

Молекулярное моделирование материи за пределами Земли

Научный руководитель – Копаничук Илья Владимирович

Лазорин Данил Сергеевич

Абитуриент

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Механико-математический факультет, Кафедра математических и компьютерных
методов анализа, Москва, Россия
E-mail: dmitriyhernov1@yandex.ru

Введение. Методы Монте-Карло — группа численных методов для изучения случайных процессов. Суть заключается в следующем: явление описывается математической моделью с использованием генератора случайных величин, при котором модель системы многократно рассчитывается, а затем на основе полученных данных вычисляются вероятностные характеристики рассматриваемого процесса. Данный метод берёт начало от игольного эксперимента, поставленного Буффеном в 1777 г. Суть эксперимента заключалась в бросании иглы на плоскость с равномерно расположенными параллельными линиями, чтобы оценить величину отношения длины окружности к длине ее диаметра. Данное решение Буффона-Лапласа используется до сих пор и имеет огромное значение в прикладной статистике. Методы Монте-Карло и молекулярной динамики могут использоваться для моделирования поверхности спутника Сатурна: Титана, который был открыт Х. Гюйгенсом в 1655 году. Первые фотографии были получены телескопом “Хаббл” в 1990 году. На сделанных в инфракрасном спектре снимках были видны метановые облака. Следовательно, можно предположить возможность существования метановых озёр (рис. 1).

Гипотеза: можно предположить, что возможно существование метановых озёр на поверхности Титана.

Целью проекта является изучение случайных процессов моделирования метановых озёр на поверхности Титана с помощью двух различных способов и сравнения полученных результатов. Первый способ — метод Монте-Карло, второй — метод молекулярной динамики, основанный на расчете траекторий и конечных координат с помощью законов классической механики и электростатики.

2. Практическая часть

I. Метод молекулярной динамики

Суть метода заключается в том, что компьютер определяет координаты молекул через малые промежутки времени, и в конце выдает координаты после n -того шага (n задается в программе). При этом можно увидеть графическое изображение молекул до и после. Для того, чтобы воспользоваться данными методами необходимо использовать потенциал Леннарда-Джонса или 12^6 (рис. 2). На графике появятся характерные участки:

1. Если радиус молекул очень мал, атомы находятся близко друг к другу, то возникает очень большая сила отталкивания, при этом потенциальная энергия взаимодействия очень велика.

2. Если расстояние между атомами принимает значение, как на рисунке 2, можно увидеть так называемую потенциальную яму, в которой силы отталкивания уже значительно уменьшились, а силы притяжения всё ещё значительны. При этом потенциальная энергия уменьшается.

3. Но по мере удаления атомов друг от друга, силы их взаимодействия уменьшаются, потенциальная энергия стремится к нулю.

Уравнение Леннард-Джонса используется для расчета систем в твёрдом, жидком и газообразном агрегатном состоянии (см. уравнение 1).

II. Уравнение Ван-дер-Ваальса

Это уравнение, которое связывает основные термодинамические величины в модели газа Ван-дер-Ваальса (рис.3). Существование модели идеального газа, которая хорошо описывает поведение реальных газов при низких давлениях и высоких температурах не подходит для описания системы в других условиях, так как получаемые данные не совпадают с экспериментальными. Из рисунка видно, что ниже некоторой температуры зависимость давления от объема перестаёт быть монотонной: образуется петля Ван-дер-Ваальса, в которой увеличению давления соответствует увеличение объёма, то есть система попадает в метастабильное состояние (см. уравнение 2)..

III. Построение зависимостей

С помощью данных, полученных в молекулярной динамике, была построена зависимость давления от температуры, и она оказалась линейной. Из коэффициентов, полученных с помощью методов наименьших квадратов, были посчитаны параметры уравнения Ван-дер-Ваальса: $a = 0.25 \text{ м}^6 \cdot \text{Па} / \text{моль}^2$, $b = 3.3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}$. Следует заметить, что они достаточно близки к экспериментальным значениям: $a_{exp} = 0.23 \text{ м}^6 \cdot \text{Па} / \text{моль}^2$, $b_{exp} = 4.3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 / \text{моль}$ (рис. 4).

