

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(СПбГУ)

ТАРАКАНОВ Александр Васильевич

Выпускная квалификационная работа

***Моделирование процесса нуклеации в двухкомпонентном леннард-джонсовском
флюиде методом Монте-Карло***

Уровень бакалавриат:
Направление 03.03.02 «Физика»
Основная образовательная программа СВ.5011.2022 «Физика»

Научный руководитель:
доцент кафедры статистической
физики СПбГУ, к.ф.-м.н.,
Волков Николай Александрович

Рецензент:
доцент Института химии
СПбГУ, к.х.н., Ванин Александр
Александрович

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Модели и методы	5
1. Модели и методы	5
1.1. Модель потенциала	5
1.2. Метод Монте-Карло	5
1.3. Алгоритм Ванга-Ландау	7
Однокомпонентная система	10
2. Однородная система	10
2.1. Структурные свойства	10
3. Неоднородная система	11
3.1. Структурные свойства	11
3.2. Термодинамические свойства	14
4. Алгоритм Ванга-Ландау	16
Двухкомпонентная система	20
5. Структурные свойства	20
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	25
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	27

ВВЕДЕНИЕ

Молекулярное моделирование успешно применяется для решения задач статистической физике десятки лет. Начало эпохи компьютерного эксперимента принято связывать с пионерскими работами по методу Монте-Карло [1] и молекулярной динамике [2], среди которых особое место занимает исследование А. Рахмана [3], впервые исследовавшего жидкий аргон методом молекулярной динамики. В настоящее время интерес к методам молекулярного моделирования только возрастает.

Методы молекулярного моделирования были успешно применены в различных областях, включая простые жидкости [4, 5], растворы и смеси [6], полимеры [7–9] и мицеллы [10, 11], электролиты [8, 9] и жидкие кристаллы [12, 13]. Отдельного внимания заслуживают процессы фазовых переходов [14–17], в частности нуклеация – образование зародыша новой фазы в метастабильной системе. Исследования гомогенной и гетерогенной нуклеации [15, 18] представляют интерес как в однокомпонентных, так и в многокомпонентных флюидах [14, 17].

В работе представлено численное моделирование однокомпонентных и двухкомпонентных леннард-джонсовских флюидов с использованием метода Монте-Карло в каноническом ансамбле, предложенного Метрополисом и соавторами в работе [1], а также алгоритма Ванга-Ландау, предложенного в работах [19, 20].

Нами были рассмотрены системы, состоящие из молекул аргона, а также из молекул аргона и неона, при этом изучались как однородные системы, так и системы, в которых наблюдалось образование капель и плёнок на твёрдых ядрах. Одной из задач работы был подбор термодинамических параметров для исследования процесса нуклеации в таких системах. Далее проводился анализ влияния состава систем, концентрации, температуры на профили плотности капель.

Канонический (NVT) ансамбль выбран как часто используемый в молекулярном моделировании процессов нуклеации, поскольку фиксированные N , V , T соответствуют типичным условиям лабораторных экспериментов. В отличие от классического алгоритма Метрополиса, моделирующего канонический ансамбль, алгоритм Ванга-Ландау позволяет получать средние значения различных термодинамических величин (включая энергию, теплоёмкость, энтропию, свободную энергию и т. д.) в широком диапазоне температур в рамках одного моделирования. В данной работе используются периодические гранич-

ные условия.

В работе проводится сравнение полученных численных данных с результатами работ других авторов, что необходимо для получения достоверных результатов.

Практическая реализация расчётов и анализ выполнены с помощью программ, написанных автором на языке Python (NumPy [21], Numba [22]). Визуализация траекторий и конфигураций осуществлялась в среде VMD [23], что позволяет наглядно оценивать результаты моделирования и выявлять ключевые особенности поведения системы.

Модели и методы

1. Модели и методы

1.1. Модель потенциала

В качестве потенциала межмолекулярного взаимодействия используется потенциал Леннарда-Джонса [24]:

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1)$$

где r_{ij} – расстояние между частицами, ε – глубина потенциальной ямы, σ – расстояние, на котором потенциал обращается в ноль. Потенциал Леннарда-Джонса представлен на рис. 1.

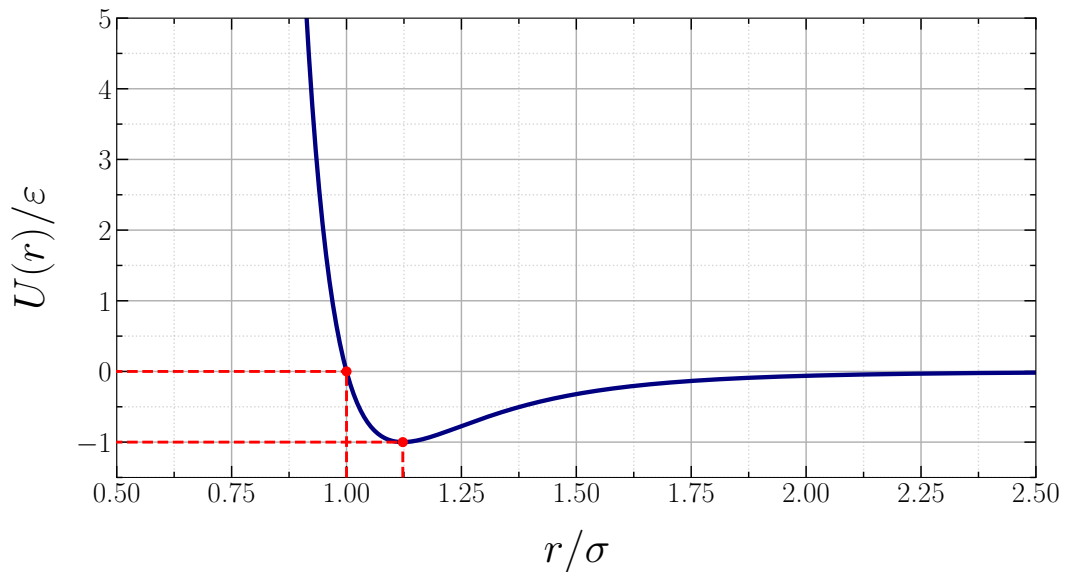


Рис. 1. Потенциал Леннарда-Джонса.

1.2. Метод Монте-Карло

Метод Монте-Карло представляет собой обобщённый подход к численному решению задач с помощью случайных величин и имеет множество реализаций в зависимости от конкретной задачи и области применения.

В задачах статистической физики выражение «метод Монте-Карло» зачастую отождествляется с «методом Метрополиса», поскольку именно он стал

наиболее распространённой реализацией метода Монте-Карло для исследования равновесных свойств систем в молекулярном моделировании. Метод был предложен Метрополисом и соавторами в работе [1] в 1953 году и по сей день применяется при исследовании систем различной сложности.

В статистической физике для исследования каких-либо термодинамических свойств особую роль играет статсумма. Статсумма канонического ансамбля имеет следующий вид:

$$Q = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dpdq e^{-\frac{H(p,q)}{kT}} \quad (2)$$

где H – гамильтониан системы, p, q – наборы импульсов и координат соответственно, h – постоянная Планка, T – температура системы, N – число частиц в системе, k – постоянная Больцмана.

При исследовании равновесных термодинамических и структурных свойств системы часто ограничиваются рассмотрением конфигурационной части статсуммы. Для систем, состоящих из одноатомных молекул, гамильтониан имеет вид $H(p, q) = \frac{p^2}{2m} + E(q)$, а часть, отвечающая за импульсы, факторизуется и может быть найдена аналитически:

$$Q = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int dq e^{-\frac{E(q)}{k_B T}} \quad (3)$$

где $\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k T}}$ – тепловая длина де Бройля, $E(q)$ – потенциальная энергия системы. Получить аналитически конфигурационную часть статсуммы в большинстве случаев невозможно. Для этой цели часто применяется молекулярное моделирование (в частности, конфигурационная статсумма может быть получена с использованием алгоритма Ванга-Ландау).

