

# *Ab initio* molekulární dynamika

Jan Kuriplach, Vojtěch Chlan

Katedra fyziky nízkých teplot MFF UK

LS 2025

- 1 Úvod
- 2 Klasická molekulární dynamika
- 3 *Ab initio* molekulární dynamika
- 4 Molekulární dynamika pro kanonický soubor
- 5 Monte Carlo simulace

- 1 Úvod
- 2 Klasická molekulární dynamika
- 3 *Ab initio* molekulární dynamika
- 4 Molekulární dynamika pro kanonický soubor
- 5 Monte Carlo simulace

- Doposud jsme postupovali striktně v rámci (nerelativistické) kvantové teorie, a i když jsme činili určité aproximace, tak jsme se snažili je zdůvodňovat a kvantitativně kontrolovat.
- Existují však 'výpočetní' postupy (*simulace*), kdy něco předpokládáme, ale nemáme zcela konkrétní představu o tom, jak je daná aproximace realistická.
- Zkusme se podívat na fyziku z trochu jiného hlediska:
  - *Theory is the thing that nobody believes, but the one who created it.*
  - *Experiment is what everybody believes, but not the one who did it.*
  - *Modeling/simulation is the thing that no one knows what it is, then it is the best thing to try it out.*
- Slovo 'simulace' evokuje, že související výpočty jsou zjednodušené a ne zcela realistické a nepopisují všechny aspekty řešeného problému. Nicméně mohou dát rozumné, kvantitativní odpovědi na určitou třídu konkrétních otázek.
- Praxe ukazuje, že takový přístup je velice prospěšný a umožňuje zkoumat a popsat spoustu jevů, které bychom s 'exaktní' teorií nemohli studovat vůbec nebo jen s velkými omezeními.

- 1 Úvod
- 2 Klasická molekulární dynamika**
- 3 *Ab initio* molekulární dynamika
- 4 Molekulární dynamika pro kanonický soubor
- 5 Monte Carlo simulace

- Klasická molekulární dynamika (MD) při studiu PL vychází z klasické newtonovské fyziky.
- Náš systém představuje soubor částic (atomů), mezi kterými působí síly, přičemž časový vývoj systému můžeme popsat pomocí newtonových rovnic.
- Budeme tedy mít  $N$  atomů popsaných v daném čase  $t$  souřadnicemi  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N$  a hybnostmi  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \mathbf{p}_3, \dots, \mathbf{p}_N$ .
- Pohybové rovnice tedy budou

$$\dot{\mathbf{x}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad \text{a} \quad \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i \quad \text{pro } i = 1, 2, 3, \dots, N, \quad (1)$$

kde síla  $\mathbf{F}_i$  působí na atom  $i$  s hmotností  $m_i$ .

- Ve spojení s termodynamikou a statistikou můžeme takto studovat systém za určitých termodynamických podmínek (např. konstantní počet částic, objem a teplota; NVT – kanonický soubor), pokud jsme schopni systém přivést do stavu termodynamické rovnováhy.

# Hamiltonián a potenciální energie

- Nejprve však potřebujeme zjistit, odkud vezmeme síly.
- S naším systémem je spojený formálně nějaký (klasický) Hamiltonián

$$H(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + V(\{\mathbf{x}_i\}), \quad (2)$$

přičemž nepředpokládáme, že by potenciální energie  $V(\{\mathbf{x}_i\})$  závisela na hybnostech.

- Budeme ale předpokládat, že můžeme rozepsat tuto energii jako součet jednočásticových, dvoučásticových atd. příspěvků

$$V(\{\mathbf{x}_i\}) = \sum_{j=1}^N V_1(\mathbf{x}_j) + \frac{1}{2} \sum_{j,k=1}^N V_2(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k) + \frac{1}{6} \sum_{j,k,l=1}^N V_3(\mathbf{x}_j, \mathbf{x}_k, \mathbf{x}_l) \dots \quad (3)$$

- Člen  $V_1$  zahrnuje působení vnějších polí a případně efektivní pole vytvořené dalšími atomy.

