

Ордена Ленина  
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ  
им. М.В.Келдыша  
Российской академии наук

**В.И. Мажукин, А.В. Шапранов**

**Молекулярно-динамическое моделирование  
процессов нагрева и плавления металлов.  
I. Модель и вычислительный алгоритм**

Москва - 2012

**В.И. Мажукин, А.В. Шапранов**

Математическое моделирование процессов нагрева и плавления металлов.  
Часть I. Модель и вычислительный алгоритм

**Аннотация.** Рассматривается молекулярно-динамическое (МД) моделирование физических свойств чистого металлического алюминия (*Al*) с целью исследования его поведения при фазовых превращениях плавление – кристаллизация, т.е. при переходе твердое тело – жидкость. Часть I содержит математическое описание рассматриваемой проблемы и разработку вычислительного алгоритма. В части II представлены результаты вычислительного эксперимента, в котором получены температурные зависимости ряда теплофизических характеристик металла. Подтверждена возможность образования сильно перегретых метастабильных состояний твердой фазы при быстром нагреве *Al*.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, потенциал взаимодействия, термостат, баростат, параметр порядка, температура, давление, фазовые превращения, плавление, кристаллизация.

**V.I. Mazhukin, A.V. Shapranov**

Molecular-dynamic modeling of processes of heating and melting of metals.  
Part I. Model and computational algorithm.

**Abstract.** Molecular-dynamic modeling of physical properties of pure metallic Aluminum is considered. The aim of investigation is the behavior during melting-crystallization phase transformations i.e. during solid-liquid transition. Part I contains mathematical description of the considered problem and development of computational algorithm. Part II contains the results of the computational experiment with the obtained temperature dependencies of several thermo-physical properties of metal. The possibility of formation of highly overheated metastable states of solid phase during rapid heating of Al is confirmed.

**Key words:** molecular dynamics, the interaction potential, thermostat, barostat, the order parameter, temperature, pressure, phase transitions, melting, crystallization.

---

Работа поддержана Отделением математических наук РАН (проект 3-ОМН), Российским фондом фундаментальных исследований. (проекты №№ 10-07-00246, 12-07- 00436).

## 1. Введение

Математическое моделирование и вычислительный эксперимент плодотворно развиваются и в настоящее время рассматриваются как мощное средство теоретического исследования нелинейных проблем в физике, химии, биологии, материаловедении и других областях. Вычислительный эксперимент, являющийся важным звеном, объединяющим теорию и натурный эксперимент, для своей постановки требует разработки соответствующих моделей, определения всех свойств исследуемых веществ, разработки вычислительных алгоритмов и создания программных кодов. Современное описание процессов нагрева и фазовых трансформаций в металлах осуществляется в рамках 2-х классов моделей: континуальных и континуально - атомистических. Континуальные модели опираются на уравнения механики сплошной среды, как правило, представляющие собой уравнения в частных производных, с соответствующими граничными условиями и уравнениями состояний. Континуально – атомистический подход опирается на модели молекулярной динамики и используется для описания кинетики различных процессов, в том числе кинетики гомогенных фазовых переходов.

Суть метода молекулярной динамики (МД) состоит в прямом нахождении траекторий атомов (молекул) в соответствии с заданными свойствами межмолекулярного взаимодействия [1-21]. В настоящей работе рассматривается математическое описание, разработка вычислительного алгоритма и применение МД метода для исследования нагрева, плавления и кристаллизации металла, т.е. для исследования кинетики фазового превращения I-го рода. Большое внимание уделяется методическим аспектам молекулярно-динамического моделирования.

## 2. Математическая модель

Математическая модель состоит из системы дифференциальных уравнений, их разностного аналога (разностной схемы), потенциала межатомного взаимодействия, специфически определяемых начальных и граничных условий.

### *2.1 Система уравнений*

В основе метода молекулярной динамики (МД) лежит модельное представление о многоатомной молекулярной системе, в которой все атомы представлены материальными точками, движение которых

описывается в классическом случае уравнениями Ньютона. Таким образом, имеется  $N$  точечных частиц, каждая из которых

- имеет массу, радиус-вектор и скорость соответственно  $m_i, \vec{r}_i, \vec{v}_i$ , где  $i = 1 \dots N$ ;
- взаимодействует с остальными посредством сил  $\vec{F}_i = -\frac{\partial U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i}$ , где  $U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$  – потенциальная энергия взаимодействия системы из  $N$  частиц;
- взаимодействует с внешними полями посредством силы  $\vec{F}_i^{ext}$ .

Тогда эволюция данной модели будет описываться системой  $2N$  обыкновенных дифференциальных уравнений движения:

$$\begin{cases} m_i \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \vec{F}_i + \vec{F}_i^{ext} \\ \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i \end{cases} \quad (1)$$

$i = 1 \dots N$

Для интегрирования системы уравнений (1) требуется знание координат и скоростей  $(\vec{r}_i, \vec{v}_i)|_{t=0}$  в начальный момент времени  $t = 0$  всех  $N$  частиц.

## 2.2 Начальные условия

В задачах, решаемых с помощью молекулярной динамики, наиболее интересным является моделирование эволюции конденсированной среды, охватывающее широкий круг теплофизических, механических, биохимических процессов. Т.е. в начальный момент времени моделируемая среда представляет собой кристалл, поликристалл либо жидкость.

В случае кристаллической среды подготовка начальных условий производится в три этапа. На первом этапе рассчитывается приблизительное значение постоянной решетки  $a_T$  при температуре  $T$  для бесконечного во всех направлениях образца, находящегося в покое и равновесии при нулевом давлении. Для этого строится решетка с постоянной  $\tilde{a} = 1$ . Потенциальная энергия  $i$ -ой частицы является функцией расстояний до окружающих частиц (не зависит от положения начала координат):  $u_i = u(r_{i1} \dots r_{ij} \dots r_{iN})$ ,  $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ,  $j \neq i$ . Поэтому для частицы, находящейся в начале координат  $(0, 0, 0)$ , может быть записано уравнение, следующее из теоремы о вириале:

$$\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N r_{0j} \frac{\partial u(r_{01} \dots r_{0j} \dots r_{0N})}{\partial r_{0j}} = 3k_B T, \quad r_{0j} = a_T \tilde{r}_{0j} \quad (2)$$

Здесь  $\tilde{r}_{0j} = \sqrt{\tilde{x}_{0j}^2 + \tilde{y}_{0j}^2 + \tilde{z}_{0j}^2}$  – безразмерное расстояние от начала координат до  $j$ -ой частицы в узле решетки,  $k_B$  – постоянная Больцмана. При этом число частиц  $N$  должно быть достаточным для того, чтобы область пространства, занимаемая ими вокруг нулевой частицы, содержала шар радиуса  $r_{cr}$  – такого, чтобы значениями потенциала для  $r > r_{cr}$  можно было пренебречь. Уравнение (2) определяет зависимость постоянной решетки  $a_T$  от температуры  $T$ . Получаемое таким образом значение  $a_T$  оказывается заниженным, т.к. не учитываются отклонения координат частиц от положений равновесия. Для более точного расчета необходимо уравнение (2) усреднять по отклонениям.

