



О ВЫБОРЕ ПАРАМЕТРОВ ПРИ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

И.В. Фельдштейн, Н. Ногі

В работе рассмотрен подход к выбору параметров межатомного потенциала, используемого при молекулярно-динамическом моделировании. Подход основан на анализе зависимости такой термодинамической характеристики, как уравнение состояния от параметров потенциала и выборе тех из них, которые дают результат, наиболее близкий к экспериментальным данным. Продемонстрировано применение подхода для аргона и неона при высоких (сотни МПа) давлениях.

Введение. Метод молекулярной динамики

Одним из наиболее эффективных методов моделирования поведения и свойств самых разных сред – газов, жидкостей, твердых тел – получающим все большее распространение с развитием вычислительной техники, является молекулярно-динамическое моделирование [1,2] (о некоторых приложениях см., например, [3]). Суть его состоит в представлении рассматриваемой среды в виде ансамбля взаимодействующих частиц. Динамика частиц описывается в рамках ньютоновской механики, а взаимодействие определяется парным потенциалом (иногда вводят более сложные, например, трехчастичные потенциалы). То есть, если задан потенциал взаимодействия частиц U , то динамика i -й частицы описывается следующим уравнением:

$$m d^2 \mathbf{r}_i / dt^2 = - \sum_{j=1, j \neq i}^N \partial U(r_{ij}) / \partial \mathbf{r}_i, \quad (1.1)$$

где m – масса частицы; N – количество частиц; \mathbf{r}_i – радиус-вектор i -й частицы, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Или

$$m d^2 \mathbf{r}_i / dt^2 = \sum_{j=1, j \neq i}^N \mathbf{f}_{ij}, \quad \text{где } \mathbf{f}_{ij} = - \partial U(r_{ij}) / \partial \mathbf{r}_i. \quad (1.2)$$

Таким образом, процедура молекулярно-динамического моделирования заключается в решении системы уравнений (1.2). Выбор начальных данных представляет собой задание координат и скоростей. Координаты частиц часто выбирают равномерно распределенными в некоторой пространственной ячейке (размер ячейки определяется количеством частиц и заданной плотностью). Дополнительно требуется задание граничных условий. Это может быть: условие «твердых стенок» – на границе ячейки происходит упругое отражение частицы; периодические граничные условия – наряду с пространственной ячейкой,

поведение частиц в которой моделируется уравнением (1.2), рассматриваются фиктивные ячейки, получающиеся из исходной сдвигом (двумерный случай представлен на рис. 1). При вычислении сил, действующих на частицу, принимают во внимание влияние, оказываемое фиктивными частицами. Начальные скорости задаются случайным образом с учетом двух условий: средняя скорость должна равняться нулю, а средний квадрат скорости – соответствовать выбранной температуре.

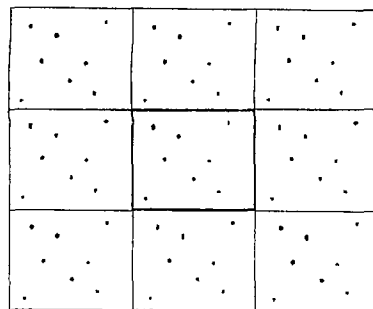


Рис. 1. Периодические граничные условия в двумерном случае

На основе решения системы уравнений (1.2) могут быть оценены некоторые характеристики среды – давление, коэффициенты переноса, корреляции скоростей и т.д. В настоящей статье мы рассматриваем влияние параметров межчастичного потенциала на точность оценки уравнения состояния при фиксированной температуре – то есть зависимость давления от плотности $P=P(\rho)$. Выражение для давления имеет вид

$$PV = NkT + 1/d \langle \sum_{i,j,i < j}^N \mathbf{r}_{ij} \mathbf{f}_{ij} \rangle. \quad (2)$$

Здесь P – давление; V – объем, занимаемый N частицами; k – постоянная Больцмана; T – температура; d – размерность системы (в дальнейшем всегда $d=3$); скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по времени. При отсутствии взаимодействия выражение (2) приобретает форму уравнения состояния идеального газа $PV=NkT$.

