Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего профессионального образования

«Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»

А.О. Кучерик, Д.Н. Бухаров

**ПРАКТИКУМ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ**

**ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ**

**ПО ДИСЦИПЛИНЕ «Математическое**

**моделирование в нанотехнологиях»**

Владимир 2013

УДК 539.1

ББК 22.539

Составители: А.О. Кучерик, Д.Н. Бухаров

Рецензент

Доктор физико-математических наук, профессор

Владимирского государственного университета имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых

*Л.В. Фуров*

Печатается по решению редакционного совета ВлГУ

Практикум по выполнению лабораторных работ по дисциплине «Математическое моделирование в нанотехнологиях» / Владим. гос. уни-т имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых; А.О. Кучерик, Д.Н. Бухаров. – Владимир: Изд-во ВлГУ, 2013. – 49 с.

Рассмотрены основы разделов современной математики и физики в области квантовой механики (**кантовые модели атомов и т.д.**), демонстрируется применение кинетических методов и методов молекулярной динамики для моделирования наносистем, состоящих из множества частиц. К лабораторным работам приведена краткая теория, что упрощает их понимание и выполнение.

Предназначены для проведения практических и лабораторных занятий студентов-бакалавров специальности 010501 «Прикладная математика и информатика».

Рекомендовано для формирования профессиональных компетенций в соответствии с ФГОС 3-го поколения.

Ил. 4. Табл. 7. Библиогр.: 11 назв.

УДК 539.1

 ББК 22.539

Оглавление

[Введение 3](#_Toc370823486)

[1. Порядок выполнения лабораторной работы 8](#_Toc370823487)

[2. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ 9](#_Toc370823488)

[3. лабораторная работа «Квантовая модель одноэлектронного атома» 14](#_Toc370823489)

[Задание к лабораторной работе 21](#_Toc370823490)

[Контрольные вопросы 21](#_Toc370823491)

[4. лабораторная работа «Многоэлектронные атомы» 21](#_Toc370823492)

[Задание к работе 25](#_Toc370823493)

[Контрольные вопросы 26](#_Toc370823494)

[5. лабораторная работа «ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ» 26](#_Toc370823495)

[Задание к работе 31](#_Toc370823496)

[Контрольные вопросы 32](#_Toc370823497)

[6. Лабораторная работа «Моделирование систем методом молекулярной динамики» 33](#_Toc370823498)

[Задание к работе 42](#_Toc370823499)

[Контрольные вопросы 43](#_Toc370823500)

[7. Лабораторная работа «Моделирование процесса формирования нанокластеров» 43](#_Toc370823501)

[Задание к работе 45](#_Toc370823502)

[Контрольные вопросы 46](#_Toc370823503)

[Заключение 46](#_Toc370823504)

[Рекомендательный Библиографический список 47](#_Toc370823505)

# Введение

Развитие современных технологий приводит к принципиально новому значению фундаментальных и прикладных исследований в области создания новых материалов и устройств на основе наноматериалов и наносистем.

Совокупность методов и способов структурирования вещества на атомарном и молекулярном уровнях с целью производства материалов и приборов со свойствами определяемыми заданной атомной структурой называются нанотехнологиями. С использованием данных технологий реализуется создание объектов, имеющих принципиально новые качества и свойства, существенно отличающиеся от материалов получаемых традиционными методами. На современном этапе развития данных технологий, возможна разработка способов, позволяющих осуществлять интеграцию наносистем в полноценно функционирующие системы большего масштаба, на основе материалов, обладающих новыми свойствами и эксплуатационными характеристиками, ранее не имевшими аналогов.

Необходимым условием разработки успешно функционирующих искусственных наносистем и их реализации является активное развитие новых вычислительных методов нанотехнологий.

Для создания любого нанообъекта(частицы, кластера, объемного объекта) необходимо предварительно детально рассчитать его структуру(атомарную/молекулярную) и изменение свойств по сравнению с аналогичным массивным материалом. Поскольку проведение предварительных экспериментов для получения новых знаний все-таки необходимо, чтобы избежать сборки многочисленных дорогих прототипов наносистем, необходимо понять, какая из них будет наиболее приближена в требуемой реализации, и в этом случае требуется использование методов математического и компьютерного моделирования. С помощью такого моделирования, которое, тем не менее, требует большое количество экспериментальной информации, возможно описать поведение проектируемых наносистем. Кроме этого, компьютерное моделирование часто является первопричиной дальнейшего развития экспериментальных методов, так как позволяет получать результаты недостижимые с использованием эмпирического подхода.

Квантово-химические и молекулярно-динамические расчеты в настоящее время настолько развиты, что во многих случаях, вполне можно доверять их результатам без дополнительной коррекции, что подтверждается экспериментальной проверкой. Подобные расчеты, используют мощные и в то же время простые в обращении вычислительные средства, которые с каждым днем становятся все более доступными. Понимание физической сущности моделируемых процессов - необходимое условие правильного выбора нужных расчетных программ из большого количества программных продуктов.

Существующие модели и приближения — достаточно удобный инструмент для понимания процессов и для осуществления целей поставленных исследований. С другой стороны при использовании таких инструментов возникает некоторая потеря точности результатов, зависящая от выбираемого приближения и мощности вычислительных ресурсов. Таким образом, чем более сложной и более точной является вычислительная модель, тем дороже будет использование вычислительных ресурсов. Поэтому пользователь должен разбираться в физических и математические принципах, на которых базируются ис­пользуемые программы, знать их возможные погрешности и понимать случаи, когда ими можно пренебрегать.

При *моделировании* используются модели трех типов:

* описывающие поведение объектов или результаты наблюдений за явлениями;
* объясняющие причину такого поведения и получение таких результатов;
* позволяющие предсказать поведение и результаты в будущем без непосредственного экспериментального наблюдения.

Существуют различные уровни научного познания. Одни общенаучные методы применяются только на эмпирическом уровне (наблюдение, эксперимент, измерение), другие — только на теоретическом (идеализация, формализация), но есть и такие (например, физическое моделирование), которые используются как на эмпирическом, так и на теоретическом уровнях.

Однако, не следует отрывать один уровень от другого и, тем более, противопоставлять их, поскольку они тесно взаимосвязаны. Эмпирический уровень выступает в качестве основы, фундамента теоретического осмысления научных фактов и получаемых статистических данных. В то же время теоретический подход опирается на наглядные данные (зависимости, графики и т. п.), с которыми имеет дело эмпирический уровень исследования. Таким образом эмпирическое исследование обычно опирается на определенную теоретическую конструкцию, которая определяет направление этого исследования, обусловливает и обосновывает применяемые при этом методы.

Моделирование - это особый метод познания окружающего мира, который относится к общенаучным методам. Он может применяться как на эмпирическом, так и на теоретическом уровнях, позволяя зачастую наиболее полно объединять два этих подхода.

Как правило моделирование используется для вычисления таких величин, которые нельзя получить из ограниченных по своим возможностям теоретических моделей, с целью получения новых эмпирических данных, а также для расширения эмпирических понятий в тех областях, где они пока не могут быть получены. В этом случае большая роль принадлежит вычислительному эксперименту. Основой вычислительного эксперимента является математическое моделирование, теоретической базой — прикладная математика, а технической – компьютерные ресурсы. Использование вычислительного эксперимента как средства решения сложных прикладных проблем имеет в случае каждой конкретной задачи свои специфические особенности.

В настоящее время технологический цикл вычислительного эксперимента принято разделять на следующие этапы:

1-й этап — построение модели. Сначала выбирается физическая модель и проводится разделение всех действующих в рассматриваемом явлении факторов на главные, обязательные для учета, и второстепенные, которые на начальном этапе могут быть отброшены, как малозначащие. Одновременно формулируются допущения или рамки применимости модели, в которых будут справедливы полученные на ее основе результаты. Эта модель записывается в математических терминах, как правило, в виде дифференциальных или интегро-дифференциальных уравнений.

2-й этап вычислительного эксперимента связан с разработкой метода расчета сформулированной математической задачи (вычислительного алгоритма). Фактически он представляет собой совокупность формул, по которым ведутся вычисления, и логических условий, позволяющих установить последовательность применения этих формул. Решением таких вопросов занимается теория численных методов. Общая цель этой теории — построение эффективных вычислительных методов, которые позволяют получить решение поставленной задачи с заданной точностью с минимальными затратами машинного времени.

