

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Направление подготовки/специальность
09.03.01 Информатика и вычислительная техника

направленность (профиль)/специализация
“Компьютерные науки и системотехника”

**Курсовая работа по дисциплине Компьютерное
моделирование**

Реферат на тему “Метод классической молекулярной динамики в
компьютерном моделировании”

Студентки 3 курса
очной формы обучения
Факультета информационных технологий
группы 20213
Коломниковой Дарьи Юрьевны

Новосибирск
2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
Глава 1. Общая информация о методе классической молекулярной динамики	4
1.1. История появления метода	4
1.2. Основные принципы	5
Глава 2. Моделируемый объект и его параметры	6
2.1. Постановка задачи	6
2.2. Информационная модель	6
2.2.1 Параметры информационной модели	6
2.2.2 Пренебрежение параметрами	7
Глава 3. Описание принципа работы метода молекулярной динамики	8
3.1. Начальные условия	8
3.2. Результат моделирования	9
3.3. Шаг моделирования	9
3.4. Математическое обоснование	9
3.4.1 Уравнения Ньютона	9
3.4.2 Метод Верле	10
3.4.3 Потенциал	12
3.5. Ограничения применимости	14
3.6. Погрешность моделирования	15
3.7. Варианты применения метода	16
Глава 4. Реализация компьютерной модели	17
Список литературы	18
Приложения	19
Приложение 1	19

ВВЕДЕНИЕ

Компьютерное моделирование - это процесс вычисления компьютерной модели, который реализует представление объекта или системы в форме, приближенной к его алгоритмическому описанию. Компьютерное моделирование является мощнейшим инструментом представления математических моделей и применяется для решения практических задач в подавляющем большинстве научных областей, а также в повседневной жизни. Несмотря на некоторые отличия модели от реального объекта в силу пренебрежения некоторыми его параметрами и абстрагирования от его природы, такой подход все еще предоставляет нам важную возможность для изучения объекта в случае, когда проведение экспериментов с реальным объектом затруднительно.

Таким образом, построение вычислительных моделей дает возможность расширить круг исследовательских объектов (в том числе до абстрактных объектов и редких явлений), исследовать явления в формате временных рядов без ограничения по временной шкале, изменять параметры объекта сколько угодно часто без необходимости изготавливать новые объекты в реальной жизни и многое другое.

ГЛАВА 1. ОБЩАЯ ИНФОРМАЦИЯ О МЕТОДЕ КЛАССИЧЕСКОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

1.1. История появления метода

История развития метода классической молекулярной динамики восходит к задаче двухчастичного рассеяния, которая может быть решена аналитически. Однако уже для трёх частиц аналитическое решение становится затруднительным. В 1930-х годах ученые начали попытки расчета движения частиц вдоль одной траектории при протекании простейших химических реакций (таких как $\text{H} + \text{H}_2 = \text{H}_2 + \text{H}$). Начиная с 1950-х годов, с появлением первых компьютеров, появляется возможность такого расчёта на вычислительных машинах.

Первая работа, посвященная моделированию методом молекулярной динамики, вышла в 1957 году за авторством Б. Альдера и Т. Уэйнрайта. В своем исследовании они рассматривали фазовую диаграмму системы твердых сфер и в частности области твердого тела и жидкости. В системе твердых сфер частицы взаимодействуют непосредственно при столкновении и двигаются, как свободные частицы между соударениями. Уже тогда вычисления производились на таких вычислительных машинах как UNIVAC и IBM 704.

После данной работы в области теоретической физики метод начал получать распространение и в других областях. Сначала его начали применять в задачах химии и, затем, с 1970-х, в биохимии и биофизике. В области биологии метод МД играет важную роль в определении и уточнении структуры и свойств белковых молекул и других биополимеров.

1.2. Основные принципы

1. Для описания движения применяется классическая механика. Закон движения частиц находится при помощи аналитической механики. Атомы представляются как материальные точки, описываемые уравнением движения Ньютона.

2. Силы межатомного взаимодействия можно представить в форме классических потенциальных сил.

3. Точное знание траекторий частиц на больших промежутках времени не является необходимым.