В рамках метода Метрополиса совершается случайное блуждание в конфигурационной части фазового пространства. На каждом шаге Монте-Карло случайно выбирается одна из частиц системы и генерируется пробное изменение её координат со смещением $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ вдоль соответствующих осей. При этом величина смещения не превышает заранее определённого значения. После построения пробной конфигурации вычисляется изменение потенциальной энергии системы $\Delta E = E_{\text{new}} - E_{\text{old}}$. Решение о принятии пробного шага прини-

мается на основе критерия Метрополиса:

$$P = \min[1, \exp(-\Delta E/kT)] \quad (4)$$

Если изменение энергии уменьшается ($\Delta E \leq 0$), то шаг принимается с вероятностью 100% ($P = 1$). Если же изменение энергии положительно ($\Delta E > 0$), то шаг принимается с вероятностью $P = \exp(-\Delta E/kT)$. В случае принятия шага конфигурация системы обновляется на новую, в противном случае система остаётся в старом состоянии.

После достаточно большого числа шагов алгоритм Метрополиса моделирует канонический статистический ансамбль и даёт конфигурации, соответствующие каноническому статистическому распределению; система исследует конфигурационное пространство в соответствии с каноническим распределением при заданной температуре, числе частиц и объёме и позволяет вычислять средние значения термодинамических величин, таких как энергия, теплоёмкость и т.д.

1.3. Алгоритм Ванга-Ландау

Алгоритм Ванга-Ландау, предложенный в работах [19, 20], – это метод Монте-Карло, позволяющий рассчитать плотность энергетических состояний системы и конфигурационную часть статсуммы. В рамках алгоритма система совершает случайное блуждание в конфигурационном пространстве, при этом итерационно настраивается плотность энергетических состояний $\Omega(E)$. В отличие от рассмотренного выше метода Метрополиса в каноническом ансамбле, дающего результаты при заданной температуре, алгоритм Ванга-Ландау реализует случайное блуждание в пространстве энергий и позволяет получить термодинамические результаты сразу в широком диапазоне температур в рамках одного моделирования. Для этого в выражении для статсуммы можно перейти от «суммирования» по конфигурациям к «суммированию» по энергиям.

$$Z = \int dE \Omega(E) e^{-E/k_B T}, \quad \Omega(E) = \int dq \delta(E - U(q)) \quad (5)$$

где $\Omega(E)$ – плотность энергетических состояний, q – набор координат, $U(q)$ – потенциальная энергия, k – постоянная Больцмана.

Поскольку $\Omega(E)$ изначально неизвестна и именно её определение является целью расчёта, необходима специальная процедура для её получения. Ключе-

вая идея состоит в итерационном получении практически плоской гистограммы посещений, что свидетельствует о том, что текущая оценка близка к истинной плотности состояний.

Эффективный способ достижения такой плоской гистограммы был предложен в указанных выше работах. Таким образом, алгоритм Ванга-Ландау можно рассматривать как самонастраивающуюся процедуру определения $\Omega(E)$.

Алгоритм заключается в следующем. Выбирается интересующий диапазон энергий $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$, который разбивается на конечное число N_{bin} равных интервалов (“ячеек”) одного размера $\Delta E = (E_{\max} - E_{\min})/N_{bin}$. Всем начальным значениям Ω_i , соответствующим этим ячейкам ($1 \leq i \leq N_{bin}$), придаётся одинаковое значение (например, изначально $\Omega_i = 1$).

При работе с большими числами удобно перейти к распределению энтропии $S_i = \ln \Omega_i$. Также вводятся два пустых массива счётчиков длины N_{bin} : один накапливает значения S_i (энтропия), другой, n_i , подсчитывает число посещений ячеек, а в конце прохода даёт гистограмму посещений. Каждая конфигурация моделируемой системы имеет определённое значение энергии и, следовательно, принадлежит к одной из N_{bin} ячеек.

Шаг в алгоритме Ванга-Ландау включает стандартное пробное изменение состояния с равномерным распределением по координатам и последующее применение условия вероятности перехода:

$$P(i \rightarrow j) = \min[1, \exp(S_i - S_j)] \quad (6)$$

Если это условие выполняется, пробное состояние (j) принимается; в противном случае принимается исходное состояние (i). Наконец, энтропия принятого состояния (S_i или S_j) увеличивается на ΔS , а соответствующий счётчик посещений (n_i или n_j) увеличивается на единицу.

Серия таких шагов составляет один проход (sweep). В конце текущего прохода ΔS уменьшается: $\Delta S \rightarrow c\Delta S$ с множителем $0 < c < 1$ (начальное значение ΔS равно 1), а гистограмма посещений обнуляется.

После нескольких проходов зависимость S_i формируется и уточняется во всём диапазоне E . Дальнейшее продолжение процедуры приводит лишь к добавлению константы к зависимости S_i . Это сопровождается одновременным формированием плоской гистограммы посещений.

Таким образом, нормированная плотность состояний $\Omega(E) = \exp(S(E))$

может быть вычислена с довольно высокой точностью в весьма широком диапазоне порядков величины, например, в нашей работе составил от 10^{-1} до 10^{-340} . Это обеспечивает вычисление канонической статистической суммы и средних величин, таких как энергия и теплоёмкость и т.д., в широком диапазоне температур.

Однокомпонентная система

Прежде чем переходить к изучению двухкомпонентного леннард-джонсовского флюида, в работе был рассмотрен однокомпонентный леннард-джонсовский флюид как в однородном случае, так и в случае сосуществования капли с парогазовой фазой. Изучались структурные свойства однокомпонентного флюида с помощью радиальных функций распределения в однородном случае и при помощи профилей плотности в неоднородном случае. Для исследования термодинамических свойств применялся как классический метод Метрополиса, так и более современный алгоритм Ванга-Ландау. В частности, были получены температурные зависимости энергии системы и теплоёмкости C_v . Проведено сравнение температурных зависимостей энергии системы и теплоёмкости, полученных указанными выше методами.

2. Однородная система

2.1. Структурные свойства

Для проверки работы написанной программы были взяты параметры моделирования из работы [3]: $L = 10.229 \sigma$, $\sigma_{Ar} = 3.4 \text{ \AA}$, $\varepsilon_{Ar}/k_B = 120 \text{ K}$, $m = 39.95 \times 1.6747 \times 10^{-24} \text{ г}$. После моделирования нами была получена радиальная функция распределения (см. Рис 2).

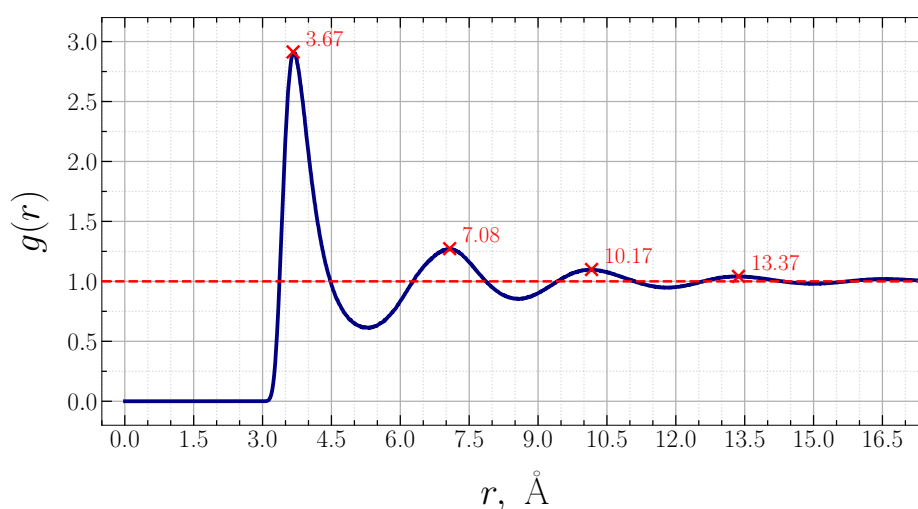


Рис. 2. Радиальная функция распределения для системы, состоящей из $N = 864$ молекул аргона, линейный размер ячейки моделирования $L = 10.299 \sigma$, температура $T = 94.4 \text{ K}$.

