

## ЛЕКЦІЯ 4

### МОДЕЛЮВАННЯ БАГАТОЧАСТИНКОВИХ СИСТЕМ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

Більшість реальних фізичних систем складається з великого числа взаємодіючих між собою частинок. Наприклад, в  $1 \text{ см}^{-3}$  кисню при температурі  $T=300 \text{ К}$  та тиску  $P=1.01 \cdot 10^5 \text{ Па}$  міститься  $2.5 \cdot 10^{19}$  молекул. Виникає природне питання, як розв'язати задачу опису поведінки цієї складної багаточастинкової системи (БЧС)? Розглянемо найбільш очевидний підхід до розв'язання даної задачі – пряме розв'язання мікроскопічних рівнянь руху частинок, взаємодіючих між собою, а саме – метод молекулярної динаміки (МД). При цьому найбільший інтерес представляють не самі траєкторії, а обчислювані за їх допомогою характеристики досліджуваних систем, наприклад, термодинамічні характеристики, обчислювані усередненням по траєкторіях.

Необхідно зазначити, що можливості сучасних комп'ютерів дещо обмежують метод МД щодо кількості частинок модельованої системи. Однак виявляється, що дослідження поведінки системи з використанням методу МД навіть для відносно невеликого числа частинок (від кількох сотень до кількох тисяч) дає достатньо інформації для розуміння спостережуваних властивостей газів, рідин та твердих тіл.

Питання, що розглядаються, вивчаються у статистичній фізиці. Обмежимося розглядом деяких найбільш принципових питань для розуміння поведінки статистичних систем і застосування обчислювальних алгоритмів.

#### 4.1 Математична модель статистичної системи

Маючи за мету розуміння якісних властивостей систем, що складаються з великого числа частинок, *спростимо задачу, припустивши, що молекули є хімічно інертними, а їх рух є класичним. Крім того, вважатимемо, що сила взаємодії двох молекул залежить тільки від відстані між ними*, тому повна потенціальна енергія  $U$  визначається сумою енергій двох частинкових взаємодій  $V(r_{ij})$ :

$$U = V(r_{12}) + V(r_{13}) + \dots + V(r_{23}) + \dots = \sum_{i < j=1}^N V(r_{ij}), \quad (4.1)$$

де  $V(r_{ij})$  залежить тільки від абсолютної величини відстані  $r_{ij}$  між  $i$ -тою та  $j$ -тою частинками  $V(r_{ij}) = V(|r_i - r_j|)$ . Модель парної взаємодії адекватно описує «прості» рідини, наприклад, рідкий аргон.

Для електрично нейтральних атомів теоретично можливо, використовуючи закони квантової механіки, отримати аналітичний вираз для функції  $V(r)$ . Однак, по-перше, такий розрахунок виявляється досить громіздким, по-друге, для більшості задач виявляється достатнім використовувати просту феноменологічну формулу, яка враховує, що при малих  $r$  сила взаємодії між молекулами  $\vec{F}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}U(\vec{r})$  є силою відштовхування, а при великих  $r$  – силою тяжіння. Відштовхування, згідно з квантово-механічними уявленнями, обумовлено правилом заборони Паулі. Слабке тяжіння при великих  $r$ , головним чином, обумовлене взаємною поляризацією кожного атома. Результируюча сила тяжіння називається силою Ван-дер-Ваальса. Таким чином, *при використанні моделі двочастинкової взаємодії, задача опису поведінки статистичної системи зводиться до вибору виду потенціалу  $V(\vec{r})$  та розв'язання задачі Коші*

$$\text{системи ДР} \quad m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\vec{\nabla} \sum_{i < j=1}^N V(\vec{r}_{ij}). \quad (4.2)$$

Однією з найуживаніших феноменологічних формул для опису потенціалу міжмолекулярної взаємодії є потенціал Леннарда-Джонса

$$V(r) = 4V_0 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4.3)$$

де  $\sigma$  визначає «характерну» довжину потенціалу,  $V_0$  – глибину потенціальної ями.

Продиференціювавши (4.3) по  $r$  та розв'язавши рівняння  $\frac{dU}{dr} = 0$ , знаходимо, що

потенціал  $V(r)$  досягає свого мінімального значення  $-V_0$  у точці  $r_{min} = 2^{\frac{1}{6}} \sigma$ ,  $V(r) = 0$  у точці  $r_0 = \sigma$ .

Далі оберемо за одиниці вимірювання відстані  $\sigma$  та енергії  $V_0$ :  $\tilde{r} = \frac{r}{\sigma}$  та  $\tilde{V} = \frac{V(r)}{V_0}$

. В обраних одиницях вимірювання потенціал Леннарда-Джонса приймає вигляд

$$\tilde{V}(\tilde{r}) = 4 \left[ \left( \frac{1}{\tilde{r}} \right)^{12} - \left( \frac{1}{\tilde{r}} \right)^6 \right]. \quad (4.4)$$

Графік безрозмірного потенціалу Леннарда-Джонса наведений на рис.4.1, з якого видно, що потенціал є короткодійним, тобто при  $\tilde{r} \geq 2.5$   $\tilde{V}(\tilde{r}) \cong 0$ .

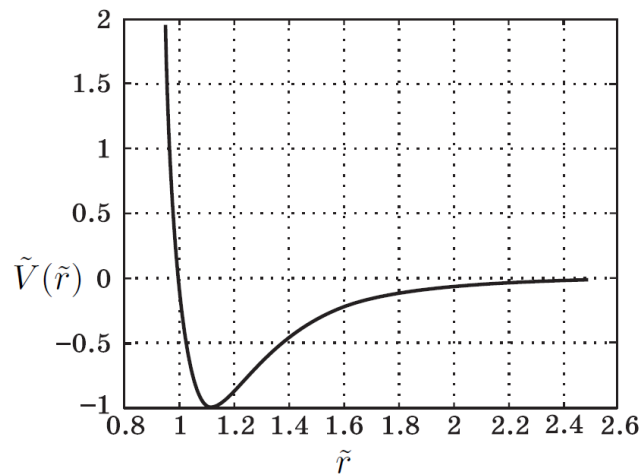


Рисунок 4.1 – Залежність безрозмірного потенціалу Леннарда-Джонса від координати

Для вибору змінної  $T$ , що використовується для знерозмірювання системи рівнянь руху (4.2), розкладемо потенціал  $V(r)$  у ряд Тейлора поблизу мінімуму потенціалу

$\left( r_{min} = 2^{\frac{1}{6}} \sigma \right)$ . Зберігши члени ряду пропорційними першій та другій похідним і

приводячи подібні члени, остаточно отримаємо

$$V(\Delta r) \approx -V_0 + \frac{18 \cdot 2^{\frac{2}{3}}}{\sigma^2} V_0 \Delta r^2, \quad (4.5)$$

де  $|\Delta r| \ll r_{min}$ .

Порівнявши (4.5) з відомим виразом для потенціальної енергії гармонічного осцилятора

$$E = \frac{1}{2} k x^2, \quad (4.6)$$

можна зробити висновок, що величина  $\chi = \frac{2 \cdot 18 \cdot 2^{\frac{2}{3}}}{\sigma^2} V_0$  (4.7)

є аналогом коефіцієнту жорсткості пружини гармонічного осцилятора, тобто частинка, що знаходиться в потенціалі Леннарда-Джонса, при малих відхиленнях від точки мінімуму здійснюватиме лінійні гармонічні коливання з періодом  $T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{\chi}}$ .

(Наприклад, для рідкого аргону, в якого  $\frac{V_0}{k_B} = 119.8$  К ( $k_B$  – стала Больцмана),

$\sigma = 3.405 \cdot 10^{-8}$  см, маса  $m = 6.69 \cdot 10^{-23}$  г,  $T = 1.14 \cdot 10^{-11}$  с.) Далі

використовуватимемо  $T$  для знерозмірювання часу:  $\tilde{t} = \frac{t}{T}$ .

Перейшовши в (4.2) до безрозмірних змінних  $\tilde{r} = \frac{r}{\sigma}$ ,  $\tilde{V} = \frac{V(r)}{V_0}$ ,  $\tilde{t} = \frac{t}{T}$  та враховуючи вираз (4.7), отримуємо остаточний вираз для безрозмірної системи рівнянь

$$\text{руху} \quad \frac{d^2 \tilde{\vec{r}}_i}{d\tilde{t}^2} = -\frac{2^{\frac{7}{3}} \pi^2}{3} \tilde{\vec{\nabla}} \sum_{i < j=1}^N \tilde{V}(\tilde{\vec{r}}_{ij}). \quad (4.8)$$

Система ДР (4.8), доповнена початковими умовами  $\tilde{\vec{r}}_i(0)$ ,  $\tilde{\vec{v}}_i(0)$ , є математичною моделлю статистичної системи, що розглядається.

