

Санкт-Петербургский государственный университет

Гоноровская Елена Владиславовна  
Выпускная квалификационная работа  
Расчет химического потенциала молекулы воды  
в жидкой фазе с использованием огрубленной и  
полноатомной моделей воды

Уровень образования: бакалавриат

Направление 03.03.02 "Физика"

Образовательная программа СВ.5011.2016 "Физика"

Научный руководитель:

доцент, кафедра статистической физики,  
к.ф.-м.н., Волков Николай Александрович

Рецензент:

ассистент, кафедра молекулярной биофизики и физики полимеров  
к.ф.-м.н., Силантьева Ирина Александровна

Санкт-Петербург

2020

# Оглавление

Введение	2
Вычисление химического потенциала молекулы аргона в жидкой фазе	3
Метод Хилла . . . . .	3
Метод Видома . . . . .	6
Результаты моделирования . . . . .	7
Вычисление химического потенциала молекулы воды в жидкой фазе	11
Метод расширенного ансамбля . . . . .	11
Алгоритм Ванга-Ландау . . . . .	14
Результаты моделирования . . . . .	15
Заключение	19
Список литературы	20

# Введение

Для вычисления химического потенциала в рамках молекулярного моделирования существуют различные специализированные методы, например, метод вставки пробной частицы [1], метод Монте-Карло в большом каноническом ансамбле [2], метод расширенного ансамбля [3] и т.д. В монографии Т.Хилла [4] описан метод вычисления химического потенциала однокомпонентной жидкости, основанный на двойном интегрировании радиальных функций распределения с дополнительным параметром, регулирующим степень взаимодействия между частицами. Преимущество этого подхода заключается в том, что радиальные функции распределения могут быть стандартным образом получены при помощи молекулярного моделирования как в рамках метода Монте-Карло, так и метода молекулярной динамики. Целью данной работы является разработка вычислительной процедуры, реализующей метод Хилла, и ее апробация для жидкого аргона. Также в работе вычислен химический потенциал трехцентровой (полноатомной) модели молекулы воды при помощи комбинированного метода, включающего в себя метод расширенного ансамбля [3], алгоритм Ванга-Ландау [5] и метод молекулярной динамики [6].

# Вычисление химического потенциала молекулы аргона в жидкой фазе

## Метод Хилла

Рассмотрим метод вычисления химического потенциала жидкости или газа, описанного в монографии [4]. Будем рассматривать классическую систему, состоящую из  $N$  одинаковых молекул, находящуюся в объеме  $V$  при температуре  $T$ . Гамильтониан такой системы:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (1)$$

Здесь вектора  $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$  - импульсы молекул,  $m$  - масса молекулы, величина  $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  есть полная потенциальная энергия взаимодействия молекул жидкости, положения которых задаются радиус-векторами  $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ .

Статистическая сумма канонического ансамбля для рассматриваемой системы имеет вид

$$Q = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-H/kT} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (2)$$

Произведя интегрирование по импульсам, получим:

$$Q = \frac{Z}{N! \Lambda^{3N}}, \quad (3)$$

где  $\Lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}$  — длина волны де Бройля,

$Z = \int \dots \int_V e^{-U/kT} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N$  — конфигурационный интеграл.

Зная статистическую сумму, находим свободную энергию  $F = -kT \ln Q$ , что позволяет найти химический потенциал как

$$\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} \approx F(N) - F(N-1). \quad (4)$$

Используя выражение (3), химический потенциал можно записать как

$$\mu = -kT \ln \frac{Q_N}{Q_{N-1}} = -kT \ln \frac{Z_N}{Z_{N-1}} + kT \ln N\Lambda^3, \quad (5)$$

где  $Q_N$  — статистическая сумма в NVT-ансамбле системы  $N$  частиц,  $Z_N$  — конфигурационный интеграл системы  $N$  частиц.

Введем параметр включения взаимодействия  $\xi \in [0, 1]$  для одной выделенной молекулы. Тогда потенциальную энергию взаимодействия можно записать в виде суммы двух вкладов: энергии взаимодействия выбранной молекулы со всеми остальными и энергии взаимодействия оставшихся  $N-1$  молекул друг с другом:

$$U(\mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N, \xi) = \sum_{j=2}^N \xi u(\mathbf{r}_{1j}) + U_{N-1}, \quad (6)$$

где

$$U_{N-1} = \sum_{2 \leq i < j \leq N} u(\mathbf{r}_{ij}). \quad (7)$$

Здесь  $u(\mathbf{r}_{ij})$  является потенциалом взаимодействия между молекулами  $i$  и  $j$  и зависит от расстояния  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$  между этими молекулами. Если  $\xi = 1$ , то имеем систему из  $N$  молекул с полностью включенными взаимодействиями  $u(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, 1) = u_N$ . Если же  $\xi = 0$ , то выбранная молекула не взаимодействует ни с одной из остальных  $N-1$  молекул (хотя взаимодействие между остальными  $N-1$  молекулами полностью включено) и  $u(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, 0) = u_{N-1}$ .