3-й этап — создание программы для реализации разработанного алгоритма на компьютере.

4-й этап — проведение расчетов на компьютере и обработка результатов расчетов, их всесторонний анализ и выводы, с целью определения адекватности разработанной модели.

Компьютерные (вычислительные) эксперименты позволяют сравнительно легко и быстро изучать различные материалы и структуры. Использование моделей даже со слабой предсказательной силой может существенно помочь в проектировании наносистем, предав экспериментальным исследованиям новый стимул и обеспечивая значительное повышение качества экспериментальных данных.

Вычислительные методы в нанотехнологии могут быть использованы различными способами. Один из самых результативных состоит в том, чтобы смоделировать нанообъект и его свойства до того, как он будет непосредственно синтезирован в лабораторных условиях.

Другая роль вычислительных методов заключается в том, что они помогают более полному пониманию изучаемых проблем. В ряде случаев наносистемы эффективнее исследовать расчетным путем, чем экспериментально. Более того, появляется возможность познать суть таких явлений, которые в настоящее время вообще не поддаются экспериментальным исследованиям.

Задача проведения компьютерного моделирования наносистем чрезвычайно сложна и трудоемка, поскольку на атомарном/молекулярном уровне уже перестают действовать традиционные макроскопические законы физики, механики, сопротивления материалов, гидравлики и др. Вместо этого вступают в действие квантовые закономерности, которые приводят к совершенно неожиданным результатам с точки зрения классических представлений.

Если попытаться обозначить основные численные методы для систем, содержащих большое число частиц, то они сводятся к следующим четырем: квантово-теоретические расчеты «из первых принципов» (ab initio), молекулярная механика, молекулярная динамика и методы Монте-Карло.[5]

# Порядок выполнения лабораторной работы

Работа в компьютерной лаборатории требует от студента соответствующей подготовки для выполнения лабораторной работы, кроме рассмотренной теоретической части также необходимо использовать литературу, которую рекомендует преподаватель на лекции.

В отчет по лабораторной работе необходимо внести:

* Номер и название работы;
* Цель работы;
* Теоретическую часть;
* Текст программы, таблицы, расчетные формулы, графики и т.д.
* Вывод.

При работе в лаборатории следует быть внимательным и выполнять правила по техники безопасности. Инструкция по технике безопасности находится в лаборатории.

Работа заканчивается составлением краткого заключения (вывода), в котором следует указать:

* Программную среду реализации лабораторной работы
* Краткий анализ результатов.

# **ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ И МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ**

Рассмотрение вопроса о математическом формализме, принятом в квантовой механике, начнем с выяснения принципов, на которых строится фундаментальная физическая теория. Проследим за содержанием этих принципов в классической и квантовой теориях на простейшем примере движения частицы в стационарном силовом поле. Для этого должны быть определены:

1) величины, задающие состояние частицы;

2) уравнение движения, определяющее изменение состояния частицы во времени;

3) физические величины, доступные измерению, и способ получения их значений в данном состоянии (это необходимо для сравнения выводов теории с экспериментом).

В классической механике состояние системы в данный момент времени считается определенным, если известны положения всех входящих в нее материальных точек и их скорости или импульсы, а также связи, ограничивающие возможные перемещения этих точек.

В квантовой механике ситуация более сложная. Поскольку положения микрочастиц в пространстве и, соответственно, их скорости (или импульсы) из-за соотношения неопределенностей не могут быть определены абсолютно точно одновременно, то в квантовой механике нет понятия движения частиц в том смысле, в котором оно используется в классической механике. В общем случае меняются лишь вероятности для каждой частицы системы быть в заданной точке пространства. Это приводит к тому, что нет и перемещений частиц как таковых, а следовательно, нет смысла говорить, например, о скорости перемещения той или иной частицы. Поэтому классическое определение состояния частицы (координаты и импульс) утрачивает смысл. Данное обстоятельство относится и к понятию силы, которая по определению является функцией классического состояния.

Квантовое состояние считается заданным, если найдена некоторая функция пространственных переменных частиц и времени, которая позволяет вычислить по опреде­ленным правилам не только указанные вероятности, но и все остальные характеристики системы частиц. В соответ­ствии с корпускулярно-волновым дуализмом в квантовой теории состояние частицы задается функцией состояния или волновой функцией Ψ(r,t) которая является комплексной величиной и формально обладает волновыми свойствами. Такая функция должна удовлетворять некоторому уравнению, которое необходимо ввести наряду с правилами, позволяющими вычислить все требуемые ха­рактеристики системы. Это уравнение по аналогии с уравнениями классической механики может быть названо уравнением движения.

Движение каждой микрочастицы подчиняется вероятностным законам. Распределение вероятности, характеризующее это движение, проявляется в результате ре­гистрации достаточно большого числа частиц и оказыва­ется таким же, как распределение интенсивности волны: там, где интенсивность волны больше, регистрируется и большее число частиц.

В квантовой теории постановка вопроса состоит не в точ­ном предсказании событий, а в определении вероятностей этих событий. По значениям вероятностей согласно опреде­ленным правилам можно найти средние значения случайных физических величин, которые доступны эксперименту. Функция Ψ(r,t) и является той величиной, которая позво­ляет находить вероятностные характеристики всех искомых физических параметров.

Соотношение между волновой функцией Ψ(r,t) и частицей, которая описывается этой функцией, принимается ана­логичным соотношению между световой волной и фото­ном, когда квадрат амплитуды световой волны определя­ет вероятность попадания фотона в соответствующий объ­ем пространства.

Точно так же квадрат модуля волновой функции для какого-либо элемента объема *dV* определяет вероятно­сть *dP* того, что частица будет обнаружена в пределах это­го объема *dV:*

dP=ΨΨ\*dV=|Ψ|2dV,

где Ψ\* — комплексно-сопряженная функция.

Отсюда плотность вероятности, т. е. вероятность на­хождения частицы в единице объема:

P=ΨΨ\*=|Ψ|2.

Таким образом, физический смысл функции Ψ заклю­чается в том, что квадрат ее модуля определяет плотность вероятности (вероятность, отнесенную к единице объема) нахождения частицы в соответствующем месте простран­ства, так как квантовая механика не позволяет опреде­лить точное местонахождение частицы в пространстве или траекторию, по которой движется частица. С помощью волновой функции можно лишь предсказать, с какой ве­роятностью частица может быть обнаружена в различных точках пространства.

В квантовой механике для каждой наблюдаемой вели­чины должен быть задан соответствующий ей оператор (т. е. выбрано определенное правило преобразования), переводя­щий функцию состояния Ψ в новую функцию, которая вме­сте с функцией Ψ и позволяет определить в конечном итоге численное значение этой наблюдаемой величины.

В квантовой теории принима­ется как один из ее основных постулатов принцип супер­позиции Ψ-функций. Если у некоторой системы возмож­ными являются два состояния — Ψ1, и Ψ2 (причем они могут иметь противоположные значения), то для нее су­ществует также состояние

Ψ=с1Ψ1+ с2Ψ2,

где с1 и с2— некоторые постоянные коэффициенты.

Определив таким образом функцию Ψ, можно далее найти и плотность вероятности ΨΨ' пребывания системы в этом состоянии.

Общее правило, позволяющее находить операторы раз личных физических величин, заключается в следующем. Формулы классической физики, описывающие связи ме­жду различными величинами, в квантовой теории заменяются такими же формулами, связывающими операто­ры этих величин. Так, например, связь между квадратом импульса и квадратами его проекций в классической ме­ханике определяется формулой р2 = *p*2x+ р2y + р2z. Поэтому оператор квадрата импульса принимает следующий вид:

.

Аналогичным путем находим оператор кинетической энергии

и оператор полной энергии частицы — гамильтониан:

.

Если частица с массой *т* движется в потенциальном поле U(x), то ее полная энергия выражается формулой:

.

Чтобы получить волновой аналог этого соотношения, необходимо заменить величины *E, p2, U* соответствующи­ми дифференциальными операторами и произвести ряд преобразований.

Отсюда следует фундаментальное уравнение квантовой механики:

, (2.1)

открытое австрийским физиком Эрвином Шредивгером в 1926 году. Это уравнение описывает движение квантовой частицы в заданном потенциальном поле.

