

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОБРАБОТКА ДАННЫХ

УДК 519.688+536.4.032.2
doi: 10.18101/2304-5728-2017-1-66-71

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ПРОЦЕССА АДИАБАТНОГО РАСШИРЕНИЯ

© Герман Евгений Иванович
преподаватель кафедры общей физики
Бурятский государственный университет
Россия, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: net-admin@list.ru

© Цыдыпов Шулун Балдоржиевич
доктор технических наук, заведующий кафедрой общей физики
Бурятский государственный университет
Россия, 670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
E-mail: shulun@bsu.ru

Предложена методика компьютерного моделирования процесса адиабатного расширения молекулярных систем. С использованием предложенной методики произведен расчет адиабатической сжимаемости.

Ключевые слова: молекулярная динамика, численное интегрирование, адиабатическое расширение, адиабатическая сжимаемость.

Введение

Математическое моделирование и оптимальное численное решение дифференциальных уравнений первого и второго порядка, описывающих процессы происходящие в молекулярных системах, позволяют прогнозировать свойства известных и вновь синтезируемых материалов в труднодоступных для натурального эксперимента условиях, в которых поведение свойств вещества малоизученно.

Существует ряд программных продуктов позволяющих моделировать молекулярные системы в равновесных состояниях. Однако, эти программные продукты применимы для моделирования состояний с заданными термодинамическими параметрами (ансамблей) и малопригодны для имитации термодинамических процессов (охлаждение, прессование, расширение).

Довольно широко применимо моделирование процесса изохорного охлаждения [1, 2]. Нами была предложена и апробирована методика моделирования процесса изобарного охлаждения [3].

Остается открытым вопрос создания методики проведения имитационного моделирования процесса адиабатического расширения, позволяющих детально проследивать динамику таких свойств как адиабатическая сжимаемость, скорость звука.

1. Классическая молекулярная динамика

Уравнения движения частиц молекулярной системы определяются из формы потенциала взаимодействия

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i(t)}{dt^2} = - \sum_j^{N-1} \nabla \Phi(\vec{r}_{ij}), \quad (1)$$

где m – масса частицы, \vec{r} – радиус вектор частицы. Для системы инертных частиц хорошо подходит модель взаимодействия, предложенная Леннард-Джонсом:

$$\Phi(\vec{r}_{ij}) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) \quad (2)$$

где ε – глубина потенциальной ямы, σ – эффективный размер частицы.

Система дифференциальных уравнений (1) при значительном количестве частиц аналитически нерешаема, поэтому для расчета траекторий движения прибегают к численному интегрированию. Для этого разложим векторы положения частиц в моменты времени $t+\Delta t$ и $t-\Delta t$ в ряд Тейлора:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = \vec{r}(t) + \left. \frac{\partial \vec{r}(t + \Delta t)}{\partial t} \right|_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta t + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \vec{r}(t + \Delta t)}{\partial t^2} \right|_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta t^2 + \left. \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \vec{r}(t + \Delta t)}{\partial t^3} \right|_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta t^3 + O(\Delta t^4), \quad (3)$$

$$\vec{r}(t - \Delta t) = \vec{r}(t) - \left. \frac{\partial \vec{r}(t + \Delta t)}{\partial t} \right|_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta t + \left. \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \vec{r}(t + \Delta t)}{\partial t^2} \right|_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta t^2 - \left. \frac{1}{6} \frac{\partial^3 \vec{r}(t + \Delta t)}{\partial t^3} \right|_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta t^3 + O(\Delta t^4). \quad (4)$$

Складывая выражения (3) и (4), получим основное уравнение метода численного интегрирования Верле [4]

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4), \quad (5)$$

где $\vec{a}(t) = \frac{\partial^2 \vec{r}}{\partial t^2}$ – ускорение частицы, определяемое из (1). Метод интегрирования описываемый выражением (5) несколько неудобен, так как для начальной реализации его необходимо получение нескольких точек координат с использованием других методов численного интегрирования.