# Hamiltonián a potenciální energie

- Člen  $V_2$  pak odpovídá párovým interakcím mezi atomy.
- Člen  $V_3$  koresponduje tříčasticovým interakcím mezi atomy (např. úhel mezi vazbami), atd.
- Standardním způsobem pak z Hamiltoniánu (2) odvodíme pohybové rovnice (1) a dostaneme, že

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i V(\{\mathbf{x}_j\}). \quad (4)$$

- Podle typu vazeb ve studovaném systému (kovová, kovalentní, iontová, ...) pak volíme či hledáme tvar závislostí  $V_1, V_2, V_3, \dots$
- Praxe ukazuje, že je možné vhodným tvarem potenciální energie popsat každou strukturu PL, může ale být třeba různých závislostí  $V_1, V_2, V_3, \dots$  k popisu různých struktur.



# Integrace pohybových rovnic

- Abychom mohli dělat simulace, potřebujeme umět integrovat pohybové rovnice.
- Existují různá integrační schémata; zde uvedeme pouze jedno.
- Na počátku  $t = 0$  máme zadány hodnoty souřadnic  $\mathbf{x}_1^{(0)}, \mathbf{x}_2^{(0)}, \mathbf{x}_3^{(0)}, \dots, \mathbf{x}_N^{(0)}$  a hybností  $\mathbf{p}_1^{(0)}, \mathbf{p}_2^{(0)}, \mathbf{p}_3^{(0)}, \dots, \mathbf{p}_N^{(0)}$  a zároveň časovou délku integračního kroku  $\tau$  (časovou osu si rozdělíme na ekvidistantní body se vzdáleností  $\tau$ ).
- Síly v čase  $t = 0$  spočteme jako  $\mathbf{F}_i^{(0)} = -\nabla_i V(\{\mathbf{x}_j\})|_{\mathbf{x}_i=\mathbf{x}_i^{(0)}}$ .
- Verletův rychlostní integrační algoritmus (souřadnice a hybnosti v čase  $t_n = n\tau$  jsou  $\mathbf{x}_i^{(n)}$  a  $\mathbf{p}_i^{(n)}$  pro  $n = 1, 2, 3, \dots$ ):
  - $\mathbf{x}_i^{(n)} = \mathbf{x}_i^{(n-1)} + \tau \mathbf{p}_i^{(n-1)} / m_i + \frac{1}{2} \tau^2 \mathbf{F}_i^{(n-1)} / m_i$
  - $\mathbf{F}_i^{(n)} = -\nabla_i V(\{\mathbf{x}_j\})|_{\mathbf{x}_i=\mathbf{x}_i^{(n)}}$
  - $\mathbf{p}_i^{(n)} = \mathbf{p}_i^{(n-1)} + \frac{1}{2} \tau \mathbf{F}_i^{(n-1)} + \frac{1}{2} \tau \mathbf{F}_i^{(n)}$
- V principu můžeme integrovat do nekonečna  $n \rightarrow \infty$ ; prakticky se musíme omezit na konečný počet kroků, které postačují k získání požadované informace.

- Existují různé možnosti, jak použít MD pro studium PL; uvedeme některé z nich.
- Optimalizace struktury:
  - Vygenerujeme počáteční konfiguraci  $\mathbf{x}_1^{(0)}, \mathbf{x}_2^{(0)}, \mathbf{x}_3^{(0)}, \dots, \mathbf{x}_N^{(0)}$ , která by měla být blízko rovnováhy.
  - Všechny hybnosti nastavíme na 0 a zvolíme krátký integrační krok  $\tau$ .
  - Integrujeme pohybové rovnice, ale pokud pro nějaký atom  $i$  v kroku  $n$  vychází, že  $\mathbf{F}_i^{(n)} \cdot \mathbf{p}_i^{(n)} < 0$  (rychlost je 'opačně' než síla), nastavíme  $\mathbf{p}_i^{(n)} = 0$ .
  - Tím docílíme rychlého posunu atomů do rovnovážných poloh (bez kmitání kolem nich).
  - Tato procedura se jmenuje 'tlumená' molekulární dynamika (*damped MD*).
  - Obvykle používáme periodické okrajové podmínky.
  - Použití: statické konfigurace defektů, uspořádané slitiny, struktura amorfni fáze, atd.