Уравнение Шрёдингера играет в квантовой теории та­кую же роль, как основное уравнение динамики (II закон Ньютона) в классической механике. Данное уравнение было именно найдено, оно описывает новые фундамен­тальные закономерности, которые невозможно вывести из прежних классических представлений и теорий.

Особую роль в квантовой теории играют стационар­ные состояния — состояния, в которых все наблюдаемые физические величины не меняются cтечением времени.

В стационарных со­стояниях волновая функция имеет следующий вид:

Ψ(r,t)= Ψ(r)e-iωt  (2.2),

 где функция Ψ (r) не зависит от времени, а частота .

Для нахождения функции Ψ(r,t) в стационарных состоя­ниях подставим выражение (2.2)в уравнение (2.1)**,** в результате получим

. (2.3)

Это уравнение называют уравнением Шрёдингера для стационарных состояний, а (2.1)— общим уравнением Шрёдингера.

Обычно уравнение (2.3)записывают в следующем виде:

*.* (2.4)

В отличие от постулатов Бора, где квантование вводи­лось искусственно, в уравнении Шрёдингера оно возника­ет автоматически. Достаточно иметь в виду, что физиче­ский смысл имеют лишь те решения уравнения (2.4),ко­торые удовлетворяют стандартным условиям. Эти условия заключаются в том, что функция Ψ(r) должна быть конечной, однозначной, непрерывной и гладкой (т. е. без изло­мов) во всем рассматриваемом пространстве, даже в тех точках, линиях или поверхностях, где потенциальная энергия U(r) терпит разрыв.

Решения, удовлетворяющие указанным условиям, оказываются возможными лишь при определенных зна­чениях энергии *Е.* Их называют собственными значения­ми, а функции Ψ(r), являющиеся решениями уравнения (2.4)при этих значениях энергии, — собственными функциями, соответствующими собственным значени­ям *Е.* Указанные значения энергии *Е,* образуя дискрет­ный или непрерывный энергетический спектр, могут быть дискретными (квантованными) или непрерывны­ми. В этом и состоит основной принцип квантования атомных систем.[5]

# лабораторная работа «Квантовая модель одноэлектронного атома»

Из всех атомов периодической системы только водород (Z= 1) и его изотопы (дейтерий и тритий) явля­ются одноэлектронными атомами. К ним относятся так­же однократно ионизированный атом гелия Не+(Z=2) и двукратно ионизированный атом лития Li++*(Z=*3). Квантовомеханическое рассмотрение систем этого типа имеет фундаментальное значение: для так называемых водородоподобных атомов может быть аналитически точно (без всяких допущений) решено уравнение Шрёдингера, а по­лученные решения служат основой для изучения других более сложных систем с многоэлектронными атомами и даже молекулами.

В атоме водорода всего один электрон. То, что элек­трон находится в малой области пространства около ядра (сфера порядка 10 -8 см), сразу же приводит к выводу о дис­кретности его энергетических состояний. Движения элек­трона можно разделить на движения вдоль радиуса сферы и по поверхности сферы. Последнее можно охарактеризо­вать углами, отсчитываемыми от некоторой оси и плоско­сти. Так как в атоме нет никаких взаимодействий между ядром и электроном кроме кулоновского притяжения, то потенциальная функция зависит только от расстояния электрона до ядра, т. е. от радиальной координаты.



Рис. 3.1 Потенциальная яма, отражающая кулоновское притяжение электрона к ядру атома (горизонтальные прямые характеризуют уровни энергии электрона E)

Если учитывать одну степень свободы электрона, свя­занную с радиальным перемещением, то электрон будет находиться в потенциальной яме в виде воронки (рис. 3.1), стенки которой имеют конечную высоту.

Если электрон находится достаточно близко к ядру (в глубине потенциальной ямы, где его движения ограни­чены стенками), то состояние электрона будет квантован­ным. При этом чем ближе находится электрон к ядру, т. е. чем уже потенциальная яма, тем большими должны быть и расстояния между соответствующими уровнями энер­гии. По мере увеличения энергии электрона, т. е. появле­ния возможности находиться на более удаленном расстоя­нии от ядра, уровни энергии сближаются и практически сливаются (когда электрон достигнет краев потенциаль­ной ямы).

Движение электрона по поверхности сферы никак не отражается на его потенциальной энергии, и поэтому про­исходит просто свободное вращение электрона вокруг ядра. Соответствующие такому движению уровни энергии так­же будут дискретными, причем эти уровни сближаются по мере того, как растет радиус вращения, т. е. электрон при­ближается к краям потенциальной ямы, задаваемой ради­альной потенциальной функцией. После определенного предела наблюдается непрерывная область значений Е (не­прерывный спектр), соответствующая области свободного движения электрона (его отрыв от ядра с распадом атома).

Одно из фундаментальных положений классической физики гласит, что предоставленная самой себе сложная система, способная рассеивать энергию в пространстве, стремится принять такое состояние, при котором ее по­тенциальная энергия оказывается наименьшей. Указан­ный принцип сохраняется и в квантовом мире. Только в этом случае нужно уже говорить не о потенциальной, а о полной энергии, например, электрона в атоме. Последнее связано с тем, что квантовая частица согласно принципу неопределенности ни при каких условиях пе может нахо­диться в состоянии покоя. Поэтому она всегда обладает как потенциальной, так и кинетической энергией (даже если частица локализована в пространстве).

Всякая микросистема (атом, молекула), если она об­ладает избыточным запасом энергии, самопроизвольно пе­реходит в состояние с наименьшим запасом энергии, т. е. в основное состояние. Если никакого воздействия извне не было, то избыток энергии выделяется в виде электро­магнитного излучения.

Для атома водорода основным состоянием является со­стояние с минимальным значением энергии E1. Чтобы атом перешел в состояние с другим, более высоким значением энергии E*,* ему необходимо сообщить дополнительную энер­гию (см. рис. ). Такой процесс перевода атома из основ­ного состояния в одно из состояний с большей энергией на­зывается возбуждением. Возбудить атом или молекулу можно различными способами: облучением внешним элек­тромагнитным полем с частотой волны (Ek, E0 — энергии возбужденного и основного состояний, соответственно), а также за счет столкновений с другими атомами или молекулами, когда в энергию возбуждения переходит часть кинетической энергии частиц.

Потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром в одноэлектронной системе составляет

, (3.1)

где r— расстояние между электроном и ядром, которое в первом приближении можно считать точечным. Уравнение Шрёдингера в этом случае имеет вид

 (3.2)

Электростатическое поле (3.1), в котором движется элек­трон, является центрально-симметричным, т. е. зависит толь­ко от г. Поэтому решение уравнения (3.2) целесообразно провести в сферической системе координат r, Θ, φ.

Решение уравнения (3.2) в сферических координатах проводят с учетом стандарт­ных требований, налагаемых на Ψ-функцию: она должна быть однозначной, конечной, непрерывкой и гладкой. В процессе решения обнаружено, что эти требования удов­летворяются при любых положительных значениях энер­гии *Е,* а в области отрицательной энергии — только при дискретных значениях *Е:*

, (3.3)

где *n =* 1, 2, 3, ... — главное квантовое число; *т* — масса электрона; *Z* — заряд ядра. Этот случай *(Е* < 0) представ­ляет особый интерес, поскольку соответствует связанным состояниям электрона в атоме. Если энергию электрона выразить в электрон-вольтах, то формулу (3.3) при *Z*=1 можно записать в виде:

. (3.4)

Наименьшее значение энергии получается при *n=* 1 и со­ставляет -13,6 эВ, что соответствует основному состоянию электрона в атоме водорода.

Таким образом, последовательное решение уравнения Шрёдингера приводит в случае *Е* < 0 к квантованию по формуле (3.3) энергетических уровней без использова­ния каких-либо дополнительных постулатов (в отличие от теории Бора). Кроме того, произошло совпадение систе­мы энергетических уровней Бора и частот излучения при переходах между уровнями.

Различие в интерпретации полученных результатов относится только к описанию состояния электрона в ато­ме: в теории Вора это движение по стационарным орби­там, а в решении уравнения Шрёдингера орбиты теряют физический смысл, их место занимают волновые функ­ции Ψ.

Уравнение Шрёдингера для атома водорода имеет стро­гое решение в элементарных функциях, в результате ко­торого находятся волновые функции (как функции сфе­рических координат) и разрешенные значения энергии системы в стационарных состояниях.