На втором этапе задаются координаты частиц. В узлах кристаллической решетки находятся невозмущенные положения атомов, соответствующие минимуму потенциальной энергии. Далее могут быть заданы случайные отклонения от равновесия с использованием, например, преобразования Бокса-Мюллера [1]:

$$\delta = \cos(2\pi\varphi) \sqrt{-2\ln(r)}, \quad (3)$$

где  $\varphi, r$  – независимые случайные величины, равномерно распределенные на интервале  $(0, 1]$ . Величина  $\delta$  оказывается нормально распределенной с математическим ожиданием 0 и дисперсией 1. Абсолютное значение дисперсии должно быть задано таким, чтобы суммарное отклонение потенциальной энергии системы частиц от минимума было равно их суммарной кинетической энергии при температуре  $T$ . Однако, часто ограничиваются построением невозмущенной кристаллической решетки с периодом  $a_T$ , задавая при этом кинетическую энергию системы частиц соответствующую удвоенной температуре  $2T$  с проведением последующей релаксации моделируемого объекта, в течение которой достаточно быстро происходит выравнивание тепловой и потенциальной энергии.

На третьем этапе задаются скорости частиц в соответствии с распределением Максвелла для температуры  $T$  либо  $2T$ , в зависимости от того задавались ли отклонения от положений равновесия на предыдущем этапе подготовки начальных условий. Для этого также можно воспользоваться преобразованием (3).

Далее проводится релаксация моделируемого объекта для более точного выведения макроскопических параметров в начальные значения, а также установления стационарного состояния системы. Поскольку

постоянная решетки  $a_T$  задается в начальных условиях одинаковой для всей среды, а моделируемый объект часто имеет конечный размер, по крайней мере, в одном направлении (например, нанопленка), то в этом направлении в начальный момент времени на частицы в окрестности границ объекта действуют нескомпенсированные силы. Это приводит к возникновению нежелательных акустических вибраций. Для их эффективного подавления в исходную систему уравнений (1) вводится трение:

$$\begin{cases} \frac{d\vec{v}_i}{dt} = \frac{\vec{F}_i}{m_i} - \beta\vec{v}_i \\ \frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i \end{cases} \quad (4)$$

$$i = 1 \dots N$$

Совместное применение трения и термостата, возвращающего энергию в хаотическую составляющую движения частиц для удержания заданной температуры  $T$ , позволяет достаточно быстро вывести систему в стационарное состояние. После приведения системы в состояние покоя, несколько измененные значения постоянной решетки, учитывающие влияние границ объекта, будут получены автоматически.

Кроме того, в процессе релаксации, напряжения (давление) в системе с помощью баростата могут быть выведены на требуемый для дальнейшего моделирования уровень.

Больше внимания термостатам и баростатам будет уделено далее.

### 2.3 Разностная аппроксимация

Существенной особенностью молекулярно-динамического моделирования является необходимость рассчитывать траектории огромного количества частиц. Так для кубика из алюминия (гранцентрированная решетка с постоянной  $a = 0.405$  нм) с ребром  $L = 0.1$  мкм оценка числа частиц  $N = 4L^3/a^3 \approx 6 \cdot 10^7$ .

Как оптимальный компромисс между вычислительной эффективностью и требованиями точности, устойчивости широкое распространение в молекулярно-динамическом моделировании получил алгоритм Верле [2] в его наиболее удобной, так называемой, скоростной форме. Предлагаемая далее его модификация содержит в отличие от оригинала еще трение. Для системы уравнений (4) с вязкостью может быть записана следующая конечно разностная аппроксимация:

$$\frac{\bar{v}^{k+1} - \bar{v}^k}{\Delta t} = \frac{\bar{a}^k + \bar{a}^{k+1}}{2} - \beta \frac{\bar{v}^{k+1} + \bar{v}^k}{2} \Rightarrow \bar{v}^{k+1} \left( 1 + \frac{\beta \Delta t}{2} \right) = \overbrace{\bar{v}^k \left( 1 - \frac{\beta \Delta t}{2} \right) + \frac{\bar{a}^k \Delta t}{2}}^{\bar{v}_*^{k+1/2}} + \frac{\bar{a}^{k+1} \Delta t}{2}$$

$$\frac{\bar{r}^{k+1} - \bar{r}^k}{\Delta t} = \bar{v}_*^{k+1/2} \Rightarrow \bar{r}^{k+1} = \bar{r}^k + \bar{v}_*^{k+1/2} \Delta t = \bar{r}^k + \bar{v}^k \Delta t + \frac{(\bar{a}^k - \beta \bar{v}^k) \Delta t^2}{2}$$

Здесь верхний индекс  $k$  – номер шага по времени,  $\bar{a} = \vec{F}/m$  – ускорение, индекс  $i$  (номер частицы) опущен. Определение промежуточной скорости в полцелый момент времени

$$\bar{v}_*^{k+1/2} = \bar{v}^k \left( 1 - \frac{\beta \Delta t}{2} \right) + \frac{\bar{a}^k \Delta t}{2}$$

эквивалентно разностной аппроксимации

$$\frac{\bar{v}_*^{k+1/2} - \bar{v}^k}{\Delta t/2} = \bar{a}^k - \beta \bar{v}^k.$$

В итоге, вычислительный алгоритм Верле в скоростной форме для системы (4) с вязкостью формулируется следующим образом. Предполагая, что все величины известны на момент времени  $t_k$ , переход к следующему моменту времени  $t_{k+1} = t_k + \Delta t$  производится по формулам

$$\begin{aligned} \bar{v}_*^{k+1/2} &= \bar{v}^k \left( 1 - \frac{\beta \Delta t}{2} \right) + \frac{\bar{a}^k \Delta t}{2} \\ \bar{r}^{k+1} &= \bar{r}^k + \bar{v}_*^{k+1/2} \Delta t \\ \bar{a}^{k+1} &= -\frac{\text{grad}(U^{k+1})}{m} \\ \bar{v}^{k+1} &= \frac{\bar{v}_*^{k+1/2} + \frac{\bar{a}^{k+1} \Delta t}{2}}{1 + \frac{\beta \Delta t}{2}} \end{aligned} \quad (5)$$

Схема Верле не является консервативной в смысле точного выполнения закона сохранения энергии в разностном виде. Однако, статистически для системы частиц этот закон выполняется вполне удовлетворительно.

#### 2.4 Граничные условия

Система (4) представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений. Для ее решения требуются только

начальные условия. Граничные условия отсутствуют. Однако, при моделировании объектов сформированных системой частиц часто возникают дополнительные требования, которые могут быть удовлетворены наложением условий на границах объекта.