В результате были получены следующие значения пиков: 3.7 \AA , 7.1 \AA , 10.2 \AA , что согласуется со значениями, полученными в статье [3].

3. Неоднородная система

3.1. Структурные свойства

В данной части первым этапом нашего исследования было выявление влияния температуры на структуру капли. Для дальнейшего сравнения были взяты параметры из работы [25] ($L = 80.9 \text{ \AA}$, $N = 864$, при температурах $T = 88, 99, 105, 117 \text{ K}$), в которой исследовался профиль плотности капли аргона от температуры. На Рис. 3 представлены начальные и конечные конфигурации системы, а на Рис. 4 – сравнение профилей плотности полученных нами и данных, полученных в статье [25].

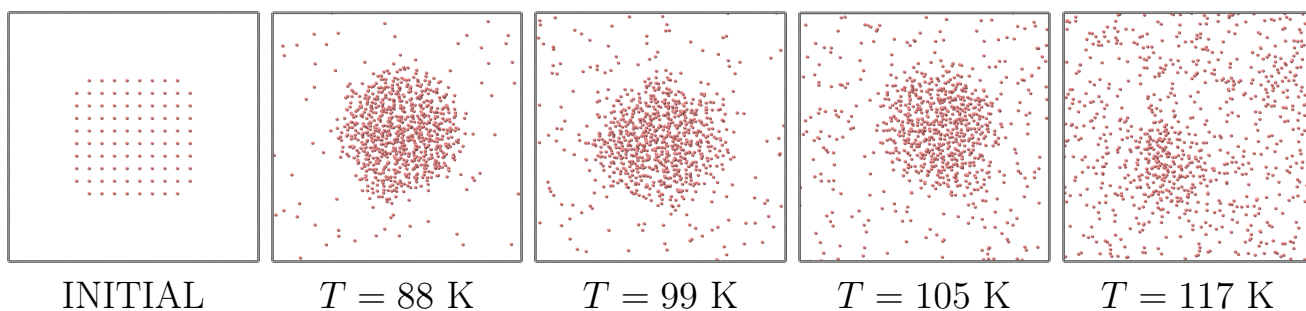


Рис. 3. Начальная и конечные конфигурации системы, состоящей из $N = 864$ молекул аргона, в ячейке моделирования с линейным размером $L = 80.9 \text{ \AA}$, при различных температурах.

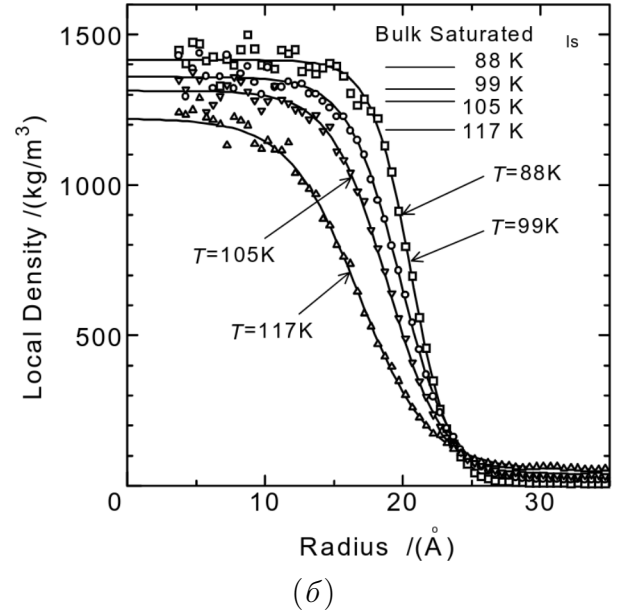
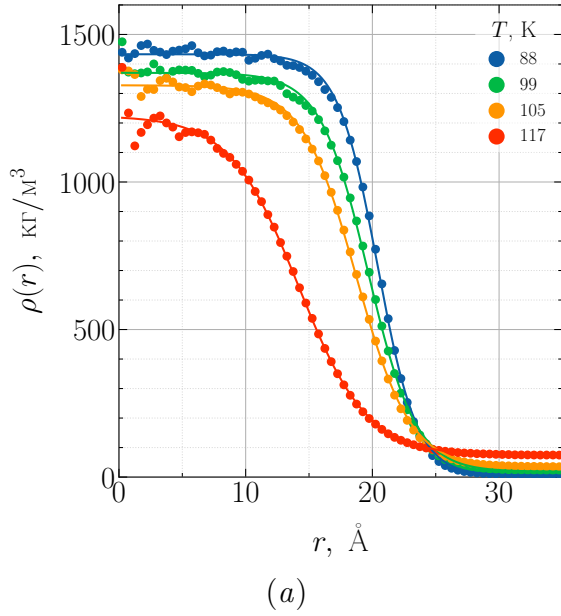


Рис. 4. Профили плотности для системы, состоящей из $N = 864$ молекул аргона, линейный размер ячейки моделирования $L = 80.9$, при различных температурах, полученные в данной работе (а) и в работе [25] (б).

Таблица 1. Плотности жидкой и парогазовой фаз аргона при различных температурах

$T, \text{ K}$	$\rho_l, \text{ кг/м}^3$	$\rho_g, \text{ кг/м}^3$
87.7	1428	5
98.9	1352	18
104.9	1296	31
117.2	1152	73

Исходя из полученных данных о начальных и конечных конфигурациях, можно выделить следующие ключевые закономерности. По мере повышения температуры наблюдается увеличение толщины переходного слоя. Переходный слой представляет собой область между жидкой и парогазовой фазами, где свойства вещества меняются от значений, характерных для жидкости, к значениям, характерным для газа. Плотность жидкой фазы уменьшается, а концентрация частиц в парогазовой фазе увеличивается. Это согласуется с тем, что при повышении температуры тепловое движение частиц всё больше преодолевает межмолекулярные силы, способствуя переходу жидкости в парогазовую фазу.

Таким образом, результаты моделирования согласуются с тем, что рост температуры приводит к расширению переходного слоя и изменению распре-

деления частиц между фазами, что соответствует общим термодинамическим закономерностям.

Следующим пунктом является анализ влияния размера капли на её структуру. Было проведено исследование зависимости профиля плотности от размера капли при постоянном отношении N/V и фиксированной температуре $T = 94.4$ К. Полученные результаты приведены на Рис. 5 и в таблице 2.

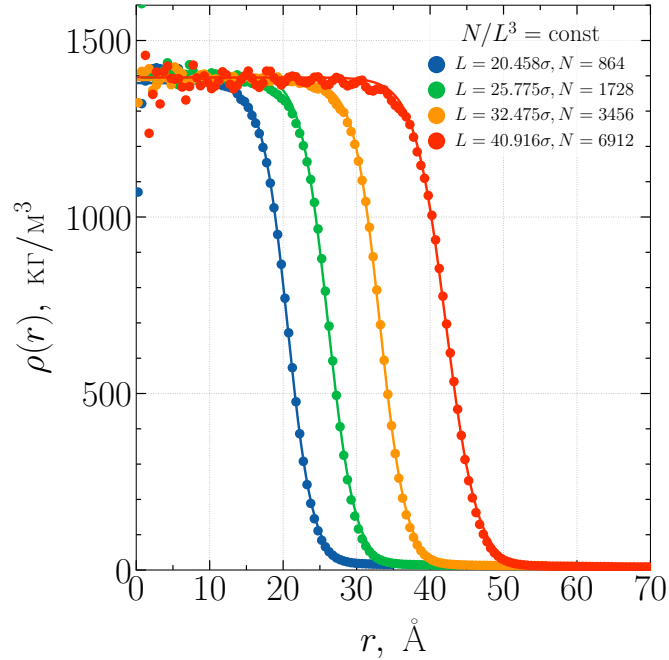


Рис. 5. Профили плотности для системы, состоящей из N молекул аргона, при различных размерах капли L и фиксированной температуре $T = 94.4$ К, а также фиксированной средней концентрации молекул аргона.