- Termodynamicky rovnovážné vlastnosti:
  - Vygenerujeme opět počáteční konfiguraci  $\mathbf{x}_1^{(0)}, \mathbf{x}_2^{(0)}, \mathbf{x}_3^{(0)}, \dots, \mathbf{x}_N^{(0)}$ , která by měla být blízko statické rovnováhy.
  - Zvolíme absolutní teplotu  $T$ .
  - Počáteční hybnosti (rychlosti) vygenerujeme tak, že  $\langle \frac{p^2}{2m} \rangle = \frac{3}{2}k_B T$  (dle ekvipartičního teorému) pomocí Maxwellova-Boltzmannova rozdělení;  
$$\langle \frac{p^2}{2m} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}.$$
  - Integrujeme pohybové rovnice a kontrolujeme průběžně, jestli  $\langle \frac{p^2}{2m} \rangle = \frac{3}{2}k_B T$ ; pokud ne, přeškálujeme rychlosti.
  - Zároveň systém při integraci pohybových rovnic 'ekvilibruje', tj. směřuje do stavu termodynamické rovnováhy (energie se přerozděluje mezi jednotlivé stupně volnosti).
  - Pokud je systém ve stavu termodynamické rovnováhy, veličiny jako střední kinetická a potenciální energie, střední kvadratické odchylky atomů od rovnovážných poloh se nemění v průběhu simulace (v rámci určité tolerance).
  - Nakonec můžeme určit např. (hydrostatický) tlak podle viriálového teorému a studovat stavovou rovnici  $P = P(\Omega, T)$ .

- Krátce trvající nerovnovážné procesy (kaskáda):
  - Přípravíme systém do rovnovážného stavu (teplota  $T$ ) podle předchozího případu.
  - Ně kterému z atomů udělíme hybnost v určitém směru, přičemž odpovídající hodnota kinetické energie značně převyšuje střední hodnotu ( $\frac{3}{2}k_B T$ ), typicky několik keV až desítky keV – tím imitujeme impakt ozařující částice.
  - Zkrátíme časový krok  $\tau$  a integrujeme pohybové rovnice.
  - Počkáme na dosažení stavu termodynamické rovnováhy.
  - Přeskálujeme teplotu, neboť se pravděpodobně zvýšila.
  - Analyzujeme radiační poškození: počet vygenerovaných defektů (vakance, intersticiály) a jejich případné aglomerace, prostorové rozložení defektů.
  - K pochopení radiačního poškození pro daný materiál (a typ ozařující částice) je třeba mnoha kaskád (100?) s různými energiemi, směry a různými výchozími atomy.

# Výpočet fyzikálních veličin

- Jelikož okamžité hodnoty různých fyzikálních veličin oscilují v průběhu integrace pohybových rovnic, musíme je středovat i v čase:

$$\langle A \rangle_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt \langle A(t) \rangle, \quad (5)$$

kde  $\langle A(t) \rangle$  je střední hodnota přes všechny atomy.

- Teplota  $\langle T \rangle_t = \frac{2}{3k_B} \left\langle \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle \right\rangle_t$

- Tlak  $\langle P \rangle_t = \frac{2N}{3\Omega} \left\langle \left\langle \frac{p^2}{2m} \right\rangle + \frac{1}{2} \langle \mathbf{x}_i \cdot \mathbf{F}_i \rangle \right\rangle_t$

Lze počítat i složky tenzoru napětí.