Рисунок 5. График Леннард-Джонс против Ван-дер-Ваальса

Также была построена зависимость давления от объема с помощью полученных ранее данных из уравнения Ван-дер-Ваальса. Из рисунка 5 видно, что они пересекаются в одной точке (синий цвет — данные, полученные методом молекулярной динамики, красный цвет — график уравнения состояния Ван-дер-Ваальса). Объем в этой точке соответствует плотности жидкого метана ($415 \text{ кг} / \text{м}^3$). Из этого можно сделать промежуточный вывод, что геометрические размеры ячейки нужно выбирать аккуратнее (рис. 5).

В отличие от методов молекулярной динамики, в методе Монте-Карло компьютер берёт случайные конфигурации системы: для каждой из них рассчитывается потенциальная энергия. После каждого цикла система сдвигается в сторону равновесного состояния. В конце рассчитывается средняя потенциальная энергия по ансамблю систем. Данный метод хорошо зарекомендован для конденсированных систем (рис. 6).

По графику зависимости энергии от температуры: по мере увеличения температуры, энергия системы также увеличивается. Поэтому графики зависимостей энергии от температуры, полученные методом Монте Карло и методом молекулярной динамики схожи (рис. 7).

Первый график зависимости линейный: это значит, что энергия, приходящаяся на молекулу постоянна (рис. 8, а). Что касается графика зависимости потенциальной энергии, то его минимум достигается при объёме, соответствующем плотности жидкого метана (рис. 8, б).

3. ВЫВОДЫ

В результате проведения исследования были получены следующие выводы: 1. 1. Получены знания программирования на языке R с использованием его библиотек.

2. 2. Получены модели веществ на молекулярном уровне с помощью программ LAMMPS, VMD, основываясь на методе Монте-Карло и методе молекулярной динамики.

3. 3. Рассчитана энергия и давление метана при различных условиях на спутнике Титане.

4. 4. Получены параметры для термического уравнения состояния метана, которые сошлись с экспериментом.

5. 5. Доказано существование метановых озер на Титане.

Источники и литература

- 1) Е.В. Аксенова. Вычислительные методы исследования молекулярной динамики [Текст] / М.С. Кшевецкий - Санкт-Петербург 2009 – СПбГУ (дата обращения: 15.11.2019).
- 2) Е.М. Пиотровская. Монте-Карло в статистической термодинамике и физической химии. [Текст] / Е.Н. Бродская (дата обращения: 02.12.2019).
- 3) Д. Френкель. Принципы компьютерного моделирования молекулярных систем [Текст] / Б. Смит. Москва: научный мир, 2013 (дата обращения: -02.12.2019).
- 4) Исследования поверхности Титана [Электронный ресурс]: Электрон. текстовые дан. (17 апреля 2014) – Режим доступа: <https://nauka.tass.ru/nauka/6815924> (дата обращения: 20.03.2020).