Поскольку движение электрона совершается в трех­мерном пространстве, то уровни энергии и волновые функ­ции зависят от трех квантовых чисел: главного квантово­го числа *п* (радиальная степень свободы), орбитального ( и магнитного *т* (угловые степени свободы).

Появление дискретных квантовых чисел автоматиче­ски следует из математических условий, налагаемых на волновую функцию. Так как потенциальная функция за­висит только от радиальной координаты и не зависит от угловых координат, то следует ожидать, что значения уровней энергии определяются только значениями глав­ного квантового числа.

Таким образом, полная волновая функция водородо-подобного атома зависит от трех квантовых чисел: n, *I* и *т.* Целочисленные значения и взаимосвязь их обуслов­лены требованиями конечности и непрерывности волно­вой функции:

Ψnlm=Rnl(r)Θim(θ)Φm(φ)= Rnl(r)Yim(θ, φ) (3.4)

При этом Rnl(r) называют радиальной частью, а Yim(θ, φ)— угловой частью волновой функции.

Волновые функции всех состояний одноэлектронного атома с разрешенными значениями энергии *E*nвыражаются через сферические и вырожденные гипергеометрические функции

, (3.4)

где постоянная A определяется из условия нормировки . Вырожденные гипергеометрические функции *F(n; m; x*) при целых аргументах *n* и *m* конечны и называются полиномами Лагерра, радиус первой боровской орбиты:

*.*

Волновая функция (3.4) зависит от трех квантовых чисел *n*, *l* и *m*, где

n - главное квантовое число 1, 2,... ∞ ; l - орбитальное квантовое число 0, 1, 2,...,n-1; m - магнитное квантовое число 0, ± 1, ± 2,... ±l , а разрешенная энергия *En* зависит только от главного квантового числа *n*. Уровни энергии в таком атоме вырождены.[8]

По предложению Малликена волновую функцию (3.4), соответствующую определенному набору квантовых чи­сел: n, l и m, принято называть атомной орбиталью. Этим названием подчеркиваются как определенная аналогия, так и отличие от боровских орбит (классического понятия орбиты, по которой якобы происходит движение электрона вокруг ядра) орбитали, в которую уже вклады­вается квантовомехоническое вероятностное понимание движения электрона в атоме.

Физический смысл главного квантового числа *п* ясен из рассмотрения решения для радиальной части волновой функции и формулы для энергии водородоподобного ато­ма.

Азимутальное квантовое число l в значительной мере определяет характер симметрии волновой функции, т. е. симметрию орбитали (форму электронного облака). При *l=*0 орбиталь обладает сферической симметрией, т. е. в сферических координатах волновая функция зависит только от r и не зависит от угловых координат θ и φ. Сфе­рически симметричные состояния c *l= 0* называют s-со­стояниями и для их обозначения используют символы 1s, 2s, 3s и т. д. (цифра указывает значение главного кван­тового числа).

Различные состояния электрона в атоме принято обо­значать малыми буквами латинского алфавита в зависи­мости от значения орбитального квантового числа *l:*

Таблица3.1

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Квантовое число l | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Символ состояния | s | p | d | f | g | h |

Приведем выражение нескольких волновых функций (3.4) в низших энергетических состояниях для атома водорода (Z=1): (3.5 – 3.7)

1s – состояние (*n* = 1, *l* = 0)

2s – состояние (*n* = 2, *l* = 0)

2p – состояние (*n* = 2, *l* = 1)

где . [8]

Наиболее просто описывается основное 1*s*-состояние атома водорода с низшей энергией *E*1 = −13,6 эВ. Облако плотности вероятности обнаружения электрона, которое называют электронным облаком, распределено вокруг ядра симметрично, не зависит от угловых координат и исчезает при *r* → ∞ . Вероятность нахождения электрона на расстоянии от *r* до *r+dr* от ядра вычисляется по формуле

dP=|φ100|2dV=φ100|2 4πr2dr откуда .

Еще один интересный результат – зависимость плотности электронного облака от угла θ для электрона, находящегося в *p*-, *d*-, *f*-состояниях. Вероятность обнаружения электрона в пределах телесного угла *d*Ω определяется, согласно формуле (3.4), квадратом модуля сферической функции:

dP~|Yml(θ,φ)|2dΩ. (3.8)

От угла это выражение не зависит, а плотности электронного облака зависит от от угла θ. [8]

# Задание к лабораторной работе

1. Подставить в уравнение Шредингера

функции (3.5 – 3.7) и убедиться, что они будут его решениями, соответствующими энергиям

1. Построить графики функции (3.5 – 3.7)
2. Построить графики функции (3.8)

# Контрольные вопросы

1. Что такое потенциальная яма?
2. Какова потенциальная энергия взаимодействия электрона с ядром в одноэлектронной системе?
3. Что называют атомной орбиталью?

# лабораторная работа «Многоэлектронные атомы»

Свойства многоэлектронных атомов определяются фундаментальным принципом, который выполняется во всех случаях. Это –принцип тождественности (неразличимости) микрочастиц: две совершенно одинаковые микрочастицы в одной квантовой системе абсолютно неразличимы. Если их поменять местами, то свойства системы не изменятся. Нельзя рассматривать состояние движения одного определенногоэлектрона в системе из многих электронов и считать, что этот электрон не меняется местами с другими. Нельзя перенумеровать все электроны и проследить за движением каждого из них независимо от движения других электронов.

Следствием этого принципа будет принцип запрета Паули : в одной квантовой системе в один момент времени не могут находиться две тождественные микрочастицы с полуцелым спином в одинаковом состоянии.

Так как состояние электрона в атоме описывается системой из четырех квантовых чисел (главного, орбитального, магнитного и спинового): *n*=1, 2, 3...; *l*=0, 1, 2, ..., *n* −1; *m*=0, ±1, ±2, ..., ±*l*; σ=±1 /2 то принцип Паули для атома можно сформулировать так: в многоэлектронном атоме находятся электроны, отличающиеся значением хотя бы одного квантового числа.

Естественно, что электроны будут находиться в основном состоянии с наименьшей возможной энергией, а так как собраться на низшем энергетическом уровне 1*s* они не могут по принципу Паули, то последовательно начнут заполнять все свободные уровни (состояния), начиная с низших.

Совокупность состояний электронов с одинаковым главным квантовым числом *n* называется электронной оболочкой атома. Каждая оболочка делится на электронные подоболочки, т.е. набор состояний с одинаковыми числами *n* и *l*. Оболочки и подоболочки атомов принято обозначать буквами:

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| N | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| оболочки | K | L | M  | N | O |

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| l | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Подоболочки | s | p | d | f | G |

Полностью заполненная подоболочка содержит 2(2*l* +1) электронов,

различающихся значениями квантовых чисел *m* и σ. В полностью заполненной оболочке будет 2n2 электронов.[8]

Чтобы понять порядок заполнения электронных оболочек, надо знать картину расположения разрешенных энергетических уровней, которая отличается от той, что получена для одноэлектронного атома (рис. 4.1).

Следует напомнить, что волновая функция описывает всю квантовую систему, т.е. весь атом, всю совокупность его электронов в целом. Поэтому оператор полной энергии всего атома с неподвижным точечным ядром (рис. 4.1) запишется в виде



Рис. 4.1 Одноэлектронный атом

 (4.1)

Первая сумма в выражении (4.1) – это кинетическая энергия всех электронов, вторая сумма – кулоновская потенциальная энергия их взаимодействия с ядром, третья сумма – энергия взаимодействия электронов между собой (в этой сумме учитывается взаимодействие *i*-го электрона с *j*-м и *j*-го с *i*-м, поэтому появился множитель 1/2.

Для простоты рассмотрим атом с двумя электронами, положения которых задаются координатами и .

Получаем стационарное уравнение Шредингера, аналогичное уравнению, в которое входит волновая функция системы:

 (4.2)

где Δ*i* – это дифференциальный оператор Лапласа по координатам *i-*го электрона,

 (4.3)

 – энергия взаимодействия электронов между собой. Решением уравнения (4.2) будет энергия *E* всего атома (точнее – энергия системы его электронов).