Таблица 2. Плотности жидкой ρ_l и парогазовой ρ_g фаз аргона при различных размерах капли и фиксированной средней концентрации.

$L, \text{Å}$	N	$\rho_l, \text{кг/м}^3$	$\rho_g, \text{кг/м}^3$
20.458σ	864	1369	10
25.775σ	1728	1401	7
32.475σ	3456	1379	9
40.916σ	6912	1390	5

Данные показывают, что при пропорциональном изменении значений N и V профили плотности выходят практически на те же значения, различаются лишь размеры получившихся капель. Незначительные расхождения, так же как и ранее, укладываются в рамки статистических флуктуаций и обусловлены в

большей степени конечным объёмом выборки при усреднении. При расстоянии от центра капли менее 5 \AA наблюдается сильный разброс точек. Это объясняется тем, что при построении профилей плотности пространство вокруг центра кластера разбивается на сферические слои. Частицы, находящиеся вблизи центра, попадают в слои малого объёма, поэтому даже небольшие смещения частиц приводят к сильным флуктуациям.

3.2. Термодинамические свойства

Теперь перейдём к обсуждению термодинамическим свойствам, в частности к исследованию зависимости потенциальной энергии от температуры в системе с молекулами аргона с такими параметрами, чтобы происходил процесс нуклеации (образование капель). Для такой системы были получены удельные зависимости энергии и теплоёмкости от температуры. Для каждой точки были проведены отдельные расчёты. Для всех полученных точек процент принятых пробных перемещений в алгоритме Метрополиса лежал в интервале 40–60 %.

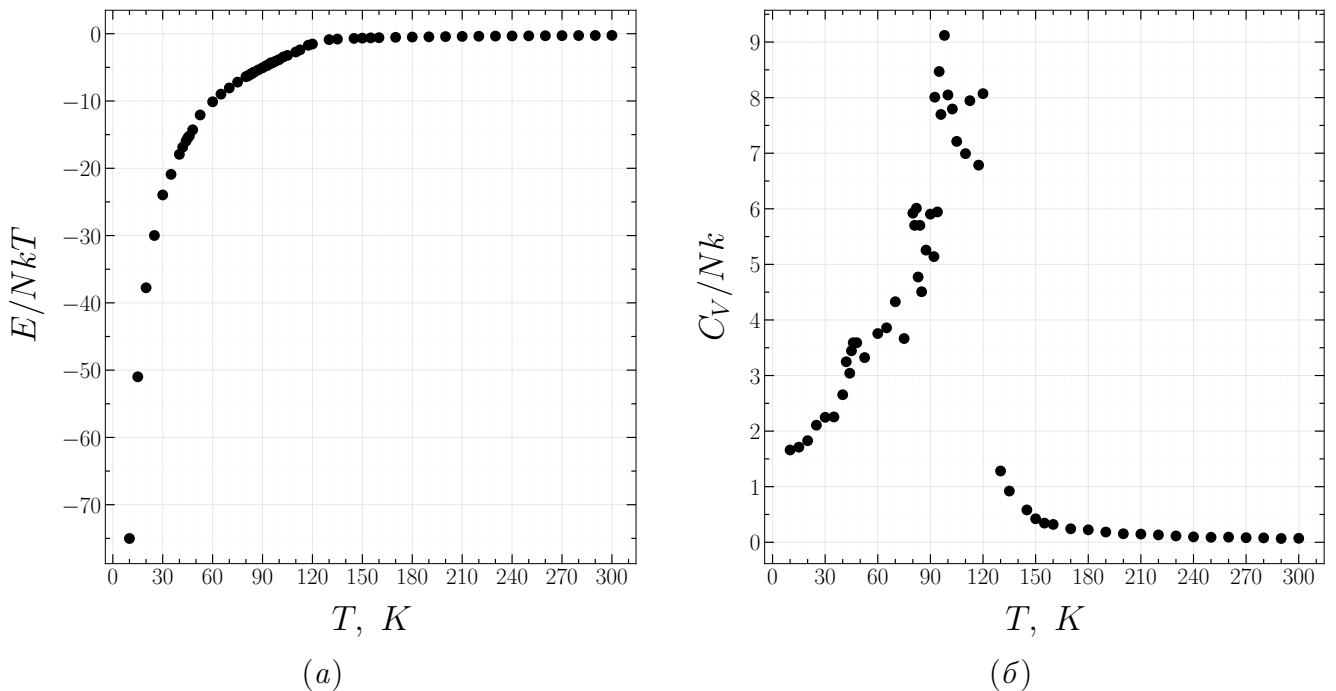


Рис. 6. Зависимости энергии (а) и теплоёмкости (б) от температуры при фиксированных значениях числа молекул аргона $N = 864$ и размера ячейки $L = 69.5572 \text{ \AA}$.

На рис. 6, а можно наблюдать, что с повышением температуры потенциальная энергия стремится к нулю, что соответствует случаю идеального газа. График теплоёмкости имеет выраженный максимум в диапазоне от 90 до 120 K.

Также была исследована зависимость энергии системы от её плотности при фиксированном значении числа частиц и заданной температуре. Полученные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3. Рассмотренные системы и полученные результаты. Число частиц аргона в системах составило $N = 864$, температура $T = 94.4$ К. L – линейный размер ячейки моделирования, n – средняя концентрация, MC_{tot} – полное число шагов Монте-Карло, MC_{avg} – число шагов, использованных при усреднении, E – потенциальная энергия, C_v – теплоёмкость при постоянном объёме, k – постоянная Больцмана.

$L, \text{Å}$	$n, \text{нм}^{-3}$	MC_{tot}	MC_{avg}	E/NkT	C_V/Nk
34.0000	21.98	2e8	1e8	-7.74 ± 0.04	1.20 ± 0.02
34.3670	21.29	2e8	1e8	-7.54 ± 0.04	1.07 ± 0.02
34.7603	20.57	2e8	1e8	-7.32 ± 0.03	0.98 ± 0.01
34.7786	20.54	2e8	1e8	-7.31 ± 0.03	0.99 ± 0.01
35.0882	20.00	2e8	1e8	-7.13 ± 0.03	0.90 ± 0.01
35.1722	19.86	2e8	1e8	-7.08 ± 0.03	0.91 ± 0.01
35.6043	19.14	2e8	1e8	-6.84 ± 0.03	0.84 ± 0.01
35.9760	18.56	2e8	1e8	-6.64 ± 0.03	0.81 ± 0.01
36.0585	18.43	2e8	1e8	-6.60 ± 0.03	0.80 ± 0.01
36.5368	17.71	2e8	1e8	-6.35 ± 0.03	0.84 ± 0.01
36.9611	17.11	2e8	1e8	-6.18 ± 0.05	1.82 ± 0.03
38.0638	15.67	2e8	1e8	-6.21 ± 0.06	3.61 ± 0.05
39.3111	14.22	2e8	1e8	-6.12 ± 0.06	3.64 ± 0.05
40.7399	12.78	2e8	1e8	-6.00 ± 0.07	4.28 ± 0.06
42.1313	11.55	2e8	1e8	-6.06 ± 0.07	4.44 ± 0.06
42.4019	11.33	2e8	1e8	-6.04 ± 0.07	3.87 ± 0.05
44.3733	9.89	4e8	1e8	-5.92 ± 0.06	3.58 ± 0.05
46.7715	8.44	4e8	1e8	-5.76 ± 0.07	3.82 ± 0.05
47.5489	8.04	4e8	1e8	-5.70 ± 0.07	4.20 ± 0.06
49.7896	7.00	4e8	1e8	-5.53 ± 0.07	4.18 ± 0.06
51.9523	6.16	4e8	1e8	-5.51 ± 0.08	5.05 ± 0.07
55.7141	5.00	4e8	2e8	-5.39 ± 0.08	4.98 ± 0.05
59.0267	4.20	4e8	2e8	-5.30 ± 0.08	4.98 ± 0.05
62.0042	3.62	4e8	2e8	-5.17 ± 0.08	5.24 ± 0.05
64.7203	3.19	4e8	2e8	-5.12 ± 0.09	6.90 ± 0.07
67.2258	2.84	4e8	2e8	-5.07 ± 0.08	5.86 ± 0.06
69.5572	2.57	4e8	2e8	-5.00 ± 0.09	7.68 ± 0.08

