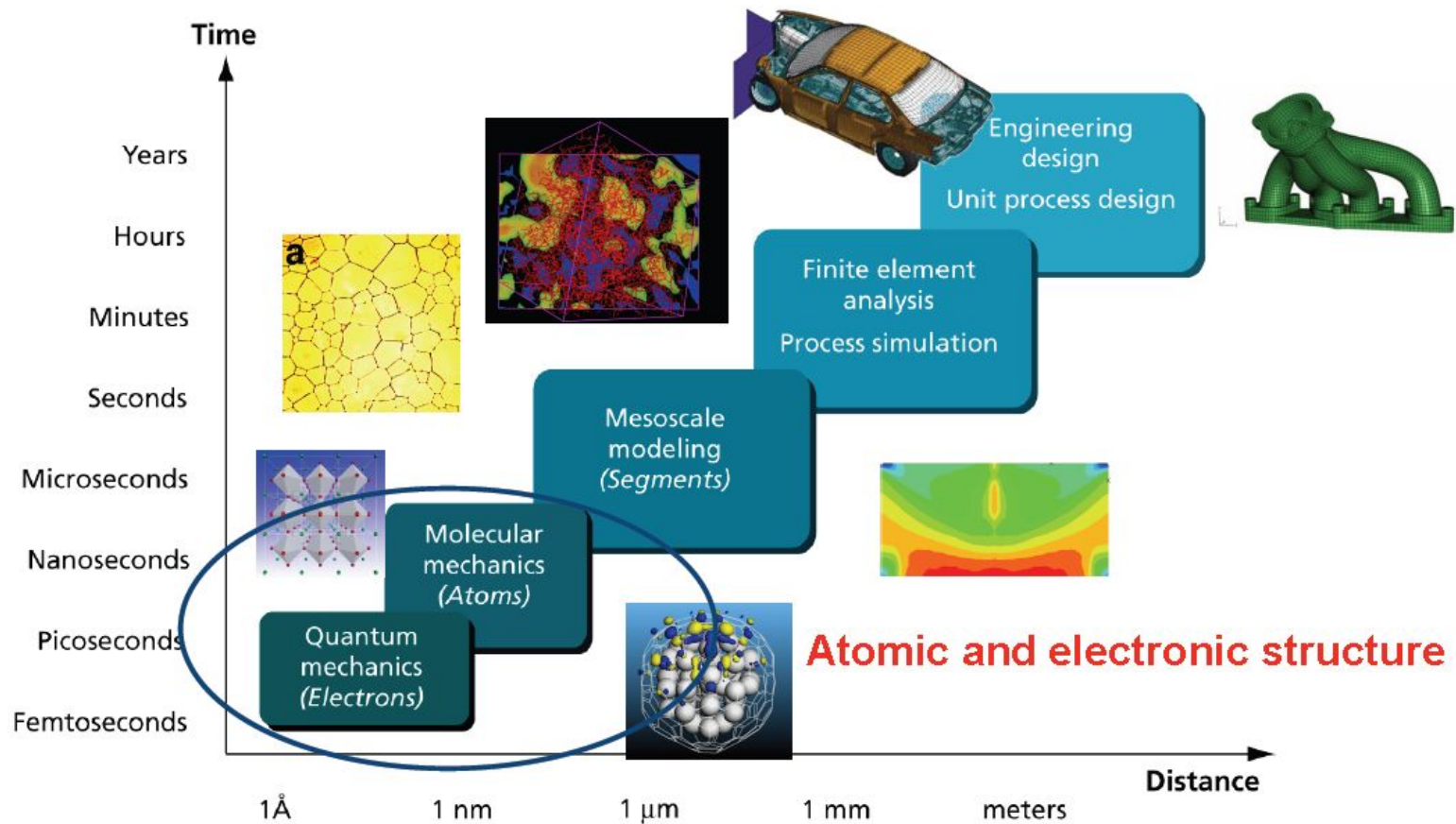


# Иерархия классов методов моделирования



## Атомистические и микроскопические методы

Наиболее практически важными величинами, определяемыми в численных экспериментах **на атомарном уровне**, являются **полная энергия** исследуемой системы.



Задача конкретного численного эксперимента на уровне атомистического и микроскопического моделирования аккуратно рассчитать **полную энергию** исследуемой системы и силы действующие на ионы.

## Атомистические и микроскопические методы

Наиболее практически важными величинами, определяемыми в численных экспериментах **на атомарном уровне**, являются **полная энергия** исследуемой системы.



