

Лекция №6. Көпбөлшекті жүйенің микроскопиялық қасиеттерін Леннард-Джонс потенциалы негізінде Монте-Карло әдісімен моделдеу

Жүйе бөлшектерінің өзара әсерлесуінің толық энергиясы жұптасып әсерлесудің қосындылары түрінде қарастыруға болады:

$$U_N(q_1, \dots, q_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} \Phi(|q_i - q_j|) \quad (16)$$

Сұйықтықтар мен газдар теориясында Леннард-Джонс ұсынған моделді молекулааралық потенциал жиі қолданылады

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (17)$$

мұндағы ε мен σ - энергия және ұзындық өлшемдерімен берілген тұрақтылар. ε шамасы $\Phi(r)$ потенциалды шұңқырдың тереңдігін анықтайды.

Леннард-Джонс параметрлері мынағын тең: аргон атомы үшін $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$,

$\varepsilon/k_B = 119,8 \text{ K}$, ксенон атомы үшін $\sigma = 4,22 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k_B = 293,7 \text{ K}$ және криптон

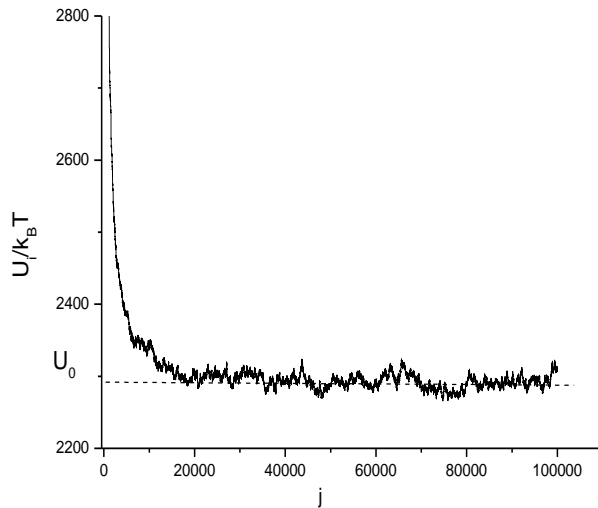
атомы үшін $\sigma = 3,67 \text{ \AA}$, $\varepsilon/k_B = 169 \text{ K}$. Өлшемсіз температура $T^* = k_B T / \varepsilon$ мен

тығыздықты $\tau = \frac{V}{V^*}$ енгізген ыңғайлы, мұндағы $V^* = \frac{N\sigma^3}{\sqrt{2}}$, N - бөлшек саны.

Ең көп қиындық (16) және (17) бойынша молекулалардың өзараәсерлесуінің толық энергиясын есептеу болып табылады. Егер бір молекуланың басқаларымен өзараәсерлесу энергияларын есептейтін болсақ, (17) -де r^{-6} мүшенің болуынан мұндай қосынды өте баяу жинақталады.

Конфигурация энергиясының марков тізбегінің қадамдар нөмірінен тәуелділігі жүйенің бақылау картасы деп аталады.

Бір бөлшектің ығысуы Марков тізбегінде бір қадам жасауды білдіреді және әр қадам үшін (жаңа конфигурация) жүйенің энергиясын $U_i (i = 1, \overline{M})$ есептеу керек, M - мұндағы Марков тізбегі қадамдарының максималды саны. 3- суретте бақылау картасының жалпы түрі көрсетілген.



3 – сурет. Компьютерлік эксперименттің бақылау картасы.

Суреттен бастапқыда жүйенің энергиясы төмендейтінін, содан кейін жүйе энергиясының белгілі моменттен бастап қандай-да U_0 бір тұрақты мәнінің айналасында флуктуация жасайтынын байқауға болады. Бұл жағдайда жүйені марков тізбегінің стационар бөлігіне шықты деп атайды. Бізді осы бөлік қызықтырады, сондықтан алдағы уақытта өңдеу үшін тізбектің осы бөлігіндегі барлық ақпаратты (бөлшектің координаталары мен әр конфигурация энергиясы) компьютердің сақтау құрылғысына жазу керек. Мұндай ақпаратты алғаннан кейін, радиалды таралу функциясын есептеуге болады. Әр конфигурацияда бөлшектердің өзараәсерлесу энергиясын білу жүйенің барлық термодинамикалық сипаттамаларын анықтауға мүмкіндік береді.