Иллюстрации

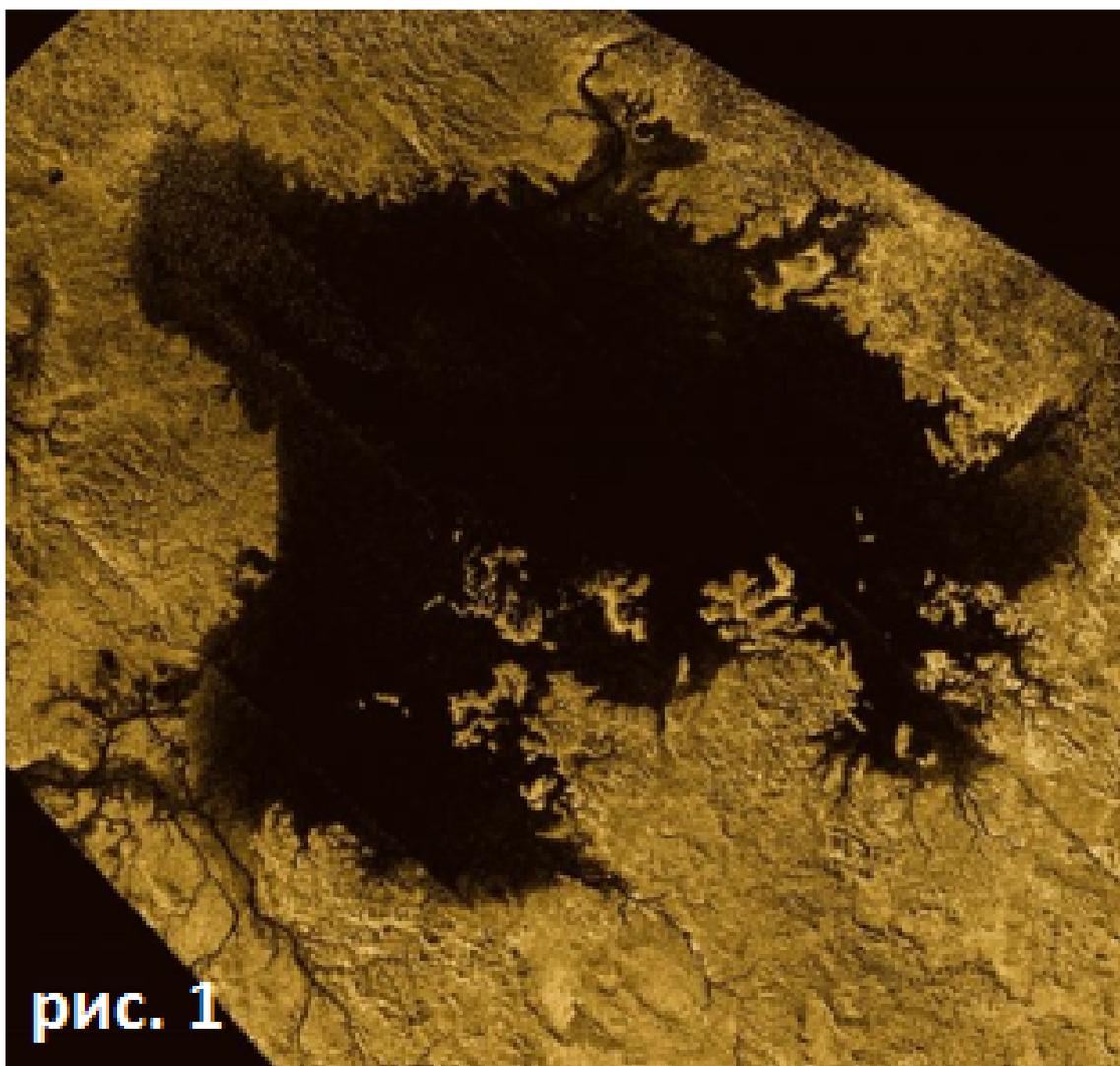


Рис. 1. Рис. 1 Озера на поверхности Титана с аппарата «Кассини»