Отношение конфигурационных интегралов в выражении (5) можно выразить через параметры включения взаимодействия. Имеем

$$Z_N(\xi = 1) = Z_N = Z \quad (8)$$

$$\begin{aligned}
Z_N(\xi = 0) &= \int \dots \int_V e^{-U_{N-1}/kT} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \\
&= V \int \dots \int_V e^{-U_{N-1}/kT} d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N = V Z_{N-1}.
\end{aligned} \tag{9}$$

Поэтому можно написать

$$\ln \frac{Z_N}{Z_{N-1}} = \ln V + \ln \frac{Z_N(\xi = 1)}{Z_N(\xi = 0)} = \ln V + \int_0^1 \frac{\partial \ln Z(\xi)}{\partial \xi} d\xi, \tag{10}$$

где

$$Z(\xi) = \int \dots \int_V e^{-U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \xi)/kT} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \tag{11}$$

Согласно (11) и (6)

$$\frac{\partial Z(\xi)}{\partial \xi} = -\frac{1}{kT} \int \dots \int_V e^{-U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \xi)/kT} \left[ \sum_{j=2}^N u(\mathbf{r}_{1j}) \right] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_N. \tag{12}$$

Все  $N - 1$  членов в (12) равны по величине, и, следовательно,

$$\frac{\partial \ln Z(\xi)}{\partial \xi} = -\frac{1}{NkT} \int \int_V u(\mathbf{r}_{12}) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \xi) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \tag{13}$$

где  $\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$  - двухчастинная функция распределения, которая дает вероятность того, что одна частица будет найдена в  $d\mathbf{r}_1$  около  $\mathbf{r}_1$ , а вторая — в  $d\mathbf{r}_2$  около  $\mathbf{r}_2$

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \xi) = \frac{N!}{(N-2)!} \frac{\int \dots \int_V e^{-U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, \xi)/kT} d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N}{Z(\xi)}. \tag{14}$$

Используя связь между двухчастичной функцией распределения и радиальной функцией распределения:

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \xi) = \rho^2 g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \xi), \tag{15}$$

где  $\rho = N/V$ , получаем для выражения (13) в случае жидкости или газа

$$\frac{\partial \ln Z(\xi)}{\partial \xi} = -\frac{N}{VkT} \int_0^\infty u(r) g(r, \xi) 4\pi r^2 dr \tag{16}$$

Комбинируя (5), (10) и (13), получаем

$$\mu = kT \ln \frac{N\Lambda^3}{V} + \frac{N}{V} \int_0^1 \int_0^\infty u(r) g(r, \xi) 4\pi r^2 dr d\xi \tag{17}$$

Метод Хилла является частным случаем метода термодинамического интегрирования [6], который используется для вычисления свободной энергии

$$F(\xi = 1) - F(\xi = 0) = \int_0^1 d\xi \left\langle \frac{\partial U(\xi)}{\partial \xi} \right\rangle_{\xi} \quad (18)$$

Частная производная от  $U$  по  $\xi$  вычисляется аналитически: под интегралом по  $\xi$  будет стоять  $\langle \sum_{j=2}^N u(r_{1j}) \rangle$ , т.е. средняя энергия взаимодействия "особенной" частицы со всеми остальными частицами. Это среднее значение может быть записано через интеграл по  $r$  от  $g(r, \xi)$ . Таким образом, из формулы метода термодинамического интегрирования (18) получаем формулу Хилла для химпотенциала, поскольку разность свободных энергий при  $\xi = 1$  и  $\xi = 0$  — это и есть избыточный химпотенциал.

## Метод Видома

Простой и эффективный способ вычисления химического потенциала — это метод Видома [1]. Рассмотрим систему из  $N$  частиц, взаимодействующих между собой. Как и ранее потенциальная энергия системы равна

$$U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) = U(\mathbf{r}^N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(\mathbf{r}_{ij}). \quad (19)$$

Выше было показано, что химический потенциал выражается через статистическую сумму:

$$\mu = -kT \ln \frac{Q_{N+1}}{Q_N} = -kT \ln \frac{V}{N\Lambda^3} - kT \ln \frac{\int_V d\mathbf{r}^{N+1} e^{-U(\mathbf{r}^{N+1})/kT}}{\int_V d\mathbf{r}^N e^{-U(\mathbf{r}^N)/kT}}. \quad (19a)$$

