

Computational Study of Some Classical Molecular Dynamics Algorithms

Sergey T. Surzhikov

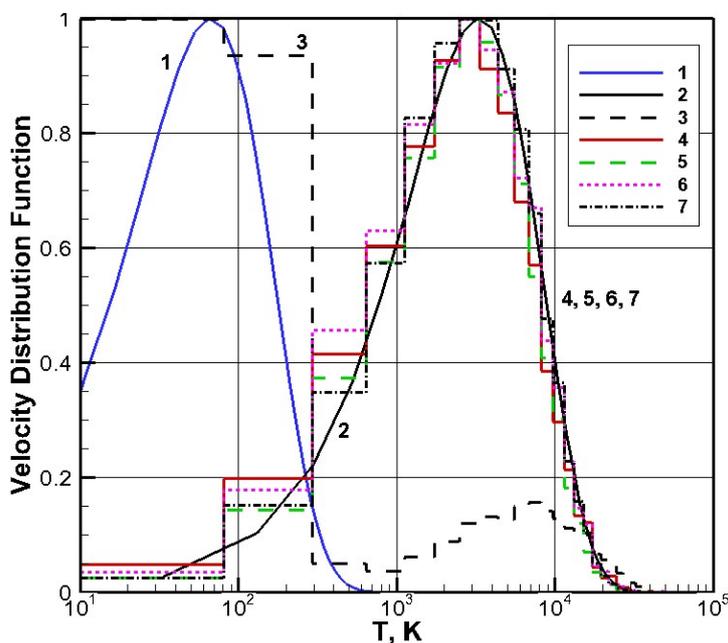
*Ishlinskyi Institute for Problems in Mechanics Russian Academy of Sciences (IPMech RAS),
Moscow, 119526, Russia*

surg@ipmnet.ru

Abstract

The paper presents the results of molecular dynamics modeling of the initial phase of thermalization of translational degrees of freedom of particles of a microcanonical ensemble with different initial velocity distributions. The Maxwellian initial distribution at a fixed temperature, an ensemble of particles at a constant velocity, and an equiprobable velocity distribution in a given range are considered. The problem of decay of an arbitrary discontinuity in a molecular dynamics cell is solved. The relaxation times of the initial arbitrary particle distribution to the steady-state Maxwellian distribution are determined in the temperature range $T \sim 100 \div 10000$ K and pressures from 0.01 to 2 atm.

Keywords: molecular dynamics method, microcanonical ensemble, thermalization of a statistical ensemble of structureless particles.



Thermalization of MCA in a doubly connected molecular dynamics cell at $T_1 = 100$ K and $T_1 = 10000$ K; $N_{ax} = 17$ (4), 23 (5) (initial Maxwellian distribution); 17 (6), 23 (7) (initial δ -distribution)

УДК 533.6.011

Расчетное исследование некоторых алгоритмов классической молекулярной динамики

С. Т. Суржиков

*Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского Российской академии наук
Россия, Москва, 119526, проспект Вернадского, д. 101-1*

surg@ipmnet.ru

Аннотация

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования начальной фазы термализации поступательных степеней свободы частиц микроканонического ансамбля при задании различных исходных распределений по скоростям. Рассмотрены максвелловское начальное распределение при фиксированной температуре, ансамбль частиц при постоянной скорости и при равновероятном распределении скоростей в заданном диапазоне. Решена задача о распаде произвольного разрыва в молекулярно-динамической ячейке. Определены времена $\sim 10^{-9}$ с релаксации исходного произвольного распределения частиц к установившемуся максвелловскому в диапазоне температур $T \sim 100 \div 10000$ К и давлений от 0.01 до 2 атм.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, микроканонический ансамбль, термализация статистического ансамбля бесструктурных частиц.

1. Введение

Задачи молекулярной динамики микроканонического ансамбля (МКА) являются классическими в статистической физике классических и квантовых статистических ансамблей [1–5]. Это объясняется тем, что введенное Гиббсом в монографии [6] понятие микроканонического ансамбля для определения свойств статистического ансамбля частиц изолированной макроскопической системы с неизменным объемом, числом частиц и неизменной энергией является исключительно удобным при получении тестовых решений и анализе свойств статистических ансамблей в статистической физике равновесных и неравновесных систем. Несмотря на очевидную теоретическую абстракцию понятия микроканонического ансамбля, следует подчеркнуть, что оно имеет фундаментальное значение не только для статистической физики, но и является теоретическим базисом для термодинамики, статистической и феноменологической теории механики жидкостей и газов [7, 8].

Так, например, сформулированное Больцманом [9] основное уравнение кинетической теории (кинетическое уравнение Больцмана) лежит в основе статистической теории механики жидкостей и газов, выводы которой, в свою очередь, являются убедительным обоснованием не только основных феноменологических уравнений механики сплошной среды, но и позволяют указать способ определения замыкающих соотношений системы этих уравнений (теория Чепмена – Энскога) [8]. Анализ различных частных решений этого уравнения позволил Больцману доказать, что единственным его решением в стационарном случае является классическое распределение Максвелла по скоростям частиц. Примечательно, что распределение Максвелла является единственным решением для бесструктурных частиц в микроканоническом ансамбле при достижении равновесия. Ярким примером практического использования указанных моделей является анализ астрофизических явлений [10].

Многочисленные исследования модели микроканонического ансамбля в практике компьютерного эксперимента в теоретической физике привели к успешному развитию молекулярно-динамического и стохастического (методы Монте-Карло) моделирования канонических и больших канонических ансамблей [1–5].

В физической химии [4, 5] и физико-химической газодинамике нашли применение методы молекулярной динамики при моделировании статистических ансамблей сложных молекул, в том числе, молекул в возбужденных квантовых состояниях. В частности, в применении к задачам определения скоростей диссоциации и релаксации неравновесных возбужденных состояний молекул [11] успешно исследованы молекулярно-динамические методы нестационарных статистических ансамблей [12, 13]. Несмотря на то, что при использовании молекулярно-динамических и стохастических методов не требуется априорного знания функции распределения частиц по скоростям, в большинстве теоретических методов исследования закономерностей формирования скоростей элементарных кинетических процессов используется допущение о максвелловской функции распределения частиц в статистическом ансамбле. Поэтому представляет определенный практический интерес более детальное изучение процесса термализации (максвеллизации) статистического ансамбля частиц микроканонического ансамбля от произвольного неравновесного состояния. Такая задача решается в данной работе для следующих тестовых задач:

1) Термализация статистического ансамбля в расчетной молекулярно-динамической ячейке при задании произвольных начальных функций распределения частиц по скоростям.

2) Динамика статистического ансамбля частиц при задании двух областей с разными свойствами статистических ансамблей (аналог классической задачи о распаде произвольного разрыва). В данном случае кубическая МД-ячейка, показанная на рис. 1, разделяется на две одинаковые части (зоны 1-5 и 6-10), в каждой из которых задаются свои исходные данные. На рис. 1 также показаны более узкие зоны 1, 2, 3, ..., назначение которых состоит в том, чтобы в процессе моделирования релаксационного процесса распада произвольного разрыва проследить за эволюцией функций распределения на разных расстояниях от границы контактного разрыва.

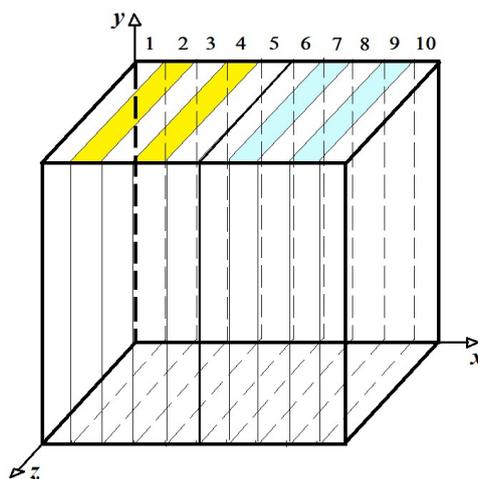


Рис. 1 Молекулярно-динамическая расчетная ячейка

В классической теоретической механике и физико-химической кинетике [11, 14–16] установлена иерархия элементарных физико-химических процессов, связанная с частотой столкновительных процессов. Показано, что для установления равновесного состояния поступательных степеней свободы (максвеллизация или термализация поступательных степеней свободы) требуется несколько столкновений частиц. Для термализации вращательных степеней свободы молекул требуется порядка десятка столкновений, а для термализации колебательных степеней свободы – тысячи столкновений.