## 4.2 Обчислювальний алгоритм розв'язання системи рівнянь руху

Після створення математичної моделі системи, що складається з великого числа взаємодіючих частинок, слід обрати обчислювальний алгоритм розв'язання, від правильного вибору якого безпосередньо залежить точність розв'язку. З літератури відомо, що при чисельному розв'язанні рівнянь руху контроль стійкості чисельного розв'язку можна здійснювати, стежачи за повною енергією системи, величина якої в ідеальному випадку повинна залишатися постійною. Аналіз алгоритмів низького порядку точності, таких як алгоритм Ейлера та алгоритм Ейлера-Кроммера, свідчить про те, що ці алгоритми не можуть забезпечити збереження енергії на часових інтервалах, що розглядаються при моделюванні МД. В цих умовах доводиться

застосовувати обчислювальні алгоритми, що мають більш високий порядок точності, одним з яких є *алгоритм Верле*.

Проілюструємо суть даного алгоритму на прикладі розв'язання системи рівнянь

одновимірному руху частинки: 
$$\frac{dv}{dt} = a, \quad (4.9)$$

$$\frac{dx}{dt} = v. \quad (4.10)$$

Запишемо розклад залежностей  $x_{n+1} \equiv x(t_n + \Delta t)$  та  $v_{n+1} \equiv v(t_n + \Delta t)$  у ряд Тейлора:

$$x_{n+1} = x_n + \dot{x}(t_n)\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{x}(t_n)(\Delta t)^2 + O[(\Delta t)^3], \quad (4.11)$$

$$v_{n+1} = v_n + \dot{v}(t_n)\Delta t + O[(\Delta t)^2]. \quad (4.12)$$

Вважаючи, що  $\dot{x}(t_n) = v_n$ ,  $\ddot{x}(t_n) = \dot{v}(t_n) = a_n$ , перепишемо (4.11) та (4.12) у наступному вигляді:

$$x_{n+1} = x_n + v_n\Delta t + \frac{1}{2}a_n(\Delta t)^2 + O[(\Delta t)^3], \quad (4.13)$$

$$v_{n+1} = v_n + a_n\Delta t + O[(\Delta t)^2]. \quad (4.14)$$

За аналогією з (4.13) та (4.14) запишемо розклад в ряд Тейлора для  $x_{n-1} \equiv x(t_n - \Delta t)$ :

$$x_{n-1} = x_n - v_n\Delta t + \frac{1}{2}a_n(\Delta t)^2. \quad (4.15)$$

Додавши (4.13) до (4.15), отримаємо:

$$x_{n+1} + x_{n-1} = 2x_n + a_n(\Delta t)^2, \quad (4.16)$$

звідки

$$x_{n+1} = 2x_n - x_{n-1} + a_n(\Delta t)^2. \quad (4.17)$$

Віднімаючи (4.15) з (4.13), остаточно отримаємо

$$v_n = \frac{x_{n+1} - x_{n-1}}{2\Delta t}. \quad (4.18)$$

Глобальна похибка алгоритму Верле, реалізованого формулами (4.17), (4.18), має третій порядок для координати і другий порядок для швидкості. Відзначимо, що швидкість не бере участі в інтегруванні рівнянь руху, тому в літературі з обчислювальних методів цей алгоритм називається неявною симетричною різницевою схемою. *Очевидний недолік неявної різницевої схеми полягає в тому, що він не є самостартуючим, тому доводиться використовувати інший алгоритм для отримання кількох перших точок.*

Зазначений недолік можна усунути, додавши і віднявши від обох частин рівності

(4.17) величину  $\frac{x_{n+1}}{2}$  та враховуючи (4.18):

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_n + \frac{1}{2}(x_{n+1} - x_{n-1}) - \frac{x_{n-1}}{2} - \frac{x_{n+1}}{2} + x_n + a_n(\Delta t)^2 = \\ &= x_n + v_n \Delta t - \frac{1}{2}(x_{n+1} - 2x_n + x_{n-1}) + a_n(\Delta t)^2. \end{aligned} \quad (4.19)$$

З (4.16) визначаємо  $a_n = \frac{x_{n+1} - 2x_n + x_{n-1}}{(\Delta t)^2}, \quad (4.20)$

тому (4.19) можна записати у вигляді  $x_{n+1} = x_n + v_n \Delta t + \frac{1}{2} a_n (\Delta t)^2. \quad (4.21)$

За аналогією перепишемо (4.18) для  $v_{n+1}$  та (4.17) для  $x_{n+2}$ , відповідно:

$$v_{n+1} = \frac{x_{n+2} - x_n}{2\Delta t}, \quad (4.22)$$

$$x_{n+2} = 2x_{n+1} - x_n + a_{n+1}(\Delta t)^2 = x_{n+1} + v_{n+1}\Delta t + \frac{1}{2} a_{n+1}(\Delta t)^2. \quad (4.23)$$

Підставивши (4.23) у (4.22), отримаємо

$$v_{n+1} = \frac{x_{n+1} + v_{n+1}\Delta t + \frac{1}{2} a_{n+1}(\Delta t)^2 - x_n}{\Delta t} = \frac{1}{2} v_n + \frac{1}{2} v_{n+1} + \frac{1}{4} (a_n + a_{n+1})(\Delta t)^2. \quad (4.24)$$

Потім, повторюючи описану процедуру  $x_{n+1}$  з (4.17) і підставивши  $x_{n+1}$  у (4.24),

остаточно отримаємо:  $v_{n+1} = v_n + \frac{1}{2} (a_{n+1} + a_n) \Delta t. \quad (4.25)$

Обчислювальна схема, що задається виразами (4.21), (4.25), математично еквівалентна алгоритму Верле, описаному вище. Дана схема, названа *швидкісною формою алгоритму Верле*, є самостартуючою, а тому не вимагає якихось додаткових обчислювальних алгоритмів.

При використанні методу МД для моделювання поведінки газів та рідин, як правило, передбачається, що розглянута система розміщується в деякій кубічній комірці – МД-комірці. Вважатимемо, що МД-комірка має лінійний розмір  $L$ , її об'єм  $V = L^3$ . Використання кубічної решітки породжує шість небажаних поверхонь. Частинки, відбиті від цих поверхонь, повертатимуться всередину комірки, тому

границі комірки вноситимуть значний внесок у макроскопічні характеристики системи, особливо для систем з малою кількістю частинок. Для зменшення описуваного ефекту прийнято вводити періодичні граничні умови (рис.4.2), математичне формулювання яких для будь-якої спостережуваної величини  $A$  має вигляд:

$$A(\vec{r}) = A(\vec{r} + \vec{n}L), \quad (4.26)$$

де  $\vec{n} = (n_1, n_2, n_3)$ , а  $n_1, n_2, n_3$  – довільні цілі числа.

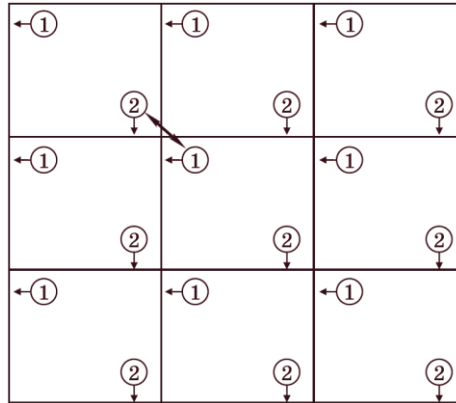


Рисунок 4.2 – Приклад періодичних граничних умов у двовимірному випадку.

Правило найближчої частинки означає, що відстань між частинками 1 та 2 визначається довжиною вектору, позначеного двобічною стрілкою

Даний алгоритм має наступну обчислювальну реалізацію: при перетині частинкою грані основної комірки вона повертається в комірку через протилежну грань з тією ж швидкістю. Введенням періодичних граничних умов усувається вплив граней, і вводиться квазінескінченний об'єм для точнішого опису макроскопічної системи, тобто МД-комірка виявляється «вбудованою» в середовище. Кожна компонента радіус-вектору трансляції є числом між нулем та  $L$ . Для  $i$ -ої частинки, що перебуває в точці з радіус-вектором  $\vec{r}_i$ , є відбиття частинки в точках з радіус-векторами  $\vec{r}_i + \vec{n}L$ , де  $\vec{n}$  – цілочисловий вектор.

Для вибраних граничних умов потенціальна енергія набуває наступного вигляду:

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i < j} V(\vec{r}_{ij}) + \sum_{\vec{n}} \sum_{i < j} V(|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}L|). \quad (4.27)$$

Для того, щоб уникнути обчислення нескінченної суми в (4.27), приймається таке правило: відстань  $|\vec{r}_{ij}|$  між частинками, розташованими в точках з радіус-векторами  $\vec{r}_i$ ,  $\vec{r}_j$ , відповідно, визначається як  $|\vec{r}_{ij}| = \min(|\vec{r}_i - \vec{r}_j + \vec{n}L|)$  по всіх  $\vec{n}$ . Дане правило

означає, що частинка, яка перебуває у базисній комірці, взаємодіє з кожною з  $N - 1$  частинок в базисній комірці або зі своїми найближчими відбиттями (рис.4.2). Важливо розуміти, що використання даного правила призводить до «обрізання» потенціалу на відстанях  $r_c > \frac{L}{2}$ .

Це призводить до втрати фонового внеску віддалених частинок, тому для усунення ефекту скінченності системи значення  $L$  повинно вибиратися досить великим, щоб сили, що діють на відстанях більших  $\frac{L}{2}$ , були нехтовно малими. Більш вірний підхід полягає в урахуванні взаємодії кожної частинки зі своїм відображенням.