Перепишем (19а) в виде суммы

$$\mu \equiv \mu_{id}(\rho) + \mu_{ex}. \quad (19b)$$

В (19b) химический потенциал представлен в виде суммы двух вкладов: идеального газового вклада  $\mu_{id}$ , который можно вычислить аналитически, и избыточной части  $\mu_{ex}$ . Разобьем потенциальную энергию системы из  $(N + 1)$  частиц на потенциальную энергию  $N$ -частичной системы  $U(\mathbf{r}^N)$  и энергию взаимодействия  $(N+1)$ -й частицы с остальными:  $\Delta U \equiv U(\mathbf{r}^{N+1}) - U(\mathbf{r}^N)$ . Тогда можно записать избыточный химический потенциал как

$$\mu_{ex} = -kT \ln \int d\mathbf{r}_{N+1} \langle e^{-\Delta U/kT} \rangle_N, \quad (20)$$

где  $\langle \dots \rangle$  обозначает усреднение в каноническом ансамбле по конфигурационному пространству системы  $N$  частиц.

Процедура вычисления выглядит следующим образом: в процессе моделирования стандартного метода Монте-Карло в каноническом ансамбле генерируем случайную координату  $(N + 1)$ -й частицы и вычисляем  $\exp(-\Delta U/kT)$ . Усредняя последнюю величину по всем генерируемым пробным положениям частицы, получаем среднее значение больцмановского фактора, связанного со вставкой дополнительной виртуальной частицы в систему.

## Результаты моделирования

В качестве исследуемой системы была выбрана система жидкого аргона с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса:

$$u(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (21)$$

где  $\sigma = 3.41 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 0.9939 \text{ кДж/моль}$ . Параметры потенциала Леннард-Джонса для аргона были взяты из статьи [11].

В рамках метода Хилла радиальные функции распределения были получены при моделировании системы в каноническом ансамбле при  $T^* = kT/\epsilon = 2$ .

Для более эффективной реализации метода Хилла потенциал Леннард-Джонса был заменен на параболический потенциал на расстояниях



между молекулами меньших  $x_0 = 0.7\sigma$ . Этот потенциал задавался как  $f(r) = ar^2 + b$ . Для нахождения параметров  $a$  и  $b$  требуется решить систему уравнений:

$$\begin{cases} u(x_0) = f(x_0) \\ u'(x_0) = f'(x_0), \end{cases} \quad (22)$$

где  $u'(x_0)$  — значение производной потенциала Леннард-Джонса в точке  $x_0$ , а  $f'(x_0)$  — значение производной параболы в этой же точке. Полученные значения параметров:  $a = -3330.5$ ,  $b = 1886.9$ .

Радиальные функции для систем, взаимодействующих с потенциалом Леннард-Джонса и интерполированным потенциалом, практически совпадают, что дает возможность использовать интерполированный потенциал взаимодействия. Преимущество такого подхода состоит в том, что при приближении  $\xi$  к 0, интерполированная система быстрее стремится к идеальному газу, чем обычная.

На Рис. 1 представлена зависимость радиальной функции распределения для выделенной частицы от параметра  $\xi$ . При полном включении взаимодействия частиц  $\xi = 1$  наблюдается обычная радиальная функция для молекулы аргона в жидкой фазе при данной плотности. Далее при уменьшении параметра  $\xi$  взаимодействие между особой частицей и остальными  $(N - 1)$ -ми частицами ослабевает и радиальная функция начинает стремиться к единице как и должно быть для частицы идеального газа.

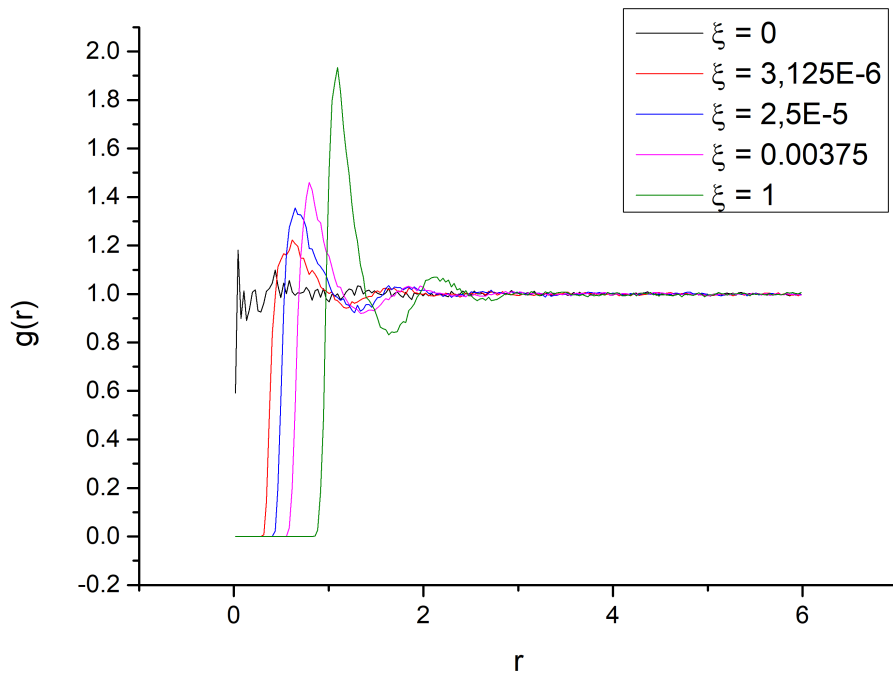


Рис. 1: Радиальные функции распределения в зависимости от параметра  $\xi$  для системы с параболическим потенциалом