В данной работе изучается наиболее кратковременная фаза – термализация поступательных степеней свободы. При этом заметим, что в отличие от классического подхода теоретической физики [14] в случае МД-моделирования не существует в явном виде понятия акта столкновения двух частиц. Каждая из моделируемых частиц находится все время в поле силового воздействия от всего статистического ансамбля (по крайней мере, от большого числа близлежащих частиц). Полученные расчетные данные позволяют с высокой степенью обоснования строить расчетные модели физико-химической кинетики [17–21].

Приводится ряд практических выводов об использовании разных численных алгоритмов метода молекулярной динамики, обсуждаются исходные данные для тестовых задач молекулярной динамики, а также анализируются результаты сравнения эффективности численных молекулярно-динамических алгоритмов, термализации МКА в односвязной молекулярно-динамической ячейке при произвольных исходных данных по скоростям частиц в ячейке, а также термализация распада произвольного разрыва.

2. Постановка тестовых задач о термализации микроканонического ансамбля бесструктурных частиц

Рассматривается задача динамики статистического ансамбля частиц в кубической области заданного объема с непроницаемыми стенками. Моделируемые частицы считаются бесструктурными молекулами с потенциалом межмолекулярного взаимодействия Ленарда–Джонса [1]. Рассматриваемый объем не обменивается энергией с окружающей средой. По определению исследуемый статистический ансамбль характеризуется как микроканонический ансамбль. Предметом данного исследования является процесс релаксации статистического ансамбля частиц от произвольного заданного к своему равновесному состоянию.

Заданный объем далее будем определять, как молекулярно-динамическая (МД) расчетная ячейка или просто – расчетная ячейка. В качестве исходных данных будем задавать произвольное начальное распределение частиц по скоростям. В силу основного закона статистической механики (равновесной статистической физики) при достижении статистического равновесия в системе частиц должно устанавливаться максвелловское распределение по скоростям, что позволяет вести характеристическую термодинамическую температуру. Указанная температура может быть рассчитана по среднеквадратичной температуре скорости частиц

$$V_{sq} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_m^N V_{m,0}^2} \approx \sqrt{\frac{1}{N} \sum_m^N V_{m,e}^2}, \quad (1)$$

где $V_{m,0}$, $V_{m,e}$ – скорости молекул в начальном и установившемся равновесном состоянии. Заметим, что в равновесном состоянии частицы статистического ансамбля находятся в непрерывном движении. В силу использования конечно-разностных методов интегрирования уравнений движения частиц, среднеквадратичная скорость, определенная по начальным скоростям, не совсем совпадает с найденной по конечным скоростям. Однако, для целей настоящего исследования это не существенно, тем более что при использовании численной процедуры коррекции кинетической энергии, которая необходима для минимизации влияния погрешностей численного моделирования, указанное отличие сводится к минимуму.

Легко показать, что максвелловская функция распределения по скоростям V при заданной термодинамической температуре T (в условиях равновесия статистического ансамбля)

$$F_m = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} V^2 \exp \left(-\frac{mV^2}{2kT} \right) \quad (2)$$

позволяет определить три характеристические усредненные скорости [16]:

- максимальная скорость

$$V_{mx} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad (3)$$

– средняя скорость (математическое ожидание значения скорости)

$$V_{av} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (4)$$

– среднеквадратичная скорость

$$V_{sq} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}, \quad (5)$$

где $k = 1.38 \times 10^{-16}$ эрг/К – постоянная Больцмана; m – масса частиц.

Используя (1) и (5), определим температуру, отвечающую среднеквадратичной скорости, которая в предельном равновесном состоянии является термодинамической температурой.

При термодинамическом равновесии температуру, характеризующую кинетическую энергию частиц, можно определить с использованием теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы [16]

$$\varepsilon_{kin} = \frac{3}{2}kT = \frac{mV_{sq}^2}{2}, \quad (6)$$

поэтому

$$T = \frac{3}{2k} \varepsilon_{kin} = \frac{mV_{sq}^2}{3k}, \quad (7)$$

что отвечает формуле (5).

Таким образом, задавая при МД-моделировании МКА начальное распределение по скоростям, можно достаточно точно оценить ожидаемую термодинамическую температуру, которая будет отвечать равновесному состоянию статистического ансамбля. Задачей МД-моделирования данной работы является анализ параметров релаксационного процесса статистического ансамбля от исходного (произвольного) до конечного равновесного состояния.

Как уже отмечалось, в качестве межмолекулярного потенциала взаимодействия использовался потенциал Ленарда – Джонса

$$U(r_{i,j}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^6 \right], \quad (8)$$

что определяет силу межмолекулярного взаимодействия

$$F(r) = -\frac{\partial U(r)}{\partial r} = 24\pi \frac{\varepsilon}{\sigma} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^7 \right] \quad (9)$$

При численной реализации покомпонентная запись указанной силы имеет вид

$$F_{i,j,x} = 24\pi \frac{\varepsilon}{\sigma} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^{14} - \left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^8 \right] (x_i - x_j),$$

$$F_{i,j,y} = 24\pi \frac{\varepsilon}{\sigma} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^{14} - \left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^8 \right] (y_i - y_j),$$

$$F_{i,j,z} = 24\pi \frac{\varepsilon}{\sigma} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^{14} - \left(\frac{\sigma}{r_{i,j}} \right)^8 \right] (z_i - z_j), \quad (10)$$

где $r_{i,j} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$.

Молекулярно-динамическое моделирование выполняется в данной работе на примере молекул N_2 , для которых задаются следующие табличные значения:

$$A_{N_2} = 14, \quad M_0 = 1.66 \times 10^{-24} \text{ г}, \quad m = A_{N_2} M_0 = 2.3 \times 10^{-23} \text{ г},$$

$$\sigma = 3.798 \times 10^{-8} \text{ см}, \quad \varepsilon = 0.985 \times 10^{-14} \text{ эрг},$$

где M_0 – атомная единица массы.

Приводимые параметры позволяют сделать оценку среднеквадратичных скоростей частиц в статистически равновесных условиях, например, при температурах $T_1 = 300$ К, $T_2 = 1000$ К и $T_3 = 10000$ К

$$V_{sq}(T_1) = 7.34 \times 10^4 \text{ см/с}, \quad V_{sq}(T_2) = 1.34 \times 10^5 \text{ см/с}, \quad V_{sq}(T_3) = 4.24 \times 10^6 \text{ см/с}$$

Выбор в данной работе отмеченных характерных температур обусловлен их практической значимостью для задач физико-химической кинетики сильных ударных волн [11, 15], где типичный перепад температур поступательного движения частиц в области фронта достигает десятков тысяч градусов [15]. Верхнее значение определяется скоростью ударных волн и параметрами невозмущенной атмосферы. Для получения физически реалистичных результатов МД-моделирования согласуем размер расчетной ячейки с числом моделируемых частиц, имея в виду, что расчетные мощности значительно ограничивают практическую реализуемость решаемой задачи, как по времени реализации, так и по памяти. Оказывается, что можно найти разумный компромисс решения этой проблемы.

Поскольку в данной работе исследуется достаточно простой кратковременный процесс релаксации статистического ансамбля бесструктурных частиц, на начальной фазе термализации поступательных степеней свободы, то без заметной потери точности можно выбрать весьма малый размер МД-ячейки, например, кубический объем со стороной $H_{ax} = 10^{-5}$ см. Тогда, при задании числа моделируемых частиц вдоль каждого из координатных направлений, например, $N_{ax} = 21$, получим числовую концентрацию $n = N_m / H_{ax}^3 = 9.261 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $N_m = N_{ax}^3 = 9261$.

Для этой числовой концентрации можно оценить длину свободного пробега

$$l \sim \frac{1}{\sqrt{2} n \pi \sigma^2} \approx 1.69 \times 10^{-4} \text{ см},$$

что превосходит размер МД-ячейки. Учитывая, что типичный шаг численного моделирования по времени $\Delta t = 10^{-15}$ с, получаем, что при скорости $V \sim 10^5$ см/с за один шаг по времени молекулы проходят расстояние примерно $l_{\Delta t} \sim 10^{-10}$ см, что значительно меньше размера МД-ячейки. При этом, сохранение числа частиц в МД-ячейке обеспечивалось использованием зеркальных граничных условий.

Выбор числа временных интервалов интегрирования $N_t = 10^6 \div 3 \times 10^6$ при $\Delta t = 10^{-15}$ с означает, что расчет проводится до времени $t_{\max} \sim 10^{-9} \div 3 \times 10^{-9}$ с. Поэтому, при средней скорости $V_{sq} = 10^5 \div 5 \times 10^5$ см/с частица проходит расстояние $l \sim 10^{-4} \div 1.5 \times 10^{-3}$ см, что составляет несколько длин свободного пробега. То есть, за время МД-моделирования каждая из частиц испытывает от одного до десятка столкновений. В классической статистической физике равновесных состояний именно критерий нескольких столкновений отвечает факту установления равновесия по поступательным степеням свободы.