Для наглядного представления данных, приведённых в таблице, были построены графики зависимости потенциальной энергии и теплоёмкости системы

от концентрации (рис. 7). На рис. 7, *а* изображена зависимость удельной потенциальной энергии (в единицах kT) от концентрации. На рис. 7, *б* представлена зависимость теплоёмкости C_v от концентрации.

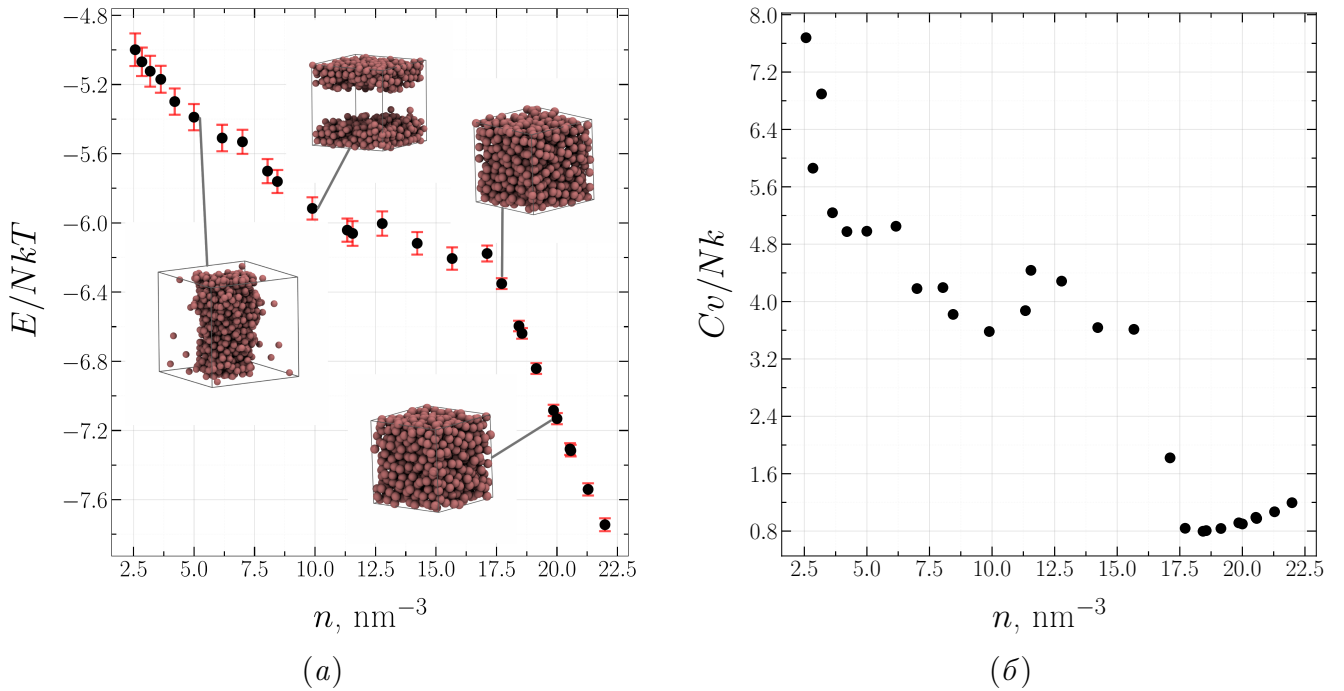


Рис. 7. Зависимость потенциальной энергии (а) и теплоёмкости (б) системы, состоящей из молекул аргона, от концентрации при фиксированном числе частиц N , фиксированной температуре 94.4 K и переменном объёме.

4. Алгоритм Ванга-Ландау

В данной части работы представлено численное моделирование флюида с использованием алгоритма Ванга-Ландау, применённого к исследованию системы, состоящей из атомов аргона.

Рассмотренная система содержит число частиц, равное $N = 108$, в ячейке размером $L = 17.3893\text{ \AA}$. В качестве множителя s (см. пункт 1.3) было рассмотрено значение $s = 0.95$. На Рис. представлены соответствующие плотность энергетических состояний $\Omega(E)$ и гистограмма посещений (нормированное значение числа посещений n).

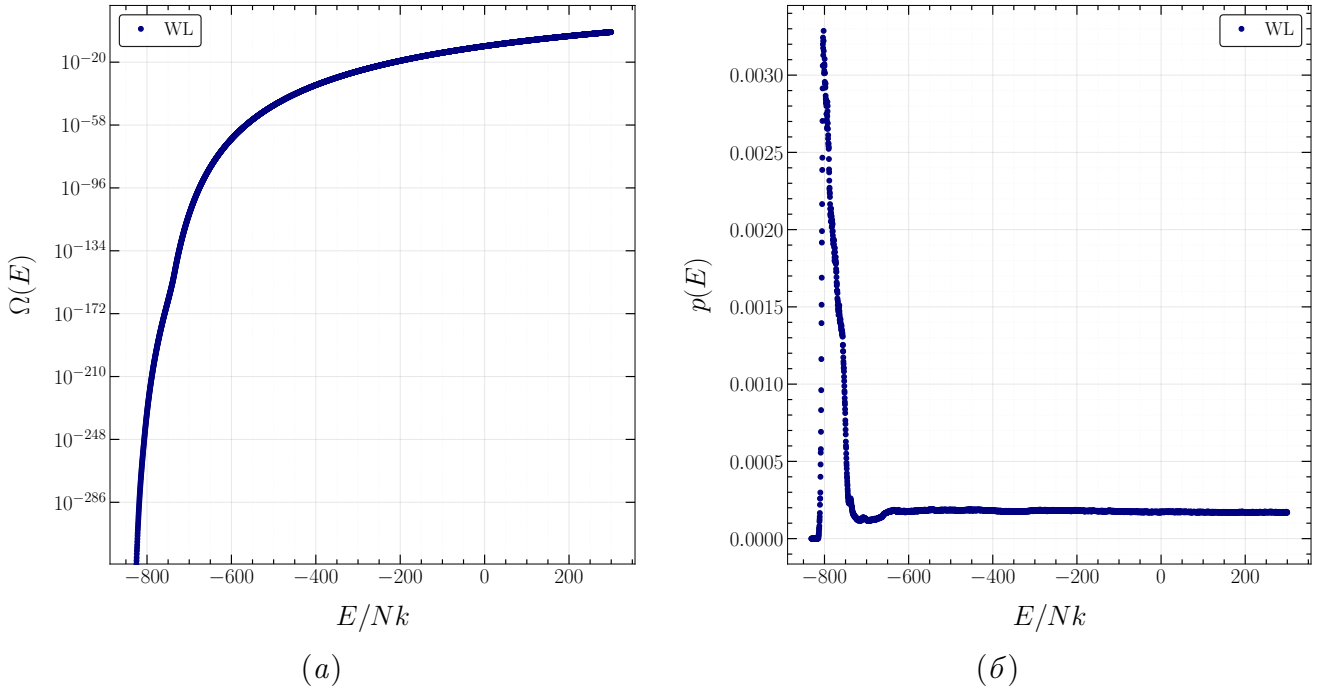


Рис. 8. Плотность энергетических состояний $\Omega(E)$ и гистограмма посещений $p(E)$ (нормированное значение числа посещений $n(E)$) в заданном диапазоне энергий при значении множителя $c = 0.95$.