Задача конкретного численного эксперимента на уровне атомистического и микроскопического моделирования аккуратно рассчитать **полную энергию** исследуемой системы и силы действующие на ионы.

**ЗАЧЕМ ???**

## Атомистические и микроскопические методы

**ЗАЧЕМ ??? нам нужна полная энергия  
, для чего она используется ?**

- ✓ Термодинамика дефектов (энергии образования дефектов)
- ✓ Диффузионные характеристики материала (энергии миграции дефектов и атомов)
- ✓ Упругие свойства материалов (константы упругости)
- ✓ Колебательная динамика решетки (фононные спектры)
- ✓ Фазовые переходы

и т.д.

# Поверхность потенциальной энергии и расчет сил, действующих на ионы.

## В приближении Борна-Оппенгеймера:

- моментальные положения ионов являются параметрами уравнения Шредингера для электронов
- энергия электронной подсистемы  $E_e$  является функцией координат ионов



**полная энергия** изучаемой системы в приближении **Борна-Оппенгеймера**,  $E^{BO}$ , напрямую зависит от конкретного расположения ионов

$$E^{BO} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + E_e \left( \{R_I\} \right)$$

# Поверхность потенциальной энергии и расчет сил, действующих на ионы.

В приближении Борна-Оппенгеймера:

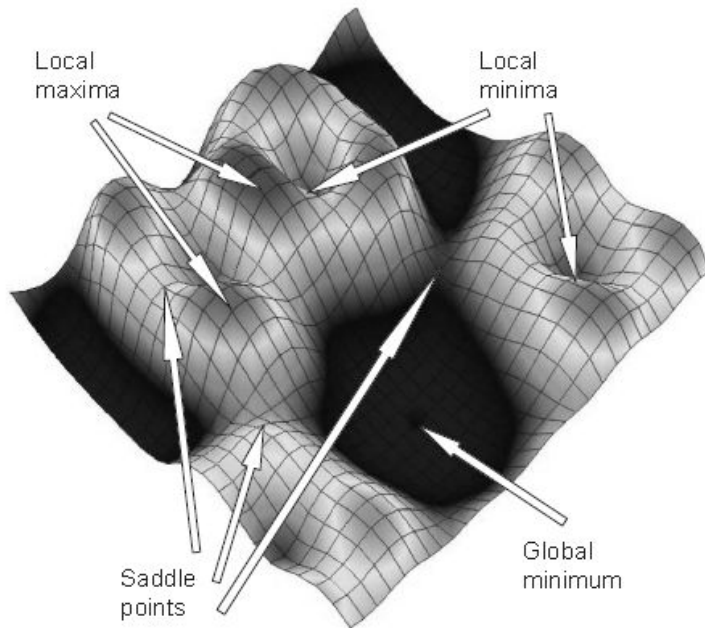
**полная энергия** изучаемой системы,  $E^{BO}$ , напрямую зависит от конкретного расположения ионов

$$E^{BO} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} + E_e(\{R_I\})$$

кулоновское взаимодействие ионов, берется по всем возможным парам ионов,  $Z_I$  - заряд иона  $I$ ;  $R_{IJ}$  - расстояние между ионами  $I$  и  $J$

Энергия электронной подсистемы, зависящее от расположения ионов, где  $R_I$  - положение иона  $I$

# Поверхность потенциальной энергии и расчет сил, действующих на ионы.



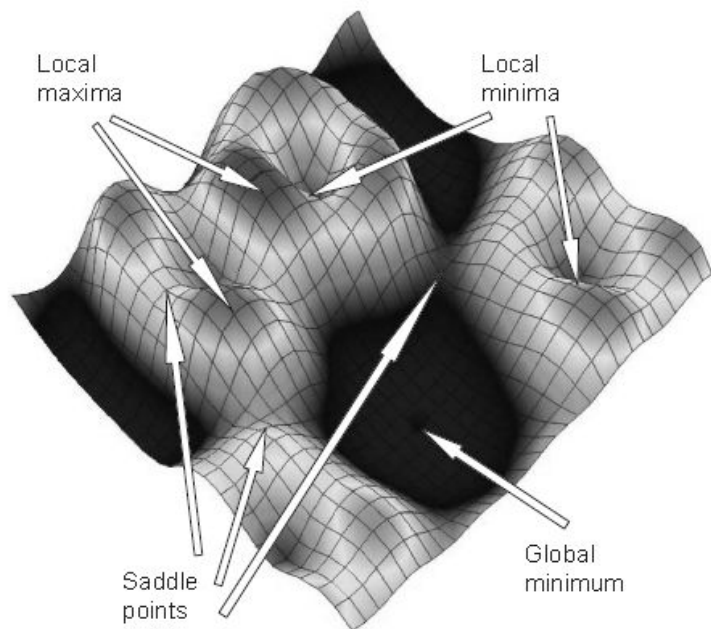
- ❖ Можно рассматривать потенциальную энергию Борна-Оппенгеймера как многомерную поверхность в пространстве положений ионов – **поверхность потенциальной энергии** или **потенциальную поверхность**