Результаты, полученные с помощью метода Хилла для интерполированного и обычного потенциалов Леннард-Джонса, сравнивались со значениями избыточного химического потенциала, полученными нами по методу Видома, а также с результатами работы Адамса [7]. На Рис. 2 представлены результаты вычисления избыточного химического потенциала при помощи разных методов. Значение, обозначаемое как Адамс(вириал.), — это результат, полученный Адамсом с точностью до второго вириального коэффициента. При больших плотностях системы результаты хорошо согласуются между собой. При малых плотностях значения, полученные при помощи вириального разложения, точнее, чем при больших плотностях. Результаты, полученные методом Видома не совпадают со значениями, вычисленными при помощи метода Хилла и вириального разложения возможно, по причине того, что не было рассмотрено достаточное количество частиц  $N$  в системе, а также не учитывалась

поправка, необходимая для получения результатов для бесконечных систем. Всесторонние численные исследования избыточного химического потенциала в периодических системах конечного размера показали, что эта величина достаточно сильно зависит от размера системы [7]- [8].

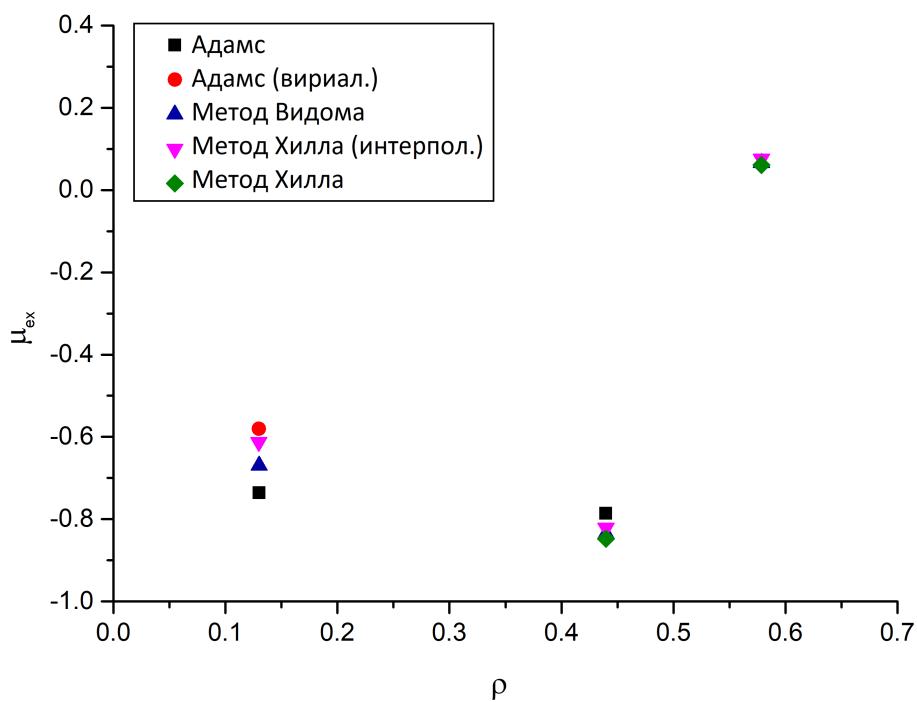


Рис. 2: Зависимость безразмерного избыточного химического потенциала от плотности системы

# Вычисление химического потенциала молекулы воды в жидкой фазе

## Метод расширенного ансамбля

Общая идея метода состоит в том, чтобы составить расширенный ансамбль, который представляет собой набор обычных (например, канонических) ансамблей, которые носят название подансамблей. Подансамбли различаются значениями макропараметра, который называется параметром расширения. Например, в каноническом ансамбле роль параметра расширения может играть число частиц, объем или температура. В процессе моделирования производятся шаги Монте-Карло двух типов шагов; шаг внутри текущего подансамбля и переход из одного подансамбля в другой. Случайное блуждание в методе Монте-Карло, согласно схеме Метрополиса в каноническом ансамбле [9]- [10], дает распределение вероятностей по подансамблям, которое напрямую связано с отношением соответствующих функций распределения и, следовательно, с разностями свободных энергий. Если известна свободная энергия одного из подансамблей (например, идеального газа), мы получим свободные энергии для других подансамблей. Задача расчета химического потенциала тесно связана с расчетами свободной энергии. Теперь пред-

ставим химический потенциал как

$$\mu(V, T) = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} = -kT \ln \frac{Q(N+1)}{Q(N)} \quad (23)$$

где  $Q(N)$  — статистическая сумма в каноническом ансамбле, состоящим из  $N$  одинаковых частиц.

