Simulated Annealing". *Science*. 220 (4598): 671–680.
21. Гилл Ф., Мюррей У., Райт М. Практическая оптимизация. Пер. с англ. — М.: Мир, 1985.
22. Соболев И.М. Метод Монте-Карло.-М.: Изд-во Наука, 1978г. ISBN: 200001685233, 64 с.
23. Ballentine L.E. and Hammerberg J.E: *Can. J.Phys.*62,692 (1984).
24. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела //Т.1. М.: Мир, 1979. 399 с.
25. Словохотов Ю.Л. Материалы по курсу кристаллохимии // Часть 2. Баку 2012 г.
26. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. //Изд-во МГУ, 1987 г. 275 с.
27. Хачатуров В.Р., Абгарян К.К., Бакаев А.В., Галлиулин Р.В., Кабанович В.И. Перебор всех возможных кристаллических структур для заданной химической формулы и симметрии на примере перовскита// Сборник статей «Математическое моделирование композиционных объектов». ВЦ РАН, Москва 1997 г. стр. 6-22.
28. Abgaryan K.K. Application of optimization methods for modeling of close packings crystal structures // Proc. of international conference «Optimization and applications» (Optima–2009), Petrovac, Montenegro, (September 21–25). Moscow, Dorodnicyn Computing Center of RAS. 2009. С. 3–4.
29. Харрисон У. «Электронная структура и свойства твердых тел»// издательство "Мир". Т1. 1983 г., 383 с.
30. Зализняк В.Е. Основы научных вычислений. Введение в численные методы для физиков. Из-во URSS, М.2002.296 С.
31. P.Blöchl, "Projector augmented-wave method". *Phys. Rev. B*, 50, 17953, (1994).
32. G.Kresse, J. Furthmuller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set". *Phys. Rev. B*54, 11169 (1996).
33. Марч Н., Кон В., Вашишта П., Лундквист С., Уильямс А., Барт У., Лэнг Н. Теория неоднородного электронного газа.// М.: Мир (1987)
34. Fermi E. "Un metodo statistico par la determinzione di alcune Proprietá dell'atome". *Cl.Sci.Fis.Mat.Nat.Rend.* 6, 602 (1927).
35. Hohenberg P., W.Kohn. "Inhomogeneous electron gas". *Phys. Rev.* 136, B864 (1964).
36. Kohn W., "Electronic structure of matter (Nobel lecture)". *Rev.Mod. Phys.* 71, 1253 (1999).
37. Jones R.O., O.Gunnarson, "Density-functional formalism: Sources of error in local-density approximations". *Phys. Rev.Lett.*, 55, 107 (1985).
38. Ceperley D.M., B.J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
39. Fuchs M., M.Scheffler, Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly - atomic systems using density - functional theory, *Comp. Phys. Commun*, 119, (1999), p.67-98
40. Perdew J.P., J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J.Singh, C. Fiolhais, *Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*, *Phys. Rev. B*, 46, (1992), p. 6671-6687

41. Perdew J.P., K. Burke, Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, Phys. Rev. B, 54, (1996), p.16533-16539
42. Perdew J.P., Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole, Phys. Rev. Lett., 55, (1985), p. 1665-1668.
43. Soler J.M., E.Artacho, J.D.Gale, A.Garsia, J.Junquera, P.Ordejon, D.Sanchez-Portal. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation// Journal of Physics: Condensed Matter.-2002.-Vol. 14, P. 2745-2779.
44. Hafner J., G. Kresse, A. Eichler, R. Lorentz, R. Hirschl, M. Marsman, Vasp workshop. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp-rkshop/slides/documentation.htm>
45. Кацнельсон А.А., В.С. Степанюк, О.Ф. Фарберович, А. Сас. Электронная теория конденсированных сред. М.: Изд-во МГУ, (1990).
46. Фларри Р. Квантовая химия. М.: Мир (1985)
47. Hamann O., M. Schlüter, C. Chiang, Norm-Conserving Pseudopotentials// Phys. Rev. Lett., 43, 1494 (1979).

ГЛАВА 2

МОДЕЛИ УРОВНЯ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В связи с интенсивным развитием вычислительной техники для моделирования процессов на различных масштабных уровнях все большее распространение находит метод дискретных элементов. Он состоит в представлении исследуемой системы как совокупности взаимодействующих частиц (электронов, ионов, атомов, кластеров и т.д.) [1-3]. При этом движение частиц подчиняется уравнениям динамики с учетом заданных законов межчастичного взаимодействия.

В данной главе рассматриваются динамические модели, основанные на методе дискретных элементов, с помощью которых стало возможным проводить исследования, связанные с моделированием кристаллов с протяженными дефектами, сложных многокомпонентных слоистых структур, изучать фазовые переходы, механизмы трения, процессы разрушения твердых тел и другие физические явления.

При этом, в расчетах принимают участие от нескольких тысяч до нескольких миллионов атомов, время t измеряется от фемто- до наносекунд. В качестве входных данных используются результаты расчетов, полученные с помощью моделей с первого масштабного уровня. В классическом варианте (молекулярная динамика) в качестве дискретных элементов выступают атомы и молекулы, составляющие материал, а взаимодействие между ними описывается с помощью соответствующих потенциалов.

Дискретно-элементное моделирование больших систем связано с обобщением классического варианта на случай использования в качестве дискретных элементов укрупненных частиц, состоящих из кластеров, объединения кластеров и т.д.

2.1 Молекулярно-динамическое моделирование

Рассмотрим кристалл с заданной химической формулой. Выделим систему из n атомов. Пусть кристаллическая структура определена Федоровской группой симметрии и из расчетов, полученных с помощью статических моделей, известны координаты базисных атомов и метрические характеристики. Применяя квантово-механические расчеты, как было показано ранее, можно рассчитать электронную плотность, а на ее основе вычислить значения полной энергии, когезионной энергии и другие, связанные с этими величинами, энергетические характеристики устойчивой (равновесной) системы. Эти значения используются в ходе молекулярно-динамического (МД) моделирования [1,3]. При МД-моделировании поведение взаимодействующих атомов системы описывается в рамках классической динамики. Их местоположение и скорости определяются путем интегрирования системы обыкновенных дифференциальных уравнений. При этом силы, действующие на атомы, определяются межатомным взаимодействием. Такой подход применим, когда расстояние между атомами r_a системы намного превышает длину волны де Бройля λ_B [3]:

$$r_a \gg \lambda_B,$$
$$\lambda_B = \frac{\hbar}{\sqrt{3mk_B T}},$$

здесь \hbar – постоянная Планка, m – масса атома, k_B – постоянная Больцмана, T – температура. Как отмечалось ранее, в МД-моделировании принимает участие от тысяч до нескольких миллионов атомов. Временной интервал процесса моделирования обычно занимает $10^{-12} - 10^{-7}$ сек. При изучении каких-либо физических процессов необходимо, чтобы время релаксации исследуемых величин было существенно меньше интервала моделирования.

Известно, что полная энергия системы E_{tot} , состоит из кинетической энергии системы невзаимодействующих атомов и потенциальной энергии, которая зависит от их координат и определяется межатомным взаимодействием. Под когезионной энергией E_{coh} понимают энергию, которая необходима для того, чтобы разъединить атомы системы, то есть удалить их бесконечно далеко друг от друга.

При проведении квантово-механических расчетов обычно рассматривают величину E_{coh} , полученную делением E_{tot} на число N атомов рассматриваемой системы.

$$E_{tot} = E_k + U$$

здесь, E_{tot} – полная энергия системы атомов, U – потенциальная энергия, E_k – кинетическая энергия.

Далее будут построены математические модели, в которых результаты квантовомеханического расчета E_{tot} и E_{coh} используются для идентификации параметров потенциала межчастичного взаимодействия из условия согласования значений энергии, рассчитанных с применением первопринципного и молекулярно-динамического подходов. Важно, что при построении многомасштабных моделей для расчета атомно-кристаллической структуры материалов мы считаем значения этих величин глобальными параметрами, так же как плотность упаковки и кристаллографические характеристики системы (группа симметрии, параметры ячейки, углы).

В молекулярной динамике состояние системы атомов в конкретный момент времени t описывается набором их положений и скоростей: $\mathbf{r}_i(t) = \{x_{i1}(t), x_{i2}(t), x_{i3}(t)\}$, $\mathbf{v}_i(t) = \{u_i(t), v_i(t), w_i(t)\}$, $i = 1, \dots, N$.

Известно, что в различных физических системах (атомы, молекулы, кластеры) траектория движения каждой частицы обусловлена ее взаимодействием со всеми остальными частицами. Сила $\mathbf{F}_i(t)$, действующая на i -ый атом равна сумме сил, возникающих в результате взаимодействия с остальными $N-1$ атомами системы и внешними силами [3].

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i, t) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{f}_{ij}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) + \mathbf{g}(\mathbf{v}_i) + \mathbf{f}_{ext}(\mathbf{r}_i, t)$$

$$\mathbf{F}_i = (F_i^x, F_i^y, F_i^z)^T$$

Здесь \mathbf{f}_{ij} – сила, с которой атом i действует на атом j .

$$\mathbf{f}_{ij} = (f_{ij}^x, f_{ij}^y, f_{ij}^z)^\top = \frac{f(r_{ij})}{r_{ij}} (x_i - x_j, y_i - y_j, z_i - z_j)^\top$$

$$r_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

\mathbf{f}_{ext} – внешняя сила, действующая на i -й атом, зависящая от расстояния и от времени, $\mathbf{g}(\mathbf{v}_i)$ – внешняя сила, зависящая от скорости движения i -го атома.