**Покажем на примере.** Предположим, целью моделирования является изучение процесса лазерного нагрева тонкой металлической пластины (пленки) толщиной  $H$ , находящейся в вакууме. Пластина формируется совокупностью точечных частиц, расположенных в узлах кристаллической решетки. Для моделирования выделяется конечная расчетная область размерами по осям  $L_x \times L_y \times L_z$ , которая содержит часть пластины  $L_x \times L_y \times H$  (рис.1). Таким образом, в направлении координатных осей  $X$  и  $Y$  пластина бесконечна, а расчетная область конечна. Чтобы смоделировать взаимодействие с частью, не вошедшей в расчетную область, вдоль координатных осей  $X$  и  $Y$  используют периодические граничные условия с периодами  $L_x$  и  $L_y$  соответственно.

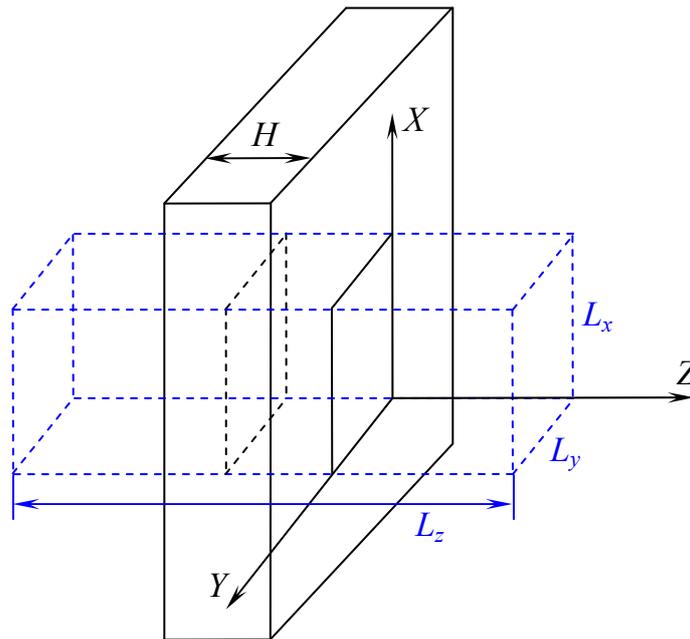


Рис.1. Расчетная область для моделирования бесконечной пластины.

Периодические граничные условия по  $x$  подразумевают, что частицы с координатой  $x$  в пределах  $0 \leq x < L_x$ , точно воспроизводят частицы  $kL_x \leq x < (k+1)L_x$  для любых целых  $k \neq 0$ . То есть, частица, покидающая расчетную область через верхнюю границу  $x = L_x$ , заменяется на частицу с таким же значением скорости, но вошедшую в расчетную область через нижнюю границу  $x = 0$ . Если штрихами пометить величины, относящиеся к новой частице, то

$$\begin{cases} \vec{v}' = \vec{v} \\ x' = (x - L_x) \in [0, L_x) \text{ для } L_x \leq x < 2L_x \\ y' = y \\ z' = z \end{cases} \quad (6a)$$

Аналогично для частицы, покидающей расчетную область через нижнюю границу  $x = 0$ :

$$\begin{cases} \vec{v}' = \vec{v} \\ x' = (x + L_x) \in [0, L_x) \text{ для } -L_x \leq x < 0 \\ y' = y \\ z' = z \end{cases} \quad (6б)$$

Второй важный аспект периодических граничных условий – сила и потенциальная энергия взаимодействия для частиц из приграничных областей:  $0 \leq x < r_{cr}$  и  $(L_x - r_{cr}) \leq x < L_x$ , где  $r_{cr}$  – радиус обрезания потенциала (предполагается, что силами взаимодействия на расстояниях  $r > r_{cr}$  можно пренебречь).

Взаимодействие частицы  $i$ , координата  $x_i$  которой находится в интервале  $(L_x - r_{cr}) \leq x_i < L_x$  с частицами, находящимися за пределами расчетной области  $L_x \leq x'_j < (L_x + r_{cr})$ , моделируется с использованием частиц  $0 \leq x_j < r_{cr}$  из расчетной области, радиус-векторы которых корректируются следующим образом при расчете силы взаимодействия  $\vec{F}_{ij} = \vec{F}_{(\dots\vec{r}'_j\dots)}(\vec{r}_i)$ :

$$\vec{r}'_j = \vec{r}_j + \vec{e}_x L_x, \quad (7)$$

где  $\vec{e}_x$  – единичный орт оси  $X$ .

Очевидно, все вышесказанное в равной степени относится и к периодическим граничным условиям вдоль координатной оси  $Y$ .

Вопрос о погрешности, вносимой периодическими граничными условиями, связан с искажением, вносимым в затухание фононных мод в кристалле. Очевидно, раздвигание границ уменьшает влияние на спектр фононных мод.

В направлении оси  $Z$  пластина конечна и ее поверхности свободны от внешних воздействий (за исключением нагрева внешним источником энергии). Поэтому никаких специальных граничных условий в этом направлении не требуется.

**Пример 2.** При исследовании лазерно-иницированных откольных и абляционных явлений оказывается принципиальным требование корректного воспроизведения картины возникающих напряжений в объекте моделирования. В силу большого объема вычислений молекулярно-динамическая расчетная область на сегодняшний день имеет весьма ограниченные пространственные размеры. Поэтому МД-моделирование указанных явлений для протяженных объектов (длинный стержень, толстая пластина) оказывается возможным лишь с использованием специального подхода. Предполагая, что МД расчетная область охватывает зону, в которой собственно происходит откол или абляция вещества, для корректного воспроизведения картины возникающих напряжений в этом случае возникает требование избежать отражения лазерно-иницированной волны давления от внутренней границы этой области. В подобных случаях используют, так называемые, безотражательные граничные условия [3].

В [3] для реализации этого условия предлагается ввести дополнительную силу, действующую параллельно нормали к поверхности на частицы в приграничной области:

$$F_w(u) = -S_p Z u, \quad (8)$$

где  $u$  – мгновенная скорость граничной поверхности,  $Z = \rho c_s$  – акустический импеданс,  $S_p$  – площадь поверхности, приходящаяся на одну частицу,  $\rho$  – массовая плотность,  $c_s$  – скорость звука.

Таким образом, конкретные конфигурации численных экспериментов порождают требования, удовлетворяемые наложением тех или иных граничных условий.

### 2.5 Потенциалы взаимодействия

Ключевым элементом всего метода молекулярной динамики является выбор потенциала взаимодействия частиц. Исторически сформировалось два подхода к решению проблемы межатомных и межмолекулярных взаимодействий: так называемый “первопринципный” подход и метод полуэмпирических потенциалов.

**“Первопринципный”** подход стал возможен благодаря развитию идей квантовой механики в период 1925-1927 гг. Он основывается на решении уравнения Шредингера для конденсированной среды, рассматриваемой как совокупность взаимодействующих ядер и электронов. Такое решение оказывается возможным лишь с использованием упрощающих приближений, что порождает ряд методов в рамках данного подхода.