- ✓ локальные минимумы на потенциальной поверхности соответствуют метастабильным конфигурациям
- ✓ абсолютный минимум - самой устойчивой (стабильной) конфигурации - основному состоянию системы

# Поверхность потенциальной энергии и расчет сил, действующих на ионы.

Весьма часто **главной целью** атомистического моделирования является именно **оптимизация геометрии системы**, то есть нахождение таких положений ионов, при которых реализуется локальный или глобальный минимум энергии.

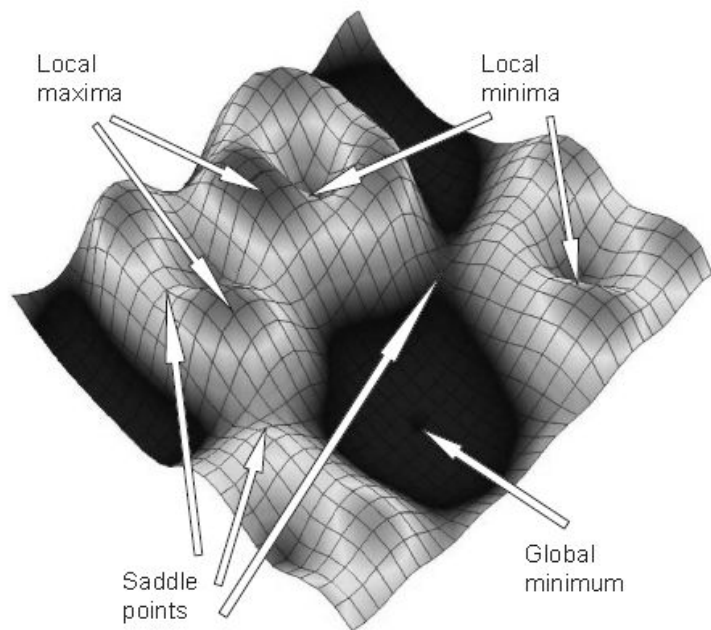


Процедура поиска минимума энергии - **алгоритм оптимизации** или **алгоритм минимизации энергии**



# Поверхность потенциальной энергии и расчет сил, действующих на ионы.

Весьма часто **главной целью** атомистического моделирования является именно **оптимизация геометрии системы**, то есть нахождение таких положений ионов, при которых реализуется локальный или глобальный минимум энергии.



Процедура поиска минимума энергии - **алгоритм оптимизации** или **алгоритм минимизации энергии**

**Что для этого нужно ?**

## Расчет сил, действующих на ионы

**!** При исследовании динамического поведения ионов, а также в ряде наиболее эффективных алгоритмов минимизации энергии необходимо иметь **информацию о силах**, действующих на ионы.

**Сила**, действующая на ион  $I$ , представляет собой взятый с обратным знаком градиент полной энергии системы относительно положения этого иона:

$$\vec{F}_I = - \frac{dE}{dR_I}$$

## Расчет сил, действующих на ионы

$$F_I = - \frac{dE}{dR_I}$$

Когда энергия задана как аналитическая функция ионных координат, ее вычисление не представляет особого труда. – **случай микроскопических методов**

**При квантово-механическом расчете** определяется только полная энергия системы.

Что делать в этом случае?

## Расчет сил, действующих на ионы

Даже имея возможность рассчитывать только полные энергии, можно численно оценить силы на отдельные ионы, если придавать каждому иону малые смещения в разных направлениях ( $\pm x, \pm y, \pm z$ ).

**Проблема такого подхода** : для системы, состоящей из  $N$  ионов, это потребует  $6N$  независимых расчетов энергии, что практически нереально с точки зрения вычислительных ресурсов.