4. Наборы полученных конфигураций распределены в соответствии с некоторой статистической функцией распределения (например, согласно микроканоническому распределению или распределению Максвелла).

ГЛАВА 2. МОДЕЛИРУЕМЫЙ ОБЪЕКТ И ЕГО ПАРАМЕТРЫ

2.1. Постановка задачи

- Изначальная цель введения метода молекулярной динамики - моделирование движения атомов в пространстве.

- Желаемый результат моделирования - набор траекторий (зависимостей координаты в пространстве от времени) для каждого атома в системе.

- Исходные данные:

- Скорости частиц
- Начальные координаты
- Массы
- Законы взаимодействия

2.2. Информационная модель

Перед построением компьютерной модели, важно построить также информационную модель моделируемого объекта. На основании всех параметров информационной модели производится выбор тех из них, которыми можно пренебречь при дальнейшем построении компьютерной модели.

2.2.1 Параметры информационной модели

1. Число атомов
2. Набор начальных координат
3. Массы атомов

4. Размеры атомов в пространстве
5. Скорости атомов
6. Типы взаимодействия между атомами (валентное - внутри молекулы, или невалентное (Ван-дер-Ваальсовы и электростатические))
7. Вещества, которым принадлежат атомы (могут быть однозначно определены зарядом атомов)
8. Состояние окружающей среды
9. Квантовые и химические взаимодействия

Возможны дополнительные параметры информационной модели в зависимости от моделируемой ситуации.

2.2.2 Пренебрежение параметрами

При построении компьютерной модели не учитываются (или учитываются не в полной мере) следующие параметры:

1. состоянием среды (моделируем в вакууме, без частиц среды);
2. различными типами взаимодействий, заменяя их парным потенциалом;
3. размером атомов, представляя их как материальные точки;
4. квантовыми и химическими взаимодействиями.

Глава 3. ОПИСАНИЕ ПРИНЦИПА РАБОТЫ МЕТОДА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

3.1. Начальные условия

Начальные условия для системы из N частиц:

1. Скорости части
2. Начальные координаты
3. Массы
4. Законы взаимодействия

3.2 Результат моделирования

Результат: траектории атомов (т.е. зависимость координаты от времени)
для каждого атома системы

3.3 Шаг моделирования

1. На каждом шаге моделирования происходит решение уравнений

Ньютона для каждого атома:

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i; \quad F_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i}.$$

2. В результате решения получаем текущие значения ускорений каждого атома
3. Применяя алгоритм Верле, пересчитываем новые координаты атомов исходя из прошлых значений координат и текущего ускорения.
4. Получаем набор координат, соответствующей следующей временной отметке

3.4 Математическое обоснование

3.4.1 Уравнения Ньютона

1. По второму закону Ньютона: $m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i$, где m_i — масса i -го атома, r_i — вектор координат i -го атома, а F_i — сила, действующая на i -й атом.

2. Также, силу можно выразить как пространственную производную

потенциала: $F_i = -\frac{\partial U}{\partial r_i}$, где $-\frac{\partial U}{\partial r_i}$ - произвольная потенциальной энергии по координате. При этом, потенциальная энергия определяется эмпирической функцией $U(r)$.

3. Приравнивая левую часть 1-го уравнения к правой части 2-го уравнения получаем результирующее уравнение, в котором единственной динамической переменной является положение ядер как функция времени.

4. Отсюда можно выразить ускорение как $a = -\frac{1}{m_i} \cdot \frac{\partial U}{\partial r_i}$

3.4.2 Метод Верле

Метод Стёрмера-Верле (неявная симметричная разностная схема) - численный метод решения задачи Коши для дифференциальных уравнений. Часто используется для нахождения траектории материальной точки. Является частным случаем метода Рунге-Кутты.

Метод подразумевает вычисление следующего местоположения точки по текущему и прошлому положению без использования скорости.

