

УДК 539.412+539.2

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ В МЕХАНИКЕ ДЕФОРМИРОВАННОГО ТВЕРДОГО ТЕЛА

С. П. Киселев

Институт теоретической и прикладной механики им. С. А. Христиановича СО РАН,
630090 Новосибирск
E-mail: kiselev@itam.nsc.ru

Проанализированы основные принципы метода молекулярной динамики. Рассмотрены симплектические разностные схемы для численного решения уравнений молекулярной динамики. Исследована устойчивость и даны оценки погрешностей в законе сохранения энергии, имеющих место при использовании данных схем. Путем осреднения по объему атомной системы выведены уравнения механики сплошных сред. С использованием вириального принципа и метода осреднения по объему получены выражения для тензора напряжений. Проанализированы принципы построения ЕАМ- и МЕАМ-потенциалов взаимодействия атомов в кристаллах. С использованием метода молекулярной динамики получено решение двух задач о разрушении композитов медь — молибден.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, симплектические разностные схемы, закон сохранения энергии, ЕАМ- и МЕАМ-потенциалы, давление, температура, тензор напряжений, медь, молибден, разрушение, пластическая деформация.

Введение. В последнее время при решении задач механики сплошных сред широко используется метод молекулярной динамики (МД), что обусловлено в первую очередь интенсивным развитием вычислительной техники. В настоящее время возможен расчет эволюции атомных систем, содержащих от 1 млн до 1 млрд атомов. Суть метода МД заключается в решении уравнений движения атомов, взаимодействующих через потенциал, зависящий от координат атомов. При использовании данного метода не требуется формулировать уравнение состояния, получение которого является одной из сложнейших задач механики сплошных сред. Несмотря на кажущуюся простоту метода МД, при его применении возникает ряд проблем, связанных с выбором разностных схем и потенциалов взаимодействия атомов. Данные проблемы активно обсуждаются в иностранной литературе (см., например, [1–7]), однако в отечественной литературе количество публикаций, посвященных этим проблемам, очень мало (см., например, [8–11]). В настоящей работе обсуждаются указанные выше принципиальные вопросы использования метода МД применительно к механике деформированного твердого тела.

1. Численные методы решения уравнений МД. Уравнения МД представляют собой обыкновенные дифференциальные уравнения Гамильтона для атомов твердого тела. Уравнения Гамильтона обладают симплектическими свойствами, вследствие чего сохраняются инварианты Пуанкаре и фазовый объем атомной системы [12–18]. При этом в фиксированный момент времени решения уравнений Гамильтона можно рассматривать в качестве канонического преобразования в фазовом пространстве, в котором время является параметром преобразования. В общем случае эти уравнения решаются численно

с помощью соответствующих разностных схем, в которых дифференциальный оператор заменяется разностным. При численном решении уравнений Гамильтона целесообразно использовать разностные схемы, сохраняющие их симплектические свойства. Несоблюдение этого условия приводит к несохранению инвариантов Пуанкаре и появлению нефизической неустойчивости в численных расчетах [19]. Следовательно, разностный оператор численной схемы должен обладать свойствами канонического преобразования. Симплектические разностные схемы строятся операторным методом [9, 20–24] и методом Рунге — Кутты [25–27].

При численном интегрировании обыкновенных дифференциальных уравнений используются как явные, так и неявные разностные схемы. Существующие компьютерные возможности снимают ограничение по шагу интегрирования, поэтому предпочтение отдается явным схемам, которые обсуждаются ниже.

Рассмотрим движение N точечных частиц массой m , потенциальная энергия взаимодействия которых $V = V(x_i)$, $i = 1, \dots, 3N$. Гамильтониан данной системы имеет вид

$$H = K(p_i) + V(x_i), \quad K = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m}, \quad (1)$$

где K — кинетическая энергия частиц. Гамильтониану (1) соответствует лагранжиан $\tilde{L}(\dot{x}_i, x_i) = K(\dot{x}_i) - V(x_i)$. Уравнения Гамильтона для гамильтониана (1) имеют вид [12, 13]

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{p_i}{m}, \quad \frac{dp_i}{dt} = f_i, \quad f_i = -\frac{\partial V(x_j)}{\partial x_i}, \quad (2)$$

где x_i , p_i — координата и импульс i -й частицы; f_i — сила, действующая на частицу. В случае если система N частиц не является замкнутой, в правую часть гамильтониана (1) необходимо добавить потенциал взаимодействия частиц с внешней средой $V_{ext}(x_i)$, а в уравнение для импульса — слагаемое $f'_i = -\partial V_{ext}/\partial x_i$.

1.1. *Операторный метод.* Рассмотрим решение задачи Коши для системы уравнений (2) с использованием операторного метода [20–24]. Пусть при $t = 0$ заданы координаты и импульсы частиц x_i^0 , p_i^0 и требуется найти решение (2) в момент времени $T > 0$. Разобьем интервал времени $(0, T)$ на M отрезков длиной $\tau = T/M$ каждый. Тогда в операторном виде решение уравнений (2) будет определяться формулами

$$\varphi(x_i, p_i) = \hat{U}\varphi(x_i^0, p_i^0), \quad \hat{U} = \exp(\hat{L}t) = \hat{U}_n^M = (\exp(\hat{L}\tau))^M, \\ \hat{L} = \hat{L}_1 + \hat{L}_2, \quad \hat{L}_1 = \sum_i \frac{p_i}{m} \frac{\partial}{\partial x_i}, \quad \hat{L}_2 = \sum_i f_i(x_j) \frac{\partial}{\partial p_i},$$

где φ — вектор состояния; \hat{L} — оператор Лиувилля; \hat{U} — оператор эволюции, связывающий вектор в начальном (отмеченном индексом “0”) и конечном состояниях системы, который называется пропагатором; \hat{U}_n — оператор (также называемый пропагатором [20–24]) перехода с n -го временного слоя t_n на $(n+1)$ -й временной слой $t_{n+1} = t_n + \tau$. Опуская для краткости индексы i , приведем пропагатор:

$$\hat{U}_n = \exp((\hat{L}_1 + \hat{L}_2)\tau), \quad \hat{L}_1 = \frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{L}_2 = f(x) \frac{\partial}{\partial p}. \quad (3)$$

Используя формулу Бейкера — Кемпбелла — Хаусдорфа [28]

$$\exp(\hat{A}) \exp(\hat{B}) = \exp\left(\hat{A} + \hat{B} + \frac{1}{2} [\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{12} [\hat{A}, [\hat{A}, \hat{B}]] + \frac{1}{12} [\hat{B}, [\hat{B}, \hat{A}]] + \dots\right),$$

пропагатор (3) можно с заданной точностью разложить на произведение операторов [29].

В работе [21] приведено разложение пропагатора на произведение операторов с точностью до членов третьего порядка малости:

$$\hat{U}_n = \exp((\hat{L}_1 + \hat{L}_2)\tau) = \exp(\hat{L}_1\tau/2) \exp(\hat{L}_2\tau) \exp(\hat{L}_1\tau/2) + C\tau^3, \quad (4)$$

где $C \sim [\hat{L}_1[\hat{L}_1, \hat{L}_2]]/12 + [\hat{L}_2[\hat{L}_2, \hat{L}_1]]/12$. Подставляя формулу (4) в (3), получаем

$$\varphi^{n+1} = \hat{U}_n \varphi^n, \quad \hat{U}_n = \exp\left(\frac{\tau}{2} f(x) \frac{\partial}{\partial p}\right) \exp\left(\tau \frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial x}\right) \exp\left(\frac{\tau}{2} f(x) \frac{\partial}{\partial p}\right). \quad (5)$$

Действие операторов сдвига, входящих в качестве сомножителей в пропагатор (5), на вектор состояния задается формулами

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{\tau}{2} f(x) \frac{\partial}{\partial p}\right) \varphi^n(x^n, p^n) &= \varphi\left(x^n, p^n + \frac{\tau}{2} f(x^n)\right), \\ \exp\left(\tau \frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial x}\right) \varphi^n(x^n, p^n) &= \varphi\left(x^n + \tau \frac{p^n}{m}, p^n\right). \end{aligned} \quad (6)$$

Полагая в формулах (5) $\varphi^n = (x^n, p^n/m)$, с учетом (6) получаем скоростную разностную схему Верле 2-го порядка точности [1]

$$x^{n+1} = x^n + \tau \dot{x}^n + \frac{\tau^2}{2m} f(x^n), \quad \dot{x}^{n+1} = \dot{x}^n + \frac{\tau}{2m} (f(x^{n+1}) + f(x^n)). \quad (7)$$

Комбинируя уравнения (7), можно получить схему Верле в виде [1]

$$x^{n+1} = 2x^n - x^{n-1} + \frac{\tau^2}{m} f(x^n), \quad \dot{x}^n = \frac{1}{2\tau} (x^{n+1} - x^{n-1}). \quad (8)$$

Представление оператора Лиувилля в виде суммы \hat{L}_i , приведенной в формулах (3), не является единственно возможным разложением. Еще одно разложение оператора Лиувилля имеет вид

$$\hat{U}_n = \exp((\hat{L}_1 + \hat{L}_2)\tau), \quad \hat{L}_1 = f(x) \frac{\partial}{\partial p}, \quad \hat{L}_2 = \frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial x}.$$

Используя данное разложение, формулы Бейкера — Кемпбелла — Хаусдорфа и (7), получаем координатную схему Верле 2-го порядка точности [21]

$$\dot{x}^{n+1} = \dot{x}^n + \frac{\tau}{m} f\left(x^n + \frac{\tau}{2} \dot{x}^n\right), \quad x^{n+1} = x^n + \frac{\tau}{2} (\dot{x}^{n+1} + \dot{x}^n). \quad (9)$$

Заметим, что схемы Верле (7)–(9) часто используются в численных расчетах траекторий частиц методом МД [1–7].

Увеличивая число промежуточных шагов на отрезке τ , с помощью формулы Бейкера — Кемпбелла — Хаусдорфа можно строить пропагаторы для схемы более высокого порядка точности. Согласно [22] пропагатор для схемы 4-го порядка точности имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{U}_n = \exp((\hat{L}_1 + \hat{L}_2)\tau) &= \exp(c_4 \hat{L}_2 \tau) \exp(d_3 \hat{L}_1 \tau) \exp(c_3 \hat{L}_2 \tau) \exp(d_2 \hat{L}_1 \tau) \times \\ &\quad \times \exp(c_2 \hat{L}_2 \tau) \exp(d_1 \hat{L}_1 \tau) \exp(c_1 \hat{L}_2 \tau) + C\tau^5, \end{aligned}$$

$$\hat{L}_1 = \frac{p}{m} \frac{\partial}{\partial x}, \quad \hat{L}_2 = f(x) \frac{\partial}{\partial p},$$

$$\begin{aligned} c_1 = \alpha + 1/2, \quad c_2 = -\alpha, \quad c_3 = -\alpha, \quad c_4 = \alpha + 1/2, \quad \alpha = (2^{1/3} + 2^{-1/3})/6, \\ d_1 = 2\alpha + 1, \quad d_2 = -4\alpha - 1, \quad d_3 = 2\alpha + 1. \end{aligned}$$

В работе [24] приведен набор пропагаторов для схем до 6-го порядка точности. Все пропагаторы, полученные с использованием данного метода, удовлетворяют условиям унитарности и инвариантности относительно преобразования обращения знака времени и импульсов частиц

$$\begin{aligned} \hat{U}_n \hat{U}_n^{-1} &= I, & \hat{U}_n^{-1} &= \exp(-\hat{L}\tau), & \hat{U}_n(0) &= I, \\ \hat{U}'_n &= \exp(\hat{L}'\tau') = \exp(\hat{L}\tau) = \hat{U}_n & (\tau' &= -\tau, & p'_i &= -p_i, & q'_i &= q_i). \end{aligned} \quad (10)$$

Из соотношений (10) следует, что пропагатор разностных схем (3) имеет такие же свойства, что и пропагатор уравнений Гамильтона [20–24].