Остаточно **алгоритм методу МД** можна сформулювати наступним чином:

1. Задати кількість  $N$  частинок системи.
2. Задати початкову конфігурацію системи (сукупність координат  $\vec{r}_i(0)$  та швидкостей  $\vec{v}_i(0)$  частинок).
3. Задати крок інтегрування системи ДР (4.8).
4. Задати  $Ni$  – число кроків, в яких обчислюються розв’язки системи ДР (4.8).
5. Обчислити згідно з (4.21), (4.25) та урахуванням періодичних граничних умов значення координат  $\vec{r}_i$  та швидкостей  $\vec{v}_i$ ,  $i = 0, 1, \dots, N$  у послідовні моменти часу  $t_n$ ,  $i = 0, 1, \dots, Ni$ .

### 4.3 Моделювання багаточастинкової системи методом молекулярної динаміки системи

Розглянута статистична система є детермінованою, оскільки для опису її поведінки розв’язується задача Коші системи лінійних ДР з постійними коефіцієнтами. При цьому одержувані розв’язки безпосередньо залежать від початкових умов  $\vec{r}_i(0)$ ,  $\vec{v}_i(0)$  (початкової конфігурації системи). Їх правильний вибір виявляється далеко не простою задачею (наприклад, заздалегідь абсолютно неочевидно, як вибрати початкову конфігурацію, щоб досліджувана система поводитись як рідина із заданою температурою), тому спочатку розглянемо особливості еволюції статистичної системи з довільних початкових конфігурацій. Один з можливих варіантів задання початкових



умов – розміщення частинок у вузлах деякої прямокутної сітки (розмір якої, вочевидь, повинен бути меншим за розмір МД-комірки) і задання векторів їх швидкостей випадковим чином, наприклад, за допомогою генератора випадкових чисел з рівномірним законом розподілу. Даний підхід і використаний далі в задачі моделювання статистичної системи методом МД.

Для розв'язання поставленої задачі виявляється зручним спочатку створити m-файли, що містять описи:

- 1) функції, що повертає початкову конфігурацію системи (файл init.m);
- 2) функції, що повертає миттєві прискорення кожної частинки системи і миттєве значення потенціальної енергії (файл Acc.m);
- 3) функції, що повертає значення координат, складових швидкості і прискорень уздовж відповідних координатних осей (файл Verlet.m);
- 4) функції, що повертає складний масив md, що містить значення координат, проекції швидкостей і прискорень на відповідні координатні осі у вузлах часової сітки (файл MD.m).

```
function z=init(Lx,Ly,Nx,Ny,Vmax)
% Функція, яка повертає початкову конфігурацію системи
% Lx - ширина МД-комірки,          Ly - висота МД-комірки
% Nx - ширина початкової комірки,   Ny - висота початкової комірки
% Vmax - максимальне значення швидкості
Posrow=Ly/(Ny+1);      Poscol=Lx/(Nx+1);
N=Nx*Ny; % число частинок системи
i=1;
for Rows=1:Ny
    for Col=1:Nx
        x(i)=Poscol*Col/2; y(i)=Posrow*Rows; % задання початкових координат частинок
        % задання початкових швидкостей частинок
        Vx(i)=Vmax*(2*rand(1)-1); Vy(i)=Vmax*(2*rand(1)-1);
        i=i+1;
    end
end
Vxfull=mean(Vx); Vyfull=mean(Vy); % проекції швидкості центру мас системи
i=1:N;
Vx(i)=Vx(i)-Vxfull; Vy(i)=Vy(i)-Vyfull;
% повернення матриці, що містить початкові значення координат
% та проекцій швидкостей частинок статистичної системи
z=cat(2,x',y',Vx',Vy');
end
```



```

function z=Acc(RV,Lx,Ly,N)
% Функція, що повертає миттєві прискорення кожної частинки системи
% та миттєве значення потенціальної енергії
% RV - матриця, яку повертає функція init
% Lx - ширина МД-комірки,      Ly - висота МД-комірки
% N - число частинок системи
Ep=0;
for i=1:N
    Ax(i)=0;    Ay(i)=0;    Pe(i)=0;
end
for i=1:N-1
    for j=i+1:N
        Dx=RV(i,1)-RV(j,1);
        % перевірка граничних умов
        if abs(Dx)>Lx/2
            Dx=Dx-sign(Dx)*Lx;
        end
        Dy=RV(i,2)-RV(j,2);
        % перевірка граничних умов
        if abs(Dy)>Ly/2
            Dy=Dy-sign(Dy)*Ly;
        end
        Ax(i)=Ax(i)+Fx(Dx,Dy); % проекція прискорення на ось оХ
        Ax(j)=Ax(j)-Fx(Dx,Dy); % третій закон Ньютона
        Ay(i)=Ay(i)+Fy(Dx,Dy); % проекція прискорення на ось оУ
        Ay(j)=Ay(j)-Fy(Dx,Dy); % третій закон Ньютона
        r=(Dx^2+Dy^2).^0.5;
        Ep=Ep+4*(1/r.^12-1/r.^6); % потенціальна енергія
    end
end
Pe(N)=Ep;
z=cat(2,Ax',Ay',Pe');
end

```

```

function z1=Fx(x,y)
% Проекція сили, діючої на частинку, уздовж осі оХ
z1=-2^(7/3)*(pi^2)/3*x.*(-2/(x.^2+y.^2).^7+1/(x.^2+y.^2).^4);
end

```

```

function z2=Fy(x,y)
% Проекція сили, діючої на частинку, уздовж осі оУ
z2=-2^(7/3)*pi^2/3*y.*(-2/(x.^2+y.^2).^7+1/(x.^2+y.^2).^4);
end

```

```

function z=Verlet(RV,Lx,Ly,N,dt)
% Функція, що повертає значення координат, складових швидкості та
% прискорень частинок уздовж відповідних координатних осей
% RV - матриця, яку повертає функція init
% Lx - ширина МД-комірки,      Ly - висота МД-комірки
% N - число частинок системи,   dt - величина МД-кроку (крок інтегрування)
for i=1:N
    % нове положення частинки
    x(i)=RV(i,1)+RV(i,3)*dt+RV(i,5)*(dt^2)/2;    y(i)=RV(i,2)+RV(i,4)*dt+RV(i,6)*(dt^2)/2;
    % переміщення (за необхідності) частинки у центральну комірку
    if x(i)<0
        x(i)=x(i)+Lx;
    end
    if x(i)>Lx
        x(i)=x(i)-Lx;
    end
    if y(i)<0
        y(i)=y(i)+Ly;
    end
    if y(i)>Ly
        y(i)=y(i)-Ly;
    end
end
% зміна швидкості з використанням «старого» прискорення
for i=1:N
    Vx(i)=RV(i,3)+0.5*RV(i,5)*dt;    Vy(i)=RV(i,4)+0.5*RV(i,6)*dt;
end
% обчислення «нового» прискорення
RVnew=cat(2,x',y',Vx',Vy');    Accnew=Acc(RVnew,Lx,Ly,N);
% обчислення швидкості з використанням «нового» прискорення
for i=1:N
    Vx(i)=Vx(i)+0.5*Accnew(i,1)*dt;    Vy(i)=Vy(i)+0.5*Accnew(i,2)*dt;
end
z=cat(2,x',y',Vx',Vy',Accnew);
end

function z=MD(Lx,Ly,N,Ni,dt,A) % Функція, що повертає складний масив z, який містить
% значення координат, проєкцій швидкостей та прискорень частинок на відповідні
% координатні осі у вузлах часової сітки
% Lx - ширина МД-комірки,      Ly - висота МД-комірки
% N - число частинок системи
% Ni - число МД-кроків,      dt - крок інтегрування рівнянь руху
% A - масив, який повертає функція init
Accold=Acc(A,Lx,Ly,N);    A2=cat(2,A,Accold);    A3=cat(3,A2);    k=0;
while k<Ni

```

```

A2=Verlet(A2,Lx,Ly,N,dt);    A3=cat(3,A3,A2);    k=k+1;
end
z=A3;
end

```

Далі згідно з наведеним вище алгоритмом методу МД необхідно виконати наступні дії:

- 1) задати розмір (ширину та висоту) початкової комірки;
- 2) задати кількість частинок системи;
- 3) задати розмір (ширину та висоту) МД-комірки;
- 4) задати максимальне значення початкової швидкості;
- 5) задати початкову конфігурацію системи (функція init);
- 6) задати число МД-кроків, в яких обчислюються розв'язки системи ДР (4.8);
- 7) задати величину МД-кроку (кроку інтегрування системи ДР (4.8));
- 8) визначити значення координат, проекцій швидкостей та прискорень частинок на відповідні координатні осі у вузлах часової сітки (функція MD);
- 9) візуалізувати миттєві конфігурації системи в обрані моменти часу;
- 10) обчислити число частинок у лівій половині МД-комірки;
- 11) візуалізувати залежності числа частинок, розміщених у лівій половині МД-комірки, від часу;
- 12) обчислити миттєві значення кінетичної та потенціальної енергій системи;
- 13) візуалізувати залежності кінетичної, потенціальної та повної енергій однієї частинки від часу.