В таблицах 1 и 2 для иллюстрации представлены значения числа моделируемых частиц для отдельных расчетных вариантов, числовая концентрация, ожидаемое давление в элементарном физическом объеме, отвечающего МД-ячейке для заданных температур.

В качестве начальных условий МД-моделирования задавались:

- максвелловское распределение частиц по скоростям, в односвязной и двухсвязной областях;
- ансамбль частиц с одинаковым модулем скорости в односвязной и двухсвязной областях;
- равновероятное распределение частиц по модулю скоростей частиц в заданном диапазоне в односвязной кубической области.

В каждом расчетном случае задавалось число моделируемых частиц и их равновероятное распределение по направлениям.

Таблица 1

Числовая концентрация частиц в МД-ячейке

N_{ax}	N	$n, \text{см}^{-3}$
13	2197	1.197×10^{18}
16	4096	4.096×10^{18}
19	6859	6.859×10^{18}
21	9261	9.261×10^{18}
23	12167	1.220×10^{18}

Таблица 2

Давление газа в МД-ячейке, эрг/см³

T/N_{ax}	13	16	19	21	23
300	9.09×10^4	2.69×10^5	2.84×10^5	3.84×10^5	5.05×10^5
1000	3.03×10^5	5.65×10^5	9.47×10^5	1.28×10^6	1.68×10^6
10000	3.03×10^6	5.65×10^6	9.47×10^6	1.28×10^7	1.68×10^7

Начальные координаты частиц задавались равно распределенными вдоль трех координатных осей прямоугольной декартовой системы координат, ассоциированной с МД-ячейкой. Заметим, что с вычислительной точки зрения это оказалось более рациональным, чем задание равновероятного распределения частиц в МД-ячейке. Расстояние между частицами при таком распределении оказывалось настолько большим, что начальная потенциальная энергия частиц ансамбля практически равнялась нулю.

Для моделирования случайных величин использовался генератор случайных чисел, равномерно распределенных на отрезке $[0, 1]$.

Максвелловская функция распределения частиц в исходных данных моделировалась с использованием следующего алгоритма. Сначала для заданной в исходных данных температуре T рассчитывалась максимальная величина скорости V_{mx} (3). Затем назначался диапазон изменения скоростей, для которого предполагалось вычисление функции распределения, например,

$$V_{\min} = 10^{-2}V_{mx}, \quad V_{\max} = 10^{+2}V_{mx},$$

и вычислялись соответствующие значения функций распределения $F_{m,\max}$, $F_{m,\min}$.

Затем проводилась генерация случайных чисел ξ_1 и ξ_2 . С использованием первого случайного числа рассчитывалась скорость

$$V = V_{\min} + \xi_1 (V_{\max} - V_{\min}),$$

по которой вычислялось значение функции распределения F_m .

С использованием второй случайной величины ξ_2 рассчитывалась величина

$$F_m^* = F_{m,\min} + \xi_2 (F_{m,\max} - F_{m,\min})$$

Если $F_m^* < F_m$, то искомая скорость считалась определенной. В противном случае повторялась генерация двух случайных чисел.

Равновероятное распределение по направлениям движения частиц моделировалось с использованием двух случайных чисел для определения двух углов

$$\varphi = 2\pi\xi_1, \quad \theta = \arccos(2\xi_2 - 1),$$

с последующим расчетом проекций скорости частицы (см. рис. 2)

$$\mathbf{V} = V_{mx} (\mathbf{i} \cos \varphi \sin \theta + \mathbf{j} \sin \varphi \sin \theta + \mathbf{k} \cos \theta)$$

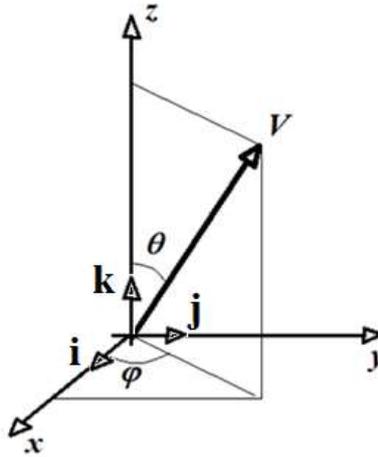


Рис. 2. К расчету проекций вектора скорости

3. Численные алгоритмы классического метода молекулярной динамики

При использовании классического метода молекулярной динамики необходимо проводить численное интегрирование системы двух уравнений относительно координат \mathbf{r}_m , скоростей \mathbf{V}_m и ускорений \mathbf{a}_m частиц

$$\frac{d\mathbf{r}_m}{dt} = \mathbf{V}_m, \quad \frac{d\mathbf{V}_m}{dt} = \mathbf{F}_m = m\mathbf{a}_m$$

Использовались четыре численных алгоритма интегрирования уравнений движения частиц в молекулярно-динамическом моделировании. Относительная эффективность этих алгоритмов будет продемонстрирована в разделе 3 результатов численного моделирования.

Все алгоритмы начинаются с задания на p -м временном шаге для каждой частицы m значения координат $\mathbf{r}_m^p = \mathbf{i}x_m^p + \mathbf{j}y_m^p + \mathbf{k}z_m^p$, скоростей $\mathbf{V}_m^p = \mathbf{i}V_{m,x}^p + \mathbf{j}V_{m,y}^p + \mathbf{k}V_{m,z}^p$, сил, действующих на частицы $\mathbf{F}_m^p = \mathbf{i}F_{m,x}^p + \mathbf{j}F_{m,y}^p + \mathbf{k}F_{m,z}^p$ и соответствующих ускорений $\mathbf{a}_m^p = \mathbf{i}a_{m,x}^p + \mathbf{j}a_{m,y}^p + \mathbf{k}a_{m,z}^p = \mathbf{F}_m^p/m$. В начальный момент времени ($p=0$) используются исходные данные по состоянию каждой частицы в микроканоническом ансамбле (задаются до начала численного моделирования).

Алгоритм А1 [12]

1-й шаг. Расчет координат частиц на $(p + 1)$ -м временном слое

$$\mathbf{r}_m^{p+1} = \mathbf{r}_m^p + \tau \mathbf{V}_m^p + \frac{\tau^2}{2m} \mathbf{F}_m^p$$

2-й шаг. Расчет скоростей на шаге $(p + 1/2)$

$$\mathbf{V}_m^{p+1/2} = \mathbf{V}_m^p + \frac{\tau}{2m} \mathbf{F}_m^p$$

3-й шаг. Расчет сил, действующих на частицы на $(p + 1)$ -м временном слое

$$\mathbf{F}_m^{p+1}(\mathbf{r}_m^{p+1})$$

4-й шаг. Расчет скоростей на шаге $(p + 1)$

$$\mathbf{V}_m^{p+1} = \mathbf{V}_m^{p+1/2} + \frac{\tau}{2m} \mathbf{F}_m^{p+1}$$

5-й шаг. Проверка на вылет частиц из объема

6-й шаг. Расчет кинетической и потенциальной энергии, а также среднеквадратичной скорости. Коррекция скоростей частиц.

7-й шаг. Формирование координат, скоростей и сил на p -м слое для последующего временного интервала

$$\mathbf{r}_m^p = \mathbf{r}_m^{p+1}, \quad \mathbf{V}_m^p = \mathbf{V}_m^{p+1}, \quad \mathbf{F}_m^p = \mathbf{F}_m^{p+1}$$

8-й шаг. Возврат на 1-й шаг.

Алгоритм А2

1-й шаг. Расчет координат и скоростей на $(p + 1/2)$ -м временном слое

$$\mathbf{r}_m^{p+1/2} = \mathbf{r}_m^p + \frac{\tau}{2} \mathbf{V}_m^p, \quad \mathbf{V}_m^{p+1/2} = \mathbf{V}_m^p + \frac{\tau}{2} \mathbf{F}_m^p$$

2-й шаг. Расчет сил на шаге $(p + 1/2)$

$$\mathbf{F}_m^{p+1/2}(\mathbf{r}_m^{p+1/2})$$

3-й шаг. Расчет координат и скоростей на $(p + 1)$ -м временном слое

$$\mathbf{r}_m^{p+1} = \mathbf{r}_m^{p+1/2} + \frac{\tau}{2} \mathbf{V}_m^{p+1/2}, \quad \mathbf{V}_m^{p+1} = \mathbf{V}_m^{p+1/2} + \frac{\tau}{2m} \mathbf{F}_m^{p+1/2}$$

4-й шаг. Проверка на вылет частиц из объема

5-й шаг. Расчет кинетической энергии и среднеквадратичной скорости. Коррекция скоростей частиц.