Уже в 1927 г. Гайтлером и Лондоном [4] был проведен квантовомеханический расчет потенциальной кривой для простейшей системы – двух атомов водорода. Из полученных ими результатов следовало, что отталкивание на близких расстояниях определяется антисимметричностью волновой функции относительно перестановок электронов, приводящей к появлению специфического обменного взаимодействия. При этом силы отталкивания экспоненциально спадают с расстоянием.

На больших расстояниях между двумя атомами водорода возникает квантовомеханическое притяжение, физическая интерпретация которого представляет собой взаимодействие между мгновенным диполем, возникающим вследствие флуктуации электронной плотности атома, и наведенным диполем на соседнем атоме. Эти силы получили название дисперсионных. Общая теория дисперсионных сил была построена в 1930 г. в основополагающих работах Лондона [5-8]. Ведущий член в дисперсионных взаимодействиях для всех систем спадает с расстоянием как  $1/r^6$ , где  $r$  – расстояние между атомами. Дисперсионные силы часто называют силами Лондона.

В 1955 г. Лифшицем [9] была создана общая теория ван-дер-ваальсовых сил притяжения между макроскопическими телами.

Вычислительная сложность, сопровождающая “первопринципные” методы, ограничивает их применимость в молекулярной динамике, в первую очередь размеры моделируемого объекта (количество частиц). Однако, выводы, полученные из квантовомеханической теории, широко используются для построения более простых в вычислительном отношении полуэмпирических потенциалов взаимодействия.

**Полуэмпирические потенциалы.** Построение полуэмпирического потенциала можно разделить на два этапа:

Выбор аналитической формы потенциала, которая может включать в себя выводы квантовомеханической теории, физику и химию межатомных связей. Вид потенциала может представлять собой ряд функций, зависящих от расстояний между атомами, углов, координационных чисел и др.

Подбор параметров функций, составляющих выбранный потенциал. Параметризация проводится путем подгонки к каким-либо физическим характеристикам системы (например, упругим постоянным или фононным спектрам), полученным экспериментально либо на основе квантовомеханических расчетов.

Построение потенциалов происходит в рамках некоторых пределов их применимости. Из-за больших различий в электронной структуре атомов представляются некорректными попытки моделирования кристаллического материала и двухатомной молекулы того же элемента на основе одного и того же потенциала – атомное окружение чрезвычайно различно. Способность потенциала хорошо описывать соединения с различным атомным окружением называется *переносимостью*.

**Парные потенциалы.** Исторически первые модели межатомного взаимодействия были разработаны на основе парных потенциалов, когда взаимодействие двух частиц зависит только от их взаимного расположения и не зависит от положения каких-либо других частиц. Этот тип потенциалов позволяет на качественном уровне правильно описывать многие физические явления и свойства веществ. Вместе с тем, хорошо известно, что парные потенциалы имеют принципиальные недостатки. Главным из них является тот факт, что парные потенциалы могут обеспечить устойчивость только достаточно плотно упакованных кристаллических решеток. Решетки с более низкой плотностью упаковки, такие как простая кубическая решетка, оказываются неустойчивыми для большинства парных потенциалов. Также неустойчивыми оказываются структуры, характерные для ковалентных кристаллов – структура графита на плоскости и структура алмаза в пространстве.

Энергия системы в приближении парных потенциалов может быть записана следующим образом:

$$U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \varphi(r_{ij}), \quad (9)$$

где  $\varphi(r_{ij})$  – потенциал взаимодействия  $i$ -го и  $j$ -го атомов, находящихся на расстоянии  $r_{ij}$ .

**Потенциал Леннарда-Джонса (потенциал L-J).** Один из первых парных потенциалов был предложен еще в “доквантовое” время Леннардом-Джонсом [10] первоначально для исследования термодинамических свойств инертных газов. Он описывает Ван-дер-Ваальсово взаимодействие нейтральных атомов. Общей формой этого потенциала является

$$\varphi(r) = \frac{\lambda_n}{r^n} - \frac{\lambda_m}{r^m} \quad (10a)$$

Здесь и в дальнейшем индексы  $i$  и  $j$  опущены. Его наиболее распространенная форма

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (10б)$$

где  $\sigma$  – значение межатомного расстояния, при котором  $\varphi(\sigma) = 0$ ,  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы, расположенной на расстоянии  $\sigma\sqrt[6]{2}$ . В этом выражении слагаемое  $\sim r^{-6}$  доминирует на больших расстояниях и соответствует дисперсионному диполь-дипольному притяжению. Слагаемое  $\sim r^{-12}$  моделирует сильное отталкивание между парой атомов за счет обменного взаимодействия, если они оказываются очень близко друг к другу. Выбор показателя степени 12 обусловлен математическим удобством вычисления выражения (10б).

Наиболее успешным для потенциала L-J оказалось моделирование термодинамических свойств инертного газа аргона. С помощью всего двух параметров  $\varepsilon$  и  $\sigma$ , входящих в (10б), удалось получить термодинамические свойства Ag в различных агрегатных состояниях от газа до твердого тела. Полученные результаты с большой точностью совпали со свойствами реального аргона [11]. Дальнейшие исследования показали, что для других инертных газов, не говоря уже о более сложных системах, применение потенциала L-J оказалось менее эффективным, а совпадение расчетных результатов с экспериментом значительно хуже. В дальнейшем вид феноменологических парных потенциалов уточнялся в соответствии с необходимыми требованиями.

**Потенциал Букингема.** Теоретически более обоснованный потенциал Букингема [12] уже включает экспоненциальное отталкивание и дополнительное слагаемое, обеспечивающее притяжение за счет диполь-квадрупольного взаимодействия ( $\sim r^{-8}$ ):

$$\varphi(r) = Ae^{-Br} - \frac{\lambda}{r^6} - \frac{\lambda'}{r^8} \quad (11а)$$

Однако, более употребимой оказалась его модифицированная форма, в которой отсутствие слагаемого  $\sim r^{-8}$  компенсируют небольшим изменением параметра  $\alpha$ :

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon}{1 - 6/\alpha} \left\{ \frac{6}{\alpha} \exp \left[ \alpha \left( 1 - \frac{r}{r_{min}} \right) \right] - \left( \frac{r_{min}}{r} \right)^6 \right\} \quad (11б)$$

Здесь  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы, расположенной на расстоянии  $r_{min}$ ,  $\alpha$  – характеризует крутизну экспоненциального отталкивания. Недостатком потенциала Букингема является неверное поведение при малых  $r$ : он имеет ложный максимум и при  $r \rightarrow 0$  обращается в  $-\infty$ .

**Потенциал Морзе.** Для получения согласия расчетных колебательных энергетических уровней двухатомных молекул с экспериментом Морзе предложил выражение, в котором полностью отказался от степенной зависимости [13]:

$$\varphi(r) = \varepsilon \{ \exp[-2\alpha(r - r_{min})] - 2 \exp[-\alpha(r - r_{min})] \}, \quad (12)$$

где  $\varepsilon$  – глубина потенциальной ямы, расположенной на расстоянии  $r_{min}$ ,  $\alpha$  – характеризует ширину потенциальной ямы. При  $r = 0$  этот потенциал конечен:  $\varphi(0) = \varepsilon \exp(\alpha r_{min}) [\exp(\alpha r_{min}) - 2]$ , что оказалось весьма полезным при численном моделировании с его использованием.