В результаті виконання зазначеної вище послідовності дій можна отримати залежності, що поведуться аналогічно наведеним на рис.4.3–4.6.

Аналіз залежностей, наведених на рис.4.3–4.6, свідчить про те, що з часом система наближається до стану рівноваги (процес релаксації), в якому приблизно однаковим залишається число частинок у лівій і правій половині МД-комірки та повна енергія системи. Оскільки значення початкової швидкості задаються за допомогою генератору випадкових чисел, вочевидь, залежності, отримані при розрахунку, завжди відрізнятимуться від залежностей, наведених на рис.4.3–4.6, однак якісно вони повинні поводитися подібним чином.

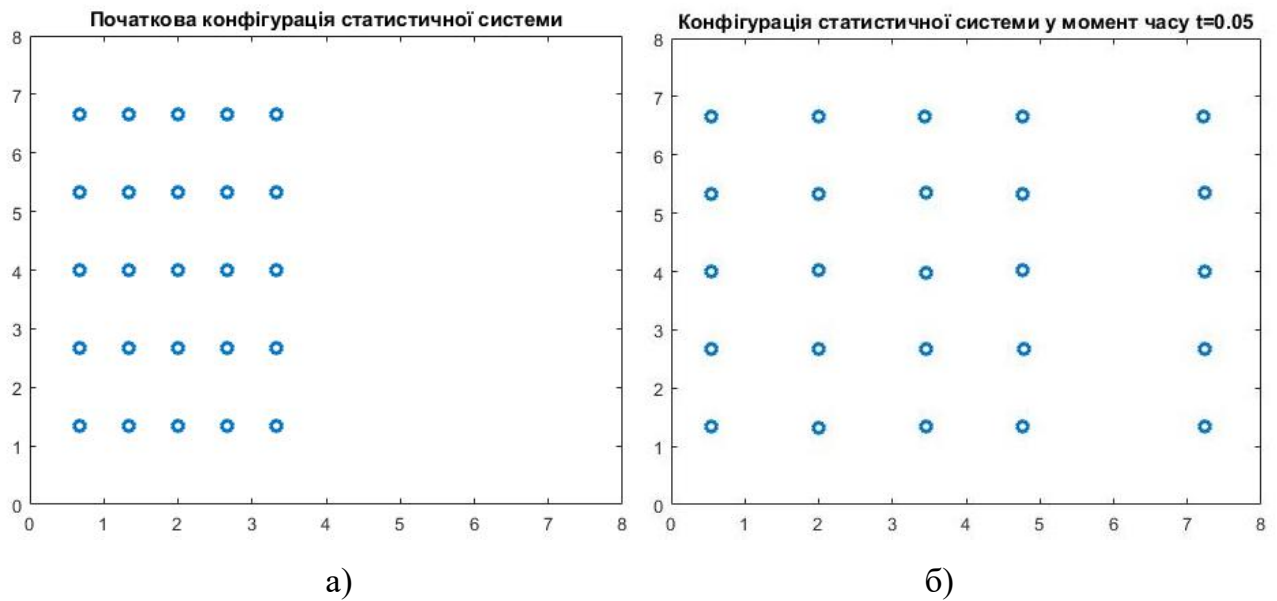


Рисунок 4.3 – Початкова (а) та у момент часу 0.05 (б) конфігурації статистичної системи

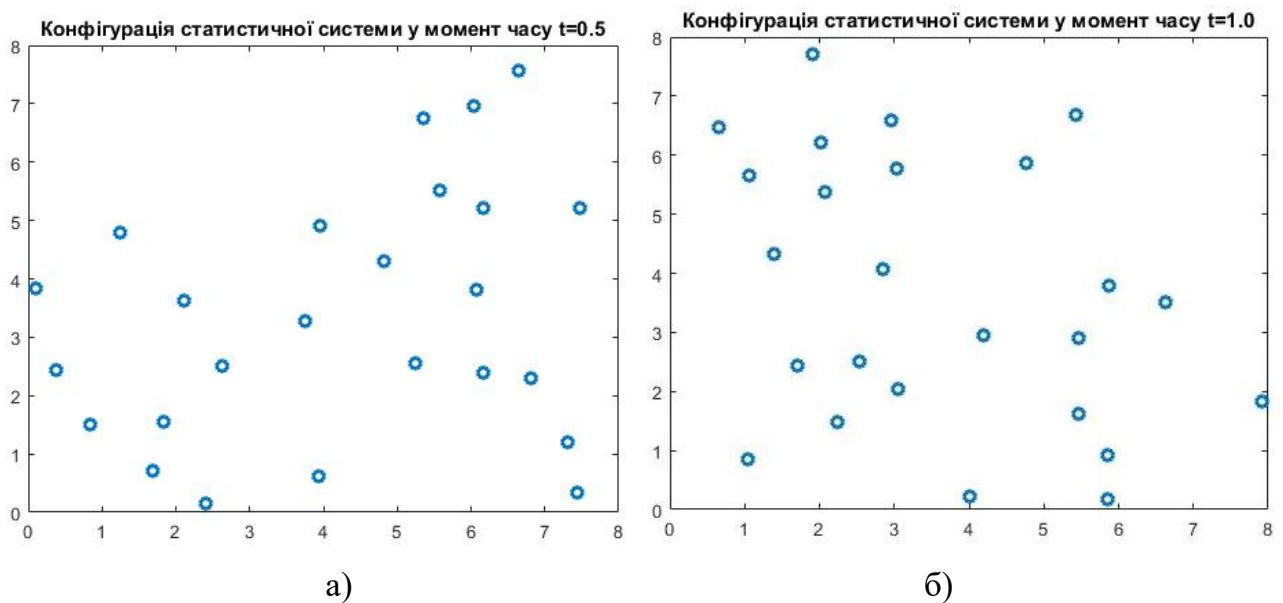


Рисунок 4.4 – Конфігурація статистичної системи у моменти часу 0.5 (а) та 1 (б)

У статистичній фізиці для характеристики БЧС використовують функції розподілу по швидкості  $P(v)$  та енергії  $P(E)$ . Функція  $P(v)$  визначає імовірність  $P(v)\Delta v$  виявлення частинок, швидкість яких перебуває в інтервалі  $[v; v + \Delta v]$ .

Функція  $P(E)$  визначає імовірність  $P(E)\Delta E$  виявлення частинок, кінетична енергія яких перебуває в інтервалі  $[E; E + \Delta E]$ . Для обчислення функції розподілу по швидкості в рівноважному стані може бути використаний наступний алгоритм:

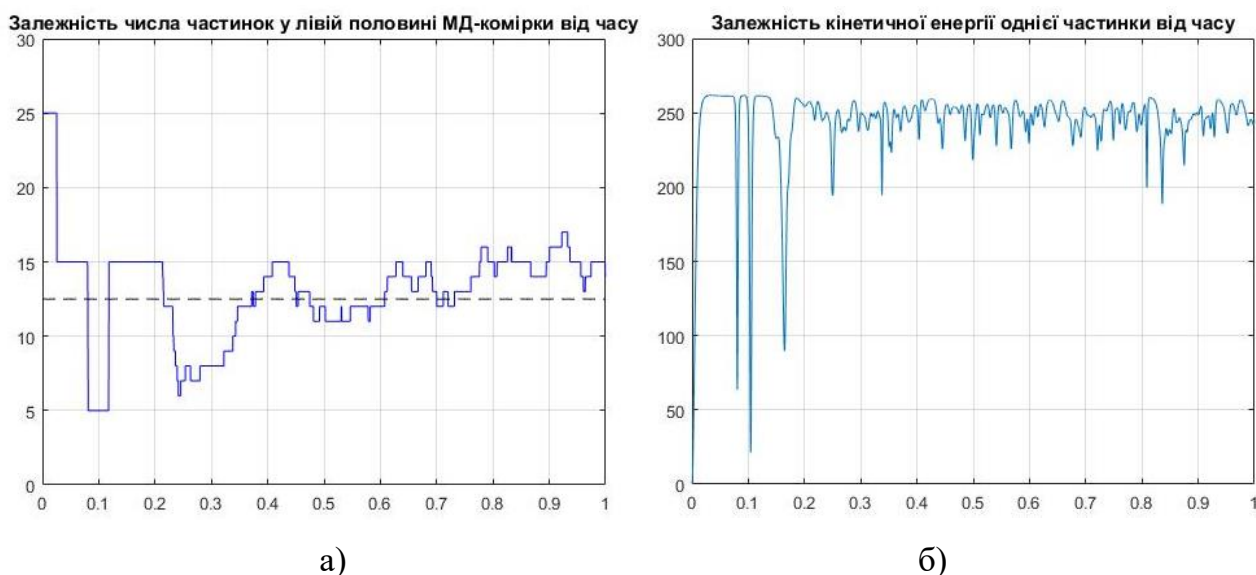


Рисунок 4.5 – Залежність від часу числа частинок, що перебувають у лівій частині МД-комірки (а), та кінетичної енергії однієї частинки (б)