6-й шаг. Формирование координат, скоростей и сил на p -м слое для последующего временного интервала

$$\mathbf{r}_m^p = \mathbf{r}_m^{p+1}, \quad \mathbf{V}_m^p = \mathbf{V}_m^{p+1}, \quad \mathbf{F}_m^p = \mathbf{F}_m^{p+1}$$

7-й шаг. Возврат на 1-й шаг.

Алгоритм А3 [1]

1-й шаг. Расчет координат частиц на $(p + 1)$ -м временном слое

$$\mathbf{r}_m^{p+1} = \mathbf{r}_m^p + \tau \mathbf{V}_m^p + \frac{\tau^2}{2m} \mathbf{F}_m^p$$

2-й шаг. Расчет сил, действующих на частицы на $(p + 1)$ -м временном слое

$$\mathbf{F}_m^{p+1}(\mathbf{r}_m^{p+1})$$

3-й шаг. Расчет скоростей на шаге $(p + 1)$

$$\mathbf{V}_m^{p+1} = \mathbf{V}_m^p + \frac{\tau}{2m} (\mathbf{F}_m^{p+1} + \mathbf{F}_m^p)$$

4-й шаг. Проверка на вылет частиц из объема

5-й шаг. Расчет кинетической энергии и среднеквадратичной скорости. Коррекция скоростей частиц.

6-й шаг. Формирование координат, скоростей и сил на p -м слое для последующего временного интервала

$$\mathbf{r}_m^p = \mathbf{r}_m^{p+1}, \quad \mathbf{V}_m^p = \mathbf{V}_m^{p+1}, \quad \mathbf{F}_m^p = \mathbf{F}_m^{p+1}$$

7-й шаг. Возврат на 1-й шаг.

Алгоритм А4

1-й шаг. Расчет координат частиц на $(p + 1)$ -м временном слое

$$\mathbf{r}_m^{p+1} = \mathbf{r}_m^p + \tau \mathbf{V}_m^p$$

2-й шаг. Расчет скоростей на шаге $(p + 1)$

$$\mathbf{V}_m^{p+1} = \mathbf{V}_m^p + \frac{\tau}{m} \mathbf{F}_m^p$$

3-й шаг. Расчет сил, действующих на частицы на $(p + 1)$ -м временном слое

$$\mathbf{F}_m^{p+1}(\mathbf{r}_m^{p+1})$$

4-й шаг. Проверка на вылет частиц из объема

5-й шаг. Расчет кинетической энергии и среднеквадратичной скорости. Коррекция скоростей частиц.

6-й шаг. Формирование координат, скоростей и сил на p -м слое для последующего временного интервала

$$\mathbf{r}_m^p = \mathbf{r}_m^{p+1}, \quad \mathbf{V}_m^p = \mathbf{V}_m^{p+1}, \quad \mathbf{F}_m^p = \mathbf{F}_m^{p+1}$$

7-й шаг. Возврат на 1-й шаг.

Несмотря на относительную простоту решения уравнений движения частиц, неизбежная погрешность численного моделирования оказывает заметное влияние на результаты МД-моделирования. Поэтому, как правило, используются алгоритмы коррекции скоростей частиц и кинетической энергии. Проблемы уменьшения упомянутых погрешностей подробно обсуждаются в работах [1,22].

4. Результаты численного моделирования тестовых задач

Тестовая задача №1. Термализация МКА при заданной температуре.

В односвязной кубической области со стороной $H_{ax} = 10^{-5}$ см задавалось $N_m = 19^3 = 6859$ молекул с максвелловским распределением частиц по скоростям при $T = 10^3$ К и 10^4 К. Молекулярно-динамическое моделирование выполнялось с шагом $\Delta t = 10^{-15}$ с вплоть до момента времени $t = 10^{-9}$ с.

На рис. 3 показаны теоретически рассчитанное распределение частиц по скоростям, а также исходное и конечное распределения усредненных скоростей в конечных температурных интервалах. Начальное и конечное распределения практически неразличимы. Получение тривиальных численных результатов в данном случае (начальное и конечное состояния функции распределения Максвелла при T_1 и T_2) имело смысл для отработки элементов численного алгоритма для последующих тестовых задач. В частности, в данных численных экспериментах были определены радиусы обрезания потенциала силового взаимодействия от всех окружающих частиц на данную частицу $0.01\sigma < R_m < 3\sigma$.

В данном случае не было необходимости использования специальных алгоритмов для сокращения времени моделирования, как например, в работе [13]. Ограничение снизу на радиус взаимодействия R_m носил несколько формальный характер, поскольку при очень малом шаге интегрирования по времени, $\Delta t = 10^{-15}$ с, ситуация слишком близкого сближения центров частиц никогда не наблюдалась. Указанный диапазон для определения R_m выбран с значительным запасом. Численные эксперименты показали идентичные результаты при $0.1\sigma < R_m < 2\sigma$.

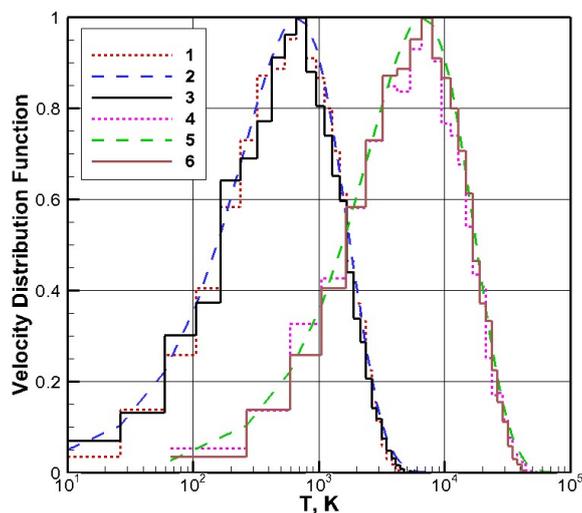


Рис. 3. Термализация МКА в односвязной молекулярно-динамической ячейке при $T_1 = 1000$ К и $T_2 = 10000$ К (исходные максвелловские распределения); 1, 4 – начальные функции распределения; 3, 6 – результаты МД-моделирования; 2, 5 – максвелловская функция распределения; $N_{ax} = 19$

Вторая важная методическая задача для обсуждаемых исходных данных состояла в анализе различных алгоритмов численного моделирования траекторий частиц. На рис. 4 показаны результаты МД-моделирования динамики статистического ансамбля от начального максвелловского распределения при $T = 10^3$ К с использованием 4-х алгоритмов, представленных выше.

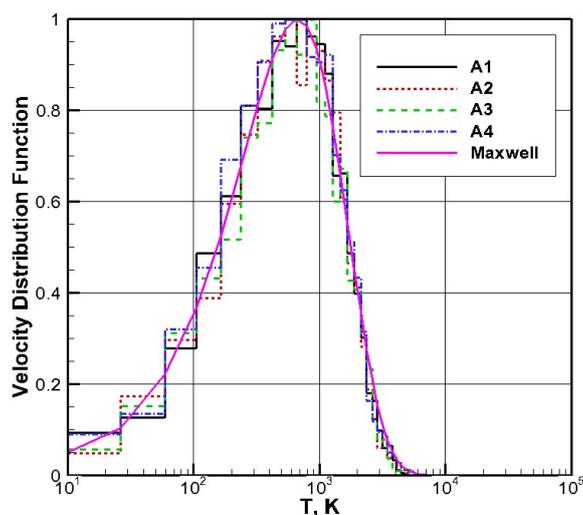


Рис. 4. Сравнение эффективности численных молекулярно-динамических алгоритмов. Численные алгоритмы метода молекулярной динамики: A1, A2, A3, A4. Термализация МКА в односвязной молекулярно-динамической ячейке при $T_1 = 1000$ К от исходного максвелловского распределения; $N_{ax} = 19$

Идентичность полученных результатов очевидна, однако, следует иметь в виду, что на численную реализацию было затрачено разное время: алгоритм А1 – $t = 2170$ с, А2 – $t = 4610$ с, А3 – $t = 2020$ с, А4 – $t = 2170$ с.