Также был построен график зависимости потенциальной энергии в широком диапазоне температур. Мы ограничились диапазоном температур от 1 до 1000 K. Корректное воспроизведение низкотемпературных свойств требует существенного увеличения времени расчётов, в то время как при экстремально высоких температурах могут проявляться эффекты, не учитываемые в данной работе.

Для получения зависимости среднего значения величины A от температуры используется следующая формула:

$$\langle A \rangle(T) = \frac{\sum_i \langle A \rangle_i \Omega_i e^{-E_i/kT}}{\sum_i \Omega_i e^{-E_i/kT}} \quad (7)$$

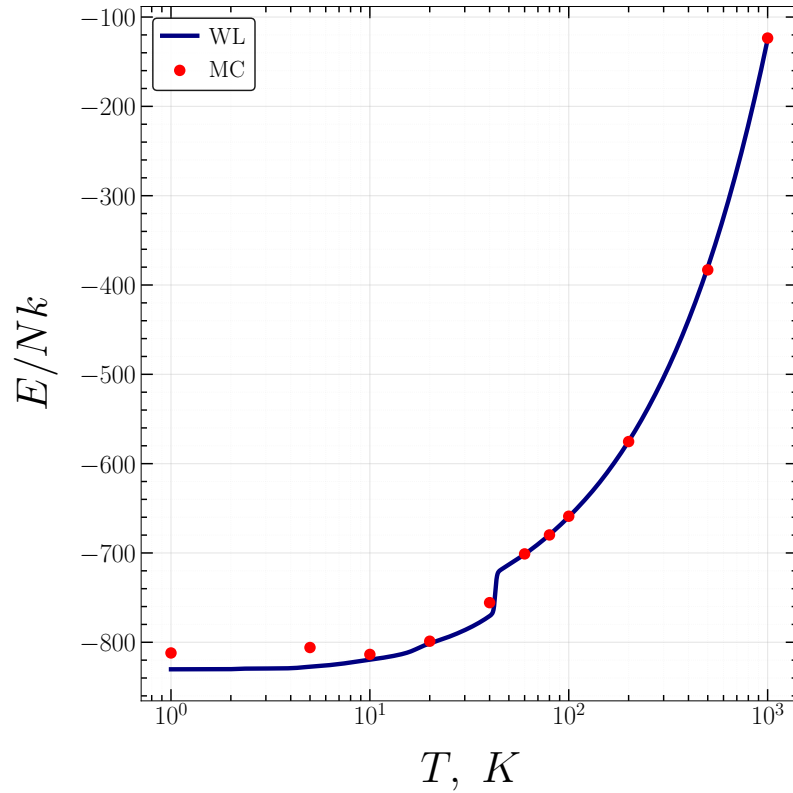


Рис. 9. Сравнение температурных зависимостей потенциальной энергии системы, состоящей из $N = 108$ молекул аргона, $L = 17.3893 \text{ \AA}$, полученных с использованием алгоритма Ванга-Ландау (линия) и метода Метрополиса (точки).

Данные, полученные разными методами, отлично согласуются при температуре $T > 10 \text{ K}$, а при температуре $T < 10 \text{ K}$ относительное отклонение составляет менее 4%. Это объясняется тем, что по мере моделирования добавка в энтропию уменьшается, из-за чего при попадании в область энергий, в которой система бывала редко, за конечное время система долгое время не может покинуть эту область. Для решения данной проблемы используются различные подходы [26, 27].

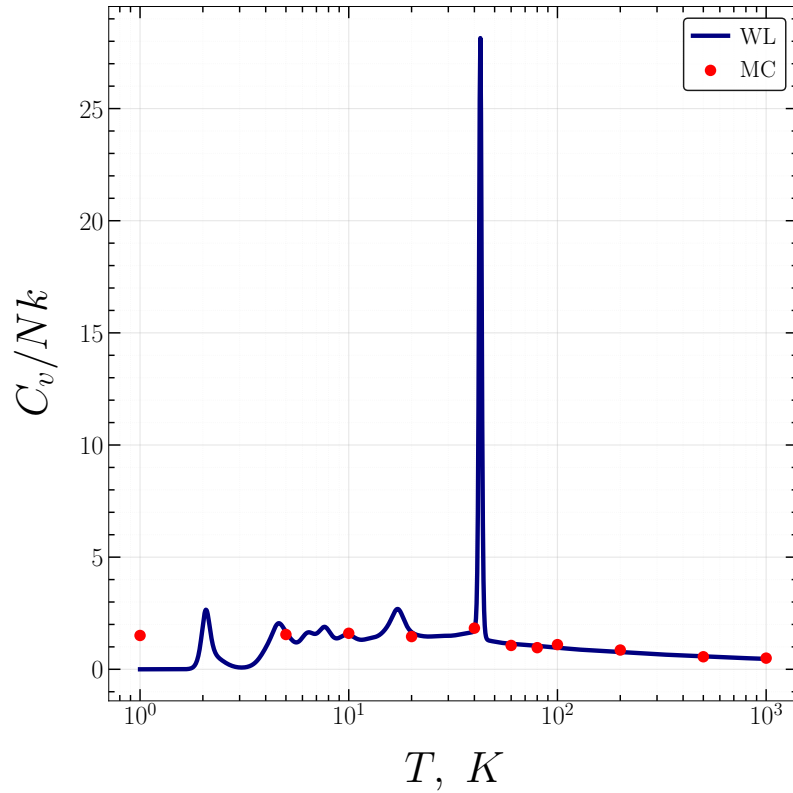


Рис. 10. Сравнение температурных зависимостей теплоёмкости C_v системы, состоящей из $N = 108$ молекул аргона, $L = 17.3893 \text{ \AA}$, полученных с использованием алгоритма Ванга-Ландау (линия) и метода Метрополиса (точки).

На рис. 10 можно наблюдать выраженный пик при температуре 45 K . Появление нескольких низких пиков в низкотемпературной области может быть вызвано недостаточной точностью полученной плотности состояния $\Omega(E)$ в области низких энергий. В диапазоне температур от 45 до 1000 K значения теплоёмкости, полученные разными методами хорошо согласуются между собой.

Двухкомпонентная система

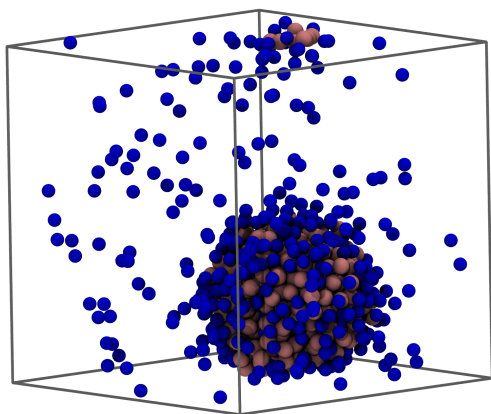
В данном разделе представлены результаты молекулярного моделирования двухкомпонентного флюида методом Монте-Карло. Исследованы структурные свойства системы, состоящей из атомов аргона и неона со следующими параметрами для аргона $\varepsilon_{Ar}/k = 120$ К, $\sigma_{Ar} = 3.4$ Å, для неона $\varepsilon_{Ne}/k = 34.9$ К, $\sigma_{Ne} = 2.78$ Å, для системы Ar-Ne использовались правила смешивания Лоренца-Бертло.