Число параметров в потенциалах Букингема и Морзе увеличено до трех, в отличие от потенциала Леннарда-Джонса, что делает их более гибкими при подгонке к экспериментальным величинам.

Помимо упомянутых, в литературе описан достаточно широкий круг парных потенциалов, разработанных к настоящему времени. Парные потенциалы, несмотря на их простоту, в ряде случаев оказываются очень полезными, например, при описании физических свойств разреженных газов, простых жидкостей и даже некоторых свойств идеальных кристаллов. Однако, в парных потенциалах не учитывается явно подсистема электронов проводимости, что не позволяет корректно описывать соединения с металлической и ковалентной связью (металлы, полупроводники). Такие соединения для своего описания требуют более реалистичных потенциалов, для которых приходится учитывать вклады *трехчастичных* и более высокого порядка взаимодействий.

**Потенциал “погруженного атома” (EAM).** В 80-х годах прошлого века был предложен альтернативный подход к описанию энергетических состояний, применимый к соединениям с металлической связью [14,15]. Основываясь на идее квантовомеханической теории функционала электронной плотности, вклад в энергию произвольно расположенных ядер от взаимодействия с электронами может быть записан как однозначный функционал полной электронной плотности (функционал погружения). При этом полная электронная плотность в металле представляется линейной суперпозицией вкладов отдельных атомов, причем электронная плотность, создаваемая одним атомом, сферически симметрична. Таким образом, полная энергия системы состоит из двух

слагаемых – энергии парного взаимодействия атомов и энергии взаимодействия каждого атома с электронной плотностью, создаваемой другими атомами:

$$U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \varphi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N f(\rho_i), \quad (13a)$$

где  $\varphi(r_{ij})$  – парный потенциал,  $f(\rho_i)$  – функция “погружения”  $i$ -го атома,  $\rho_i$  – суммарная электронная плотность для  $i$ -го атома, создаваемая сферически симметричными функциями одноэлектронной плотности  $n(r_{ij})$  других атомов:

$$\rho_i = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N n(r_{ij}) \quad (13b)$$

Этот подход получил название метода “погруженного атома” (*Embedded Atom Model* –), а выражения (13) – потенциала “погруженного атома”.

Функции  $\varphi(r)$ ,  $n(r)$ ,  $f(\rho)$  в некоторых случаях пытаются рассчитывать на основе квантовомеханической теории. В большинстве же случаев происходит выбор различных аппроксимирующих формул с параметрами, значения которых подгоняются под экспериментальные значения известных физических величин. Например, функцию  $\varphi(r)$  часто представляют в форме одного из описанных выше парных потенциалов или в форме полиномов  $n$ -го порядка. Электронные плотности  $n(r)$  отдельных атомов записывают исходя из квантовомеханических представлений. Наконец, информация о функции  $f(\rho)$  может быть получена из уравнения состояния.

Для решения задачи моделирования сплавов применяют отдельную параметризацию потенциалов для кристаллических соединений, состоящих из атомов разных сортов, что всегда является достаточно сложной задачей. Другой, более простой способ – использовать усредненные потенциалы. Так, для бинарного сплава  $AB$  взаимодействия  $A-A$  и  $B-B$  могут быть определены исходя из потенциалов для чистых кристаллов  $A$  и  $B$ , а взаимодействия  $A-B$  как усредненный потенциал:

$$\varphi_{A-B}(r) = \frac{\varphi_A(r) + \varphi_B(r)}{2} \quad (14)$$

Функция электронной плотности при этом будет представлять сумму двух различных функций, соответственно для разных атомов. Естественно, что

такое усреднение является приближенным и, вообще говоря, не имеет в своей основе физических оснований. Тем не менее, описание физических свойств квазикристаллов на основе такой схемы дает достаточно удовлетворительные результаты в сравнении с экспериментом.

Метод “погруженного атома” оказался весьма плодотворным для моделирования металлов, однако, для полупроводников и других материалов с ковалентными связями потребовались более сложные подходы.

**Потенциал Стиллинджера-Вебера.** Одной из первых попыток моделирования полупроводников явилось использование потенциала Стиллинджера-Вебера [16]. Он основывается на двухчастичном и трехчастичном слагаемых:

$$U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \varphi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j,k=1 \\ j \neq i, k \neq i, j \neq k}}^N g(r_{ij})g(r_{ik}) \left( \cos(\theta_{jik}) + \frac{1}{3} \right)^2, \quad (15)$$

где  $\theta_{jik}$  – угол, сформированный  $ij$  и  $ik$  связями,  $g(r)$  – затухающая функция, радиус затухания которой находится между первым и вторым ближайшими соседями. Очевидно, для данного потенциала наиболее выгодной является конфигурация, где  $\cos(\theta_{jik}) = -1/3$ , т.е. когда углы близки, насколько это возможно, к углам алмазоподобной тетраэдрической структуры.

Этот потенциал дает достаточно реалистичное описание кристаллического кремния. Однако присущий ему тетраэдрический уклон создает проблемы в других ситуациях: он не может правильно предсказать энергии нететрагональных структур, обнаруживаемых под давлением; координационное число жидкости очень мало; поверхностные структуры некорректны. Т.е. возникают проблемы с *переносимостью*: сложно использовать потенциал при условиях, отличных от тех, для которых он был сконструирован.

Тем не менее, многочастичные потенциалы, основанные на данной концепции (использующие в качестве переменных только геометрические величины, такие как расстояния и углы) широко используются при моделировании органических систем.

**Потенциалы Терсова.** В более широком спектре ситуаций работают многочастичные потенциалы Терсова [17-19]. Эти потенциалы основываются на концепции *порядка связей*: сила связи между двумя атомами не постоянна, а зависит от локального окружения. Такие потенциалы используются для описания свойств ковалентной связи в

системах содержащих углерод, кремний, германий и другие соединения, а также их сплавы.

**Модифицированный потенциал “погруженного атома” (MEAM).** В 90-х годах был предложен универсальный полуэмпирический подход, объединяющий преимущества многочастичных потенциалов и метода “погруженного атома” [20,21]. Он представлял собой модификацию метода “погруженного атома”, включающую в себя направленные связи, и был апробирован при моделировании кристаллического кремния. В дальнейшем метод получил название *MEAM (Modified Embedded Atom Model)* и был расширен для большинства металлов, полупроводников, сплавов, оксидов металлов, а также двухатомных газов.