Результаты расчета динамики статистического ансамбля с одинаковыми начальными модулями скоростей (т.н. δ -распределение) при двух температурах $T = 10^3$ К и 10^4 К показаны на рис. 5. Здесь приведены рассчитанные теоретически (кривые 2, 5), начальные (1, 4) и конечные (2, 6) функции распределения скоростей. Напомним, что физический смысл имеет только температура результирующего максвелловского распределения. Заметим, что на приведенных рисунках хорошо видно смещение максимальной скорости в распределениях от среднеквадратичной. Отметим важный результат МД-моделирования, связанный с исходной постановкой задачи: к моменту времени $t \sim 10^{-9}$ с наблюдается термализация микроканонического ансамбля в исследуемой МД-ячейке.

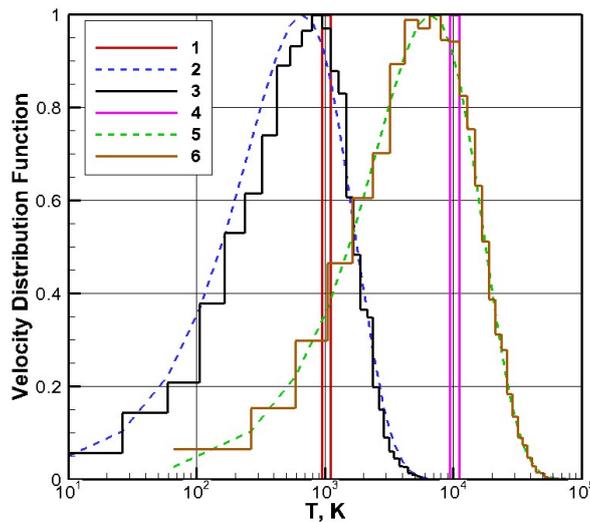


Рис. 5. Термализация МКА в односвязной молекулярно-динамической ячейке при $T_1 = 1000$ К и $T_2 = 10000$ К при исходных δ -распределениях: 1, 4 – начальные функции распределения при T_1 и T_2 ; 2, 5 – максвелловские функции распределения при T_1 и T_2 ; 3, 6 – результаты МД-моделирования; $N_{ax} = 23$

Тестовая задача №2. Динамика статистического ансамбля от начального равновероятного распределения скоростей в заданном диапазоне.

На рис. 6, а, б, в показаны результаты МД-моделирования для трех диапазонов равновероятного изменения скоростей, отвечающих температурным диапазонам $\Delta T_1 = 300 \div 3000$ К, $\Delta T_2 = 300 \div 5000$ К, $\Delta T_3 = 300 \div 7000$ К.

Теоретический расчет функции распределения Максвелла выполнен для значений температур, полученных по результатам определения среднеквадратичных скоростей в конечном состоянии. Результаты МД-моделирования оказываются весьма близкими к равновесным значениям. Установление равновесия фиксируется при $t \sim 0.5 \times 10^{-9}$ с.

Тестовая задача №3. Термализация произвольного разрыва.

В качестве исходных данных этой задачи в двух областях МД-ячейки задавались разные температуры ($T_1 = 300$ К в зонах 1–5, $T_2 = 3000$ К в зонах 6–10; см. рис. 1) и максвелловское или δ -распределение частиц по скоростям. В начальный момент времени виртуальная перегородка между этими двумя областями исчезает и начинается релаксационный процесс термализации МД-ячейки. Параллельно решаются три задачи: 1) определяется время установления термодинамического равновесия, 2) находится итоговая функция распределения частиц по скоростям, 3) анализируется процесс релаксации в разных пространственных зонах, находящихся по разные стороны от первоначальной границы разрыва.

На рис. 7, *a* и *б* показаны результаты расчетов термализации МД-ячейки после распада разрыва, которые оказываются весьма близкими к моменту времени $t = 10^{-9}$ с для разных исходных распределений. Заметим, что теоретически рассчитанная функция Максвелла по температуре, отвечающей конечному и начальному значению V_{sq} .

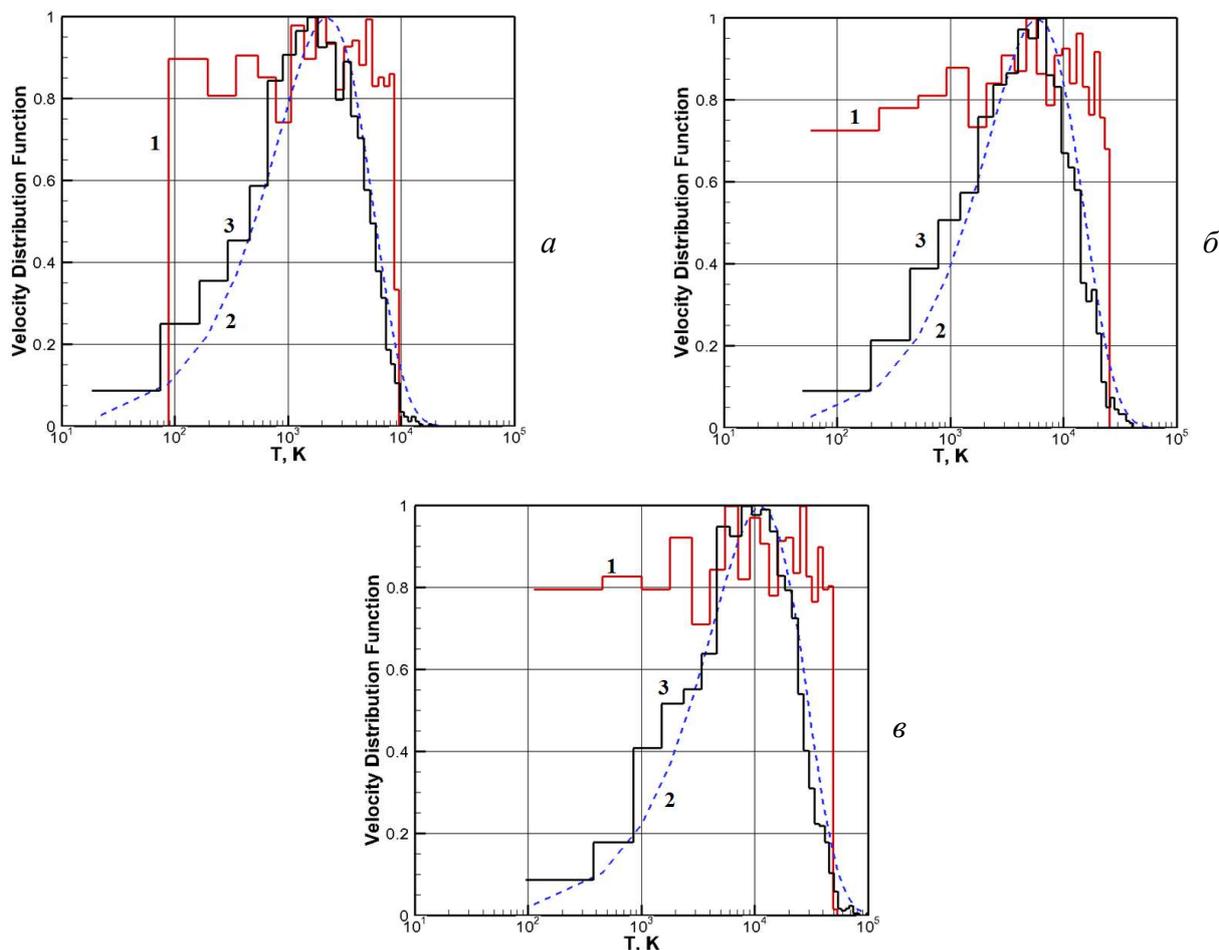


Рис. 6. Термализация при равновероятном начальном распределении (*a*) $T = 300 \div 3000$ К, (*б*) $T = 300 \div 5000$ К, (*в*) $T = 300 \div 7000$ К; 1 – начальные функции распределения; 2 – максвелловские функции распределения при установлении; 3 – результаты МД-моделирования; $N_{ax} = 13$