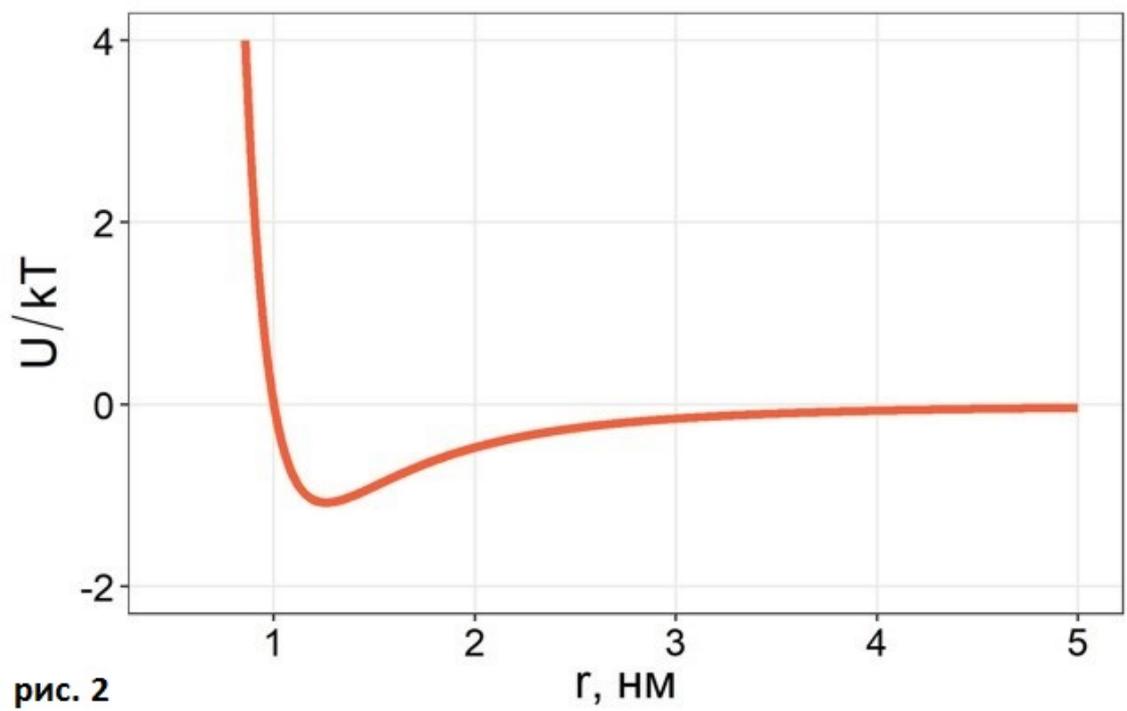


рис. 2

Рис. 2. Рис. 2 Потенциал Леннард-Джонса

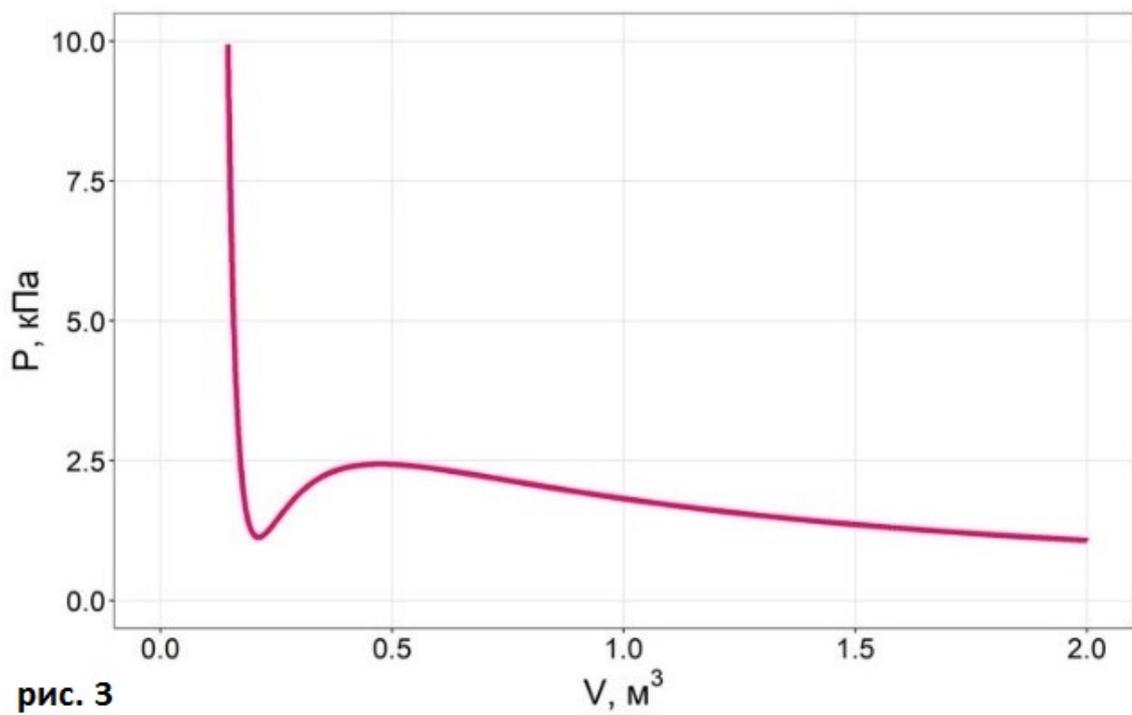


рис. 3

Рис. 3. Рис. 3 Уравнение состояния Ван-дер-Ваальса

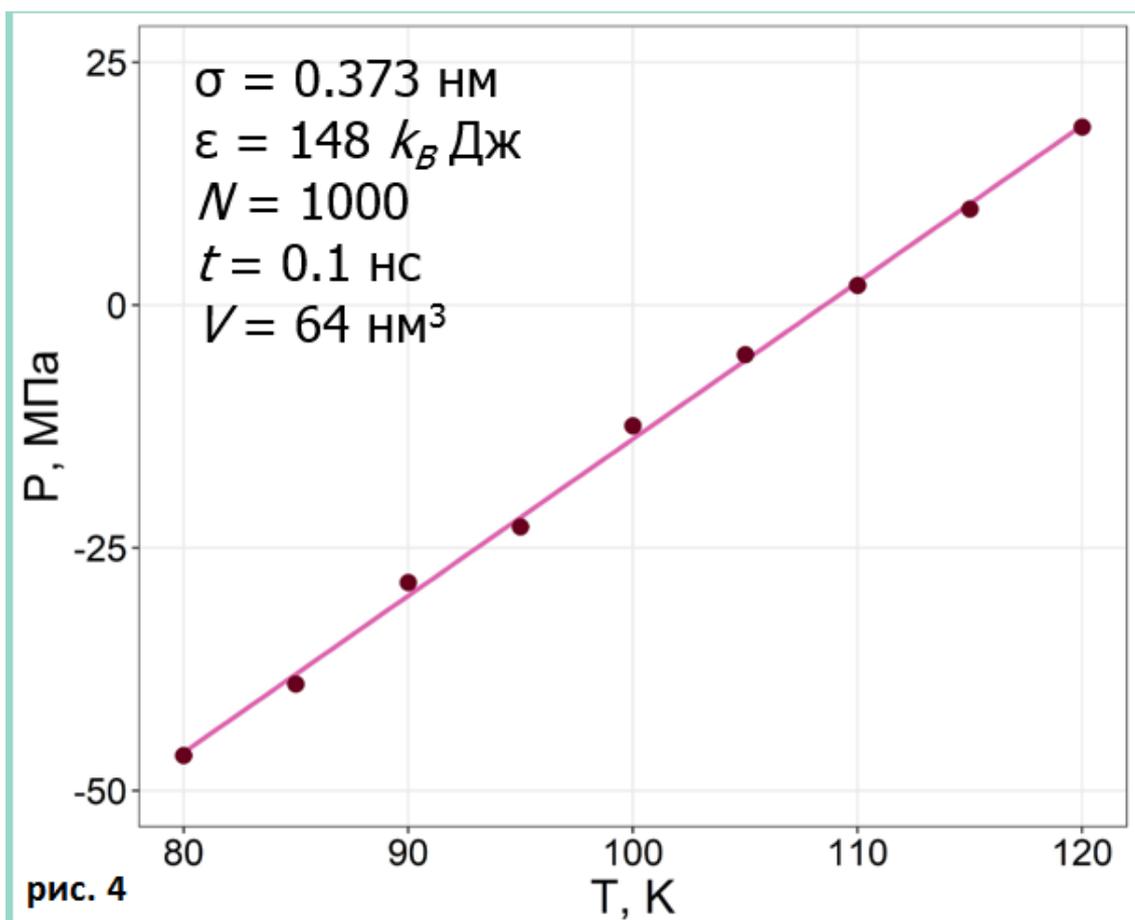


Рис. 4. Рис. 4 Уравнение состояния метана на Титане

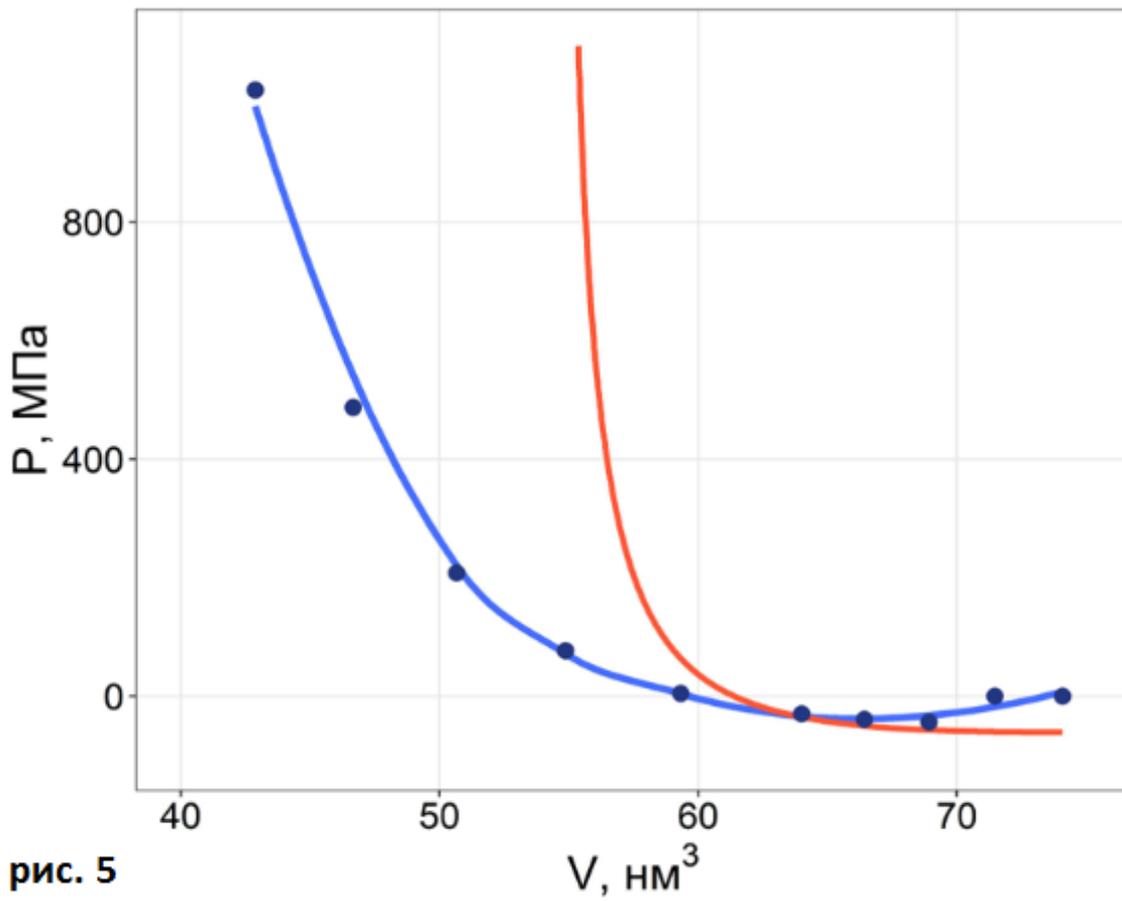


рис. 5

