

Федеральное агентство по образованию  
ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет — УПИ  
имени первого Президента России Б.Н.Ельцина

В.В.Мазуренко, А.Н.Руденко, В.Г.Мазуренко

Моделирование физических свойств наноматериалов на базе  
параллельных алгоритмов

Учебное пособие

Научный редактор доцент, к.ф.-м.н. Байтимиров Д.Р.

Екатеринбург УГТУ-УПИ 2009

УДК

ББК

Рецензенты: кафедра компьютерной физики УрГУ (заведующий кафедрой компьютерной физики - доктор физико-математических наук, профессор А.В. Германенко); доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией рентгеновской спектроскопии УрО РАН М.А. Коротин

Мазуренко В.В., Руденко А.Н., Мазуренко В.Г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ  
НА БАЗЕ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ АЛГОРИТМОВ: учебное пособие/В.В.Мазуренко, А.Н.Руденко, В.Г.Мазуренко

ISBN

Учебное пособие предназначено для бакалавров, магистров и студентов дневной формы обучения всех направлений и специальностей физико-технического факультета. Содержит теоретическую часть модуля курса "Моделирование фундаментальных физических свойств наноматериалов". В данном пособии рассматриваются основные методы и подходы к моделированию фундаментальных свойств наномасштабных материалов. Подробно описаны модели межатомных взаимодействий, лежащих в основе моделирования структуры и физических свойств наноматериалов. В рамках полужемпирических подходов рассматриваются механические и термодинамические свойства наноматериалов. Для описания электронных, магнитных и фононных состояний материалов используются первопринципные методы. Большое внимание уделяется универсальному методу моделирования свойств наноматериалов - методу молекулярной динамики. Обсуждаются особенности использования параллельных алгоритмов при молекулярно динамическом описании электронных и фононных возбуждений в наномасштабных материалах.

Библиография.: 4 назв.Рис.8

ISBN

УДК ББК Уральский государственный технический университет-УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, 2009

# Оглавление

<b>1. Введение</b> . . . . .	5
<b>2. Полуэмпирические подходы: механические и термодинамические свойства</b> . . . . .	6
<b>3. Метод парных потенциалов</b> . . . . .	8
<b>4. Метод “погруженного” атома (ЕАМ) для описания свойств металлов</b> . . . . .	10
4.1 Методы полуэмпирического описания полупроводников . . . . .	15
4.2 Универсальный полуэмпирический подход: модель МЕАМ . . . . .	17
4.3 Дальнедействующие взаимодействия . . . . .	23
<b>5. “Первопринципные” подходы: электрические, магнитные, колебательные свойства</b> . . . . .	28
5.1 Теория функционала электронной плотности . . . . .	28
5.2 Электронные состояния: метод псевдопотенциала и метод проекционных присоединенных волн . . . . .	34
5.3 Колебательные состояния: теория линейного отклика и метод “замороженных фононов” . . . . .	40
<b>6. Метод молекулярной динамики как универсальный метод исследования наноматериалов</b> . . . . .	45
6.1 Классическая молекулярная динамика. Уравнения движения и их решение. . . . .	45

6.2	Молекулярная динамика на основе теории функционала плотности . . . . .	52
6.3	Молекулярная динамика Кара-Паринелло . . . . .	58
6.4	Структурная оптимизация на основе методов молекулярной динамики . . . . .	63
<b>7.</b>	<b>Параллельные алгоритмы для классической молекулярной динамики . . . . .</b>	<b>66</b>
7.1	Многомасштабные алгоритмы молекулярной динамики . . . . .	66
7.2	Параллельная классическая молекулярная динамика. . . . .	70
7.3	Выравнивание нагрузки . . . . .	71
<b>8.</b>	<b>Параллелизация первопринципных методов молекулярной динамики . . . . .</b>	<b>73</b>
8.1	Основные сведения . . . . .	73
8.2	Параллелизация кода . . . . .	75
8.3	Параллелизация расчета кинетической энергии . . . . .	76

# 1. Введение

Методы моделирования физических свойств наноматериалов не отличаются от методов моделирования других твердых тел, однако в данном случае имеются существенные особенности, препятствующие непосредственному применению этих методов. К таким особенностям можно отнести аперидичность структуры наноматериалов, сложность атомных конфигураций и вытекающая отсюда сложность описания межатомных взаимодействий.

Ясно, что методы моделирования наноматериалов зависят от изучаемых свойств, структуры и типа материалов. При этом всегда имеется компромисс между точностью описания и сложностью объекта исследования. Так, для исследования структуры, механических и термодинамических свойств компактированных наноматериалов обычно применяют полуэмпирические методы, не обладающие большой точностью и неспособные описать некоторых физические свойства (например, связанные с электронной подсистемой), но применимые к системам, структура которых очень сложна и требует для описания миллионы атомов. С другой стороны, “первопринципные” методы позволяют изучать электронные и магнитные свойства наноматериалов, при этом их применимость ограничивается объектами, содержащими до тысячи атомов, к которым относятся изолированные наночастицы или нанокластеры на поверхностях или биологические наноструктуры.

## 2. Полуэмпирические подходы: механические и термодинамические свойства

В рамках полуэмпирических моделей предполагается, что взаимодействие атомов в системе происходит в соответствии с некоторым потенциалом  $\phi(r)$ , зависящим, как правило от расстояния между атомами или от каких-либо других внешних параметров. Аналитическая форма такого потенциала выбирается заранее и предполагается независимой от того или иного структурного состояния системы. Наиболее принципиальное отличие, отличающее полуэмпирические подходы от подходов “из первых принципов” заключается в том, что истинная природа взаимодействий между атомами здесь заменяется некоторым модельным представлением, явно не учитывающим электронную подсистему.

Построение полуэмпирического потенциала можно разделить на два этапа:

- Выбор аналитической формы потенциала. Наиболее простой формой является парный потенциал, зависящий от расстояния между атомами. Более сложные потенциалы могут включать параметры, учитывающие физику и химию межатомных связей, а аналитическая форма составляет ряд функций, зависящих от расстояний между атомами, углов, координатных чисел и др.
- Поиск адекватной параметризации тех функций, которые составляют выбранный потенциал. Этот этап наиболее важен при построении потенциалов. Параметризация может проводиться на основе эксперимен-

тальных данных по подгонке к каким-либо физическим характеристикам системы (например упругим постоянным или фононным спектрам) или на основе квантово-механических расчетов этих характеристик.

Во всех случаях построение потенциалов происходит в рамках некоторых пределов их применимости, что всегда нужно иметь в виду. Из-за больших различий в электронной структуре будет некорректно пытаться моделировать кристаллический материал и двуатомную молекулу того же элемента на основе одного и того же потенциала - атомное окружение чрезвычайно различно. В тоже время будет достаточно правдоподобно описывать одновременно массивный кристалл и поверхность кристалла, где атомное окружение различно (из-за пониженного координационного числа атомов на поверхности), но не так значительно как в предыдущем примере. Способность потенциала хорошо описывать соединения с различным атомным окружением называется *переносимостью*. При использовании потенциалов, исследователь всегда должен быть знаком с его переносимыми свойствами и критически смотреть на результаты, полученные при необычных условиях - например, низкое координационное число, высокая температура или высокое давление.

По вышеописанным причинам следует с осторожностью применять полуэмпирические потенциалы для описания таких сложных систем как наноматериалы и квазикристаллы. В частности, использование простых потенциалов, полученных для кристаллических материалов и дающих хорошие результаты для них в большинстве случаев будет неприменимо к материалам со сложной структурой из-за различия атомного окружения и других свойства. Исключения могут составить лишь достаточно большие наночастицы того же кристаллического материала. Сложные полуэмпирические модели (например, MEAM) обладают хорошими переносимыми свойствами, однако сложность и трудоемкость вычислений в рамках таких моделей сравнима с некоторыми простыми “первопринципными” моделями. Таким образом, “качество” того или иного метода как правило пропорционально его трудоемкости.

### 3. Метод парных потенциалов

Исторически, проблемы описания энергетических состояний взаимодействующих газов и жидкостей были адресованы к различным моделям парных потенциалов. Энергия системы в приближении парных потенциалов может быть записана следующим образом:

$$E = \frac{1}{2} \sum_j \phi(r_j), \quad (3.1)$$

где  $\phi(r_j)$  - парный потенциал,  $r_j$  - координата  $j$  атома. Простейшим и одним из первых парных потенциалов считается потенциал Леннарда-Джонса, который имеет вид:

$$\phi_{LJ} = 4\epsilon \left( \left[ \frac{\sigma}{r} \right]^{12} - \left[ \frac{\sigma}{r} \right]^6 \right), \quad (3.2)$$

где  $r$  - расстояние между атомами, а  $\sigma$  и  $\epsilon$  - некоторые размерные параметры, определяемые исходя из экспериментальных данных или квантово-механических результатов. Первая часть в выражении отвечает за отталкивание между атомами, а вторая - за притяжение. К такому выводу можно прийти исследовав силы, действующие на атомы, которые можно получить вычислив градиент от парного потенциала:

$$\mathbf{F} = -\nabla_r \phi_{LJ} \quad (3.3)$$

Парный потенциал Леннарда-Джонса дает разумное описание свойств кристаллического аргона при численном моделировании, если параметры  $\epsilon$  и  $\sigma$  выбраны подходящим образом.

Приведем аналитические выражения для других парных потенциалов, часто встречающиеся в литературе. Потенциал Букингема

$$\phi(r) = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6}, \quad (3.4)$$



потенциал Морзе

$$\phi(r) = E_0[\{1 - \exp(-k(r - r_0))\}^2 - 1], \quad (3.5)$$

как видно, число параметров в данных выражениях увеличено до трех, в отличие от потенциала Леннард-Джонса, что делает их более гибкими при подгонке к экспериментальным величинам.

Парные потенциалы, несмотря на их простоту в ряде случаев могут оказаться полезными, например при описании физических свойств разреженных газов, простых жидкостей и даже некоторых свойств идеальных кристаллов. Однако, существуют значительные проблемы, связанные с применением парных потенциалов к описанию локального атомного окружения, отличного от окружения идеального кристалла (поверхности, кластеры, границы раздела, внутренние пустоты и т.д.). Кроме этого, в парных потенциалах не учитывается явно подсистема электронов проводимости, что является одним из основных недостатков этой модели и не позволяет корректно описывать соединения с металлической и ковалентной связью (металлы, полупроводники, диэлектрики). Например, при требовании устойчивости кубической кристаллической решетки следствием применения в модели центральных сил лишь парного потенциала является выполнение соотношения Коши  $C_{12} = C_{44}$ , что не соответствует экспериментально наблюдаемым данным в металлах. Также для металлов в приближении только парных взаимодействий, независимо от их вида, невозможно получить численные значения энергии когезии и энергии образования вакансии, одновременно хорошо согласующиеся с экспериментальными данными. Для того, чтобы преодолеть эти трудности, в выражение для полной энергии при условии равновесия необходимо включить дополнительный член, учитывающий электронную подсистему рассматриваемого соединения, что и было сделано в более поздних моделях.

## 4. Метод “погруженного” атома (ЕАМ) для описания свойств металлов

В 80-х годах прошлого века был предложен альтернативный подход к описанию энергетических состояний, применимый к соединениям с металлической связью. Этот подход основан на идеях теории функционала плотности и называется методом “погруженного атома” (ЕАМ). Данный метод был успешно применен к ГЦК металлам с частично заполненной  $d$ -оболочкой, к ряду ОЦК металлов, а также к некоторым сплавам на основе этих металлов.

Основываясь на идее теории функционала плотности, полная электронная энергия произвольно упорядоченных ядер может быть записана как однозначный функционал полной электронной плотности. Исходная точка метода “погруженного атома” в том, что полная электронная плотность в металле может быть разумно представлена линейной суперпозицией вкладов отдельных атомов, причем электронная плотность, создаваемая одним атомом - сферически симметрична. Таким образом в методе “погруженного атома”, полная энергия системы, приходящаяся на атом  $E$  однородного моноатомного кристалла может быть записана как

$$E = F(\rho) + \frac{1}{2} \sum_j \phi(r_j), \quad (4.1)$$

а электронная плотность

$$\rho = \sum_j f(r_j), \quad (4.2)$$

где суммирование проводится по всем атомам, за исключением исходного атома в кристалле,  $r_j$  - расстояние между исходным атомом и окружающим атомом  $j$ ,  $\phi(r)$  - парный потенциал,  $F(\rho)$  - функция “погружения”,  $f(r)$  - функция

одноэлектронной плотности. Энергия системы в данной модели представляет собой сумму энергии парного взаимодействия атомов и энергию взаимодействия каждого атома с электронной плотностью, создаваемой другими атомами.

Поиск вида функций  $\phi(r), f(r), F(\rho)$  представляет собой сложную задачу. В некоторых случаях их пытаются рассчитывать неэмпирическим путем, на основе квантово-механических расчетов. В большинстве же случаев происходит выбор различных аппроксимирующих формул с заданными параметрами, значения которых подгоняются под экспериментальные значения известных физических величин. Этот способ получил широкое распространение. Например, функция  $\phi(r)$  может быть представлена из-за экранирования электронами в форме электростатического короткодействующего отталкивания в виде потенциалов типа Морзе, Борна-Майера или в форме полиномов  $n$ -го порядка. Электронные плотности  $f(r)$  отдельных атомов также могут быть записаны с помощью различных аналитических выражений. Наконец, информация о функции  $F(\rho)$  может быть получена из универсального уравнения состояния (см. далее формулу (4.19)), либо из выражений, аппроксимирующих эту функцию.

Сила, действующая на  $j$  атом, в данной модели может быть получена непосредственным дифференцированием полной энергии по координате  $j$  атома и записана как

$$\mathbf{F} = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}_i} = -\sum_{j=1, j \neq i}^N \left( \frac{\partial F}{\partial \rho_i} + \frac{\partial F}{\partial \rho_j} \right) \frac{\partial f(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}. \quad (4.3)$$

Знание сил, действующих на атомы позволяет непосредственно проводить молекулярно-динамическое моделирование металлов, поверхностей, больших кластеров и даже некоторых сплавов. С помощью информации, полученной в рамках молекулярной динамики в принципе возможно вычислить любую структурную, динамическую, колебательную или термодинамическую величину. Однако в случае кристаллических соединений такой подход не является очень невыгодным с вычислительной точки зрения. Причиной этому является гармонический характер атомной динамики в кристаллах, позволяющий

практически без потери информации о системе сделать некоторые приближения и сильно упростить задачу. Очевидно что одним из таких приближений является гармоническое приближение, согласно которому отклонения атомов от положения равновесия в кристалле намного меньше чем параметр кристаллической решетки.

Гармоническое приближение позволяет разложить энергию системы в ряд по малым величинам - отклонениям атомов от положений равновесия. Основной вклад в эту энергию в случае кристалла вносит потенциальная энергия, которая, будучи разложенной в ряд до второго порядка будет представлять собой производную энергии системы второго порядка по смещениям атомов (поскольку энергию можно всегда отнормировать на некоторую константу, а первая производная равна нулю, т.к. разложение проводится вблизи точки равновесия). Разложение до второго порядка предполагает, что ангармонические эффекты в системе пренебрежимо малы, для того чтобы их учесть необходимо учитывать или большее число членов в разложении или проводить молекулярно-динамическое моделирование.

В динамической теории кристаллических решеток вышеупомянутую производную второго порядка потенциальной энергии называют матрицей силовых постоянных (или динамической матрицей, в пространстве  $\mathbf{k}$ -векторов). Знание этой матрицы для гармонической системы позволяет вычислить практически любую динамическую и термодинамическую характеристики. Так, собственные вектора матрицы силовых постоянных представляют собой смещения атомов от положений равновесия, а собственные значения - квадраты частот нормальных колебаний. Используя плотность колебательных состояний  $g(\omega) = \sum_{i,\mathbf{k}} \delta(\omega - \omega_i(\mathbf{k}))$  по известным соотношениям термодинамики можно вычислить такие термодинамические характеристики как теплоемкость при постоянном давлении, колебательная энтропия, свободная энергия.