Рассмотрим расширенный по числу частиц ансамбль, описанный в статье [11].

Пусть имеется система из  $N$  частиц, в которую вставляется постепенно  $(N+1)$ -я частица, для которой вводится параметр включения взаимодействия  $\alpha_m$ , постепенно изменяющийся от 0 до 1. На каждом шаге вставки получаем систему со статистической суммой:

$$Q_m = \int_V \prod_{i=1}^{N+1} d\mathbf{r}_i \exp(-\beta(H_N(\mathbf{r}_i) + \alpha_m h_{N+1}(\mathbf{r}_i))), \quad (24)$$

где  $H_N$  - гамильтониан системы  $N$  частиц,  $h_{N+1}$  - энергия взаимодействия  $(N+1)$ -й частицы с остальными  $N$  частицами,  $\beta = 1/(kT)$

Статистическая сумма расширенного ансамбля:

$$Q = \sum_{m=0}^M Z_m \exp(\eta_m) = \sum_{m=0}^M Z_m \int_V \prod_{i=1}^{N+1} d\mathbf{r}_i \exp(-\beta(H_N(\mathbf{r}_i) + \alpha_m h_{N+1}(\mathbf{r}_i)) + \eta_m), \quad (25)$$

где  $M$  — количество подансамблей, а параметры  $\eta_m$  так называемые балансировочные параметры. Выбрав оптимальные значения балансировочных параметров, можно добиться достаточно равномерного посещения всех подансамблей, что повышает эффективность расчетов. Существует возможность автоматического итерационной настройки балансировочных параметров в процессе моделирования при помощи алгоритма Ванга-Ландау [5].

Нулевой подансамбль с  $\alpha_0 = 0$  соответствует системе с  $N$  частицами и одной "виртуальной" частице. Соответствующая статистическая сумма соотносится с общей статистической суммой  $Q(N)$  как

$$Q_0 \equiv \int_V \prod_{i=1}^{N+1} d\mathbf{r}_i \exp(-\beta(H_N(\mathbf{r}_i))) = N! Q(N) V \Lambda^{3N}, \quad (26)$$

где  $\Lambda$  — длина волны де Бройля.

$M$ -й ансамбль с  $\alpha = 1$  соответствует системе с  $(N+1)$ -й частицей, его статистическая сумма равна

$$Q_M \equiv (N+1)!Q(N+1)V\Lambda^{3(N+1)}. \quad (27)$$

В методе расширенного ансамбля реализовываются два типа шагов: перемещение частиц и выбор подансамбля. Вероятность выбора подансамбля  $p_m$  удовлетворяет условию:

$$\begin{aligned} \frac{p_M}{p_0} &= \frac{Q_M}{Q_0} \exp(\eta_M - \eta_0) = \frac{(N+1)Z(N+1)\Lambda^3}{Z(N)V} \exp(\eta_M - \eta_0) = \\ &= \frac{(N+1)\Lambda^3}{V} \exp(-\beta(F(N+1) - F(N)) + \eta_M - \eta_0), \end{aligned} \quad (28)$$

где  $F(N)$  — свободная энергия системы  $N$  частиц. Тогда, используя (23), (26) и (27), получаем выражение для безразмерного химического потенциала:

$$\beta\mu = -\ln \frac{p_M}{p_0} + \eta_M - \eta_0 - \ln \frac{V}{\Lambda^3(N+1)}. \quad (29)$$

Безразмерные избыточный химический потенциал равен

$$\beta\mu_{ex} = -\ln \frac{p_M}{p_0} + \eta_M - \eta_0. \quad (30)$$

Альтернативным способом получения химического потенциала является вычисление разницы свободных энергий Гиббса  $G$  при постоянном давлении и температуре в соответствии с определением

$$\mu = [G(N+1) - G(N)]_{P,T} = -kT \ln \frac{Y(N+1)}{Y(N)}, \quad (31)$$

где  $Y(N)$  — статистическая сумма НРТ-ансамбля. Статистическая сумма расширенного ансамбля в этом случае будет даваться выражением [11]:

$$Y = \sum_{m=0}^M Y_m \exp(\eta_m) = \sum_{m=0}^M \int_V dV \int_V \prod_{i=1}^{N+1} d\mathbf{r}_i \exp(-\beta(H_N(\mathbf{r}_i) + \alpha_m h_{N+1}(\mathbf{r}_i) + PV) + \eta_m), \quad (32)$$

где  $Y_m$  — статистическая сумма NPT-ансамбля с постепенным добавлением  $(N + 1)$ -й частицы. Процедура Монте-Карло теперь состоит из трех типов шагов: смещения частиц, изменения объема (в соответствии со схемой для создания NPT ансамбля) и этапов с постепенным введением или удалением частиц (изменение " $m$ "). Нетрудно показать, что в NPT-ансамбле справедливо то же соотношение (28) как и в NVT-ансамбле.