Решение этой проблемы - **теорема Хеллмана-Фейнмана**

Сила, действующая на любой ион, может быть вычислена непосредственно как квантово-механическое среднее от оператора, представляющего собой частную производную от оператора Гамильтониана по координатам этого иона

# Расчет сил, действующих на ионы

## теорема Хеллмана-Фейнмана

$$\mathbf{F}_i = -\frac{dE}{d\mathbf{R}_i} = -\frac{\partial \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\partial \mathbf{R}_i} = \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_i} | \psi \rangle$$

## ПЛЮСЫ

- Для вычисления такого среднего достаточно знания тех же одноэлектронных волновых функций, которые используются для расчета полной энергии системы.
- Упрощает расчеты с практической точки зрения.

в этом случае весьма затратная в вычислительном отношении задача нахождения собственных значений и собственных функций электронного квантово-механического уравнения **решается** для заданного расположения ионов **только единожды**, а затем силы вычисляются, используя **матрицу производных гамильтониана**, вычисленную аналитически и сохраненную в памяти компьютера.

# Расчет сил, действующих на ионы

## теорема Хеллмана-Фейнмана

$$\mathbf{F}_i = -\frac{dE}{d\mathbf{R}_i} = -\frac{\partial \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\partial \mathbf{R}_i} = \langle \psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_i} | \psi \rangle$$

## МИНУСЫ

- силы вычисленные с помощью теоремы Хеллмана-Фейнмана очень чувствительны к ошибкам в волновых функциях, поскольку погрешность вычисления сил того же порядка, что и погрешность волновых функций. .
- ✓ Для сравнения: Погрешность вычисления энергии - второго порядка относительно ошибок в волновых функциях
- ✓ Точно силы могут быть вычислены только, когда волновая функция очень близка к точному собственному состоянию.

# Атомистические и микроскопические методы

## ❖ Молекулярная статика

**Главной задачей** является нахождение состояния системы с минимальной энергией (или **основного состояния**).

**Используется** при исследовании структуры и энергетических параметров точечных дефектов или дислокаций или структуры границ зерен.

## ❖ Молекулярная динамика

**Главной задачей** является позволяющий исследование эволюции системы взаимодействующих атомов во времени с помощью интегрирования уравнений движения

**Используется** для изучения динамики кристаллической решетки материалов, моделирования различных дефектов кристаллической структуры: от точечных (вакансии, дефекты внедрения) до линейных (дислокации) и плоских (межфазные границы, доменные границы и т. д.), исследования кинетики перемещения дефектов и примесных атомов по объему материала и кинетики взаимодействия дефектов между собой.

# Методы молекулярной статистики



# Молекулярная статика

**Главной задачей** является нахождение состояния системы с минимальной энергией (или **основного состояния**).

**Используется** при исследовании :

- структуры и энергетических параметров точечных дефектов
  - особенности атомной структуры в окрестности дефекта
  - энергия образования (вакансии, межузельные атомы)
  - энергия растворения (примесные атомы)
  - энергия миграции дефектов
- структуры и энергетических параметров дислокаций
  - особенности атомной структуры дислокации
  - энергия образования дефектов дислокации
  - энергия взаимодействия точечных дефектов с дислокацией
- структуры и энергетических параметров границ зерен.
  - особенности атомной структуры границы зерна
  - энергия границы зерна
  - энергия взаимодействия точечных дефектов с границей зерна

# Молекулярная статика

**Суть метода** - математические методы минимизации для случая, когда минимизируемой функцией является полная потенциальная энергия системы.

- Энергия рассматривается, как многомерная поверхность, заданная в пространстве всех атомных координат

область изменения всех атомных координат принято называть ***фазовым пространством***.

- Получаемое в результате минимизации энергии расположение атомов физически представляет собой равновесную структуру, которую атомная система приняла бы при температуре абсолютного нуля.

$$T = 0 \text{ K}$$

# Молекулярная статика

## Математическая задача минимизация функции многих переменных:

**Задана** функция  $U$ , которая однозначно зависит от некоторого числа  $N$  независимых переменных  $x_1, x_2, \dots, x_N$ . Конкретно для атомных систем  $N$  равно утроенному числу атомов в системе.