- Historicky molekulární dynamika vznikla na přelomu 50. a 60. let 20. století.
- Kromě atomů umožňuje studovat i pohyb molekul.
- Nutným předpokladem pro ‘kvalitní’ výsledky je vhodný potenciál.
- Prototypem potenciálu je tzv. Lennardův-Jonesův potenciál (nebo potenciál 6-12):  $V_{LJ}(r) = V_0[(r_m/r)^{12} - 2(r_m/r)^6]$  ( $r_m$  je vzdálenost, kde nastává minimum  $-V_0$ ), který je vhodný pro inertní plyny v tuhém stavu.
- Pro daný systém může existovat několik potenciálů, které se hodí pro různé studie.
- Konstrukce potenciálu je obtížný proces, kdyby měly být reprodukovány různé veličiny buď z experimentu nebo z *ab initio* výpočtů.
- Pro kovy si vystačíme obvykle s členy  $V_1$  a  $V_2$  a pro polovodiče a molekuly potřebujeme členů více.

- Integrační krok je typicky několik fs ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ).
- Simulace se obvykle provádějí v časovém intervalu několik ps do několika ns.
- Pokud procesy, které chceme studovat, trvají déle než několik ns, musíme použít jiné metody (Monte Carlo) a nebo zvýšit teplotu.
- Pro efektivní simulaci s mnoha je nutno zavést prostorový dosah potenciálů, aby každý atom měl konečný počet sousedů, se kterými interaguje (*linked cell algorithm*).
- Klasická molekulární dynamika jen těžko popisuje jevy, kdy dochází k přenosu náboje, změně valence apod., neboť nezahrnuje explicitně elektronové stupně volnosti.
- Existují postupy, jako toto omezení obejít. Molekulární dynamika se používá i v chemii a biochemii.
- Možnost simulovat i jiné statistické soubory než NVE (mikrokanonický): např. NVT (kanonický) a NPT (izotermicko-izobarický) atd.

- 1 Úvod
- 2 Klasická molekulární dynamika
- 3 *Ab initio* molekulární dynamika**
- 4 Molekulární dynamika pro kanonický soubor
- 5 Monte Carlo simulace



# Molekulární dynamika z prvních principů?

- Pokud potřebujeme vzít v úvahu pohyb jader, měli bychom postupovat podle Bornovy-Oppenheimerovy aproximace a řešit Schrödingerovu rovnici pro jádra.
- K tomu bychom potřebovali formálně energii elektronového subsystému  $E(\{\mathbf{x}_i\})$  v závislosti na polohách jader  $\mathbf{x}_i$ . Tuto závislost je velice obtížné získat.
- Uchylujeme se proto často k aproximaci, kdy je pohyb jader klasický, elektrony ale bereme jako kvantové částice.
- Použít potom můžeme 'klasickou' molekulární dynamiku, jak jsme si ji prezentovali dříve, přičemž síly získáme pomocí Hellmannova-Feynmanova teorému.
- Výpočty jsou však o několik řádů časově náročnější a jsou omezeny na malé buňky, neboť pro každou pozici jader  $\{\mathbf{x}_i\}$  musíme určit elektronovou strukturu.
- Takový postup samozřejmě nezahrnuje jevy jako tunelování jader (atomů), což může být důležité pro vodík.
- Kmity jader můžeme řešit pomocí teorie fononů.

# Hellmannův-Feynmanův teorém

- Předpokládejme, že Hamiltonián  $\hat{H}_\lambda$  pro náš systém závisí na nějakém parametru  $\lambda$ .
- Příkladem může být 'síla' nějaké interakce (elementární náboj), hmotnost elektronu, polohy jader v PL atd.
- Hellmannův-Feynmanův (HF) teorém pak tvrdí, že střední hodnota z formální derivace Hamiltoniánu vůči parametru  $\lambda$  pro nějaký vlastní normalizovaný stav  $|\psi_\lambda\rangle$  je totéž, jako derivace odpovídající vlastní energie vůči  $\lambda$ , tj.

$$\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} = \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle, \quad (6)$$

pokud  $\hat{H}_\lambda|\psi_\lambda\rangle = E_\lambda|\psi_\lambda\rangle$  a  $\langle\psi_\lambda|\psi_\lambda\rangle = 1$ .