В модели ЕАМ матрица силовых постоянных может быть представлена следующим образом:

$$\begin{aligned}
\mathbf{K}_{ij} = \partial^2 E / \partial \mathbf{R}_i \partial \mathbf{R}_j = \\
-\mathbf{A}_{ij} + F_i''(\rho_i) f_j'(R_{ij}) \mathbf{r}_{ji} \mathbf{g}_i + F_j''(\rho_j) \mathbf{g}_j f_i'(R_{ij}) \mathbf{r}_{ij} + \\
\sum_{k(\neq i,j)} F_k''(\rho_k) f_j'(R_{jk}) f_i'(R_{ij}) \mathbf{r}_{jk} \mathbf{r}_{ik},
\end{aligned} \tag{4.4}$$

где

$$\begin{aligned}
\mathbf{A}_{ij} &= \psi_{ij}'' \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij} + \psi_{ij}' (1 - \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}) / R_{ij}, \\
\psi_{ij}(R_{ij}) &= F_i'(\rho_i) f_j(R_{ij}) + F_j'(\rho_j) f_i(R_{ij}) + \phi_{ij}(R_{ij}), \\
\mathbf{g}_i &= \sum_{j(\neq i)} f_j'(R_{ij}) \mathbf{r}_{ij}.
\end{aligned}$$

Здесь  $\mathbf{r}_{ij} = (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) / R_{ij}$  - единичный вектор, направленный от атома  $i$  к атому  $j$ . Матрица  $\mathbf{A}_{ij}$  представляет собой вклад в  $\mathbf{K}_{ij}$  от эффективного парного потенциала  $\psi_{ij}$ , зависящего от атомного окружения. Остальные члены в  $\mathbf{K}_{ij}$  включают многочастичные вклады, также зависящие от атомного окружения. Эта зависимость в  $\psi_{ij}$  содержит первые производные функций “погружения”  $F_i'(\rho_i)$  и  $F_j'(\rho_j)$ , которые определяются электронными плотностями для атомов  $i$  и  $j$ . Зависимость от окружения в многочастичных членах происходит от градиентов электронной плотности для атомов  $i$  и  $j$ , вычисляемых с использованием величин  $\mathbf{g}_i$  и  $\mathbf{g}_j$ . При этом электронная плотность и ее градиент обязательно должны быть различными на поверхности и в кристалле, приводя к изменению матрицы силовых постоянных таким образом, чтобы укорачивать длины связей и глубину потенциалов на поверхности.

Модель ЕАМ также как и модель парных потенциалов имеет недостатки, ее нельзя назвать универсальной моделью для описания кристаллов с металлической связью. Ее применимость ограничивается лишь ГЦК металлами, рядом ОЦК металлов и, наконец, модель полностью терпит неудачу при описании ГПУ металлов. Кроме того имеются трудности при описании сплавов на основе ГЦК и ОЦК металлов.

Несмотря на эти трудности, данная модель была успешно применена к расчету изолированных наночастиц из меди и железа достаточно большого

радиуса, т.к. дает корректное описание свойств ряда металлических поверхностей. Результаты модели ЕАМ для расчета свойств металлических наночастиц находятся в хорошем согласии с экспериментом и другими, более точными методами. Более того, данная модель дает удовлетворительные результаты при расчете колебательных и термодинамических свойств квазикристаллов и других неупорядоченных сплавов. Потенциалы взаимодействия между атомами одного сорта при этом могут быть выбраны как потенциалы для чистых кристаллов, однако возникает вопрос как описать взаимодействие между атомами различного сорта в сложных сплавах. Один из способов решения такой проблемы - отдельная параметризация потенциалов для чистых кристаллических соединений, состоящих из различных атомов, что всегда является достаточно сложной задачей. Другой, более простой способ - использовать усредненные потенциалы. Так, для бинарного сплава АВ взаимодействия А-А и В-В могут быть определены исходя из потенциалов для кристаллических состояний А и В, а взаимодействия А-В как усредненный потенциал

$$\phi_{A-B}(r) = \frac{\phi_A(r) + \phi_B(r)}{2},$$

а функция электронной плотности при этом будет представлять сумму двух различных функций, соответственно для разных атомов. Естественно, что такое усреднение является весьма 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 по сравнению с экспериментальными. Так, например, для описания колебательных характеристик квазикристалла *i*-AlCuFe были использованы потенциалы в виде многочленов 6-го порядка, полученных для кристаллических алюминия, меди и железа, а также соответствующие функции электронных плотностей, полученные путем подгонки к экспериментальным упругим модулям третьего порядка  $C_{ijk}$ . Полученные результаты не позволили описать всю тонкую структуру экспериментальных колебательных спектров, однако воспроизвели основные параметры этих спектров: граничную частоту в полном спектре, основные частоты колебаний атомов в парциальных спектрах, что позволило сделать вывод о преобладающем характере

взаимодействий в исследуемом квазикристалле.

## 4.1 Методы полуэмпирического описания полупроводников

Описание межатомного взаимодействия в полупроводниках, имеющих ковалентные связи зачастую более сложное, чем в металлах. Рассмотрим, для примера, некоторые структурные свойства кремния:

- наиболее стабильная фаза в отсутствии давления - структура алмаза, с координатным числом 4 (малая компактность).
- под давлением формируются новые структуры с возрастающим координационным числом (простая кубическая, ГЦК) и мало отличающимися по энергии.
- жидкая фаза является металлом, причем более плотным чем твердые фазы (аномальное свойство)

Каждое из этих свойств делает задачу построения потенциала для кремния непростой задачей. Тем не менее из-за технологической важности этого материала существует много подходов к построению межатомных потенциалов для полупроводников и других соединений с ковалентной связью. Рассмотрим некоторые из них.

Одной из первых попыток моделирования полупроводников является использование потенциал Стиллинджера-Вебера в рамках классической модели. Он основывается на двухчастичном и трехчастичном члене:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi(r_{ij}) + \sum_{ijk} g(r_{ij})g(r_{ik}) \left( \cos\theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2, \quad (4.5)$$

где  $\theta_{jik}$  - угол, сформированный  $ij$  связью и  $ik$  связью,  $g(r)$  - затухающая функция, критический радиус которой находится между первым и вторым ближайшим соседом. Смысл данного потенциала очевиден: наиболее выгодной

является конфигурация где  $\cos\theta_{jik} = -1/3$ , т.е. когда углы близки, насколько это возможно, к углам в алмазоподобной тетраэдрической структуре. Такой выбор углов делает эту структуру более стабильной, нежели компактной, как это есть на самом деле.

Этот потенциал дает достаточно реалистичное описание кристаллического кремния. Однако присущий этому потенциалу 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* потенциала: сложно использовать потенциал при условиях, отличных от тех, для которых он был сконструирован.

Тем не менее, потенциалы, основанные на данной концепции (используя в качестве переменных только геометрические величины, такие как расстояния и углы) широко используются при моделировании органических систем, где они часто называются *силовыми полями*.

Вторым, более сложным классом потенциалов являются потенциалы Терсова. Эти потенциалы основывается 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 с ковалентной связью, а также их сплавы.

На первый взгляд, потенциал Терсова имеет вид парного потенциала:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{ij} \phi_R(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{ij} B_{ij} \phi_A(r_{ij}), \quad (4.6)$$

где В и А соответствуют “отталкиванию” и “притяжению”. Однако это не парный потенциал, поскольку  $B_{ij}$  не константа. Фактически, это *порядок связи* для связи  $i$  и  $j$ , и это убывающая функция некоторого “координационного” параметра связи  $G_{ij}$ :

$$B_{ij} = B(G_{ij}). \quad (4.7)$$



$G_{ij}$  в свою очередь можно определить как

$$G_{ij} = \sum_k f_c(r_{ik})g(\theta_{jik})f(r_{ij} - r_{ik}), \quad (4.8)$$

где  $f_c(r)$ ,  $f(r)$  и  $g(\theta)$  - некоторые подходящие функции. Основная идея состоит в том, что связь  $ij$  ослабляется присутствием другой связи  $ik$ , включающей атом  $i$ . Степень ослабления определяется тем, где расположены остальные связи. Угловые члены являются необходимыми для построения реалистичной модели.

Схема Терсова работает в более широком спектре ситуаций, чем потенциал Стиллинджера-Вебера, однако это не освобождает от ряда проблем. Одна из значительных проблем - это трудность подгонки функций: подгонка 6 функций и угловых членов с хорошей параметризацией - не простая задача. Несмотря на это потенциал Терсова применяется для описания свойств целого ряда наноматериалов с ковалентными связями.

Так, потенциал Терсова был успешно использован для описания структурных свойств углеродных и кремниевых нанотрубок различного типа, фуллеренов и других нанокластеров при различных температурах методом молекулярной динамики. При этом результаты моделирования в рамках такой достаточно простой модели хорошо согласуются с экспериментальными данными, а также с более точными "первопринципными" методами, основанными на теории функционала электронной плотности.

## 4.2 Универсальный полуэмпирический подход: модель MEAM

Метод EAM, пригодный для описания физических свойств металлов можно модифицировать, включив в него направленные связи, что было сделано в 1994 году и апробировано на кристаллическом кремнии. Подобная модификация дала основу для универсального полуэмпирического метода (модифицированный метод EAM или MEAM). В дальнейшем метод был расширен для

большинства металлов, полупроводников, а также метод оказался применим к двуатомным газообразным элементам (таким как  $H_2, O_2, N_2$  и др.), что позволило рассматривать в рамках данного метода не только кристаллы чистых металлов в различных структурных состояниях и полупроводники с ковалентной связью, не только сплавы этих элементов, а даже оксиды металлов.

Энергия системы, приходящаяся на атом, в модели МЕАМ записывается аналогично модели ЕАМ следующим образом:

$$E = \sum_i [F(\bar{\rho}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi(R_{ij})], \quad (4.9)$$

где  $F$  - функция "погружения",  $\bar{\rho}_i$  - фоновая электронная плотность в положении  $i$  и  $\phi(R_{ij})$  - парное взаимодействие между атомами  $i$  и  $j$ , находящимися на расстоянии  $R_{ij}$ . В отличие от метода ЕАМ, функция "погружения" в методе МЕАМ задается в явном виде следующим образом:

$$F(\bar{\rho}) = AE_c(\bar{\rho}/\bar{\rho}^0) \ln(\bar{\rho}/\bar{\rho}^0), \quad (4.10)$$

где  $A$  - некоторый подгоночный параметр,  $E_c$  - энергия когезии, а  $\bar{\rho}^0$  - фоновая электронная плотность исходной структуры. Исходная структура - структура, где отдельные атомы находятся точно в положениях кристаллической решетки без отклонений. Вообще говоря, равновесная структура является исходной структурой для чистых кристаллов.

Принципиальное отличие методов ЕАМ и МЕАМ заключается в том, что фоновая электронная плотность  $\bar{\rho}$  в методе МЕАМ включает в себя вклады парциальных электронных плотностей: сферически-симметричной электронной плотности  $\rho_i^{(0)}$  и угловых (орбитальных) вкладов  $\rho_i^{(1)}$ ,  $\rho_i^{(2)}$ ,  $\rho_i^{(3)}$ , соответствующих s, p, d и f атомным орбиталиям. Каждый вклад в электронную плотность имеет следующий вид:

$$(\rho_i^{(0)})^2 = \left[ \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(0)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (4.11)$$

$$(\rho_i^{(1)})^2 = \sum_{\alpha} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^{\alpha}}{R_{ij}} \rho_j^{a(1)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (4.12)$$

$$(\rho_i^{(2)})^2 = \sum_{\alpha, \beta} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^\alpha R_{ij}^\beta}{R_{ij}^2} \rho_j^{a(2)}(R_{ij}) \right]^2 - \frac{1}{3} \left[ \sum_{j \neq i} \rho_j^{a(2)}(R_{ij}) \right]^2, \quad (4.13)$$

$$(\rho_i^{(3)})^2 = \sum_{\alpha, \beta, \gamma} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^\alpha R_{ij}^\beta R_{ij}^\gamma}{R_{ij}^3} \rho_j^{a(3)}(R_{ij}) \right]^2 - \frac{3}{5} \sum_{\alpha} \left[ \sum_{j \neq i} \frac{R_{ij}^\alpha}{R_{ij}} \rho_j^{a(3)}(R_{ij}) \right]^2. \quad (4.14)$$

В этих выражениях  $\rho_j^{a(h)}$  представляет атомную электронную плотность, создаваемую атомом  $j$  на расстоянии  $R_{ij}$  от атома  $i$ .  $R_{ij}^\alpha$  -  $\alpha$ -компонента вектора между атомами  $i$  и  $j$  ( $\alpha = x, y, z$ ). Способ комбинации парциальных электронных плотностей для получения полной фоновой плотности не однозначен, существуют несколько способов. Один из них следующий:

$$\rho_i = \rho_i^{(0)} G(\Gamma_i) \quad (4.15)$$

где

$$G(\Gamma) = 2/(1 + e^{-\Gamma}) \quad (4.16)$$

и

$$\Gamma_i = \sum_{h=1}^3 t^{(h)} [\rho_i^{(h)} / \rho_i^{(0)}]^2, \quad (4.17)$$

$t^{(h)}$  - подгоночные параметры, а атомная электронная плотность задается выражением

$$\rho^{a(h)}(R) = \exp[-\beta^{(h)}(R/r_e - 1)], \quad (4.18)$$

где  $\beta^{(h)}$  - подгоночные параметры, а  $r_e$  - расстояние до ближайших соседей в равновесной исходной структуре.

Функция “погружения” может быть вычислена исходя из приведенных соотношений. Следующий шаг, который должен быть сделан для расчета энергии - это вычисление парного взаимодействия  $\phi(R)$ . Для этого, вообще говоря, требуется функциональная форма  $\phi(R)$ , однако в модели MEAM (в отличие от EAM) нет определенного функционального выражения для непосредственного вычисления  $\phi(R)$ . Взамен этого мы можем вычислить парное взаимодействие исходя из энергии, приходящейся на атом в зависимости от расстояния до ближайших соседей  $R$  и функции “погружения” как функции от  $R$ .

Значение энергии, приходящейся на атом для равновесной исходной структуры можно найти используя универсальное уравнение состояния Роуза как функцию от расстояния до ближайших соседей  $R$

$$E^u(R) = -E_c(1 + a^* + da^{*3})e^{-a^*}, \quad (4.19)$$

где  $d$  - подгоночный параметр, а величины  $a^*$  и  $\alpha$  определяются следующими соотношениями

$$a^* = \alpha(R/r_e - 1) \quad (4.20)$$

и

$$\alpha = (9B\Omega/E_c)^{1/2}. \quad (4.21)$$

Здесь  $E^u(R)$  - универсальная функция однородного расширения и сжатия исходной решетки,  $B$  - модуль всестороннего сжатия,  $\Omega$  - равновесный атомный объем.

Рассмотрим теперь частный случай взаимодействия атомов только с ближайшими соседями. Суммирование членов, содержащих парный потенциал в уравнении (4.9) будет вестись только по расстоянию до ближайших соседей  $R$ . Здесь заметим, что направленные связи между соседними атомами фиксированы в исходной структуре и функция “погружения” становится функцией только расстояния до ближайших соседей  $R$ . Таким образом, для исходной структуры, энергия, приходящаяся на атом может быть записана следующим образом, как функция только расстояния до ближайших соседей  $R$

$$E^u(R) = F[\bar{\rho}^0(R)] + (Z_1/2)\phi(R), \quad (4.22)$$

где  $Z_1$  - число ближайших соседей. Выражения для функции “погружения” и энергии, приходящейся на атом  $E^u(R)$  сейчас известны (из (4.10) и (4.19), соответственно), а выражение для парного взаимодействия между двумя атомами находящимися на расстоянии  $R$ ,  $\phi(R)$ , находится из уравнения (4.22)

$$\phi(R) = (2/Z_1)E^u(R) - F[\bar{\rho}^0(R)]. \quad (4.23)$$

Таким образом в приближении ближайших соседей найдены все основные функции модели МЕАМ. Для того чтобы применить данную модель к методу

молекулярной динамики необходимо вычислить силы, действующие на атомы, что достигается путем нахождения градиента энергии, аналогично (3.3). Все подгоночные параметры, фигурирующие в данной модели для большинства элементов таблицы Менделеева уже вычислены и приведены в литературе.

Покажем как модель MEAM может быть непосредственно обобщена на случай бинарных систем. Простыми примерами таких систем могут служить кристаллы с  $B1$  (тип NaCl с 6 ближайшими соседями) или  $B2$  (тип CsCl с 8 ближайшими соседями) структурами. Для таких решеток, являющихся кубическими и имеющих центр симметрии, полную энергию приходящуюся на атом  $E_{ij}^u(R)$  можно записать как

$$E_{ij}^u(R) = \frac{1}{2}[F_i(Z_{ij}\rho_j^{a(0)}(R)/Z_i + F_j(Z_{ij}\rho_i^{a(0)}(R)/Z_j) + Z_{ij}\phi_{ij}(R)], \quad (4.24)$$

где  $Z_{ij}$  - число ближайших соседей для  $i$  или  $j$  атома. Как было сделано выше, парный потенциал можно найти предполагая, что известно уравнение состояния. Тогда

$$\phi_{ij}(R) = \frac{1}{Z_{ij}}[2E_{ij}^u(R) - F_i(Z_{ij}\rho_j^{a(0)}(R)/Z_i) - F_j(Z_{ij}\rho_i^{a(0)}(R)/Z_j)]. \quad (4.25)$$

При этом в уравнении состояния используется т.н. универсальная форма энергии бинарного соединения с параметрами  $E_{ij}^0 = (E_i^0 + E_j^0)/2 - \Delta_{ij}$ ,  $\alpha_{ij} = (\alpha_i + \alpha_j)/2$  и  $R_{ij}^0$ , предполагая равновесный объем бинарного соединения  $\Omega_{ij} = (\Omega_i + \Omega_j)/2$ . Параметр  $\Delta_{ij}$  - энтальпия смешивания, представляющая собой экспериментальное значение, табулированное в соответствующих справочниках.