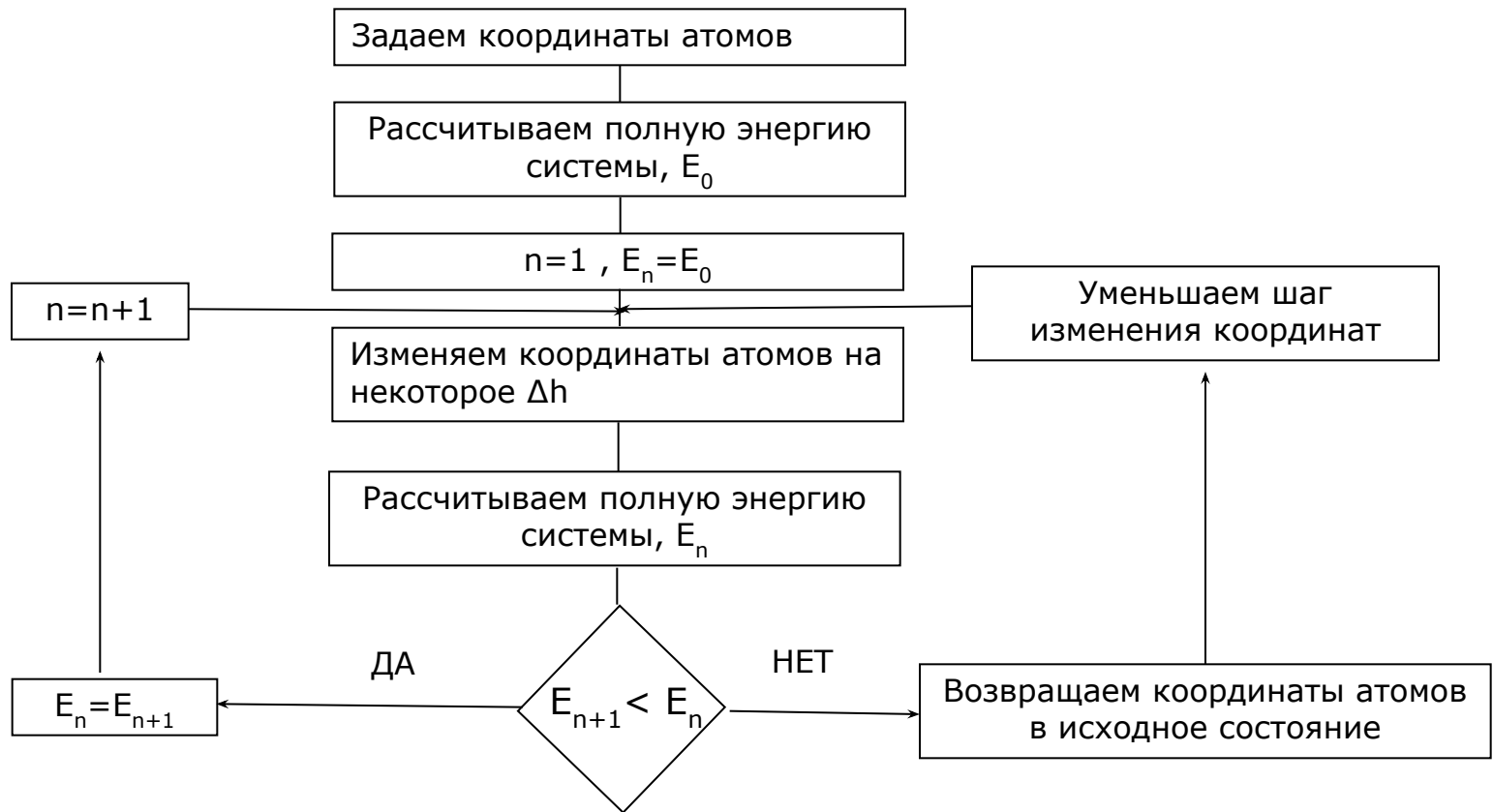
**Найти** те значения переменных, которые обеспечивают минимальное значение  $U$ . **Последнее эквивалентно требованию, чтобы в точке минимума все первые производные функции обращались в ноль**

$$g_i \equiv \frac{\partial U}{\partial x_i} = 0$$

а все собственные значения матрицы вторых производных (или **матрицы Гессе – Hessian matrix**) **были положительны**

$$H_{ij} = \frac{\partial^2 U}{\partial x_i \partial x_j} > 0$$

Для многомерной функции нахождение минимума проводится **с помощью численных алгоритмов**: которые последовательно изменяют координаты атомов таким образом, чтобы каждая последующая создаваемая атомная конфигурация обладала меньшей энергией, чем предыдущая. Итерационная процедура проводится до тех пор, пока не будет достигнуто минимально возможное значение функции.