Для молекулярно-динамического описания системы из N атомов необходимо задать начальное состояние системы, начальные скорости и температуру, последние две характеристики системы взаимосвязаны, так как температура системы определяется кинетической энергией ее атомов. В качестве начального состояния принимается конфигурация равновесной системы атомов, соответствующая минимальному значению внутренней энергии системы. Как было показано в Главе 2, в рамках предлагаемого подхода такая конфигурация атомов системы определяется в ходе квантово-механических расчетов, с помощью которых уточняются значения координат базисных атомов, полученных с использованием кристаллографических моделей, таких как модель ионно-атомных радиусов или модель Полинга.

Изменение во времени взаиморасположения N атомов системы в молекулярной динамике описывается $6N$ уравнениями движения Ньютона, а также начальными и граничными условиями.

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i, t)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i,$$

здесь $i = \overline{1, N}$, m_i – масса i -того атома.

В начальный момент времени $t^0 = 0$ задаются координаты $\mathbf{r}_i(0)$ и скорости $\mathbf{v}_i(0)$ атомов системы. При моделировании монокристаллического массива (bulk) внутри материала, не доходя до поверхности, обычно задают основную элементарную ячейку, которую при помощи операций симметрии транслируют во всех направлениях, получая таким способом образы атомов основной ячейки и,

соответственно, вспомогательные ячейки, которые являются образами основной. В отличие от МД-моделирования отдельных молекул или нанокластеров, при моделировании периодических кристаллических структур, как правило, используются специальные условия на границах области. Наибольшее распространение получили периодические граничные условия. Благодаря периодичности координаты и скорости «образов» атомов вспомогательных ячеек соотносятся с координатами и скоростями атомов основной ячейки. Однако при изучении поверхностных эффектов в кристаллах следует учитывать образование в приповерхностном слое оборванных связей, что накладывает ограничения на применение периодической трансляции основной ячейки.

При МД-моделировании межатомное взаимодействие обычно выражают через потенциальную функцию $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, которая описывает зависимость потенциальной энергии системы из n атомов от их координат $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$. Потенциальная энергия N взаимодействующих атомов может быть представлена в следующем виде [1,3]:

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N U_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \frac{1}{6} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N U_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots$$

Здесь потенциал U_1 учитывает влияние внешнего поля, в котором находится i -ый атом, или граничных условий. U_2 – парный потенциал, описывающий взаимодействие любой пары атомов, зависящее только от расстояния между i -м и j -м атомами, а присутствие других атомов не учитывается. U_3 – трехчастичный потенциал, описывающий межатомное взаимодействие двух атомов в присутствии третьего, который оказывает влияние на это взаимодействие и т.д.

Наиболее точное описание межатомного взаимодействия дают квантово-механические расчеты, рассмотренные в предыдущей главе. Такие расчеты обычно называют расчетами из первых принципов (*ab initio*), так как при этом используются только базовые постулаты квантовой механики и не вводится какой-

либо дополнительной информации. Вычисление волновой функции в результате решения уравнения Шредингера позволяет определить электронную структуру системы (распределение электронов или электронную плотность). Тем самым однозначно задаются силы взаимодействия атомов (молекул) в системе. Однако, такой подход связан со значительными вычислительными затратами, и его применение к большим (более 1000 атомов) системам затруднительно. Поэтому широкое распространение в практике математического моделирования получили эмпирические и полуэмпирические потенциалы взаимодействия.

2.2 Потенциалы межатомного взаимодействия

Обычно, описание межатомного взаимодействия в системе имеет довольно сложный вид, так как оно может включать взаимодействия различных типов. К основным типам межатомного взаимодействия относятся ионные, ковалентные, металлические и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Ионное взаимодействие, как принято считать, вызвано смещением валентных электронов от одного атома к другому, между которыми возникает электростатическое притяжение. Ковалентное взаимодействие возникает при образовании ковалентной химической связи. При этом происходит обобщение и концентрирование пары электронов на молекулярной орбитали. Металлическая связь возникает при взаимодействии обобщественного электронного газа с ионным остовом кристаллической структуры. Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия применяют для описания межмолекулярных взаимодействий, в ряде органических соединений и др.

В некоторых случаях адекватные результаты при описании физических явлений или процессов удается получить с использованием парных потенциалов $U_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = U_2(r)$, где r – расстояние между двумя частицами. В этом случае, сила взаимодействия двух частиц определится как:

$$\mathbf{F}(r) = -\nabla U_2(r)$$

Парный потенциал строится таким образом, что при приближении друг к другу ($r < a$) атомы отталкиваются, при удалении ($r > a$) – притягиваются, причем при значительном удалении ($r > 2a$) потенциал и сила взаимодействия стремятся к нулю. Расстояние a , на котором обращается в ноль первая производная

потенциала, является равновесным расстоянием между частицами, расстояние b , на котором обращается в ноль вторая производная потенциала, является критическим, на нем наступает разрыв межатомной связи. Необходимо отметить, что описанный подход к построению потенциала межчастичного взаимодействия применим только при описании двухатомной молекулы и при моделировании кристалла, в котором учитывается взаимодействие только ближайших соседей. При учете влияния атомов следующих координационных сфер, равновесное и критическое расстояния изменяются, но для потенциалов, достаточно быстро убывающих с расстоянием, эти изменения являются малыми по сравнению с a и b .

Описание потенциалов, применяющихся при МД-моделировании материалов с различным типом химической связи и процессов, связанных с ними, таких как потенциал модели твердых сфер [3], Борна-Майера [1], Леннарда-Джонса [4], Букингема [1], Морзе [1], а также потенциалы используемые в моделях погруженного атома [5], Rosato-Guillope-Legrand (RGL) [6,7] и другие можно встретить в различной литературе. Далее приводится более подробное описание потенциалов, описывающих ковалентное взаимодействие.

Ковалентное взаимодействие

При молекулярно-динамическом моделировании ковалентных кристаллов, таких как кремний и его оксиды, нитрид алюминия, углеродные наноструктуры, таких как графен, применяется многочастичный потенциал Терсоффа [8-10]. К потенциалам семейства Терсоффа [8-16], относят потенциалы Бреннера [11], Бреннера-Терсоффа [11,12], Бреннера II поколения (REBO)[13,14], Маруямы [15,16] и другие. В отличие от плотно упакованных структур, ковалентные кристаллы обычно имеют более разреженную структуру. Например, у кремния в структуре алмаза плотность упаковки $\rho=0.48$. Использование потенциалов семейства Терсоффа позволяет учесть особенности ковалентного типа связи, а именно ее направленность и прочность, являющиеся следствием того, что химическая связь осуществляется парами электронов, локализованных между близко расположенными атомами. Обычно ковалентные кристаллы образуются из элементов IV и близких к ней групп ТМ. Они состоят из атомов в отличие от ионных кристаллов, состоящих из ионов, и молекулярных кристаллов, состоящих

из молекул. При этом ковалентные кристаллы могут быть цепочечными, каркасными и слоистыми.

Например, применение многочастичных потенциалов для моделирования углеродных наноструктур позволяет воспроизвести устойчивые системы, провести исследование их транспортных и механических свойств, кроме того, достаточно точно моделировать структуры с точечными и протяженными дефектами.

В то же время при моделировании слоистых структур, таких как слоистые перовскитоподобные структуры или графит, необходимо учитывать, что Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия между слоями значительно слабее межатомных ковалентных взаимодействий внутри слоя. В связи с этим, при моделировании дефектов в таких структурах, как, например, двухслойный графен [17] применяются специально разработанные потенциалы Колмогорова-Креспи [18].

2.3 Параметрическая идентификация потенциалов межатомного взаимодействия

Важнейшим этапом МД-моделирования является структурная идентификация потенциалов межатомного взаимодействия. Она состоит в подборе вида потенциала (определении его структуры), подходящего для описания конкретного материала, характеризующегося химическим составом, геометрией и типом химической связи. После того, как структура потенциала определена, необходимо идентифицировать его параметры. Оптимизационная задача параметрической идентификации решается на основе сравнения различных физических величин (характеристик кристалла), рассчитанных с помощью данного потенциала, и результатов экспериментов, либо квантово-механических расчетов [10, 20, 21-23]. Сравнительный анализ обычно проводится с использованием таких понятий, как энергия (в том числе E_{tot} и E_{coh}), постоянные решетки, длина межатомной связи, компоненты тензора деформации кристалла, модуль объемного растяжения/сжатия, фононные спектры и т.д.

Главной целью задачи идентификации параметров потенциала является воспроизведение заданных свойств материала при молекулярно-динамическом моделировании. В общем случае невозможно воспроизвести все характеристики материала. Необходимо сосредоточиться только на ключевых характеристиках,

таких как, например, температура $T_m(P)$ и теплота плавления $L_m(P)$ и их зависимости от давления P или теплоемкость $C_p(T)$ и коэффициент линейного расширения $\alpha_l(T)$ в зависимости от температуры [24]. Кроме того, к важнейшим характеристикам относится энергия связи между атомами в кристалле E_{coh} , кривая Мурнагана [25], характеризующая зависимость E_{coh} от объема элементарной ячейки V_0 .

Как отмечалось ранее, при моделировании динамики атомов, необходимо воспроизвести упругие свойства кристалла, выражаемые через его упругие константы [26]. Если деформации в кристалле малы, то согласно закону Гука они пропорциональны напряжениям:

$$\sigma = C\varepsilon, \quad (2.1)$$

здесь σ – тензор напряжений, ε – тензор деформаций, C – тензор упругих констант, компоненты которого согласно теории определяются выражениями:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E_{coh}}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \quad (2.2)$$

$$i, j = 1, \dots, 6$$

здесь $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ – соответствующие компоненты деформации кристалла.

В общем случае этот тензор представляет собой симметричную матрицу 6x6. В силу симметричности из 36 различных упругих постоянных остается в наиболее общем случае, который отвечает триклинной решетке Браве, только 21. Для кубической решетки Браве, которую представляют собой, например, металлы (ГЦК решетка), число различных констант равно 3 (C_{11}, C_{12}, C_{44}). Оставшиеся компоненты тензора либо нулевые, либо совпадают с перечисленными [26]. Для гексагональных систем, характерных для оксидов и нитридов металлов, таких как Al_2O_3 и AlN существует 5 различных упругих постоянных ($C_{11}, C_{12}, C_{44}, C_{13}, C_{33}$) [26].