Вычитая (3) из (4) выразим скорость $\vec{v}(t)$

$$\vec{v}(t) = \frac{\partial \vec{r}(t)}{\partial t} = \frac{\vec{r}(t + \Delta t) - \vec{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t}. \quad (6)$$

Таким же образом получим выражение для скорости на момент времени $t+\Delta t$:

$$\begin{aligned} \bar{v}(t + \Delta t) &= \frac{\bar{r}(t + 2\Delta t) - \bar{r}(t)}{2\Delta t} = \frac{2\bar{r}(t + \Delta t) - \bar{r}(t) + a(t + \Delta t)\Delta t^2 - \bar{r}(t)}{2\Delta t} = \\ &= \frac{\bar{r}(t + \Delta t) - \bar{r}(t)}{\Delta t} + \frac{1}{2}a(t + \Delta t)\Delta t = \\ &= \frac{\bar{r}(t) + \bar{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 - \bar{r}(t)}{\Delta t} + \frac{1}{2}a(t + \Delta t) = \bar{v}(t) + \frac{1}{2}[a(t) + a(t + \Delta t)]\Delta t. \end{aligned} \quad (7)$$

Выражения (3) и (7) в совокупности представляют алгоритм Верле в скоростной форме для численного интегрирования уравнений движения [5].

В отсутствие внешних сил система частиц приходит к термодинамическому равновесию с заданными температурой, плотностью и давлением.

2. Моделирование адиабатного расширения

Проведение эксперимента, моделирующего процесс адиабатического расширения, предполагает модернизацию алгоритма путем введения процедуры изменения размеров ячейки моделирования (процесс расширения системы) и процедуры корректировки скоростей частиц для контроля энтропии.

Предлагаемая методика моделирования такого процесса включает следующие этапы:

1. На протяжении заданного количества итераций моделирования n производится усреднение давления $\langle P_1 \rangle$ и внутренней энергии системы $\langle E_1 \rangle$ (для времени моделирования $\Delta t = 10^{-15}$ с количество итераций усреднения порядка 1000).

2. Производится увеличение размеров ячейки моделирования и расстояния между частицами на величину dV , характеризующую скорость расширения.

3. Определяются средние производной вириала, кинетическая $\langle E_{k2} \rangle$ и потенциальная $\langle U_2 \rangle$ энергии полученной системы для следующих n итераций моделирования.

4. Производится корректировка скоростей системы на коэффициент k , выводимый из нижеследующих соображений.

Запишем условие отсутствия притока-оттока тепла

$$0 = \langle E_{k2}^* \rangle + \langle U_2 \rangle - \langle E_1 \rangle - \frac{P_1 + P_2}{2} \Delta V, \quad (8)$$

здесь $\langle E_{k2}^* \rangle$ – средняя кинетическая энергия, которой должна обладать система после расширения для выполнения условия постоянства энтропии. В свою очередь давление P_2 определяется из теоремы о вириале

$$P_2 = \frac{\rho}{3} \left(2 \langle E_{k2}^* \rangle - \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i} r_{ij} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{ij}} \right\rangle \right). \quad (9)$$

Подставив (9) в (8), выразим $\langle E_{k2}^* \rangle$ и затем произведем нормировку $\langle E_{k2}^* \rangle / \langle E_{k2} \rangle$, соответствующий нормировочный коэффициент для скоростей частиц системы определится выражением

$$k = \sqrt{\frac{\langle E_1 \rangle - \langle U_2 \rangle - \frac{dV}{2} \left(\langle P_1 \rangle - \frac{\rho}{3N} \left\langle \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{ij}} \right\rangle \right)}{\left(1 + \frac{\rho}{3N} \right) \langle E_{k2} \rangle}}. \quad (10)$$

5. Повторяем пункты 1–4 до установления необходимого объема.

Фазовая траектория участков усреднения (пункт 3), последующих непосредственно после актов изменения объема, будет отлична от траектории адиабатического процесса, но дискретные состояния после корректировки кинетической энергии будут соответствовать адиабате.

Стоит отметить, что данная методика пригодна для моделирования медленного расширения, так как в случае больших значений dV выражение (8) перестает отвечать требованиям корректности численного интегрирования.

Метод моделирования процесса адиабатного расширения открывает возможности численного расчета адиабатической сжимаемости, которую очень трудно измерить на практике

$$\beta_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dP} \right)_s. \quad (11)$$

3. Апробация

Предложенный метод моделирования реализован в программном комплексе MDDx11 [6].