# Молекулярная статика

Алгоритмы минимизации энергии системы принято разделять на:

- те, которые используют производные энергии по координатам и
- те, которые этого не делают.

Методы использующие производные делятся на:

- те, которые используют только первые производные, или
- те, которые используют комбинацию первых и вторых производных.

Можно выделить **три основных группы** методов нахождения минимума функции многих переменных:

- 1. Методы Поиска**
- 2. Градиентные методы.**
- 3. Методы Ньютона**

# Молекулярная статика: Методы Поиска

**Методы Поиска** используют только значения самой функции.

## МИНУСЫ МЕТОДА

Методы поиска, как правило, медленные и неэффективные

## ПЛЮСЫ МЕТОДА

- просты в реализации, поскольку не предполагают использования громоздких формул для производных.
- алгоритмы поиска непогрешимы и всегда приводят к нахождению минимума.



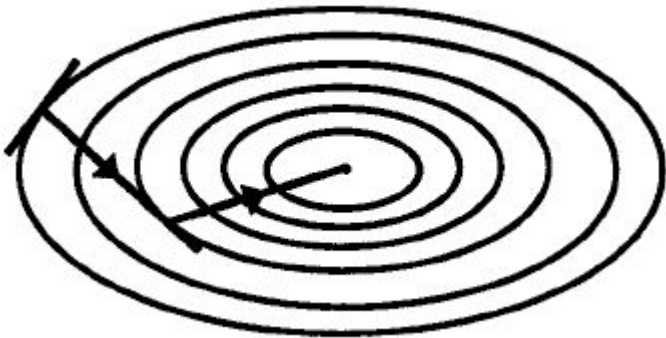
в случае комбинирования методов, они часто используются в качестве первого шага, когда исходная точка процедуры оптимизации далека от минимума.

# Молекулярная статика: Градиентные методы.

В семействе **Градиентных методов** предполагается, что для любой точки фазового пространства возможно определение, как самой функции, так и ее производных.

Основной идеей градиентных методов является:

1. последовательное согласованное изменение координат атомов вдоль фиксированных направлений в фазовом пространстве, которое приближает систему все ближе и ближе к точке минимума.

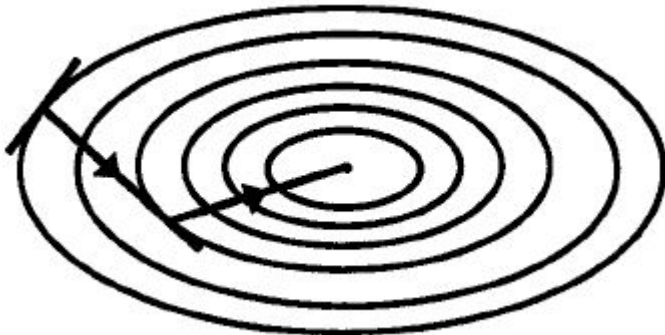


2. Отправной точкой для каждого шага итерации является атомная конфигурация, сформированная на предыдущем шаге.

## Молекулярная статика: Градиентные методы.

Существует целый набор методов, относящихся к семейству **Градиентных методов: метод наискорейшего спуска** и **метод сопряженных градиентов** и т.д.

**Отличаются методы данного класса** способом выбора нового направления движения системы в фазовом пространстве после того, как движение вдоль предшествующего направления привело в локальный энергетический минимум.



### ПЛЮСЫ МЕТОДА

скорость сходимости, существенно превышающую скорость сходимости методов поиска

### МИНУСЫ МЕТОДА

требуют объема памяти компьютера, пропорционального числу частиц  $N$ , так как для работы алгоритма требуется только  $3N$  первых производных.



# Молекулярная статика: Методы Ньютона .

**Методы Ньютона** используют первые и вторые производные энергии.

## ПЛЮСЫ МЕТОДА

Это наиболее быстро сходящиеся численные алгоритмы

## МИНУСЫ МЕТОДА

Платой за скорость является объем памяти, необходимый для хранения матрицы Гессе. Он пропорционален  $N^2$ , что может быть непосильным для моделирования больших кристаллов.