5. Структурные свойства

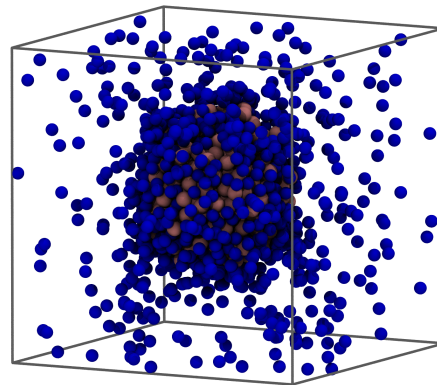
Следующим шагом было исследование структурных свойств двухкомпонентного флюида. В качестве компонент были выбраны аргон и неон, так как они имеют существенно отличающиеся значения температур плавления и кипения. В таблице 4 приведены параметры рассмотренных систем и некоторые из полученных результатов моделирования.

Таблица 4. Рассмотренные системы и полученные результаты. Число частиц аргона в системе фиксировано и составило $N_{Ar} = 432$, линейный размер ячейки моделирования $L = 69.5572$ Å, откуда $n_{Ar} = 1.284$ нм⁻³ – концентрация молекул аргона, MC_{tot} – полное число шагов Монте-Карло, MC_{avg} – число шагов, использованных при усреднении, E – потенциальная энергия, C_v – теплоёмкость при постоянном объёме, k – постоянная Больцмана.

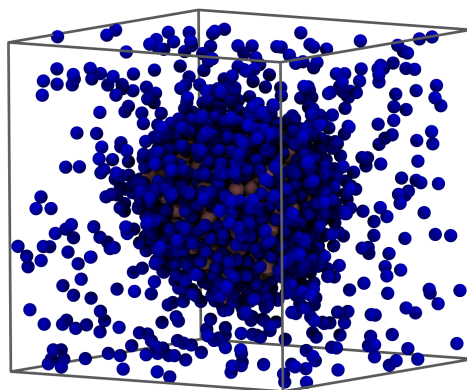
N_{Ar}	N_{Ne}	T, K	$n_{Ne}, \text{нм}^{-3}$	MC_{tot}	MC_{avg}	E/NkT	C_v/Nk
432	432	20	1.284	5e8	2.5e8	-22.6 ± 0.3	1.46
432	432	25	1.284	5e8	2.5e8	-18.0 ± 0.3	0.85
432	432	30	1.284	1e9	5e8	-15.54 ± 0.09	0.73
432	432	35	1.284	5e8	2.5e8	-12.6 ± 0.2	0.99
432	432	40	1.284	5e8	2.5e8	-10.2 ± 0.8	0.65
432	864	30	2.567	1e9	5e8	-12.40 ± 0.06	0.90
432	864	40	2.567	1e9	5e8	-7.93 ± 0.06	0.31
432	864	60	2.567	1e9	5e8	-3.96 ± 0.04	0.32
432	1296	30	3.851	1e9	5e8	-10.67 ± 0.06	0.57
432	1296	40	3.851	1e9	5e8	-6.55 ± 0.05	0.73
432	1296	60	3.851	1e9	5e8	-3.21 ± 0.03	0.17



(а)



(б)



(в)

Рис. 11. Мгновенные конфигурации систем при соотношении частиц аргона к частицам неона 1:1(а), 1:2(б) и 1:3(в) при фиксированной температуре $T = 40K$

Далее используя результаты моделирования были построены графики зависимости профиля плотности от различных параметров, таких как концентрация неона и температурах.

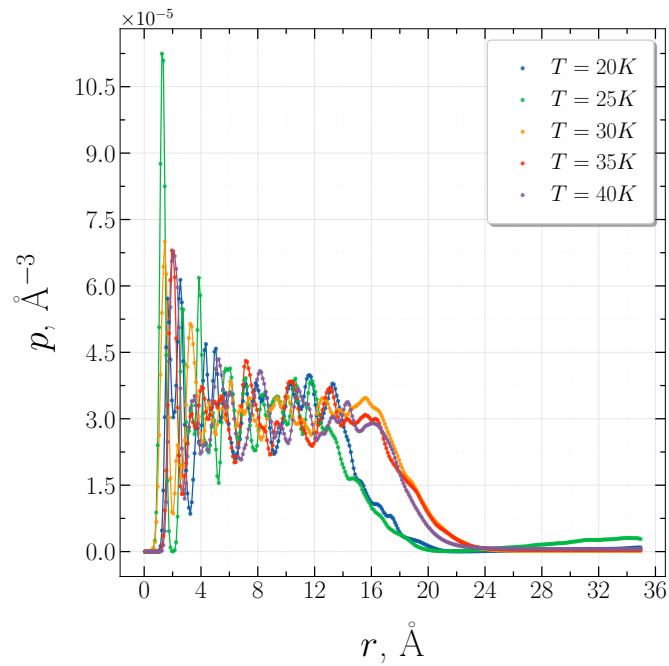


Рис. 12. Температурная зависимость профиля вещества (аргон и неон) при $N_{Ar} = N_{Ne} = 432$

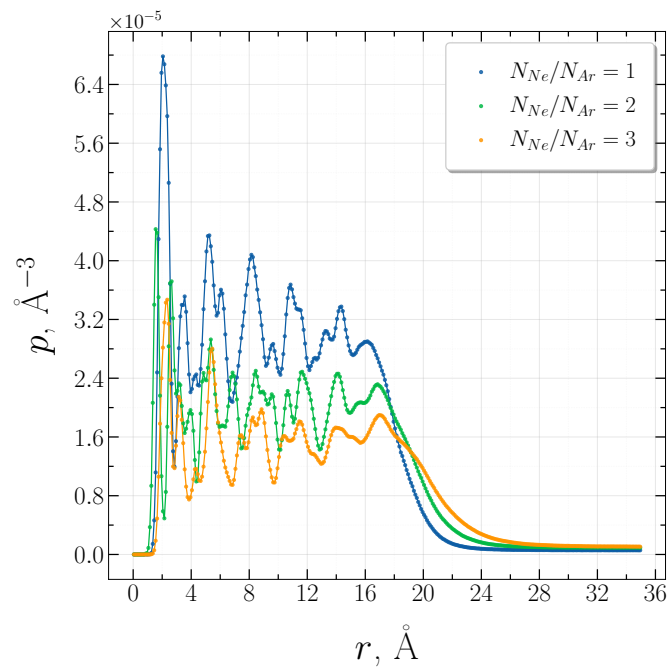


Рис. 13. Зависимость профиля вещества (аргон и неон) от соотношения числа молекул аргона и неона при заданной температуре $T = 40K$

Помимо вычисления профиля плотности всей капли можно рассмотреть каждый компонент по отдельности.