Еще одной отличительной чертой модели MEAM по сравнению с другими моделями является разработанная процедура экранирования, позволяющая исключать лишние взаимодействия, тем самым давая наибольшую физическую адекватность при максимальной простоте описания. В основе процедуры лежит функция экранирования  $S_{ik}$  между атомами  $i$  и  $k$ , зависящая от других атомов, лежащих между ними. Заранее очевидно, что если на прямой линии, соединяющей эти атомы будет находиться другой атом  $j$ , взаимодействие между  $i$  и  $k$  будет полностью экранироваться атомом  $j$ , при этом функ-

ция экранирования  $S_{ik}$  полагается равной нулю. В общем случае справедливы следующие соотношения:

$$S_{ik} = \prod_{j \neq i, k} S_{ijk}, \quad (4.26)$$

$$S_{ijk} = f_c \left( \frac{C - C_{min}}{C_{max} - C_{min}} \right), \quad (4.27)$$

$$f_c(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 1 \\ (1 - (1 - x)^4)^2, & 0 < x < 1 \\ 0, & x \leq 0 \end{cases} \quad (4.28)$$

$$C = \frac{2(X_{ij} + X_{jk}) - (X_{ij} - X_{jk})^2 - 1}{1 - (X_{ij} - X_{jk})^2}, \quad (4.29)$$

$$X_{ij} = \left( \frac{r_{ij}}{r_{ik}} \right)^2, \quad (4.30)$$

$$X_{jk} = \left( \frac{r_{jk}}{r_{ik}} \right)^2, \quad (4.31)$$

где  $C_{max}$  и  $C_{min}$  являются дополнительными параметрами модели МЕАМ. Экранирующая функция используется путем умножения на функции парных потенциалов и функции электронной плотности. Если  $S_{ik}$  - экранирование отсутствует, если  $S_{ik} = 0$  - полное экранирование. Функция  $S_{ijk}$  вычисляется исходя из простого геометрического построения. Рассмотрим эллипс, проходящий через атомы  $i, j$  и  $k$  с малой осью эллипса, определяемого атомами  $i$  и  $k$ . Уравнением этого эллипса будет

$$x^2 + \frac{1}{C}y^2 = \left( \frac{1}{2}r_{ik} \right)^2. \quad (4.32)$$

Число параметров экранирования для двухкомпонентных материалов увеличивается до двенадцати: шесть  $C_{max}$  и шесть  $C_{min}$ .

В настоящее время метод МЕАМ является наиболее универсальным, физически адекватным полуэмпирическим методом расчета структурных, колебательных, термодинамических и других физических свойств материалов, с возможностью рассмотрения систем, содержащих десятки и сотни тысяч атомов.

### 4.3 Дальнодействующие взаимодействия

До настоящего времени подразумевалось, что межатомное взаимодействие носит короткодействующий характер, т.е. влияние на атом  $j$  со стороны другого атома  $i$  отсутствует, если расстояние между этими атомами  $r_{ij}$  больше, чем некоторое критическое расстояние  $R_c$ . В то время как во многих случаях это разумное и корректное предположение, существует ряд случаев, когда дальнодействующие силы играют ключевую роль и должны быть приняты во внимание, например:

- заряженные ионы, как, например, в солях типа NaCl. В этом случае между ионами существует Кулоновское взаимодействие ( $\sim 1/r$ )
- не заряженные, но поляризованные отдельные частицы, такие как в воде. В данном случае между такими частицами существует диполь-дипольное взаимодействие ( $\sim 1/r^3$ )
- межатомные силы притяжения Ван-дер-Ваальса ( $\sim 1/r^6$ ), возникающие из-за индуцированного дипольного момента, часто пренебрегаемые в моделировании, становятся существенными при определенной геометрии системы.

В таких случаях, когда нет критического расстояния  $R_c$ , в вычислениях нужно учитывать взаимодействие каждой частицы со всеми другими частицами. Наиболее простым потенциалом взаимодействия между двумя ионами в данном случае является простой Кулоновский потенциал

$$U(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (4.33)$$

однако для систем с большим количеством частиц и периодических систем данный потенциал непригоден, поскольку в таких системах следует учитывать эффекты экранирования взаимодействия между одними ионами другими ионами.

Одним из способов решения проблемы экранирования является предположение о том, что электростатические силы достаточно сильно экранированы

в реальных системах и этот эффект может быть учтен введением диэлектрического члена, который увеличивается с расстоянием. В этом случае потенциал может быть записан как

$$U(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon(r_{ij})} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (4.34)$$

где  $\epsilon(r)$  - зависящая от расстояния диэлектрическая функция, вид которой, вообще говоря, не известен. В ряде случаев ее принимают равной  $\epsilon(r) = \epsilon r$ , где  $\epsilon$  - некоторая постоянная.

Наиболее пригодный метод принимать в учет дальнедействующие силы для систем с периодическими условиями - метод сумм Эвальда. В данном методе мы предполагаем, что имеем дело с заряженными ионами и что каждый ион окружен сферически-симметричным распределенным зарядом обратного знака, который нейтрализует ион. Распределение заряда локализовано, т.е. он содержится внутри некоторой сферы с критическим радиусом. Это распределение эффективно экранирует ион-ионные взаимодействия, которые затем рассматриваются в рамках удобных короткодействующих методов. Для возвращения к начальной системе, рассматриваются Кулоновские взаимодействия подобных распределенных зарядов, центрированных на ионах, но уже с тем же знаком, что и начальные ионы. Это распределение полностью нейтрализует то, которое мы рассмотрели ранее, так что полное взаимодействие, которое мы получим будет в таком же, как и в исходной системе, состоящей только из точечных зарядов. Взаимодействие нейтрализующего распределения вычисляется в обратном пространстве. Требуемое Фурье-преобразование относительно простое, когда поверхность распределения выбирается гауссовой.

Предположим, что мы имеем набор заряженных частиц в кубическом объеме со стороной  $L$ , с периодическими граничными условиями. Весь набор частиц предполагается нейтральным, т.е. равное число положительных и отрицательных зарядов. Полная Кулоновская энергия системы задается выражением:

$$U_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(r_i), \quad (4.35)$$



где  $\phi(r_i)$  - электростатический потенциал в точке  $r_i$

$$\phi(r_i) = \sum_{j=1}^{N'} \sum_{\mathbf{n} \in Z^3} \frac{q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|}, \quad (4.36)$$

$\mathbf{n}$  - трехкомпонентный вектор целых чисел. Штрих в первой сумме означает, что мы не включаем член  $i = j$  при  $\mathbf{n}=(0,0,0)$ . Т.е. мы позволяем каждой частице взаимодействовать с ее периодической копией, но не самой с собой.

Стандартным выбором для экранирующего зарядового распределения является функция Гаусса:

$$\rho_s(r) = -q_i(\alpha/\pi)^{3/2} e^{-\alpha r^2}. \quad (4.37)$$

Таким образом, для каждого заряда мы вводим такой экранирующий потенциал. Теперь, для оценки  $U_{Coul}$  мы должны вычислить потенциал зарядовой плотности, который компенсирует экранирующую зарядовую плотность на каждой частице. Это выполняется в обратном пространстве.

Потенциал данного зарядового распределения находится путем решения уравнения Пуассона:

$$-\nabla^2 \phi(r) = 4\pi \rho(r) \quad (4.38)$$

Компенсирующее зарядовое распределение (обозначим его  $\rho_1$ ) может быть записано как:

$$\rho_1(r) = \sum_{j=1} \sum_{\mathbf{n} \in Z^3} q_j (\alpha/\pi)^{3/2} \exp[-\alpha |\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|]. \quad (4.39)$$

Заметим, что сумма по  $j$  включает само-взаимодействие, когда мы включаем потенциал, обусловленный этим зарядовым распределением, в расчет полной Кулоновской энергии. Другими словами, в сумме по заряженным частицам в выражение для внешнего потенциала входит потенциал, обусловленный собственным компенсирующим зарядовым распределением.

Теперь, рассмотрим Фурье-преобразование уравнения Пуассона:

$$k^2 \tilde{\phi}(k) = 4\pi \tilde{\rho}(k) \quad (4.40)$$

Фурье-образ  $\rho_1(r)$  есть

$$\rho_1(k) = \int_V d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} e^{-k^2/4\alpha} \quad (4.41)$$

$\mathbf{k}$ -вектора определяются как

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{L} \mathbf{l}, \mathbf{l} \in Z^3 \quad (4.42)$$

Теперь, используя уравнение (4.40) мы можем найти  $\tilde{\phi}(k)$ :

$$\tilde{\phi}(k) = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{j=1}^N N q_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} e^{-k^2/4\alpha}. \quad (4.43)$$

Это решение не определено при  $\mathbf{k} = 0$ . Но фактически, мы принимаем  $\tilde{\phi}(0) = 0$ .

Обратное Фурье-преобразование для  $\tilde{\phi}(k)$  есть

$$\phi_i(r) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \tilde{\phi}(k) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (4.44)$$

которое, если подставить выражение для  $\tilde{\phi}(k)$  принимает вид

$$\phi_i(r) = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi q_j}{V k^2} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)} e^{-k^2/4\alpha} \quad (4.45)$$

Таким образом, полную Кулоновскую энергию, обусловленную компенсирующим зарядом можно записать как

$$U_1 = \frac{1}{2} \sum_i q_i \phi_1(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi q_i q_j}{V k^2} e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)} e^{-k^2/4\alpha}. \quad (4.46)$$

Теперь в выражение для энергии необходимо включить поправку на самодействие, потому что точечный заряд в  $\mathbf{r}_i$  взаимодействует с компенсирующим зарядовым облаком также в точке  $\mathbf{r}_i$ . Это само-взаимодействие - потенциал в центре Гауссова зарядового распределения. Найдем потенциал, обусловленный Гауссовым зарядовым распределением из уравнения Пуассона:

$$-\frac{1}{r} \frac{\partial^2 r \phi_{Gauss}}{\partial r^2} = 4\pi \rho_{Gauss}(r), \quad (4.47)$$

решение этого уравнения

$$\phi_{Gauss}(r) = \frac{q_i}{r} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha}r), \quad (4.48)$$

где  $\operatorname{erf}$  - функция ошибок:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-r^2} dr. \quad (4.49)$$

При  $r = 0$  мы имеем:

$$\phi_{self} = \phi_{Gauss}(0) = 2 \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} q_i \quad (4.50)$$

Таким образом, полная поправка на самодействие становится следующей

$$U_{self} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2, \quad (4.51)$$

которая должна быть вычтена из полной Кулоновской энергии.

Наконец, межйонное взаимодействие в прямом пространстве с учетом экранирующего потенциала определяется потенциалом:

$$\phi_{short}(r) = \frac{q_i}{r} - \frac{q_i}{r} \operatorname{erf}(\sqrt{\alpha}r) \equiv \frac{q_i}{r} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha}r), \quad (4.52)$$

где  $\operatorname{erfc}$  - дополняющая функция ошибок. Суммируя по всем частицам получаем полную энергию Кулоновского взаимодействия в прямом пространстве:

$$U_{short} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha}r_{ij}) \quad (4.53)$$

Собирая все члены вместе получаем полную энергию Кулоновского взаимодействия в периодической системе частиц:

$$U_{Coul} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{4\pi q_i q_j}{V k^2} e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)} e^{-k^2/4\alpha} - \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha}r_{ij}). \quad (4.54)$$

## 5. “Первопринципные” подходы: электрические, магнитные, колебательные свойства

### 5.1 Теория функционала электронной плотности

Основной трудностью, возникающей в каких-либо расчетах электронной структуры является корректный учет эффектов электрон-электронных взаимодействий. Теория функционала электронной плотности, разработанная Кохэнбергом и Коном (1964) и Коном и Шэмом (1965) является достаточно простым методом для описания обменных и корреляционных эффектов электронного газа. Кохэнберг и Кон доказали, что полная энергия физической системы, включая обменные и корреляционные эффекты электронного газа, является однозначным функционалом электронной плотности. Минимальное значение функционала полной энергии есть энергия основного состояния системы, а электронная плотность, которая отвечает этому минимуму есть точная одночастичная плотность в основном состоянии. Кон и Шэм затем показали как возможно, формально, заменить многоэлектронную проблему полностью эквивалентным набором одноэлектронных уравнений.

Функционал полной энергии Кона-Шэма для набора дважды занятых

электронных состояний может быть записан как

$$E[\psi_i] = 2 \sum_i \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right) \nabla^2 \psi_i d^3\mathbf{r} + \int V_{ion}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{XC}[n(\mathbf{r})] + E_{ion}(\mathbf{R}_I), \quad (5.1)$$

где  $E_{ion}$  - кулоновская энергия, связанная с взаимодействиям между ядрами (или ионами) в положениях  $\mathbf{R}_I$ ,  $V_{ion}$  - статический полный электрон-ионный потенциал,  $n(\mathbf{r})$  - электронная плотность, определяемая как

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (5.2)$$

и, наконец,  $E_{XC}[n(\mathbf{r})]$  - обменно-корреляционный функционал.

При этом только минимальное значение функционала Кона-Шэма имеет физический смысл. Минимальное значение этого функционала равно энергии основного состояния электронов с ионами, находящимися в положениях  $\mathbf{R}_I$ .

Для того чтобы минимизировать функционал Кона-Шэма необходимо определить набор волновых функций  $\psi_i$ . Это достигается самосогласованным решением уравнений Кона-Шэма (Кон и Шэм, 1965):

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (5.3)$$

где  $\psi_i$  - волновая функция электронного состояния  $i$ ,  $\epsilon_i$  - собственное значение Кона-Шэма, и  $V_H$  - потенциал Хартри электронов, определяемый как

$$V_H(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}'. \quad (5.4)$$

Обменно-корреляционный потенциал  $V_{XC}$  задается, формально, функциональной производной

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (5.5)$$

Основное преимущество данного метода заключается в том, что уравнения Кона-Шэма отображают систему многих взаимодействующих электронов на систему невзаимодействующих электронов, движущихся в эффективном потенциале, создаваемом другими электронами.

Теорема Кохэнберга-Кона дает возможность использования приближенных методов для описания обменно-корреляционной энергии как функции электронной плотности. Простейший метод описания обменно-корреляционной энергии электронной системы - использование приближения локальной плотности (Кон и Шэм, 1965). В этом приближении обменно-корреляционная энергия электронной системы строится в предположении, что обменно-корреляционная энергия, приходящаяся на один электрон в точке  $\mathbf{r}$  электронного газа,  $\epsilon_{XC}(\mathbf{r})$ , равна обменно-корреляционной энергии, приходящейся на электрон однородного электронного газа, который имеет ту же плотность, что и электронный газ в точке  $\mathbf{r}$ . Таким образом

$$E_{XC}[n(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (5.6)$$

и

$$\frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} = \frac{\partial [n(\mathbf{r})\epsilon_{XC}(\mathbf{r})]}{\partial n(\mathbf{r})}, \quad (5.7)$$

где

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_{XC}^{hom}[n(\mathbf{r})] \quad (5.8)$$

Приближение локальной плотности является точным в пределе высоких плотностей или в пределе слабо меняющегося зарядового распределения. Данное приближение оказалось более успешным чем полагалось изначально, несмотря на его чрезвычайную простоту. Для слабокоррелированных материалов, таких как полупроводники и простые металлы, приближение локальной плотности довольно точно описывает структурные и колебательные свойства: адекватная структура при наименьшей энергии, модули упругости, частоты колебаний с точностью до нескольких процентов.

В тоже время приближение локальной плотности имеет хорошо известные недостатки. Большая переоценка (до 20%) кристаллической связи и энергии молекулярной связи, пожалуй, наиболее серьезный недостаток этого приближения, наряду с невозможностью описания сильнокоррелированных систем, таких как оксиды переходных металлов. Множество попыток было предпринято для поиска лучших функционалов чем LDA. Наиболее распространенными

стали градиентные поправки к LDA, с помощью которых в принципе возможно улучшить учет электронных корреляций ограниченных и полубесконечных систем, таких как молекулы и поверхности.

Известно, что каждая волновая функция в периодическом кристалле может быть представлена в виде произведения плоской волны и функции с периодичностью решетки Бравэ (теорема Блоха)

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}]f_i(\mathbf{r}). \quad (5.9)$$

Периодическая функция  $f_i(r)$ , в свою очередь может быть разложена по дискретному набору плоских волн, чьи волновые вектора являются векторами обратной решетки кристалла

$$f_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{G}} \exp[i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}], \quad (5.10)$$

где вектора обратной решетки  $\mathbf{G}$  определяются как  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{l} = 2\pi m$  для всех  $l$ , где  $l$  - вектор трансляции кристалла, а  $m$  - целое число. Таким образом каждая электронная волновая функция может быть записана как сумма плоских волн

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (5.11)$$

Вообще говоря, необходим бесконечный набор плоских волн для разложения электронной волновой функции. Однако, коэффициенты  $c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}$  для плоских волн с маленькой кинетической энергией  $(\hbar^2/2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$  при разложении обычно более значимы, чем коэффициенты с большой кинетической энергией. Таким образом базисный набор плоских волн может быть ограничен сверху только теми плоскими волнами, которые имеют кинетическую энергию меньшую некоторого порогового значения.