Выбор формы потенциала зависит от конкретной задачи. Так, свойства газов (включая некоторые фазовые переходы) могут быть описаны с помощью потенциала в форме «жесткой стенки», равного нулю при расстояниях, больших некоторого критического, и бесконечности при меньших [4]. В случае ионизированного газа необходимо учитывать кулоновское взаимодействие, пропорциональное $1/r_{ij}$. Малые колебания атомов в узлах кристаллической решетки могут быть описаны упругим потенциалом, пропорциональным $|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{ij}^0|^2$ (\mathbf{r}_{ij}^0 – расстояние между i -й и j -й частицами в равновесии) и т.д.

Выбор потенциала должен отражать взаимодействие двух систем зарядов. Это взаимодействие может быть представлено в форме ряда по обратным степеням расстояния r [5, 6]

$$U = \sum_k a_k / r^k.$$

Для электрически нейтральных систем первый ненулевой член пропорционален шестой степени $1/r$ и определяет диполь – дипольное взаимодействие $U_{\text{dipol-dipol}} \sim 1/r^6$. Как правило, этот член присутствует во всех аппроксимациях межчастичного потенциала и описывает его притягивающую часть, действующую на больших расстояниях. Наряду с ним требуется задание отталкивающей компоненты. Полный вид потенциала может быть определен, исходя из экспериментальных данных или прямых квантовых вычислений (так называемого *ab initio* моделирования [7,8]). Любой из этих подходов дает некоторое приближение и, соответственно, приближенными являются результаты молекулярно-динамического моделирования. Точность приближения зависит как от выбора функциональной зависимости, так и параметров, в нее входящих.

Вопрос выбора параметров потенциала для различных видов функциональных зависимостей рассматривается в целом ряде работ (см., например, [7,9–11] и ссылки в этих работах). Однако параметры, как правило, оцениваются по косвенным показателям, например, таким как определяемый в экспериментах минимум потенциала и его положение (межчастичное расстояние,

при котором он достигается). В настоящей работе мы не рассматриваем вопрос выбора функциональной зависимости, а ограничиваемся анализом влияния параметров в случае потенциала Леннарда-Джонса (Lennard-Jones), введенного в 1924 году [12,13] и имеющего следующий вид:

$$U(r) = k\varepsilon[(\sigma/r)^n - (\sigma/r)^m], \quad k = n/(n-m)(n/m)^{m/(n-m)}.$$

Особое место (по частоте использования) в молекулярно-динамическом моделировании занимает его частная реализация при $n=12, m=6$

$$U(r) = 4\varepsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6].$$

Такой вид потенциала приводит к следующему выражению для силы взаимодействия двух частиц i и j :

$$f_{ij} = 48\varepsilon/\sigma[(\sigma/r_{ij})^{13} - 0.5(\sigma/r_{ij})^7](r_{ij}/r_{ij}).$$

В отличие от ряда работ, рассматривающих вопрос выбора параметров, в данной работе рассматривается подход, основанный на непосредственном анализе влияния параметров нелинейной среды на ее интегральные характеристики, оцениваемые при молекулярно-динамическом моделировании (см. также [14]). В такой постановке задача является разновидностью обратных задач.

Как правило, при проведении вычислений используют безразмерные переменные $r \rightarrow r\sigma$, $f \rightarrow fA$ ($A = \varepsilon/\sigma$), $t \rightarrow t(m\sigma/A)^{1/2}$. В этих переменных уравнение (1.2) имеет вид

$$d^2\mathbf{r}_i/dt^2 = \sum_{j=1, j \neq i}^N 48(1/r_{ij}^{14} - 0.5/r_{ij}^8)\mathbf{r}_{ij}. \quad (3)$$

В данной работе для интегрирования уравнения (3) использовался явный метод Адамса 5-го порядка. Для уравнения $\dot{y}=f$ его конечно-разностная формула записывается следующим образом [15]:

$$y_{n+5} = y_{n+4} + 1/720 h(1901f_{n+4} - 2774f_{n+3} + 2616f_{n+2} - 1274f_{n+1} + 251f_n),$$

где h – шаг интегрирования (в работе $h=0.001$). Нами рассматривалась система, состоящая из 1000 частиц при периодических граничных условиях. Точность оценки давления для разных расчетов варьировалась в пределах $0.1 \div 1\%$ и в среднем составляла 0.2% .

Выбор параметров потенциала

Рассмотрим возможность оценки параметров потенциала межчастичного взаимодействия, исходя из сопоставления экспериментальных данных и результатов численного моделирования. Целью такого подхода является получение параметров, при которых результаты молекулярно-динамического моделирования наиболее близки к наблюдаемым в экспериментах. В качестве анализируемой зависимости рассматривается уравнение состояния, то есть зависимость давления от плотности частиц $P=P(\rho)$, $\rho=N/V$, при фиксированной температуре.