1.2. *Метод Рунге — Кутты — Нистрема.* В работах [25, 26] с использованием метода Рунге — Кутты — Нистрема построены симплектические разностные схемы для уравнений Гамильтона (2). Разобьем шаг по времени τ на k отрезков и введем векторы $\alpha_i, \beta_i, \gamma_i$ ($i = 1, \dots, k$). На заданном разбиении разностная k -стадийная схема Рунге — Кутты — Нистрема для уравнений Гамильтона (2) принимает вид

$$\begin{aligned} \xi^i &= x^n + \tau\alpha_1 \frac{p^n}{m} + \frac{\tau^2}{m} \sum_{j=1}^k a_{ij} f(\xi^j), & j &= 1, \dots, k, \\ x^{n+1} &= x^n + \tau \frac{p^n}{m} + \frac{\tau^2}{m} \sum_{j=1}^k \beta_j f(\xi^j), & p^{n+1} &= p^n + \tau \sum_{j=1}^k \gamma_j f(\xi^j). \end{aligned} \quad (11)$$

Для того чтобы схема (11) позволяла осуществлять каноническое преобразование $(x^n, p^n) \rightarrow (x^{n+1}, p^{n+1})$ при переходе с n -го на $(n+1)$ -й шаг по времени, должно быть выполнено условие [14, 15]

$$(G^{n+1})^T J G^{n+1} = J, \quad G^{n+1} = \frac{\partial(x^{n+1}, p^{n+1})}{\partial(x^n, p^n)}, \quad J = \begin{pmatrix} 0 & E \\ -E & 0 \end{pmatrix}, \quad (12)$$

где G^{n+1} — матрица Якоби; J — симплектическая матрица; E — единичная матрица. Условие (12) порождает класс явных двухпараметрических (α, γ) -схем Рунге — Кутты — Нистрема, для которых β_i, a_{ij} в (11) удовлетворяют условиям [26]

$$\beta_i = \gamma_i(1 - \alpha_i), \quad a_{ij} = \begin{cases} 0, & 1 \leq i \leq j \leq k, \\ \gamma_j(\alpha_i - \alpha_j), & 1 \leq j < i \leq k. \end{cases} \quad (13)$$

В работе [26] отмечено, что линейных многошаговых методов и явных схем Рунге — Кутты, сохраняющих каноничность преобразования (12), не существует.

Рассмотрим частные случаи (α, γ) -схемы Рунге — Кутты — Нистрема (11), (13). При $k = 1, \alpha_1 = 1/2, \gamma_1 = 1, \beta_1 = 1/2, a_{11} = 0$ существует одна схема второго порядка

$$\xi^1 = x^n + \tau \frac{p^n}{m}, \quad p^{n+1} = p^n + \tau f\left(x^n + \frac{\tau p^n}{2m}\right), \quad x^{n+1} = x^n + \tau \frac{p^n}{m} + \frac{\tau^2}{2m} f\left(x^n + \frac{\tau p^n}{2m}\right),$$

которая совпадает с координатной схемой Верле (9). Для $k = 2$ схемы 3-го порядка не существует. Для $k = 3$ разностная схема 3-го порядка точности существует при наложении на параметры (α, γ) следующих условий:

$$\begin{aligned} \alpha_1 \alpha_2 - \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} + \frac{1}{3} &= 0, & \alpha_3 &= \alpha_1, & \gamma_2 &= \frac{1 - 2\alpha_1}{2(\alpha_2 - \alpha_1)}, \\ \gamma_1 + \gamma_2 &= \frac{2\alpha_2 - 1}{2(\alpha_2 - \alpha_1)}, & \gamma_1 - \gamma_3 &= \frac{1}{3(1 - 2\alpha_1)}. \end{aligned} \quad (14)$$

В работе [26] для схемы 3-го порядка предлагается следующий набор параметров:

$$\alpha_1 = \alpha_3 = 0, \quad \alpha_2 = \frac{2}{3}, \quad \gamma_1 = \frac{7}{24}, \quad \gamma_2 = \frac{3}{4}, \quad \gamma_3 = -\frac{1}{24}.$$

В работе [27] показано, что для $k = 3$ существует разностная схема 4-го порядка точности при выполнении условий (14) и следующих значениях параметров (α, γ) :

$$\alpha_1 = \frac{3 - \sqrt{3}}{6}, \quad \alpha_2 = \frac{3 + \sqrt{3}}{6}, \quad \alpha_3 = \alpha_1, \quad \gamma_1 = \frac{3 + 2\sqrt{3}}{12}, \quad \gamma_2 = \frac{1}{2}, \quad \gamma_3 = \frac{3 - 2\sqrt{3}}{12}.$$

Подставляя эти параметры в (11), получаем явную схему 4-го порядка точности [27]

$$\begin{aligned} \xi^1 &= x^n + \tau\alpha_1\dot{x}^n, & \dot{\xi}^1 &= \dot{x}^n + \frac{\tau}{m}\gamma_1 f(\xi^1), \\ \xi^2 &= \xi^1 + \tau(\alpha_2 - \alpha_1)\dot{\xi}^1, & \dot{\xi}^2 &= \dot{\xi}^1 + \frac{\tau}{m}\gamma_2 f(\xi^2), \\ \xi^3 &= \xi^2 + \tau(\alpha_3 - \alpha_2)\dot{\xi}^2, & \dot{x}^{n+1} &= \dot{\xi}^2 + \frac{\tau}{m}\gamma_3 f(\xi^3), \quad x^{n+1} = \xi^3 + \tau(1 - \alpha_3)\dot{x}^{n+1}. \end{aligned} \quad (15)$$

Очевидно, что схема (15) состоит из трех схем Верле, поэтому так же удобна при численном интегрировании, как и схемы Верле.

1.3. *Устойчивость симплектических разностных схем.* На примере схемы Верле исследуем устойчивость решения к малым возмущениям. В качестве физической модели рассмотрим осциллятор с квадратичным потенциалом $V(x) = m\omega^2 x^2/2$, который находится в положении равновесия при $x = 0$, $p = 0$.

Рассмотрим движение данного осциллятора в окрестности положения равновесия. Подставляя выражение $V(x)$ в уравнения Гамильтона (2), получаем уравнения движения

$$\frac{dx}{dt} = \frac{p}{m}, \quad \frac{dp}{dt} = -m\omega^2 x,$$

для которых с помощью схемы Верле (7) находим соответствующие разностные уравнения

$$x^{n+1} = x^n + \tau\dot{x}^n - \tau^2\omega^2 x^n/2, \quad \dot{x}^{n+1} = \dot{x}^n - \tau\omega^2(x^{n+1} + x^n)/2. \quad (16)$$

В матричной записи уравнения (16) имеют вид

$$\begin{pmatrix} x^{n+1} \\ \dot{x}^{n+1} \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} x^n \\ \dot{x}^n \end{pmatrix}, \quad G = \begin{pmatrix} 1 - \varkappa^2/2 & \tau \\ (-\varkappa + \varkappa^3/4)\omega & 1 - \varkappa^2/2 \end{pmatrix}, \quad (17)$$

где G — матрица Якоби; $\varkappa = \omega\tau$ — число Куранта. Условием устойчивости схемы (17) является $|\lambda| \leq 1$ [30], где λ — собственные значения матрицы Якоби, которые находятся из условия равенства нулю определителя

$$|G - \lambda E| = 0. \quad (18)$$

Подставляя матрицу Якоби (17) в уравнение (18), получаем квадратное уравнение

$$\lambda^2 - 2(1 - \varkappa^2/2)\lambda + (1 - \varkappa^2/2)^2 + \varkappa^2(1 - \varkappa^2/4) = 0. \quad (19)$$

Использование симплектической схемы Верле при преобразовании (17) позволяет сохранить фазовый объем $|G| = 1$, поэтому собственные значения (18), (19) удовлетворяют условию $\lambda_1 \cdot \lambda_2 = 1$, где $\lambda_1 = |\lambda_1| \exp(i\alpha_1)$, $\lambda_2 = |\lambda_2| \exp(i\alpha_2)$. В данном случае условие устойчивости выполняется, если собственные значения лежат на окружности единичного радиуса $|\lambda_1| = |\lambda_2| = 1$. Это справедливо, если дискриминант уравнения (19) меньше нуля: $D = \varkappa^2(\varkappa^2/4 - 1) \leq 0$, отсюда получаем условие устойчивости схемы Верле для числа Куранта $\varkappa \leq 2$. В работе [31] исследована устойчивость схем 4-го порядка и показано, что

число Куранта для схемы (12) $\varkappa = 1,572$. Видно, что схемы 2-го и 4-го порядков точности обладают большим запасом устойчивости $\omega\tau \leq \varkappa \simeq 2$, при котором шаг по времени $\tau \simeq \varkappa T / (2\pi)$ может быть порядка периода колебаний T . Расчеты с использованием метода МД ведутся с существенно меньшим шагом по времени $\tau \leq 0,1T$. Это обусловлено тем, что при расчете деформации твердого тела уравнения движения системы атомов не распадаются на отдельные уравнения для координат каждого i -го атома. В правую часть уравнения движения i -го атома входит сила, зависящая от положения нескольких j -х атомов. При интегрировании уравнения движения i -го атома шаг по времени τ должен быть таким, чтобы за это время j -й атом не сместился на расстояние порядка периода решетки a . Записывая это условие в виде неравенства $v_a\tau \leq \varepsilon a$, получаем ограничение на шаг интегрирования $\tau \leq \varepsilon T$, где $\varepsilon \ll 1$, $T = a/v_a$ — период колебания атома в кристалле.

2. Законы сохранения для симплектических разностных схем, проблема обратимости метода молекулярной динамики. Уравнения Гамильтона для замкнутых систем (1), (2) удовлетворяют законам сохранения импульса, момента импульса и энергии [12–16]. Рассмотренные выше симплектические разностные схемы аппроксимируют уравнения Гамильтона. Естественно потребовать, чтобы разностные схемы также удовлетворяли этим законам сохранения. Однако ошибки аппроксимации не позволяют удовлетворить всем этим требованиям. Ниже показано, что симплектические схемы удовлетворяют законам сохранения импульса и момента импульса и не удовлетворяют закону сохранения энергии.

2.1. *Закон сохранения импульса.* Закон сохранения импульса непосредственно следует из потенциального характера взаимодействия частиц. Пусть потенциальная энергия взаимодействия N частиц $V = \sum_{i=1}^N V_i(r_{ij})$ зависит от расстояния между ними $r_{ij} =$

$\sqrt{\sum_{\alpha} (x_{i\alpha} - x_{j\alpha})^2}$ ($\alpha = 1, 2, 3$ — компоненты вектора; i — номер частицы). Тогда сила, действующая на i -ю частицу (2), равна

$$f_{i\alpha} = - \sum_{j \neq i} \sum_n \frac{\partial V_n(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \frac{x_{i\alpha} - x_{j\alpha}}{r_{ij}}. \quad (20)$$

Подставляя выражение (20) в формулу для импульса в схеме Рунге — Кутты — Нистрема (11) и суммируя импульсы всех частиц, полный импульс частиц на $(n+1)$ -м временном слое $\sum_i p_{i\alpha}^{n+1}$ выразим через полный импульс частиц на n -м временном слое $\sum_i p_{i\alpha}^n$:

$$\sum_i p_{i\alpha}^{n+1} = \sum_i p_{i\alpha}^n - \tau \sum_{a=1}^k \sum_{n,i,j \neq i} \gamma_a \frac{\partial V_n(\xi_{ij}^a)}{\partial \xi_{ij}^a} \frac{\xi_{i\alpha}^a - \xi_{j\alpha}^a}{\xi_{ij}^a}. \quad (21)$$

В результате суммирования по индексам i, j второй член в правой части (21) исчезает, и получаем закон сохранения импульса

$$\sum_i p_{i\alpha}^{n+1} = \sum_i p_{i\alpha}^n.$$

2.2. *Закон сохранения момента импульса.* Закон сохранения момента импульса следует из соотношений (12) для симплектических схем, отражающих сохранение фазового объема при преобразовании

$$\begin{pmatrix} x^{n+1} \\ p^{n+1} \end{pmatrix} = G^{n+1} \begin{pmatrix} x^{n+1} \\ p^{n+1} \end{pmatrix}, \quad |G^{n+1}| = \frac{\partial (x^{n+1}, p^{n+1})}{\partial (x^n, p^n)} = 1. \quad (22)$$

Для доказательства этого утверждения с помощью матрицы Якоби G^{n+1} выразим полный момент импульса на $(n+1)$ -м временном слое $\sum_i M_{i\alpha}^{n+1}$ через момент импульса на n -м временном слое $\sum_i M_{i\alpha}^n$. С учетом второй формулы в (22) получаем закон сохранения момента импульса

$$\sum_i M_{i\alpha}^{n+1} = \sum_i (\mathbf{x}_i \times \mathbf{p}_i)_\alpha^{n+1} = \sum_i |G_i^{n+1}| (\mathbf{x}_i \times \mathbf{p}_i)_\alpha^n = \sum_i M_{i\alpha}^n.$$

2.3. Закон сохранения энергии. В отличие от импульса и момента импульса полная энергия E не сохраняется при численном интегрировании с помощью данных разностных схем. Рассмотрим замкнутую систему частиц с гамильтонианом

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + V(x_i) \right). \quad (23)$$

Дифференцируя левую и правую части уравнения (23) по времени, с учетом уравнений движения (2) и соотношения $H = E$ получаем закон сохранения энергии в гамильтоновой механике

$$\dot{E} = \sum_i \left(p_i \frac{\dot{p}_i}{m} + \frac{\partial V}{\partial x_i} \dot{x}_i \right) = 0. \quad (24)$$

При численном решении с помощью разностной схемы вместо уравнений (2) на каждом шаге по времени интегрируются уравнения [8, 30]

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{p_i}{m} + v'_i, \quad \frac{dp_i}{dt} = f_i + a'_i, \quad f_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i}, \quad (v'_i, a'_i) \sim C\tau^k, \quad (25)$$

где k — порядок аппроксимации; v'_i, a'_i — ошибки аппроксимации разностной схемы; C — константа, не зависящая от шага по времени τ . Будем считать, что при численном расчете полная энергия также определяется по формуле (23). Тогда, подставляя производные по времени от координат и импульсов из формулы (25) в выражение (24), находим изменение полной энергии на шаге $\tau = t^{n+1} - t^n$

$$\dot{E} \approx \frac{E^{n+1} - E^n}{\tau} = \sum_i \left(\frac{p_i}{m} a'_i + \frac{\partial V}{\partial x_i} v'_i \right) \sim C_1 \tau^k, \quad (26)$$

где C_1 — константа, не зависящая от шага по времени τ .