Функция “погружения” в методе *MEAM* задается в явном виде следующим образом:

$$f(\rho_i) = AE_c \frac{\rho_i}{\rho_i^0} \ln\left(\frac{\rho_i}{\rho_i^0}\right), \quad (16)$$

где  $A$  – подгоночный параметр,  $E_c$  – энергия когезии,  $\rho_i^0$  – электронная плотность структуры с минимальной потенциальной энергией, т.е. когда атомы находятся точно в положениях равновесия в узлах кристаллической решетки. При этом суммарная электронная плотность  $\rho_i$  для  $i$ -го атома включает в себя парциальные вклады сферически-симметричной электронной плотности  $n_i^{(0)}$  и угловых (орбитальных) плотностей  $n_i^{(1)}$ ,  $n_i^{(2)}$ ,  $n_i^{(3)}$ , соответствующих  $s$ ,  $p$ ,  $d$  и  $f$  атомным орбиталям соседних атомов.

### 3. Вычислительный алгоритм

#### 3.1 Линеаризация числа операций по количеству частиц.

В силу необходимости выполнения очень большого объема вычислений в ходе молекулярно-динамического эксперимента существенно возрастают требования к самой организации вычислительного процесса.

Выполнение одного шага интегрирования системы уравнений движения (4) можно разделить на два этапа:

- расчет потенциалов взаимодействия и суммарных сил, действующих на каждый атом со стороны остальных, а также внешних сил (если необходимо),

– собственно расчет новых координат и скоростей всех частиц по формулам алгоритма Верле (5).

Первый этап оказывается наиболее затратным в вычислительном отношении. Несложно показать, что для вычисления парных потенциалов типа (10)–(12) необходимо выполнить в общем случае количество арифметических операций, пропорциональное  $N^2$  ( $N$  – число составляющих систему частиц), а при учете трехчастичных взаимодействий объём вычислений растёт уже как  $N^3$ .

Подавляющее число потенциалов взаимодействия (в том числе все описанные в 2.5) оказываются короткодействующими в том смысле, что существует некоторое критическое расстояние  $r_{cr}$  такое, что значениями потенциала для  $r > r_{cr}$  можно пренебречь. Причем характерное значение  $r_{cr}$  лежит в пределах от полутора до нескольких единиц периодов кристаллической решетки. Этот факт позволяет построить алгоритм расчета действующих на частицу сил, число операций которого растёт линейно с числом частиц. Для этого раз в  $M$  шагов по времени пересчитывается так называемый список соседей, который непосредственно и обрабатывается при расчетах сил и потенциалов.

Соседями при этом считается пара взаимодействующих атомов, находящихся друг от друга на расстоянии, не более  $l_{max} = r_{cr} + \Delta l$ . Значение  $\Delta l$  выбирается с тем расчетом, чтобы за эти  $M$  шагов самые быстрые частицы в системе не успели сместиться на расстояние большее  $\Delta l / 2$ . Таким способом исключается внесение ошибок в потенциальную энергию системы, связанных с пересчетом соседей не на каждом шаге по времени. Выбор конкретной величины  $\Delta l$  носит компромиссный характер. Чем больше  $\Delta l$ , тем реже можно пересчитывать соседей. С другой стороны, при этом растёт сам список соседей и соответственно объём вычислений при его обработке в процессе расчета сил и потенциалов.

Линеаризованный таким образом алгоритм вместе со свойством явности схемы Верле (5) делают доступной возможность распараллеливания вычислений. Эта возможность оказывается чрезвычайно востребованной в молекулярной динамике и широко используется.

### **3.2 Вычисление макроскопических величин**

В ходе молекулярно-динамического моделирования конденсированной среды достаточно быстро устанавливается локальное термодинамическое равновесие. Так характерное время установления локально-равновесного распределения в кристалле алюминия составляет

единицы пикосекунд. Исходя из этого, могут быть определены основные термодинамические величины – давление (напряжения в кристалле) и температура.

**Температура.** Температура поступательной степени свободы  $\alpha = x, y, z$  может быть получена усреднением хаотической составляющей кинетической энергии по ансамблю частиц с установившимся равновесным распределением:

$$T_{\alpha} = \frac{1}{k_B N} \left\langle \sum_{i=1}^N m_i (v_{\alpha i} - v_{\alpha mid})^2 \right\rangle_{\tau} \quad (17a)$$

Здесь  $\vec{v}_{mid}$  – поступательная скорость центра масс ансамбля,  $k_B$  – постоянная Больцмана. Угловые скобки  $\langle \bullet \rangle_{\tau}$  предполагают дополнительное усреднение по времени для уменьшения флуктуаций получаемой величины. Очевидно, интервал усреднения  $\tau$  должен быть много меньше характерного времени исследуемых с помощью моделирования процессов. Общая температура определяется просто, как средняя по степеням свободы:

$$T = \frac{T_x + T_y + T_z}{3} \quad (17b)$$

**Давление.** Тензор давления рассчитывается усреднением по объему и дополнительно по времени:

$$\begin{aligned} P_{\alpha\beta} &= \frac{1}{V_N} \left\langle \sum_{k=1}^N m_k (v_{\alpha k} - v_{\alpha mid})(v_{\beta k} - v_{\beta mid}) \right\rangle_{\tau} + \frac{1}{V_N} \left\langle \sum_{k=1}^N F_{\beta k} \alpha_k \right\rangle_{\tau} = \\ &= \frac{1}{V_N} \left\langle \sum_{k=1}^N m_k (v_{\alpha k} - v_{\alpha mid})(v_{\beta k} - v_{\beta mid}) \right\rangle_{\tau} - \frac{1}{2V_N} \left\langle \sum_{k=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^N F_{\beta kj} \Delta \alpha_{kj} \right\rangle_{\tau} \end{aligned} \quad (18a)$$

Здесь  $V_N$  – объем, занимаемый ансамблем,  $\vec{F}_k = \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq k}}^N \vec{F}_{kj}$  – суммарная сила,

действующая на частицу  $k$  со стороны остальных,  $\Delta \alpha_{kj} = (\alpha_j - \alpha_k)$  –  $\alpha$ -компонента вектора  $\vec{r}_{kj} = (\vec{r}_j - \vec{r}_k)$ . Диагональные элементы тензора  $P_{\alpha\alpha}$  представляют собой напряжения по трем пространственным направлениям. В случае изотропных сред (жидкостей, газов) давление может быть получено простым усреднением этих компонент:

$$P = \frac{P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}}{3} \quad (18б)$$

**Параметр порядка.** При моделировании конденсированной среды оказывается достаточно важным умение автоматически различать кристалл, поликристалл, жидкость. Для этого вводится критерий – параметр порядка. В литературе описано много подходов к решению этой задачи. На наш взгляд, вполне эффективными здесь оказываются подходы, основанные на анализе функции распределения направлений на ближайшее окружение частицы (т.е. векторов  $\vec{r}_{kj}$  по телесному углу). В кристалле такая функция распределения будет иметь ярко выраженные экстремумы, в то время как в жидкости она будет близка к константе.