## Алгоритм Ванга-Ландау

Алгоритм Ванга-Ландау [5] — это метод Монте-Карло, предназначенный для расчета плотности состояний системы. Алгоритм основан на наблюдении, что если выполняется случайное блуждание в энергетическом пространстве с вероятностями перехода, обратно пропорциональными плотности состояний,  $\rho(E) \sim 1/g(E)$ , тогда для посещения различных состояний генерируется плоская гистограмма.

В самом начале плотность состояний неизвестна, поэтому для всех энергий устанавливается  $g(E) = 1$ . Пусть  $E_1$  и  $E_2$  — энергии системы до и после случайного блуждания, а вероятность перехода с уровня энергии  $E_1$  на  $E_2$ :

$$\rho(E_1 \rightarrow E_2) = \min \left[ \frac{g(E_1)}{g(E_2)}, 1 \right]. \quad (33)$$

При каждом посещении уровня энергии  $E$ , обновляем соответствующую плотность состояний путем умножения на коэффициент модификации  $f$ , т.е.  $g(E) \rightarrow fg(E)$ . Начальный коэффициент модификации  $f = f_0 = e^1 = 2.71828\dots$  позволяет быстро достичь всевозможные уровни энергий. Случайное блуждание в энергетическом пространстве и изменение плотности состояний продолжается до тех пор, пока гистограмма  $H(E)$  не станет "плоской". В этот момент плотность состояний сходится к истинному значению с точностью  $\sim \ln(f)$ . Затем уменьшаем коэффициент  $f$  до более точно-

го, например, как  $f_1 = \sqrt{f_0}$  (подойдет любая функция, монотонно стремящаяся к 1) и сбрасываем гистограмму  $H(E) = 0$ . Затем снова начинаем случайное блуждание с меньшим коэффициентом модификации  $f = f_1$ , пока гистограмма снова не станет плоской, снова меняем коэффициент модификации  $f_{i+1} = \sqrt{f_i}$  и т.д. Останавливаем процесс моделирования, когда коэффициент модификации будет меньше некоторого предварительно заданного значения (например,  $f_{final} = \exp 10^{-8} \approx 1.00000001$ ). Невозможно получить идеально ровную гистограмму, фраза "плоская" гистограмма означает, что  $H(E)$  составляет не менее 80% от средней гистограммы  $\langle H(E) \rangle$ .

Из уравнения (33) условие детального баланса принимает вид:

$$\frac{1}{g(E_1)}\rho(E_1 \rightarrow E_2) = \frac{1}{g(E_2)}\rho(E_2 \rightarrow E_1). \quad (34)$$

Таким образом, можно заключить, что условие (34) выполняется с точностью  $\sim \ln(f)$ .

Зная плотность энергетических состояний  $g(E)$ , можно вычислить свободную энергию системы:

$$F(T) = -kT \ln Q = -kT \ln \sum_E g(E) e^{-\beta E}. \quad (35)$$

## Результаты моделирования

Сначала моделирование проводилось для системы жидкого аргона с использованием программного пакета MDynaMix v.5.2.8 [12], в котором реализован метод расширенного ансамбля с автоматической настройкой балансируемых параметров при помощи алгоритма Ванга-Ландау. Система состоит из молекул аргона, взаимодействующих между собой по потенциалу Леннарда-Джонса с параметрами  $\sigma = 3.41 \text{ \AA}$ ,  $\epsilon = 0.9939$  кДж/моль.

Моделирование проводилось в NVT-ансамбле, использовалась кубическая ячейка и с периодическими граничными условиями. Для



контроля температуры использовался термостат Нозе [13]- [14] с температурой  $T = 239.6$  К, количеством молекул аргона  $N = 3000$  и длиной ребра ячейки  $L = 64.6\text{\AA}$  (в безразмерных единицах  $T^* = 2$  К, плотность системы  $\rho^* = 0.439$ ).

Избыточный химический потенциал молекулы аргона в рассмотренной системе был получен с помощью метода расширенного ансамбля с использованием алгоритма Ванга-Ландау:  $\mu_{ex} = -1.1409 \pm 0.4385$  кДж/моль. Результат сходится со значением избыточного химического потенциала, полученным ранее методом Хилла, в пределах погрешности:  $\mu_{ex} = -1.6356$  кДж/моль.