При численном решении уравнений Гамильтона с помощью устойчивых разностных схем ошибки аппроксимации осциллируют вблизи нуля за время порядка τ . При этом существует интервал времени $0 < t < t^*$, на котором средние значения этих величин незначительно отличаются от нуля: $\langle v'_i \rangle \approx \langle a'_i \rangle \approx 0$. Если расчетное время задачи t лежит в интервале $0 < t < t^*$, то из соотношения (26) следует $\langle \dot{E} \rangle \approx 0$. На этом интервале времени использование симплектических разностных схем для решения систем уравнений Гамильтона является целесообразным. При $t > t^*$ накопление ошибок приводит к изменению среднего значения полной энергии $\langle E \rangle \neq 0$, в результате чего численный расчет становится некорректным. Критический момент времени $t = t^*$ зависит от многих параметров: используемой разностной схемы, потенциала взаимодействия, начальных и граничных условий, поэтому для практических задач не удается дать теоретическую оценку t^* . Величина t^* определяется при численном расчете как момент времени, когда траектория движения ансамбля частиц в фазовом пространстве уходит с поверхности постоянной энергии $\langle \dot{E} \rangle \neq 0$.

Найдем скорость изменения полной энергии и значение C_1 для схемы Верле 2-го порядка точности. Для простоты рассмотрим финитное одномерное движение N частиц в потенциальном поле $V(x)$. Уравнения движения частиц задаются формулами (2), а полная энергия E — формулами (1), (23), в которых $H = E$. При численном решении уравнений (2) по схеме Верле скорости и координаты частиц находятся по формулам (9), которые аппроксимируют уравнения (2) с ошибкой $O(\tau^2)$ (см. уравнения (25)). В численном расчете при переходе с n -го временного слоя на $(n+1)$ -й изменение полной энергии (23) задается формулой

$$E^{n+1} - E^n = \sum_i \left(\frac{(p_i^{n+1})^2}{2m} - \frac{(p_i^n)^2}{2m} + V(x_i^{n+1}) - V(x_i^n) \right). \quad (27)$$

Разложим потенциальную энергию в ряд Тейлора до членов 3-го порядка

$$\begin{aligned} V(x_i^{n+1}) \approx & V(x_i^n) + \sum_i \frac{\partial V}{\partial x_i} (x_i^{n+1} - x_i^n) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V}{\partial x_j \partial x_i} (x_i^{n+1} - x_i^n)(x_j^{n+1} - x_j^n) + \\ & + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k} \frac{\partial^3 V}{\partial x_k \partial x_j \partial x_i} (x_i^{n+1} - x_i^n)(x_j^{n+1} - x_j^n)(x_k^{n+1} - x_k^n). \end{aligned}$$

Подставляя этот ряд в формулу (27) и используя формулы (2) $p_i = m\dot{x}_i$, $f_i^n = -\partial V(x_i^n)/\partial x_i^n$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{E^{n+1} - E^n}{\tau} \approx & \sum_i \left(m \frac{\dot{x}_i^{n+1} + \dot{x}_i^n}{2} \frac{\dot{x}_i^{n+1} - \dot{x}_i^n}{\tau} - f_i^n \frac{x_i^{n+1} - x_i^n}{\tau} \right) - \\ & - \frac{\tau}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial f_i^n}{\partial x_j} \frac{x_i^{n+1} - x_i^n}{\tau} \frac{x_j^{n+1} - x_j^n}{\tau} - \frac{\tau^2}{6} \sum_{i,j,k} \frac{\partial^2 f_i^n}{\partial x_k \partial x_j} \frac{x_i^{n+1} - x_i^n}{\tau} \frac{x_j^{n+1} - x_j^n}{\tau} \frac{x_k^{n+1} - x_k^n}{\tau}, \end{aligned}$$

откуда с учетом схемы Верле (9) следует

$$\frac{E^{n+1} - E^n}{\tau} \approx -\frac{\tau^2}{12} \sum_{i,j,k} \frac{\partial^2 f_i^n}{\partial x_k \partial x_j} \dot{x}_i^{n+1/2} \dot{x}_k^{n+1/2} \dot{x}_j^{n+1/2},$$

где $f_i^{n+1/2} = f_i^{n+1/2}(x_j^n + \dot{x}_j^n \tau/2)$; $\dot{x}_i^{n+1/2} = (\dot{x}_i^n + \dot{x}_i^{n+1})/2$. Разлагая правую часть этого выражения в ряд Тейлора в окрестности (\dot{x}_i^n, x_i^n) , для схемы Верле находим изменение энергии на шаге по времени

$$\frac{E^{n+1} - E^n}{\tau} \approx C_1 \tau^2, \quad C_1 = \frac{\tau^2}{12} \sum_{i,j,k} \frac{\partial^3 V(x_i^n)}{\partial x_k \partial x_j \partial x_i} \dot{x}_i^n \dot{x}_k^n \dot{x}_j^n. \quad (28)$$

Из формулы (28) следует, что величина C_1 пропорциональна произведению нечетного числа компонент скоростей частиц \dot{x}_i^n . При финитном движении ансамбля частиц компоненты скорости периодически меняют знак, вследствие чего изменяется знак величины C_1 и ошибки компенсируются за время, превышающее период колебаний. Из формулы (28) получаем верхнюю оценку изменения полной энергии $|E(t^*) - E(0)|/|E(0)| \leq C(t^*)\tau^k$ за время $0 < t < t^*$. Таким образом, порядок точности сохранения полной энергии совпадает с порядком точности разностной схемы. Данный вывод подтверждается результатами численных экспериментов, приведенных в работах [32, 33].

2.4. *Проблема обратимости в методе МД.* Согласно (10) пропагатор \hat{U}_n остается инвариантным при преобразовании $t \rightarrow -t$, $p_i \rightarrow -p_i$. Следовательно, разностные симплектические схемы обратимы (по времени и скоростям), как и уравнения гамильтоно-

вой механики (2). Однако известно, что использование метода молекулярной динамики позволяет корректно рассчитывать необратимые процессы теплопроводности, диффузии, пластической деформации и разрушения [1–7]. Проблема возникновения необратимости в методе МД обсуждается в работах [33, 34]. В настоящей работе метод МД используется для моделирования процессов пластической деформации и разрушения твердых тел (см. п. 5). С этой точки зрения рассмотрим моделирование диссипативных эффектов в твердом теле с помощью метода МД.

Поскольку пропагатор \hat{U}_n в симплектических разностных схемах и пропагатор \hat{U} в уравнениях Гамильтона обладают одинаковыми свойствами, причиной возникновения необратимости в методе МД является динамический хаос, характерный для уравнений Гамильтона [35–37]. В работе [36] исследовано возникновение динамического хаоса для маятника с нелинейным потенциалом под действием внешнего гармонического возмущения. Колебательные ($E < \omega_0^2$) и вращательные ($E > \omega_0^2$) движения такого маятника описываются уравнением [36]

$$\ddot{x} + \omega_0^2 \sin x = \varepsilon \sin(kx - \omega t). \quad (29)$$

В случае отсутствия возмущений ($\varepsilon = 0$) на фазовой плоскости (p, x) этим движениям соответствуют замкнутые и незамкнутые траектории, разделенные сепаратрисой, проходящей через седловые точки. При наличии возмущения ($\varepsilon \neq 0$) с резонансной частотой $\omega = \omega_0$ происходит разрушение сепаратрисы, вместо которой образуется стохастический слой толщиной $\delta E \approx \varepsilon$. В случае если частота возмущения нерезонансная: $\omega \neq \omega_0$, толщина стохастического слоя экспоненциально мала.

В твердом теле атомы можно представить в виде набора осцилляторов, совершающих колебания в окрестности положения равновесия. С использованием метода МД рассмотрим сначала расчет движения одного атома вдоль оси x при заданных положениях остальных атомов в кристалле. Нелинейный потенциал, в котором движется выбранный атом, можно аппроксимировать формулой [38] $V(x) = V_0(1 - \cos(2\pi x/a))$, где a — период решетки (рис. 1). Уравнения движения (25) в этом случае имеют вид

$$\ddot{x} + \omega_0^2 a \sin \frac{2\pi x}{a} = f'(x, t), \quad f'(x, t) = \dot{v}'(x, t) + \frac{a'(x, t)}{m}, \quad \omega_0^2 = \frac{2\pi V_0}{ma^2}. \quad (30)$$

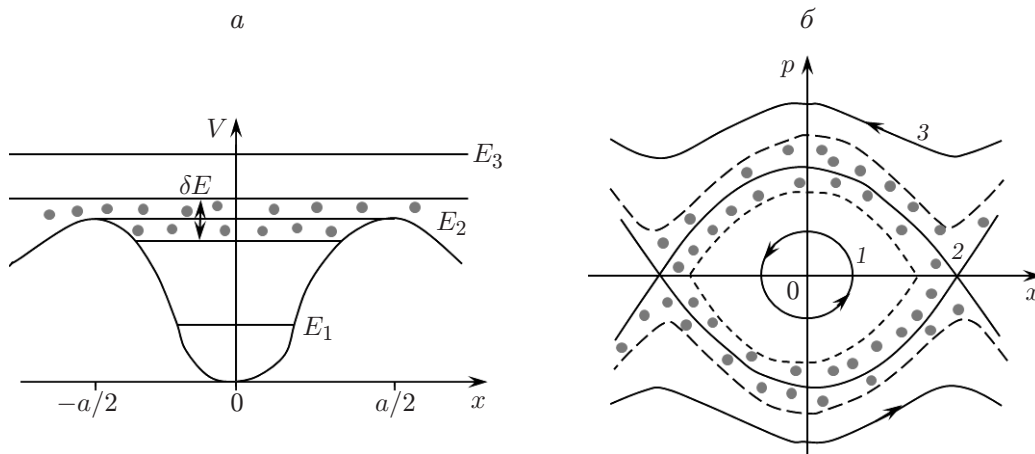


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии атома от координаты (а) и фазовая траектория движения атома при различных значениях полной энергии (б): 1 — E_1 , 2 — E_2 , 3 — E_3 ; точки — области хаотического движения атома

Уравнение (30) отличается от уравнения для маятника (29) лишь тем, что вместо гармонического возмущения (29) в правой части (30) использована сила $f'(x, t)$, возникающая вследствие ошибок аппроксимации. Разлагая эту силу в интеграл Фурье $f'(x, t) = \frac{1}{2\pi} \int f'(k, \omega) \exp(i(kx - \omega t)) dk d\omega$, получаем член с резонансной частотой ω_0 , наличие которого, как и в уравнении (29), приводит к разрушению сепаратрисы и образованию стохастического слоя толщиной $\delta E \sim f'(k, \omega_0)$. При обобщении задачи на трехмерный случай и учете колебаний всех N атомов, образующих твердое тело, вместо одной резонансной частоты ω_0 имеется $3N$ собственных частот $0 < \omega_i < \omega_0$ [39], а размерность фазового пространства увеличивается с 2 до $6N$. В этом случае стохастические слои перекрываются и возникает паутина Арнольда, по которой может происходить диффузия атомов [36, 37]. При наложении внешнего напряжения σ потенциальное поле становится несимметричным: $\tilde{V}(x) = V(x) - \sigma x$, что приводит к смещению атомов преимущественно в одном из направлений при попадании их в стохастический слой. После снятия внешнего напряжения атом может оказаться в окрестности другого положения равновесия, что на макроуровне проявляется как пластическая деформация кристалла.

3. Температура и давление, уравнения механики сплошных сред. Использование метода МД позволяет рассчитывать как равновесные, так и неравновесные атомные системы, которые характеризуются большим числом $6N$ параметров, где $N \gg 1$. Такое описание является излишне подробным, поскольку на практике, как правило, достаточно осредненного описания атомной системы.

Равновесная атомная система характеризуется термодинамическими параметрами: температурой T , давлением P . Вычисление температуры и давления проводится путем осреднения либо по ансамблю реализаций, либо по времени. Для эргодических систем, к числу которых относятся (в большинстве случаев) газ, жидкость и твердое тело, среднее по ансамблю совпадает со средним по времени. Осреднение по ансамблю обычно используется в методе Монте-Карло, в котором разыгрываются различные реализации атомной системы. В методе молекулярной динамики моделируется движение атомов в пространстве и времени, поэтому более удобным является метод осреднения по времени.