Можно попытаться решить задачу (4.2) методом теории возмущений, считая, что в первом приближении электроны взаимодействуют только с ядром, а *U*доп = 0, но но результат получается очень неточным. Энергию взаимодействия (4.3) между электронами нельзя считать малой по сравнению с энергией взаимодействия электрона и ядра.

Поэтому Д.Хáртри предложил другой приближенный метод расчета, дающий хороший результат. Суть его в том, что сложное уравнение Шредингера для системы многих электронов приближеннозаменяется уравнением Шредингера для одного *i*-го электрона, находящегося не только в поле ядра, но и в некотором дополнительном самосогласованном поле Хартри , которое будет усредненной потенциальной энергией взаимодействия *i-*го электрона со всеми остальными электронами атома:

Наиболее просто идею метода Хартри применить к щелочным металлам, у которых во внешней электронной оболочке находится единственный электрон (рис.). Положительный заряд +*Ze* ядра частично экранирован отрицательным зарядом −(*Z*−1)*e* электронного облака внутренних оболочек. Потенциальная энергия усредненного взаимодействия внешнего электрона с таким зарядом

где *a* и *a*' – некоторые постоянные.

Ограничившись двумя слагаемыми этого ряда, запишем уравнение Шредингера для внешнего электрона в виде :

 (4.4)

разделяем переменные в волновой функции подстановкой

учитывая , где оператор *L*  пропорционален угловой части оператора Лапласа, записанного в сферических координатах:

,

 приводим уравнение (4.4) к виду:

.

Ввиду малости экранировки 2*a r*1 <<1 последнее квадратичное уравнение имеет решение .

Конечное решение уравнения (4.4) существует при выполнении условия:

, где n=nr+l+1=1,2,3…

Отсюда следует, что разрешенные значения энергии внешнего электрона в атоме щелочного металла

, где (4.5)

зависят от двух квантовых чисел *n* и *l*.[8]

## Задание к работе

Рассчитать разрешенные значения энергии внешнего электрона (4.5) в атоме для двух элементов (таблица 4.1)

Таблица 4.1

|  |  |
| --- | --- |
| № варианта | Атом |
| 1 | Li, He |
| 2 | Na, Ca |
| 3 | Cs, Ne |
| 4 | Mg, Be |

# Контрольные вопросы

1. В чем состоит суть метода Хартри?
2. К каким элементам наиболее удобно применим метод Хартри?
3. Как вычисляются разрешенные значения энергии внешнего электрона в атоме щелочного металла?

# лабораторная работа «ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ»

Ключевое значение для объяснения и предска­зания свойств и реакционной способности молекулярных систем имеет информация о силах взаимодействия частиц системы.

Рассмотрим качественно, что будет происходить при постепенном сближении двух частиц. На очень большом расстоянии частицы не взаимодействуют. По мере сближения между ними возникает, как показывает опыт, сила притяжения. Она постепенно увеличивается и достигает некоторого максимального значения, а затем частицы начинают отталкиваться друг от друга. Получается типичная зависимость энергии взаимодействия между частицами от расстояния r, аналогичная кривой потенциальной энергии для двухатомных молекул. Каждой точке потенциальной кривой соответствует потенциальная энергия неподвижной системы из двух частиц, находящихся на расстоянии r друг от друга.

Основной величиной, которую пытаются рассчитать теоретически, является суммарная потенциальная энергия взаимодействия U(r). При своем взаимодействии молекулы возмущают друг друга. Даже при слабом взаимодействии свойства молекул уже отличаются от свойств невзаимодействующих частиц.

Чтобы успешно осуществлять теорети­ческое моделирование, необходимо выбрать физически корректную модель потенциала взаимодействия между частицами. Большинство модельных потенциалов меж­атомного и межмолекулярного взаимодействия предна­значены для получения статистически усредненного (эф­фективного) представления таких сил в макроскопических системах, состоящих из множества частиц. Однако степень точности параметров и констант потенциалов является ог­раниченной, и эти потенциалы могут быть использованы для предсказания лишь определенных макроскопических свойств. Поэтому применение существующих моделей межатомных и межмолекулярных сил не дает точных ко­личественных результатов при прогнозировании техноло­гии нанокристаллических структур, фуллеренов, нано-трубок, алмазоидов, взаимодействий биологических мак­ромолекул, как, например, ДНК с другими молекулами.

Для правильного предсказания свойств наноструктур необходимо точное знание характера и величины сил меж­атомных и межмолекулярных взаимодействий.

При изуче­нии наноструктур, содержащих от нескольких сотен до нескольких миллионов атомов или молекул, включая макроскопические системы, самым эффективным спосо­бом является использование эмпирических атомных и мо­лекулярных потенциалов. Их находят при эмпирическом выборе математической функции и подгонки ее неизвест­ных параметров к различным экспериментально опреде­ленным свойствам системы, например к постоянной ее решетки.

Межатомные и межмолекулярные потенциалы долж­ны обеспечивать возможность моделирования энергетиче­ских или динамических характеристик наноструктур, и это обстоятельство закладывается в самом фундаменте компь­ютерного моделирования и расчетов. Достоверность боль­шинства модельных и расчетных данных, их точность и степень приближения к реальному поведению нанострук­тур, а при изменяющихся условиях — к их превращени­ям — существенным образом зависит от точности исполь­зуемых межатомных и межмолекулярных потенциалов.

Общая потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия равна аддитивной сумме энергий парных и многочастичных взаимодействий. Потенциальная энергия взаимодействия между атомами и молекулами (потенциал межчастичного взаимодействия) обозначается суммой

U(r)=Uотт+Uприт

где r — расстояние между атомами и молекулами; Uотт — энергия отталкивания; Uприт — энергия притяжения . Из этого уравнения сила взаимодействия

.

Многомерная поверхность потенциальной энергии не может быть вычислена в целом. Но если интересоваться лишь стабильными конфигурациями, то задача сводится к определению ее особых точек (минимумов). Чем более быстрым является метод нахождения минимума, тем меньше точек конфигурационного пространства необходимо вычислять и тем эффективнее будет работать расчетный метод.

Если предположить, что изменение расположения электронов вокруг каждого атома в условиях рассматриваемой системы пренебрежимо мало, то можно воспользоваться разложением потенциала (поверхности потенциальной энергии):

 (5.1)

Члены в правой части уравнения (5.1) представляют собой парный, триплетный и многочастичный вклады в межатомное взаимодействие.

Если электронные орбиты атомов не слишком легко поляризуются, то вклады триплетного и следующих членов быстро убывают по сравнению с вкладом парных членов. Поэтому следующий шаг приближения состоит в том, чтобы полностью их отбросить. Это называется приближением парного потенциала:

.

Оно позволяет перейти от многомерных измерений поверхности потенциальной энергии к многократному суммированию значений одной парной потенциальной функции от одной переменной — расстояния между двумя атомами. Такое упрощение позволяет решать на современных компьютерах многочастичную задачу с миллионами частиц и представляет собой гигантский скачок возможностей расчета многочастичных систем и наноструктур.[6]

Рассмотрим некоторые, наиболее широко используемые потенциалы.

Потенциал Леннарда-Джонса в общем случае имеет следующий вид:

.

Первоначально этот потенциал был предложен для инертных газов, однако его часто применяют для описания металлов и других типов твердых тел и жидкостей при следующих значениях параметров m = 12 и n = 6:

.

Указанный потенциал достигает минимума Umin = -ε при r= 21/6σ [4] . Из-за простой формы (всего два параметра) он часто используется для описания взаимодействия между двумя различными материалами. Поэтому потенциалы взаимодействия для материалов а и b сначала подгоняются к потенциалам Леннарда-Джонса, а затем вычисляются «перекрестные» параметры Леннарда—Джонса εab, и σab по правилам смешения Лоренца—Бертло:

,

где εa, εb, σa, σb — параметры Леннарда-Джонса для взаимодействия, соответственно, внутри материалов а и b.[5]

Потенциал Букингема в первоначальном варианте имел вид

 (5.2)

где ,

ε— глубина минимума энергии; rm — соответствующее значение расстояния r между двумя атомами.

Крутизна экспоненты потенциальной кривой определяется параметром α; параметр β представляет собой отношение вкладов обратных 8-й и 6-й степеней при r=rm. В формуле (5.2) имеются четыре независимых параметра, которые следует подогнать к экспериментальным данным. Этот потенциал обладает, однако, нефизическим свойством, а именно: принимает бесконечно большое отрицательное значение, когда расстояние r стремится к нулю.