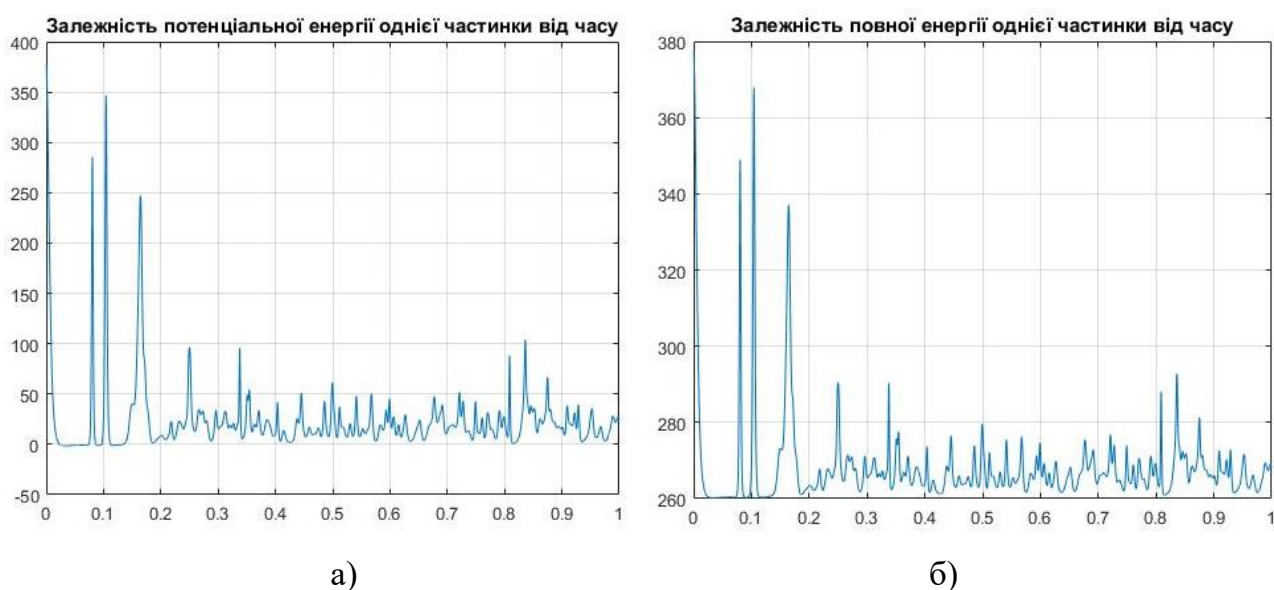


Рисунок 4.6 – Залежність від часу потенціальної (а) та повної (б) енергій однієї частинки

1. Визначити мінімальне  $v_{min}$  та максимальне  $v_{max}$  значення швидкості на часовому інтервалі  $[T_1; T_2]$ , на якому система перебуває у рівноважному стані.
2. Задати  $Nh$  число відрізків, на які розбивається відрізок  $[v_{min}; v_{max}]$ .
3. Обчислити миттєві функції розподілу, підрахувавши в кожен момент з інтервалу  $[T_1; T_2]$  число частинок, які потрапляли у відрізки

$$[v_{min} + \Delta v \cdot i; v_{max} + \Delta v \cdot (i + 1)], \text{ де } \Delta v = \frac{v_{max} - v_{min}}{Np}, i = 0, 1, \dots, Nh - 1.$$

#### 4. Усереднити миттєві функції розподілу.

Для обчислення можна створити файл Distr.m, що містить опис функції, яка реалізує наведений вище алгоритм:

```
function z=Distr(md,N,Tstart,dt,Flag,Nh) % Функція, що повертає імовірність визначення
% проєкцій швидкості частинки в інтервалі [v,v+deltav]
% md - масив, який повертає функція MD, N - число частинок системи
% Tstart - момент часу, починаючи з якого обчислюються миттєві розподіли
% dt - крок інтегрування рівнянь руху
% Flag - рядкова змінна, значення якої визначає вибір осі, уздовж якої обчислюється
% імовірність розподілу
% Nh - число інтервалів розбиття інтервалу швидкостей
Np=length(md); % число МД-кроків
if Flag=='x' L=3;
else L=4;
end
Nstart=round(Tstart/dt); V=md(:,L,Nstart);
% створення матриці, яка містить миттєві значення проєкцій швидкості частинок
for i=Nstart+1:Np
    z1=md(:,L,i); V=cat(2,V,z1);
end
% визначення мінімального й максимального значень швидкості частинок
V1=min(V); Vmin=min(V1); V2=max(V); Vmax=max(V2);
dv=(Vmax-Vmin)/Nh; % довжина інтервалу за швидкістю
m=1:Nh+1; inter(m)=Vmin+dv*(m-1); % координати вузлів сітки
g(m)=0;
% обчислення миттєвих розподілів
k=1;
for i=Nstart:Np
    v=V(:,k); k=k+1; g=g+hist(v,inter);
end
g=g/((Np-Nstart)*Nh); % середній розподіл
z=cat(2,inter,g');
end
```

При використанні функції min, max для матриць результат є вектором, що містить, відповідно, мінімальні й максимальні значення по кожному стовпцю матриці. Дані функції, будучи застосованими до вектору, повертають скаляр – мінімальне/максимальне значення. Для підрахунку числа частинок, що потрапляють в



задані інтервали, використаємо спеціалізовану функцію пакета MatLab hist, яка залежить від двох векторів: перший містить значення аналізованої послідовності  $u$ , другий – координати інтервалів розбиття відрізка  $[u_{min}; u_{max}]$ .

Для обчислення розподілу частинок по проекціях швидкості на координатні осі необхідно виконати наступну послідовність дій:

- 1) задати розмір (ширину та висоту) початкової комірки;
- 2) задати розмір (ширину та висоту) МД-комірки;
- 3) задати максимальне значення початкової швидкості;
- 4) задати величину МД-кроку та їх кількість;
- 5) задати момент часу, починаючи з якого обчислюються миттєві розподіли;
- 6) задати число інтервалів діаграм, що виводяться;
- 7) задати початкову конфігурацію системи (функція init);
- 8) визначити значення координат, проекцій швидкостей та прискорень частинок на відповідні координатні осі у вузлах часової сітки (функція MD);
- 9) розрахувати імовірність визначення проекцій швидкостей частинок в інтервалі  $[v; v + \Delta v]$  на координатні осі (функція Distr для відповідних осей);
- 10) візуалізувати у вигляді діаграм розподіли частинок за проекціями швидкості на координатні осі.

Результати виконання даного алгоритму аналогічні наведеним на рис.4.7.

#### 4.4 Оцінювання макроскопічних характеристик статистичної системи

Раніше ми характеризували стан речовини числом частинок у лівій половині МД-комірки. Відомо, що в термодинаміці рівноважний стан характеризується такими параметрами, як абсолютна температура  $T$ , середній тиск  $P$ , об'єм  $V$ , повна енергія.

Для визначення температури можна використовувати теорему про рівнорозподіл, згідно з якою на кожну змінну, що входить у вираз для енергії рівноважної класичної системи, доводиться по  $\frac{T}{2}$  у його енергії. У тому випадку, якщо кінетична енергія частинок значно більша за середню потенціальну енергію їх взаємодії, можна

вважати, що внутрішня енергія системи обумовлена тільки рухом частинок, тому

$$\frac{d}{2}NT = \sum_i \left\langle \frac{1}{2}mv_i^2 \right\rangle, \quad (4.28)$$

де  $d$  – розмірність системи, скобки  $\langle \rangle$  означають усереднення за часом.