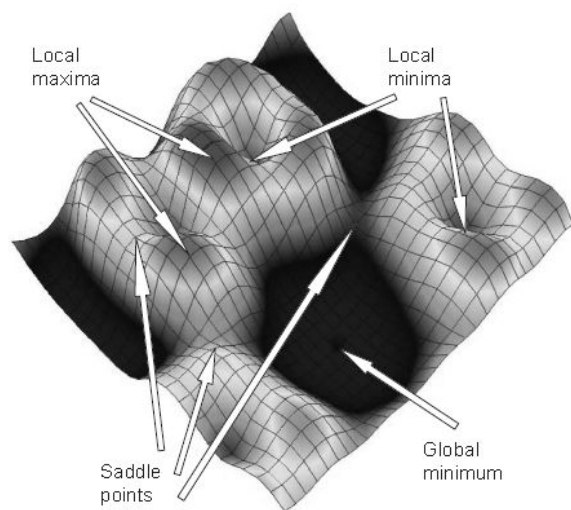


была разработана группа алгоритмов – производных метода Ньютона, которые называются **квази-ньютоновские методы**. Основной идеей этих алгоритмов является использование не фактической матрицы Гессе, но ее приближенных значений:

- ✓ алгоритмы Давидона-Флетчера-Пауэлла (DFP) или
- ✓ Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS)

# Молекулярная статика: Методы Ньютона .

Использование производных при нахождении минимумов функций - чрезвычайно полезно, поскольку они предоставляют информацию о форме энергетической поверхности:

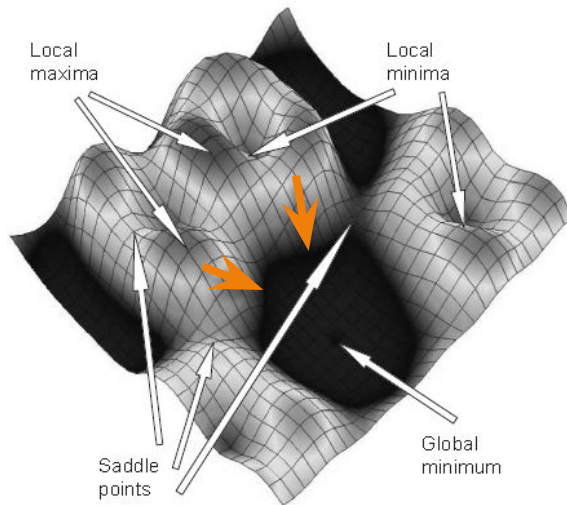


- позволяет значительно повысить эффективность нахождения минимума энергии
- чем выше порядок производных, используемых в алгоритме, тем точнее его предсказания.

# Молекулярная статика: Методы Ньютона .

**Знание направления и величины градиента энергии** в любой точке позволяет выбрать такое направление изменения независимых переменных, которое **заведомо** приводит к понижению энергии

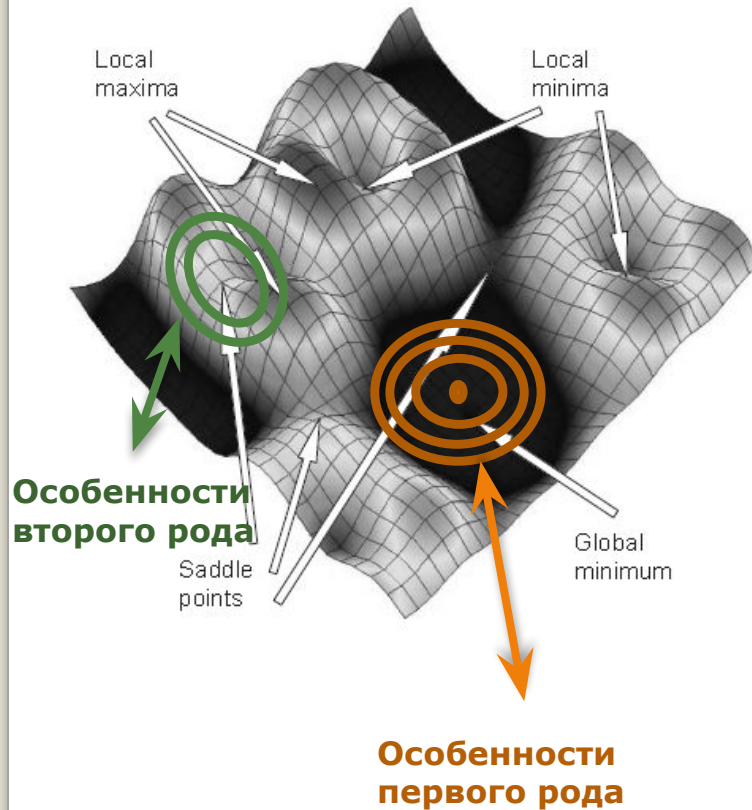
**Проблема** состоит в том, чтобы достичь минимума за как можно меньшее количество шагов.