Плоские волны имеют множество полезных свойств, что делает их использование удобным при проведении практических расчетов: простота в использовании (матричные элементы гамильтониана имеют достаточно простую форму), ортонормированы, их выбор однозначен и удобны для определения точности расчета (путем увеличения порогового значения энергии). Кроме

этого, при использовании плоских волн вычисление сил действующих на атомы сводится к вычислению сил Геллманна-Фейнмана, что, вообще говоря, не справедливо при использовании других базисных наборов.

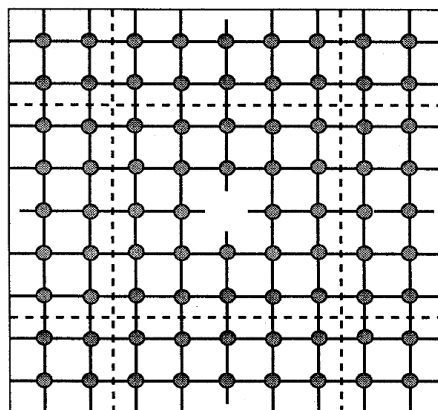
При использовании плоских волн в качестве базиса для электронных волновых функций, уравнения Кона-Шэма принимают довольно простую форму. Подставляя уравнение (5.11) в уравнение (5.3) и интегрируя по  $\mathbf{r}$  получаем вектовое уравнение вида

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + V_{ion}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + V_{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}}. \quad (5.12)$$

В такой форме кинетическая энергия является диагональной, а различные потенциалы представлены в виде их Фурье-образов. Решение уравнения (5.12) достигается за счет диагонализации матрицы гамильтониана, чьи матричные элементы  $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$  приведены в квадратных скобках вышеприведенного уравнения. Размер матрицы определяется выбором порогового значения для энергии  $(\hbar^2/2m)|\mathbf{k} + \mathbf{G}_c|^2$ , а также становится несоизмеримо большим при учете локализованных невалентных волновых функций электронов близких к ядру. Последнюю проблему удастся решить, используя приближение псевдопотенциалов.

Теорема Блоха не может быть применена ни к системам, содержащим дефекты, ни к направлениям, перпендикулярным кристаллическим поверхностям. Для расчета дефекта потребовался бы бесконечно большой базисный набор плоских волн, а для расчета поверхностей этот набор был бы конечен в плоскости поверхности, но бесконечен в перпендикулярном поверхности направлении. При этом совершенно не важно насколько малой была бы взята максимальная энергия плоских волн. Тем не менее, расчеты основанные на разложении волновых функций в базисный набор плоских волн позволяют рассматривать и дефекты, и поверхности. При этом принято использовать метод “суперячейки”. Суперячейка, содержащая одиночный дефект двумерного кристалла показана на рис.5.1. Суперячейка содержит дефект, окруженный областью периодического кристалла. На суперячейку при этом налагаются





**Рис. 5.1:** Схематическое представление геометрии суперячейки для точечного дефекта (вакансии) в кристаллическом материале. Суперячейка является областью, отмеченной пунктирной линией.

граничные условия так, чтобы она транслировалась по всему пространству. Таким образом энергия, приходящаяся на одну элементарную ячейку кристалла является энергией целого ряда повторяющихся дефектов, а не энергией одного дефекта в кристалле. При использовании этого метода важно, чтобы дефекты из соседних элементарных ячеек существенно не взаимодействовали друг с другом. Независимость дефектов друг от друга может быть проверена путем увеличения величины ячейки.

Поверхность может быть периодичной в направлении плоскости, но в направлении перпендикулярном плоскости эта периодичность нарушается. Суперячейка для моделирования поверхности должна содержать несколько слоев кристалла и пустое пространство вдоль одного из направлений. Для корректного моделирования изолированной поверхности область пустого пространства должна быть увеличена таким образом, чтобы поверхности из соседних ячеек не взаимодействовали между собой.

Наконец, метод суперячейки также позволяет рассматривать отдельные кластеры или молекулы, при этом суперячейка должна состоять из частиц (кластеров или молекул) и пустого пространства так, чтобы частицы из соседних ячеек не взаимодействовали друг с другом.

## 5.2 Электронные состояния: метод псевдопотенциала и метод проекционных присоединенных волн

Хотя одноэлектронные уравнения Кона-Шэма дают возможность эффективного решения многочастичной задачи, численное решение этих уравнений приводит к существенным трудностям: (1) в атомной области вблизи ядер, кинетическая энергии электронов велика, что приводит к быстрым осцилляциям волновой функции и требует большой точности для адекватного численного представления. С другой стороны, при большой кинетической энергии изменение химического окружения оказывает незначительный эффект на форму волновых функций. Таким образом, волновая функция в атомной области может быть хорошо описана малым базисным набором. (2) В области между атомами ситуация обратная. Кинетическая энергия мала и волновые функции гладкие, однако очень сильно зависят от локального окружения, что требует больших и почти полных базисных наборов.

Одновременного выполнения этих требований является нетривиальной задачей и приводит к различным подходам.

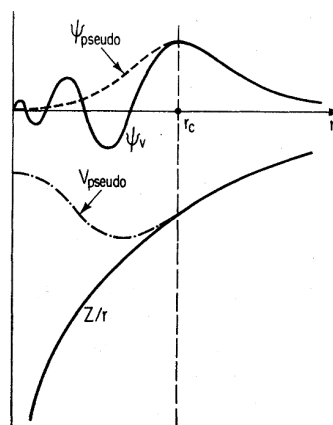
1. Атомный подход, наиболее используемый в области квантовой химии. В качестве базисных функций здесь выбираются функции близкие к атомным орбиталиям. В этом случае волновые функции в атомной области могут быть описаны лишь несколькими базисными функциями, тогда как химическая связь описывается перекрытием хвостов этих функций. В данном подходе используется компромисс между хорошо адаптированным базисным набором со сложными функциями и, с другой стороны, численно удобными базисными функциями, такими как функции Гаусса, где неточность компенсируется возможностью использования больших базисных наборов.
2. Подход псевдопотенциалов, рассматривающий атом как возмущение свободного электронного газа. Наиболее естественными базисными функци-

ями здесь являются плоские волны, подходящие для достаточно гладких волновых функций. Недостаток сравнительно больших базисных наборов компенсируется чрезвычайной численной простотой. Конечные разложения по плоским волнам, однако, неспособны описывать сильные осцилляции волновых функций вблизи ядер. В методе псевдопотенциалов отталкивание невалентных электронов описывается эффективным потенциалом. При этом результирующие волновые функции являются гладкими и хорошо раскладываются по плоским волнам, ценой потери информации о зарядовой плотности и волновых функциях вблизи ядра.

3. Методы присоединенных волн (APW), в которых базисные функции состоят из атомно-подобных волновых функций в атомной области и набора огибающих функций, соответствующих области химической связи. Пространство в таких методах разделяется соответственно на атомно-центрированные сферы, определяющие атомную область и промежуточную область между ними.
4. Развитием методов присоединенных волн и метода псевдопотенциала является метод проекционных присоединенных волн (PAW), сочетающий достоинства этих двух методов, но обладающий сравнительной математической сложностью. Суть этого метода состоит в построении преобразования, которое преобразует псевдоволновые функции, получаемые в методе псевдопотенциалов, в полноэлектронные волновые функции, тем самым восстанавливая информацию, теряемую при рассмотрении псевдоволновых функций.

В настоящее время одними из наиболее популярных методов исследования свойств материалов в рамках теории функционала электронной плотности являются метод псевдопотенциалов и метод проекционных присоединенных волн.

Хотя из теоремы Блоха следует, что электронные волновые функции могут быть разложены в бесконечный набор плоских волн, плоские волны обычно очень плохо подходят для разложения электронных волновых функций из-за



**Рис. 5.2:** Схематическое представление полнэлектронного (сплошная линия) и псевдоэлектронного (пунктирная линия) потенциала и их соответствующих волновых функций.

большого числа плоских волн, требуемых для разложения сильно связанных невалентных орбиталей, сопровождаемых сильными осцилляциями волновых функций в невалентной области. Чрезвычайно большой набор плоских волн потребовался бы для проведения полнэлектронного расчета, основной трудностью которого стал бы расчет электронных волновых функций. Приближение псевдопотенциалов позволяет разлагать электронные волновые функции используя намного меньшее число плоских волн.

Хорошо известно, что физические свойства твердых тел зависят от валентных электронов в намного большей степени, чем от невалентных. Приближение псевдопотенциалов использует этот факт, заменяя валентные электроны и сильный ионный потенциал слабым псевдопотенциалом, действующим на псевдоволновые функции, а не на истинные валентные волновые функции. Ионный потенциал, волновая функция и соответствующие псевдопотенциал и псевдоволновая функция приведены схематически на рис.5.2. Валентные волновые функции быстро осциллируют в области занятой невалентными электронами благодаря сильному ионному потенциалу в этой области.

Псевдопотенциал конструируется таким образом, чтобы псевдоволновая

функция не имела нулей в невалентной области и чтобы псевдоволновая функция и потенциал полностью совпадали с соответствующими истинными волновой функцией и потенциалом за пределами некоторого граничного радиуса  $r_c$ . Кроме того, псевдопотенциал должен сохранять атомные свойства элемента, включая фазовые сдвиги волновой функции и рассеивающие свойства в невалентной области. В силу того, что указанные фазовые сдвиги, вообще говоря, зависят от орбитального момента, в общем случае псевдопотенциал должен быть нелокальным, т.е. зависимым от орбитального момента. Наиболее общая форма псевдопотенциала может быть записана как

$$V_{NL} = \sum_{lm} |lm\rangle V_l \langle lm|, \quad (5.13)$$

где  $|lm\rangle$  - сферические гармоники, а  $V_l$  - псевдопотенциал для орбитального момента  $l$ . Действуя на электронную волновую функцию этим оператором, он разлагает волновую функцию на сферические гармоники, каждая из которых умножается на соответствующий псевдопотенциал  $V_l$ .

Основой PAW метода является преобразование, которое отображает истинные волновые функции с их полной узловой структурой на вспомогательные волновые функции (в методе псевдопотенциалов такие функции являются, соответственно, полноэлектронными и псевдоволновыми функциями), являющиеся удобными в численных расчетах. В качестве вспомогательных волновых функций обычно выбираются гладкие функции, имеющие быструю сходимость при плоско-волновом разложении. Используя такое преобразование вспомогательные волновые функции можно разложить в удобный базисный набор и вычислять все физические свойства после восстановления соответствующих истинных волновых функций. Обозначив истинную одночастичную волновую функцию как  $|\Psi_n\rangle$  и вспомогательную волновую функцию как  $|\tilde{\Psi}_n\rangle$ , преобразование от одной функции к другой можно записать как

$$|\Psi_n\rangle = \tau |\tilde{\Psi}_n\rangle, \quad (5.14)$$

где  $\tau$  - оператор преобразования, а  $n$  - индекс одночастичного состояния, содержащий номер зоны,  $k$ -точку и спиновый индекс. Применяя данное преобразование к уравнению Шредингера (Кона-Шэма)  $H|\Psi_n\rangle = \epsilon_n|\Psi_n\rangle$ , получаем

уравнение

$$\tau^+ H \tau |\tilde{\Psi}_n \rangle = \epsilon_n \tau^+ \tau |\tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (5.15)$$

которые также является уравнением Шредингера, с гамильтонианом  $\tilde{H} = \tau^+ H \tau$ , оператором перекрытия  $\tilde{O} = \tau^+ \tau$  и гладкими волновыми функциями.

Оператор  $\tau$  должен модифицировать вспомогательные волновые функции в каждой атомной области так, чтобы результирующая волновая функция имела правильную осциллирующую форму. Таким образом, оператор преобразования обычно представляют в виде

$$\tau = 1 + \sum_R S_R. \quad (5.16)$$

Локальные члены  $S_R$  можно определить исходя из решений  $|\phi_i \rangle$  уравнения Шредингера для изолированных атомов как  $|\phi_i \rangle = (1 + \tau_R)|\tilde{\phi}_i \rangle$ , при этом остается произвол в выборе функций  $|\tilde{\phi}_i \rangle$ , которые удобно выбирать гладкими в пределах некоторого радиуса  $r_c$ , а за пределами этого радиуса тождественными функциям  $|\phi_i \rangle$ . Набор парциальных волн  $|\phi_i \rangle$  является полным и может служить в качестве базисного набора для валентных волновых функций с некоторыми коэффициентами.

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i(\mathbf{r}) c_i, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_R| < r_{c,R}. \quad (5.17)$$

Так как невалентные волновые функции не распространяются на соседние атомы, их можно рассматривать отдельно. Обычно используется приближение замороженной невалентной области, которая предполагает использование электронной плотности и энергии невалентных электронов соответствующих изолированным атомам.

Исходя из того, что  $|\phi_i \rangle = \tau |\tilde{\phi}_i \rangle$ , вспомогательные волновые функции можно разложить по функциям  $|\tilde{\phi}_i \rangle$  с теми же коэффициентами:

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_i \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) c_i, |\mathbf{r} - \mathbf{R}_R| < r_{c,R}. \quad (5.18)$$

Коэффициенты обычно выбираются в виде скалярного произведения

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle, \quad (5.19)$$

где  $\langle \tilde{p}_i |$  - проекционные функции, удовлетворяющие соотношению

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{i,j}. \quad (5.20)$$

Из полученных соотношений, результирующее выражение для оператора преобразования  $\tau$  имеет вид

$$\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i \rangle - |\tilde{\phi}_i \rangle) \langle \tilde{p}_i |, \quad (5.21)$$

а истинную волновую функцию можно выразить как

$$|\Psi \rangle = |\tilde{\Psi} \rangle + \sum_i (|\phi_i \rangle - |\tilde{\phi}_i \rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle = |\tilde{\Psi} \rangle + \sum_R (|\tilde{\Psi}_R^1 \rangle - |\tilde{\Psi}_R^1 \rangle). \quad (5.22)$$

Смысл данного выражения очевиден, если рассмотреть различные области пространства. (1) За пределами некоторого радиуса  $r_c$  вспомогательные волновые функции тождественны истинным волновым функциям  $\Psi(\mathbf{r}) = \tilde{\Psi}(\mathbf{r})$ . (2) В области близкой к атому, волновая функция  $\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_R^1(\mathbf{r})$  строится из парциальных волн и имеет правильную осциллирующую форму. При этом часть вспомогательной волновой функции в этой области  $\tilde{\Psi}(\mathbf{r}) = \tilde{\Psi}_R^1(\mathbf{r})$ , вычитается.

Для вычисления наблюдаемых физических величин необходимо вычислить среднее значения оператора динамической переменной  $A$ , которое может быть выражено как в базисе истинных, так и в базисе вспомогательных волновых функций

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_n f_n \langle \Psi_n | A | \Psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle \\ &= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tau^+ A \tau | \tilde{\Psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle, \end{aligned} \quad (5.23)$$

где  $f_n$  - заселенность валентных состояний, а  $N_c$  и  $\phi_n^c$  - соответственно число и волновые функции невалентных состояний. Используя выражение (5.22), наблюдаемые значения динамических переменных в общем виде могут быть

записаны как

$$\begin{aligned} \langle A \rangle = \sum_n f_n (\langle \tilde{\Psi}_n | A | \tilde{\Psi}_n \rangle + \langle \Psi_n^1 | A | \Psi_n^1 \rangle + \langle \tilde{\Psi}_n^1 | A | \tilde{\Psi}_n^1 \rangle) \\ + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle, \end{aligned} \quad (5.24)$$

при этом первые три члена имеют тот же смысл, что и в выражении (5.22), а четвертый член представляет собой сумму по невалентным состояниям, соответствующих состояниям изолированных атомов. В практических расчетах вспомогательные волновые функции  $|\tilde{\Psi}\rangle$  удобно рассматривать в базисе плоских волн, а локальные функции  $|\Psi_n^1\rangle$  и  $|\tilde{\Psi}_n^1\rangle$  определять через парциальные волны.

