

УДК 544.272 + 544.277.6 + 544.4

## **СТАТИСТИКА СТОЛКНОВЕНИЙ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКЕ С ПАРНЫМИ ПОТЕНЦИАЛАМИ**

*А.Г. Воронцов*

Приведен алгоритм для обработки статистики молекулярных столкновений в классической молекулярной динамике с непрерывными потенциалами взаимодействия. Получены результаты для времени столкновений атомов меди при конденсации.

Ключевые слова: молекулярная динамика, химические реакции.

Одной из интересных задач современной вычислительной физики является объединение моделей, полученных для разных масштабов размеров / времени, например моделей молекулярной динамики (МД) и механики сплошной среды. В методе МД решаются уравнения движения системы большого числа молекул, взаимодействующих друг с другом посредством некоторых потенциалов. В случае гладких потенциалов взаимодействия

реализуется *временная* МД: можно определить силы, действующие на каждую частицу и решить систему уравнений движения для всех частиц [1]. Сегодня вычислительные мощности позволяют эффективно решать задачи для гладких потенциалов, однако первой компьютерной моделью движения частиц являлась *событийная* МД для модели твердых сфер [2], в ней движение сферических частиц является свободным, а изменение скоростей происходит только в моменты их соударений. Модель твердых сфер до сих пор продуктивно используется. В рамках данной модели для кинетических коэффициентов известны аналитические решения Чепмена – Энскога, поэтому она является основой большинства теорий, описывающих кинетику протекания реакций в газовой фазе. Принципиальная разница подходов для временной и событийной молекулярной динамики не позволяет напрямую из временной МД определять параметры столкновений, т.к. сами столкновения имеют разное время, т.е. не определены однозначно. Наиболее сложная ситуация возникает в системах, в которых возможно протекание химических реакций (соединения, разделения атомов). В данном случае столкновение может быть неупругим или многочастичным, что делает задачу определения статистики столкновений крайне тяжелой.

Определение статистики столкновений возможно при многократном моделировании столкновений в изолированной паре частиц [3]. В таком случае параметры соударений (скорости, прицельное расстояние) задаются «вручную» с некоторым распределением, а результат взаимодействия оценивается по истечении некоторого времени. Альтернативный вариант заключается в моделировании «естественного» процесса в системе с большим числом частиц. В этом случае статистика появляется при моделировании, однако для определения времени взаимодействия необходимо применять сложные критерии. Можно использовать геометрическую близость атомов [4], комбинацию геометрических и энергетических характеристик [5], и др. При этом практическое использование какого-либо критерия сопряжено с необходимостью выбора граничных параметров, зависящих от конкретной системы. Для преодоления этих трудностей в данной работе предлагается анализировать пространственно – временную конфигурацию системы и выделять истинные события на основе анализа предыдущих состояний системы и исключения повторного их учета.

Методом МД моделирования изучался процесс конденсации пара меди при значительном переохлаждении в среде инертного газа (Ar) основные параметры модели описаны в работе [6]. Для выделения отдельных столкновений атомов использовался пространственный критерий Стиллинджера [4], т.е. атомы считались взаимодействующими, если расстояние между ними было меньше  $5A$ , что практически соответствует обращению потенциала в ноль. Оказывается даже в этом случае возможны многократные столкновения, происходящие с одной и той же группой атомов. Это можно

представить, как движение группы атомов по траекториям вокруг общего центра масс, с периодическим отдалением одного атома или группы от остальных.

Для корректной обработки таких траекторий был разработан алгоритм выделения и обработки событий. Для этого с небольшим шагом – 5 шагов МД моделирования ( $5 \cdot 0,003$  пс) находится разбиение модели на взаимодействующие комплексы (согласно пространственному критерию Стиллинджера [4]). Если два последовательные разбиения различны, то назовем это событием. Малый временной шаг позволяет рассматривать только простейшие события, которые схематично изображены на рис. 1, разделение комплекса на две части или добавление атомов к комплексу. Событие характеризуется временем, когда оно произошло, атомами, составляющими сталкивающиеся частицы или разлетающиеся фрагменты, и другими атрибутами (энергии, относительные скорости), нужными для формирования статистики. Все события хранятся в куче (heap).

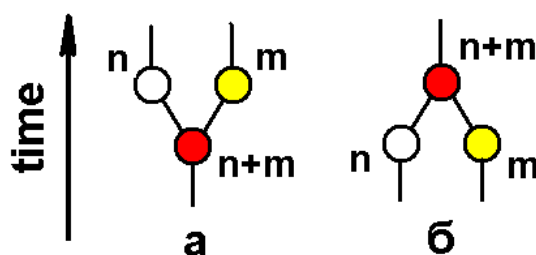


Рис. 1. Простые события:  
разделения (а) и объединения (б) комплексов

Временные связи между событиями устанавливаются через историю каждого атома. Для каждого атома хранятся номера событий, которые с ним происходили в хронологическом порядке. Такой способ хранения информации позволяет добавить фильтры для исключения «фальшивых» событий, т.е. повторяющихся столкновений одних групп атомов, которые по факту являются колебаниями одного комплекса. Для этого необходимо убедиться, что исключаемая пара событий происходит с одинаковым набором атомов. Например, цепочку событий, показанных на рис. 2а, нужно «упростить» и учитывать один раз, рис. 2б.