Пусть $P^{\text{exp}}(\rho)$ – экспериментально полученная зависимость, а $P^{\text{num}}(\rho, \alpha)$ – результат вычислений при параметре α (выбор параметров рассматривается далее). Введем «расстояние» между P^{exp} и P^{num} (зависящее от α) следующим образом:

$$\Delta(\alpha) = \int (P^{\text{exp}}(\rho) - P^{\text{num}}(\rho, \alpha))^2 d\rho$$

или для M дискретно заданных значений P_k^{exp} и P_k^{num} при ρ_k

$$\Delta(\alpha) = \sum_{k=1}^M (P_k^{\text{exp}} - P_k^{\text{num}})^2. \quad (4)$$

Будем называть «оптимальным» то значение α , которое соответствует минимуму $\Delta(\alpha)$.

В данной работе в качестве первого параметра рассматривается величина σ , определяющая характерное расстояние в системе (при $r=\sigma$ потенциал равен нулю). Для того, чтобы ввести другой параметр, обобщим потенциал Леннарда–Джонса следующим образом:

$$U(r) = 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - 2a(\sigma/r)^6].$$

В «классическом» потенциале $a=0.5$. В качестве второго параметра будем рассматривать a . Эта величина определяет соотношение притягивающей и отталкивающей компонент потенциала.

Величины σ и a при заданной форме потенциала и значениях плотности и температуры полностью определяют динамику частиц и величин, оцениваемых на ее основании, в том числе давления. Выбор начальных данных после переходного процесса не сказывается на оценках давления. Конец переходного процесса может быть определен, например, из анализа функции распределения по скоростям – из начального равномерного распределение становится максвелловским.

Отметим, что при изучении зависимости $\Delta(\sigma)$ нет необходимости проводить молекулярно–динамическое моделирование для каждого значения σ . Если значения давления P_k рассчитаны для значений плотностей ρ_k при $\sigma=\sigma_0$, то результаты для $\sigma=\sigma_1$ получаются следующим образом:

$$\rho_k \rightarrow \rho_k \sigma_0^3 / \sigma_1^3, \quad P_k \rightarrow P_k \sigma_1^3 / \sigma_0^3. \quad (5)$$

Получить значения давлений при исходных значениях плотностей (для дальнейшего сравнения с данными экспериментов) можно путем интерполяции пересчитанных в соответствии с (5) результатов.

Результаты

Предложенный подход применен к оценке оптимальных параметров σ и a для аргона и неона при высоких давлениях (сотни МПа) и температурах в интервале 148÷298 К (для аргона) и при 298 К (для неона). Экспериментальные данные взяты из [16] и [8].