### 5.3 Колебательные состояния: теория линейного отклика и метод “замороженных фононов”

Основное приближение, которое позволяет разделить электронные степени свободы от колебательных в твердых телах - адиабатическое приближение Борна-Оппенгеймера (1927). В рамках данного приближения, динамические свойства решетки определены собственными значениями  $\epsilon$  и собственными векторами  $\Phi$  уравнения Шредингера:

$$\left( - \sum \frac{\hbar^2}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_I^2} + E(\mathbf{R}) \right) \Phi(\mathbf{R}) = \epsilon \Phi(\mathbf{R}), \quad (5.25)$$

где  $\mathbf{R}_I$  - координата  $I$ -го ядра,  $M_I$  - его масса,  $\mathbf{R} \equiv \mathbf{R}_I$  - набор всех координат ядер,  $E(\mathbf{R})$  - энергия основного состояния взаимодействующих электронов (энергия Борна-Оппенгеймера), движущихся в поле неподвижных ядер, чей Гамильтониан, который действует на электронные переменные и параметрически зависит от  $\mathbf{R}$  имеет вид

$$H_{BO}(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} + \frac{e^2}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + E_N(\mathbf{R}), \quad (5.26)$$



где  $Z_I$  - заряд  $I$ -го ядра,  $-e$  - заряд электрона,  $E_N(\mathbf{R})$  - электростатическое взаимодействие между различными ядрами:

$$E_N(\mathbf{R}) = \frac{e^2}{2} \sum \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (5.27)$$

Равновесная геометрия системы задается условием равенства нулю сил, действующих на отдельные ядра:

$$\mathbf{F}_I \equiv -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = 0, \quad (5.28)$$

колебательные же частоты  $\omega$ , определяются собственными значениями матрицы силовых постоянных, являющейся второй производной от энергии Борна-Оппенгеймера по смещениям ядер, отнормированной на массы ядер:

$$\det \left| \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} - \omega^2 \right| = 0 \quad (5.29)$$

Таким образом, для вычисления равновесной геометрии и колебательных свойств системы необходимо вычислить первую и вторую производную энергии Борна-Оппенгеймера. Основным инструментом для достижения этой цели является теорема Геллманна-Фейнмана (Геллманн, 1937; Фейнман, 1939), которая утверждает, что первая производная собственного значения Гамильтониана,  $H_\lambda$ , который зависит от параметра  $\lambda$  является средним значением производной этого Гамильтониана:

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \langle \Psi_\lambda | \frac{\partial H_\lambda}{\partial \lambda} | \Psi_\lambda \rangle, \quad (5.30)$$

где  $\Psi_\lambda$  - собственная функция  $H_\lambda$ , соответствующая собственному значению  $E_\lambda$ :  $H_\lambda \Psi_\lambda = E_\lambda \Psi_\lambda$ . В приближении Борна-Оппенгеймера, координаты ядер выступают в качестве параметров в электронном Гамильтониане (6.21). Таким образом сила, действующая на  $I$ -е ядро в основном электронном состоянии имеет вид:

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = -\langle \Psi(\mathbf{R}) | \frac{\partial H_{BO}(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} | \Psi(\mathbf{R}) \rangle, \quad (5.31)$$

где  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  - электронная волновая функция основного состояния Гамильтониана Борна-Оппенгеймера. Этот Гамильтониан зависит от  $R$  через электронное взаимодействие, которое учитывает электронные степени свободы

только через электронную плотность. Следовательно, в этом случае теорема Геллманна-Фейнмана переписывается в виде:

$$\mathbf{F}_I = - \int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I}, \quad (5.32)$$

где  $V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  - электрон-ионное взаимодействие,

$$V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) = - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (5.33)$$

а  $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$  - электронная плотность основного состояния, соответствующая ионной конфигурации  $\mathbf{R}$ . Частоты колебаний фононов можно вычислить исходя из полученных соотношений следующими методами.

Наиболее точным методом вычисления фононных частот является метод линейного отклика, в котором динамическая матрица кристалла вычисляется непосредственно, а проблема вычисления частот колебаний сводится к проблеме нахождения собственных значений динамической матрицы.

Динамическая матрица может быть получена путем дифференцирования сил Геллманна-Фейнмана (5.32) по смещениям ионов,

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} &\equiv - \frac{\partial \mathbf{F}_I}{\partial \mathbf{R}_J} = \int \frac{\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} \frac{\partial V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} d\mathbf{r} + \\ &+ \int n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} d\mathbf{r} + \frac{\partial^2 E_N(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J}. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Как видно из уравнения (5.34), вычисление динамической матрицы требует вычисления как электронной плотности основного состояния  $n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ , так и ее линейного отклика  $\partial n_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})/\partial \mathbf{R}_I$ . Линейный отклик может быть получен путем линеаризации уравнения (6.21) как

$$\Delta n(\mathbf{r}) = 4Re \sum_{n=1}^{N/2} \psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_n(\mathbf{r}), \quad (5.35)$$

где оператор дифференцирования  $\Delta^{\mathbf{R}}$  определен как

$$\Delta^{\mathbf{R}} F = \sum_I \frac{\partial F}{\partial \mathbf{R}_I} \Delta \mathbf{R}_I \quad (5.36)$$

Вариации орбиталей Кона-Шэма  $\Delta\psi_n(\mathbf{r})$  можно получить используя стандартную теорию возмущений:

$$(H_{SCF} - \epsilon_n)|\Delta\psi_n \rangle = -(\Delta V_{SCF} - \Delta\epsilon_n)|\psi_n \rangle, \quad (5.37)$$

где  $H_{SCF}$  - невозмущенный Гамильтониан из уравнения 5.3,  $V_{SCF}(\mathbf{r})$  - поправка первого порядка к самосогласованному потенциалу, а  $\Delta\epsilon_n = \langle \psi_n | \Delta V_{SCF} | \psi_n \rangle$  - поправка первого порядка к собственному значению Кона-Шэма  $\epsilon_n$ . Поправку первого порядка к собственной функции уравнения Шредингера, входящей в уравнение (5.37) можно выразить через сумму по спектру невозмущенного Гамильтониана,

$$\Delta\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{m \neq n} \psi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \psi_m | \Delta V_{SCF} | \psi_n \rangle}{\epsilon_n - \epsilon_m} \quad (5.38)$$

где сумма пробегает по всем состояниям системы, и занятым, и пустым, за исключением состояний, для которых знаменатель равен нулю. Данный подход к определению отклика электронной плотности на ионные отклонения часто называют теорией возмущенного функционала электронной плотности (ТВФП).

Одним из наиболее важных преимуществ ТВФП по сравнению с другими методами расчета колебательных свойств твердых тел (такими как метод “замороженных фононов” и метод спектрального анализа на основе молекулярной динамики) является то, что отклики возмущения различных длин волн не связаны друг с другом. Эта особенность позволяет вычислять фононные частоты при произвольном  $\mathbf{q}$ -векторе, избегая использование суперячеек, при этом сложность вычислений одинакова для фононов любой частоты.

Частоты фононных мод могут быть также вычислены исходя из разницы сил (или энергий) действующих на атомы, с одной стороны вызванных конечными, периодическими отклонениями, а с другой силами в равновесном положении кристалла. Динамическая матрица в этом случае может быть записана как

$$D(\mathbf{R}_I \mathbf{R}_J) = \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\Delta F_I}{\Delta R_J} \approx -\frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \frac{\partial^2 E(\mathbf{R})}{\partial R_I \partial R_J}, \quad (5.39)$$

при этом ее размерность определяется размером выбранной суперячейки. Частоты колебаний определяются как собственные значения динамической матрицы и могут быть вычислены с использованием уравнения (5.29).

Таким образом, для вычисления матрицы силовых постоянных необходимо произвести отклонения атомов от положений равновесия в некоторой выбранной ячейке (суперячейке), а затем вычислить силы, действующие на атомы. При этом, вообще говоря, требуется произвести число отклонений, равное числу степеней свободы системы. Однако используя свойства симметрии исследуемой системы и аналитические свойства матрицы силовых постоянных, это число можно сократить.

Расчет колебаний решетки с произвольным вектором  $\mathbf{q}$  в методе “замороженных фононов” требует суперячейки, содержащей вектор  $\mathbf{q}$  в обратной решетке и чей линейный размер должен быть, таким образом, как минимум порядка  $2\pi/|\mathbf{q}|$ . Практически, размер суперячейки, с которой мы можем иметь дело, обычно ограничивает применимость данного метода к расчету частот до фононных мод в центре зоны Бриллюэна или до границ зоны в относительно простых материалах. Однако, это никак не умаляет эффективность данного метода. Фононные дисперсионные кривые в данном методе, в случае больших суперячеек, можно вычислить из межатомных силовых постоянных в прямом пространстве.

Основное преимущество метода “замороженных фононов” заключается в том, что он не требует отдельных вычислений линейного отклика электронной плотности и, соответственно, динамической матрицы, что весьма упрощает задачу. Данный метод может быть непосредственно использован на основании данных о полной энергии и сил, действующих на атомы в различных положениях. Единственная осторожность, которая требуется в использовании этого метода заключается в численном вычислении производных.

## 6. Метод молекулярной динамики как универсальный метод исследования наноматериалов

### 6.1 Классическая молекулярная динамика.

#### Уравнения движения и их решение.

Классическая молекулярная динамика основана на решении классических уравнений движения для системы из  $N$  взаимодействующих частиц посредством некоторого потенциала  $V$ . При этом, вообще говоря, не важно откуда берется этот потенциал, исходя из модельных представлений для взаимодействия атомов или из упрощений, возникающих при анализе той или иной квантово-механической системы. Ясно, что такие упрощения допустимы не всегда, а только в тех случаях, когда электронную подсистему можно рассматривать отдельно от ионной, т.е. когда применимо приближение Борна-Оппенгеймера.

Уравнения движения в методе молекулярной динамики могут быть записаны по-разному, однако наиболее общей формой является система уравнений, основанных на Лагранжиане системы

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \left( \frac{\partial L}{\partial q_k} \right) = 0, \quad (6.1)$$

где функция Лагранжа  $L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}})$  определяется исходя из кинетической и потенциальной энергии

$$L = H - V, \quad (6.2)$$

являющихся функциями обобщенных координат  $q_k$  и их производных по времени  $\dot{q}_k$ , т.е. скоростей. Если мы рассматриваем систему атомов в декартовой системе координат  $\mathbf{r}_i$ , то уравнения движения Лагранжа принимают вид

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i, \quad (6.3)$$

где  $m_i$  - масса  $i$ -го атома, а

$$\mathbf{f}_i = \nabla_{\mathbf{r}_i} L = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V \quad (6.4)$$

является силой, действующей на этот атом. Эти уравнения также применимы к центру масс молекулы, в этом случае сила  $\mathbf{f}_i$  представляет полную силу, действующую на молекулу  $i$ .

Обобщенный импульс  $p_k$  сопряжен с обобщенной координатой  $q_k$  и определяется как

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}. \quad (6.5)$$

Импульсы являются степенями свободы уравнений движения Гамильтона:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k} \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad (6.6)$$

где Гамильтониан строго определен уравнением

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_k \dot{q}_k p_k - L(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}). \quad (6.7)$$

В декартовых координатах уравнения Гамильтона принимают форму

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{p}_i / m_i \dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V = \mathbf{f}_i. \quad (6.8)$$

Таким образом, вычисление траекторий требует решения  $3N$  дифференциальных уравнений второго порядка или  $6N$  уравнений первого порядка.

Следствием уравнений движения является то, что при определенных условиях обобщенный импульс  $p_k$  может быть интегралом движения, т.е.  $\dot{p}_k=0$ . Выполнением этого условия является то, чтобы  $L$  и, следовательно,  $H$  должны быть независимы от соответствующих обобщенных координат  $q_k$ . Для любого набора частиц возможно выбрать  $6$  обобщенных координат, изменения

которых будут соответствовать трансляции центра масс или повороту вокруг центра масс системы как целого (изменяя оставшиеся  $3N - 6$  координат, включая движения частицы друг относительно друга). Если потенциал  $V$  зависит только от расстояния между частицами (что обычно является допустимым приближением) и отсутствуют внешние силовые поля, то  $V, H$  и  $L$  очевидно не зависят от этих шести обобщенных координат. Соответствующие координаты декартовой системе координат являются полным импульсом системы

$$\mathbf{P} = \sum_i \mathbf{p}_i \quad (6.9)$$

и полным моментом импульса

$$\mathbf{L} = \sum_i \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i = \sum_i m_i \mathbf{r}_i \times \dot{\mathbf{r}}_i, \quad (6.10)$$

где в качестве системы отсчета выбран центр масс системы. Таким образом, эти величины являются интегралами движения для полностью изолированной системы взаимодействующих атомов или молекул. На практике же мы редко имеем дело с полностью изолированными системами. Более общий критерий существования этих законов сохранения может быть дан на основе рассмотрения симметрии. Если система (т.е. ее Гамильтониан  $H$ ) инвариантна относительно трансляции в каком-либо направлении, то соответствующая компонента импульса сохраняется. Если система инвариантна относительно вращений вокруг какой-либо из осей, тогда сохраняется соответствующая компонента момента импульса. Так, если мы рассмотрим систему, помещенную в сферический ящик, все три компоненты момента импульса относительно центра симметрии будут сохраняться, но трансляционная симметрия в таком случае будет нарушена. Если же стенки этого ящика будут кубическими, то ни одна из величин не будет сохраняться. В случае периодических граничных условий легко видеть, что присутствует трансляционная инвариантность и, следовательно, сохраняется полный импульс системы. Нужно отметить, что в евклидовом пространстве невозможно построить сферически симметричную систему с периодическими граничными условиями. Поэтому в большинстве молекулярно динамических исследований момент импульса не является интегралом движения. В случае т.н. сферических граничных условий сохранение

момента импульса будет присутствовать. Если рассматривать двумерную систему на поверхности сферы, то будет иметь место трехмерная сферическая симметрия. Аналогично, в случае системы в трехмерном пространстве, интегралом движения будет четырехмерная величина “гипермомент импульса”.

Наконец, наиболее важным законом сохранения является закон сохранения энергии. Предполагая, что  $V$  и  $K$  не зависят явно от времени (так что  $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$ ), легко можно показать, что полная производная Гамильтониана  $\dot{H} = \frac{dH}{dt}$  будет равна нулю, т.е. Гамильтониан будет являться интегралом движения. Закон сохранения энергии применим в случае, даже когда существуют внешние поля: существенным условием при этом является явная независимость от времени сил, действующих на систему.

Еще одна особенность, касающаяся уравнений движения, заключается в том, что они являются обратимыми во времени. Изменение знаков всех скоростей или импульсов приводит к обратимости траекторий частиц. Если уравнения движения решены точно, то численные решения также удовлетворяют этому свойству.

Наконец, последнее замечание касается членов уравнения движения, которые содержат пространственные производные потенциала. Наличие таких производных приводит к качественному различию формы уравнений движения и способам их решения, независимо от того является ли потенциал  $V$  непрерывной функцией от атомных координат. Например, для использования метода конечных разностей существенно, чтобы функции координат частиц были гладкими во времени, что важно при разложении  $\mathbf{r}(t)$  по времени в ряд Тейлора. Всякий раз, когда потенциал изменяется редко (как, например, в модели твердых сфер), “столкновения” между частицами приводят к дискретному изменению скоростей. Динамика частиц в момент каждого столкновения должна рассматриваться явным образом и отдельно от гладкого движения между столкновениями.

Стандартным методом для решения дифференциальных уравнений типа (6.3) и (6.8) является метод конечных разностей. Основная идея этого метода заключается в следующем. Имея атомные координаты, скорости и другую



динамическую информацию во время  $t$ , производится попытка найти координаты, скорости и т.д. в последующий момент времени  $t + \delta t$  с достаточной степенью точности. Уравнения решаются по схеме “шаг за шагом”. Выбор временного интервала  $\delta t$  некоторым образом будет зависеть от метода решения, но  $\delta t$  будет значительно меньше времени, требуемого атому (молекуле) преодолеть свое собственное расстояние. Метод конечных разностей включает в себя множество различных алгоритмов. Для того чтобы проиллюстрировать принципы этого метода, выберем алгоритм “предиктора-корректора” (предсказаний и поправок) и рассмотрим некоторые технические детали, влияющие на практический выбор метода.

Если классические траектории являются гладкими, то координаты, скорости и т.д. можно оценить во время  $t + \delta t$  путем разложения в ряд Тейлора вблизи времени  $t$ :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}^p(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{a}(t) + \frac{1}{6} \delta t^3 \mathbf{b}(t) + \dots \\
 \mathbf{v}^p(t + \delta t) &= \mathbf{v}(t) + \delta t \mathbf{a}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \mathbf{b}(t) + \dots \\
 \mathbf{a}^p(t + \delta t) &= \mathbf{a}(t) + \delta t \mathbf{b}(t) + \dots \\
 \mathbf{b}^p(t + \delta t) &= \mathbf{b}(t) + \dots
 \end{aligned} \tag{6.11}$$

Верхние индексы указывают на “предсказанные” значения, которые должны быть впоследствии “скорректированы”. Аналогично тому, как  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{v}$  указывают здесь на полные наборы координат и скоростей,  $\mathbf{a}$  - все ускорения, а  $\mathbf{b}$  - все временные производные третьего порядка от  $\mathbf{r}$ . Если мы обрываем разложения, оставляя члены, указанные явно в уравнении (6.11), то при этом достигается цель перехода от старых координат и производных к новым. В приведенном примере мы должны “сохранить” четыре вектора  $\mathbf{r}, \mathbf{v}, \mathbf{a}$  и  $\mathbf{b}$ . Однако уравнения типа (6.11) не могут дать корректные траектории во времени, поскольку до сих пор они не связаны с уравнениями движения. Эта делается путем второго шага - “корректирования”. Из новых координат  $\mathbf{r}^p$  мы можем вычислить силы во время  $t + \delta t$  и, следовательно, сделать поправку к ускорениям  $\mathbf{a}^c(t + \delta t)$ . Эти величины могут быть сравнены с предсказанными ускорениями из уравнения

(6.11) для оценки погрешности на этом шаге:

$$\Delta \mathbf{a}(t + \delta t) = \mathbf{a}^c(t + \delta t) - \mathbf{a}^p(t + \delta t). \quad (6.12)$$

Эта ошибка используется для нахождения поправок к векторам, полученных на шаге предсказания

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^c(t + \delta t) &= \mathbf{r}^p(t + \delta t) + c_0 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t) \\ \mathbf{v}^c(t + \delta t) &= \mathbf{v}^p(t + \delta t) + c_1 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t) \\ \mathbf{a}^c(t + \delta t) &= \mathbf{a}^p(t + \delta t) + c_2 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t) \\ \mathbf{b}^c(t + \delta t) &= \mathbf{b}^p(t + \delta t) + c_3 \Delta \mathbf{a}(t + \delta t). \end{aligned} \quad (6.13)$$

Идея заключается в том, что  $\mathbf{r}^c(t + \delta t)$  и т.д. сейчас является лучшим приближением для истинных координат, скоростей и т.д. Точность и стабильность результирующих траекторий зависит от выбора коэффициентов  $c_0, c_1, c_2, c_3$ . Различные значения для коэффициентов требуются, если в расчетную схему включены производные высоких порядков. Коэффициенты также зависят от порядка решаемых уравнений (в нашем случае это уравнения второго порядка).