Помимо модуля объемного растяжения/сжатия B важную роль с точки зрения воспроизведения упругих свойств кристалла играет модуль сдвига C' . Данные характеристики могут быть вычислены через давление, и объем кристалла или рассчитаны при помощи значений упругих констант C_{11} и C_{12} по формулам:

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad (3.3)$$

$$C' = (C_{11} - C_{12})/2 \quad (3.4)$$

Постановка задачи параметрической идентификации потенциалов межатомного взаимодействия

Задача параметрической идентификации состоит в подборе параметров

потенциала межатомного взаимодействия $\xi = (\xi_1, \dots, \xi_k) \in Y$, $Y \subseteq R^k$, таким образом, чтобы при молекулярно-динамическом моделировании воспроизводились определенные свойства материала. Это осуществляется путем минимизации целевой функции (2.5) при фиксированной конфигурации базисных атомов, определяемой матрицей $X^* = (x_{j1}^*, \dots, x_{jh}^*)$, $j = \overline{1,3}$:

$$F(\xi) = \sum_{m=1}^l \omega_m \frac{(f_m(\xi) - \hat{f}_m)^2}{\hat{f}_m^2} \rightarrow \min, \xi \in Y \quad (2.5)$$

$$\xi = \operatorname{argmin}_{\xi \in Y} F(\xi) \quad (2.6)$$

здесь \hat{f}_m -эталонное значение m -ой характеристики, $f_m(\xi)$ -значение характеристики, полученное в результате расчетов для заданного набора базисных атомов, $\xi \in Y$ -вектор подбираемых параметров, l -число характеристик, ω_m - весовой коэффициент, $m = \overline{1, l}$.

$$\sum_{m=1}^l \omega_m = 1 \quad (2.7)$$

В задаче (2.5), (2.6) требуется найти набор параметров $\xi \in R^k$, минимизирующий значение функции $F(\xi)$. Такой набор будет обеспечивать минимальное отклонение рассчитанных характеристик материала от эталонных значений, полученных с помощью эксперимента или квантовомеханических расчетов в рамках теории функционала электронной плотности [27,28]. Таким образом, решив обратную задачу, удастся наиболее точно описать свойства исследуемого материала с помощью потенциалов с подобранными параметрами. Данная задача существенно усложняется при переходе от однокомпонентных (решение данной задачи приводится в работе [22]) к двухкомпонентным и многокомпонентным материалам. Это связано с существенным увеличением числа оптимизируемых параметров, что приводит к соответствующим усложнениям в решении многопараметрической оптимизационной задачи, а также к увеличению времени поиска наборов параметров, на которых достигается минимум

функционала. Необходимо отметить, что за счет усложнения целевой функции при введении в нее дополнительных слагаемых, при неизменном числе атомов в химической формуле, можно повысить вероятность однозначности идентификации значений параметров потенциалов. Поскольку характерные значения идентифицируемых параметров сильно различаются, и исчисляются в разных единицах измерений, для обеспечения эффективной работы алгоритма необходимо провести их масштабирование. Можно применять линейное масштабирование, где коэффициент, на который умножается соответствующий параметр, выбирается равным $1/\tilde{\xi}_i$, где $\tilde{\xi}_i = (\underline{\xi}_i + \bar{\xi}_i)/2$. Здесь значения с подчеркиваниями соответствуют границам (априорным) интервалов для искомых параметров.

Рассмотрим постановку задачи идентификации параметров потенциала Терсоффа [8-10] для двухкомпонентного материала с ковалентным типом химической связи и ГЦК структурой, например, типа флюорита CaF_2 ($(Sr, Ba, Cu)F_2$). Необходимо определить вектор $\xi = (\xi_1, \dots, \xi_k) \in Y$, $Y \subseteq R^k$, $k = 36$ на котором достигается минимум функционала:

$$F(\xi) = \sum_{m=1}^l \omega_m \frac{(f_m(\xi) - \hat{f}_m)^2}{\hat{f}_m^2} = \omega_1 \frac{(f_1(\xi) - \hat{f}_1)^2}{\hat{f}_1^2} + \dots + \omega_l \frac{(f_l(\xi) - \hat{f}_l)^2}{\hat{f}_l^2} \rightarrow \min, \xi \in R^k \quad (2.8)$$

$$\sum_{m=1}^l \omega_m = 1$$

Рассмотрим случай, когда $l = 6$.

$$F(\xi) = \omega_1 \frac{(f_1(\xi) - \hat{f}_1)^2}{\hat{f}_1^2} + \dots + \omega_6 \frac{(f_6(\xi) - \hat{f}_6)^2}{\hat{f}_6^2} \rightarrow \min, \xi \in R^k \quad (2.9)$$

$$\sum_{m=1}^6 \omega_m = 1 \quad (2.10)$$

Минимизируемый функционал имеет следующий вид:

$$F(\xi) = \omega_1 \frac{(a - \hat{a})^2}{\hat{a}^2} + \omega_2 \frac{(E_{coh} - \hat{E}_{coh})^2}{\hat{E}_c^2} + \omega_3 \frac{(B - \hat{B})^2}{\hat{B}^2} + \omega_4 \frac{(c_{11} - \hat{c}_{11})^2}{\hat{c}_{11}^2} + \omega_5 \frac{(c_{12} - \hat{c}_{12})^2}{\hat{c}_{12}^2} + \omega_6 \frac{(c_{44} - \hat{c}_{44})^2}{\hat{c}_{44}^2} \rightarrow \min \quad (2.11)$$

Для решения поставленной задачи необходимо найти:

$$\xi = \underset{\xi \in Y}{\operatorname{argmin}} F(\xi)$$

Вектор идентифицируемых параметров зависит от числа типов различных атомов в рассматриваемой системе. В данном случае нами рассматривается система, состоящая из 2-х видов атомов, поэтому вектор включает 36 параметров, специфичных для моделируемого кристалла (для однокомпонентного соединения число идентифицируемых параметров потенциала Терсоффа - 12). В данной задаче все расчеты полных энергий E_{tot} проводятся для кристаллической решетки размером $3 \times 3 \times 3$ в единицах элементарной ячейки ГЦК структуры. Расчеты статические проводятся без релаксации атомных позиций. Атомы располагаются в узлах «идеальной» гранецентрированной кубической решетки (ГЦК) решетки. Эталонные значения характеристик берутся из таблиц (экспериментальные данные) ($\hat{a}, \hat{B}, c_{11}^{\hat{}}, c_{12}^{\hat{}}, c_{44}^{\hat{}}$) и из квантовомеханических расчетов ($E_{tot}^{\hat{}}$). Значения характеристик рассчитываются согласно известным формулам с использованием значений полных энергий, полученных с помощью потенциала Терсоффа с идентифицируемыми параметрами. В данной задаче в целевую функцию входят следующие характеристики:

$$f_1(\xi) = a, f_2(\xi) = E_{coh}, f_3(\xi) = B, f_4(\xi) = C_{11}, f_5(\xi) = C_{12}, f_6(\xi) = C_{44}.$$

Здесь:

1. E_{coh} – когезионная энергия. $E_{coh} = \frac{E_{tot}}{N}$, где N – количество атомов в рассматриваемой системе (например для ГЦК ячейки $3 \times 3 \times 3$, $N = 108$).
2. a – постоянная решетки, рассчитывается с использованием уравнения состояния Берча-Мурнагана [25].

Для определения постоянной решетки a гранецентрированной кубической структуры используется формула $a = r_0 \sqrt{2}$, для объемноцентрированной кубической $a = r_0 \frac{2}{\sqrt{3}}$, здесь r_0 - расстояние до ближайшего соседа. Оно (r_0) определяется с учетом радиуса усечения r_c в конкретном случае.

Равновесный объем V_o рассчитывается по формуле:

$$V_o = a^3 * xN * yN * zN .$$

Здесь, xN, yN, zN - количество ячеек, участвующих в расчетах по x, y, z .

3. B – модуль всестороннего растяжения/сжатия может быть рассчитан с помощью E_{tot} . Для вычисления этого параметра используется матрица деформации, которая имеет вид:

$$D = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \alpha \end{pmatrix};$$

здесь α – параметр деформации, B отвечает за равномерное растяжение по трем направлениям X , Y , Z кубической решетки. Модуль всестороннего растяжения/сжатия имеет вид:

$$B = V_0 \frac{d^2 E_{tot}}{dV^2} = \frac{2}{9V_0} \frac{d^2 E_{tot}}{d\alpha^2}$$

Полная энергия $E_{tot} = E(V_0, \alpha)$ вычисляется при разных значениях параметра α вблизи точки равновесия (V_0). Для определения второй производной полученная зависимость аппроксимируется полиномом 2-го порядка.

4. c_{11} , c_{12} - константы упругости.

С помощью c_{11} описывается равномерное растяжение в плоскости XY . В этом случае объем кристалла возрастает, матрица деформации записывается в виде:

$$D_{c_{11}} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

С помощью c_{12} описывается растяжение вдоль оси X и сжатие вдоль оси Y . В этом случае объем кристалла не меняется, матрица деформации имеет вид:

$$D_{c_{12}} = \begin{pmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

При равномерном растяжении в плоскости XY вблизи точки равновесия:

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}(V, \alpha) - E(V_0, 0) = V_0(c_{11} + c_{12})\alpha^2$$

$$c_{11} = \frac{1}{V_0} \frac{d^2 E_{c_{11}}}{d\alpha^2} + \frac{d^2 E_{c_{12}}}{d\alpha^2}$$

Здесь $E_{c_{11}}$ и $E_{c_{12}}$ - энергии, соответствующие деформированным согласно матрицам деформации объемам.