- Předpoklady: existence derivace operátoru  $\hat{H}_\lambda$  vůči  $\lambda$  (spojitost vzhledem k  $\lambda$ ), definiční obor této derivace, atd.
- Tento teorém je možné výhodně použít pro výpočet sil působících na atomy v PL (či molekulách).

# Hellmannův-Feynmanův teorém

- Síly je možné v principu počítat numericky provedením výchylky atomů v jednotlivých směrech  $x_{i,1}$ ,  $x_{i,2}$  a  $x_{i,3}$ , což pro buňku s  $N$  atomy znamená provést  $3N$  self-konzistentních výpočtů elektronové struktury.
- Potom by bylo

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i &= -\nabla_{\mathbf{x}_i} E(\{\mathbf{x}_j\}) \approx \\ &\approx -\frac{E(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i + d\mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N) - E(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_i, \dots, \mathbf{x}_N)}{d\mathbf{x}_i}, \end{aligned} \quad (7)$$

což je zjevně výpočetně hodně náročné (a ne zrovna numericky přesné).

- Zajímavé je, že teorém se jmenuje podle Hellmanna a Feynmana, nicméně před nimi byl teorém odvozen několika dalšími fyziky (Pauli, Schrödinger, Born & Fock, atd.).

# Hellmannův-Feynmanův teorém

- Důkaz HF teorému:

$$\begin{aligned}\frac{\partial E_\lambda}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle = \\ &= \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle + E_\lambda \left\langle \frac{\partial \psi_\lambda}{\partial \lambda} \left| \psi_\lambda \right\rangle + E_\lambda \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{\partial \psi_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle \right. \\ &= \left\langle \psi_\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_\lambda}{\partial \lambda} \right| \psi_\lambda \right\rangle, \quad (8)\end{aligned}$$

protože  $\frac{\partial \langle \psi_\lambda | \psi_\lambda \rangle}{\partial \lambda} = 0$ , Q.E.D.

- Tento tvar HF teorému se jmenuje diferenciální; existuje i integrální verze.
- Jak tedy vypočteme síly, pokud chceme optimalizovat strukturu nějaké molekuly?
- Na to dává odpověď tzv. elektrostatický teorém (Feynman).

# Elektrostatický teorém

- Hamiltonián pro molekulu můžeme (v atomových jednotkách) zapsat následovně:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}_{ee} - \sum_{k=1}^{N_e} \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{x}_k^e - \mathbf{x}_i|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|}, \quad (9)$$

kde operátor  $\hat{U}_{ee}$  představuje elektron-elektronovou interakci a  $\mathbf{x}_k^e$  jsou souřadnice elektronů.

- První dva členy v hamiltoniánu (9) nezávisí explicitně na souřadnicích jader, takže operátor síly působící na atom  $l$  molekuly bude

$$\begin{aligned} \hat{F}_l &= -\frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_l} \left( -\sum_{k=1}^{N_e} \sum_{i=1}^N \frac{Z_i}{|\mathbf{x}_k^e - \mathbf{x}_i|} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} \right) \\ &= Z_l \sum_{k=1}^{N_e} \frac{\mathbf{x}_k^e - \mathbf{x}_l}{|\mathbf{x}_k^e - \mathbf{x}_l|^3} - Z_l \sum_{j \neq l}^N Z_j \frac{\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_l}{|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_l|^3}, \end{aligned} \quad (10)$$

neboť  $\nabla(1/|\mathbf{x}|) = -\mathbf{x}/|\mathbf{x}|^3$ .

- Dále spočteme střední hodnotu  $\hat{F}_l$ :

$$\begin{aligned} F_l &= \langle \hat{F}_l \rangle = \int d\mathbf{x}_1^e \dots d\mathbf{x}_{N_e}^e \Psi^*(\{\mathbf{x}_k^e\}) \hat{F}_l \Psi(\{\mathbf{x}_k^e\}) = \\ &= Z_l \int d\mathbf{x}^e n(\mathbf{x}^e) \frac{\mathbf{x}^e - \mathbf{x}_l}{|\mathbf{x}^e - \mathbf{x}_l|^3} - Z_l \sum_{j \neq l}^N Z_j \frac{\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_l}{|\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_l|^3}, \end{aligned} \quad (11)$$

protože  $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$  a elektronovou hustotu máme definovanou (nezávisle na  $\mathbf{x}_k^e$ ) podle předchozích přednášek jako

$$n(\mathbf{x}_k^e) = \int d\mathbf{x}_1^e \dots d\mathbf{x}_{k-1}^e d\mathbf{x}_{k+1}^e \dots d\mathbf{x}_{N_e}^e \Psi^*(\{\mathbf{x}_m^e\}) \Psi(\{\mathbf{x}_m^e\}).$$