Основная идея алгоритма состоит в записи разложения в форме многочлена Тейлора функции положения частицы в разные моменты времени: $\vec{r}(t + \Delta t)$ и $\vec{r}(t - \Delta t)$

Общий вид:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + r'(t + \Delta t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} r''(t + \Delta t) \cdot \Delta t^2 + \frac{1}{6} r'''(t + \Delta t) \cdot \Delta t^3 + O(\Delta t^4)$$

где $r(x)$ - вектор координат атома в момент времени x

Рассмотрим разложение функций в точках $\vec{r}(t + \Delta t)$ и $\vec{r}(t - \Delta t)$:

$$\begin{aligned} \vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \left. \frac{\partial \vec{r}(t + \Delta t)}{\partial t} \right|_{\Delta t=0} \Delta t + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \vec{r}(t + \Delta t)}{\partial t^2} \right|_{\Delta t=0} \Delta t^2 + \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 \vec{r}(t + \Delta t)}{\partial t^3} \right|_{\Delta t=0} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \\ \vec{r}(t - \Delta t) &= \vec{r}(t) - \left. \frac{\partial \vec{r}(t + \Delta t)}{\partial t} \right|_{\Delta t=0} \Delta t + \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 \vec{r}(t + \Delta t)}{\partial t^2} \right|_{\Delta t=0} \Delta t^2 - \frac{1}{6} \left. \frac{\partial^3 \vec{r}(t + \Delta t)}{\partial t^3} \right|_{\Delta t=0} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \end{aligned}$$

Где частная производная координат по времени первого порядка - функция скорости, второго порядка - ускорения, третьего порядка - рывка.

Используя эти определения, получаем следующую запись:

$$\begin{aligned} \vec{r}(t + \Delta t) &= \vec{r}(t) + \vec{v}(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \cdot \vec{a}(t) \cdot \Delta t^2 + \frac{1}{6} \cdot \vec{b}(t) \cdot \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \\ \vec{r}(t - \Delta t) &= \vec{r}(t) - \vec{v}(t) \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \cdot \vec{a}(t) \cdot \Delta t^2 - \frac{1}{6} \cdot \vec{b}(t) \cdot \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \end{aligned}$$

Теперь сложим левые и правые части этих уравнений и получим следующее выражение для вектора координат атома в момент $t + \Delta t$:

$$\vec{r}(t + \Delta t) = 2\vec{r}(t) - \vec{r}(t - \Delta t) + \vec{a}(t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

Таким образом, для вычисления координаты на $n+1$ -м шаге моделирования нам нужно знать только

1. Координаты на n и $n-1$ шагах (очевидно, известны из предыдущих шагов)
2. Ускорение атома на n -м шаге моделирования (выражается с помощью уравнений Ньютона, описанных ранее).

Заметим, что данный алгоритм имеет 4-й порядок аппроксимации.

3.4.3 Парный потенциал

Для вычисления ускорения атома нужно знать его потенциальную энергию.

В силу пренебрежений некоторыми параметрами, неизбежных при построении компьютерной модели, мы не можем учитывать абсолютно все силы, действующие на атомы в реальном эксперименте. Приближением потенциальной энергии атома в методе молекулярной динамики является *парный потенциал*.

Парный потенциал - это функциональная зависимость взаимодействия двух частиц от расстояния между ними.

Парный потенциал позволяет перейти от многомерных измерений поверхности потенциальной энергии к многократному суммированию значений одной парной потенциальной функции от одной переменной - расстояния между атомами.

Существует несколько приближений парного потенциала:

1. Парный потенциал Леннард-Джонса (или потенциал 6-12)
2. Буккингема
3. Борн-Майера-Хаггинса и другие.

Самым распространенным и часто применимым является потенциал Леннард-Джонса, который записывается в следующем виде:

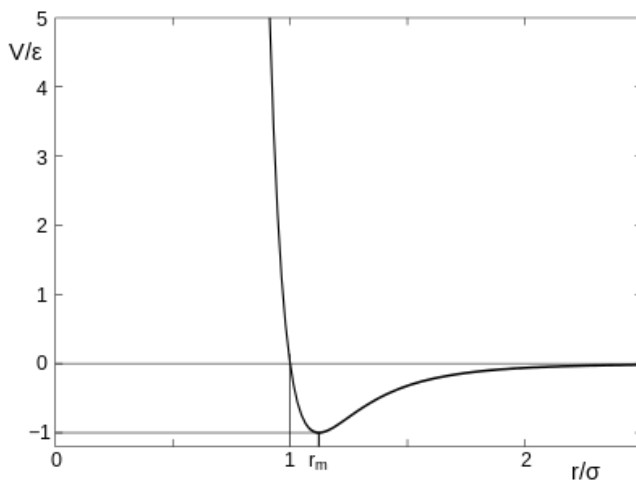
$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \text{ где}$$

r — расстояние между центрами частиц

ε — глубина потенциальной ямы

σ — расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной нулю.

Параметры ε и σ являются характеристиками атомов соответствующего вещества. Значения и для некоторых веществ можно найти в приложении 1.



*Характерный вид потенциала
Леннард-Джонса.*

Данный потенциал учитывает два вида взаимодействия между частицами.

а) При больших r молекулы притягиваются, что соответствует члену $-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6$ в формуле. Эта зависимость обусловлена силами Ван-дер-Ваальса (диполь-дипольное индуцированное взаимодействие).

б) На малых же расстояниях молекулы отталкиваются из-за обменного взаимодействия - отталкивания молекул при перекрытии электронных облаков.

Этому соответствует член $\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12}$ в функции.

Главное преимущество потенциала Леннарда-Джонса в том, что он гораздо более удобен в вычислениях, чем все остальные методы, т.к. $r^{12} = (r^6)^2$, что значительно снижает вычислительную нагрузку.

3.5 Ограничения применимости

1. Метод молекулярной динамики применим, если длина волны Де Бройля атома (или частицы) много меньше, чем межатомное расстояние.

Где волна Де Бройля - это волна вероятности, определяющая плотность вероятности обнаружения объекта в заданном интервале пространства. Эта мера отражает волновую природу частиц. Длину волны Де Бройля

можно представить как $\lambda = \frac{h}{p}$, где h - постоянная Планка, а p - импульс частицы.

2. Классическая МД не применима для моделирования систем, состоящих из легких атомов, таких как гелий или водород.
3. Неприменимо при низких температурах, т.к. тогда квантовые эффекты становятся определяющими и для рассмотрения таких систем следует использовать квантовохимические методы.
4. Времена, на которых рассматривается система должны быть больше, чем время релаксации исследуемых физических величин.

3.6 Погрешность моделирования

- На первом шаге моделирования погрешность составляет $O(\Delta t^3)$, т.к. координаты на первом шаге, в силу неизвестных предыдущих координат, аппроксимируются полиномом Тейлора второй степени:

$$r_1 = r_0 + v_0 \Delta t + \frac{1}{2} a_0 \Delta t^2 \approx x(\Delta t) + O(\Delta t^3)$$

- Суммарная ошибка на шаге n (в момент времени t_n) будет составлять $O(e^{Lt_n} \Delta t^2)$, т.е. метод имеет второй порядок ошибки.

3.7 Варианты применения метода

Моделирование взаимодействия атомов используется во многих областях науки. В настоящее время, самое актуальное применение метода классической молекулярной динамики - моделирование структуры белков и других биологических полимеров в пространстве. Также метод применяется в его первоначальной области применения - для моделирования физических экспериментов, связанных с взаимодействием молекул. Кроме того, при реализации модели с несколькими типами молекул, появляется возможность наблюдать взаимодействие разных веществ и моделирования химических реакций.

Помимо моделирования молекул, которое изначально предполагает данный метод, он может быть применен и в других парадигмах, в зависимости от выдвинутых в ходе эксперимента гипотез. Например, при определенных параметрах, можно реализовать простейшую модель поведения толпы людей, животных или клеточного сообщества.

ГЛАВА 4. РЕАЛИЗАЦИЯ КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИ

Для реализации был выбран язык Python, так как он позволяет реализовать не только вычислительную часть, но и визуализацию результата.

Реализация ограничивается рассмотрением однородных систем, все частицы которых принадлежат одному веществу - гелию (*He*).