В Таблице 1 приводятся значения параметров и свободной энергии  $F$  (в кДж/моль) для каждого подансамбля в процессе моделирования.

Далее был вычислен химический потенциал трехцентровой (полноатомной) модели молекулы воды при помощи того же комбинированного метода [11]. Была использована модель TIP3P [15]- [16]. Для учета электростатических взаимодействий использовался метод Эвальда [17], а для контроля давления использовался баростат Нозе-Гувера [18]- [19] с целевым давлением 1 атм.

Были выбраны следующие параметры системы: температура  $T = 298$  К, количество молекул воды  $N = 1000$  и длина ячейки  $L = 20\text{\AA}$ .

Полученное значение избыточного химического потенциала молекулы воды:  $\mu_{ex} = -30.4545 \pm 0.4870$  кДж/моль. Соответствующие параметры моделирования приведены в Таблице 2. Параметры  $p_m$ , определяющие вероятность посещения данного ансамбля  $m$ , примерно равны по величине, что соответствует равномерному посещению всех подансамблей.

Таблица 1: Результаты вычисления химического потенциала в расширенном NVT-ансамбле для молекулы аргона.

$m$	$\alpha_m$	$\eta_m$	$p_m$	$F_m$
1	1	0.799	0.0517	-1.1409
2	0.97059	0.8217	0.05263	-1.1313
3	0.94118	0.7943	0.05054	-1.1049
4	0.91176	0.7137	0.04514	-1.0405
5	0.88235	0.6682	0.04129	-0.9539
6	0.85294	0.6941	0.04062	-0.8695
7	0.82353	0.6926	0.03906	-0.7947
8	0.79412	0.609	0.03531	-0.7598
9	0.76471	0.5822	0.03414	-0.7459
10	0.73529	0.6436	0.03621	-0.7415
11	0.70588	0.6727	0.03569	-0.6542
12	0.67647	0.6721	0.03428	-0.5752
13	0.64706	0.6588	0.0324	-0.4894
14	0.61765	0.6797	0.03231	-0.4425
15	0.58824	0.6971	0.03292	-0.4449
16	0.55882	0.6232	0.02985	-0.3969
17	0.52941	0.5324	0.02641	-0.3337
18	0.5	0.5291	0.02569	-0.2851
19	0.47059	0.533	0.02636	-0.3293
20	0.44118	0.4869	0.02526	-0.3357
21	0.41176	0.427	0.02351	-0.3127
22	0.38235	0.3631	0.02218	-0.3234
23	0.35294	0.3711	0.02208	-0.2985
24	0.32353	0.3316	0.02186	-0.357
25	0.29412	0.2314	0.01956	-0.3351
26	0.26471	0.2107	0.01905	-0.324
27	0.23529	0.1947	0.01856	-0.3037
28	0.20588	0.1939	0.01811	-0.2563
29	0.17647	0.2188	0.01895	-0.2975
30	0.14706	0.1928	0.0183	-0.2797
31	0.11765	0.058	0.01514	-0.171
32	0.08824	0.0203	0.01416	-0.113
33	0.05882	0.0146	0.01386	-0.0806
34	0.02941	0.0111	0.01377	-0.0752
35	0	0	0.01311	0

Таблица 2: Результаты вычисления химического потенциала в расширенном NPT-ансамбле для молекулы воды.

$m$	$\alpha_m$	$\eta_m$	$p_m$	$F$
1	1	-11.9525	0.02282	-30.454
2	0.97059	-11.4578	0.02094	-29.0155
3	0.94118	-10.8637	0.02129	-27.584
4	0.91176	-10.2633	0.02333	-26.3234
5	0.88235	-9.6775	0.02538	-25.0811
6	0.85294	-9.149	0.02606	-23.8367
7	0.82353	-8.665	0.02785	-22.8019
8	0.79412	-8.2402	0.02792	-21.756
9	0.76471	-7.8557	0.02707	-20.727
10	0.73529	-7.5373	0.02429	-19.6695
11	0.70588	-7.2053	0.02281	-18.6907
12	0.67647	-6.7857	0.02376	-17.752
13	0.64706	-6.3898	0.02561	-16.957
14	0.61765	-6.0066	0.02854	-16.2761
15	0.58824	-5.6299	0.03155	-15.5915
16	0.55882	-5.2715	0.03327	-14.8349
17	0.52941	-4.883	0.03844	-14.2302
18	0.5	-4.5332	0.04185	-13.5738
19	0.47059	-4.2863	0.04078	-12.8983
20	0.44118	-4.0135	0.0413	-12.2534
21	0.41176	-3.7563	0.04077	-11.584
22	0.38235	-3.5363	0.03892	-10.9243
23	0.35294	-3.4254	0.03435	-10.34
24	0.32353	-3.3889	0.0339	-10.2167
25	0.29412	-3.5957	0.02978	-10.4079
26	0.26471	-3.6465	0.03201	-10.7126
27	0.23529	-3.5785	0.03353	-10.6592
28	0.20588	-3.2871	0.03262	-9.869
29	0.17647	-2.6605	0.03231	-8.2935
30	0.14706	-1.7787	0.02702	-5.6649
31	0.11765	-1.0043	0.02182	-3.2175
32	0.08824	-0.4615	0.01873	-1.4936
33	0.05882	-0.1576	0.01691	-0.4883
34	0.02941	-0.0158	0.01623	-0.0343
35	0	0	0.01626	0

