

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКИ В НЕРАВНОВЕСНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКЕ СИСТЕМ С ТЕРМОСТАТАМИ

Немцов В.Б.

*Application of analytical mechanics to the molecular dynamics of systems with thermostats is considered.*

В настоящее время широкое распространение получила молекулярная динамика (МД), основанная на использовании мощных компьютеров для решения уравнений динамики для большого числа взаимодействующих частиц [1].

Традиционная МД использует уравнения динамики в форме Ньютона, Лагранжа или Гамильтона. Однако использование уравнений динамики в указанных формах наталкивается на большие трудности, когда нужно учесть влияние окружающей среды, с которой рассматриваемая механическая система обменивается энергией, импульсом, числом частиц и другими своими характеристиками. Учет влияния окружающей среды существенен при молекулярно-динамическом изучении термодинамических и транспортных свойств. Для описания влияния окружающей среды на изучаемую систему вводится понятие термостата (резервуара).

Исследуемая система поддерживается при фиксированном термодинамическом состоянии, характеризуемом внутренней энергией, температурой, напряжениями и другими параметрами, путем приведения ее в контакт с термостатом, с которым происходит взаимодействие системы в форме обмена энергией, импульсами и другими параметрами. Термостат по определению должен быть системой, размеры и число частиц которой значительно больше указанных характеристик для рассматриваемой системы, так как только в этом случае обмен энергией и другими свойствами не приводит к изменению состояния термостата. Так, теплоемкость термостата (резервуара) должна быть намного больше теплоемкости системы, ибо в этом случае обмен теплотой резервуара с системой не влияет на температуру термостата.

В связи с огромным числом степеней свободы резервуара непосредственный учет взаимодействия частиц термостата с частицами рассматриваемой системы при ее молекулярно-динамическом моделировании весьма затруднителен. Поэтому фактически рассматривают не сам термостат, а результат его действия в виде наложения связей на изучаемую систему, помня, однако, что появление связей связано с огромными размерами термостата.

Так, фиксация температуры означает, что рассматриваемая система подвержена действию неголономной связи

$$\sum_{i=1}^N p_i^2 / (2m) = \frac{3}{2} NkT. \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{p}_i$  – импульс частицы с номером  $i$ ,  $m$  – ее масса,  $N$  – число частиц системы,  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – постоянная Больцмана.

Оказалось, что учет неголономной связи удобно производить с помощью уравнений движения системы, получаемых с помощью принципа наименьшего принуждения Гаусса [1, 2]. Принцип Гаусса можно сформулировать в терминах величины  $Z$ , называемой принуждением или согласно Г. Герцу кривизной. Эта величина определяется как

$$Z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i (\ddot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{F}_i / m_i)^2, \quad (2)$$

где  $\ddot{\mathbf{r}}_i$  – ускорение частицы, обладающей массой  $m_i$ ,  $\mathbf{F}_i$  – заданная сила,  $\mathbf{r}_i$  – радиус-вектор частицы.

Принцип Гаусса гласит: «движение механической системы, осуществляющегося в действительности, таково, что величина  $Z$  принимает значение, наименьшее из всех возможных значений, совместных с данными кинематическими связями»[2]. Отметим, что величина  $m_i\ddot{\mathbf{r}}_i - \mathbf{F}_i$  представляет собой реакцию связи, приложенную к частице. Поэтому принцип Гаусса может рассматриваться как принцип минимизации квадратичной формы, построенной на реакциях связей.

Принцип Гаусса, выдвинутый им в 1829 году, рассматривается как наиболее фундаментальный принцип динамики.

Рассмотрим применение принципа Гаусса для системы, подверженной действию связи, выражаемой уравнением (1), т. е. для системы, у которой температура соответствующего идеального газа (кинетическая энергия) является интегралом движения. Дифференцируя (1) по времени, представим уравнение связи в виде

$$\sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i \cdot \ddot{\mathbf{r}}_i = 0. \quad (3)$$

Проминимизируем  $Z$  (см. [1]) с учетом уравнения связи (3)

$$\frac{\partial}{\partial \ddot{\mathbf{r}}_i} \left[ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N m_j (\ddot{\mathbf{r}}_j - \mathbf{F}_j/m_j)^2 + \lambda \sum_{j=1}^N m_j \dot{\mathbf{r}}_j \cdot \ddot{\mathbf{r}}_j \right] = 0, \quad (4)$$

где  $\lambda$  – множитель Лагранжа.