Шаг поправок может быть итерационным: новые “скорректированные” ускорения вычисляются исходя из координат  $\mathbf{r}^c$  и сравниваются с текущими значениями  $\mathbf{a}^c$ , в дальнейшем улучшая точность координат, ускорений и т.д. Во многих приложениях эта итерация является ключевым способом получения точного решения. В молекулярной динамике вычисление ускорений (или сил) исходя из координат частиц является наиболее трудоемкой и длительной частью моделирования и большое число итераций корректирования не всегда является рациональным. Обычно проводится один или два корректирующих шага. Схему молекулярно-динамического моделирования, основанную на алгоритме “предиктора-корректора” можно представить в следующем виде:

1. предсказание координат, скоростей, ускорений и т.д. во времени  $t + \delta t$ , используя текущие значения этих величин;
2. вычисление сил и ускорений  $\mathbf{a}_i = \mathbf{f}_i/m_i$  исходя из новых координат

3. корректирование предсказанных координат, скоростей, ускорений и т.д., используя новые ускорения.
4. вычисление интересующих переменных, таких как энергия, вириал, параметры порядка, накопление информации для средних по времени и возвращение к шагу 1.

Еще одним наиболее широко используемым методом для интегрирования уравнений движения является алгоритм Верле. Этот метод основан на прямом решении уравнений второго порядка (6.3). Исходными данными для решения уравнений являются координаты  $\mathbf{r}(t)$ , ускорения  $\mathbf{a}(t)$  и координаты предыдущего шага  $\mathbf{r}(t - \delta t)$ . Уравнения для последующих временных шагов задаются следующим образом:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \delta t^2 \mathbf{a}(t). \quad (6.14)$$

Видно, что в данном уравнении полностью отсутствуют скорости частиц. Скорости могут быть устранены из уравнений сложением следующих уравнений, являющихся разложениями в ряд Тейлора функции  $\mathbf{r}(t)$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \delta t) &= \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + (1/2)\delta t^2 \mathbf{a}(t) + \dots \\ \mathbf{r}(t - \delta t) &= \mathbf{r}(t) - \delta t \mathbf{v}(t) + (1/2)\delta t^2 \mathbf{a}(t) - \dots \end{aligned} \quad (6.15)$$

Таким образом, вычисление скоростей не является необходимым при вычислении траекторий, однако они могут быть полезны для оценки кинетической энергии. В этом случае их можно получить с использованием соотношения

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t}. \quad (6.16)$$

В то время как уравнение (6.14) имеет ошибку порядка  $\delta t^4$ , скорости в уравнении 6.16 имеют ошибку  $\delta t^4$ . Алгоритм Верле является полностью центрированным (т.е.  $\mathbf{r}(t - \delta t)$  и  $\mathbf{r}(t + \delta t)$  играют симметричные роли в уравнениях, делая их обратимыми по времени). Преимуществом метода Верле является то, что эволюция координат здесь проводится за один шаг, а не в два, как в методе “предиктора-корректора”.

## 6.2 Молекулярная динамика на основе теории функционала плотности

Исходным пунктом молекулярно-динамических расчетов основанных на расчетах электронной структуры является нерелятивистская квантовая механика, формализованная через временное уравнение Шредингера в координатном представлении

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I; t) = H \Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I; t), \quad (6.17)$$

где гамильтониан представляется в стандартной форме

$$\begin{aligned} H = & - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \\ & - \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{I < J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} = \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \\ & - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) = - \sum_I \frac{\hbar}{2M_I} \nabla_I^2 + H_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \end{aligned} \quad (6.18)$$

для электронных  $\mathbf{r}_i$  и ядерных  $\mathbf{R}_I$  степеней свободы. Для упрощения в данном гамильтониане взяты в учет только чистые электрон-электронные, электрон-ядерные и ядерные кулоновские взаимодействия.

Нашей целью является получить уравнения молекулярной динамики из приведенного уравнения Шредингера. Как правило, при проведении расчетов движение ядер считают классическим, а движение электронов - квантовым. Для этого требуется в полной волновой функции  $\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I; t)$  разделить электронные и ядерные компоненты, а затем в уравнениях для ядерных переменных перейти к классическому пределу. Наиболее простой формой для разделения переменных является представление полной волновой функции в качестве произведения

$$\Phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I; t) \approx \Psi(\mathbf{r}_i; t) \chi(\mathbf{R}_I; t), \quad (6.19)$$

где электронные и ядерные волновые функции разделены и нормированы на единицу в каждый момент времени.

Подставляя полную волновую функцию в виде (6.19) в уравнения (6.17),(6.18) (после умножения слева на  $\langle\Psi|$  и  $\langle\chi|$  и накладывая условие сохранения энергии  $d\langle H\rangle/dt = 0$ ) получаем

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\sum_i\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2\Psi + \left[\int d\mathbf{R}\chi^*(\mathbf{R}_I;t)V_{n-e}(\mathbf{r}_i,\mathbf{R}_I)\chi(\mathbf{R}_I;t)\right]\Psi \quad (6.20)$$

$$i\hbar\frac{\partial\chi}{\partial t} = -\sum_I\frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2\chi + \left[\int d\mathbf{r}\Psi^*(\mathbf{r}_i;t)H_e(\mathbf{r}_i,\mathbf{R}_I)\Psi(\mathbf{r}_i;t)\right]\chi \quad (6.21)$$

Эта пара уравнений составляет основу метода временного самосогласованного поля (Дирак, 1930). Электроны и ядра движутся квантово-механически во временных эффективных потенциалах (или самосогласованных средних полях) полученных из квантово-механических средних, используя ядерные и электронные волновые функции, соответственно. Таким образом, упрощение, сделанное в ур. (6.19) для разделения переменных дает приближение самосогласованного поля для связанной ядерно-электронной динамики.

Следующим шагом в получении уравнений является приближение ядерного движения движением классических точечных частиц. Хорошо известный способ получения классической механики из квантовой механики - переписать соответствующую ядерную волновую функцию

$$\chi(\mathbf{R}_I;t) = A(\mathbf{R}_I;t)\exp[iS(\mathbf{R}_I;t)/\hbar] \quad (6.22)$$

через амплитуду  $A$  и фазу  $S$ , которые рассматриваются действительными и  $A > 0$ . После подстановки ядерной волновой функции в уравнение (6.21) и разделения действительной и мнимой частей, ядерные уравнения точно переписываются через новые переменные  $A$  и  $S$  следующим образом

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I\frac{1}{2M_I}(\nabla_I S)^2 + \int d\mathbf{r}\Psi^*H_e\Psi = \hbar^2\sum_I\frac{1}{M_I}\frac{\nabla_I^2 A}{A} \quad (6.23)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_I\frac{1}{M_I}(\nabla_I A)(\nabla_I S) + \sum_I\frac{1}{2M_I}A(\nabla_I^2 S) = 0. \quad (6.24)$$

Это, так называемое “представление динамики квантовой жидкости”. Уравнения (6.23)-(6.24) могут быть использованы непосредственно для решения временного уравнения Шредингера. Уравнение для фазы  $A$  (6.24) может быть записано в качестве уравнения непрерывности, если учесть что квадрат ядерной волновой функции тождественно равен квадрату фазы  $|\chi|^2 \equiv A^2$ , который может быть напрямую получен из уравнения (6.22). Уравнение непрерывности не зависит от  $\hbar$  и означает локальное сохранение вероятности  $|\chi|^2$  связанной с ядрами в присутствии потока.

Более важным для нашего рассмотрения является выражение для  $S$ , уравнение (6.24). Это уравнение содержит один член, зависящий от  $\hbar$ , который зануляется в классическом пределе

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\nabla_I S)^2 + \int d\mathbf{r} \Psi^* H_e \Psi = 0 \quad (6.25)$$

при условии  $\hbar \rightarrow 0$ . Получившееся уравнение изоморфно уравнениям движения Гамильтона-Якоби в классической механике

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H(\mathbf{R}_I, \nabla_I S) = 0 \quad (6.26)$$

с классической функцией Гамильтона

$$H(\mathbf{R}_I, \mathbf{P}_I) = T(\mathbf{P}_I) + V(\mathbf{R}_I) \quad (6.27)$$

определенной через (обобщенные) координаты  $\mathbf{R}_I$  и им сопряженные импульсы  $\mathbf{P}_I$ . С помощью вспомогательного преобразования

$$\mathbf{P}_I \equiv \nabla_I S \quad (6.28)$$

могут быть получены уравнения Ньютона  $\dot{\mathbf{P}}_I = -\nabla_I V(\mathbf{R}_I)$  соответствующие уравнению (6.25)

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{P}_I}{dt} &= -\nabla_I \int d\mathbf{r} \Psi^* H_e \Psi \text{ или} \\ M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) &= -\nabla_I \int d\mathbf{r} \Psi^* H_e \Psi = \nabla_I V_e^E(\mathbf{R}_I(t)) \end{aligned} \quad (6.29)$$

Таким образом, ядра движутся в соответствии с классической механикой в эффективном потенциале  $V_e^E$ , создаваемом электронами. Этот потенциал

является функцией только ядерных координат в моменты времени  $t$  как результат усреднения  $H_e$  по электронным степеням свободы, т.е. вычисляя средние значения  $\langle \Psi | H_e | \Psi \rangle$  при координатах ядер, фиксированных в мгновенных значениях  $\mathbf{R}_I(t)$ .

Однако, ядерные волновые функции все еще остаются во временном уравнении самосогласованного поля для электронных степеней свободы и должны быть заменены ядерными координатами. В этом случае классический переход может быть достигнут просто заменой ядерной плотности в уравнении (6.20) в пределе  $\hbar \rightarrow 0$  произведением дельта функций  $\prod_I \delta(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_I(t))$ , центрированных на мгновенных координатах  $\mathbf{R}_I(t)$  классических ядер, фигурирующих в уравнении (6.29). Например для оператора координаты это приводит к исковому среднему значению.

$$\int d\mathbf{R} \chi^*(\mathbf{R}_I; t) \mathbf{R}_I \chi(\mathbf{R}_I; t) \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} \mathbf{R}_I(t) \quad (6.30)$$

Этот классический предел приводит к волновому уравнению для электронов независящему от времени.

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi + V_{n-e}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I(t)) \Psi \\ &= H_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I(t)) \Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I; t) \end{aligned} \quad (6.31)$$

которое решается самосогласованно совместно с уравнением (6.29) для эволюции ядерных координат.

Подход, основанный на решении уравнении (6.29) совместно с уравнением (6.31) называют “молекулярной динамикой Эренфеста” в честь Эренфеста, кто впервые поставил вопрос о том как Ньютоновская классическая динамика может быть получена из волнового уравнения Шредингера. В данном случае это смешанный подход, потому что только атомные ядра рассматриваются как классические частицы, тогда как электроны остаются квантовомеханическими объектами.

Ограничение до одного электронного состояния, которое можно считать основным состоянием  $\Psi_0$ , приводит к уравнениям

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle \quad (6.32)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = H_e \Psi_0, \quad (6.33)$$

что является частным случаем уравнений (6.29),(6.31); отметим, что  $H_e$  зависит от времени через ядерные координаты  $\mathbf{R}_I(t)$ .

Альтернативный подход к включению электронной структуры в молекулярную динамику состоит в непосредственном решении статической задачи электронной структуры на каждом молекулярно-динамическом шаге, который задается набором фиксированных ядерных координат в определенное время. Таким образом, часть, связанная с расчетом электронной структуры сводится к решению статической (не зависящей от времени) квантовой проблемы, то есть к решению стационарного уравнения Шредингера, совместно с нахождением координат ядер, используя классическую молекулярную динамику. Здесь, временная зависимость электронной структуры является следствием ядерного движения, а не внутренним свойством рассматриваемой системы, как это было в молекулярной динамике Эренфеста. Метод молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера можно определить следующими уравнениями для электронного основного состояния

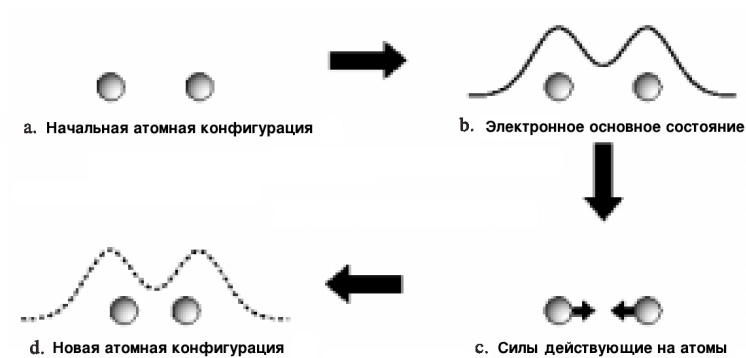
$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_I \min_{\Psi_0} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle \quad (6.34)$$

$$E_0 \Psi_0 = H_e \Psi_0. \quad (6.35)$$

Наиболее сильное отличие от динамики Эренфеста касающееся ядерных уравнений движения заключается в том, что минимум  $\langle H_e \rangle$  должен достигаться на каждом шаге молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера в соответствии с уравнением (6.34). В динамике Эренфеста, наоборот, волновые функции, которые минимизируют  $\langle H_e \rangle$  изначально будут оставаться в соответствующих минимумах, при движении ядер, описываемом уравнением (6.32).

Схематически, один шаг молекулярно-динамического расчета в рамках подхода Борна-Оппенгеймера может быть представлен на рис. 6.1. На первом этапе задается начальная атомная конфигурация в виде координат ядер, затем производится поиск основного электронного состояния для заданной конфигурации, после этого, исходя из полученных волновых функций рассчитываются силы, действующие на ядра, наконец, интегрируя уравнения дви-





**Рис. 6.1:** Расчетная схема молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера

жения получаем новые атомные позиции, т.е. новую атомную конфигурацию. Для последующих шагов данная схема повторяется.

Первые применения молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера осуществлялись с использованием полуэмпирических приближений для электронной структуры. Лишь несколько лет назад “первопринципный” подход был реализован в рамках приближения Хартри-Фока. Популярным методом молекулярной динамики Борна-Оппенгеймера стал в начале 90-х годов прошлого века в связи с появлением более эффективных кодов для расчета электронной структуры совместно с увеличением вычислительной производительности для решения подобных проблем. Несомненно, что прорыв теории функционала плотности, который произошел примерно в то же время также помог улучшить расчеты электронной структуры с точки зрения производительности.

Однако наиболее значительным импульсом, который положил начало целой области неэмпирических молекулярно-динамических исследований, стало появление метода Кара-Паринелло. Этот метод открывает новые горизонты в рассмотрении масштабных задач средствами “первопринципной” молекулярной динамики и делает возможными целую область новых расчетов.

## 6.3 Молекулярная динамика Кара-Паринелло

Не очевидный подход для понижения вычислительных затрат при проведении молекулярно-динамического моделирования предложили Кар и Паринелло в 1985 году. Изначально, данный метод рассматривался как метод, имеющий преимущества молекулярной динамики Эренфеста и Борна-Оппенгеймера. В динамике Эренфеста временной шаг для одновременного интегрирования уравнений (6.32),(6.33) диктуется внутренней динамикой электронов. Т.к. электронное движение более быстрое чем ядерное движение, наибольший возможный временной шаг - такой, который позволяет интегрировать электронные уравнения движения. С другой стороны, электронная динамика вообще не включена в решения уравнений Борна-Оппенгеймера (6.34),(6.35), то есть они могут быть проинтегрированы с временным шагом, определяемым ядерным движением. Однако, это означает, что задача электронной структуры должна решаться самосогласованно на каждом молекулярно-динамическом шаге, в то время как это избегается в молекулярной динамике Эренфеста из-за возможности эволюции волновой функции, действуя Гамильтонианом на начальную волновую функцию (полученную в результате одной операции самосогласования).