Дальнейшая модификация формулы (5.2), устраняющая член с обратной 8-й степенью, приводит к более простому виду модифицированного потенциала Букингема:

.

Здесь фигурируют три независимых параметра (ε, rm и α), которые имеют тот же смысл, что и в формуле (5.2). В отношении этого потенциала необходимо отметить одно обстоятельство: он имеет максимум, обычно соответствующий очень малому расстоянию r=rmax. Поэтому модифицированный потенциал Букингема следует применять лишь в таких расчетах, где энергетический уровень доcтаточно мал, чтобы не попасть в область .

Модифицированный потенциал Букингема часто используют для описания сил притяжения или отталкивания, действующих между незаряженными и несвязанными атомами. [9]

Для краткости записи перепишем понтенциал Букнигема в виде:

 (5.3)

В случае взаимодействия атомов различных веществ можно пользоваться простой интерполяцией и брать средние значения соответствующих параметров:

.

Рассмотрим потенциал Морзе.

Для вычисления энергетических уровней двухатомной молекулы (химически связанные атомы) Морзе предложил потенциал взаимодействия, который должен удовлетворять следующим четырем условиям:

* ;
* U(r) имеет минимум при r=rm (rm - межатомное расстояние);
* .

Исходя из этих условий, Морзе выбрал для своего потенциала следующую форму:

. (5.4)

Перепишем данный потенциал в виде:

. (5.5)

Потенциал Морзе широко применяется при изучении динамики решетки, структуры дефектов в металлах, уравнения состояния и упругих свойств металлов, взаимодействия атомов газа с поверхностью металла и др.[9]

### Задание к работе

1. Построить графики зависимости парных потенциалов Леннарда-Джонса, Букингема(5.3), Морзе(5.5) и силы взаимодействия от межатомного расстояния. Параметры для потенциалов приведены в таблице.

*Таблица 5.1*

Параметры для потенциала Леннарда-Джонса для молекул инертных газов

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № варианта | Элемент | σ [nm] | Ε[J] |
| 1 | Ne | 0.274 | 0.5\*10-21 |
| 2 | Ar | 0.340 | 1.67\*10-21 |
| 3 | Kr | 0.365 | 2.25\*10-21 |
| 4 | Xe | 0.398 | 3.20\*10-21 |

 *Таблица 5.2*

Параметры для потенциала Букингема для металлов (C =0, rmin=0, rmax=10 ангстрем)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Элемент | A [эВ] | ρ[Ан] |
| 1 | Li | 426.480 | 0.3000 |
| 2 | Mg | 2457.243 | 0.2610 |
| 3 | Tb | 845.137 | 0.3750 |
| 4 | Y | 1519.279 | 0.3291 |

*Таблица 5.3*

Параметры для потенциала Морзе для металлов ( rmin=0, rmax=12 ангстрем, для варианта 4 rmax=10 ангстрем)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № варианта | Элемент | D [эВ] | σ [Ан-1] | r0 [Ан] |
| 1 | Al | 0.051986 | 1.2 | 2.61 |
| 2 | Cr | 0.025300 | 2.6 | 2.54 |
| 3 | Fe | 0.003882 | 3.1 | 2.61 |
| 4 | Zr | 0.25 | 2.4 | 2.32 |

# Контрольные вопросы

1. Из каких составляющих складывается общая потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия?
2. Описать потенциалы Леннарда-Джонса и Букингема.
3. Каким условиям удовлетворяет потенциал Морзе для двухатомной молекулы?

# Лабораторная работа «Моделирование систем методом молекулярной динамики»

В предыдущих разделах рассматривались системы, состоящие из малого количества частиц, однако большинство реальных физических систем состоит из большого числа взаимодействующих друг с другом частиц.

Рассмотрим наиболее очевидный подход к описанию поведения таких сложных системы - прямое решение микроскопических уравнений движения частиц, взаимодействующих друг с другом (метод молекулярной динамики).

Следует отметить, что возможности современных компьютеров ограничивают метод молекулярной динамики (МД) по числу частиц моделируемой системы. Однако оказывается, что исследование поведения систем с использованием метода МД даже для относительно небольшого числа (от нескольких сотен до нескольких тысяч) дает достаточное количество информации для понимания наблюдаемых свойств газов, жидкостей и твердых тел.

Для рассмотрения качественных свойств систем из большого количества частиц, упростим задачу, предположив, что молекулы являются химически инертными, а их движение является классическим, так же, будем считать, что сила взаимодействия двух молекул зависит только от расстояния между ними, поэтому полная потен­циальная энергия и определяется суммой энергий двух частичных взаимодействий:

,

где V­ij зависит только от абсолютной величины расстояния rij между частицами i и j.

Для электрически нейтральных атомов возможно, получить аналитическое выражение для функции V(r). Однако, такой расчет оказывается весьма гpo­моздким, и для большинства задач достаточно ис­пользовать простyю феноменологическую формулу, учитывающую, что при малых r сила взаимодействия между молекулами является силой отталкивания, а при больших r ­ силой притяжения.

Таким образом, при использовании модели двухчастичного взаимодействия, задача описания поведения статистической системы сводится к выбору вида потенциала V(r) и решению задачи Коши для системы дифференциальных уравнений:

. (6.1)

Одной из наиболее употребительных феноменологических формул для описания потенциала межмолекулярного взаимодействия является потенци­ал Леннарда-­Джонса:

.

где σ определяет характерную длину потенциала, V0 глубину потен­циальной ямы, которые в выберем в качестве базисных масштабирующих единиц расстояния и энергии V=V(r)/V0. Очевидно, что потенциал V (r) достигает свoeгo минимальноrо значения –­V0 в точке rmin=21/6σ (6.2), V(r)=0 в точке r0=σ.

В выбранных единицах измерения потенциал Лейнарда-Джонсона имеет вид

.

График безразмерного потенциала Лейнарда-Джонсона представлен на рис. 6.1 , из которoгo видно, что потенциал является короткодействующим, т.е. при .



Рис.6.1 Зависимость безразмерного потенциала

Леннарда-Джонса от координаты

Для выбора переменной M, используемой для обезразмеривания системы уравнений движения (6.1), разложим потенциал V(r) в ряд Тэйлора вблизи минимума потенциала (6.2),сохранив члены ряда пропорциональными первой и второй производным. Приведя подобные, окончательно получим

,(6.3)

где Δr<<rmin.

Сравнив (6.3) с известным выражением для потенциальной энергии гapмонического осциллятора E=kx2/2 приходим к выводу, что величина

 (6.4)

является аналогом коэффициента жесткости пружины гармонического ocциллятора, т. е, частица, находящаяся в области действия потенциала Лейнарда-Джонсона, при малых смещениях от точки минимума будет совершать линейные гapмонические колебания с периодом .

Перейдя в (6.1) к безразмерным переменным , , и учитывая выражение (6.4), получаем окончательное выражение для безразмерной системы уравнений движения:

 (6.5)

Система дифференциальных уравнений (6.5), дополненная начальными условиями , является математической моделью рассматриваемой статистической системы.[6]

После составления математической модели системы, состоящей из большого числа взаимодействующих частиц, следует выбрать численный алгоритм решения, от правильного выбора котoрогo напрямую зависит точность решения. Контроль за устойчивостью численного решения можно осуществлять, следя за полной энергией системы, величина которой в идеальном случае должна оставаться постоянной. Анализ алгоритмов низкого порядка точности, таких как алгоритм Эйлера и алгоритм Эйлера-Кроммера. показывает, что данные алгоритмы не могут обеспечить сохранение энергии на временных интервалах, рассматриваемых при моделировании молекулярной динамики. В этих условиях приходится применять вычислительные алгоритмы, имеющие более высокий порядок точности, одним из которых является алгоритм Верле.[1]

Покажем данный алгоритм на примере решения системы уравнений одномерного движения частицы:

*.*

Запишем разложение зависимостей *vn*+1 ≡ *v*(*tn* + Δ*t*) и *xn*+1 ≡ *x*(*tn* + Δ*t*) ряд Тэйлора

 (6.6)

. (6.7)

Замечая, чтоперепишем (6.6), (6.7) в следующем виде

 (6.8)

 (6.9)

По аналогии запишем разложение в ряд Тэйлора для xn-1=x(t-Δt)

 (6.10)

Сложив (6.8) и (6.10), получим

xn+1+xn-1=2xn+an(Δt)2 , (6.11)

откуда

xn+1=2xn -xn-1+an(Δt)2 . (6.12)

Вычитая (6.11) из (6.12), окончательно получим

 . (6.13).