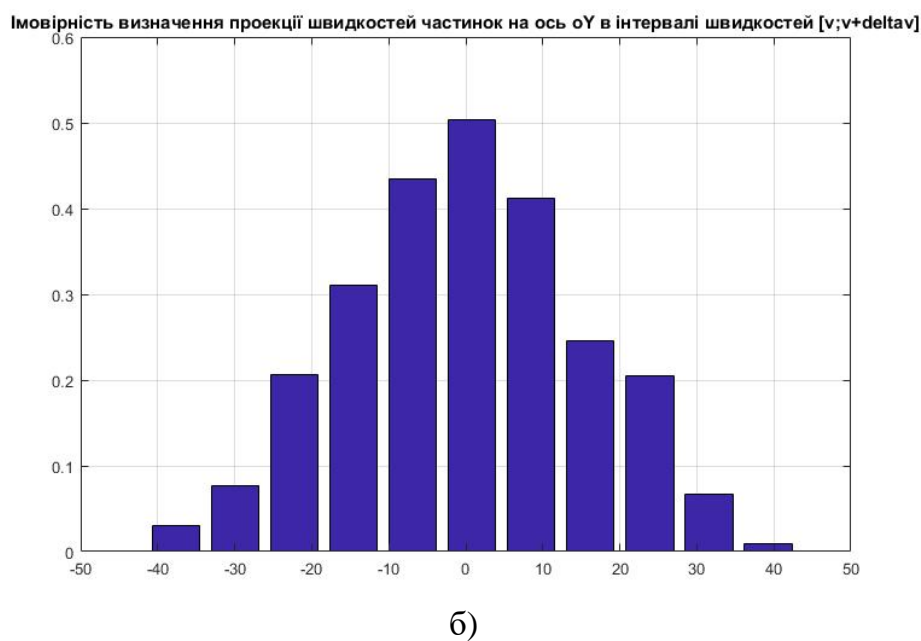
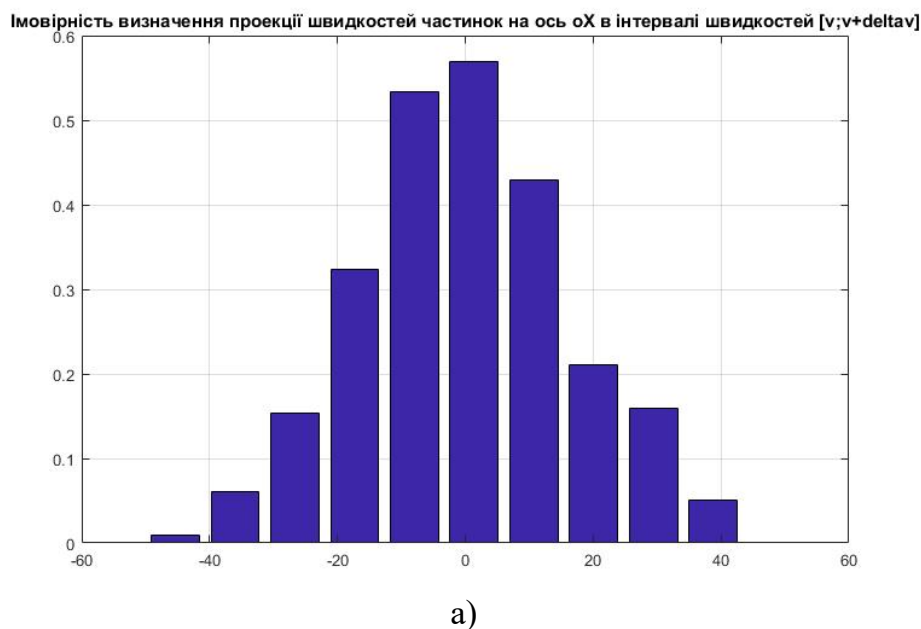


Рисунок 4.7 – Імовірності визначення проекцій швидкостей частинок в інтервалі швидкостей  $[v; v + \Delta v]$  на осі  $x$  (а) та  $y$  (б)

У (4.28) температура  $T$  вимірюється в енергетичних одиницях, переведення яких у Кельвіни здійснюється діленням температури  $T$  на сталу Больцмана  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К.

Вираз (4.28) встановлює зв'язок між середнім значенням кінетичної енергії, що обчислюється як сума середніх значень кінетичних енергій частинок (середнє по траєкторії).

Спосіб обчислення тиску розглянутої статистичної системи виходить з теореми віріалу, згідно з якою

$$PV = NT + \frac{1}{d} \left\langle \sum_i^N \vec{r}_i \vec{F}_i \right\rangle, \quad (4.29)$$

де  $\vec{r}_i$  – радіус-вектор  $i$ -тої частинки,  $\vec{F}_i$  – повна сила, що діє на  $i$ -ту частинку з боку інших частинок (тут сума береться по всіх  $N$  частинках).

Для обчислення тиску згідно з (4.29) спочатку необхідно:

- 1) обчислити миттєві значення тиску;
- 2) провести усереднення на часовому інтервалі, на якому система є рівноважною.

Функція `virial.m`, що повертає миттєві значення тиску, має вигляд:

```
function z=virial(md,E,Lx,Ly) % Функція, що повертає миттєві значення тиску (4.29)
% md - масив, що повертає функція MD, E - вектор, що містить миттєві значення енергії
% Lx - ширина МД-комірки,          Ly - висота МД-комірки
K=length(md); % число МД-кроків
N=size(md,1); % число частинок системи
% обчислення миттєвих значень енергії згідно з (4.29)
for i=1:K
    V1=E(i)/(Lx*Ly);    V2=0;
    for j=1:N
        V2=V2+md(j,1,i)*md(j,5,i)+md(j,2,i)*md(j,6,i);
    end
    V(i)=V1+0.5*V2/(Lx*Ly*N);
end
z=V;
end
```

Для обчислення й візуалізації залежності миттєвих значень тиску від часу необхідно виконати наступну послідовність дій:

- 1) задати розмір (ширину та висоту) початкової комірки;

- 2) задати розмір (ширину та висоту) МД-комірки;
- 3) задати величину МД-кроку та їх кількість;
- 4) задати початкову конфігурацію системи (функція `init`);
- 5) визначити значення координат, проекцій швидкостей та прискорень частинок на відповідні координатні осі у вузлах часової сітки (функція `MD`);
- 6) обчислити миттєві значення кінетичної енергії:
 

```
for i=1:Ni+1
    Sum=0;
    tmpVx=md(:,3,i)
    tmpVy=md(:,4,i)
    for j=1:N
        Sum=Sum+0.5*(tmpVx(j)^2+tmpVy(j)^2);
    end
    Ek(i)=Sum;
end
```
- 7) обчислити миттєві значення тиску (функція `virial`);
- 8) провести усереднення на часовому інтервалі, на якому система є рівноважною;
- 9) візуалізувати залежності миттєвих значень тиску від часу.

Результат виконання даного алгоритму виглядає аналогічно наведеному на рис.4.8.



Рисунок 4.8 – Залежність миттєвих значень тиску від часу

Однією з проблем методу МД є *проблема отримання рівноважних конфігурацій із наперед заданою температурою*, знання якої необхідне для оцінки ряду її

термодинамічних характеристик, оскільки дана величина залежить від цілого ряду параметрів системи: початкової енергії, числа частинок, розмірів системи. Для подолання зазначених труднощів, зазвичай, використовують *перенормування кінетичної енергії – процедуру, з фізичної точки зору, еквівалентну додаванню в систему ззовні енергії або її відведенню з системи*. Для реалізації цієї процедури може бути використаний такий алгоритм, результати виконання якого аналогічні наведеним на рис.4.9:

1. задати потрібну температуру  $T_f$ .
2. задати початкову рівноважну конфігурацію.
3. задати число кроків по часу  $Nm$ , через які проводиться нормування швидкості.
4. інтегрувати рівняння руху на часовому інтервалі  $[dt \cdot j; dt(j + Nm)]$ .
5. обчислити середню кінетичну енергію  $E_k = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2} \right\rangle$ .
6. обчислити нормуючий коефіцієнт  $\beta = \frac{T_f}{E_k}$ .
7. нормувати значення швидкості  $\vec{v}_i = \beta^{\frac{1}{d}} \vec{v}_i$ .
8. повторити дії, описані у пп.4–7, на наступних часових інтервалах.

Основний фрагмент коду, що реалізує даний алгоритм, та відповідна функція MDT наведені нижче.

% вхідні значення:

% Nx - ширина початкової комірки, Ny - висота початкової комірки

% Lx - ширина МД-комірки, Ly - висота МД-комірки, N - число частинок системи

% Ni - число МД-кроків, dt - крок інтегрування рівняння руху

% A - масив, який повертає функція init, T - температура системи

% Nm - число, що задає частоту застосування процедури нормування

:

N=Nx\*Ny; % число частинок системи

A=init(Lx,Ly,Nx,Ny,Vmax); % початкова конфігурація

md=MDT(Nx,Ny,Lx,Ly,N,Ni,dt,A,T,Nm);

% обчислення миттєвих значень кінетичної та потенціальної енергій системи

for i=1:Ni+1

Sum=0;

tmpVx=md(:,3,i);

tmpVy=md(:,4,i);

for j=1:N

```

        Sum=Sum+0.5*(tmpVx(j)^2+tmpVy(j)^2);
    end
    Ek(i)=Sum;
    Ep(i)=md(N,7,i);
end
% візуалізація залежностей кінетичної, потенціальної та повної енергій
% однієї частинки від часу
i=1:Ni+1;
figure; plot((i-1)*dt,Ek/N,'b'); grid on
title('Залежність миттєвих значень кінетичної енергії однієї частинки від часу');
figure; plot((i-1)*dt,Ep/N,'g'); grid on
title('Залежність миттєвих значень потенціальної енергії однієї частинки від часу');
figure; plot((i-1)*dt,(Ek+Ep)/N,'k'); grid on
title('Залежність миттєвих значень повної енергії однієї частинки від часу');
% обчислення та візуалізація миттєвих значень тиску
Z=virial(md,Ek,Lx,Ly);
figure; plot((i-1)*dt,Z,'m'); grid on
title('Залежність миттєвих значень тиску від часу');