В случае слабонеравновесной (по времени и пространству) атомной системы применимо гидродинамическое описание. Осреднением по пространству можно получить уравнения механики сплошной среды, средние величины в которых выражены через скорости и координаты атомов.

Ниже получены формулы для температуры, давления и уравнения механики сплошных сред, выраженные через координаты и скорости атомов, которые рассчитываются методом МД.

3.1. Температура. Рассмотрим состояние атомной системы в положении равновесия. Для определенности будем рассматривать твердое тело как систему взаимодействующих атомов, совершающих колебания в окрестности своих положений равновесия. Выделим подсистему из N атомов, занимающих объем V . Для выбранной подсистемы функция распределения по энергии в статистической физике задается распределением Гиббса [39]

$$W = \frac{1}{h^{3N}} \exp\left(\frac{F - E(p, x)}{T}\right), \quad E(p, x) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V(x_1, \dots, x_N),$$

$$F(V, T) = -\frac{T}{N!} \ln \int \exp\left(-\frac{E(p, x)}{T}\right) d\Gamma, \quad d\Gamma = \frac{1}{h^{3N}} dp_1 \cdots dp_N dx_1 \cdots dx_N, \quad (31)$$

где h — постоянная Планка; T — температура твердого тела; $F(T, V)$ — свободная энергия.

Выразим температуру T через скорость колебания атомов. В равновесном состоянии атомы твердого тела совершают малые колебания в окрестности своих положений равновесия. В этом случае их можно представить в виде набора N осцилляторов с энергией

$$E = E_0 + \sum_{i,\alpha} \left(\frac{p'_{i\alpha}{}^2}{2m} + \frac{kq'_{i\alpha}{}^2}{2} \right), \quad 1 < i < N, \quad 1 < \alpha < 3,$$

где $q'_{i\alpha} = \sum A_{ij}(x_{i\alpha} - x_{i\alpha}^0)$ — нормальные координаты; $x_{i\alpha}^0$ — положения равновесия атомов; E_0 — энергия системы осцилляторов, когда атомы находятся в положениях равновесия [39]. Подставляя энергию осцилляторов в формулу (31) для свободной энергии $F(V, T)$ и проводя замену переменных $\tilde{p}'_{i\alpha} = p'_{i\alpha}/\sqrt{T}$, $\tilde{q}'_{i\alpha} = q'_{i\alpha}/\sqrt{T}$, получаем закон равнораспределения энергии по $3N$ поступательным и $3N$ колебательным степеням свободы осцилляторов [39]. На одну поступательную степень свободы осциллятора приходится энергия $\langle p'_{i\alpha}{}^2/(2m) \rangle = k_B T/2$, где k_B — постоянная Больцмана. Выражая среднюю энергию, приходящуюся на одну степень свободы, через импульсы атомов $\langle \frac{p'_{i\alpha}{}^2}{2m} \rangle = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m}$, получаем формулу для определения температуры через импульсы и скорости атомов

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_{i\alpha}^2}{2m} = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^{3N} \frac{mv_{i\alpha}^2}{2}. \quad (32)$$

В формуле (32) суммарный импульс в проекции на каждую ось равен нулю: $\sum_{i=1}^N p_{i\alpha} = 0$.

3.2. Давление. Давление выражается через производную свободной энергии $P = -\partial F/\partial V$ [39]. Для определения свободной энергии F необходимо создать каноническое распределение Гиббса ансамбля подсистем атомов при заданных T и V , по которому вычисляется интеграл во второй формуле (31). Как отмечалось выше, такой подход является естественным в методе Монте-Карло и не удобен в методе МД. В методе МД вычисляются зависимости импульсов и координат атомов от времени $p_{i\alpha}(t)$, $x_{i\alpha}(t)$, поэтому в этом методе при вычислении давления удобно использовать осреднение по времени на основе вириальной теоремы [12, 39].

Рассмотрим подсистему из N атомов, находящихся в кубе с центром в начале координат ($-l/2 < x < l/2$, $-l/2 < y < l/2$, $-l/2 < z < l/2$). С учетом уравнения движения $\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{f}_i$ для удвоенной кинетической энергии находим

$$2K = \sum_i \frac{\partial K}{\partial \mathbf{v}_i} \cdot \mathbf{v}_i = \sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{v}_i = \frac{d}{dt} \left(\sum_i \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{r}_i \right) - \sum_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i. \quad (33)$$

Осредняя выражение (33) по времени, получаем

$$2\langle K \rangle = -\left\langle \sum_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle, \quad \left\langle \sum_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle = \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} \sum_i \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i dt, \quad \Delta t \rightarrow \infty. \quad (34)$$

Сила, действующая на каждый атом, находящийся внутри куба, равна $\mathbf{f}_i = -\partial V/\partial \mathbf{r}_i$. Кроме того, на атомы, расположенные вблизи границы куба в слое толщиной $\delta \approx a$ (a — период решетки), со стороны атомов, находящихся вне куба, действует дополнительная сила \mathbf{f}_i^{ext} . Вследствие этого первое уравнение в (34) принимает следующий вид:

$$2\langle K \rangle = -\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle - \left\langle \sum_{i=1}^{\Delta N} \mathbf{f}_i^{ext} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle. \quad (35)$$

Здесь ΔN — число атомов, находящихся в окрестностях шести граней куба в слое толщиной δ .

Рассмотрим второй член в правой части уравнения (35) в окрестности одной из граней куба $x \approx -l/2$. Давление, действующее на эту грань, определим по формуле Коши [40]

$P = \frac{1}{l^2} \sum_{i=1}^{\Delta N/6} f_{ix}^{ext}$. Тогда, полагая $x_i = -l/2$ и используя формулу Коши, получаем

$$\left\langle \sum_{i=1}^{\Delta N/6} \mathbf{f}_i^{ext} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{\Delta N/6} f_{ix}^{ext} x_i \right\rangle = -\frac{Pl^3}{2}. \quad (36)$$

Подставляя выражение (36) в формулу (35) и учитывая вклад остальных пяти граней куба, получаем теорему о вириале

$$2\langle K \rangle = -\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle + 3PV. \quad (37)$$

Подставляя в теорему о вириале (37) выражение для кинетической энергии (32) $\langle K \rangle = (3/2)NkT$, получаем формулу для давления

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle. \quad (38)$$

В расчетах целесообразно использовать форму записи соотношения (38) через производные потенциальной энергии взаимодействия атомов по их координатам. Как показано ниже, потенциальная энергия взаимодействия атомов зависит от расстояния между атомами $V = \sum_i V_i(r_{ij})$. Сила, действующая на i -й атом, вычисляется по формуле (20). Полагая в формуле (20) $n = i, j$, получаем

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij} = -\sum_{j \neq i} \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = -\sum_{j \neq i} \left(\frac{\partial V_i(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial V_j(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}}, \quad (39)$$

где \mathbf{f}_{ij} — сила взаимодействия i -го и j -го атомов. С учетом (39) сумма в правой части (38) равна

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i &= \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j > i} \mathbf{f}_{ij} \cdot \mathbf{r}_i = \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \mathbf{f}_{ij} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = -\sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \mathbf{r}_{ij}, \end{aligned} \quad (40)$$

где $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. Подставляя выражение (40) в (38), получаем искомую формулу для давления, записанную через производные потенциальной энергии по координатам атомов [41]:

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{1}{3V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j < i} \frac{\partial V(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right\rangle. \quad (41)$$

3.3. Уравнения механики сплошных сред. Метод МД позволяет рассчитывать динамику неравновесных атомных систем. В случае если в атомной системе имеется слабая неравновесность, для описания ее динамики применимо приближение механики сплошных сред [40]. Получим уравнения механики сплошных сред путем осреднения по пространству уравнений молекулярной динамики [42]. Осреднение будем проводить по объему V ,

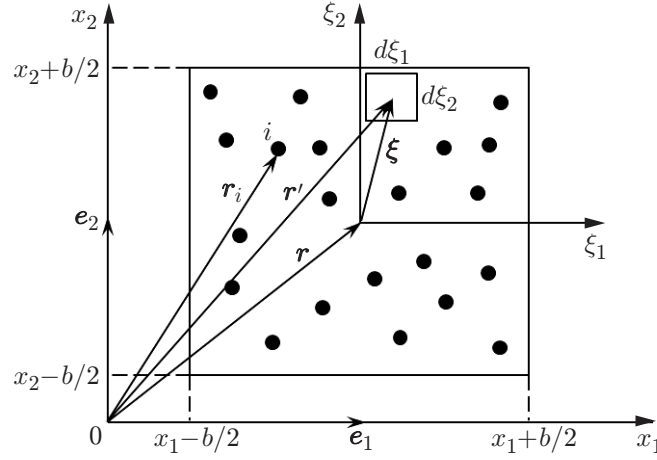


Рис. 2. Проекция на плоскость (x_1, x_2) элементарного объема, по которому происходит усреднение

представляющему собой куб с ребром b , центр которого находится в точке $\mathbf{r} = \sum_{\alpha=1}^3 x_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha}$, где x_{α} — координаты; \mathbf{e}_{α} — базисные векторы заданной системы координат (рис. 2).

Считая атомы точечными частицами с координатами $\mathbf{r}_i(t) = \sum_{\alpha=1}^3 x_{i\alpha}(t) \mathbf{e}_{\alpha}$, будем опи-

сывать их как набор дельта-функций $\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i)$, где $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \boldsymbol{\xi}$, а переменная $\boldsymbol{\xi} = \sum_{\alpha=1}^3 \xi_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha}$

изменяется в диапазоне $-b/2 < \xi_{\alpha} < b/2$ (см. рис. 2). Учитывая симметричность дельта-функции $\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i) = \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}')$, распределения плотности ρ , импульса \mathbf{p} и энергии E атомов запишем в виде

$$\rho(\mathbf{r}', t) = \sum_{i=1}^N m_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'), \quad \mathbf{p}(\mathbf{r}', t) = \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'), \quad \mathbf{v}_i = \sum_{\alpha=1}^3 v_{i\alpha} \mathbf{e}_{\alpha},$$

$$E(\mathbf{r}', t) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{m_i v_i^2}{2} + V_i \right) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'), \quad v_i^2 = \sum_{\alpha=1}^3 v_{i\alpha}^2. \quad (42)$$

Осредняя соотношения (42) по формуле

$$\langle \varphi \rangle(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V} \int_V \sum_{i=1}^N \varphi_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r} - \boldsymbol{\xi}) dV, \quad dV = d\xi_1 d\xi_2 d\xi_3, \quad (43)$$

получаем определения средней плотности, импульса, скорости и энергии:

$$\langle \rho \rangle = \frac{1}{V_c} \sum_{i \in V} m_i, \quad \langle \mathbf{p} \rangle = \frac{1}{V} \sum_{i \in V} \mathbf{p}_i, \quad \langle \mathbf{v} \rangle = \frac{\langle \mathbf{p} \rangle}{\langle \rho \rangle} = \sum_{\alpha=1}^3 \langle v \rangle_{\alpha} \mathbf{e}_{\alpha}, \quad \mathbf{v}'_i = \mathbf{v}_i - \langle \mathbf{v} \rangle = \sum_{\alpha=1}^3 v'_{i\alpha} \mathbf{e}_{\alpha},$$

$$\langle E \rangle = \frac{\langle \rho \rangle}{2} \sum_{\alpha=1}^3 \langle v \rangle_{\alpha} \langle v \rangle_{\alpha} + \langle E_T \rangle + \frac{1}{V} \sum_{i \in V} V_i, \quad \langle E_T \rangle = \frac{1}{V} \sum_{i \in V} \frac{m_i (v'_i)^2}{2}, \quad (v'_i)^2 = \sum_{\alpha=1}^3 v'_{i\alpha} v'_{i\alpha},$$

где \mathbf{v}'_i — скорость хаотического движения атомов; $\langle E_T \rangle$ — тепловая энергия. Дифферен-

пируя формулы (42) по времени и осредняя по формуле (43), с учетом соотношений

$$\frac{\partial \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}')}{\partial t} = -(\mathbf{v}_i \cdot \nabla_{\xi}) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}'), \quad \left\langle \sum_i (\mathbf{v}_i \cdot \nabla_{\xi}) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \right\rangle = \nabla \cdot \left\langle \sum_i \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}') \right\rangle$$

получаем уравнения механики сплошной среды

$$\frac{\partial \langle \rho \rangle}{\partial t} + \nabla_{\alpha} (\langle \rho \rangle \langle v \rangle_{\alpha}) = 0, \quad \frac{\partial \langle \rho \rangle \langle v \rangle_{\beta}}{\partial t} + \nabla_{\alpha} (\langle \rho \rangle \langle v \rangle_{\alpha} \langle v \rangle_{\beta} + \langle \sigma \rangle_{\alpha\beta}) = 0,$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial t} + \nabla_{\alpha} (\langle E \rangle \langle v \rangle_{\alpha} - \langle \sigma \rangle_{\alpha\beta} \langle v \rangle_{\beta} - \langle q \rangle_{\alpha}) = 0,$$