С точки зрения архитектуры, первая версия реализации основывалась на принципе ООП, где каждый атом хранит в себе информацию о своих характеристиках, скорости, ускорении, координат и др.

Однако, этот подход вызывает большую задержку во время исполнения программы. Поэтому структура программы была упрощена до хранения характеристик атомов в списках, что ускоряет доступ к ним.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карпов Ю. Г. Имитационное моделирование систем. Введение в моделирование с AnyLogic 5. ВHV, 2009. 400 с
2. Гулин А.В., Самарский А.А. Численные методы. "Наука", Москва, 1989.
3. Семинарские учебные пособия кафедры квантовой информатики МГУ, Задков
4. M. P. Allen, D. J. D. C. Rapaport The Art of Molecular Dynamics Simulation, 1996.
5. Accelerators for Classical Molecular Dynamics Simulations of Biomolecules
6. Derek Jones, Jonathan E. Allen, Yue Yang, William F. Drew Bennett, Maya Gokhale, Niema Moshiri, and Tajana S. Rosing
7. Journal of Chemical Theory and Computation 2022 18 (7), 4047-4069
8. DOI: 10.1021/acs.jctc.1c01214
9. Цянь Сюэ-Сень. Физическая механика. — Москва: Мир, 1965.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

1 колонка - θ_I - характеристическая температура взаимодействия, которая взаимозаменяема с искомой ε , при этом $\theta_I = \frac{-\varepsilon}{k}$, где k - постоянная Больцмана.

2 колонка - σ - расстояние, на котором энергия взаимодействия становится равной 0

Таблица 8.2

	Из второго вириального коэффициента			По коэффициенту вязкости	
	θ_I , °К	D , Å	$\frac{2}{3} \pi N D^3$, см ³ /моль	θ_I , °К	D , Å
He	6,03	2,63	23,00	10,22	2,576
H ₂	29,2	2,87	29,76	33,3; 38,0	2,968; 2,915
D ₂	31,1	2,87	29,77	39,3	2,948
Ne	35,60; 34,9	2,749; 2,78	26,21; 27,10	35,7; 27,0	2,789; 2,858
A	119,8; 122	3,405; 3,40	49,80; 49,58	124; 116	3,418; 3,465
Kr	171; 158	3,60; 3,597	58,86	190	3,61
			58,7		
Xe	221; 217	4,100; 3,963	86,94; 78,5	229	4,055
Воздух	99,2; 102	3,522; 3,62	55,11; 60,34	97,0; 84,0	3,617; 3,689
N ₂	95,05; 95,9	3,698; 3,71	63,78; 64,42	91,5; 79,5	3,681; 3,769
O ₂	117,5; 118	3,58; 3,46	57,75; 52,26	113; 88,0	3,433; 3,541
CO	100,2	3,763	67,22	110; 88,0	3,990; 3,706
CO ₂	189; 205	4,486; 4,07	113,9; 85,05	190; 213	3,996; 3,897
NO	131	3,17	40	119; 91,0	3,470; 3,599
N ₂ O	189	4,59	122	220; 237	3,879; 3,816
CH ₄	148,2	3,817	70,16	137; 144	3,882; 3,796
CF ₄	152,5	4,70	131,0	—	—
CCl ₄	—	—	—	327	5,881
SO ₂	—	—	—	252	4,290
SF ₆	200,9	5,51	211,1	—	—
F ₂	—	—	—	112	3,653
Cl ₂	—	—	—	357; 257	4,115; 4,400
Br ₂	—	—	—	520	4,268
I ₂	—	—	—	550	4,982
HCl	—	—	—	360	3,305
HJ	—	—	—	324	4,125
AsH ₃	—	—	—	281	4,06
HgJ ₂	—	—	—	698	5,625
HgBr ₂	—	—	—	530	5,414
SnBr ₄	—	—	—	465	6,666
SnCl ₄	—	—	—	1550	4,540
Hg	—	—	—	851	2,898
C ₂ H ₂	—	—	—	185	4,221
C ₂ H ₄	199,2	4,523	116,7	205	4,232
C ₂ H ₆	243	3,954	78	230	4,418
C ₃ H ₈	242	5,637	226	254	5,061