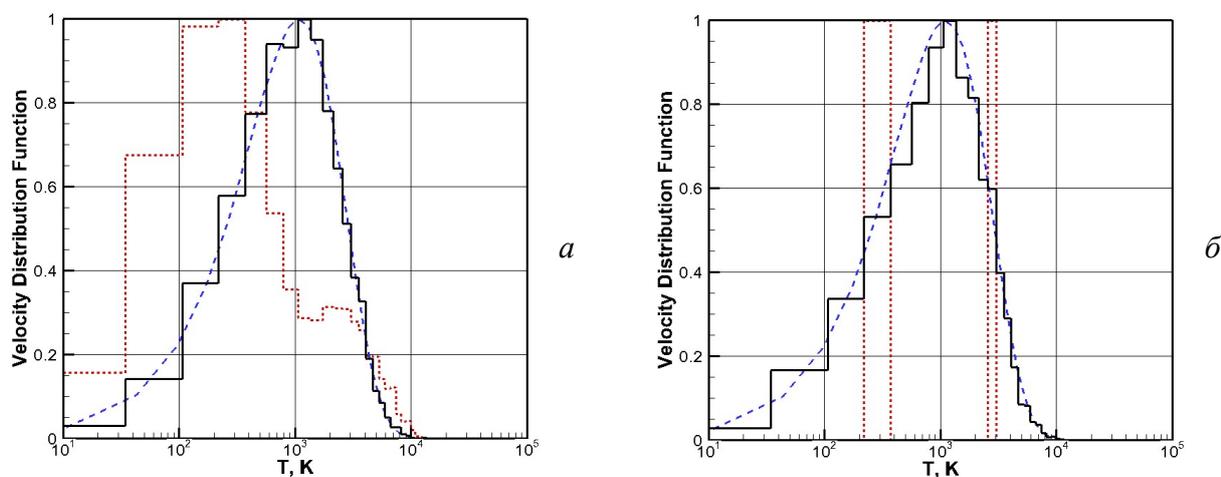


Рис. 7. Термализация слабого произвольного разрыва $T = 300 / 3000$ К для исходного максвелловского распределения (*a*) и исходного δ -распределения (*б*); $N_{ax} = 16$. Пунктиром показаны исходные распределения, штриховые кривые – максвелловское распределение при установлении, сплошными кривыми показаны результаты

На последующих рис. 8–9 показаны результаты решения задачи о распаде разрыва для большего начального температурного диапазона, $T_1 = 300$ К, $T_2 = 6000$ К.

На рис. 8, *а* показано начальное и конечное распределение скоростей по температуре, а также максвелловское распределение, рассчитанное по равновесной температуре, полученной по среднеквадратичной скорости. Установившееся решение получено к моменту времени $t = 10^{-9}$ с.

Десять функций распределения скоростей, приведенные на рис. 8, *б*, отвечают разным моментам времени с шагом $\Delta t = 10^{-10}$ с, откуда можно сделать вывод, что к моменту времени $t = 5 \times 10^{-10}$ с достигается практически равновесное распределение.

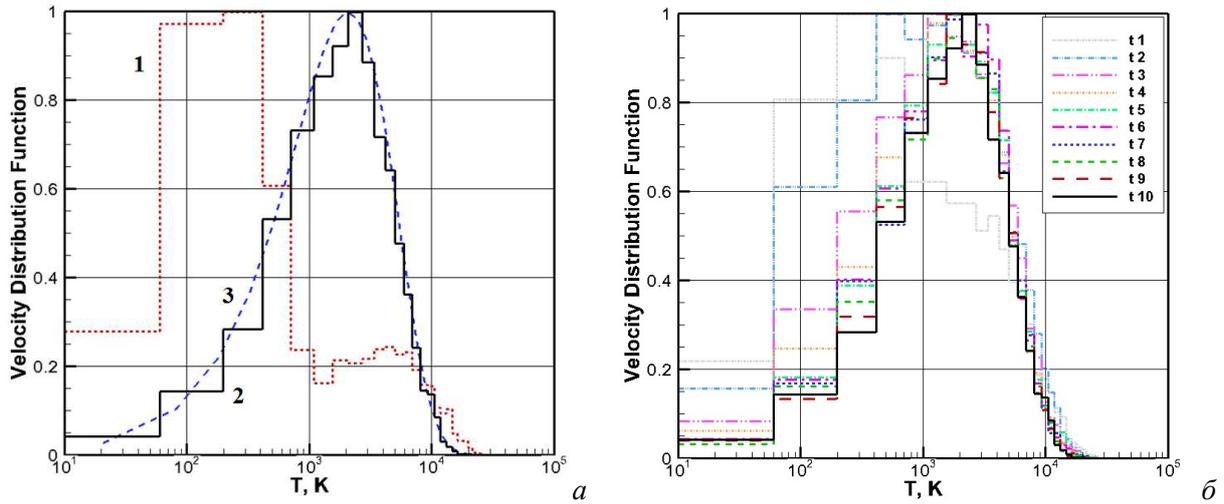


Рис. 8. (*а*) – термализация слабого произвольного разрыва $T = 300 / 6000$ К при исходном максвелловском распределении: 1 – начальное распределение по скоростям, 2 – статистически равновесное распределение скоростей, 3 максвелловское распределение при установлении; (*б*) – термализация во времени слабого произвольного разрыва $T = 300 / 6000$ К; $N_{ax} = 16$

На рис. 9, *а* показаны результаты расчета релаксационного процесса распада разрыва при задании δ -распределений скоростей в 1-й и 2-й областях, а на рис.9б эволюция распределений функции распределения в релаксационном процессе с шагом $\Delta t = 10^{-10}$ с.

Как и в предыдущем варианте, к моменту времени $t = 5 \times 10^{-10}$ с наблюдается установление равновесия.

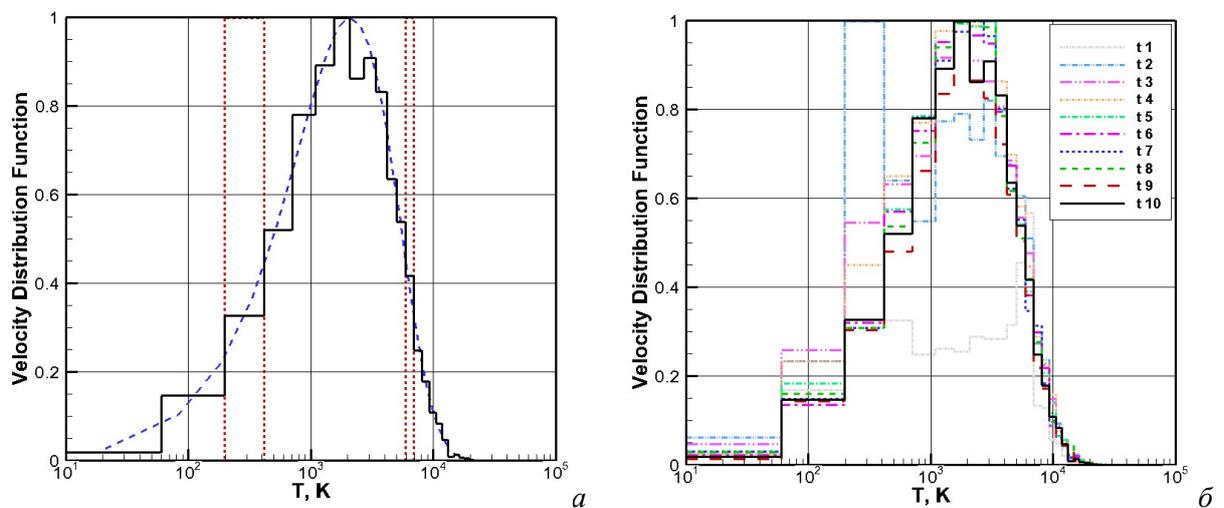


Рис. 9. (*а*) – термализация слабого произвольного разрыва $T = 300 / 6000$ К при исходном δ -распределении; (*б*) – термализация во времени слабого произвольного разрыва $T = 300 / 6000$ К; $N_{ax} = 16$

На рис. 10, *a–г* показаны функции распределения в зонах 2 (рис. 10, *a*), 4 (рис. 10, *б*), 7 (рис. 10, *в*) и 9 (рис. 10, *г*). Зоны 2 и 9 находятся на относительно большом удалении от начального контактного разрыва, а зоны 4 и 7 – относительно близко. На каждом рисунке представлены функции распределения в моменты времени $t_1 = 10^{-10}$ с, $t_5 = 5 \times 10^{-10}$ с, $t_{10} = 10^{-9}$ с. Из представленных рисунков хорошо видно, как происходит запаздывание релаксационного процесса в относительно далеко расположенных зонах.