2.2.4. Монте-Карло әдісінің NVT – ансамбліне арналған алгоритмі:

1. Бастапқы конфигурацияны генерациялау

$$\begin{aligned} x_r &= \frac{L}{2}(1 - 2 \cdot \zeta_1) \\ y_r &= \frac{L}{2}(1 - 2 \cdot \zeta_2) \\ z_r &= \frac{L}{2}(1 - 2 \cdot \zeta_3) \end{aligned} \quad (18)$$

мұндағы $L = V^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{N}{n}\right)^{\frac{1}{3}}$ негізгі ұяшықтың қабырғасының ұзындығы;

n – жүйе бөлшектерінің тығыздығы; $r = 1, 2, \dots, N$; ζ_i – псевдокездейсоқ сандар жиыны;

2. Жаңа конфигурацияны генерациялау. Генерацияны жүзеге асыру үшін кездейсоқ бір бөлшекті таңдап алып, қандай да бір δ қашықтыққа орын ауыстырамыз:

$$\begin{aligned} r &= \text{Int}(N \cdot \zeta_4) \\ x'_r &= x_r + \delta(1 - 2 \cdot \zeta_5) \\ y'_r &= y_r + \delta(1 - 2 \cdot \zeta_6) \\ z'_r &= z_r + \delta(1 - 2 \cdot \zeta_7) \end{aligned} \quad (19)$$

мұндағы $\text{Int}(x)$, x шамасының бүтін бөлігі. Жаңадан алынған конфигурацияны j -мен, ал алдыңғы конфигурацияны i -мен белгілейміз.

3. Энергия өзгерісін есептеу $\Delta U = U_j - U_i$.

4. Егер $\Delta U \leq 0$, онда кездейсоқ таңдап алынған r – ші бөлшекке (23) теңдіктің сол жағындағы координатты меншіктейміз де жүйе жаңа j – ші күйге көшті деп есептейміз. 2-ші пунктке қайта ораламыз.

5. Егер $\Delta U > 0$, онда тағы да бір кездейсоқ шама ζ_8 таңдап алынады да, оның мәні Больцман факторымен салыстырылады, яғни, егер $\zeta_8 < \exp(-\frac{\Delta U}{k_B T})$, онда жүйе теңдігіне сәйкес және (21)-нің екінші өрнегіне сәйкес p_{ij} ықтималдылығымен жаңа j – ші күйге өтті деп есептелінеді. 2-ші пунктке қайта ораламыз.

6. Кері жағдайда, яғни $\zeta_8 > \exp(-\frac{\Delta U}{k_B T})$ жаңа конфигурацияға өту орындалмайды, r – ші бөлшек өзінің бастапқы орнында қала береді, алайда Марков тізбегінде $A_i \rightarrow A_j$ өтуі (21)-нің үшінші өрнегіне сәйкес p_{ii} ықтималдылығымен іске асты деп есептейміз. 2-ші пунктке қайта ораламыз.

Жоғарыда көрсетілген алгоритмнің физикалық мағынасына қысқаша тоқтала кетейік. Біріншіден, 4 пунктке және p_{ij} ауысуына сәйкес жүйе ең аз потенциалды энергиясына ие «стационар» күйге өтуге ұмтылады. Егер δ орын ауыстыру қадамына көңіл аударатын болсақ, бұл шама Марков тізбегінің жинақтылығына үлкен әсерін тигізеді. Зерттеулер барысында δ шамасының мәні $\delta = (\frac{1}{3} \div \frac{1}{9}) \frac{L}{N}$ интервалында өзгерді.

2.2.5. Монте-Карло әдісінің NVT – ансамблінің блок-схемасы

Басы

Енгізілетін мәндер:

Негізгі ұяшықтағы бөлшектер саны $N = 108$;

Конфигурация саны $j_{\min} = 100000$;

Температура $T^* = 1.0579$;

Тығыздық $\tau = 1.1$;

Леннарда-Джонс потенциалының

параметрлері $\sigma = 3.405 \text{ \AA}$

$$\frac{\varepsilon}{k_B T} = 119.79 K$$

Процедура «Бастапқы конфигурацияны розыгрыш»;

Процедура «Энергияны есептеу»;

Процедура «Периодты шекаралық шарттар» ;

Процедура «Расчет радиальной функции есептеу»

Бастапқы конфигурацияны кездейсоқ өндіру:

$$x_r = \frac{L}{2} (1 - 2 \cdot \xi_1)$$

$$y_r = \frac{L}{2} (1 - 2 \cdot \xi_2) \quad r = 1, 2, \dots, N ;$$