С алгоритмической точки зрения основная задача, достигаемая в динамике Эренфеста основного состояния - это поддержание волновой функции автоматически минимизированной при движении ядер. Это может быть достигнуто, однако другим способом, нежели Шредингеровской динамикой. Наконец, можно указать свойства, которые должны быть присущи оптимальному методу: (i) Интегрирование уравнений движения, при которых шаг расчета определяется ядерным движением (большой шаг расчета), но тем не менее (ii) принимать во внимание динамику электронной подсистемы настолько, насколько это возможно (например, сглаживанием временной эволюции). Второй пункт позволяет обойти явную диагонализацию или минимизацию при решении задачи электронной структуры для последующего молекулярно-динамического шага. Метод Кара-Паринелло - эффективный метод, удовлетворяющий этим требованиям.

Основная идея подхода Кара-Паринелло заключается в разделении квантово-механической адиабатической временной шкалы быстрых электронов и медленных ядер. Для достижения этой цели двухкомпонентная квантово/классическая задача отображается на двухкомпонентную чисто классическую задачу с двумя масштабами энергии ценой потери явной зависимости от времени динамики квантовой подсистемы. Кроме этого, основная величина, энергия электронной подсистемы  $\langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle$  с некоторыми волновыми функциями  $\Psi_0$ , безусловно, является функцией ядерных координат  $\{\mathbf{R}_I\}$ . Но в то же время она может рассматриваться как функционал волновых функций  $\Psi_0$  или набора одночастичных орбиталей  $\psi_i$ , используемых для построения этой волновой функции (будучи, например, детерминантом Слетера  $\Psi_0 = \det \psi_i$ ). В классической механике силы, действующие на частицы могут быть получены как производные Лагранжиана по координатам частиц. Можно предположить, что функциональная производная по орбиталям, которые интерпретируются как классические поля, может дать силу, действующую на орбитали, при подходящем Лагранжиане. Наконец, на набор орбиталей должны быть наложены условия ортонормировки.

Для удовлетворения поставленных целей, Кар и Паринелло постулировали следующий класс Лагранжианов:

$$L_{CP} = \underbrace{\sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle}_{\text{кинетическая энергия}} - \underbrace{\langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle}_{\text{потенциальная энергия}} + \underbrace{\text{другие члены}}_{\text{условия ортонормировки}} \quad (6.36)$$

Соответствующие этим уравнениям уравнения Ньютона могут быть получены из уравнений Эйлера-Лагранжа:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_I} = \frac{\partial L}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (6.37)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta L}{\delta \dot{\psi}_i^*} = \frac{\delta L}{\delta \psi_i^*} \quad (6.38)$$

Следуя этой идее, уравнения движения Кара-Паринелло должны быть за-

писаны в форме

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \{\text{ортонормировка}\} \quad (6.39)$$

$$\mu_i \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \{\text{ортонормировка}\}, \quad (6.40)$$

где  $\mu_i (= \mu)$  - “фиктивные массы” или некоторый параметр инерции, связанный с орбитальными степенями свободы.

Согласно уравнениям движения Кара-Паринелло, движение ядер во времени происходит с некоторой (мгновенной) физической температурой, пропорциональной кинетической энергии ядер  $\propto \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2$ , тогда как фиктивная температура  $\propto \sum_i \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$  связана с электронными степенями свободы. В данной терминологии, понятия “низкая электронная температура” или “холодные электроны” подразумевают что электронная подсистема близка к ее мгновенному минимуму энергии  $\min_{\psi_i} \langle \Psi_0 | H_e | \Psi_0 \rangle$ , т.е. близка к точной энергии Борна-Оппенгеймера. Таким образом, волновая функция основного состояния, оптимизированная для начальной конфигурации ядер будет оставаться близкой к ее основному состоянию в течении всего времени эволюции если будет поддерживаться достаточно низкая температура.

Оставшаяся задача заключается в разделении ядерного и электронного движения таким образом, чтобы быстрая электронная подсистема оставалась холодной продолжительное время, но продолжала следовать медленному ядерному движению адиабатически (т.е. мгновенно). Одновременно с этим, должна оставаться возможность рассматривать ядра при высоких температурах. В нелинейной классической динамике это может быть достигнуто путем разделения двух подсистем и их дальнейшей (квази-) адиабатической временной эволюции. Это становится возможно, если энергетический спектр двух рассматриваемых систем не имеет существенного перекрытия на частотной шкале, так что перенос энергии от “горячих ядер” к “холодным электронам” становится практически невозможным. Это означает, другими словами, наложение и поддержание условий метастабильности сложной динамической системы существенно продолжительное время.

Возможно самый важный вопрос для практического применения методов “первопринципной” молекулярной динамики - это наибольшая эффективность метода (в смысле машинного времени) применительно к рассматриваемой задаче. Априорное преимущество схем Эренфеста и Кара-Паринелло над молекулярной динамикой Борна-Оппенгеймера в том, что здесь не требуется диагонализации Гамильтониана (или, что эквивалентно, минимизации функционала энергии), за исключением первого шага, для получения исходной волновой функции. В этом смысле отличие методов Эренфеста и Кара-Паринелло заключается в том, что в методе Эренфеста волновая функция  $\Psi$  сохраняет свою норму и норму орбиталей, используемых для ее разложения и остается ортонормированной в течении всего времени эволюции. С другой стороны, в молекулярной динамике Кара-Паринелло, условия ортонормировки должны быть наложены принудительно множителями Лагранжа, что означает дополнительную ортогонализацию на каждом шаге молекулярно-динамического расчета. Если это не будет сделано, орбитали станут неортогональными, а волновые функции ненормированными.

Но эта теоретическая упрощенность метода Кара-Паринелло над методом Эренфеста в действительности более чем компенсируется возможностью использовать больший временной шаг для эволюции электронных (а значит и ядерных) степеней свободы. В обоих подходах временная шкала неотъемлема от ядерного движения  $\tau_n$ , которое вытекает из электронной динамики  $\tau_e$ . Характеристическое время ядерного движения  $\tau_n$  может быть оценено из рассмотрения максимальной частоты в фононном колебательном спектре, величина которого  $\tau_n \sim 10^{-14}$ с (0.01 пс или 10 фс, принимая максимальную частоту порядка  $4000 \text{ см}^{-1}$ ). Этот характеристический параметр зависит только от физики рассматриваемой проблемы и приводит к верхнему пределу для шага расчета  $\Delta t^{max}$ , который может быть использован для интегрирования уравнений движения, например  $\Delta t^{max} \approx \tau_n/10$ .

Быстрое электронное движение в динамике Эренфеста может быть оценено из разложения волновой функции по плоским волнам как  $\omega_e^E \approx E_{cut}$ , где  $E_{cut}$  - максимальная кинетическая энергия, включенная в разложение. Оценка

для разумного базисного набора дает  $\tau_e^E \sim 10^{-16}$ с, что составляет примерно  $\tau_e^E \approx \tau_n/100$ . Аналогичная оценка для динамики Кара-Паринелло приводит к соотношению  $\omega_e^{CP} \sim (E_{cut}/\mu)^{1/2}$ . Таким образом, в добавок к понижению  $\omega_e^{CP}$  за счет введения фиктивной электронной массы  $\mu$ , максимальная электронная частота с увеличением базисного набора растет гораздо более медленнее в методе Кара-Паринелло, чем в молекулярной динамике Эренфеста. Оценка для одного и того же базисного набора с типичной фиктивной массой дает примерно  $\tau_e^{CP} \sim 10^{-15}$ с или  $\tau_e^{CP} \approx \tau_n/10$ . Исходя из этой грубой оценки, временной шаг в электронной динамике Кара-Паринелло может быть как минимум на порядок больше, чем в динамике Эренфеста.

В схемах Эренфеста и Кара-Паринелло явное рассмотрение электронной динамики ограничивается максимальным временным шагом, который может быть использован для одновременного интегрирования связанных уравнений движения для ядер и электронов. Это ограничение, естественно, отсутствует в динамике Борна-Оппенгеймера ввиду отсутствия здесь электронной динамики, так что максимальный временной шаг задается просто движением ядер, т.е.  $\tau_e^{BO} \approx \tau_n$ . Это, формально говоря, на порядок больше по отношению к динамике Кара-Паринелло.

Преимущество динамики Борна-Оппенгеймера над динамикой Кара-Паринелло на шкале времени становится более очевидным если ядерная динамика становится достаточно медленной, такой как, например, в жидком натрии или селене, где должен быть использован временной шаг порядка 3 фс. В целом, производительность какого-либо из этих методов в смысле машинного времени - вопрос неоднозначный и зависящий от множества факторов: физики системы (в особенности колебательной динамики), размера системы, точности расчетов, способа разложения волновых функций, алгоритма диагонализации в динамике Борна-Оппенгеймера и др. В большинстве случаев это остается вопросом “персонального вкуса” исследователя.

## 6.4 Структурная оптимизация на основе методов молекулярной динамики

Одним из важнейших исходных данных при описании физических свойств твердых тел является информация о геометрии рассматриваемой системы. В случае простых кристаллов эти данные определяются, главным образом, исходя из симметрии системы, в случае более сложных систем равновесные положения атомов не могут быть определены из свойств симметрии, но могут быть определены исходя из экспериментальных данных (например, по рентгеновской дифракции). В случае еще более сложных материалов равновесные атомные позиции просто не известны и приходится прибегать к теоретическим методам для их определения.

При нулевой температуре равновесные атомные позиции  $\mathbf{R}_i, i = 1, \dots, N$  ( $N$  - число атомов в элементарной ячейке) определяются минимумом полной энергии  $E_{tot}$  системы, т.е. суммой электронной энергии  $E$  (соответствующей энергии основного состояния в ТФП) и энергии ион-ионного электростатического взаимодействия  $E_{II}$ . Если рассматривать электроны в основном состоянии при заданной ионной конфигурации  $\mathbf{R}_i$ , полная энергия может быть записана как функция атомных координат:

$$E_{tot}(\{\mathbf{R}\}) = E(\{\mathbf{R}\}) + E_{II}(\{\mathbf{R}\}). \quad (6.41)$$

Равновесную геометрию системы, соответствующую локальному минимуму энергии можно определить из условия равенства нулю сил, действующих на атомы:

$$\mathbf{F}_i \equiv -\frac{\partial E_{tot}(\{\mathbf{R}\})}{\partial \mathbf{R}_i} = 0. \quad (6.42)$$

При этом необходимо решить две независимые задачи: 1. Путем последовательных итераций привести систему в состояние равновесия; 2. На каждой итерации вычислять силы действующие на атомы.

Приведение системы в состояние равновесия наиболее естественным образом может осуществляться методом молекулярной динамики или методом затухающей молекулярной динамики, когда в уравнения движения вводится до-

полнительный затухающий коэффициент для того чтобы избежать эффектов, связанных с колебаниями атомов и привести позиции атомов к положениям усредненным по колебательному движению. Существуют также другие алгоритмы приведения системы в состояние равновесия путем непосредственной минимизации функционала энергии (метод сопряженных градиентов, метод Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно [?] и др.), однако такие методы более трудоемки и не способны привести систему к локальному минимуму энергии.

Вычисление сил в квантово-механической задаче сводится к вычислению следующего выражения

$$\mathbf{F}_i = -\frac{d}{d\mathbf{R}_i} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | \frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_i} | \Psi \rangle - \tilde{\mathbf{F}}_i, \quad (6.43)$$

где последний член содержит неявные производные по волновым функциям и тождественно равен нулю для многочастичных волновых функций (содержание теоремы Геллманна-Фейнмана).

В рамках ТФП аналогичное выражение для силы запишется как

$$\mathbf{F}_i = -\frac{dE}{d\mathbf{R}_i} = -\int n(\mathbf{r}) \frac{\partial V(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_i} d\mathbf{r} - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_i} - \tilde{\mathbf{F}}_i, \quad (6.44)$$

где первый член представляет собой явную производную функционала энергии,  $E_{II}$  - энергия ион-ионного взаимодействия, а  $\tilde{\mathbf{F}}_i$  содержит неявные производные по орбиталям Кона-Шэма:

$$\tilde{\mathbf{F}}_i = \sum_k \int \left( \frac{d\psi_k^*(\mathbf{r})}{d\mathbf{R}_i} \frac{\delta E}{\delta \psi_k^*(\mathbf{r})} + \frac{d\psi_k(\mathbf{r})}{d\mathbf{R}_i} \frac{\delta E}{\delta \psi_k(\mathbf{r})} \right) d\mathbf{r}. \quad (6.45)$$

Используя выражение для функциональной производной функционала энергии

$$\frac{\delta E}{\delta \psi_k^*(\mathbf{r})} = H\psi_k(\mathbf{r}) \quad (6.46)$$

член  $\tilde{\mathbf{F}}_i$  может быть переписан в виде

$$\tilde{\mathbf{F}}_i = \sum_k \int \left( \frac{d\psi_k^*(\mathbf{r})}{d\mathbf{R}_i} (H - \epsilon_k)\psi_k(\mathbf{r}) + \frac{d\psi_k(\mathbf{r})}{d\mathbf{R}_i} (H - \epsilon_k)\psi_k^*(\mathbf{r}) \right) d\mathbf{r}. \quad (6.47)$$



Этот член равен нулю в основном состоянии системы. Однако, это равенство возможно только в том случае, если мы имеем зарядовую плотность и волновые функции вычисленные точно. В действительности это никогда не может быть достигнуто. В частности, разложение волновых функций в конечный базисный набор никогда не полно. Это может являться причиной ненулевого значения  $\tilde{F}_i$  (сила Пулаи).

Разложим волновую функцию по базису, который для простоты будем считать ортонормированным:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_n c_n^{(k)} \phi_n(\mathbf{r}). \quad (6.48)$$

Это разложение приводит к вековому уравнению на собственные значения гамильтониана

$$\sum_m (H_{nm} - \epsilon_i) c_m^{(k)} = 0, H_{nm} = \int \psi_n^*(\mathbf{r}) H \psi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (6.49)$$

Подставляя разложение волновой функции в уравнение (6.47) находим

$$\tilde{\mathbf{F}}_i = \sum_k \sum_{mn} \frac{\partial c_n^{(k)}}{\partial \mathbf{R}_i} (H_{nm} - \epsilon_k) c_m^{(k)} + \sum_{mn} c_n^{(k)} c_m^{(k)} \int \frac{\partial \psi_n^*(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_i} (H - \epsilon_k) \psi_m(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + c.c. \quad (6.50)$$

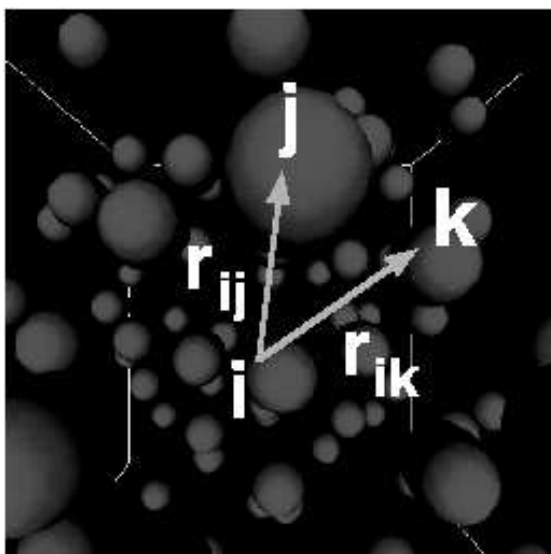
Первый член в данном выражении равен нулю независимо от того полный ли базис. Второй член равен нулю если: 1. базис, по которому ведется разложение волновых функций, полный; 2. базисный набор не зависит явно от атомных координат. Вторым вариантом является случаем плоских волн. Используя плоские волны, даже в случае неполного базисного набора, силы Пулаи равны нулю. При использовании же локализованных базисных функций, силы Пулаи должны быть приняты в рассмотрение.

## 7. Параллельные алгоритмы для классической молекулярной динамики

В этой части курса мы рассмотрим многомасштабные алгоритмы классической и первопринципной молекулярной динамики и их реализацию на параллельных компьютерных системах. В рамках описания классической молекулярной динамики нами будет рассмотрен быстрый мультипольный метод, который позволяет эффективно рассчитать дальнедействующий кулоновский потенциал, и параллельная реализация этого метода. Затем мы проанализируем основные моменты одного из первопринципных методов молекулярной динамики, который позволяет одновременно описывать динамику атомов и электронную структуру системы, которую эти атомы образуют.

### 7.1 Многомасштабные алгоритмы молекулярной динамики

В методах молекулярной динамики позиции атомов и их скорости в каждый момент времени определяются при помощи решения соответствующих уравнений Ньютона. Это дает возможность ученым исследовать, то как микроскопические процессы, происходящие на атомном уровне, определяют макроскопические свойства материалов. Последние достижения в многомасштабных алгоритмах, имеющих высокое пространственно-временное разрешение, а также развитие многопроцессорных компьютерных систем дают возможность выполнять моделирование сложных материалов, состоящих из миллионов атомов, с использованием параллельных алгоритмов.



**Рис. 7.1:** В молекулярной динамике на каждый атом действует суммарная сила от всех его соседей.

Математическая модель, лежащая в основе методов молекулярной динамики, представляет собой уравнение движения Ньютона, согласно которому ускорение атома пропорционально полной силе, действующей на этот атом со стороны других атомов. В молекулярной динамике физическая система, состоящая из  $N$  атомов, представляется набором координат,  $r_k = (x_k, y_k, z_k)$ ,  $k = 1..N$ . В ходе моделирования мы следим за траекториями частиц - позициями  $r_k(t)$  и скоростями  $v_k(t)$  численно интегрируя уравнения Ньютона. Сила, действующая на атом, записывается следующим образом  $F_k = -\partial V(r^N)/\partial r_k$ , где  $V(r^N)$  - это межатомный потенциал.