Простым способом оценки степени неоднородности функции распределения является вычисление ее негэнтропии (понятие “отрицательной энтропии” предложил в 1943 году Эрвин Шредингер в популярной книге «Что такое жизнь?»). Степень упорядоченности по отношению к направлению  $\alpha = x, y, z$  рассчитывается как интеграл

$$\psi_{\alpha} = B \int_{-1}^1 g_{\alpha}(\cos \gamma_{\alpha}) \ln[g_{\alpha}(\cos \gamma_{\alpha})] d \cos \gamma_{\alpha} \quad (19а)$$

Здесь  $g_{\alpha}(\cos \gamma_{\alpha})$  – функция распределения векторов  $\vec{r}_{kj}$  по направляющему

косинусу  $\cos \gamma_{\alpha kj} = \frac{\Delta \alpha_{kj}}{|\vec{r}_{kj}|}$ ,  $B$  – масштабирующий коэффициент, значение

которого выбирается из соображений удобства. Если не требуется анализировать степень упорядоченности отдельно по направлениям, то общий параметр порядка может быть получен усреднением

$$\psi = \frac{\psi_x + \psi_y + \psi_z}{3} \quad (19б)$$

Значение  $\psi$  для жидкости, рассчитанные указанным способом, оказывается меньше, чем для кристалла на три порядка, для поликристалла – на порядок. К недостаткам такого способа определения параметра порядка следует отнести необходимость в явном виде рассчитывать функцию  $g_{\alpha}(\cos \gamma_{\alpha})$ , а для этого требуется достаточно большой ансамбль частиц.

В литературе предложены более экономичные способы оценки степени неоднородности функции распределения без явного вычисления  $g_{\alpha}(\cos \gamma_{\alpha})$ , например [22]. Для каждого вектора  $\vec{r}_{kj}$  ближнего окружения частицы рассчитывается вспомогательная величина

$$\Phi(\vec{r}_{kj}) = (\cos \gamma_{xkj})^4 + (\cos \gamma_{ykj})^4 + (\cos \gamma_{z kj})^4 - \frac{3}{5} \quad (20)$$

Можно показать, что математическое ожидание  $\langle \Phi \rangle$  для жидкости равно нулю. Далее параметр порядка определяется следующим образом

$$\psi = B \sqrt{\frac{\langle \Phi \rangle^2}{\langle \Phi^2 \rangle - \langle \Phi \rangle^2}} \quad (21)$$

Здесь, как и ранее,  $B$  – масштабирующий коэффициент. Усреднение  $\Phi$  проводится по интересующей группе частиц. Значение  $\psi$  для жидкости, рассчитанные таким способом, также, примерно, на три порядка меньше, чем для кристалла с FCC-решеткой. Однако, поликристалл идентифицируется менее надежно, чем в предыдущем способе. К достоинствам такого метода можно отнести возможность получения достаточно локализованного значения  $\psi$ , т.е. построения пространственных профилей параметра порядка с хорошим разрешением.

### ***3.3 Управление термодинамическими параметрами. Термостат и баростат Берендсена***

В процессе МД-моделирования возникает необходимость управлять термодинамическими параметрами системы частиц: объемом (плотностью), температурой, давлением, энергией.

Предполагая, что система частиц представляет собой канонический ансамбль, контроль за температурой осуществляется путем моделирования взаимодействия с тепловым резервуаром. К настоящему моменту развито много подходов к моделированию этого взаимодействия:

- метод столкновительной динамики [23],
- метод Ланжевеновской (броуновской) динамики [24],
- метод стохастических граничных условий [25],
- метод Андерсона [26],
- метод Нозе [27],

и другие.

**Термостат Берендсена.** Для систем с большим числом степеней свободы и малыми временами релаксации (например, в случае моделирования конденсированной среды) хорошие результаты дает достаточно простой метод термостата Берендсена [28, 29]. Изменение кинетической энергии хаотической составляющей движения осуществляется путем перемасштабирования скоростей атомов системы на каждом шаге. Моделируемый объект разбивается на локальные группы

частиц, для каждой из которых вычисляются текущие средняя скорость  $\bar{v}_{mid}$  и температура  $T$  по формулам (17). Далее скорость  $\bar{v}_i$  каждой частицы из группы корректируется по формуле:

$$\bar{v}_i^* = \bar{v}_i + (\bar{v}_i - \bar{v}_{mid}) \left[ \sqrt{1 + \frac{T_0 - T}{T} \frac{2\Delta t}{\tau}} - 1 \right] \quad (22a)$$

Здесь  $\Delta t$  – шаг интегрирования системы уравнений (4),  $T_0$  – температура термостата для данной группы,  $\tau$  – постоянная времени термостата. Очевидно, формула (22a) эквивалентна следующей:

$$(\bar{v}_i^* - \bar{v}_{mid}) = (\bar{v}_i - \bar{v}_{mid}) \sqrt{1 + \frac{T_0 - T}{T} \frac{2\Delta t}{\tau}} \quad (22б)$$

Следовательно, такое перемасштабирование не меняет значение средней скорости группы  $\bar{v}_{mid}$ , т.е. не изменяет кинетическую энергию поступательного движения группы частиц как целого. Кроме того, сохраняется вид функции распределения частиц по энергиям. Изменение хаотической составляющей кинетической энергии частицы с использованием (22б) записывается следующим образом:

$$m_i \frac{(\bar{v}_i^* - \bar{v}_{mid})^2 - (\bar{v}_i - \bar{v}_{mid})^2}{2} = \frac{m_i (\bar{v}_i - \bar{v}_{mid})^2}{2} \frac{T_0 - T}{T} \frac{2\Delta t}{\tau} \quad (23a)$$

Усредняя (23a) по частицам группы и учитывая (17), получаем, что коррекция скоростей (22) оказывается эквивалентной разностному уравнению:

$$\frac{T^* - T}{\Delta t} = -2 \frac{T - T_0}{\tau} \quad (23б)$$

То есть температура группы частиц за счет перемасштабирования скоростей (22) должна приблизительно экспоненциально стремиться к  $T_0$  с постоянной времени  $\tau/2$ . Однако, так как постоянную времени  $\tau$  обычно выбирают большей характерного времени установления локального термодинамического равновесия в среде, то половина изменения кинетической энергии перекачивается в потенциальную энергию взаимодействия частиц. Поэтому в конденсированной среде постоянная времени движения температуры группы к  $T_0$  оказывается примерно равной  $\tau$ .

С помощью термостата Берендсена можно легко задать желаемую скорость нагрева (или охлаждения) моделируемой среды  $(\partial T / \partial t)_0$ . Для

этого достаточно в качестве температуры термостата в (22) использовать выражение

$$T_0 = T + \tau(\partial T/\partial t)_0 \quad (24)$$

Очевидно, что термостат Берендсена также может быть использован при необходимости для отдельного по степеням свободы управления температурой.