где тепловой поток $\langle q \rangle_{\alpha}$ и тензор напряжений $\langle \sigma \rangle_{\alpha\beta}$ определяются по формулам

$$\langle q \rangle_{\alpha} = \frac{1}{V} \sum_{i \in V} \frac{m_i v'_{i\alpha} (v'_i)^2}{2}, \quad \langle \sigma \rangle_{\alpha\beta} = -\frac{1}{V} \left(\sum_{i \in V} m_i v'_{i\alpha} v'_{i\beta} + \frac{1}{2} \sum_{i \in V} \sum_{j \neq i} f_{ij}^{\alpha} x_{ij}^{\beta} \right). \quad (44)$$

Из уравнения (39) находим проекцию силы взаимодействия $f_{ij}^{\alpha} = \mathbf{f}_{ij} \mathbf{e}_{\alpha}$ частиц i и j на ось \mathbf{e}_{α} для потенциала взаимодействия $V = \sum_i V_i(r_{ij})$:

$$f_{ij}^{\alpha} = - \left(\frac{\partial V_i(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial V_j(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right) \frac{x_{ij}^{\alpha}}{r_{ij}}, \quad x_{ij}^{\alpha} = x_i^{\alpha} - x_j^{\alpha}, \quad f_{ij}^{\alpha} = -f_{ji}^{\alpha}.$$

Используя определение давления через тензор напряжений $P = -\langle \sigma \rangle_{\alpha\alpha}/3$, с учетом (32) и второй формулы в (44) получаем выражение для давления, формально совпадающее с формулой (41) (в формуле (41) проводится осреднение по времени, а в (44) — по объему). В работе [43] приведены результаты расчета напряжения по формулам (41), (44) и показано, что различия могут возникать при нулевой температуре, когда атомы находятся в узлах идеальной решетки. При увеличении температуры за счет колебаний атомы смещаются из положений равновесия и хаотически распределяются в пространстве. Это приводит к тому, что результаты расчета напряжения по формулам (41), (44) различаются незначительно. Из расчетов [43] следует, что для металлов (в [43] рассматривается медь) хорошее соответствие результатов наблюдается для объема осреднения с характерным размером $b > 10 \text{ \AA}$.

4. Потенциалы взаимодействия атомов в твердом теле. При описании взаимодействия атомов в твердом теле используем приближение Борна — Оппенгеймера [41].

Потенциал взаимодействия атомов представляет собой сумму кулоновского потенциала взаимодействия заряженных ядер $V_{ion} = \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}}$ и потенциала взаимодействия элек-

тронов, окружающих эти ядра: $V = \frac{1}{2} \left(\sum_{kl} \frac{e^2}{r_{kl}} - \sum_{ik} \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} \right)$ (r_{ij} — расстояние между

ядрами с зарядами Z_i, Z_j ; индексы k, l соответствуют электронам). Масса электронов на четыре порядка меньше массы ядер, поэтому частота колебания электронов на два порядка больше частоты колебания ядер. В данном приближении электронная конфигурация может быть рассчитана при фиксированном положении ядер, а потенциальная энергия представлена как функция координат ядер в виде ряда

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2!} \sum_{i,j} V_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \frac{1}{3!} \sum_{i,j} V_3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) + \dots, \quad (45)$$

где V_2 — потенциал двухчастичных взаимодействий; V_3 — потенциал трехчастичных взаимодействий и т. д.

4.1. *Двухчастичный парный потенциал взаимодействия.* Ограничиваясь первым членом разложения в (45), потенциальную энергию $V(\mathbf{r}_i)$ представим через парный потенциал взаимодействия $V(r_{ij})$, зависящий от расстояния между атомами r_{ij} . В работах [1–7] имеется большое число различных аппроксимаций для двухчастичных потенциалов. Наиболее часто в приложениях используются двухпараметрический потенциал Леннарда-Джонса

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (46)$$

и трехпараметрический потенциал Морзе

$$V_M(r_{ij}) = E_{cog}(\exp(-2\alpha(r_{ij} - r_e)) - 2 \exp(-\alpha(r_{ij} - r_e))),$$

где E_{cog} — энергия когезии.

Парные потенциалы могут быть использованы при описании некоторых идеальных кристаллов [44], однако они не учитывают электронную подсистему и поэтому не описывают свойства полупроводников и металлов.

Известно, что для парных потенциалов справедливы соотношения Коши для коэффициентов матрицы упругих постоянных $C_{12} = C_{44}$ [44]. Однако в случае металлов данное соотношение не выполняется (для меди $C_{12}/C_{44} = 1,5$, для золота $C_{12}/C_{44} = 3,7$ [41]). При описании металлов с точечными дефектами парные потенциалы дают завышенное значение энергии образования вакансии. Энергия, приходящаяся на один атом, для потен-

циала (46) равна $V_i = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N_{cs}} V_{LJ}(r_{ij}) \approx \varepsilon N_{cs}$, где N_{cs} — число ближайших соседей (ко-

ординационное число). При образовании вакансии все N_{cs} связей разрываются, поэтому энергия образования вакансии $E_v \approx \varepsilon N_{cs}$. Такая же энергия затрачивается на испарение атома, поэтому энергия когезии $E_{cog} \approx \varepsilon N_{cs}$ равна энергии образования вакансии: $E_v/E_{cog} \approx 1$. Данное отношение в 3–5 раз превышает экспериментальные значения (для меди $E_v/E_{cog} \approx 0,33$, для золота $E_v/E_{cog} \approx 0,25$ [41]). Поэтому для расчета деформации металлов методом МД используются ЕАМ-потенциалы, не имеющие указанных недостатков.

4.2. *Многочастичный ЕАМ-потенциал взаимодействия.* Для описания взаимодействия атомов в металлах используются ЕАМ-потенциалы [45, 46], полученные методом погруженного атома (embedded atom method). Эти потенциалы явно учитывают влияние электронной подсистемы на взаимодействие атомов металла.

В металлах валентные электроны слабо связаны с ядрами, поэтому отрываются от них и образуют электронную ферми-жидкость [47]. Образовавшиеся ионы расположены в узлах решетки и погружены в электронную жидкость.

Электронная плотность ρ_i в точке \mathbf{r}_i , где находится i -й атом, определяется в виде линейной суперпозиции электронных плотностей ρ_{ij} , создаваемых j -ми атомами (рис. 3):

$$\rho_i = \sum_{j \neq i}^{N_c} \rho_{ij}(r_{ij}), \quad (47)$$

где N_c — число атомов, заключенных в сфере с радиусом обрезания r_{cut} ; $r_{ij} =$

$\sqrt{\sum_{\alpha} (x_{i\alpha} - x_{j\alpha})^2}$ — расстояние между атомами. В формуле (47) полагается, что после

осреднения по углам плотность ρ_{ij} зависит только от расстояния r_{ij} . При увеличении расстояния от ядра плотность электронов уменьшается, поэтому для аппроксимации ρ_{ij} используется выражение

$$\rho_{ij}(r_{ij}) = \rho_{ij}^0 \exp(-\beta(r_{ij}/r_e - 1)), \quad (48)$$

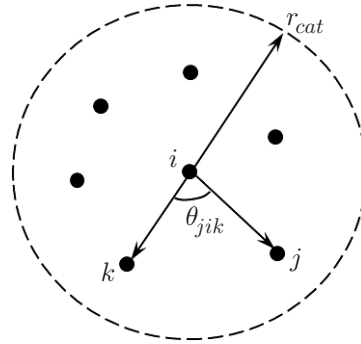


Рис. 3. Распределение j -х атомов, вносящих вклад в потенциал i -го атома

где r_e — равновесное расстояние между ближайшими соседями. Согласно теории функционала электронной плотности [48] энергию взаимодействия ионов с электронной жидкостью можно представить в виде функции $F_i(\rho_i)$, зависящей от электронной плотности в основном состоянии. Притяжение ионов возникает за счет их взаимодействия с электронной жидкостью, находящейся между ними. Увеличение электронной плотности жидкости ρ_i должно приводить к увеличению силы притяжения ионов, поэтому эта функция должна удовлетворять неравенствам $F(\rho) < 0$, $dF/d\rho < 0$. Согласно теории сильной связи [48] энергия взаимодействия i -го атома с ближайшими j -ми атомами пропорциональна сумме квадратов матричных элементов $F_i \sim \sqrt{\sum_{j \neq i} |\langle i | \hat{H} | j \rangle|^2}$. Поэтому энергия взаимодействия ионов через электронную жидкость $F_i(\rho_i)$ может быть аппроксимирована следующим образом [49]:

$$F_i(\rho_i) = -A\sqrt{\rho_i} \quad (49)$$

(A — константа аппроксимации, пропорциональная интегралам перекрытия). Заметим, что в литературе используются и другие аппроксимации $F(\rho)$, удовлетворяющие указанным выше неравенствам [50]. С учетом сказанного выше выражение для потенциальной энергии, приходящейся на один атом, записывается в виде

$$V_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^{N_c} \varphi(r_{ij}). \quad (50)$$

Второй член в формуле (50) описывает отталкивание ионов вследствие парного кулоновского взаимодействия $\varphi(r_{ij}) = Z'_i(r_{ij})Z'_j(r_{ij})/r_{ij}$, где Z'_i , Z'_j — эффективные заряды ионов. В результате экранирования зарядов ионов электронами при увеличении расстояния функция $\varphi(r_{ij})$ монотонно убывает, поэтому, как правило, она аппроксимируется формулой [51]

$$\varphi(r_{ij}) = \varphi^0 \exp(-\gamma(r_{ij}/r_e - 1)), \quad (51)$$

где φ^0 , γ — константы аппроксимации. Для подбора констант аппроксимации в формулах (48)–(51) для энергии когезии E_{cog} , энергии образования вакансии E_v , упругих констант C_{ijkl} используются экспериментальные значения и результаты квантовомеханических расчетов из первых принципов (*ab initio*) [52].

Поскольку уравнение (50) инвариантно относительно преобразования

$$\varphi'(r_{ij}) = \varphi(r_{ij}) + 2\lambda\rho_{ij}(r_{ij}), \quad F'_i(\rho_i) = F_i(\rho_i) - \lambda\rho_i,$$

сделанный выше выбор функций $F_i(\rho_i)$, $\varphi(r_{ij})$ является неоднозначным с точностью до данного преобразования. Выбирая параметр λ , можно добиться выполнения условия $dF_i(\rho_e)/d\rho_e = 0$ в равновесном состоянии при температуре $T = 0$.

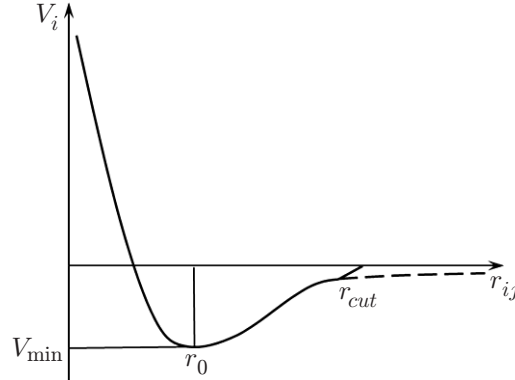


Рис. 4. Зависимость потенциала взаимодействия от расстояния между атомами: штриховая линия — потенциал без обрезания, сплошная — потенциал с обрезанием

Поскольку функции $\rho_{ij}(r_{ij})$, $\varphi(r_{ij})$ являются монотонно убывающими функциями расстояния между ионами (48), (51), вкладом j -х ионов, расположенных на достаточно большом расстоянии от i -го иона, можно пренебречь. Для этого вводится радиус обрезания r_{cut} путем модификации этих функций, так чтобы при $r_{ij} > r_{cut}$ их значения были равны нулю. В результате потенциал (50) равен нулю при $r_{ij} > r_{cut}$ (рис. 4).

При выполнении данной процедуры необходимо учитывать, что в окрестности точки обрезания $r_{ij} \approx r_{cut}$ возникает дополнительная сила $\Delta f_i \sim \partial V_i / \partial r_{cut}$, которая может повлиять на поведение атомной системы.