Для систем, взаимодействие в которых описывается при помощи простейшего короткодействующего парного потенциала, возможно без особых проблем проводить моделирование с миллионами частиц. Однако очень часто для правильного описания системы в межатомные потенциалы необходимо включать дальнедействующие кулоновские взаимодействия. Их расчет требует чрезвычайных затрат по вычислительным ресурсам и времени. Поскольку кулоновское взаимодействие является дальнедействующим, то каждый атом системы, состоящей из  $N$  частиц, взаимодействует с каждым атомом и поэто-

му прямая оценка всех парных вкладов требует проведения  $O(N^2)$  операций..

В 1987 году Грингард и Роклин предложили быстрый мультипольный метод (FMM - fast multipole method), который выполняет расчет кулоновских взаимодействий всего за  $O(N)$  операций. FMM метод основан на создании древовидной структуры путем деления физической системы на малые ячейки. Каждая ячейка на предыдущем уровне делится на  $2 \times 2 \times 2$  ячеек одинакового объема на последующем уровне алгоритма. FMM использует мультипольное разложение  $\Phi_{l,c}$  и локальное разложение в ряд Тейлора,  $\Psi_{l,c}$  кулоновского потенциального поля  $V$ . Для зарядов  $Z_i$ , находящихся в позициях  $r_i$  в  $c$ -ой ячейке на уровне  $l$ , мультипольное разложение  $\Phi_{l,c} = (Z, \mu_\alpha, Q_{\alpha\beta}, \dots)$  записывается следующим образом

$$\Phi(r) = \frac{Z}{r} + \frac{\mu_\alpha r_\alpha}{r^3} + \frac{Q_{\alpha\beta} r_\alpha r_\beta}{r^5} + \dots \quad (7.1)$$

Здесь  $\Phi(r)$  представляет собой кулоновский потенциал в позиции  $r$  относительно центра ячейки,  $\alpha = x, y, z$ .

Мы определим через  $\psi_{l,c}(r)$  парциальный вклад в кулоновское потенциальное поле в  $c$  ячейке на уровне  $l$  от всех частиц,

$$\psi_{l,c}(r) = \sum_{c' \notin \{nn(c)\}} \sum_{j \in c'} \frac{Z_j}{r - r_j - R_{c'c}} \quad (7.2)$$

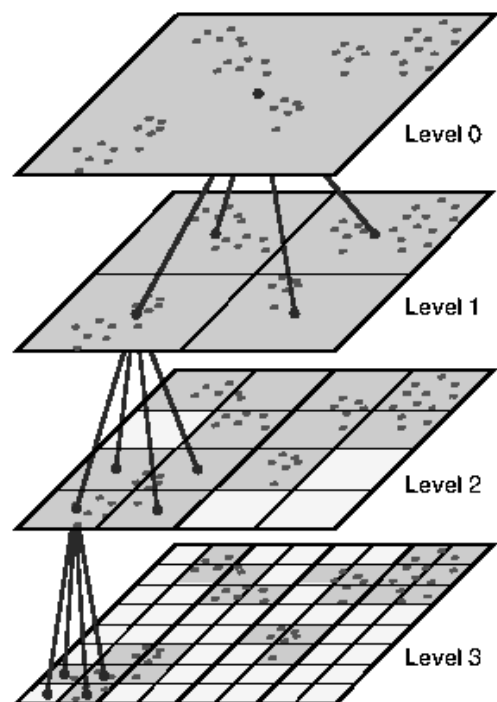
где  $\{nn(c)\}$  это набор ближайших ячеек к  $c$ -ой ячейке и  $R_{c'c}$  это вектор от центра  $c$ -ой ячейки до центра  $c'$ -ой ячейки. Изменение  $\psi_{l,c}$  мало поскольку оно создается зарядами, находящимися на значительном расстоянии. Поэтому мы раскладываем поле в ряд Тейлора около центра ячейки

$$\psi_{l,c}(r) = \Psi_{l,c}^{(0)} + \Psi_{l,c;\alpha}^{(1)} r_\alpha + \Psi_{l,c;\alpha\beta}^{(2)} + \dots \quad (7.3)$$

Теперь мы можем определить полную потенциальную энергию

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N Z_i \psi_{L,c(i)}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \in \{nn(c(i))\}, i \neq j} v_{ij} + \sum_{i,j < k} v_{jik}^{(3)}(r_{ij}, r_{jk}), \quad (7.4)$$

где  $c(i)$  первую ячейку на уровне  $L$ , которой принадлежит  $i$ -ый атом. В этом уравнении первое слагаемое представляет собой далекодействующий кулоновский потенциал между удаленными друг от друга ячейками. Второе слагаемое это двухчастичный потенциал между ближайшими ячейками.



**Рис. 7.2:** Схематичное представление быстрого мультипольного метода в случае двумерной системы. Черные точки изображают заряженные частицы. Вертикальные линии обозначают связи на разных уровнях метода.

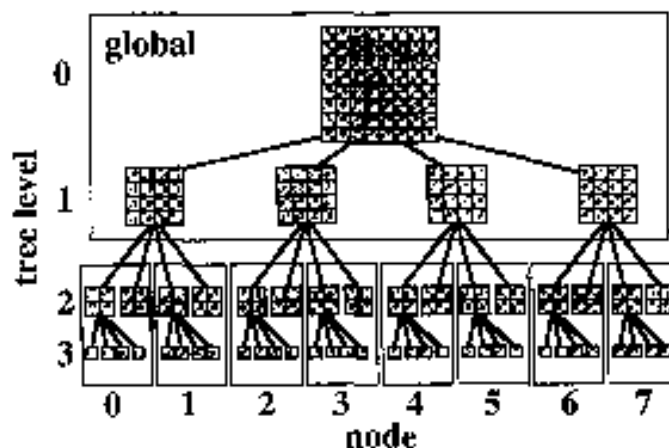
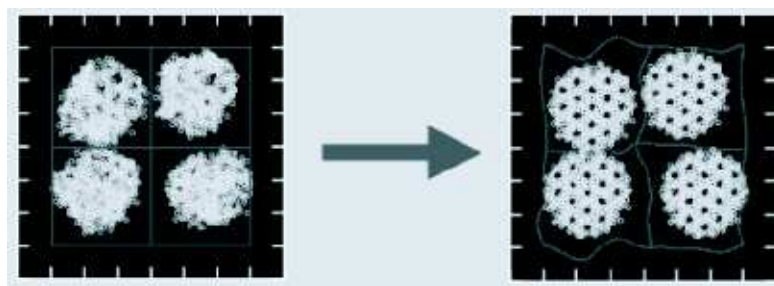


Рис. 7.3: Распределение двумерной системы ячеек по процессорам.

В рамках этого подхода расчет электростатической энергии требует проведения  $O(N)$  операций. В молекулярной динамике временной шаг  $\Delta t$  должен выбираться достаточно маленьким, таким образом чтобы максимально точно воспроизвести самые быстрые осцилляции, происходящие в исследуемой системе. Однако множество важных физических процессов происходят на временных масштабах, которые на порядки больше чем  $\Delta t$ . В этом случае можно использовать различные временные шаги  $\Delta t$  для различных компонент силы.

## 7.2 Параллельная классическая молекулярная динамика.

Рассмотрим модификацию быстрого мультипольного метода для параллельных компьютерных систем. Представим, что процессоры организуют куб размером  $p_x \times p_y \times p_z$ . Для самого глубокого уровня "дерева"  $l \geq \log_2[\max(p_x, p_y, p_z)]$  вычисление мультиполей выполняется локально для каждого процессора по этому расчет масштабируется как  $N/P$ , где  $N$  - количество атомов и  $P$  число процессоров. Мультиполи ячеек самых первых уровней  $l < \log_2[\max(p_x, p_y, p_z)]$  являются глобальными переменными.



**Рис. 7.4:** Схематическое изображение декомпозиции вычислительного пространства. Левый рисунок представляет регулярную сеточную топологию вычислительного пространства. Справа - криволинейная декомпозиция в физическом пространстве.

При переходе к рассмотрению более высоких уровней число ячеек становится меньше числа процессоров (см. рис.7.3). Следовательно, много процессоров становятся незанятыми или выполняют одни и те же вычисления. Проблема незанятых процессоров возникает при распараллеливании любого иерархического алгоритма. Как показывают тесты при моделировании систем с миллионами атомов проблемой незанятых процессоров можно пренебречь.

### 7.3 Выравнивание нагрузки

В случае моделирования систем, характеризующихся наличием нерегулярного распределения атомов (например, дефектов), возникает проблема выравнивания нагрузки различных процессоров. Предположим, что мы разделили исследуемую систему на подсистемы одинакового объема. Из-за нерегулярного распределения атомов в системе, проведенная однородная пространственная декомпозиция приводит различной загрузке процессоров, обрабатывающих разные области пространства. Эта проблема может быть решена путем деления системы не в физическом евклидовом пространстве, а в вычислительном пространстве, которое связано с физическим посредством преобразования криволинейных координат (рис. 7.4) Там где плотность загрузки выше - вычислительная пространство "сжимается" и "расширяется" там, где плотность

ниже. Оптимальная система координат определяется через минимизацию дисбаланса загрузки и затрат на коммуникацию.



## 8. Параллелизация первопринципных методов молекулярной динамики

Молекулярная динамика является важным средством для изучения физических свойств био- и наносистем. Однако общепринятая классическая молекулярная динамика, основанная на решении уравнений Ньютона, не может дать детальное описание химических и биохимических реакций, в которых происходят процессы образования и разрыва химических связей. Для того чтобы преодолеть эту проблему были разработаны методы первопринципной молекулярной динамики, которые позволяют описывать одновременно электронную структуру системы и ее атомную динамику.

### 8.1 Основные сведения

В рамках первопринципной молекулярной динамики система делится на две части: классическую и квантовую. Динамика квантовой подсистемы описывается нестационарным уравнением Шредингера, а классической - уравнениями движения Ньютона. Связь между квантовой и классической частями задачи осуществляется через зависящий от времени потенциал  $V(x, R_\alpha(t))$  в уравнении Шредингера. Принимая, что позиции ядер медленно изменяются во времени, в рамках первопринципной молекулярной динамики они рассматриваются в качестве параметров следующих квантовых и классических уравнений:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t; R_\alpha)}{\partial t} = \left( -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_x + V(x; R_\alpha) \right) \Psi(x, t; R_\alpha), \quad (8.1)$$

$$M_\alpha \ddot{R}_\alpha = F_\alpha + F_\alpha^{HF} \quad (8.2)$$

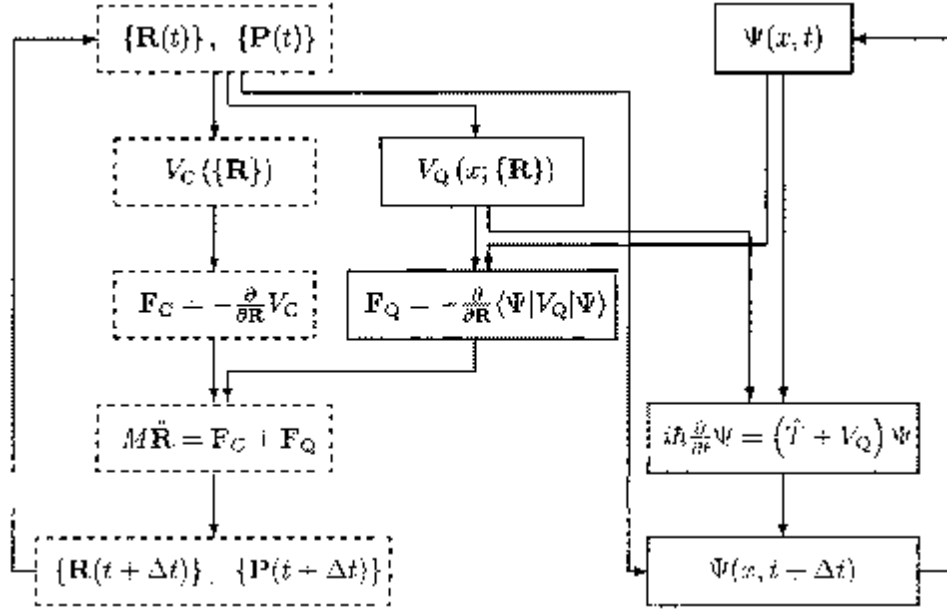


Рис. 8.1: Блок-схема первопринципного метода молекулярной динамики, описанного в тексте.

где

$$F_{\alpha}^{HF} = - \sum_k (b_k^2 \langle \Phi_k | \frac{\partial V(x; R_{\alpha})}{\partial R_{\alpha}} | \Phi_k \rangle + E_k \frac{\partial b_k^2}{\partial R_{\alpha}}) \quad (8.3)$$

здесь  $\Phi_k$  и  $E_k$  это собственные функции и собственные энергии гамильтониана  $H = -\frac{\hbar^2}{2} \Delta_x + V(x; R_{\alpha})$ .  $b_k$  это коэффициенты разложения волновой функции в базисе собственных функций гамильтониана  $H$ :  $\Psi(x, t; R_{\alpha}) = \sum_k b_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \Phi_k(x; R_{\alpha})$ .

В пределе малых временных шагов сила Геллмана-Фейнмана

$$F_{\alpha}^{HF} = - \langle \Psi(x, t; R_{\alpha}) | \frac{\partial V(x; R_{\alpha})}{\partial R_{\alpha}} | \Psi(x, t; R_{\alpha}) \rangle \quad (8.4)$$

На рис.8.1 представлена блок-схема рассмотренного выше метода первопринципной молекулярной динамики.  $R$  и  $P$  это позиции и импульсы классических частиц.  $\Psi$  обозначает волновые функции квантовых частиц.  $V_C$  и  $V_Q$  классическая и квантовая функции потенциальной энергии.  $F_C$  и  $F_Q$  классические силы и силы Геллмана-Фейнмана.

## 8.2 Параллелизация кода

Поскольку наиболее затратная по времени операция расчета потенциала в каждой точке трехмерной решетки требует только локальную информацию, то все переменные вычисляемые на этой решетке (например, потенциал  $V(x; R_\alpha)$  и волновая функция  $\Psi(x; t)$ ) могут быть распределены по процессорам и оцениваться параллельно.

Потенциал  $V(x; R_\alpha)$  определенный на дискретной решетке  $N_x \times N_y \times N_z$  распределяется на процессорной сетке  $np_x \times np_y \times np_z$ . Во ходе расчета потенциал вычисляется очень часто, а время затрачиваемое одним процессором на расчет потенциала очень мало. Поэтому необходимо распараллеливать все операции выполняемые на решетке. Иначе распределение потенциала для каждого процессора значительно снизит производительность из-за многочисленных операций коммуникации. Для того чтобы избежать таких проблем все независимые операции на узлах решетки выполняются параллельно и, следовательно, все переменные представленные на сетке (потенциал, волновые функции, градиент потенциала) распределены таким же образом как и потенциал. Вычисление сил Геллмана-Фейнмана требует расчета суммы по решетке. Частично эта сумма берется на каждом процессоре, затем суммирование происходит по всем процессорам, что можно осуществить с использованием процедуры `MPI_REDUCE`. Это существенно снижает затраты на коммуникацию и улучшает производительность. Таким же образом происходит вычисление всех средних через волновые функции.

Поскольку на каждом узле сетки выполняются одни и те же операции, равная загрузка всей вычислительной системы может быть достигнута при однородно распределении узлов решетки по процессорам.

## 8.3 Параллелизация расчета кинетической энергии

Расчет кинетической части гамильтониана  $\frac{1}{2m} \Delta_x \Psi(x)$  более сложен. Обычно он выполняется с использованием быстрого преобразования Фурье. Существует две параллельные модификации этого метода:

- Трехмерное параллельное быстрое преобразование Фурье. Этот подход требует того чтобы каждый процессор знал про всю матрицу.
- Последовательное быстрое преобразование Фурье. Здесь сначала необходимо собрать волновой вектор на одном процессоре, затем выполнить быстрое преобразование Фурье и затем полученную матрицу распределить по процессорам.

Ограничения, связанные с первым подходом, заключаются в том, что его можно применить только к трехмерной сетке. Второй подход требует проведения большого числа операций коммуникаций.

## Литература

- [1] *Baroni S., de Gironcoli S., Dal Corso A., Giannozzi P.* Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory // *Rev. Mod. Phys.* -2001. -V. 73, № 2, -P. 515-562.
- [2] *Blöchl P.E.* Projector augmented-wave method // *Phys. Rev. B* -1994. -V. 50, № 24, -P. 17953-17979.
- [3] *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer simulation of liquids // -Oxford: Clarendon Press, 1991. -385 pp.
- [4] *Marx D., Hutter J.* Ab initio molecular dynamics: Theory and Implementation // *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* -2000. -V. 1. -P. 301-449.