В итоге находим уравнение движения системы

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i - \lambda m_i \dot{\mathbf{r}}_i. \quad (5)$$

Подставляя (5) в (3), находим множитель Лагранжа

$$\lambda = \left( \sum_{i=1}^N \mathbf{F}_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_i \right) / \left( \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 \right). \quad (6)$$

Множитель Лагранжа является функцией сил и скоростей рассматриваемой системы. Согласно (5), этот множитель учитывает действие термостата на все частицы системы. Принцип Гаусса применяется также в случае, когда исследуемая система подвержена действию некоторых фиктивных сил, приводящих систему в неравновесное состояние [1, 3].

Для описания действия термостата были использованы и другие методы аналитической механики. Так, Нозе (см. [1]) предложил применять уравнения Гамильтона с некоторой дополнительной переменной  $s$ . Функция Гамильтона в этом случае записывается в виде

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}, s, p_s) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2ms^2} + \Phi(\mathbf{q}) + \frac{p_s^2}{2Q} + (g+1)kT \ln s \quad (7)$$

где  $\mathbf{q}$  и  $\mathbf{p}$  – наборы обычных обобщенных координат и импульсов,  $g$  – число степеней свободы системы,  $\Phi$  – ее потенциальная энергия,  $p_s$  – импульс, канонически сопряженный новой координате  $s$ ,  $Q$  – эффективная масса, характеризующая термостат. Так как переменная  $s$  безразмерна,  $Q$  не обладает размерностью массы.

Дальнейшее развитие идеи Нозе было осуществлено Гувером (см. напр., [1]). В результате уравнения неравновесной молекулярной динамики представляются в виде

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \mathbf{F}_i - \zeta \mathbf{p}_i, \quad \frac{d\mathbf{q}_i}{dt} = \frac{\mathbf{p}_i}{m}, \quad \frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m} - (g+1)kT \right). \quad (8)$$

Параметром  $\zeta$  учитывается действие термостата. Важно, что термостат модифицирует уравнения движения всех частиц исследуемой системы. Уравнение для величины  $\zeta$  часто записывается в форме

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{\tau^2} \left( \frac{K(\mathbf{p})}{K_0} - 1 \right), \quad (9)$$

где  $K_0 = (g+1)kT/2$ ,  $K(\mathbf{p})$  – текущее значение кинетической энергии системы,  $\tau^2 = Q/(2K_0)$  – некоторое время релаксации, при этом, как и выше, не нужно вводить дополнительные частицы в качестве термостата.

В заключение можно отметить, что аналитическая механика весьма перспективна при решении нетривиальных задач неравновесной молекулярной динамики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Evans D.I., Morris J.P. *Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids*. – London: Acad. Press, 1990 – 301 p.
2. Добронравов В.В. *Основы аналитической механики*. – М.: Высш. школа, 1976 – 264 с.
3. Sarman S.S., Evans D.I, Cummings P.T. Recent developments in non-Newtonian molecular dynamics // *Physics Reports*. – 1998, № 305. – P. 1–92.
4. Schwarzer D., Hanisch C., Kutne P., Troe P. Vibrational Energy Transfer in Highly Excited Bridged Azullene-Aryl compounds. // *I. Phys. Chem. – A*. 2002. – v. 106, – P. 8019–8028.
5. Вихренко В.С., Дубинин С.В. Стационарные состояния одномерной цепочки взаимодействующих частиц // *Труды БГТУ. сер. VI Физ.мат. науки и информ.* – 2004 вып. XII – с. 27–31.
6. Lepri S., Livi R., Politi A. Thermal conduction in classical low-dimensional lattices // *Physics Reports* – 2003, № 377. – P. 1–80.