Анализ последовательности событий позволяет перейти к оценкам кинетических коэффициентов газофазных реакций: оценивать время свободного пробега и время взаимодействия, находить вероятности формирования долгоживущих комплексов при столкновении, и т.д. Для примера на рисунках 3 и 4 приведены распределения столкновений атомов по времени для двух разных температур системы. Статистика составляла более  $3 \cdot 10^5$  событий, время моделирования более  $10^7$  шагов или 30 нс.

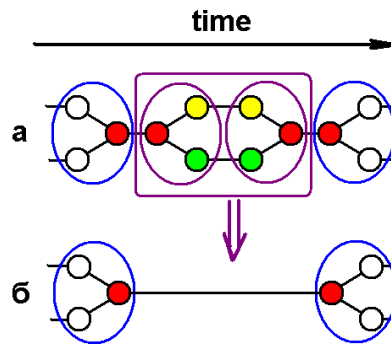


Рис. 2. Исключение колебаний кластера из цепочки событий

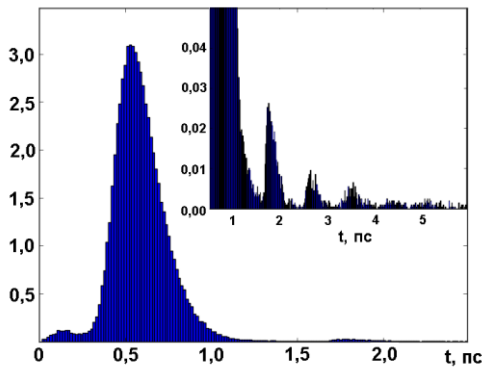


Рис. 3. Распределение по времени столкновения двух атомов, с учетом возможности образования димера ( $T=300$  K). На вставке – другой масштаб

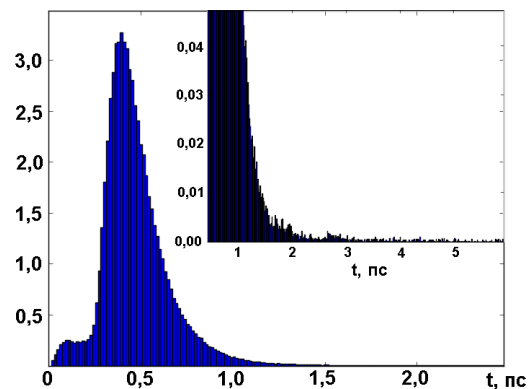


Рис. 4. Распределение по времени столкновения двух атомов, с учетом возможности образования димера ( $T=1500$  K). На вставке – другой масштаб

Из рисунков видно, что основные соударения происходят за время до 1 пс и распределения практически не различаются для разных температур. Небольшой препик при малых временах обусловлен рассеянием на внешней, притягивательной части потенциала. Атомы быстро пролетают на удалении друг от друга и не сближаются до малых расстояний. Основной пик обусловлен упругим рассеянием атомов при соударении. На упругое рассеяние температура практически не влияет т.к. потенциальная энергия взаимодействия атомов при сближении существенно выше кинетической энергии для рассматриваемых температур. Основное влияние температуры заключается в изменении числа атомов, испытывающих сложные столкновения, которые проявляются как осцилляции распределения для больших времен (вставка рис. 3). Сложные столкновения заключаются в захвате атомов на эллиптические орбиты, расположенные вокруг центра масс, по которым атом может совершить несколько оборотов.

Таким образом, предложенная методика выделения столкновений в молекулярной динамике позволяет непосредственно находить статистические закономерности протекания простых химических реакций.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ проект 15-03-04182.*

#### Библиографический список

1. Allen, M.P. Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – New York: Oxford University Press, 1987. – 400 p.
2. Alder, B.J. Studies in molecular dynamics. I. General method / B.J. Alder, T.E. Wainwright // The Journal of Chemical Physics. – 1959. – V. 31. - P. 459.
3. Brady, J.W. Cluster dynamics: A classical trajectory study of  $A + A_n = A_{n+1}^*$  / J.W. Brady, J.D. Doll, D.L. Thompson // The Journal of Chemical Physics. - 1979. – V. 71(6). – Pp. 2467–2472.
4. Stillinger, J. Rigorous Basis of Frenkel-Band Theory of Association Equilibrium / J. Stillinger // Chem. Phys. – 1963. – V. 38. – Pp. 1486-1494.
5. Павлов, В.А. Фазовое равновесие микрокапля – газ в малой системе. Исследование методом молекулярной динамики / В.А. Павлов, П.Н. Воронцов-Вельяминов // ТВТ. – 1977. – Т. 15. – С. 1165–1172.
6. Воронцов, А.Г. Кинетика и энергетические состояния нанокластеров в начальной стадии процесса гомогенной конденсации при высоких степенях пересыщения / А.Г. Воронцов, Б.Р. Гельчинский, А.Е. Коренченко // ЖЭТФ. – 2012. - Т. 142. - С. 897.

[К содержанию](#)