При растяжении вдоль оси X и сжатии вдоль оси Y вблизи точки равновесия

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}(V, \alpha) - E(V_0, 0) = V_0(c_{11} - c_{12})\alpha^2,$$

$$c_{12} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{d^2 E_{c_{11}}}{d\alpha^2} - \frac{d^2 E_{c_{12}}}{d\alpha^2} \right) / 2.$$

5. c_{44} – константа упругости, называемая постоянной эластичности.

Матрица деформации сдвига имеет вид:

$$D_{c_{44}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\alpha^2} \end{pmatrix}.$$

Вблизи точки равновесия

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}(V, \alpha) - E(V_0, 0) = 2V_0 c_{44} \alpha^2,$$

$$c_{44} = \frac{1}{2V_0} \left(\frac{d^2 E_{c_{44}}}{d\alpha^2} \right).$$

Вычисление констант упругости может потребовать достаточно больших затрат машинного времени, поскольку оно подразумевает вычисление производных от энергии связи по деформациям. Для того чтобы вычислить вторую производную со вторым порядком точности, например, по объему нужно вычислить энергию связи для трех конфигураций: $E_{coh}(V_0 + dV)$, $E_{coh}(V_0)$, $E_{coh}(V_0 - dV)$. Вычисление каждой из энергий требует умножения ячейки, а поскольку нужно рассчитать ряд упругих постоянных и делать это на каждом шаге оптимизации, процедура вычисления может стать достаточно долгой.

В случае необходимости решения более сложной задачи, такой как, например, моделирование процессов формирования на поверхности металлов нанокластеров, в целевую функцию необходимо добавить дополнительные слагаемые, с такими характеристиками, как E_{sol} -энергия растворимости примеси рода A в кристалле рода B или E_{dim}^{in} - энергия связи димера A в поверхностном слое B . Пример рассмотрен в п. 3.7.3.

Методы решения задачи параметрической идентификации потенциалов межатомного взаимодействия

Решение задачи (3.5), (3.6) ищется на множестве Y , являющемся параллелепипедом $Y = [\underline{\xi}, \overline{\xi}] = \{y_i, \underline{\xi}_i \leq y_i \leq \overline{\xi}_i, \xi \in Y, i = \overline{1, k}\}$, $Y \subseteq R^k$, границы которого выбираются таким образом, чтобы заведомо содержать возможный диапазон изменения параметров $(\xi_1, \dots, \xi_k) \in Y$. Таким образом, при решении поставленной задачи на начальном этапе необходимо определить допустимые интервалы поиска параметров потенциала: $[\underline{\xi}_i, \overline{\xi}_i], i = \overline{1, k}$, где i – общее число идентифицируемых параметров. Поскольку минимизируемый функционал $F(\xi_1, \dots, \xi_k)$ является сложной функцией с множеством локальных минимумов, необходимо применение предварительного поиска начальных приближений, который можно провести несколькими способами, например вероятностными методами (Монте-Карло) [29] или методами глобального случайного поиска [30], имитации отжига [31], применяя генетические алгоритмы [32] и другими. В качестве входных параметров нужно задать число точек (для случайного поиска) или размер сетки по каждой переменной (для метода сканирования). Можно использовать равномерно-распределенные псевдо-случайные числа по каждой из координат в пределах границ параллелепипеда. С помощью данных методов генерируются последовательности случайных начальных приближений в множестве допустимых значений Y .

Предполагая, что в результате первого этапа поиска была найдена точка со значениями параметров $(\xi_1, \dots, \xi_k) \in Y$ достаточно близкими к глобальному минимуму, можно перейти к следующему этапу поиска. Сгенерировав случайные начальные приближения, распределенные в параллелепипеде Y , к ним применяются методы локальной оптимизации нулевого порядка, такие как алгоритм метода GRS (granular radial search) [20], Нелдера-Мида [33], Хука-Дживса [34] и другие. Это связано со сложностью вычисления градиента целевой функции, что делает применение методов первого порядка и выше затруднительным. Вычислительный эксперимент организуют следующим образом. Первоначально рассчитывают значения характеристик кристаллической ячейки, таких как

$a, E_{coh}, B, c_{11}, c_{12}, c_{44}$. Далее генерируют достаточное число случайных начальных приближений, равномерно распределенных в параллелепипеде Y . Далее, в параллельном режиме, к полученным начальным приближениям применяется алгоритм локальной оптимизации. Здесь кратко опишем применяемый в настоящей работе метод GRS. Алгоритм метода GRS построен следующим образом [20, 22]. Из начальной точки выполняется случайный сдвиг по одному из параметров в заданном диапазоне g . Если удастся уменьшить значение целевой функции, то вновь найденное значение замещает начальное и выполняется новый сдвиг. Начальное значение при этом выбирается случайно в параллелепипеде Y . Если процент «удачных» сдвигов, приведших к уменьшению значения целевой функции, становится меньше заданного порога, то уменьшается гранулярность g . Алгоритм останавливается или по превышению верхней границы количества итераций, или когда гранулярность становится слишком малой. Из найденных локальных минимумов дальнейшей обработке подвергаются только те, значение целевой функции в которых не превосходит определенной величины (например, в большинстве проведенных расчетов использовалось значение 10^{-5}). Для таких точек производится дополнительная численная проверка условия локального минимума. Она состоит в том, что в окрестности заданного радиуса случайным образом выбирается некоторое число точек, в которых вычисляется значение целевой функции. Если хотя бы в одной из них значение оказывается меньше, чем в предполагаемой точке минимума, то проверка считается не пройденной. Количество наборов параметров, для которых вычисляется целевая функция, может быть положено равным 1000. Из них выбираются лишь те, на которых выполняется условие, например $F(\xi) \leq 10^{-5}$, таких может быть несколько.

В ходе решения задачи часто возникает необходимость применения дополнительных действий, таких как введение в целевую функцию новых слагаемых, фиксация значений «проблемных» параметров потенциала на априорных значениях, обоснованных с физической точки зрения и т.д., для борьбы с неоднозначностью определяемых параметров. Необходимо отметить, что описанные выше процедуры проводятся при определенном, фиксированном положении базисных атомов рассматриваемой кристаллической структуры. Вследствие этого, мы не можем быть уверены, что решив задачу параметрической

идентификации в данной постановке, положения базисных атомов будут соответствовать минимуму потенциальной энергии системы. Получив в первом приближении набор параметров, минимизирующих функционал, необходимо провести процедуру релаксации.

Релаксация

Предположим мы определили параметры потенциала при заданных координатах базисных атомов с помощью представленного ранее алгоритма идентификации. Рассчитаем с помощью потенциала с идентифицированными таким образом параметрами полную энергию системы, энергию связи взаимодействующих атомов E_{coh} . Используя потенциал взаимодействия с идентифицированными на первом этапе параметрами для каждого атома, рассчитаем силы, действующие на него со стороны всех остальных атомов системы. В том случае, если атомы для найденных параметров потенциала испытывают значительные смещения от требуемых положений равновесия, либо свойства материала сильно от них отклонились, необходимо провести вторичный фитинг, корректирующий некоторые из полученных параметров. При новых (установившихся в процессе релаксации) значениях координат всех атомов следует вновь осуществить параметрическую идентификацию потенциала и потом снова произвести релаксацию - и так до сходимости (в среднеквадратичном смысле) к эталонным значениям (минимуму целевой функции). Как в кристаллографических так и в квантово-механических расчетах получаем вложенные циклы. Во внутреннем цикле при заданных координатах проводим идентификацию, а во внешнем изменяем координаты путем решения уравнений движения, описанных выше. Отличие в том, что при МД-моделировании координаты меняются естественным образом, согласно законам динамики частиц. Как отмечалось ранее, методы МД-моделирования позволяют определять координаты и скорости всех атомов системы, поэтому процесс релаксации можно провести, используя программные комплексы МД-моделирования (LAMMPS, GULP и др. [35,36]).

Возможна альтернативная процедура релаксации - оптимизация по координатам атомов, расставляющая частицы в положения, соответствующие минимуму суммарной потенциальной энергии системы. Это достигается за счет

уменьшения (увеличения) объема элементарной ячейки, при этом изменяется постоянная решетки. Варьируя его на $\pm 3,2,1\%$ относительно V_0 , проводят расчеты для $E_{tot}(V_i)$, после чего строится кривая Мурнагана [25] и уточняются параметры потенциала. Выделяется набор параметров с помощью которого удается достигнуть глобального минимума полной энергии системы $E_{tot}(V_0)$ (когезионной энергии).

$$\tilde{F}(\xi) = \tilde{F}(\xi_1, \dots, \xi_k) = (E_{coh}^{-3\%} - \dot{E}_{coh}^{-3\%})^2 + (E_{coh}^{-2\%} - \dot{E}_{coh}^{-2\%})^2 + (E_{coh}^{-1\%} - \dot{E}_{coh}^{-1\%})^2 + (E_{coh} - \dot{E}_{coh})^2 + (E_{coh}^{+1\%} - \dot{E}_{coh}^{+1\%})^2 + (E_{coh}^{+2\%} - \dot{E}_{coh}^{+2\%})^2 + (E_{coh}^{+3\%} - \dot{E}_{coh}^{+3\%})^2 \rightarrow \min \quad (2.13)$$

$$\xi = \operatorname{argmin}_{\xi \in Y} \tilde{F}(\xi) \quad (2.14)$$

Здесь по-прежнему проводится оптимизация параметров потенциала. Однако, такой подход дает возможность в целевой функции учесть вклады, даваемые различными конфигурациями атомов, и позволяет получить усредненное значение набора параметров, не требуя при этом построения итерационного процесса.