- Ze vztahu (11) pak vyplývá, že síly na atomy (jádra) mají čistě elektrostatický původ (výměna-korelace nepřispívá): od všech jader a od všech elektronů.
- V případě PL musíme ošetřit nekonečné sumace ve vztahu pro  $F_l$  (Ewaldova sumace).

- 1 Úvod
- 2 Klasická molekulární dynamika
- 3 *Ab initio* molekulární dynamika
- 4 Molekulární dynamika pro kanonický soubor**
- 5 Monte Carlo simulace

- Z praktického hlediska je výhodnější simulovat kanonický statistický soubor: konstantní počet částic (atomů) ( $N$ ), konstantní objem ( $V$ ) a teplota ( $T$ ).
- Tento soubor odpovídá reálným podmínkám lépe než mikrokanonický soubor (NVE): systém si vyměňuje s okolím energii a zachovává konstantní (střední) teplotu a počet částic a objem; energie se nezachovává.
- Možností jak realizovat NVT soubor – v klasické či *ab initio* MD – je více; zde uvedeme tzv. *Nosého termostat*.
- Trik tedy spočívá v tom, že k systému přidáme formálně další stupeň volnosti (může jich být i více), takže takto rozšířený systém se chová jako mikrokanonický, přičemž původní systém si s termostatem vyměňuje energii a zachovává konstantní střední teplotu.



# Nosého termostat

- Nový stupeň volnosti (termostat) označíme  $s$  a s ním sdruženou hybnost  $p_s$ .
- Další stupně volnosti jsou stejné jako dříve.
- Hamiltonián rozšířeného systému potom bude

$$H'(\{\mathbf{x}_i\}, \{\mathbf{p}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \frac{1}{s^2} + V(\{\mathbf{x}_i\}) + \frac{p_s^2}{2Q} + gk_B T \ln s, \quad (12)$$

kde  $Q$  je 'hmotnost' termostatu a  $g = 3N + 1$  je počet stupňů volnosti rozšířeného systému.

- Dále můžeme odvodit pohybové rovnice podobně jako v případě mikrokanonického souboru:

$$\dot{\mathbf{x}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \frac{1}{s^2}, \quad \dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i, \quad \dot{s} = \frac{p_s}{Q}, \quad \dot{p}_s = \sum_j^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{m_j} \frac{1}{s^3} - \frac{gk_B T}{s} \quad (13)$$

pro  $i = 1, 2, 3, \dots, N$ .

- Integrace pohybových rovnic při praktických simulacích je opět možno provádět pomocí Verletova rychlostního algoritmu.

- Povšimněme si, že hybnosti v Hamiltoniánu (12) neodpovídají reálnému systému.
- Zavedeme ještě proto souřadnice a hybnosti pro reálný systém:

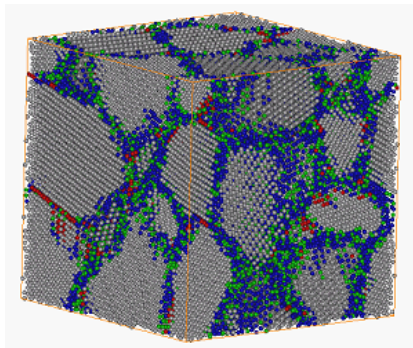
$$\mathbf{x}'_i = \mathbf{x}_i, \quad \mathbf{p}'_i = \mathbf{p}_i/s, \quad s' = s, \quad p'_s = p_s/s \quad (14)$$

a také musíme 'přeškálovat' čas  $t' = \int_0^t \frac{dt}{s}$ , po který se provádí simulace.