даже если вычисление производной занимает то же время, что и вычисление самой функции, количество производных равно  $N$  и проигрыш от неэффективного алгоритма минимизации в больших системах может с лихвой перекрыть выигрыш даваемый знанием производных

# Молекулярная статика: Методы Ньютона .

**Вторые производные** потенциальной энергии дают информацию о локальной кривизне энергетической поверхности.

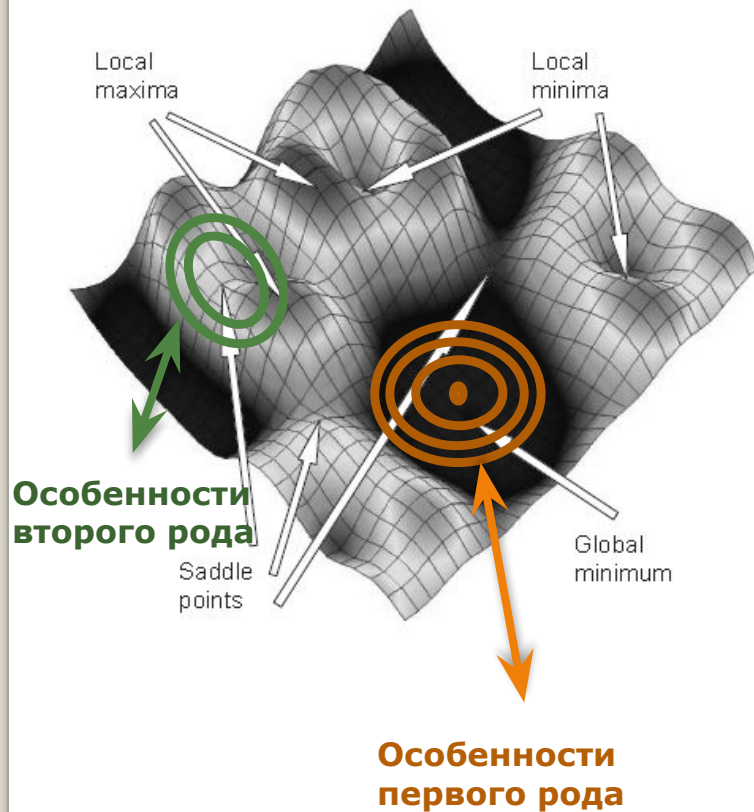


**Важно**, когда частица подходит достаточно близко к тем особенностям потенциальной поверхности, где все или часть компонент градиента обращается в ноль.

**Особенности первого рода** можно характеризовать как стационарные точки (минимумы, максимумы, седловые точки), а **второго рода** – как точки на специальных линиях (таких как вершины гребней и дно долин энергетической поверхности).

# Молекулярная статика: Методы Ньютона .

В случае, когда та или иная стационарная точка достигнута, знак собственных значений матрицы Гессе позволяет определить тип точки:



- **максимум** - все собственные значения отрицательны,
- **минимум** - все собственные значения положительны
- **седловая точка** - некоторые собственные значения отрицательны, а некоторые – положительны; последнее предполагает, что потенциальная энергия зависит не менее, чем от двух переменных, а число отрицательных собственных значений называется порядком седловой точки).

## Сравнение Градиентных методов и методов Ньютона .

- ✓ Методы первого порядка не в состоянии строго следовать дну энергетической долины, если не применяются дополнительные процедуры возвращения системы в энергетическую долину после шагов в направлении вдоль или против градиента.
- ✓ Знание же матрицы Гессе позволяет достаточно точно следовать дну энергетической долины, пока система приближается к стационарной точке.
- ✓ Вблизи особых точек, где градиенты крайне малы, знание вторых производных особенно сильно повышает эффективность процедуры минимизации.
- ✓ В то время, как градиентные алгоритмы могут длительное время кружить вокруг точки минимума, алгоритмы Ньютоновского типа определяют ее положение за считанное количество шагов.

## Выбор алгоритма

Выбор наиболее подходящего алгоритма (или комбинации алгоритмов) для конкретной задачи определяется обычно совокупностью многих факторов

Лучшим алгоритмом минимизации для конкретной задачи будет тот, который дает ответ как можно быстрее на доступных компьютерных мощностях