**Баростат Берендсена.** Похожий подход может быть применен для управления давлением (напряжениями) в моделируемой среде. В литературе этот метод иногда называют баростатом Берендсена. Его идея состоит в том, чтобы изменять плотность частиц пропорционально отклонению текущего давления в системе  $P$  от целевого значения  $P_0$ :

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\frac{\delta t}{\tau_b} \frac{P - P_0}{K_T} \quad (25)$$

Здесь  $\Delta\rho/\rho$  – относительное изменение плотности частиц,  $K_T \equiv \rho \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$  – изотермический объемный модуль упругости моделируемой среды,  $\tau_b$  – постоянная времени баростата,  $\delta t = n\Delta t$  – период применения баростата, где  $n$  – число шагов интегрирования  $\Delta t$ . Давление  $P$ , вычисляемое по формулам (18), обычно усредняют на интервале времени  $\delta t$ .

Тогда коррекция давления в среде за счет изменения плотности при применении баростата оказывается

$$P^* - P = \frac{dP}{d\rho} \Delta\rho = -\frac{\delta t}{\tau_b} \left( \rho \frac{dP}{d\rho} \right) \frac{P - P_0}{K_T}, \quad (26a)$$

где производная  $dP/d\rho$  уже относится к модели. Понятно, что при условии использования надлежащего потенциала взаимодействия между частицами отношение  $\xi = \rho \frac{dP/d\rho}{K_T}$  оказывается величиной порядка единицы. Таким образом, относительное изменение плотности (25) эквивалентно разностному уравнению

$$\frac{P^* - P}{\delta t} = -\xi \frac{P - P_0}{\tau_b} \quad (26b)$$

То есть при выполнении условия  $\frac{\xi \delta t}{\tau_b} < 1$  изменение плотности (25)

обеспечивает монотонное стремление давления  $P$  в среде к целевому  $P_0$  с характерным временем  $\tau_b/\xi$ .

Чтобы скорректировать плотность частиц в соответствии с (25) применяют перемасштабирование пространственных координат частиц:

$$\vec{r}_i^* = \left( 1 - \frac{1}{3} \frac{\Delta \rho}{\rho} \right) \vec{r}_i \quad (27)$$

Соответствующим образом, если необходимо, смещают положения границ (например, периодических граничных условий).

Метод баростата Берендсена легко модифицируется для анизотропного случая, когда требуется отдельный по пространственным направлениям контроль за напряжениями. Однако, применение баростата в этом случае требует учитывать возможность возникновения незатухающих колебаний среды с периодической перекачкой энергии между степенями свободы.

#### 4. Заключение

Построена математическая модель и вычислительный алгоритм, необходимые для МД-моделирования нагрева и фазовых превращений в металлах. Выполнен краткий обзор и анализ наиболее часто используемых потенциалов взаимодействия.

## Литература

1. G. E. P. Box and Mervin E. Muller. A Note on the Generation of Random Normal Deviates. *The Annals of Mathematical Statistics.*, 1958, Vol. 29, No. 2, pp. 610-611.
2. Verlet L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.*, 1967, Vol. 159, pp. 98-103.
3. C.Schäfer, H.M.Urbassek, L.V.Zhigilei and B.J.Garrison. Pressure-transmitting boundary conditions for MD simulations. *Computational Materials Science*, 2002, 24, pp. 421-429.
4. Heitler W., London F. Wechselwirkung neutral Atome und homopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Z. Phys.*, 1927, Bd 44, S. 455-472.
5. London F. Quantentheorie der homopolaren Valenzzahlen. *Z. Phys.*, 1928, Bd 46, S. 455-478.
6. London F. Quantenmechanik der homopolaren Valenzchemie. *Z. Phys.*, 1928, Bd 50, S. 24-52.
7. London F. Theorie und systematik der molekularkrafte. *Zeitschrift für Physik*, 1930, Bd 63, S. 245-279
8. London F. Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte. *Z. Phys. Chem. Abt.*, 1930, Bd 11; S. 222-251.
9. Лифшиц Е.М. Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами. *ЖЭТФ*, 1955, Т.29, №1, с. 94-112.
10. Jones J.E. On the Determination of Molecular Fields. *Proc. R. Soc. Lond.*, 1924, A 106 (738), pp. 463-477.
11. A Rahman. Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Phys. Rev.* 1964, vol. 136, pp. A405-A411.
12. Buckingham R.A. The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon. *Proc. Roy. Soc.*, 1938, A 168, pp. 264-283.
13. Morse P.M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Phys. Rev.*, 1929, Vol. 34, Issue 1, pp. 57-64
14. M. S. Daw and M. I. Baskes. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities and other defects in metals. *Phys Rev B* 29, 6443 (1984).
15. S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Phys Rev B* 33, 7983 (1986).
16. F.H.Stillinger, T.A.Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev.* 1985. v. B31, №8, p.5262-5271.
17. J.Tersoff Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent systems. *Phys Rev B.* 1989, V.39, P.5566-5568.
18. J.Tersoff New empirical approach for the structure and energy of covalent systems. *Phys Rev B.* 1989, V.37, P.6991-7000.
19. J.Tersoff Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties. *Phys. Rev. B.* 1989, V.38, P.9902-9905.

20. M.I. Baskes. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities. *Phys. Rev. B* 46, 2727-2742 (1992).
21. P.M.Gullet, G.Wagner, A.Slepoy. Numerical Tools for Atomistic Simulations, SANDIA Report SAND2003-8782 (2004).
22. W.J.Briels. An expansion of the intermolecular energy in a complete set of symmetry-adapted functions; convergence of the series for methane-methane and adamantane-adamantane interactions, *J. Chem. Phys.* 73, 1850 (1980).
23. A.S.Lemak and N.K.Balabaev. Molecular dynamics simulation of polymer chain in solution by collisional dynamics method. *J.Comput.Chem.*, 1996,17, 1685-1695.
24. A.S.Lemak and N.K.Balabaev. A comparison between collisional dynamics and Brownian dynamics. *Molecular Simulation*, 1995,15, 223-231.
25. M.Bercowitz, J.A.McCammon Molecular dynamics with stochastic boundary conditions. *Chem. Phys. Lett.*, 90, 215-217, 1982.
26. Andersen H.C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72, 2384-2393, 1980.
27. Nose S.A. molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molec. Phys.*, 52, 255-268, 1984.
28. H.J.C.Berendsen., J.P.M.Postma, W.F.van Gunsteren, A.DiNola, J.R.Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81, 3684-3690, 1984.
29. M.P.Allen and D.J.Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*, Oxford: Clarendon Press, 2002.
30. V.V. Zhakhovskii, N.A. Inogamov, Yu.V. Petrov, S.I. Ashitkov, K. Nishihara. *Appl. Surf. Sci.*, 255(24), 9592-9596 (2009).

**Оглавление.**

1. Введение.....	3
2. Математическая модель.....	3
2.1 Система уравнений.....	3
2.2 Начальные условия.....	4
2.3 Разностная аппроксимация.....	6
2.4 Граничные условия.....	7
2.5 Потенциалы взаимодействия.....	10
3. Вычислительный алгоритм.....	17
3.1 Линеаризация числа операций по количеству частиц.....	17
3.2 Вычисление макроскопических величин.....	18
3.3 Управление термодинамическими параметрами. Термостат и баростат Берендсена.....	21
4. Заключение.....	24
Литература.....	25