

## Лекция №11. Канондық ансамбль (NVT – ансамбль) үшін МД әдісі

МД әдісімен көптеген жүйелердің қасиеттерін модельдеу кезінде толық энергия мәні сақталады. Бірақ көп жағдайда тұрақты температурасы сақталатын физикалық жүйені зерттеуге тура келеді. Мұндай жағдайларда қозғалыс теңдеулерінің түрін жүйені жылу резервуарларымен байланысты болатындай етіп өзгерту керек. Ол резервуарлар жүйенің температурасын тұрақты қылып ұстайтын энергия флуктуацияларын тудырады. Осындай жылу резервуарлары бар тепе-теңдік жүйелерді сипаттайтын каноникалық ансамбль  $NVT$  – ансамбль деп аталады.

Жүйе қозғалысының түрі өзгертілген теңдеулерді  $NVT$  – ансамблінде жазайық. Байланыстың түрін таңдаудың ең нақтысы кинетикалық энергияның МД тәжірибесі кезіндегі фиксациясы:

$$\frac{m}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 = \Lambda \quad (14)$$

Энергия флуктуацияларын тудыру үшін жүйені кез-келген жалпылама күштің әсерімен резервуармен байланыстыру керек. Сонда Лагранж теңдеулері мына түрге келеді:

$$\frac{\partial L}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} = -F(q_i, \dot{q}_i) \quad (15)$$

Жалпыланған күштің функционалды түрін жалпылама потенциал арқылы жазайық:

$$F(q_i, \dot{q}_i) = -\frac{\partial V}{\partial q_i} + \frac{d}{dt} \frac{\partial V}{\partial \dot{q}_i} \quad (16)$$

Егер жүйенің жаңа лагранжын енгізетін болсақ,

$$L' = L - V \quad (17)$$

онда мына теңдеуді аламыз:

$$\frac{\partial L'}{\partial q_i} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L'}{\partial \dot{q}_i} = 0. \quad (18)$$

Ата кетер жай, голомды емес жүйелер үшін жалпы жағдайда жалпылама потенциалды құрастыру мүмкін емес нәрсе. Жалпылама потенциал екі функцияның көбейтіндісі түрінде жазыла алады деп есептесек:

$$V = \xi(\dot{\bar{q}}, \dot{\bar{q}})h(\bar{q}, \dot{\bar{q}}). \quad (19)$$

$h(\bar{q}, \dot{\bar{q}})$  функциясы жүйе мен жылу резервуары арасындағы энергияның берілу механизмін тудырады, ал  $\xi(\bar{q}, \dot{\bar{q}})$  (14)-ке сәйкес байланысты тудырады. (14) теңдеуін уақыт бойынша дифференциалдасак, онда:

$$\sum \dot{q}_i \ddot{q}_i = 0. \quad (20)$$

аламыз.

Осылайша, (19) теңдеуін (17) теңдеуіне апарып және импульстарды мына түрде анықтап:

$$p_i = \frac{\partial L'}{\partial \dot{q}_i} = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial V}{\partial \dot{q}_i} \quad (21)$$

(18) теңдеуінен іздеп отырған қозғалыс теңдеулерін табамыз:

$$m\dot{q}_i = p_i + \xi \frac{\partial h}{\partial \dot{q}_i} + h \frac{\partial \xi}{\partial \dot{q}_i}, \quad (22)$$

$$p_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i} - \xi \frac{\partial h}{\partial q_i} - h \frac{\partial \xi}{\partial q_i}, \quad (23)$$

мұндағы  $p_i = \partial L' / \partial \dot{q}_i$ .

Айталық, энергияның кез-келген тасымалдану механизмі болсын және сол механизм кезінде  $h$  тек жалпыланған жылдамдыққа тәуелді және нөлге тең болатын функция болсын:

$$h = h(\bar{q}) = 0.$$

Онда (22) мен (23) теңдеулерінен мынау шығады:

$$m\dot{q}_i = p_i + \xi \frac{\partial h}{\partial \dot{q}_i} \quad (24)$$

$$p_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i} \quad (25)$$

$h$  үшін байланыс, сірә  $h(\bar{q}) = 0$  түрінде алыну керек, яғни:

$$\frac{m}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 - \Lambda = 0 \quad (26)$$