Таким образом формулы алгоритма Верле имеют вид:

xn+1=2xn -xn-1+an(Δt)2

.

Глобальная погрешность алгоритма Верле, реализуемого формулами (6.12), (6.13), имеет третий порядок для координаты и второй порядок для скорости. Отметим, что скорость не участвует в интегрировании уравнений движения, поэтому в литературе, IIосвященной численным методам, данный алгоритм называется «неявной симметричной разностной схемой», Очевид­ный недостаток неявной разностной схемы состоит в том, что он не являет­ся самостартующим, поэтому приходится использовать другой алгоритм для получения нескольких первых точек.

Отмеченный недостаток можно устранить, добавив и вычтя из обеих частей равенства (6.10) величину Xn /2:

 . (6.13)

Из (6.12) найдем

 (6.14)

поэтому (6.12) можно записать в виде

 (6.15)

Поступая аналогично, перепишем (6.13) для υn+1 и (6.12) для xn+2:

 (6.16)

 (6.17)

соответственно.

Подставив (6.17) в (6.16), получаем

 .(6.18)

Затем, повторяя описанную процедуру Хn+1 из (6.12) и подставив x n+1 в (6.18), после очевидных выкладок окончательно получим

. (6.19)

Вычислительная схема, задаваемая выражениями (6.15), (6.19)

,

 мaтe­матически эквивалентна алгоритму Верле. [7]

Данная схема, называемая скоростной формой алгоритма Верле, является самостартую­щей, а потому не требует использования каких­-либо дополнительных вычислительных алгоритмов.

При использовании метода МД для моделирования, как правило, предполагается, что рассматриваемая система нa­ходится в некоторой кубической ячейке ­ МД-­ячейке. Будем считать, что МД-­ячейка имеет линейный размер L, ее объем V = LЗ. Использование куби­ческой решетки порождает шесть нежелательных поверхностей. Частицы, отраженные от этих поверхностей, будут возвращаться внутрь ячейки, по­ этому гpани ячейки будут вносить значительный вклад в макроскопические характеристики системы, особенно для систем с малым количеством час­тиц. для уменьшения описываемого эффекта принято вводить периодиче­ские граничные условия (рис. ), математическая формулировка которых для любой наблюдаемой величины А имеет вид:

, ( 6.20)

где n = (n1, n2, n3) , а n1, n2, n3 ­ произвольные целые числа.



Рис. 6.1 Пример периодических граничных условий в двумерном случае, правило ближайшей частицы означает, что расстояние между частицами 1 и 2 определяется длиной вектора, обозначенною двунаправленной стрелкой.

Данный алгоритм имеет следующую вычислительную реализацию: при пересечении частицей грани основной ячейки она возвращается в ячейку через противоположную грань с той же скоростью, Введением периодиче­ских граничных условий устраняется влияние граней и вводится квазибесконечный объем для более точного описания макроскопической системы, т. е. МД­ячейка оказывается «встроенной» в среду. Каждая компонента pa­диус-­вектора трансляции является числом между нулем и L, Для i­-й части­цы, находящейся в точке с радиус-­вектором , имеются отображения частицы в точках с радиус-­векторами , где ­n - целочисленный вектор.

Для выбранных граничных условий потенциальная энергия принимает следующий вид:

. (6.21)

Для тoгo, чтобы избежать вычисления бесконечной суммы в (6.21), принимается следующее правило: расстояние между частицами, расположенными в точках с радиус-векторами соответственно, определяется как по всем n. Данное правило означает, что частица, находящаяся в базисной ячейке взаимодействует с каждой из N­-1 частицей в базисной ячейке или со своими ближайшими отображениями (рис. 6.1). Важно понимать, что использование данного пра­вила приводит к «обрезанию» потенциала на расстояниях rc>L/2.

Это приводит к потере фонового вклада удаленных частиц, поэтому для устранения эффекта конечности системы значение L должно выбираться достаточно большим, чтобы силы, действующие на расстояниях больших L/2, были пренебрежимо малы. Отметим, что более правильный подход состоит в учете взаимодействия каждой частицы со своим отображением, но он является очень затратным с точки зрения времени решения задачи.

Сформулируем окончательно алгоритм метода МД:

1. Задать число частиц системы N.

2. Задать начальную конфигурацию системы (совокупность координат скоростей частиц)

3. Задать h ­ шаг интегрирования системы дифференциальных yрaвнений .

4. Задать Nh ­ число шагов, в которых вычисляются решения системы

дифференциальных уравнений (6.5),

1. Вычислить в соответствии с формулами

 и учетом периодических граничных условий значения координат ; и скоростей i = 0,1,.. . N в по­следовательные моменты времени tn i = 0,1,..., Nh.

Рассматриваемая статистическая система является детерминированной, поскольку для описания ее поведения решается задача Коши системы линейных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами. При этом получаемые решения напрямую зависят от начальных условий (начальной конфигypации системы). Отметим, что их правильный выбор оказывается далеко не простой задачей. Один из возможных вариантов задания начальных условий размещение частиц в узлах некоторой прямоугольной сетки (размер которой, как очевидно, должен быть меньше размера МД-ячейки) и задании векторов их скоростей случайным образом, например, с помощью генератора случайных чисел с заданным законом распределения.[6]

Для решения поставленной задачи оказывается удобным сначала создать 1) функцию, возвращающей начальную конфигурацию системы; 2) функцию, возвращающую мгновенные ускорения каждой частицы системы и мгновеннoe значение потенциальной энергии; 3) функцию, возвращающую значения координат, составляющих скорости и ускорений вдоль соответствующих координатных осей; 4) функцию, возвращающей составной массив, содержащий значения координат, проекций скоростей и ускорений на соответствующие координатные оси в узлах временной сетки.

### Задание к работе

В соответствии с вариантом, рассчитать конфигурации системы и построить графики распределения частиц:

1. В начальный момент времени (t=0)..
2. В середине расчетного периода (t=0.5).
3. В конечный момент времени (t=1).

Построить графики зависимости кинетической, потенциальной энергии и полной от времени, приходящейся на одну частицу. Построить график зависимости числа частиц в левой половине ящика от времени.

Шаг по времени dt=10-4, число шагов 104.

*Таблица 6.1*

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| № варианта | Размер начальной ячейки Nx=Ny | Число частиц | Размер МД-ячейки | Максимальная скорость |
| 1 | 5 | Nx\*Ny | 8 | 0.2 |
| 2 | 9 | Nx\*Ny | 12 | 0.3 |
| 3 | 15 | Nx\*Ny | 18 | 0.4 |
| 4 | 25 | Nx\*Ny | 28 | 0.5 |
| 5 | 35 | Nx\*Ny | 38 | 0.6 |
| 6 | 45 | Nx\*Ny | 48 | 0.1 |
| 7 | 55 | Nx\*Ny | 58 | 0.2 |
| 8 | 65 | Nx\*Ny | 68 | 0.3 |

# Контрольные вопросы

1. В чем состоит идея метода молекулярной динамики?
2. Что из себя представляет радиус усечения потенциала?
3. Привести формулировку расчетной схемы Верле.
4. В чем заключается процесс обезразмеривания системы уравнений движения?

# Лабораторная работа «Моделирование процесса формирования нанокластеров»

Математические модели, использующиеся при описании процессов агрегации, основанные на дискретном уравнении Смолуховского, его непрерывном аналоге и их многочисленных модификациях, достаточно хорошо описывают процессы, протекающие при процессах образования нанокластеров.