В целях апробации методики была произведена инициализация систем из 1000 частиц аргона ($\varepsilon/k=119.8$ К, $\sigma=3.405$ Å) в различных температурных точках изобары со значением давления 4 МПа. Для полученного набора стартовых конфигураций была проведена серия компьютерных экспериментов, моделирующих процессы адиабатного расширения с изменением плотности 0,5 % от плотности стартовой фазовой точки. Значения удельных объемов начальных конфигураций, значения удельных объемов, полученные в результате расширения и соответствующие значения давления подставлялись в выражение (11) для вычисления β_s . Рассчитанные по результатам компьютерного моделирования значения адиабатической сжимаемости представлены на рис. 1.

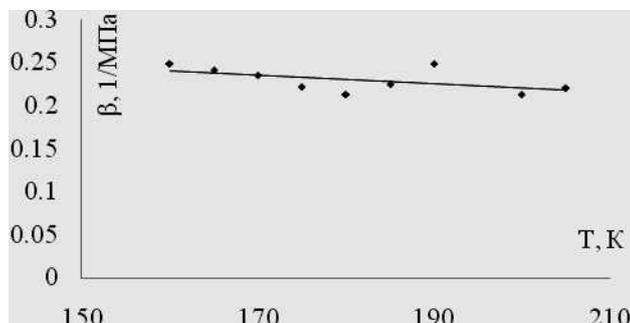


Рис. 1. Адиабатическая сжимаемость аргона при давлении 4 МПа по данным компьютерных экспериментов, моделирующих адиабатическое расширение в окрестностях фазовых точек изобары

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [7].

Заключение

Предложена методика компьютерного моделирования процесса адиабатического расширения молекулярных систем. На моделях систем частиц аргона произведена апробация методики и получены значения адиабатической сжимаемости. Методика моделирования физически обоснована, а результаты апробации хорошо согласуются с литературными данными.

Литература

1. Yonezawa F., Sakamoto S. Molecular dynamics study of fluctuation and relaxation in disordered systems - liquid and glass // Proc. of the 23th Taniguchi symp., Kashikojima, Japan, Nov. 6-9, 1990. Berlin etc.: Springer. 1992.
2. Angell C. A., Clarke J. H. R., Woodcock L. V. Interaction potentials and glass formation: a survey of computer experiments // Adv. Chem. Phys. 1981. Vol. 48. P. 397 – 453.
3. Цыдыпов Ш. Б., Герман Е. И., Парфенов В. Н. Моделирование методом молекулярной динамики эволюции структурных характеристик аргона в области стеклования // Физика и химия стекла. — 2017. — Т. 43, № 1. — С. 62 – 68.
4. Хеерман Д. В. Методы компьютерного эксперимента в физике. — М.: Наука, 1990.
5. Rapaport D. C. The Art of Molecular Dynamics Simulation / D.C. Rapaport. — Cambridge: Cambridge University Press, 2004. — 564 p.
6. Свид. 2016617783 Российская Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ. Программа моделирования молекулярных систем MDDX11 / Е.И. Герман; заявитель и правообладатель Е.И. Герман (RU). — №2016615005; заявл. 20.08.2016; опубл. 14.07.2016, Реестр программ для ЭВМ. — 1 с.
7. Thermophysical Properties of Fluid Systems [Электронный ресурс]. — NIST. — Режим доступа: <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>, свободный. — Загл. с экрана.

Е. И. Герман, Ш. Б. Цыдыпов. Молекулярная динамика процесса адиабатного расширения

MOLECULAR DYNAMICS OF ADIABATIC EXPANSION

Evgeniy I. German

Lecturer, Department of General Physics
Buryat State University
24a Smolina St., Ulan-Ude 670000, Russia

Shulun B. Tsydypov

Dr. Sci. (Engineering), Department of General Physics
Buryat State University
24a Smolina St., Ulan-Ude 670000, Russia

A method for computer simulation of the process of adiabatic expansion of molecular systems is proposed. Using this method, we have calculated the adiabatic compressibility.

Keywords: molecular dynamics, numerical integration, adiabatic expansion, adiabatic compressibility.