```

```

function z=MDT(Nx,Ny,Lx,Ly,N,Ni,dt,A,T,Nm)
% Функція, що повертає складний масив, який містить значення координат,
% проєкцій швидкостей та прискорень частинок на відповідні координатні осі
% частинок статистичної системи із заданою температурою T у вузлах часової сітки
% Nx - ширина початкової комірки, Ny - висота початкової комірки
% Lx - ширина МД-комірки, Ly - висота МД-комірки, N - число частинок системи
% Ni - число МД-кроків, dt - крок інтегрування рівняння руху
% A - масив, який повертає функція init, T - температура системи
% Nm - число, що задає частоту застосування процедури нормування
Accold=Acc(A,Lx,Ly,N);
A2=cat(2,A,Accold);
A3=cat(3,A2);
k=0;
M=1;
Na=length(A);
while k<Ni
    A2=Verlet(A2,Lx,Ly,N,dt);
    if M==Nm
        for i=1:M
            beta=0;
            for j=1:Na
                beta=beta+0.5*(A2(j,3)^2+A2(j,4)^2);
            end
            beta1(i)=beta;
        end
        beta2=sum(beta1)/(M*Nx*Ny); % середнє значення кінетичної енергії
    end
end

```

```

% перенормування швидкостей
for j=1:Na
    A2(j,3)=A2(j,3)*(T/beta2)^0.5;
    A2(j,4)=A2(j,4)*(T/beta2)^0.5;
end
M=1;
else M=M+1;
end
A3=cat(3,A3,A2);
k=k+1;
end
z=A3;
end

```

Аналіз отриманих залежностей, наведених на рис.4.9, показує, що в моменти часу, відповідні перенормуванню, відбувається стрибок енергії. Між моментами нормування, коли система не підпадає під зовнішні впливи, енергія залишається практично постійною. Флуктуації енергії обумовлені періодичними граничними умовами, які забезпечують збереження лише повного числа частинок в МД-комірці: при виході частинки за межі комірки в комірку вводиться така ж сама частинка. Нова введена частинка опиняється в іншому, ніж попередня, місці, отже, це призводить до зміни сумарної енергії взаємодії частинок в системі.

#### 4.5 Оцінювання коефіцієнтів переносу в методі молекулярної динаміки

Розглянемо траєкторію руху  $i$ -тої дослідної частинки. Нехай в деякий довільно обраний момент часу  $t_1$  її координата дорівнює  $\vec{r}_i(t_1)$ , а в момент часу  $t_2$  –  $\vec{r}_i(t_2)$ . Тоді зміщення  $i$ -тої дослідної частинки за час  $t_2 - t_1$  дорівнює  $\vec{r}_i(t_2) - \vec{r}_i(t_1)$ . Середнє зміщення частинок статистичної системи у стані рівноваги за час  $t_2 - t_1$  визначається як середнє по всіх частинках системи і по всіх часових інтервалах, тривалість яких

$$\text{дорівнює } t_2 - t_1: \quad \bar{r} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t_2) - \vec{r}_i(t_1)| = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\vec{r}_i(t_2) - \vec{r}_i(t_1)| \right\rangle. \quad (4.30)$$

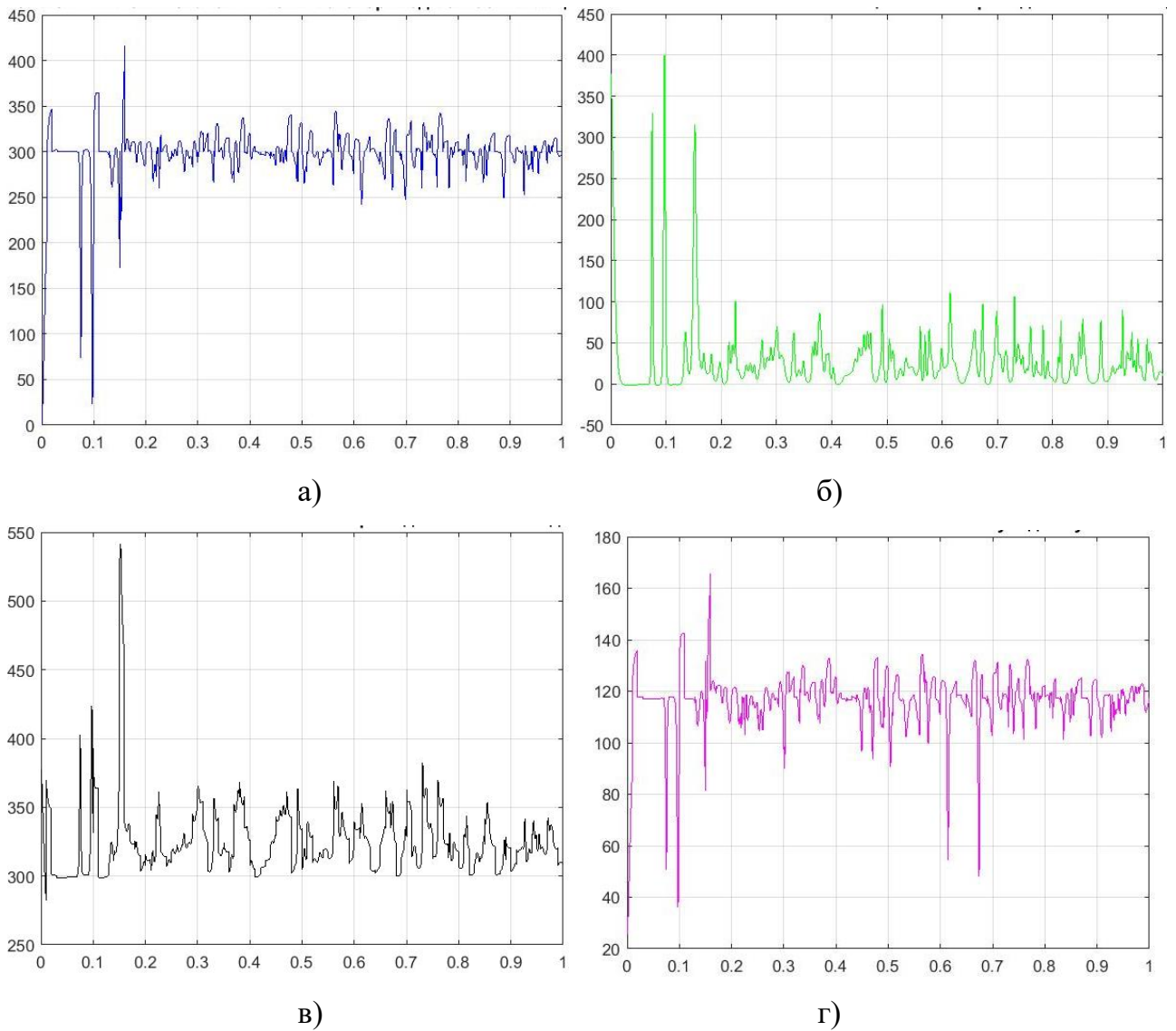


Рисунок 4.9 – Залежність миттєвих значень кінетичної (а), потенціальної (б) і повної (в) енергії та тиску (г) однієї частинки від часу

Оскільки кожна частинка взаємодіє з іншими частинками БЧС, напрям швидкості частинок змінюється випадковим чином, тому середнє зміщення частинки виявляється рівним нулю. В цих умовах більш інформативною величиною є величина *середнього квадрату зміщення*  $|R(t)|^2$ , що визначається формулою

$$|R(t)|^2 = \left\langle |\vec{r}_i(t_2) - \vec{r}_i(t_1)|^2 \right\rangle, \quad (4.31)$$

де усереднення проводиться по всіх частинках і по часових інтервалах, тривалість яких дорівнює  $t = t_2 - t_1$ .



У стані рівноваги середній квадрат зміщення частинки  $|R(t)|^2$  залежить тільки від різниці  $t = t_2 - t_1$ , але не від вибору початку відліку. Нижче наведена функція, що повертає значення середнього квадрату зміщення.

```
function z=R2(md,Lx,Ly,dt,Tstart,dk)
% Функція, що повертає значення середнього квадрату зміщення
% md - масив, що повертає функція MD
% Lx - ширина МД-комірки, Ly - висота МД-комірки
% dt - величина МД-кроку(крок інтегрування рівняння руху)
% Tstart - момент часу, починаючи з якого проводиться обчислення середнього
% квадрату зміщення
% dk - крок обчислення середнього квадрату зміщення
K=length(md);          Kstart=floor(Tstart/ dt);
Nm=floor((K-Kstart)/dk);  N=size(md,1);
C(1,1)=0;               C(1,2)=0;
for nm=1:Nm
    R=0;    i1=0;
    for k=Kstart:K-dk*nm
        for j=1:N
            Dx=md(j,1,k)-md(j,1,floor(k+dk*nm));      Dy=md(j,2,k)-md(j,2,floor(k+dk*nm));
            % періодичні граничні умови
            if abs(Dx)>Lx/2
                Dx=Dx-sign(Dx)*Lx;
            end
            if abs(Dy)>Ly/2
                Dy=Dy-sign(Dy)*Ly;
            end
            R=R+Dx^2+Dy^2;      i1=i1+1;
        end
    end
    C(nm+1,1)=dt*nm*dk;      C(nm+1,2)=R/(i1*N);
end
z=C;
end
```

Алгоритм, який необхідно виконати для обчислення значень середнього квадрату зміщення полягає в наступному:

- 1) задати розмір початкової комірки та визначити число частинок БЧС;
- 2) задати розмір МД-комірки;
- 3) задати максимальне значення початкової швидкості;

- 4) задати величину МД-кроку та їх кількість;
- 5) задати початкову конфігурацію системи (функція init);
- 6) задати значення моменту часу, починаючи з якого обчислюються миттєві розподіли;
- 7) задати крок обчислення середнього квадрату зміщення;
- 8) визначити значення координат, проекцій швидкостей та прискорень частинок на відповідні координатні осі у вузлах часової сітки (функція MD);
- 9) обчислити значення середнього квадрату зміщення (функція R2);
- 10) візуалізувати залежності середнього квадрату зміщення від часу.