- Integraci pohybových rovnic provádíme podle (13) a hybnosti (tj. také teplotu) převádíme průběžně na reálné.
- Po dosažení stavu termodynamické rovnováhy střeďujeme požadované fyzikální veličiny.
- Podobně je možné zadefinovat barostat a provádět simulace pro NPT soubor (objem pak už není konstantní a mění se v principu v průběhu simulace).

## Příklad: n-Ni

- Klasická MD studie nanokrystalického niklu (NPT soubor, 300 K, velikost zrn 5 – 12 nm,  $10^5$ – $10^7$  atomů, jednosměrný tlak 2.6 GPa).
- Cíl: struktura hranic zrn, volné objemy, deformace materiálu.
- Hranice jsou docela dobře uspořádané: šířka hranice je jen několik atomových rovin, v podstatě neexistuje něco jako amorfní hranice.
- Velké volné objemy na hranicích v podstatě neexistují; občas se vyskytne vakance.
- Deformace: procesy jsou podobné jako v polykrystalech; tj. skluz podél hranic a produkce a pohyb dislokací (pouze pro větší zrna); malé volné objemy se na hranicích při deformaci posouvají a velké nevznikají.



- 1 Úvod
- 2 Klasická molekulární dynamika
- 3 *Ab initio* molekulární dynamika
- 4 Molekulární dynamika pro kanonický soubor
- 5 Monte Carlo simulace**

# Co je Monte Carlo?

- Obecně Monte Carlo simulace vycházejí z náhodného vzorkování nějakého prostoru proměnných se záměrem získat hodnotu nějaké jiné veličiny, kterou by bylo obtížné získat systematickým vzorkováním stejného prostoru (např. objemový integrál skalárního pole v nějaké složitě definované oblasti prostoru).
- V oblasti výzkumu PL tím rozumíme obvykle náhodné vzorkování fázového prostoru (zobecněných) souřadnic za účelem získání rovnovážného stavu studovaného systému.
- Metoda Monte Carlo je pak vhodná i v případech, kdy je časová škála studovaných procesů delší, než kolik je únosné použít pro molekulární dynamiku (navíc proces dosažení rovnováhy nemusí být vždy zajímavý).
- Kvantové Monte Carlo je pak metoda, kdy vlnové funkce nějakého (mnohačasticového) systému závisí na určitých parametrech, které optimalizujeme náhodným postupem (viz např. studium korelací v homogenním elektronovém plynu).

# Monte Carlo podle Metropolisise (MMC)

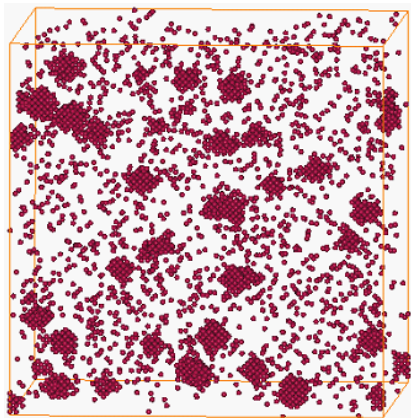
- V původní podobě bylo MMC vyvinuto v roce 1953 (N. Metropolis et al., J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953)).
- Myšlenka je následující: systém se vyvíjí směrem k rovnováze pomocí událostí  $e_1, e_2, \dots, e_{N_e}$ .
- Každé události  $e_i$  přiřadíme pravděpodobnost  $P_i$  podle následujícího schématu:
  - pokud 'energie' systému po události  $e_i$  poklesne ( $\Delta E_i < 0$ ),  $P_i = 1$ ;
  - pokud  $\Delta E_i \geq 0$ ,  $P_i = e^{-\Delta E_i/k_B T}$ .
- Událost  $e_i$  akceptujeme s pravděpodobností  $P_i$ :  
tj. vygenerujeme náhodné číslo  $R_i$  z intervalu  $[0, 1]$  a když
  - $R_i \leq P_i$ , událost  $e_i$  je akceptována;
  - $R_i > P_i$ , událost  $e_i$  není akceptována a systém se navrací ke stavu před událostí  $e_i$ .
- Sled událostí ukončíme pokud se 'energie' nemění po určitý počet událostí (v rámci zvolené tolerance).
- Částice systému nemají formálně kinetickou energii, přesto je vliv teploty započten pomocí exponenciálního faktoru  $e^{-\Delta E_i/k_B T}$ .