Из-за большой трудоемкости задачи определения глобального минимума функционала (2.5) при ее решении необходимо применять параллельные расчеты. Процесс получения эталонных значений \dot{E}_{tot} связан с квантово-механическими расчетами на супер-ЭВМ и проводится с применением параллельных вычислительных алгоритмов. Применение современных технологий распараллеливания программ, в том числе расширения языка C++ для многопоточного программирования, библиотеки MPI, специальные технологии программирования CUDA [37], Open GL [38], Open ACC [39], а также технологии грид-систем, позволяет существенно ускорить процесс генерации начальных приближений. Далее при реализации локальных оптимизационных алгоритмов также применяются технологии распараллеливания, что позволяет существенно ускорить процесс определения наборов параметров потенциала межатомного взаимодействия, минимизирующих целевую функцию (2.5). Проведение процесса релаксации (3.13) помимо этого связано с проведением серии квантовомеханических расчетов на супер-ЭВМ для расчета эталонных значений $\dot{E}_{coh}^{-3\%}, \dot{E}_{coh}^{-2\%}, \dot{E}_{coh}^{-1\%}, \dot{E}_{coh}, \dot{E}_{coh}^{+1\%}, \dot{E}_{coh}^{+2\%}, \dot{E}_{coh}^{+3\%}$. Кроме того, решение оптимизационной задачи, связанное с уточнением значений набора параметров потенциала, при помощи которого можно рассчитать E_{coh} и воспроизвести кривую Мурнагана [25] также является вычислительно затратным.

Конструирование «гибких потенциалов»

При моделировании сложных слоистых структур или многослойных полупроводниковых гетероструктур с применением методов молекулярной динамики становится необходимым создавать новые гибридные типы потенциалов. Построение так называемых «гибких потенциалов» (flexible potential) осуществляется путем введения дополнительного параметра, отвечающего за «глубину», и весовых коэффициентов для составных частей потенциала, отвечающих за тип химической связи и химический состав материала. При этом становится возможным точнее воспроизводить химическую связь, межатомные расстояния, силы, действующие в сложных соединениях, таких как, например, слоистые перовскиты. Такие подходы могут существенно облегчить моделирование процессов выращивания многослойных полупроводниковых гетероструктур, в которых помимо межслоевых различий по химическим составам и рассогласованиям решеток до 10-13 % существуют еще и внутрислоевые рассогласования параметров решетки, зависящие от толщины слоя и от близости к границам интерфейса моделируемой области многослойной структуры. Так, например, «гибкий потенциал» для моделирования двухслойной структуры графита, может быть сформирован по следующей схеме:

$$U_{FP} = \omega_v(r^d)U_v + \omega_c(r^d)U_c \quad (2.15)$$

$$\omega_v(r^d) + \omega_c(r^d) = 1 \quad (2.16)$$

$$0 < r^d \leq T_h \quad (2.17)$$

Здесь U_{FP} – «гибкий потенциал» межатомного взаимодействия, $\omega_v(r^d)$, $\omega_c(r^d)$ – весовые функции, зависящие от «глубины» r^d , характеризующей зону влияния первого или второго слагаемого, входящего в состав потенциала U_{FP} , T_h (thickness) – толщина рассматриваемой структуры. При этом, U_v -потенциал, описывающий Ван-дер-Ваальсово взаимодействие, а U_c - потенциал, описывающий ковалентный тип связи. Аналогичный подход может быть применен и для слоистых перовскитов.

В общем случае для МД-моделирования процессов роста многослойных полупроводниковых гетероструктур можно воспользоваться следующей формой «гибкого потенциала»:

$$2U_{FP} = \omega_{c_1}(r^d)U_{c_1} + \omega_{c_2}(r^d)U_{c_2} + \dots + \omega_{c_n}(r^d)U_{c_n} \quad (2.18)$$

$$\omega_{c_1}(r^d) + \omega_{c_2}(r^d) + \dots + \omega_{c_n}(r^d) = 1 \quad (2.19)$$

$$0 < r^d \leq T.$$

Здесь $U_{c_1}, U_{c_2}, \dots, U_{c_n}$ -потенциалы межатомного взаимодействия для соответствующих слоев, причем значения параметров потенциалов должны быть идентифицированы под конкретный химический состав слоя. Решение таких задач требует большого объема вычислений.

2.4 Численные алгоритмы решения задачи МД-моделирования

Потенциалы с идентифицированными параметрами используются в процессе МД-моделирования, в котором местоположение и скорость взаимодействующих атомов системы определяется путем интегрирования системы обыкновенных дифференциальных уравнений, и описывается в рамках классической динамики:

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i, t)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i, \quad (2.20)$$

здесь $i = \overline{1, N}$, m_i – масса i -го атома.

Система (2.20) состоит из $6 \times N$ уравнений. Для начала МД-моделирования необходимо задать входные данные, а именно координаты и скорости атомов, входящих в конфигурацию, соответствующую устойчивому (равновесному) положению системы в начальный момент времени $t_0 = 0$. Как отмечалось ранее, с помощью квантово-механических расчетов возможно определить устойчивое

положение базисных атомов системы, соответствующее минимуму E_{tot} . При помощи операций симметрии, «размножая» элементарную ячейку с объемом V_0 рассчитываются координаты «образов» базисных атомов системы, которые совместно с исходными атомами образуют начальную конфигурацию атомов. Она описывается матрицей $M = (r_1, \dots, r_N)$, размерностью $3 \times N$, компоненты которой $r_i \in R^3$, $i = \overline{1, N}$, являются наборами $r_i = (x_{1i}(t), x_{2i}(t), x_{3i}(t))$ трехмерных координат базисных атомов, для данной кристаллической структуры, которые в начальный момент времени будут иметь вид:

$$r_i(t^0) = \{x_i(t^0), y_i(t^0), z_i(t^0)\} = \{x_{1i}(t^0), x_{2i}(t^0), x_{3i}(t^0)\}, i = \overline{1, N}.$$

Зададим начальные условия. Считаем, что скорости атомов рассматриваемой системы $v_i(t^0) = \{u_i(t^0), v_i(t^0), w_i(t^0)\}$ $i = \overline{1, N}$ в начальный момент времени $t^0 = 0$ определяются соотношениями (3.21).

$$\begin{aligned} u_i^0 &= \sqrt{\frac{T_0 * k_b}{m_i}} * \zeta_1, \\ v_i^0 &= \sqrt{\frac{T_0 * k_b}{m_i}} * \zeta_2, \\ w_i^0 &= \sqrt{\frac{T_0 * k_b}{m_i}} * \zeta_3, \end{aligned} \quad (2.21)$$

здесь T_0 – температура, ζ – нормально распределенная случайная величина, k_b – постоянная Больцмана.

Граничные условия при МД-моделировании определяют внешние силы и объем пространства (расчетную область), в которой рассматривается динамический процесс. При МД-моделировании структурных свойств или перемещения отдельных молекул или кластеров граничные условия не применяются в предположении, что их поведение рассматривается в вакууме [3]. При моделировании процессов, проходящих в твердых телах, и их свойств применяются условия периодичности, которые говорят о том, что делать в случае, когда атом в ходе перемещений выходит за границу рассматриваемой области. Согласно этим условиям, если атом покидает элементарную ячейку с одной стороны, то он возвращается в нее обратно с противоположной стороны. Более подробно вопрос постановки граничных условий при МД-моделировании рассмотрен в [3,40].

При решении задачи Коши для системы дифференциальных уравнений первого порядка, разрешенных относительно производной, могут применяться различные численные методы. Как правило, в молекулярной динамике применяются методы решения задачи (3.20), учитывающие специфику динамической системы и особенности структуры правой части дифференциальных уравнений, входящих в систему. Методы используют тот факт, что в правые части уравнений, описывающих изменение импульса частиц, входят только слагаемые, зависящие от координат (потенциальное силовое поле), тогда как в правые части уравнений, описывающих изменение координат частиц, входят только скорости. Подробный обзор численных методов приведен, например, в монографиях [3,40,41]. Здесь приведем методы второго порядка, обеспечивающие компромисс между точностью и скоростью вычислений.

Метод Верле

Одним из наиболее распространенных подходов к решению задачи (3.20) является схема метода Верле[2]:

$$\mathbf{r}_i^{k+1} = 2\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_i^{k-1} + \tau_k^2 \sum_{\substack{i-1 \\ i \neq j}}^N f_{ij}(\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_j^k)$$

$$\mathbf{v}_i^k = (\mathbf{r}_i^{k+1} - \mathbf{r}_i^{k-1})/2\tau_k$$

Однако и здесь отчетливо прослеживается идея перешагивания. По сути метод Верле эквивалентен методу с перешагиванием и обладает теми же свойствами, но отличается организацией вычислительного процесса.

Метод скоростей Верле

В методе скоростей Верле [2] все координаты, скорости и ускорения частиц вычисляются в моменты времени, кратные временному шагу интегрирования τ_k . Сначала обновляются координаты частиц, затем в новых координатах рассчитываются ускорения (силы, действующие на частицы), после чего по средним за временной интервал значениям ускорений определяются новые скорости частиц:

$$\mathbf{r}_i^{k+1} = \mathbf{r}_i^k + \tau \mathbf{r}_i^k + \frac{\tau_k^2}{2m_i} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \mathbf{f}_{ij}(\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_j^k)$$

$$\mathbf{v}_i^{k+1} = \mathbf{v}_i^k + \frac{\tau_k^2}{2m_i} \left(\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \mathbf{f}_{ij}(\mathbf{r}_i^{k+1} - \mathbf{r}_j^{k+1}) + \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \mathbf{f}_{ij}(\mathbf{r}_i^k - \mathbf{r}_j^k) \right)$$

Эта численная схема имеет второй порядок точности и представляется оптимальной по соотношению точность – производительность. Она обладает большим запасом устойчивости по сравнению с предыдущими схемами, т.к. здесь присутствует неявный элемент при вычислении скоростей – скорость на новом временном слое рассчитывается из ускорения (силы) на новом слое. Следовательно, шаг по времени может быть увеличен.