Сила, действующая на i -й атом, получается при дифференцировании потенциала (50) по координатам r_{ij} и суммировании по всем j -м атомам, находящимся внутри сферы $r_{ij} < r_{cut}$. Подставляя потенциал (50) в формулу (39), с учетом $\mathbf{f}_i = \sum_{\alpha=1}^3 f_i^\alpha \mathbf{e}_\alpha$,

$\mathbf{f}_{ij} = \sum_{\alpha=1}^3 f_{ij}^\alpha \mathbf{e}_\alpha$, $\mathbf{r}_{ij} = \sum_{\alpha=1}^3 (x_i^\alpha - x_j^\alpha) \mathbf{e}_\alpha$ получаем выражение для α -компоненты силы, действующей на i -й атом:

$$f_i^\alpha = \sum_{j \neq i} f_{ij}^\alpha = - \sum_{j \neq i} \left(\left(\frac{\partial F_i(\rho_i)}{\partial \rho_i} + \frac{\partial F_j(\rho_j)}{\partial \rho_j} \right) \frac{\partial \rho_{ij}}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial \varphi(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right) \frac{x_i^\alpha - x_j^\alpha}{r_{ij}}.$$

Первоначально ЕАМ-потенциал был предложен для описания переходных металлов с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой и объемноцентрированной кубической (ОЦК) решеткой [46, 51]. Затем ЕАМ-потенциал был обобщен на металлы с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой [53]. В настоящее время имеется большое количество работ, в которых теория ЕАМ-потенциалов уточняется и развивается для переходных металлов и их сплавов. Однако ЕАМ-потенциалы не учитывают направленность химических связей, возникающих за счет взаимодействия ядра с π -электронами. Для исправления этого недостатка в работе [54] развит модифицированный метод погруженного атома (МЕАМ).

4.3. *МЕАМ-потенциал взаимодействия.* МЕАМ-потенциал взаимодействия записывается в виде [54]

$$V = \sum_i V_i, \quad V_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N S_{ij} \varphi(r_{ij}). \quad (52)$$

В отличие от (50) во второй формуле (52) введена функция экранирования S_{ij} . Если $S_{ij} = 0$, то взаимодействие i -х и j -х атомов полностью экранировано другими атомами,

если $S_{ij} = 1$, то экранирование отсутствует. Электронная плотность ρ_i в (52) находится по формуле

$$\rho_i = 2\rho_i^{(0)} / \left(1 + \exp \left(- \sum_{s=1}^3 t_i^{(s)} \left(\frac{\rho_i^{(s)}}{\rho_i^{(0)}} \right)^2 \right) \right),$$

где $t_i^{(s)}$ — весовые функции; $\rho_i^{(s)}$ ($s = 1, 2, 3$) — частичные электронные плотности, зависящие от угловых переменных:

$$(\rho_i^{(s)})^2 = \sum_{j,k \neq i} \rho_{ij}^{a(s)}(r_{ij}) \rho_{ik}^{a(s)}(r_{ik}) L^{(s)}(\cos \theta_{ijk}), \quad (53)$$

θ_{ijk} — угол между векторами \mathbf{r}_{ij} и \mathbf{r}_{ik} (см. рис. 3); $L^{(s)}(x)$ ($s = 1, 2, 3$) — первые три члена полинома Лежандра:

$$L^{(0)}(x) = 1, \quad L^{(1)}(x) = x, \quad L^{(2)}(x) = x^2 - 1/3, \quad L^{(3)}(x) = x^3 - 3x/5.$$

В формулу (53) входят произведения $\rho_{ij}^{a(s)}$, представляющие собой электронную плотность j -го атома в точке, где находится i -й атом:

$$\rho_{ij}^{a(s)}(r_{ij}) = \rho_{i0} S_{ij} f_c(r_{ij}) \exp(-\beta_i^{(k)}(r_{ij}/r_i^e - 1)). \quad (54)$$

В формулы (52), (54) входит функция S_{ij} , описывающая экранирование системы i -х и j -х атомов k -ми атомами. Для функции S_{ij} используется интерполяционная формула [55]

$$S_{ij} = \bar{S}_{ij} f_{cut} \left(\frac{r_{cut} - r_{ij}}{\Delta r} \right), \quad \bar{S}_{ij} = \prod_{k \neq i,j} S_{kij}, \quad S_{kij} = f_{cut} \left(\frac{C_{kij} - C_{kij}^0}{C_{kij}^1 - C_{kij}^0} \right), \quad (55)$$

$$C_{kij} = 1 + 2 \frac{r_{ij}^2 r_{ik}^2 + r_{ij}^2 r_{jk}^2 - r_{ij}^4}{r_{ij}^4 - (r_{ik}^2 - r_{jk}^2)^2}, \quad f_{cut}(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 1, \\ (1 - (1 - x)^4)^2, & 0 < x < 1, \\ 0, & x \leq 0, \end{cases}$$

где Δr — ширина области обрезания; $f_{cut}(x)$ — функция обрезания. Формулы (55) допускают простую геометрическую интерпретацию (рис. 5) [55].

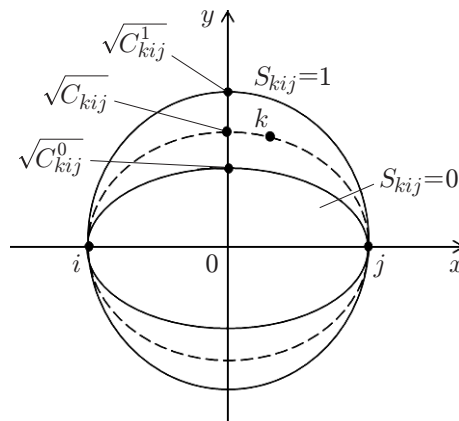


Рис. 5. Схема экранирования взаимодействия i -х и j -х атомов k -м атомом

Выберем три произвольных атома i, j, k и проведем через них эллипс (штриховая линия на рис. 5), уравнение которого имеет вид $x^2 + y^2/C_{kij} = (r_{ij}/2)^2$, где C_{kij} определяется по соответствующей формуле в (55). Аналогично построим еще два эллипса с полуосями $\sqrt{C_{kij}^0}$ и $\sqrt{C_{kij}^1}$ (сплошные линии на рис. 5). При выполнении неравенства $C_{kij}^0 < C_{kij} < C_{kij}^1$ эллипс, показанный штриховой линией, расположен между малым и большим эллипсами, что соответствует частичному экранированию, и функция S_{kij} вычисляется с помощью функции обрезания в (55). При $C_{kij} < C_{kij}^0$ штриховой эллипс располагается внутри малого эллипса, что соответствует полному экранированию ($S_{kij} = 0$). При $C_{kij} > C_{kij}^1$ штриховой эллипс располагается вне большого эллипса, т. е. экранирование отсутствует ($S_{kij} = 1$).

Функция энергии погружения иона в электронную жидкость задается в виде

$$F_i(\rho_i) = A_i E_i^0 \frac{\rho_i}{\rho_i^{0e}} \ln \frac{\rho_i}{\rho_i^{0e}}, \quad (56)$$

где $\rho_i^{0e} = \rho_i^0(r_e)$ — электронная плотность в отсчетной (индекс 0) равновесной (индекс e) атомной конфигурации; r_e — равновесное расстояние между атомами (в отсчетной равновесной атомной конфигурации атомы находятся в узлах соответствующей кристаллической решетки при нулевой температуре).

Функция парного взаимодействия $\varphi(r_{ij})$ определяется через функцию Розе [56], которая задает энергию атома в отсчетной конфигурации как функцию расстояния до ближайших соседей R :

$$E^u(R) = -E_{cog}(1 + a^* + da^{*3}) \exp(-a^*). \quad (57)$$

Здесь d — подгоночный параметр; a^* — безразмерное расстояние:

$$a^* = \alpha(R/r_e - 1), \quad \alpha = \sqrt{9B\Omega/E_{cog}}, \quad (58)$$

B — модуль объемного сжатия; Ω — равновесный атомный объем.

Рассмотрим сначала взаимодействие i -го атома только с ближайшими соседями, расположенными в первой координационной сфере. Заменяя в потенциале (52) V_i на $E_u(R)$, в формуле (56) $F_i(\rho_i)$ на $F(\rho^0(R))$, потенциальную энергию атома (индекс i опущен) запишем в отсчетной конфигурации

$$E^u(R) = F(\rho^0(R)) + Z_1\varphi(R)/2, \quad (59)$$

где Z_1 — число ближайших соседей. Из формулы (59) следует выражение для функции парного взаимодействия

$$\varphi(R) = 2(E^u(R) - F(\rho^0(R)))/Z_1. \quad (60)$$

В работе [55] формула (59) обобщена с учетом числа соседей Z_2 , расположенных во второй координационной сфере:

$$E^u(R) = F(\rho^0(R)) + Z_1\varphi(R)/2 + SZ_2\varphi(aR)/2, \quad (61)$$

где S — функция экранирования (индексы опущены); aR — радиус второй координационной сферы. Уравнение (61) решается методом итераций:

$$\psi(R) = 2 \frac{E^u(R) - F(\rho^0(R))}{Z_1}, \quad \varphi(R) = \psi(R) + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{SZ_2}{Z_1} \right)^n \psi(a^n R). \quad (62)$$

В (62) суммирование выполняется до тех пор, пока не будет получено корректное значение энергии в равновесной отсчетной конфигурации.

В работе [54] показано, что МЕАМ-потенциал можно обобщить для описания бинарных систем типа А–В. Следуя [54], определим энергию парного взаимодействия $\varphi_{AB}(R)$ для атомов А–В через функцию Розе (57), (58), в которой проведем замены

$$E^u \rightarrow E_{AB}^u, \quad E_c \rightarrow \frac{E_{cogA} + E_{cogB}}{2} - \Delta_{AB}, \quad \alpha \rightarrow \frac{\alpha_A + \alpha_B}{2}, \quad \Omega \rightarrow \frac{\Omega_A + \Omega_B}{2}$$

(Δ_{AB} — теплота реакции $A + B \rightarrow AB$). Учитывая вклад ближайших соседей, вместо (59) получаем

$$E_{AB}^u(R) = (F_A(\rho_A^0(R)) + F_B(\rho_B^0(R)) + Z_{AB}\varphi_{AB}(R))/2, \quad (63)$$

где Z_{AB} — число ближайших соседей А–В; $\rho_A^0(R)$, $\rho_B^0(R)$ — электронные плотности в отсчетной конфигурации:

$$\rho_A^0(R) = \frac{Z_{AB}}{Z_A} \rho_A^{a(0)}(R), \quad \rho_B^0(R) = \frac{Z_{AB}}{Z_B} \rho_B^{a(0)}(R). \quad (64)$$

Энергия парного взаимодействия для атомов А–В $\varphi_{AB}(R)$ определяется из уравнений (63), (64) аналогично тому, как это сделано в (60).

5. Численное моделирование деформирования и разрушения металлических наночастиц с использованием ЕАМ- и МЕАМ-потенциалов и метода молекулярной динамики. Методом молекулярной динамики с использованием ЕАМ- и МЕАМ-потенциалов решено большое количество задач о деформации и разрушении наночастиц при их динамическом нагружении [57–64]. Ниже приведены решения двух задач о деформировании и разрушении наночастиц Cu и Mo при всестороннем и одноосном нагружении [58, 60].

5.1. *Задача о всестороннем нагружении поршнем наночастиц Cu и Mo.* Рассмотрим четыре наночастицы меди и четыре наночастицы молибдена, расположенные в вершинах куба [57]. Наночастицы нагружаются сферическим поршнем, к внешней поверхности которого приложен импульс давления $P_v(t)$ (рис. 6).