Рис. 5. Рис. 5 График Леннард-Джонс против Ван-дер-Ваальса

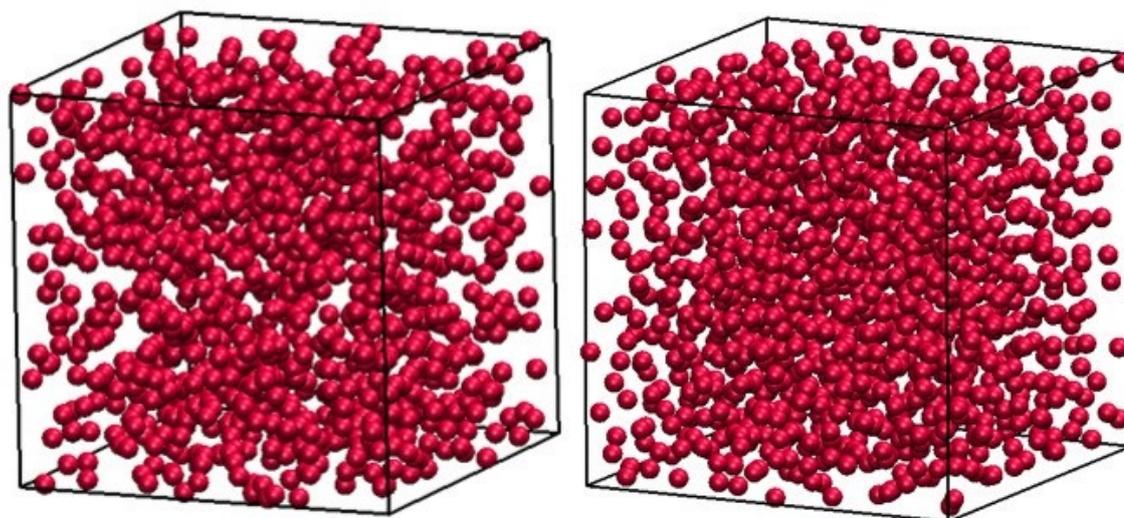


рис. 6

Рис. 6. Рис. 6 Метод Монте-Карло до и после

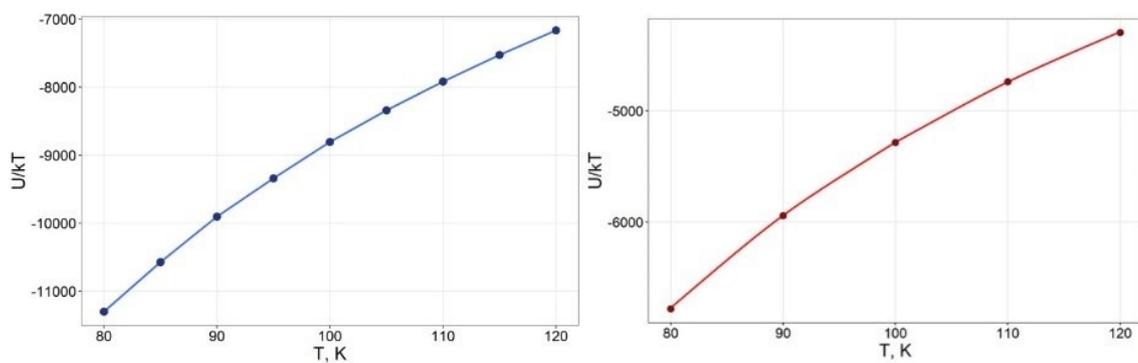


рис. 7

Рис. 7. Рис. 7 Зависимость потенциальной энергии от температуры, полученная методом молекулярной динамики и Монте-Карло

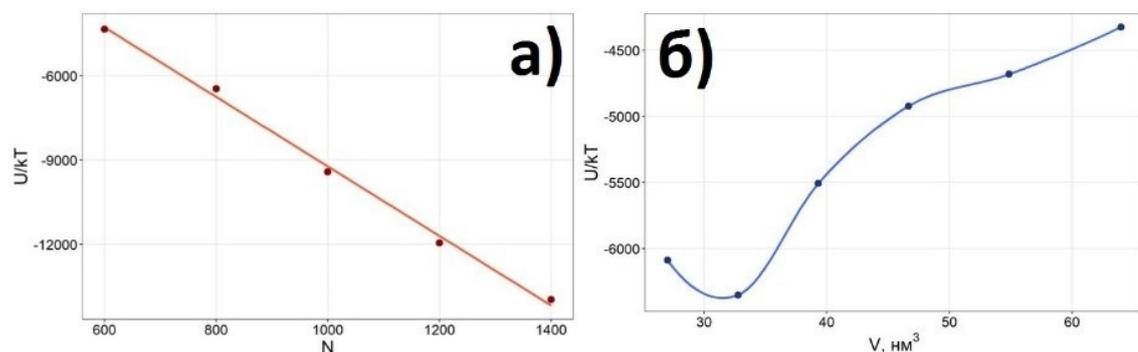


рис. 8

Рис. 8. Рис. 8 Потенциальная энергия линейно уменьшается при увеличении числа молекул (а). Потенциальная энергия уменьшается с увеличением объема, далее увеличивается (б).

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

где r — расстояние между частицами, ε — глубина потенциальной ямы, σ — расстояние, на котором энергия взаимодействия равна нулю.

уравнение 1.

Рис. 9. Уравнение 1.

$$\left(P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT,$$

где P — давление, V — объем, b — исключенный объем, a — константа для каждого вещества, отвечающая за притяжение между молекулами, T — температура, $R = k_B N_A$ — универсальная газовая постоянная.

уравнение 2.

Рис. 10. Уравнение 2.