Как уже отмечалось, важным вопросом является выбор шага по времени. С одной стороны, он должен быть достаточно большим, чтобы при приемлемых вычислительных затратах в расчете воспроизводилось поведение системы на значительных временных отрезках, с другой стороны, важна точность расчета, что диктует необходимость измельчения временного шага. Следует также учитывать ограничения, накладываемые требованием к устойчивости метода. Обычно шаг по времени находится методом проб и ошибок. Одна фемтосекунда – типичная пробная оценка шага, которую следует скорректировать с учетом начальной энергии и типа используемого потенциала. Часто, в физической системе выделяется самая высокая частота колебаний ω_{max} и шаг по времени выбирается из условия $\tau \omega_{max} \leq 2$. Выбор шага по времени диктуется, таким образом, точностью вычисления колебательного движения. Для вычисления ω_{max} можно использовать следующее выражение [3]: $\omega_{max} = \left(-\frac{1}{m_i} \frac{df}{dr}(r_{min}) \right)^{1/2}$, где r_{min} минимальное расстояние между атомами. При моделировании взаимодействия атомов с поверхностью временной шаг, как правило, выбирают таким образом, чтобы самый быстрый из выбитых атомов за один шаг перемещался не более, чем на 5% межатомного расстояния [3].

Необходимо отметить, что при МД-моделировании в расчетах обычно задействовано от нескольких тысяч до миллионов атомов. При таком количестве атомов даже вычисление расстояния между ними потребует очень большого времени, так как число необходимых операций пропорционально квадрату числа атомов. Еще большая часть компьютерного времени уходит на вычисление сил взаимодействия между ними. Как отмечалось ранее, для ускорения расчета расстояния между атомами и силы $F_i(t)$, действующей на i -ый атом в момент времени t , равной сумме сил, возникающих в результате взаимодействия с остальными $N-1$ атомами системы и внешними силами, обычно вводят радиус усечения r_c . В расчетах суммирование производится по всем соседним атомам, находящимся внутри сферы радиус которой равен радиусу r_c [3,40]. Таким образом, удастся добиться того, что число операций оказывается пропорциональным числу атомов рассматриваемой системы. Данный метод допускает эффективное распараллеливание при использовании многопроцессорных вычислительных систем. Вся область пространства разделяется между процессорами, на каждом шаге интегрирования процессор проводит вычисление внутри отведенной ему области с захватом граничных ячеек [3, 40].

Как отмечалось ранее, молекулярная динамика базируется на законах классической механики. В то же время, не следует ожидать, что при оптимизации параметров потенциала под отдельные процессы, такие двухмасштабные модели помогут универсально изучать различные ситуации, которые классической механикой просто не описываются. Утверждать, что потенциал будет иметь хорошую переносимость и быть универсальным, т.е. может быть использован для моделирования широкого класса задач будет не корректно. Например, сложности могут возникнуть при МД-моделировании процессов на поверхностях наноматериалов, в которых роль квантовых эффектов довольно высока.

2.5. Дискретно-элементное моделирование больших систем

Как уже отмечалось, возможности прямого молекулярно-динамического моделирования ограничены вычислительными ресурсами. При современном уровне развития вычислительной техники МД-моделирование позволяет изучать поведение систем, состоящих из десятков и сотен миллионов атомов, что примерно

соответствует нанометровому диапазону размеров (до 1 мкм) [41-45]. Дискретно-элементное моделирование больших систем может осуществляться путем обобщения классического варианта на случай использования в качестве дискретных элементов укрупненных частиц, состоящих из кластеров, объединения кластеров и т.д.[46,47].

Применение метода дискретных элементов возможно на различных масштабных уровнях. Характерный для данного семейства методов потенциал распараллеливания вычислений предоставляет возможность высокого пространственно-временного разрешения за счет наращивания количества дискретных элементов до десятков (сотен) миллионов [46,47].

Основной сложностью применения дискретно-элементных моделей является задание адекватных законов межэлементного взаимодействия.

Одной из первых реализаций метода применительно к двумерным задачам является задание механизма взаимодействия путем размещения между элементами двух виртуальных пружин (продольная и поперечная) со своими параметрами упругости. Таким образом, задаются продольные и сдвиговые напряжения в материале в зависимости от деформаций. При этом параметры упругости могут быть оценены по макроскопическому отклику материала на характерные воздействия. Метод был реализован в программном продукте PFC-2D (Particle Flow Code in 2 Dimensions) [48].

Другой весьма популярный подход связан с применением концепции клеточных автоматов. В основе этого подхода лежит представление материалов как совокупности элементов (клеточных автоматов), меняющих свое состояние в дискретные моменты времени по определенным правилам в зависимости от состояния данного элемента и его соседей в предшествующий момент времени. Эволюция системы автоматов определяется правилами перехода между состояниями, что дает альтернативу описанию процессов с использованием дифференциальных уравнений. Важным шагом в развитии данного подхода стало создание метода подвижных клеточных автоматов [49]. Его основным отличием является способность элементов к пространственному перемещению и введение понятия состояния к относительному положению пары автоматов. Это позволило применить метод к задачам механики разрушения.

В последнее время все больший интерес вызывают реализации метода дискретных элементов, основанные на применении различных потенциалов межчастичного взаимодействия [46]. В этом смысле данный подход аналогичен молекулярно-динамическому моделированию с той разницей, что возможен произвольный выбор масштабного уровня. В работе [50] показана перспективность применения такого подхода к исследованию откольной прочности материалов.

Для описания больших объемов дискретные элементы должны представлять собой объекты более крупного масштабного уровня (мезоуровня). При этом важнейшую роль играет задание адекватных законов межэлементного взаимодействия. Для того чтобы начать вычислительный эксперимент, необходимо задать начальное состояние системы, состоящей из дискретных частиц. Генерация начальных условий является отдельной задачей, так как начальное расположение частиц и их скорости могут существенно влиять на результаты вычислительного эксперимента. Задание начальных условий происходит на трех масштабных уровнях, которые условно можно назвать макро-, мезо- и микроуровни. На макроскопическом уровне задаются внешняя форма объектов моделирования и их макроскопические скорости. На мезоуровне задается размер частицы (уровень зерна). На микроуровне задается вид упаковки частиц (структура материала, уровень кристаллической решетки) и скорости хаотического движения (тепловое движение).

При дискретно-элементном моделировании макрообъектов на границах вычислительной области обычно используют периодические граничные условия. Как уже отмечалось, согласно этим условиям, если частица покидает область с одной стороны, то она возвращается обратно с противоположной стороны. Такой подход позволяет проводить моделирование макроскопической системы с меньшими компьютерными затратами и избежать поверхностных эффектов, обусловленных конечным размером вычислительной области.

2.6 Приложение к Главе 2

2.6.1 Примеры параметрической идентификации потенциалов межатомного взаимодействия для молекулярно-динамических расчётов

Квантово-механические расчёты являются очень вычислительно затратными, что не позволяет исследовать достаточно большие системы на достаточно длинных временных интервалах. Для проведения более полномасштабного моделирования необходимо прибегать к альтернативным моделям. Альтернативные модели — это всегда компромисс между точностью и скоростью вычислений. На данных занятиях в качестве альтернативной модели мы воспользуемся простейшим вариантом молекулярно-динамического моделирования.

В рамках молекулярно-динамического моделирования мы игнорируем сложность устройства атома и его электронной оболочки и заменяем все атомы абстрактными материальными точками. Материальные точки движутся в соответствии с простейшими уравнениями движения.

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{v}_i \\ \dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{a}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \end{array} \right.$$

В данных уравнениях остаётся одна неизвестная величина, а именно сила, действующая на атомы, со стороны соседей. Для того чтобы получить приближение силы используются эмпирические потенциалы взаимодействия атомов, получить силу из которых можно следующим образом:

$$\mathbf{F}_i = \nabla_i E$$

Здесь \mathbf{F}_i — сила, действующая на i -ый атом, E — полная энергия системы, а ∇_i — градиент по координатам i -го атома.

Формы этих потенциалов строятся исходя из типов химических связей, в которых состоят атомы. Конкретные же параметры для данных форм подбираются таким образом, чтобы хорошо воспроизводить известные свойства моделируемого материала. Известные свойства могут быть получены как из экспериментов, так и из квантово-механических расчётов и включают в себя как рассмотренные ранее энергию когезии и константы упругости, так и силы,

действующие на атомы при их смещении из положения равновесия. Все известные свойства можно собрать в единую функцию потерь и поставить задачу её минимизации, например, следующим образом:

$$L(\alpha) = \sum_i w_i (P_i(\alpha) - P_i^*)^2 \rightarrow \min_{\alpha}$$

Здесь α — набор параметров потенциала, $L(\alpha)$ — величина функции потерь в зависимости от набора параметров потенциала, P_i^* — целевое значение свойства материала, $P_i(\alpha)$ — значение свойства материала, вычисленное на заданном наборе параметров, w_i — вес или важность данного свойства. При существенной разнице абсолютных величин свойств имеет смысл брать относительные отклонения в свойствах чтобы большие по абсолютной величине свойства не подавляли малые, при этом важно не получить деления на ноль.

$$L(\alpha) = \sum_i w_i \left(\frac{P_i(\alpha) - P_i^*}{P_i^*} \right)^2 \rightarrow \min_{\alpha}$$

В рамках данной лабораторной работы мы будем использовать в качестве целевых величины, полученные в двух предыдущих лабораторных работах: *Ecoh*, *B*, *cij*.