# Заключение

В ходе выполнения работы были получены значения химического потенциала молекулы аргона в жидкой фазе при помощи методов Хилла и Видома, а также с использованием программного пакета MDynaMix, использующего метод расширенного ансамбля, алгоритм Ванга-Ландау и метод молекулярной динамики. Также был рассчитан химический потенциал полноатомной молекулы воды TIP3P с помощью пакета MDynaMix.

Полученные результаты для аргона в жидкой фазе хорошо согласуются между собой при больших плотностях, а при меньших плотностях наблюдается некоторое отличие. Хотя метод Видома является наиболее быстрым методом по сравнению с другими рассматриваемыми в данной работе методами, он не позволяет получать значения химического потенциала для очень плотных систем, а при малой плотности следует учитывать поправку для периодических систем конечного размера. Метод Хилла можно использовать при любой плотности системы, а необходимые для этого радиальные функции распределения могут быть получены при помощи метода Монте-Карло или молекулярной динамики. Метод расширенного ансамбля также работает при любой плотности системы и при помощи алгоритма Ванга-Ландау позволяет эффективно находить химический потенциал.

Для проведения расчетов по методу Видома и Хилла в каноническом ансамбле автором ВКР были написаны собственные компьютерные программы на языке C++.

# Список литературы

- [1] B. Widom. Some topics in the theory of liquids. *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2802-2812.
- [2] G. E. Norman, V. S. Filinov. Investigation of phase transitions by Monte-Carlo method. *High Temp. USSR*, 7 (1969) 216-222.
- [3] A. P. Lyubartsev, A. A. Martsinovskii, S. V. Shevkunov, P. N. Vorontsov-Velyaminov. New approach to Monte Carlo calculation of free energy: Method of expanded ensembles. *J. Chem. Phys.* 1992, 96, 1776.
- [4] Т. Хилл. Статистическая механика. Принципы и избранные приложения. Издательство иностранной литературы, Москва, 1960.
- [5] F. Wang, D. P. Landau. Efficient, Multiple-Range Random Walk Algorithm to Calculate the Density of States, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 2050
- [6] D. Frenkel, B. Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. — 2nd edition. — Orlando, FL, USA: Academic Press, Inc., 2002
- [7] D. J. Adams. Chemical Potential of hard-sphere fluids by Monte Carlo methods. *Mol. Phys.*, 28. 1241, 1974
- [8] U. Heinbruch, J. Fisher. On the application of Widom's test particle method to homogeneous and inhomogeneous fluids. *Mol. Sim.*, 1 (1987) 109-120.

- [9] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. N. Teller, E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1087-1092.
- [10] N. Metropolis. The beginning of the Monte-Carlo method. *Los Alamos Science*. 12 (1987) 125-130.
- [11] A. P. Lyubartsev, A. Laaksonen, P. N. Vorontsov-velyaminov. Determination of Free Energy from Chemical Potentials: Application of the Expanded Ensemble Method, *Molecular Simulation*, 18(1996) 1-2, 43-58.
- [12] A. P. Lyubartsev, A. Laaksonen. M.DynaMix – a scalable portable parallel MD simulation package for arbitrary molecular mixtures, *Computer Physics Communications*. — 2000. — Vol. 128, no. 3. — Pp. 565 – 589
- [13] S. Nose. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method. *J. Chem. Phys.*, 81 (1984) 511-519.
- [14] S. Nose. A molecular dynamics method for simulation in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52 (1984) 255-268.
- [15] S. R. Durell, B. R. Brooks, Ben-Naim Arieh. Solvent-Induced Forces between Two Hydrophilic Groups. *The Journal of Physical Chemistry*. — 1994. — Vol. 98, no. 8. — Pp. 2198–2202.
- [16] E. Neria, S. Fischer, M. Karplus. Simulation of activation free energies in molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*. — 1996. — Vol. 105, no. 5. — Pp. 1902–1921.
- [17] P. Ewald, P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik*. — Vol. 369, no. 3. — Pp. 253–287.
- [18] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31 (1984) 1695-1697.

- [19] W. G. Hoover. Constant pressure equations of motion. *Phys. Rev. A*, 34 (1986) 2499-2500.