На рис. 2 представлены результаты расчета расстояния Δ в зависимости от σ

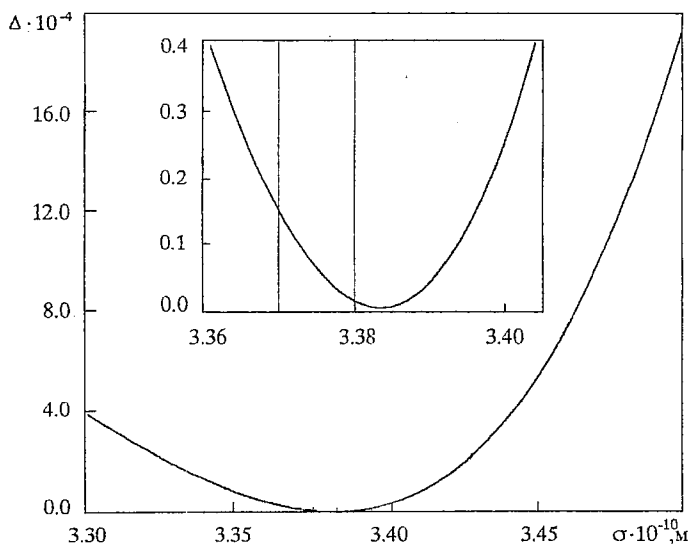


Рис. 2. Зависимость расстояния Δ от параметра σ для аргона

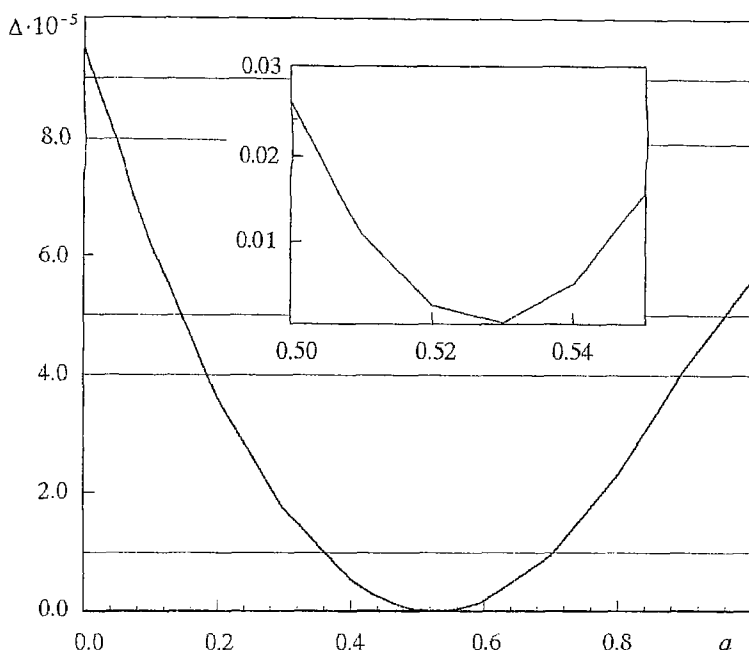


Рис. 3. Зависимость расстояния Δ от параметра a для аргона

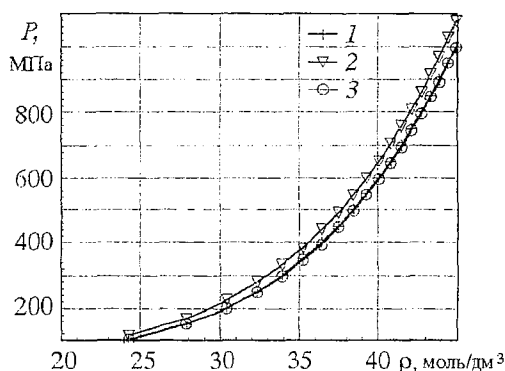


Рис. 4. Зависимость давления P от плотности ρ для аргона. Кривая 1 – результаты эксперимента; 2 – результаты расчета при $\sigma=3.4 \cdot 10^{-10}$ м, $a=0.5$; 3 – результаты расчета при $\sigma=3.384 \cdot 10^{-10}$ м, $a=0.53$

для аргона (ϵ соответствует 120 К). Минимум достигается при $\sigma=3.384 \cdot 10^{-10}$ м. Как правило, при расчетах для аргона σ принимается равной $3.4 \cdot 10^{-10}$ м [1]. Расстояние Δ при $\sigma=3.384 \cdot 10^{-10}$ м меньше, чем при $\sigma=3.4 \cdot 10^{-10}$ м, примерно в 43 раза.

Еще большего приближения к экспериментальным данным можно достичь, варьируя параметр a . На рис. 3 представлена зависимость $\Delta(a)$ для аргона. Минимум достигается при $a=0.53$ и его значение в 140 раз меньше расстояния при $a=0.5$.

Кривые зависимостей $P(\rho)$ для аргона при 298 К показаны на рис. 4. Видно, что кривая, полученная при оптимальных параметрах σ и a , почти

точно ложится на экспериментальные данные. Результаты подбора параметров при других температурах (148–273 К) дают те же значения оптимальных параметров.

Аналогичные расчеты были проведены для неона. Оптимальными параметрами для него являются $\sigma=2.278 \cdot 10^{-10}$ м, $a=0.53$. Выбор этих величин дает повышение точности до 30 раз. Интересно отметить, что для двух разных газов оптимальной является одна и та же величина $a=0.53$.

Выводы

Рассмотрен вопрос о влиянии выбора параметров межчастичного потенциала на точность результатов молекулярно-динамического моделирования.

Показано, что незначительное (на доли процента) изменение параметров может многократно (в некоторых случаях до ста раз) повысить точность при оценке уравнения состояния газов при высоких давлениях. Приведены примеры выбора оптимальных параметров (величины σ , имеющей смысл характерного масштаба, и a — коэффициента, входящего в обобщенный потенциал Леннарда–Джонса и определяющего соотношение отталкивающей и притягивающей компонент потенциала) для аргона и неона при давлениях в сотни МПа и температурах в интервале 148÷298 К (для аргона) и при 298 К (для неона).