Результат виконання даного алгоритму виглядає аналогічно наведеному на рис.4.10.



Рисунок 4.10 – Залежність середнього квадрату зміщення від часу

Ще однією важливою характеристикою поведінки статистичної системи є *автокореляційна функція швидкості*  $Z(t)$ , яка є кількісною характеристикою міри залежності значень швидкості, зміщених один відносно одного на певний часовий інтервал.

Для обчислення значень автокореляційної функції  $Z(t)$  слід взяти значення швидкості кожної частинки, розділені часовим інтервалом  $t = t_2 - t_1$ , перемножити значення швидкості, усереднити отримані добутки по часових інтервалах тривалістю

$t$  та всіх частинках досліджуваної БЧС. Математична форма запису даного визначення має вигляд  $Z(t) = \langle \vec{v}_i(t_1) \vec{v}_i(t_2) \rangle$ . (4.32)

Коефіцієнт самодифузії  $D$  та автокореляційна функція двовимірної статистичної системи пов'язані таким співвідношенням:  $D = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} Z(t) dt$ . (4.33)

Далі наведена функція, що повертає значення середнього квадрату зміщення.

```
function z=CorrV(md,dt,Tstart,dk)
% Функція, що повертає значення автокореляційної функції швидкості
% md - масив, який повертає функція MD
% dt - величина МД-кроку(крок інтегрування рівняння руху)
% Tstart - момент часу, починаючи з якого проводиться обчислення автокореляційної
% функції
K=length(md);
Kstart=floor(Tstart/dt);
Nm=floor((K-Kstart)/dk);
N=size(md,1);
for nm=1:Nm
    V=0;    i1=0;
    for k=Kstart:K-dk*nm
        for j=1:N
            V=V+md(j,3,k)*md(j,3,floor(k+dk*nm))+md(j,4,k)*md(j,4,floor(k+dk*nm));
            i1=i1+1;
        end
    end
    C(nm,1)=dt*(nm-1)*dk;    C(nm,2)=V/(i1*N);
end
z=C;
end
```

Послідовність дій, які необхідно виконати для обчислення *залежності автокореляційної функції швидкості частинок БЧС  $Z(t)$*  від часу  $t$ , наступна:

- 1) задати розмір початкової комірки та визначити число частинок БЧС;
- 2) задати розмір МД-комірки;
- 3) задати максимальне значення початкової швидкості;
- 4) задати величину МД-кроку та їх кількість;
- 5) задати початкову конфігурацію системи (функція init);

- б) задати значення моменту часу, починаючи з якого обчислюються миттєві розподіли;
- 7) задати крок обчислення середнього квадрату зміщення;
- 8) визначити значення координат, проекцій швидкостей та прискорень частинок на відповідні координатні осі у вузлах часової сітки (функція MD);
- 9) обчислити (функція CorrV) та візуалізувати автокореляційну функцію швидкості.

Результат виконання описаної послідовності дій виглядає аналогічно наведеному на рис.4.11.



Рисунок 4.11 – Залежність автокореляційної функції швидкості частинок БЧС  $Z(t)$  від часу  $t$

#### 4.6 Моделювання фазових переходів методом молекулярної динаміки

Аналіз потенціалу Леннарда-Джонса, (див., наприклад, рис.4.12) дозволяє зробити висновок про те, що в одновимірному випадку частинка, що перебуває в цьому потенціалі, може здійснювати два види рухів: при  $E < 0$  – фінітний (між точками зупинки  $X_1$ ,  $X_2$ , що є коренями рівняння  $U(x_1, x_2) = E$ ), при  $E \geq 0$  – інфінітний (є одна точка зупинки  $x_1$ ). Отже, якщо припустити, що при досягненні точки зупинки частинка отримує ззовні додаткову кінетичну енергію (наприклад, за рахунок поштовху), то з часом повна енергія частинки збільшуватиметься. Коли її

значення стане додатним, відбудеться якісна зміна: рух з фінітного стане інфінітним (відбудеться «фазовий перехід»).

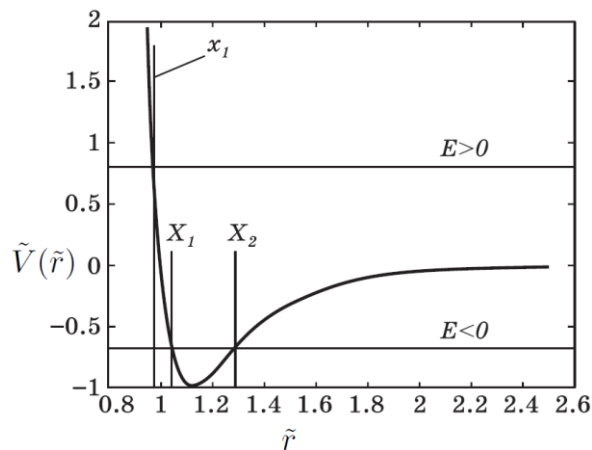


Рисунок 4.12 – Фінітний та інфінітний рух

Провівши аналогію між одновимірним рухом частинки у потенціалі Леннарда-Джонса і поведінкою БЧС, можна припустити виникнення якісних змін стану розглянутої системи при зміні її внутрішньої енергії. Рух частинки, повна енергія якої додатна, стає інфінітним, тобто частинка отримає можливість рухатись по всьому об'єму статистичної системи. Якщо рух всіх частинок системи, що спочатку здійснювали фінітний рух (кристалічний стан), стає інфінітним, можна говорити про фазовий перехід (система переходить з кристалічного стану в рідину).

Повна енергія статистичної системи є сумою кінетичних енергій всіх частинок і потенціальної енергії, що обчислюється підсумовуванням енергій парної взаємодії частинок (4.1). Отже, її величина залежить від двох параметрів, що задаються в момент часу  $t = 0$ : величини максимальної швидкості та відстані між частинками, тобто початкової щільності системи. Для визначення повної енергії можна скористатися наступною функцією:

```
function [z,E]=initE(Lx,Ly,Nx,Ny,Vmax,k)
% Функція, яка повертає початкову конфігурацію системи
% та значення повної енергії системи в початковий момент часу
% Lx - ширина МД-комірки,      Ly - висота МД-комірки
% Nx - ширина початкової комірки,  Ny - висота початкової комірки
% Vmax - максимальне значення швидкості
% k - коефіцієнт, що визначає початкову щільність системи
N=Nx*Ny; % число частинок системи
Posrow=Ly/(Ny+1);    Poscol=Lx/(Nx+1);
```

```

i=1;
for Rows=1:Ny
    for Col=1:Nx
        % задання початкових координат частинок
        x(i)=Poscol*Col/2*k;      y(i)=Posrow*Rows/2*k;
        % задання початкових швидкостей частинок
        Vx(i)=Vmax*(2*rand(1)-1);    Vy(i)=Vmax*(2*rand(1)-1);      i=i+1;
    end
end
% проекції швидкості центру мас системи
Vxfull=mean(Vx);    Vyfull=mean(Vy);
i=1:N;
Vx(i)=Vx(i)-Vxfull;    Vy(i)=Vy(i)-Vyfull;
% матриця початкових значень координат та проекцій швидкостей частинок БЧС
z=cat(2,x',y',Vx',Vy');
% розрахунок повної енергії системи при t=0
Ep=0;
for i=1:N-1
    for j=i+1:N
        Dx=x(i)-x(j);
        if abs(Dx)>Lx/2
            Dx=Dx-sign(Dx)*Lx;
        end
        Dy=y(i)-y(j);
        if abs(Dy)>Ly/2
            Dy=Dy-sign(Dy)*Ly;
        end
        r=(Dx^2+Dy^2).^0.5;      Ep=Ep+4*(1/r.^12-1/r.^6);
    end
end
Ek=0;
for i=1:N
    Ek=Ek+0.5*(Vx(i)^2+Vy(i)^2);
end
E=Ep+Ek;
end

```

Використання методу МД навіть для двовимірної системи з невеликою кількістю частинок дозволяє виявити на якісному рівні ряд основних властивостей статистичних систем, ввести деякі поняття кінетичної теорії переносу в рідинах і газах. Для отримання кількісних результатів потрібно моделювати тривимірні БЧС, що неминуче призведе до збільшення часу розрахунку. Найбільші часові витрати припадають на формування рівноважного стану та розрахунок сил і енергії.

**Контрольні питання**

1. У чому полягає метод МД? Які особливості його моделювання?
2. Оцінювання макроскопічних характеристик статистичної системи.
3. Оцінювання коефіцієнтів переносу в методі МД.
4. Моделювання фазових переходів методом МД.