Общий вид решения

Все свойства, которые мы будем вычислять в конце концов опираются на расчёт энергии нашего кристалла. Для того чтобы посчитать полную энергию системы для начала выберем потенциал. В качестве демонстрации воспользуемся потенциалом Морзе, одним из простейших парных потенциалов. В потенциале Морзе взаимодействие пары атомов описывается следующей формулой:

$$V(r) = D(\exp(-2\alpha(r - r_0)) - 2 \exp(-\alpha(r - r_0)))$$

Данный потенциал имеет три параметра: D — энергия связи двух атомов, r_0 — равновесное расстояние между атомами, α — параметр связанный с жёсткостью связи между атомами. Тогда полная энергия системы получается суммированием всех парных энергий взаимодействия.

$$E = \sum_{i \neq j} V(r_{ij})$$

Создадим функцию, которая будет вычислять энергию системы, используя заданный потенциал:

```

def morse_potential(matrix, lattice_constant, cutoff, d, alpha, r0):
    energy = 0
    for i in range(super_cell.shape[0]):
        for j in range(i):
            direction = matrix @ (np.remainder(super_cell[i] -
                                                super_cell[j] + 0.5, 1) - 0.5)
            distance = np.linalg.norm(direction) * lattice_constant
            if distance > cutoff:
                continue
            exp = np.exp(-alpha * (distance - r0))
            energy += d * exp * (exp - 2)
    return energy

```

Разберём входные параметры для данной функции с конца. Последние три параметра — это параметры потенциала, на которых вычисляется энергия. `cutoff` — радиус отсечения, расстояние за которым атомы считаются не взаимодействующими. `lattice_constant` — константа решётки. `matrix` — большинство свойств требуют некоторой деформации системы, все деформации задаются данной матрицей.

Для вычисления энергии перебираются все пары атомов, рассчитываются расстояния между ними с учётом периодичности системы и в случае их достаточной близости энергия их взаимодействия добавляется к общей энергии системы. Важно чтобы при расчётах все пары атомов взаимодействовали только единожды, то есть чтобы из всех периодических образов какого-либо атома, только один из образов находился внутри радиуса отсечения для любого другого атома. Этого можно добиться, повторив элементарную ячейку несколько раз во всех направлениях, таким образом, чтобы длина стороны ячейки была больше чем удвоенный радиус отсечения. Здесь за размноженную ячейку отвечает массив `super_cell`.

Далее построим целевую функцию:

```

def loss(params, properties):
    d = params[0]
    alpha = params[1]

```



```

r0 = params[2]
lattice_constant = properties['lattice_constant'] * repetitions
cutoff = properties['cutoff']
E_coh = properties['E_coh']
B = properties['B']
c11 = properties['c11']
eps = properties['eps']
volume = lattice_constant**3
matrix = np.array([[1, 0, 0], [0, 1, 0], [0, 0, 1]], dtype=float)
energy_base = morse_potential(matrix, lattice_constant, cutoff, d, alpha, r0)
energy_b_low = morse_potential(matrix * (1 - eps), lattice_constant,
                                cutoff, d, alpha, r0)
energy_b_high = morse_potential(matrix * (1 + eps), lattice_constant,
                                cutoff, d, alpha, r0)
matrix[0, 0] = 1 - eps
energy_c11_low = morse_potential(matrix, lattice_constant, cutoff,
                                  d, alpha, r0)
matrix[0, 0] = 1 + eps
energy_c11_high = morse_potential(matrix, lattice_constant, cutoff,
                                   d, alpha, r0)
E_coh_cur = energy_base / super_cell.shape[0]
B_cur = (energy_b_low - 2 * energy_base +
         energy_b_high) / eps**2 / 9 / volume * 160.2
c11_cur = (energy_c11_low - 2 * energy_base
          + energy_c11_high) / eps**2 / volume * 160.2
error = (((E_coh - E_coh_cur)/abs(E_coh))**2 + ((B - B_cur)/abs(B))**2 +
         ((c11 - c11_cur)/abs(c11))**2)
return error

```

У данной функции первый параметр — это вектор свободных переменных, а второй это словарь свойств системы. Целевая функция — это невзвешенная сумма квадратов относительных разностей. В качестве набора свойств воспользуемся свойствами, полученными ранее.

```

properties = dict(
    lattice_constant=6.64970915332,
    cutoff=6,
    E_coh=-3.16,
    B=36.44107583606014,
    c11=52.0666807586258,
    eps=0.01,
)

```

В качестве методов оптимизации можно использовать процедуры оптимизации из пакета `scipy`, который содержит как реализации методов безградиентной оптимизации, так и реализации методов, использующих информацию о градиентах, которую можно получить численным дифференцированием. Важно задать разумные границы поиска и начальные приближения, иначе оптимизация может сходиться в плохие локальные минимумы, так как целевая функция обычно является многоэкстремальной. Также многоэкстремальность целевой функции в общем случае не позволяет получить глобальный минимум за один запуск процедуры локальной оптимизации, поэтому, для получения разумного набора параметров, необходимо провести множество запусков процедуры локальной оптимизации из различных стартовых точек.

```

result = opt.minimize(loss, [3, 6, 2.8], args=(properties,),
                    method='Nelder-Mead',
                    bounds=[(1, 15) for _ in range(3)])
result = opt.minimize(loss, [3, 6, 2.8], args=(properties,),
                    method='trust-constr',
                    options=dict(initial_tr_radius=0.1),
                    bounds=[(1, 15) for _ in range(3)])

```

**Решение задачи идентификации параметров потенциалов
для моделирования кристаллических структур**

Пример подбора параметров для потенциала Терсоффа

$$E = \sum_i E_i$$

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) (f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij}))$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R - D \\ \frac{1}{2} \left(1 - \sin \left(\frac{\pi r - R}{D} \right) \right) & R - D \leq r < R + D \\ 0 & R + D \leq r \end{cases}$$

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r)$$

$$b_{ij} = (1 + (\beta \zeta_{ij})^n)^{-1/(2n)}$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g(\theta_{jik}) \exp(\lambda_3^m (r_{ij} - r_{ik})^m)$$

$$g(\theta) = \gamma \left(1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (\cos \theta - \cos_0)} \right)$$

Фиксированные параметры: $R, D, m, \gamma, \lambda_3$.

R и D выбираются исходя из геометрии так, чтобы сглаживание проходило где-то между первым и вторым уровнями ближайших соседей, но не задевало их.
 $m = 3, \gamma = 1, \lambda_3 = 0$.

Свободные параметры: $A, B, \lambda_1, \lambda_2, \beta, n, b, c, \cos_0$. В таблице ниже приведены интервалы, в которых можно найти разумные наборы параметров, но если вы видите, что оптимизация постоянно выходит на границу, то их можно немного расширить.

Интервалы для поиска параметров потенциала Терсоффа

Параметр	Нижняя граница	Верхняя граница
A	500	5000
B	100	1000
λ_1	0.5	5
λ_2	0.5	5
β	5e-8	5e-6
n	0.2	2
c	5000	500000
d	1	100
\cos_0	-0.2	-0.8

Данные для валидации

Параметры потенциала Терсоффа

Параметр	Значение
Константа решётки	5.5
R	3.0
D	0.2
A	3200
B	95
λ_1	3.2
λ_2	1.3
B	0.3
N	23
C	4.8
D	2
\cos_0	0
Решётка	Алмазная

Результаты вычисления энергий

Деформация	Энергия [эВ]
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	-5.227708754674606
$\begin{pmatrix} 1 & 0.05 & 0 \\ 0.05 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	-5.1717854205310845

Пример подбора параметров для потенциала RGL

$$E = \sum_i (E_{A_i} - \sqrt{E_{R_i}})$$

$$E_{A_i} = \sum_{i \neq j} f_c(r_{ij}) a \exp\left(-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right)$$

$$E_{R_i} = \sum_{i \neq j} f_c(r_{ij}) \xi^2 \exp\left(-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R - D \\ \frac{1}{2} \left(1 - \sin\left(\frac{\pi r - R}{2D}\right)\right) & R - D \leq r < R + D \\ 0 & R + D \leq r \end{cases}$$

Фиксированные параметры: R , D .

R и D выбираются исходя из геометрии для включения четырёх/пяти уровней ближайших соседей.

Свободные параметры: a, ζ, p, q, r_0 . В таблице ниже приведены интервалы в которых можно найти разумные наборы параметров, но если вы видите что часто оптимизация выходит на границу, то их можно немного расширить.

Интервалы для поиска параметров потенциала RGL

Параметр	Нижняя граница	Верхняя граница
A	0.01	1
Ξ	0.5	5
P	5	40
Q	0.5	10
r_0	0.95 равновесных расстояний	1.05 равновесных расстояний

Данные для валидации

Параметры потенциала RGL

Параметр	Значение
Константа решётки	4.085
R	5.0
D	0.5
A	0.1028
Ξ	1.178
P	10.928
Q	3.139
r_0	2.89
Решётка	Гранецентрическая

Результаты вычисления энергий

Деформация	Энергия [эВ]
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	-2.9349427932749057
$\begin{pmatrix} 1 & 0.05 & 0 \\ 0.05 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	-2.908037481350278

Дополнительные замечания

Так как ваша процедура расчёта энергии системы будет вызываться на каждом шаге оптимизации при чём возможно и не один раз, важно реализовать её максимально эффективно с точки зрения вычислительных затрат.

Отсекайте вычисления при первой возможности, например, не следует считать сложное выражение, если известно, что оно будет в дальнейшем умножено на ноль.

Так как кристаллы у вас заданы жёстко вы можете воспользоваться своими знаниями о их структуре, а именно тем фактом, что каждая элементарная ячейка полностью эквивалентна любой другой, поэтому достаточно посчитать только энергию атомов одной ячейки, а не всей размноженной суперячейки. Для этого вы можете ограничить самый внешний цикл ваших вычислений только четырьмя/восемью атомами начальной ячейки и не перебирать в нём остальные. Ограничить можно только внешний цикл, так как внутренние отвечают за перебор соседей, которые все должны быть учтены.