Гамильтониан системы, состоящей из атомов Cu и Mo и поршня, на который действует давление $P_v(t)$, имеет вид

$$H = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + V_i(r_{ij}) + V_{LJ}(r_{ip}) \right) + \frac{p_p^2}{2M_p} + \frac{4\pi}{3} r_p^3 P_v(t), \quad r_{ip} = |r_i - r_p|. \quad (65)$$

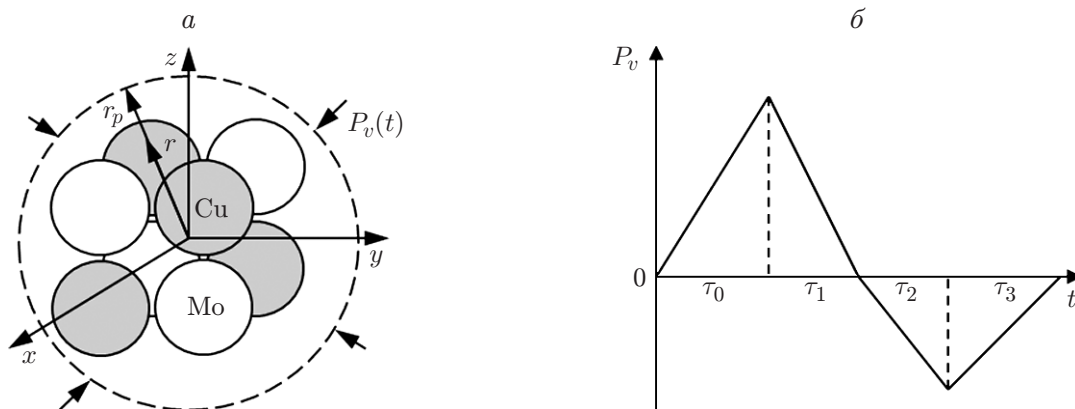


Рис. 6. Схема нагружения наночастиц Cu и Mo сферическим поршнем (штриховая линия), к которому приложен импульс внешнего давления $P_v(t)$ (стрелки): *a* — наночайка, *б* — импульс давления

Здесь индекс i соответствует атомам Cu и Mo, индекс p — поршню; M_p — масса поршня. В (65) взаимодействие атомов Cu и Mo описывалось с помощью EAM-потенциала $V_i(r_{ij})$ (50) с константами [51], взаимодействие атомов Cu, Mo и поршня — $V_{LJ}(r_{ip})$ -потенциалом Леннарда-Джонса (46), где r_{ip} — расстояние между i -м атомом и поршнем. Последний член в гамильтониане (65) описывает действие внешнего заданного давления $P_v(t)$ на поршень (см. рис. 6,б). Остальные четыре члена в гамильтониане (65) описывают энергию подсистемы, состоящей из атомов Cu, Mo и поршня:

$$E = H - (4\pi/3)r_p^3 P_v. \quad (66)$$

С учетом (65) уравнения Гамильтона для атомов и поршня принимают вид

$$\begin{aligned} \frac{dx_k}{dt} &= \frac{p_k}{m_k}, & \frac{dp_k}{dt} &= -\left(\sum_i \left(\frac{\partial V_i(r_{ij})}{\partial x_k}\right) + \frac{\partial V_{LJ}(r_{kp})}{\partial x_k}\right), \\ \frac{dr_p}{dt} &= \frac{p_p}{M_p}, & \frac{dp_p}{dt} &= -\left(\frac{\partial V_{LJ}(r_{kp})}{\partial r_p} + 4\pi r_p^2 P_v\right). \end{aligned} \quad (67)$$

Численное решение уравнений (67) выполнялось с помощью метода МД по схеме Верле (8) с использованием пакета программ, созданного автором данной работы.

После соударения поршня с поверхностью наночастиц формируется ударная волна, которая распространяется в направлении к центру куба. Поршень отскакивает от поверхности и в дальнейшем не оказывает влияния на деформацию наночастиц. В ударной волне происходит компактирование наночастиц, в результате чего образуется композит Cu–Mo (рис. 7,а). После отражения от центра ударная волна распространяется в направлении к внешней поверхности композита. После выхода на свободную поверхность композита ударная волна отражается волной разрежения, возникают растягивающие напряжения, под действием которых происходят рост пор, их слияние и разрушение композита (рис. 7,б). Слияние пор происходит в момент времени, когда расстояние между ними становится приблизительно равным радиусу пор. Рост пор и разрушение композита происходят в более мягкой меди, а наночастицы молибдена остаются компактными. Рассчитанная картина разрушения согласуется с представлениями механики вязкого разрушения [58].

Рассмотренная атомная система не является замкнутой. Атомы Cu и Mo взаимодействуют с поршнем, на который действует давление, зависящее от времени. В этом случае

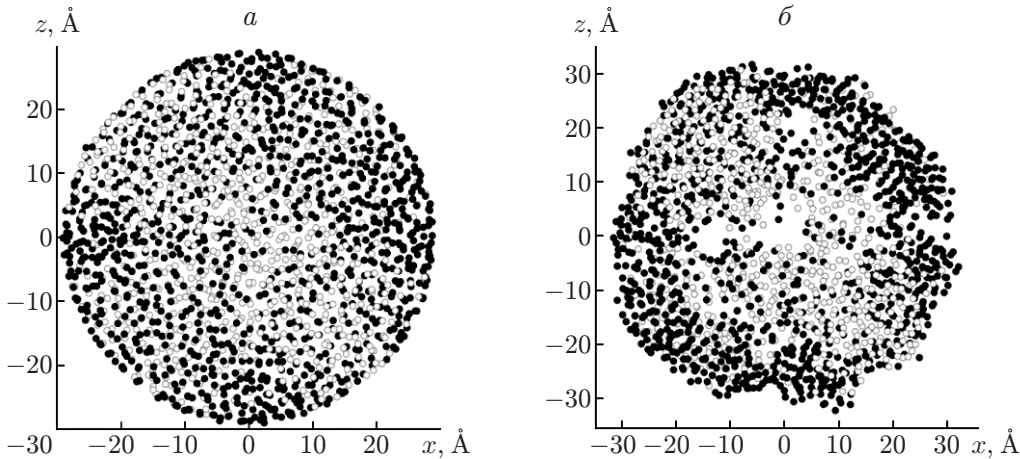


Рис. 7. Атомная конфигурация композита Cu (темные точки) — Mo (светлые точки) в сечении, проходящем через центр, в моменты компактирования (а) и слияния пор (б)

энергия (66) также зависит от времени. Используя (65), (66), найдем изменение E за единицу времени. Из уравнения (66) получаем

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dH}{dt} - \frac{4\pi}{3} \frac{d(r_p^3 P_v)}{dt}. \quad (68)$$

Полная производная гамильтониана (65) по времени равна его частной производной [12, 13], откуда следует

$$\frac{dH}{dt} = \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{4\pi r_p^3}{3} \frac{dP_v}{dt} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{d(r_p^3 P_v)}{dt} - P_v \frac{dr_p^3}{dt} \right). \quad (69)$$

Подставляя выражение (69) в (68), находим скорость изменения энергии

$$\frac{dE}{dt} = -4\pi P_v r_p^2 \frac{dr_p}{dt}. \quad (70)$$

Умножая уравнение (70) на dt и интегрируя его от начального радиуса поршня $r_p^0 = r_p(0)$ до $r_p = r_p(t)$, получаем изменение энергии атомов и поршня ΔE за время t :

$$\Delta E = E(t) - E(0) = -4\pi \int_{r_p^0}^{r_p} P_v r_p^2 dr_p. \quad (71)$$

Правая часть уравнения (71) является работой внешнего приложенного давления ΔA_v . Отсюда следует закон сохранения энергии $\Delta E = \Delta A_v$: изменение полной энергии атомов и поршня равно работе внешнего приложенного давления.

На рис. 8 показана зависимость изменения энергии атомов и поршня от времени $\Delta E(t)$, полученная в результате численного расчета с использованием метода МД скоростей и координат атомов. На рис. 8 приведены также зависимость обратной работы $-\Delta A_v$, вы-

численной по формуле $-\Delta A_v = 4\pi \int_{r_p^0}^{r_p} P_v r_p^2 dr_p$, от времени и разность $\delta E = \Delta E(t) - \Delta A_v$,

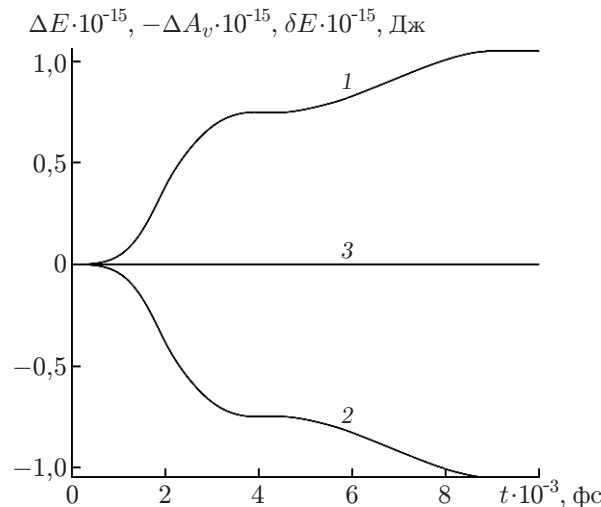


Рис. 8. Зависимости энергии ΔE (1), обратной работы $-\Delta A_v$ (2) и погрешности выполнения закона сохранения энергии δE (3) от времени

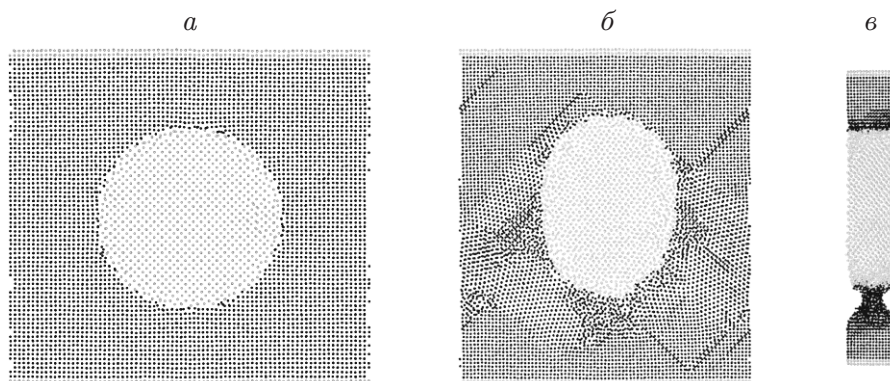


Рис. 9. Атомная конфигурация композита Cu (темные точки) — Mo (светлые точки): *a* — перед растяжением, *б*, *в* — перед разрушением (*б* — поперечное сечение, *в* — вид сбоку)

которая на всем интервале времени расчета практически равна нулю. Отсюда следует выполнение закона сохранения при расчете с использованием метода МД деформирования и разрушения наночастиц Cu и Mo.

5.2. *Задача об одноосном растяжении нанокompозита Cu–Mo.* Рассмотрим пластину нанокompозита, представляющего собой матрицу Cu, в которую вставлена цилиндрическая частица Mo (рис. 9, *a*) [59]. Взаимодействие атомов Cu и Mo описывалось с помощью MEAM-потенциала (52)–(60) с константами из работы [54]. Численное решение уравнений движения атомов проводилось с использованием метода МД и пакета LAMMPS [65].

Композит растягивался в вертикальном направлении с постоянной скоростью, что приводило к возникновению растягивающих напряжений. Сначала композит деформировался упруго, затем появлялась пластическая деформация, которая сопровождалась зарождением и ростом пор в медном компоненте. В результате слияния пор происходило разрушение в компоненте Cu вблизи границы с частицей Mo (рис. 9, *б*, *в*). На рис. 9, *в* показана атомная конфигурация в сечении, проходящем через середину пластины. Видно, что разрушению предшествует образование шейки вблизи контактной границы Cu–Mo. В медном компоненте пластическая деформация развивалась за счет скольжения дислокаций под углом 45° к оси растяжения. В компоненте молибдена пластическая деформация происходила в основном за счет мартенситного превращения решетки ОЦК в ОЦТ (объемноцентрированную тетрагональную).

На рис. 10, *a* приведена диаграмма растяжения композита Cu–Mo, на которой наблюдается два минимума на зависимости $P_{zz} = -\sigma_{zz}$ от времени. Первый минимум возникает в момент $t_1 = 0,46 \cdot 10^5$ фс перехода от упругого деформирования к пластическому. Его величина определяет предел текучести композита

$$Y = \sqrt{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{xx} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2} / \sqrt{6},$$

где $\sigma_{xx} = -P_{xx}$, $\sigma_{yy} = -P_{yy}$, $\sigma_{zz} = -P_{zz}$ — напряжения в момент времени $t = t_1$ (см. рис. 10, *a*). В более ранние моменты времени $t < t_1$ происходит упругая деформация композита, а в более поздние $t > t_1$ — пластическая деформация. Пластическая деформация сопровождается уменьшением (релаксацией) напряжений σ_{ij} . В некоторый момент времени уменьшение напряжения σ_{zz} сменилось его увеличением, которое продолжалось до момента времени $t_2 = 0,9 \cdot 10^5$ фс. Это увеличение обусловлено упрочнением молибдена в процессе фазового превращения ОЦК-решетки в ОЦТ-решетку. В более поздние моменты времени $t > t_2$ происходило уменьшение напряжений σ_{ij} (увеличение P_{ij}), которое обусловлено разупрочнением меди за счет процессов зарождения и роста пор.