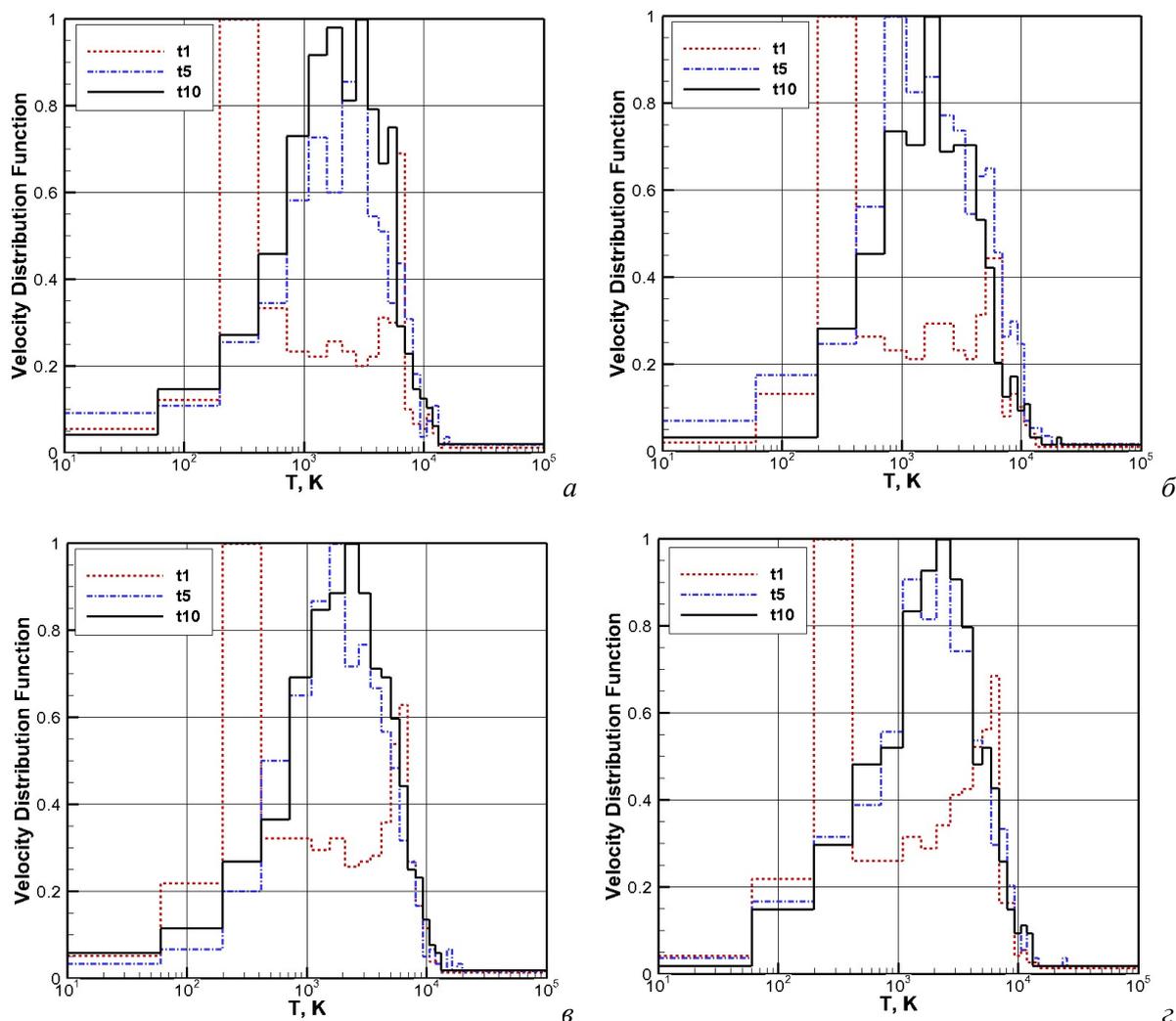


Рис. 10. Термализация во времени слабого произвольного разрыва $T = 300/6000$ К при исходном δ -распределении: (*a*) – зона 2, (*б*) – зона 4, (*в*) – зона 7, (*г*) – зона 9; $N_{ax} = 16$. Разные кривые отвечают моментам времени t_1, t_2 и t_3

На рис. 11 показаны результаты расчетов эволюции распада разрыва при наибольшем перепаде температур, $T_1 = 100$ К, $T_2 = 10000$ К (кривыми 1 и 2 показаны соответствующие максвелловские функции распределения). Здесь приведены начальные и результирующие функции распределения для различных исходных данных и для разного числа моделируемых частиц. Очевидна близость полученных результатов термализации.

На рис. 12 показана временная эволюция функций распределения с шагом $\Delta t = 10^{-10}$ с (*a*) и $\Delta t = 3 \times 10^{-10}$ с (*б*), откуда видно, что к моменту времени $t_1 = 10^{-9}$ с релаксационный процесс еще не закончен.

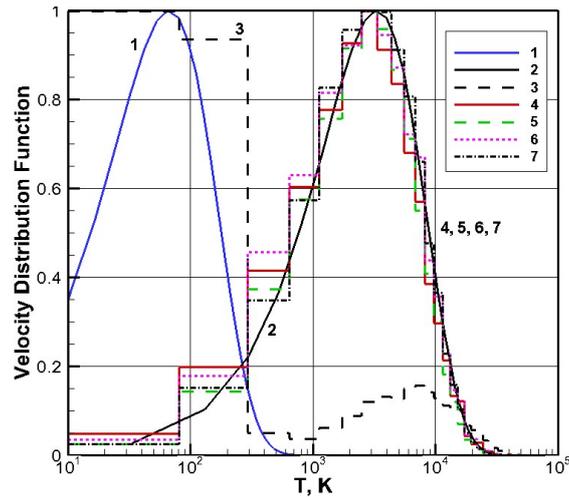


Рис. 11. Термализация МКА в двухсвязной молекулярно-динамической ячейке при $T_1 = 100$ К и $T_2 = 10000$ К; $N_{ax} = 17$ (4), 23 (5) (исходное максвелловское распределение); 17 (6), 23 (7) (исходное δ -распределение)

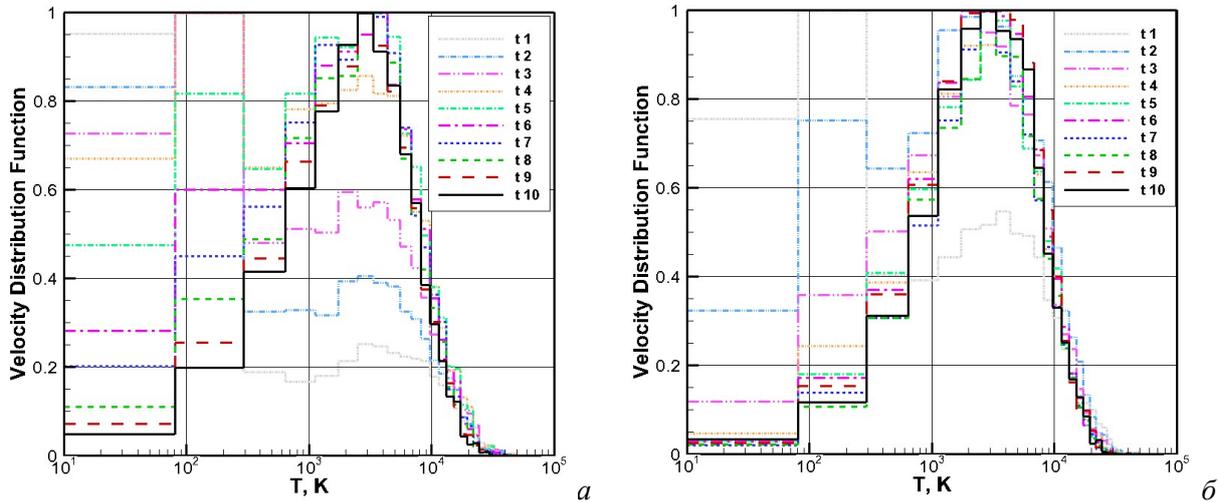


Рис. 12. (а) – термализация МКА в двухсвязной молекулярно-динамической ячейке при $T_1 = 100$ К и $T_2 = 10000$ К (исходное максвелловское распределение) в последовательные моменты времени с шагом $\Delta t = 10^{-10}$ с (а) и 3×10^{-10} с (б)

5. Заключение

В результате численного молекулярно-динамического моделирования микроканонического ансамбля частиц от произвольных исходных распределений скоростей частиц по скоростям до установившегося максвелловского распределения для температурного диапазона $10^1 \div 10^4$ К при давлениях порядка $0.01 \div 2$ атм установлены характерные времена релаксационного процесса порядка 10^{-9} с, что соответствует нескольким столкновениям частиц. Выполнено сравнение четырех алгоритмов численного интегрирования уравнений движения частиц в силовом поле, определяемым межчастичным потенциалом взаимодействия Ленарда–Джонса.