Задание

Проведите идентификацию параметров потенциалов, таким образом, чтобы полученный потенциал воспроизводил свойства вашего материала, рассчитанные при помощи квантово-механических расчётов. Сохраните несколько различных наборов параметров с наименьшим средним квадратичным отклонением.

Варианты лабораторной работы № 4

Вариант	Элемент	Тип решётки	Потенциал
1	Al	Гранецентрическая	RGL
2	C	Алмазная	Терсоффа
3	Ca	Гранецентрическая	RGL
4	Cu	Гранецентрическая	RGL
5	Ge	Алмазная	Терсоффа
6	Pd	Гранецентрическая	RGL
7	Rh	Гранецентрическая	RGL
8	Si	Алмазная	Терсоффа
9	Sr	Гранецентрическая	RGL

Список использованных источников к Главе 2

1. R. Lesard. Introduction to Computational Materials Science. Fundamentals to Applications//Cambridge University Press. 2013. С.414. ISBN: 978-0-521-84587-8 Handback.
2. Хокни Р., Иствуд Дж. Численное моделирование методом частиц//М: Мир.1987.
3. Зализняк В.Е. Основы вычислительной физики. Часть 2. Введение в методы частиц. – Москва – Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2006. – 156 с.
4. Jones J.E. and Ingham A.E. 1925. On the calculation of certain crystal potential constants, and on the cubic crystal of least potential energy. Proceedings of the Royal Society of London. Series A.107.636-653.
5. Daw, Murray S.; Mike Baskes (1984). «Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals». Physical Review B (American Physical Society) 29 (12): 6443–6453. DOI:10.1103/PhysRevB.29.6443
6. Потенциал RGL Rosato V., Guillope M., Legrand B. Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model
7. Cleri F. Posato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys.

8. Tersoff J. New empirical approach for the structure and energy of covalent systems // *Phys. Rev. B.*, 1988, V. 37, p.6991–7000.
9. Tersoff, J. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon. *Physical Review Letters* 61, 25 (1988): 2879.
10. Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys. Rev. B* 1989, 39, p. 5566-5568.
11. Brenner D.W. Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films // *Phys. Rev. B.*, 1990, V. 42, p. 9458–9471.
12. Brenner D.W., Shenderova O.A., Harrison J.A., et al. // *J. Phys. Condens. Matter.* 2002. № 14. P. 783–802.
13. Brenner D.W. Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films // *Phys. Rev. B.*, 1990, V. 42, p. 9458–9471.
14. Степанов А.В., Филиппов Г.М., Михайлов А.Н., Гусейнов Д.В., Васильев В.К., Тетельбаум Д.И. Моделирование и экспериментальное изучение каналирования ионов в массивах углеродных нанотрубок/ *Физика твердого тела. Вестник Нижегородского университета им. Лобачевского.* 2013 г. №2(2). С.39-45.
15. Yamaguchi Y. and S. Maruyama A Molecular Dynamics Simulation of the Fullerene Formation Process. *Chem. Phys. Lett.*, (1998), 286, (3,4), 336-342.
16. Shigeo Maruyama Molecular Dynamics Method for Microscale Heat Transfer. W.J. Minkowycz and E. M.Sparrow (Eds), *Advances in Numerical Heat Transfer*, vol. 2, Chap. 6, pp. 189-226, Taylor & Francis, New York 2000.
17. Lebedeva Irina V., Andrey A. Knizhnik, Andrey M. Popov, Yurii E. Lozovikda and Boris V. Potapkin Interlayer interaction and relative vibrations of bilayer graphene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011,13, P. 5687-5695.
18. A.N. Kolmogorov and V.H. Crespi Registry-dependent interlayer potential for graphitic systems. *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 2005, 71, 235415.
19. Stellingier F.H. and T.H.Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon//*Phys.Rev. B.*31, 5262-5271(1985).
20. Powell D. Elasticity, Lattice Dynamics and Parameterisation Techniques for the Tersoff Potential Applied to Elemental and Type III-V Semiconductors : дис. – University of Sheffield, 2006.
21. Абгарян К.К., Быков Н.В., Мутигуллин И.В. Применение параллельных вычислений и метода молекулярной динамики для моделирования роста многослойных полупроводниковых наноструктур // *Материалы IX международной конференции по неравновесным процессам в соплах и струях (NPNJ 2012)*, 25-31 мая 2012 г., Алушта, с. 457-459. М.: Изд-во МАИ, 2012.
22. Абгарян К.К., Посыпкин М.А. Применение оптимизационных методов для решения задач параметрической идентификации потенциалов межатомного взаимодействия.// *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.* 2014, Т. 54. № 12. С.1994-2001
23. Абгарян, К.К., Володина О.В., Уваров С.И. Математическое моделирование процессов формирования кластеров точечных дефектов на базе молекулярно-динамического подхода/ *Известия вузов. Материалы электронной техники.* 2015 г. № 1. С. 31-42.
24. Мажукин В.И., Шапранов А.В., Руденко А.В. Сравнительный анализ потенциалов межатомного взаимодействия для кристаллического кремния// *Mathematica Montisnigri*, Vol. XXX(2014).С.56-75.
25. Murnaghan F.D.. *Proc.Nat.Acad.Sci.*30, 244 (1944)
26. Кителъ Ч. Введение в физику твердого тела / Москва, Издательство Наука, 1978.
27. Gonis A. *Theoretical materials science* (2000)
28. W. Kohn, L.J. Sham, Self - consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A (1965), p. 1133-1138.

29. Ali M.M., Storey C., Torn A. Application of Stochastic Global Optimization Algorithms to Practical Problems // *J. of optimization theory and app.*, 1997, Vol. 95, No. 3, pp. 545-563.
30. Евтушенко Ю.Г., Малкова В.У., Станевичюс А.А. Параллельный поиск глобального экстремума функций многих переменных // *Журнал вычислительной математики и математической физики*. 2009. т. 49, №2, с. 255-269.
31. Kirkpatrick, S.; Gelatt Jr, C. D.; Vecchi, M. P. (1983). "Optimization by Simulated Annealing". *Science*. 220 (4598): 671–680.
32. Гладков Л.А., Курейчик В. В., Курейчик В. М. Генетические алгоритмы: Учебное пособие. — 2-е изд. — М: Физматлит, 2006. С. 320. ISBN 5-9221-0510-8.
33. J.A. Nelder and R. Mead, *Computer Journal*, 1965, vol 7, pp 308—313.
34. А.В. Аттегов, С.В. Галкин, В.С. Зарубин. Метод Хука - Дживса // *Методы оптимизации*. — М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. С. 285. 440 с. (Математика в техническом университете; Вып. XIV).
35. Дегтяренко Н.Н. Описание программных пакетов для квантовых
36. Попов А.М. Вычислительные нанотехнологии. - М.: МАКС Пресс, 2009. - 280 с.
37. Боресков А.В., Харламов А.А. Основы работы с технологией CUDA. Издательство «ДМК Пресс», 2011.
38. B.Gaster, L.Howes, D.R.Kaeli, D.Schaa. *Heterogeneous Computing with Open GL*. Morgan Kaufmann. 2011.
39. Open ACC: <http://en.wikipedia.org/OpenACC>
40. Годунов С.К., Киселев С.П., Куликов И.М., Мали В.И. Моделирование ударно-волновых процессов в упругопластических материалах на различных (атомный, мезо и термодинамический) структурных уровнях // Издательство: Ижевский институт компьютерных исследований, 2014. 279 С. ISBN: 978-5-4344-0217-0.
41. Метод Чехарда
42. T.E. Karakasidis, C.A. Charitidis, *Multiscale modeling in nanomaterials science // Mat. Science & Engineering C*, 27 (2007), 1082-1089.
43. Раткин Л. Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях // *Наноиндустрия*. 2009. № 1. С. 46-47.
44. Зинченко Л.А., Шахнов В.А. Особенности математического моделирования в задачах проектирования наносистем // *Информационные технологии и вычислительные системы*, 2009, № 4, стр. 84-92.
45. Кривцов А.М., Кривцова Н.В. Метод частиц и его использование в механике деформируемого твердого тела // *Дальневост. матем. журн.*, т. 3, № 2 (2002), 254–276.
46. Кривцов А.М. Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой // М.: Физматлит, 2007. – 304 с.
47. Car R., Parrinello M., *Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory // Physical Review Letters*, 1985, 55 (22): 2471–2474.
48. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Наука, 1990. – 176 с.
49. Трушин О.С. и др. Исследование диффузионных процессов на поверхности металлов методом самообучаемого кинетического Монте-Карло // *Математическое моделирование*, 2007, т. 19, № 3, стр. 116 – 126.
50. Реклайтис А.С., Мицкявичюс. Метод Монте-Карло в физике полупроводников // М.: Изд-во «Знание», 1988г., 30 с.

Научное издание

АБГАРЯН Каринэ Карленовна
ЖУРАВЛЕВ Андрей Андреевич

МЕТОДЫ МНОГОМАСШТАБНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
В ЗАДАЧАХ ЦИФРОВОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Монография

Издательство «МАКС Пресс»
Главный редактор: *Е.М. Бугачева*
Обложка: *А.В. Кононова*

Отпечатано с готового оригинал-макета

Подписано в печать 21.12.2022 г.
Формат 70х100 1/16. Усл.печ.л. 9,75.
Тираж 500 (1–150) экз. Изд. № 197

Издательство ООО «МАКС Пресс»
Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы,
МГУ им. М.В. Ломоносова, 2-й учебный корпус, 527 к.
Тел. 8(495)939-3890/91. Тел./Факс 8(495)939-3891.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных материалов в ООО «Фотоэксперт»
109316, г. Москва, Волгоградский проспект, д. 42,
корп. 5, эт. 1, пом. I, ком. 6.3-23Н