Дискретный вариант кинетического уравнения коагуляции впервые сформулировал М. Смолуховский, рассматривая броуновскую коагуляцию в коллоидах. Предполагалось, что дисперсная система пространственно однородна. В начальный момент времени имеются агрегаты различной массы, кратной массе одной частицы m. Если агрегат состоит из k частиц, то его масса mk. Под действием броуновских флуктуаций агрегаты сближаются, сталкиваются и с некоторой вероятностью слипаются, образуя новые частицы с массой, равной сумме масс столкнувшихся частиц. Дисперсная система предполагается настолько слабоконцентрированной, чтобы можно было рассматривать лишь парные столкновения, а тройным и и более высокого порядка - пренебречь. Также предполагалось, что на вероятность сближения, столкновения и слипания двух агрегатов пренебрежимо мало влияет наличие других агрегатов. Парные столкновения могут приводить к образованию агрегата из k частиц, если сталкиваются и слипаются агрегаты из k-p и p частиц, но могут способствовать и уходу агрегата из класса k-частичных, если он слипается с агрегатом из p частиц. Таким образом, в кинетическом уравнении Смолуховского вводятся положительные и отрицательные источники:

, (7.1)

где - ядро кинетического уравнения коагуляции, соответствующее вероятности столкновения и слипания агрегатов из k-p и p частиц, что определяется микрофизикой движения и взаимодействия агрегатов в дисперсионной фазе.[10]

Система уравнений Смолуховского представляет собой систему обыкновенных дифференциальных уравнений относительно концентраций частиц данного вида с начальными условиями – начальными концентрациями.

Математически данная задача представляет собой задачу Коши. Существует множество методов решения задачи Коши, например классический метод Рунге-Кутты (метод Рунге-Кутты 4 порядка) [3]. Рассмотрим данный метод. Пусть дана система дифференциальных уравнений в матричном виде

,

с начальным условием *n(t0)=n0*, где

.

Зададим шаг h и введем обозначения ti=t0+i\*h, ni=n(ti), запишем метод Рунге-Кутты 4 порядка для системы уравнений:

(7.2)

Модификация модели Смолуховского для нанорастворов учитывает образование трех групп агрегатов: маленьких, средних и больших, которые назовем мономерами {1}, димерами {2} и тримерами {3} соответственно. Образование и разрушение агрегатов в нанорастворе описываются следующими процессами:

1. Слипание мономера с димером с образованием тримера или распад тримера на мономер и димер .

2. Слипание мономера и тримера с последующим образованием двух димеров или слипание двух димеров с образованием мономера и тримера .

3. Слипание двух мономеров c образованием димера или распад димера на два мономера .

В приведенных кинетических схемах pij- коэффициенты слипания, а qi - распада. Дли них можно записать систему кинетических уравнений, описывающих изменение числовых концентраций нанокластеров в дисперсной системе:

 (7.3)

где n1, n2 и n3 – числовые концентрации мономеров, димеров и тримеров, причем n1+2n2+3n3=N - полное число мономеров в нанорастворе.

Решение системы (7.3) существует не при любых значениях констант pij и qi. Эти коэффициенты определяются экспериментально для каждого исследуемого полимера. В силу нелинейности уравнений система (7.3) может описывать сложное динамическое поведение агрегирующего полимерного раствора с образованием паттернов, хаотической динамикой и т.д.[10]

### Задание к работе

1. Решить уравнение Смолуховского для k=1,..11 (кластеры мономеры, димеры,… одинадцатимеры) на отрезке t=[0; 0.5] c шагом h=0.01. В качестве начального распределения концентрации взять 1) равномерное 2) нормальное распределение. Информацию о ядре коагуляции взять из таблицы по вариантам . Построить гистограммы концентраций для t=0, t=5h, t=20h, t=30h.
2. Решить модификацию модели Смолуховского на отрезке t=[0; 0.5] c шагом h=0.01. В качестве начального распределения концентрации взять либо равномерное, либо нормальное распределение – исходя из номера варианта(табл. 7.1). Информацию о ядре коагуляции взять из таблицы (pi=qi). Построить гистограммы концентраций для t=0, t=5h, t=20h, t=30h.

*Таблица 7.1*

|  |  |
| --- | --- |
| № варианта | Ядро коагуляции K(x,y) |
| 1 | x+y |
| 2 | x2/3+y2/3 |
| 3 | (x+y)( x2/3+y2/3) |
| 4 | | x2/3-y2/3| |
| 5 | xy |
| 6 | (x1/3+y1/3)3 |
| 7 | [(x-1/3+y-1/3)(x1/3+y1/3)]3 |
| 8 | , a=10-10 |

# Контрольные вопросы

1. Привести основные условия применимости модели Смолуховского
2. Процессы какого рода описываются уравнением Смолуховского?
3. Какие методы решения уравнения Смолуховского существуют?

# Заключение

В последнее десятилетие появляются работы общеметодического и даже философского характера, посвященные будущему математическогомоделирования, направлениям научных супервычислений в физике, компьютерным технологиям петафлопных масштабов, нанотехнологиям.

На повестку дня выходят сверхзадачи новых рубежей изучения окружающего мира, требующие для своего решения петавычислений и казавшиеся фантастическими еще десятилетие назад: молекулярная биология, генная инженерия и медицина, нанотехнологии и наноматериалы, изменения климата, долгосрочный прогноз погоды и природные катастрофы, мониторинг окружающей среды, антропогенных воздействий и экологических процессов, геофизика, управление жизненным циклом производства, разработка новых видов вооружений и т.д. Путевой картой междисциплинарных исследований становятся разномасштабные явления микро- и макромира, обратные задачи идентификации параметрических моделей, оптимизации технологических процессов и проектирования. Крупномасштабные компьютерные эксперименты в тесном сочетании с теоретическими исследованиями и натурными экспериментами становятся основным орудием человеческого познания[11].

# Рекомендательный Библиографический список

1. Аксенова Е.В., Кшевецкий М.С. Физический практикум Вычислительные методы исследования магнитной гидроинамики: учебно-методическое пособие / Е.В. Аксенова, М.С. Кшевецкий. – Спб.: СПбГУ, 2009. – 50 с.
2. Биндер К. Методы Монте-Карло в статистической физике / К. Биндер. – М.: Мир, 1982.
3. Вержбицкий В.М. Численные методы (математический анализ и обыкновенные дифференциальные уравнения) / В.М. Вержбицкий. – М.: Высшая школа, 2001. – 382 с. – ISBN 5-06-003982-Х.
4. Зализняк В.Е. Основы вычислительной физики. Часть 2. Введение в методы частиц / В.Е. Зализняк. – Москва – Ижевск: НИЦ Регулярная и хаотическая динамика: Институт компьютерных исследований, 2006. – 156 с.
5. Ибрагимов И.М., Ковшов А. Н., Назаров Ю. Ф. Основы компьютерного моделирования наносистем: учеб. пособие. / И.М. Ибрагимов, А.Н. Ковшов, Ю.Ф. Назаров. – СПб.: Издательство Ланъ, 2010. – 384 с. – ISDN 978·5·8114·1032·3
6. Поршнев С.В. Компьютерное моделирование физических процессов в пакете MATLAB. / С.В. Поршнев. –­ М.: горячая линия ­ Телеком, 2003. – ­ 592 с. – ISBN 5-93517­128­7
7. Коткин Г. Л., Черкасский В. С. Компьютерное моделирование физических процессов с использованием MATLAB: учеб. пособие / Г.Л. Коткин, В.С Черкасский. – Новосиб. ун-т. Новосибирск, 2001. 173 с.
8. Колмаков Ю.Н., Пекар Ю.А. и др. Основы квантовой теории и атомной физики: учеб. пособие /Ю.Н.Колмаков, Ю.А.Пекар, Л.С.Лежнева, В.А.Семин. – Тул.гос.ун-т. – Тула, 2005. – 147 с. – ISBN 5 – 7679 – 0352 – 2
9. Урусов В.С., Еремин Н.Н. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов / В.С.Урусов, Н.Н. Еремин. – М.: ГЕОС, 2012. 428 с. – ISBN 978-5-89118-581-0
10. Черевко В.А., Кизилова Н.Н. Математические модели агрегации частиц в биоколлоидах и суспензиях. / В.А. Черевко, Н.Н. Кизилова // Ученый, Учитель, Человек. К 85-летию со дня рождения И.Е.Тарапова. – Харьков: Новое слово. – 2011. – с. 299-320. – ISBN 978-617-568-65-0.
11. Новая научная дисциплина — математическое моделирование процессов и явлений — становится третьим путем человеческого познания наряду с теоретическими и экспериментальными исследованиями. [Электронный ресурс] //Режим доступа<http://ugrafmsh.ru/version/ru/content/page_6048.html> (дата обращения 20.05.2013)