Решена задача о распаде произвольного разрыва в молекулярно-динамической ячейке с целью изучения динамики распространения возмущения и термализации статистического ансамбля в релаксационном процессе. Исследован процесс накопления погрешностей расчета кинетической энергии статистического ансамбля. Установлена тенденция увеличения необходимого числа столкновений для термализации ансамбля частиц ансамбля при увеличении перепада температур в начальных данных задачи о распаде разрыва.

Благодарности и ссылки на гранты

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 22-11-00062).

Литература

1. Хеерман Д. В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. М.: Физматлит. 1990. 175 с.
2. Frenkel D., Smit B. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press. 2002. 638 p.
3. Rapoport D. C. *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge University Press. 2004. 549 p.
4. Шноль Э. Э., Гривцов А. Г., Товбин Ю. К. и др. *Метод молекулярной динамики в физической химии*. М.: Наука. 1996. 336 с.
5. *Методы компьютерного моделирования для исследования полимеров и биополимеров*. Отв. Ред. Иванов В. А., Рабинович А. А., Хохлов А. Р. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ». 2009. 696 с.
6. Гиббс Дж. В. *Основные принципы статистической механики*. М., Л.: Государственное издательство технико-теоретической литературы. 1946.
7. Баранов В.Б., Краснобаев К.В. *Гидродинамическая теория космической плазмы*. М.: Наука. 1977. 333 с.
8. Баранов В. Б. *Гидроаэромеханика и введение в магнитную гидродинамику*. М.: МГУ. 2018. 255 с.
9. Больцман Л. *Лекции по теории газов*. М., Государственное издательство технико-теоретической литературы. 1953.
10. Баранов В.Б. Газодинамические модели взаимодействия кометных атмосфер с солнечным ветром // *Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа*. 2023. № 1. С. 12–30. DOI: 10.31857/S0568528122700037
11. Ступоченко Е. В., Лосев С. А., Осипов А. И. *Релаксационные процессы в ударных волнах*. М.: Наука. 1965. 454 с.
12. Kantor A. L., Long L. N., Micci M. M. *Molecular Dynamics Simulation of Dissociation Kinetics* // *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*. 2001. Vol. 15. No. 4, p. 478.
13. Котов Д. В., Суржиков С. Т. Моделирование скорости диссоциации и времени колебательной релаксации двухатомных молекул методом молекулярной динамики // *Теплофизика высоких температур*. 2008. Т. 46. № 5.
14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика Т.1. Механика*. М.: Наука» 1965. 204 с.
15. Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*. М.: Наука. Гл. редакция физико-математической литературы. 1966. 686 с.
16. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Теоретическая физика Т.V. Статистическая физика. Часть 1*. М.: «Наука» 1976. 583 с.
17. Surzhikov S. T. Application of Quasistationary eRC-Models for Calculating Nonequilibrium Radiation of Shock Waves at Velocities of Approximately 10 km/s // *Fluid Dynamics*. 2022. Vol. 57. Suppl. 2, pp. S594–S621.
18. Суржиков С. Т. Модель усредненной по вращательной структуре неравновесной излучательной способности двухатомных молекул // *Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2023. Т.24, вып. 6. <http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-6/articles/1078/>
19. Кусов А. Л., Быкова Н. Г., Герасимов Г. Я., Забелинский И. Е., Козлов П. В., Левашов В. Ю. Численное исследование излучения в ударно-нагретой смеси CO₂ и N₂ методом прямого статистического моделирования // *Изв. РАН. МЖГ*. 2023. № 6. С. 192–204.
20. Kozlov P. V., Zabelinskii I. E., Bykova N. G., *et al.* Radiation Characteristics of Shock-Heated Air in the Visible and Infrared Spectral Ranges // *Fluid Dyn*. 2023. Vol. 58. Pp. 960–967. <https://doi.org/10.1134/S0015462823601328>

21. Smekhov G. D., Sergievskaya A. L., Pogosbekian M. Y., *et al.* Level Adiabatic Model for the Dissociation of Diatomic Molecules // *Fluid Dyn.* 2023. Vol. 58. Pp. 796–810.
<https://doi.org/10.1134/S0015462823601079>
22. Шноль Э. Э. Численные эксперименты с движущимися молекулами // В кн. *Метод молекулярной динамики в физической химии*. М.: Наука. 1996. С.109–127.

References

1. Heerman D.W., *Computer Simulations Methods in Theoretical Physics*, Springer-Verlag. Berlin, 1990, 145 p.
2. Frenkel D., Smit B., *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, 2002, 638 p.
3. Rapoport D. C., *The art of molecular dynamics simulation*, Cambridge University Press, 2004, 549 p.
4. Shnol E. E., Grivtsov A. G., Tovbin Yu. K., et al., *Molecular Dynamics Method in Physical Chemistry*, Moscow: Nauka, 1996, 336 p. [in Russian].
5. *Computer modeling methods for polymer and biopolymer research*. Ed. Ivanov V. A., Rabinovich A. A., Khokhlov A. R., M.: LIBROCOM Book House, 2009, 696 p. [in Russian].
6. *The collected Works of J. Willard Gibbs Ph.D. LL.D. In two volumes*, Longmans, Green and Co, New York, 1931.
7. Baranov V. B., Krasnobaev K. V., *Hydrodynamic theory of space plasma*, M.: Nauka. 1977. 333 p. [in Russian].
8. Baranov V. B., *Hydroaeromechanics and Introduction to Magnetic Hydrodynamics*. M.: MSU. 2018. 255 p. [in Russian].
9. Boltzman L., *Lectures on the theory of gases*, Moscow, State Publishing House of Technical and Theoretical Literature. 1953 [in Russian].
10. Baranov V. B., Gas Dynamic Models of the Interaction between the Solar Wind and cometary atmospheres, *Fluid Dynamics*, 2023, no.1, pp. 12–30. DOI: 10.31857/S0568528122700037
11. Stupochenko E.V., Losev S.A., Osipov A.I., *Relaxation processes in shock waves*, M.: Nauka. 1965. 454 p. [in Russian].
12. Kantor A. L., Long L. N., Micci M. M., Molecular Dynamics Simulation of Dissociation Kinetics, *J. of Thermophysics and Heat Transfer*, 2001, vol. 15, no. 4, p. 478. DOI:10.2514/6.2000-213
13. Kotov D. V., Surzhikov S. T., Molecular dynamics simulation of the rate of dissociation and of the time of vibrational relaxation of diatomic molecules, *High Temperatures*, 2008, vol.46, pp. 604–613.
14. Landau L. D., Lifshits E. M., *Theoretical Physics T.I. Mechanics*, M.: “Nauka”, 1965. 204 p. [in Russian].
15. Zeldovich Ya. B., Raiser Yu. P., *Physics of shock waves and high-temperature hydrodynamic phenomena*, M.: Nauka, 1966, 686 p. [in Russian].
16. Landau L. D., Lifshits E. M., *Theoretical Physics T. V. Statistical Physics. Part 1*, M.: “Nauka” 1976. 583 p. [in Russian].
17. Surzhikov S. T. Application of Quasistationary eRC-Models for Calculating Nonequilibrium Radiation of Shock Waves at Velocities of Approximately 10 km/s, *Fluid Dynamics*, 2022, vol. 57, suppl. 2, pp. S594–S621.
18. Surzhikov S. T., Model of nonequilibrium emissivity of diatomic molecules averaged over the rotational structure, *Physical-Chemical Kinetics in Gas Dynamics*, 2023, vol. 24, issue 6. [in Russian].
<http://chemphys.edu.ru/issues/2023-24-6/articles/1078/>
19. Kusov A. L., Levashov V. Y., Gerasimov G. Y., *et al.*, Direct Statistical Monte Carlo Simulation of Argon Radiation Behind the Front of a Strong Shock Wave, *Fluid Dyn.*, 2023, vol. 58, pp. 759–772.
<https://doi.org/10.1134/S0015462823600918>

20. Kozlov P. V., Zabelinskii I. E., Bykova N. G., *et al.*, Radiation Characteristics of Shock-Heated Air in the Visible and Infrared Spectral Ranges, *Fluid Dyn.*, 2023, vol. 58, pp. 960–967.
<https://doi.org/10.1134/S0015462823601328>
21. Smekhov G. D., Sergievskaya A. L., Pogosbekian M. Y., *et al.*, Level Adiabatic Model for the Dissociation of Diatomic Molecules, *Fluid Dyn.*, 2023, vol. 58, pp. 796–810.
<https://doi.org/10.1134/S0015462823601079>
22. Shnol E. E., *Numerical experiments with moving molecules*, In Book “Molecular Dynamics Method in Physical Chemistry”, M.: Nauka, 1996, pp. 109–127 [in Russian].

Статья поступила в редакцию 20 ноября 2024 г.