Одним из наиболее перспективных направлений дальнейших исследований представляется анализ зависимостей других характеристик среды, моделируемой методами молекулярной динамики (таких, например, как коэффициенты переноса), от параметров межчастичного потенциала и аналогичный приведенному в статье выбор оптимальных параметров. Другим направлением является выбор оптимальной формы потенциала (например, оптимальной степени $1/r$ для отталкивающей компоненты).

Библиографический список

1. Rapaport D.C. The art of molecular dynamics simulation. Cambridge University Press, 1995.
2. Лагарьков А.Н., Сергеев В.М. Метод молекулярной динамики в статистической физике // УФН. Т. 125, № 3. С. 400.
3. Плехотников К.Э. Математическое моделирование. М.: Изд-во Московского Университета, 1993.
4. Haile J.M. Molecular dynamics simulation. Elementary methods. A Wiley interscience publication, 1992.
5. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теория поля // Теоретическая физика. Т. 2. М.: Физматгиз, 1962.
6. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989.
7. Molecular Dynamics Simulation / Ed. F. Yonezawa. Springer Series in Solid-State Sciences 103, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
8. Eggenberger R., Gerber S., Huber H., Searles D., Welker M. Thermodynamical and structural properties of neon in the liquid and supercritical states obtained from *ab initio* calculations and molecular dynamics simulation // J.Chem.Phys. 1993. Vol. 99 (11). P. 9163.
9. Hoang P.N.M., Picaud S., Girardet C., Meredith A.W. Structure of CO monolayer absorbed on NaCl(100) from molecular dynamics // J.Chem.Phys. 1996. Vol. 105 (18). P. 8453.
10. Van der Pol A., van der Avoird A., Wormer P.E.S. An *ab initio* intermolecular potential for the carbon monoxide dimer (CO)₂ // J.Chem.Phys. 1990. Vol. 92 (12). P. 7498.
11. Barrat J.-L., Vos W.L. Stability of van der Waals compounds and investigation of the intermolecular potential in helium–xenon mixtures // J.Chem.Phys. 1992. Vol. 97 (8). P. 5707.
12. Lennard–Jones J.E. The determination of molecular fields. I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature // Proc. Roy. Soc. (London). 1924. Vol. 106A. P. 441.
13. Lennard–Jones J.E. The determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas // Proc. Roy. Soc. (London). 1924. Vol. 106A. P. 463.
14. Малинецкий Г.Г., Потапов А.Б., Фельдштейн И.В. Новый подход к оценке коэффициентов переноса // Изв. вузов. Прикладная нелинейная динамика. 1996. Т. 4, № 6. С. 82.
15. Арушанян О.Б., Залеткин С.Ф. Численное решение обыкновенных дифференциальных уравнений на фортране. М.: Изд-во Московского Университета, 1990.

16. Seldam C.A., Biswas S.N. Determination of the equation of state and heat capacity of argon at high pressures from speed-of-sound data // *J.Chem.Phys.* 1991. Vol. 94 (3). P. 2130.

*Japan Advanced Institute of Science
and Technology*

*Поступила в редакцию 4.11.1999
после доработки 9.02.2000*

ON THE CHOICE OF PARAMETERS IN MOLECULAR-DYNAMIC SIMULATION

I.V. Feldshtein, H. Hori

This paper considers an approach to the choice of optimal parameters of interparticle potential in molecular-dynamic simulation. The approach proposed is based on the analysis of equation of state dependance on the potential parameters. The optimal choice is the one giving the best fit to the experimental data. The applications of the approach in the cases of argon and neon at high pressures (hundreds MPa) are presented.



Фельдштейн Илья Валериевич – родился в 1969 году. Окончил Московский физико-технический институт (1993). Кандидат физико-математических наук – в 1998 году защитил диссертацию на тему «Применение методов нелинейной динамики к анализу распределенных систем». В настоящее время работает в Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST). Область интересов – моделирование сложных систем и оценка их параметров, анализ временных рядов. Количество публикаций – 21. E-mail: ilya@jaist.ac.jp



Hori Hidenobu. Graduated from Graduate Course School of Science, Osaka University in 1973. Professor of Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST). Area of interests – solid-state physics. Number of publications – more than 100. E-mail: h-hori@jaist.ac.jp