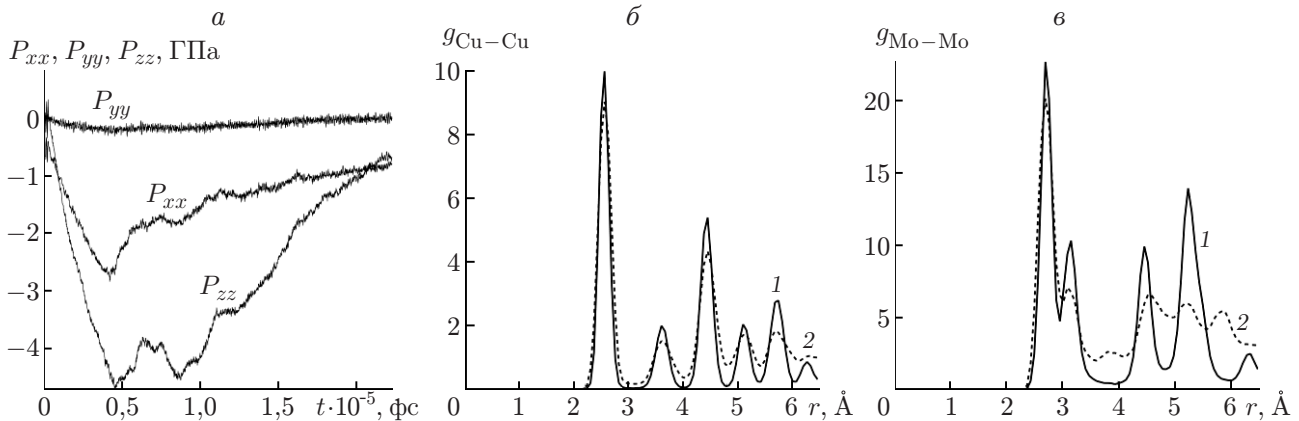


Рис. 10. Зависимости компонент тензора напряжений от времени в композите Cu–Mo (а) и радиальные функции распределения атомов меди (б) и молибдена (в) в различные моменты времени:

1 — $t = 310^3$ фс, 2 — $t = 910^4$ фс

Структура атомной решетки определялась путем вычисления радиальной функции распределения атомов в окрестности заданного атома по формуле

$$g(r) = \frac{1}{4\pi r^2 N n} \frac{dN(r)}{dr},$$

где $dN(r)$ — число атомов, находящихся в шаровом слое $(r, r + dr)$ на расстоянии r от заданного атома; n — концентрация атомов. На рис. 10, б, в показаны радиальные функции распределения $g(r)$ в меди и молибдене в различные моменты времени. Видно, что для меди функция $g(r)$ не меняется со временем, а для молибдена на кривой зависимости $g(r)$ возникают новые максимумы, свидетельствующие о полиморфном превращении.

Аналогичный эффект описан в работе [63], в которой с использованием ЕАМ-потенциала [64] и метода молекулярной динамики рассчитывалось растяжение железа и было показано, что при его одноосном растяжении пластическая деформация происходит путем полиморфного превращения ОЦТ-решетки в ГЦК-решетку.

Заключение. Рассмотрены вопросы построения симплектических разностных схем для численного решения уравнений Гамильтона, многочастичные потенциалы, применяемые для описания взаимодействия атомов в металлах, и методы осреднения, используемые для получения температуры, давления и уравнений механики сплошных сред. Решены две задачи о деформировании и разрушении наночастиц меди и молибдена, которые свидетельствуют о высокой эффективности метода молекулярной динамики при решении задач механики деформированного твердого тела. С учетом быстрого развития вычислительной техники значение этого метода моделирования будет возрастать.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Allen M. P.** Computer simulation of liquids / M. P. Allen, D. J. Tildesley. Oxford: Oxford Univ. Press, 1987.
2. **Frenkel D.** Understanding molecular simulation: from algorithms to applications / D. Frenkel, B. Smith. San Diego: Acad. Press, 1996.
3. **Tuckerman M. E.** Statistical mechanics: theory and molecular simulation. Oxford: Oxford Univ. Press, 2010.

4. **Schlick T.** Molecular modeling and simulation. N. Y.: Springer, 2002.
5. **Rapaport D. C.** The art of molecular dynamics simulation. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2004.
6. **Hinchliffe A.** Molecular dynamics for beginners. Chichester: Wilay, 2008.
7. **Hansen J.-P.** Theory of simple liquids / J.-P. Hansen, I. R. McDonald. N. Y.: Acad. Press, 2006.
8. **Валуев А., Норман Г., Подлипчук В.** Метод молекулярной динамики: теория и приложения // Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества / Под ред. А. А. Самарского, Н. Н. Калиткина. М.: Наука, 1989. С. 5–40.
9. **Фомин В. М., Головнев И. Ф.** Молекулярно-динамические исследования термомеханических свойств наноструктур // Механика — от дискретного к сплошному / Отв. ред. В. М. Фомин. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. С. 8–87.
10. **Рудяк В. Я.** Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 1. Кинетическая теория. Новосибирск: Новосиб. гос. архит.-строит. ун-т, 2004.
11. **Псахье С. Г., Уваров Т. Ю., Зольников К. П.** О новом механизме генерации дефектов на границах раздела. Молекулярно-динамическое моделирование // Физ. мезомеханика. 2000. Т. 3, № 3. С. 69–71.
12. **Ландау Л. Д.** Механика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. М.: Наука, 1965.
13. **Голдстейн Г.** Классическая механика. М.: Наука, 1975.
14. **Журавлев В. Ф.** Основы теоретической механики. М.: Наука, 1997.
15. **Маркеев А. П.** Теоретическая механика. М.: Наука, 1990.
16. **Петров А. Г.** Аналитическая гидродинамика. М.: Физматлит, 2009.
17. **Арнольд В. И.** Математические методы классической механики. М.: Эдиториал УРСС, 2000.
18. **Дубровин Б. А.** Современная геометрия: Методы и приложения / Б. А. Дубровин, С. П. Новиков, А. Т. Фоменко. М.: Наука, 1986.
19. **Lewis H., Barnes D., Melendes K.** The Liouville theorem and accurate plasma simulation // J. Comput. Phys. 1987. V. 69, N 2. P. 267–282.
20. **Ruth R.** A canonical integration technique // Nuclear Sci. IEEE Trans. 1983. V. 30, N 4. P. 2669–2671.
21. **Tuckerman M., Berne B. J.** Reversible multiple time scale molecular dynamics // J. Chem. Phys. 1992. V. 97, N 3. P. 1990–2001.
22. **Forest E., Ruth R. D.** Fourth-order symplectic integration // Physica D. 1990. V. 43. P. 105–117.
23. **Omelyan I. P., Mryglod I. M., Folk R.** Optimized Verlet-like algorithms for molecular dynamics simulations // Phys. Rev. E. 2002. V. 65. P. 056706.
24. **Omelyan I. P., Mryglod I. M., Folk R.** Symplectic analytically integrable decomposition algorithms: classification, derivation, and application to molecular dynamics, quantum and celestial mechanics simulations // Comput. Phys. Comm. 2003. V. 151. P. 272–314.
25. **Суриус Ю. Б.** Гамильтоновы методы типа Рунге — Кутты и их вариационная трактовка // Мат. моделирование. 1990. Т. 2, № 4. С. 78–87.
26. **Суриус Ю. Б.** О каноничности отображений, порождаемых методами Рунге — Кутты при интегрировании систем $\ddot{x} = -\partial U/\partial x$ // Журн. вычисл. математики и мат. физики. 1989. Т. 29, № 2. С. 202–211.
27. **Софронов В. Н., Мокина К. С., Шемарулин В. Е.** Разностные схемы молекулярной динамики. 1. Сравнительный анализ устойчивости, точности и экономичности // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Мат. моделирование физ. процессов. 2011. Вып. 2. С. 18–32.

28. **Рихтмайер Р.** Принципы современной математической физики. М.: Мир, 1982. Т. 2.
29. **Trotter Н. F.** On the product of semi-groups of operators // Proc. Amer. Math. Soc. 1959. V. 10, N 4. P. 545–551.
30. **Годунов С. К.** Разностные схемы / С. К. Годунов, В. С. Рябенский. М.: Наука, 1977.
31. **Софронов В. Н., Мокина К. С., Шемарулин В. Е.** Разностные схемы молекулярной динамики. 3. Результаты тестовых расчетов // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Мат. моделирование физ. процессов. 2011. Вып. 4. С. 39–49.
32. **Шемарулин В. Е., Софронов В. Н., Мокина К. С.** Разностные схемы молекулярной динамики. 2. Система двумерных тестов // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Мат. моделирование физ. процессов. 2011. Вып. 3. С. 3–14.
33. **Головнев И. Ф., Головнева Е. И., Фомин В. М.** Проблемы применения метода молекулярной динамики при исследовании неравновесных процессов в мезомеханике // Физ. мезомеханика. 2012. Т. 15, № 5. С. 37–49.
34. **Норман Г. Э., Стегайлов В. В.** Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // Мат. моделирование. 2012. Т. 24, № 6. С. 3–44.
35. **Чириков Б. В.** Динамический хаос в классических и квантовых системах // Успехи физ. наук. 1983. Т. 139, № 2. С. 360–363.
36. **Заславский Г. М.** Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984.
37. **Карлов Н. В.** Колебания, волны, структуры / Н. В. Карлов, Н. А. Кириченко. М.: Физматлит, 2001.
38. **Peierls R. E.** The size of dislocation // Proc. Phys. Soc. London. Ser. A. 1940. V. 52, N 289. P. 34–38.
39. **Ландау Л. Д.** Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. М.: Наука, 1976. Ч. 1.
40. **Седов Л. И.** Механика сплошных сред. М.: Наука, 1970. Т. 1.
41. **Ercolessi F.** A molecular dynamics primer: Tech. rep. / Spring College Comput. Phys. Trieste, 1997. P. 1–18.
42. **Hardy R. J.** Formulas for determining local properties in molecular-dynamic simulations shock wave // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 622–628.
43. **Zimmerman J. A., Webb III E. B., Hoyt J. J., et al.** Calculation of stress in atomistic simulation // Modelling Simul. Mater. Sci. Engng. 2004. V. 12. P. S319–S322.
44. **Фейнман Р.** Фейнмановские лекции по физике. Т. 7. Физика сплошных сред / Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс. М.: Мир, 1977.
45. **Daw M. S., Baskes M. I.** Embedded-atom method: application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Phys. Rev. B. 1984. V. 24, N 12. P. 6443–6453.
46. **Foiles S. M., Baskes M. I., Daw M. S.** Embedded-atom method function for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // Phys. Rev. B. 1986. V. 33, N 13. P. 7983–7991.
47. **Анималу А.** Квантовая теория кристаллических твердых тел. М.: Мир, 1981.
48. **Carlsson A. E.** Beyond pair potentials in elemental transition metals and semiconductors // Solid State Phys. 1990. V. 43. P. 1–90.
49. **Finnis M. W., Sinclair J. E.** A simple empirical N-body potentials for transition metals // Philos. Mag. A. 1984. V. 50, N 1. P. 45–55.
50. **Jonson R. A.** Alloy models with the embedded-atom method // Phys. Rev. B. 1989. V. 39, N 17. P. 12554–12559.
51. **Cleri F., Rosato V.** Tight-binding potentials for transitions metals and alloys // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. P. 22.

52. **Mishin Y., Farkas D., Mehl M. J., Papaconstantopoulos D. A.** Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and *ab initio* calculations // Phys. Rev. B. 1999. V. 59, N 5. P. 3393–3407.
53. **Zope R. R., Mishin Y.** Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti–Al system // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 024102-1–024102-14.
54. **Baskes M. I.** Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities // Phys. Rev. B. 1992. V. 46, N 5. P. 2727–2742.
55. **Lee B.-J., Shim J.-H., Baskes M. I.** Semiempirical atomic potentials for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, and Pb based on first and second nearest-neighbor modified embedded atom method // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 144112.
56. **Rose J. H., Smith J. R., Guinea F., Ferrante J.** Universal features of the equation of state of metal // Phys. Rev. B. 1984. V. 29, N 6. P. 2963–2959.
57. **Киселев С. П.** Моделирование компактирования смеси нанопорошков медь — молибден методом молекулярной динамики // ПМТФ. 2008. Т. 49, № 5. С. 11–23.
58. **Zukas J. A.** Impact dynamics / J. A. Zukas, T. Nicolas, H. F. Swift, L. B. Greszczuk, D. R. Curran. N. Y.; Chichester; Toronto; Singapore: A Wiley-Intersci. Publ. John Wiley and Sons, 1982.
59. **Белай О. В., Киселев С. П.** Численное моделирование деформирования и разрушения пластины нанокompозита медь — молибден при одноосном растяжении методом молекулярной динамики // Физ. мезомеханика. 2010. Т. 13, № 4. С. 25–34.
60. **Belak J.** On the nucleation and growth of voids at high strain-rates // J. Comput. Aided Mater. Design. 1998. V. 5. P. 193–206.
61. **Rudd R. E., Belak J. F.** Void nucleation and associated plasticity in dynamic fracture of polycrystalline copper: an atomic simulation // Comput. Mater. Sci. 2002. V. 24. P. 148.
62. **Kadau K., Germann T. C., Lorndahl P. S., Holian B. L.** Atomistic simulations of shock induced transformations and their orientation dependence in bcc single crystals // Phys. Rev. B. 2005. V. 72, N 6. P. 064120.
63. **Норман Г. Э., Стегайлов В. В., Янилкин А. В.** Моделирование высокоскоростного растяжения кристаллического железа методом молекулярной динамики // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45, № 2. С. 193–202.
64. **Mendelev M. I., Han S., Srolovitz D. J., et al.** Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron // Philos. Mag. 2003. V. 83, N 35. P. 3977–3994.
65. **Plimpton S. J.** Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // J. Comput. Phys. 1995. V. 117. P. 1–9. [Electron. resource]. Режим доступа: <http://lammps.sandia.gov>.

Поступила в редакцию 24/VI 2013 г.