онда қозғалыс теңдеулері мынадай түрге келеді:

$$m\dot{q}_i = \frac{p_i}{m} \left[ \frac{2m\Lambda}{\sum_j p_j^2} \right]^{1/2}, \quad (27)$$

$$p_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i} \quad (28)$$

(27) және (28) теңдеулерін сараптау негізінде таңдап алынған арнайы байланыстары бар жалпылама потенциалдың көмегімен флуктуацияны енгізу жылдамдықтарды нормалдау механизміне әкеліп соғады. Ол жүйені энергияны өсіру немесе азайту арқылы тепе-теңдік қалпында ұстап тұрады. Жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, мысал ретінде бір алгоритмді келтірейік.

### NVT-ансамблі үшін МД әдісінің алгоритмі.

1. Бөлшектің бастапқы координаттарын және жылдамдықтарын (кездейсоқ немесе басқаша) беру:

$$\vec{r}_i(0); \vec{v}_i(0), \quad i = \overline{1, N}$$

2. Келесі уақыт қадамындағы бөлшектердің орналасу орнын есептеу:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{(\Delta t)^2}{2m_i} \vec{F}_i(t),$$

3. Келесі уақыт қадамындағы бөлшектердің жылдамдықтарын есептеу:

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} (\vec{F}_i(t + \Delta t) + \vec{F}_i(t)),$$

4.  $\sum_i m [\vec{v}_i(t)]^2$  кинетикалық энергия мен  $\beta$  нормалау коэффициентін есептеу.

5. Жылдамдықтардың барлығын нормалау  $\vec{v}_i(t + \Delta t) \leftarrow \beta \vec{v}_i(t + \Delta t)$ .

2 және 5 пунктiлер бойынша амалдарды керегiнше бiрнеше рет қайталау керек екенi айқын. Ал күштердi есептеу тура NVT-ансамблiндегiдей iстеледi.

Келтірілген алгоритмде нормалаушы көбейткіш неге тең екені белгісіз. Осы мәселені былай шешеді: жүйенің  $3N$  еркіндік дәрежесі бар. Жүйенің толық импульсі нөлге тең деп ұйғарылатындықтан, еркіндік дәрежелердің жалпы саны 3-ке кемиді. (14) түрдегі голомды емес байланыс еркіндік дәрежелер санын тағы да бірге кемітеді. Сонда нормалдаушы көбейткіш келесі түрде анықталады:

$$\beta = \left[ (3N - 4) k_B T_{ref} / \sum_i m v_i^2 \right]^{1/2}$$

МД әдісінде Монте-Карло әдісіндегі сияқты бөлшекаралық әрекеттесу потенциалын білу шарт. Алайда, плазмадағы тасымалдау процестерін зерттеу үшін молекулалық динамика әдістерін пайдалану кезінде белгілі бір қиыншылықтар пайда болады, себебі компоненттері массалары бойынша қатты айырмашылығы бар плазма үшін бізде:

$$\tau_{ei} \cong (m_i / m_e) \tau_e \gg \tau_e,$$

Мұндағы:  $\tau_{ei}$  - энергия бойынша электрон-иондық релаксация уақыты;  $\tau_e$  - электрондар жылдамдықтарының релаксация уақыты;  $m_i, m_e$  - сәйкесінше ион мен электрон массалары.  $m_i / m_e = 10^3 \div 10^6$  екеніне орай стандартты формасындағы МД әдісі плазма үшін қолайсыз болып қалады. Айта кетер бір жайт, қатты өзек типтес әрекеттесу потенциалы бар немесе  $r \rightarrow 0$  кезде сингулярлы болатын потенциалы бар жүйелердің динамикалық қасиеттерін моделдеу кезінде молекулалық динамика әдісі басқа бір түрдегі қиындықтарға тап болады. Бірінші жағдайда бұл зарядталған шарлар соқтығысқан кезде импульс пен энергияның сақталу заңдарын сипаттайтын алгебралық теңдеулер жүйесін шешу керек. Екінші жағдайда, бөлшектер арасындағы арақашықтықтың салыстырмалы кішкентай шамалары кезінде жүйенің толық энергиясы кенеттен ұлғаяды, сондықтан молекулалық динамика әдісінің схемасы орнықсыз болып қалады.