# Monte Carlo podle Metropolisise (MMC)

- To znamená, že energeticky nevýhodné události se mohou realizovat, což odpovídá realitě.
- Co může být událost?
  - Posuv atomu, výměna poloh dvou různých atomů  
 $\Delta E = \text{změna potenciální energie } (\Delta V)$ ,
  - 'Transmutace' atomu  
 $\Delta E = \Delta V - \Delta\mu$  ( $\Delta\mu$  je změna chemického potenciálu v důsledku změny typu atomu),
  - Expanze či kontrakce objemu ( $\Omega$ )  
 $\Delta E = \Delta V + P\Delta\Omega - Nk_B T \Delta \ln \Omega$  .
- I když MMC je užitečné k dosažení rovnovážného stavu,
  - evoluce systému nezahrnuje skutečné fyzikální mechanismy (např. přeskok bariéry), pouze změny 'energie';
  - stavy před dosažením rovnováhy nemají v principu fyzikální smysl;
  - chybí informace o čase potřebném k dosažení rovnováhy.
- Problém s časem může vyřešit tzv. kinetické Monte Carlo.

## Příklad: Fe-Cu systém

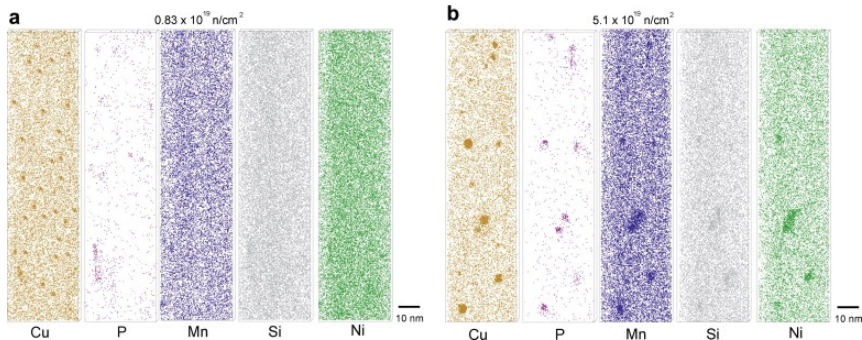
- Kinetické Monte Carlo bylo použito ke studiu precipitace Cu v Fe.
- Z experimentu je známo, že klastry Cu jsou v bcc Fe koherentní až do velikosti několik málo nm.
- Na počátku jsou atomy Cu (1 %) rozmístěny náhodně do matrice bcc Fe (celkem  $\sim 400000$  atomů).
- Systém je ponechán po (reálnou) dobu 20 minut vývoji při teplotě  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Relaxace atomů jsou zanedbány.
- Precipitace Cu je dobře patrná (desítky až stovky atomů v Cu klastrech).
- Pozitrony se mohou od určité velikosti zachytávat v Cu klastrech (TEM klastry téměř nevidí).





## Příklad: Fe-Cu systém

- APT (= tomografická atomová sonda; *atom probe tomography*) je citlivější než TEM, ale méně citlivá než pozitrony.
- Obrázky níže dokumentují precipitaci Cu, P, Mn, Si a Ni v reaktorové oceli při ozáření neutrony (vlevo - malá dávka, vpravo - velká dávka):



- Při malé dávce ozáření je precipitace nezřetelná (kromě Cu a P), kdežto při velké dávce evidentní (kromě Si). Na precipitaci Cu jsou vázány ostatní prvky.
- Údaje jsou převzaty z článku: *Acta Mater.* **55** (2007) 6852.