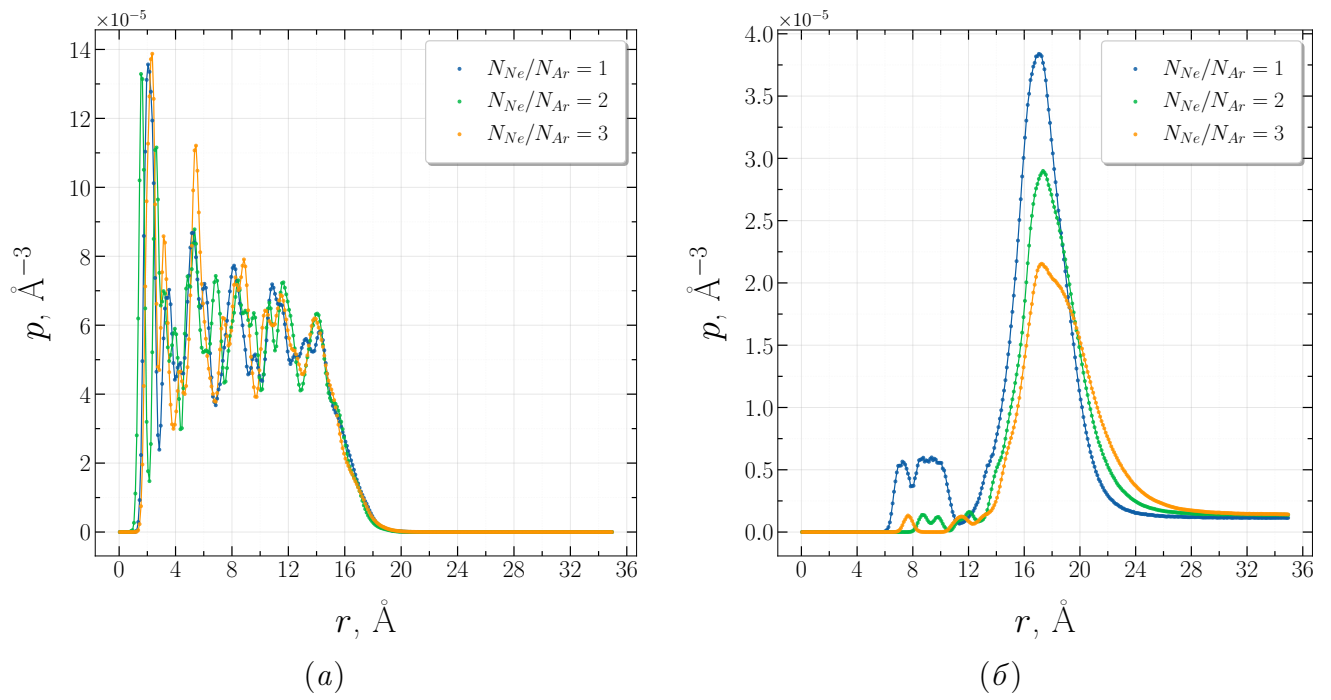


Рис. 14. Профиль плотность аргона(а) и неона(б) при разном соотношении числа молекул аргона(N_{Ar}) к числу молекул неона(N_{Ne}) в ячейке.

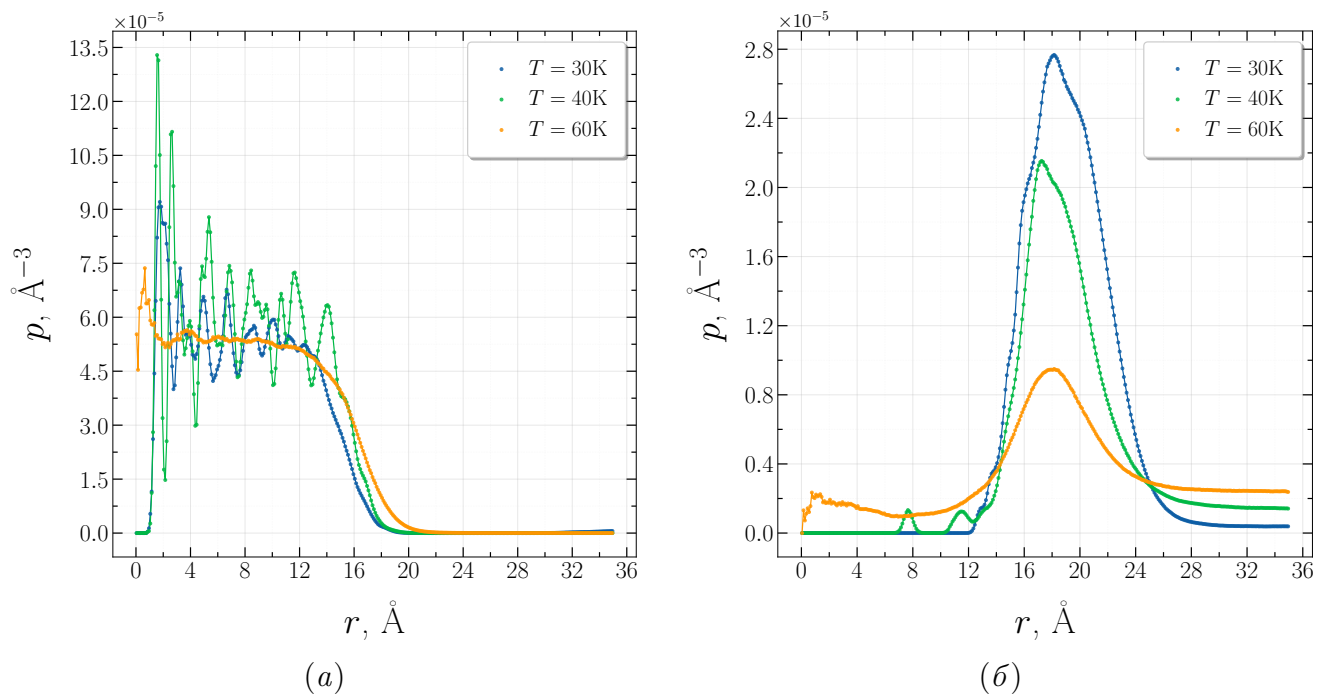


Рис. 15. Профили плотности аргона (а) и неона (б) при фиксированном соотношении числа молекул аргона (N_{Ar}) к числу молекул неона (N_{Ne}) при различных температурах.

Анализ распределения компонентов системы в случае разных температур позволяет установить, что атомы неона в большинстве своём располагаются на поверхности ядра из атомов аргона, формируя оболочку. В свою очередь при

увеличении относительной доли молекул неона плёнка неона становится более плотной. При понижении температуры профиль плотности аргона приобретает структуру с чередующимися максимумами и минимумами. Наличие такого осциллирующего поведения указывает на то, что атомы аргона выстраиваются в некую периодическую структуру, демонстрирующую упорядочению, близкому к кристаллической решётке.

Наличие такого осциллирующего поведения указывает на то, что атомы аргона выстраиваются в периодическую структуру, по-видимому, соответствующую кристаллической решётке.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено молекулярное моделирование однокомпонентного и двухкомпонентного леннард-джонсовских флюидов при помощи метода Монте-Карло в каноническом ансамбле и алгоритма Ванга-Ландау. Автором работы написаны программы на языке Python, реализующие моделирование леннард-джонсовских флюидов с использованием метода Метрополиса и алгоритма Ванга-Ландау, а также вычисляющие термодинамические и структурные свойства рассмотренных систем.

Для однокомпонентного флюида получены следующие результаты:

1. Изучено влияние температуры и размера капли на вид структурные свойства системы (профили плотности).
2. Проверено, что полученные структурные свойства (профили плотности) согласуются с работами других авторов.
3. Термодинамические свойства однокомпонентного флюида (энергия и теплоёмкость C_V), полученные нами при помощи метода Метрополиса и алгоритма Ванга-Ландау хорошо согласуются между собой.

Для двухкомпонентного флюида получены следующие результаты:

1. Исследовано влияние температуры и композиции системы (соотношение концентраций аргона и неона) на структурные свойства (профили плотности).
2. В процессе моделирования наблюдалось образование жидкой плёнки неона на твёрдом ядре аргона при низких температурах.
3. При различных температурах для двухкомпонентного флюида получены значения потенциальной энергии и теплоёмкости.

По результатам работы сделать вывод, что метод Метрополиса и алгоритм Ванга-Ландау успешно позволяют успешно вычислять энергию и теплоёмкость леннард-джонсовских флюидов при высоких и средних температурах и дают в этих областях с высокой точностью согласующиеся результаты. Небольшое расхождение получаемых результатов в области низких температур оставляет

открытым вопросом, использование какого из этих двух методов предпочтительнее в этой области. Отметим, что использование алгоритма Ванга-Ландау также позволяет получать температурные зависимости энтропии и свободной энергии, что является несомненным преимуществом этого метода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, June 1953.
2. B. J. Alder and T. E. Wainwright. Studies in molecular dynamics. i. general method. *The Journal of Chemical Physics*, 31(2):459–466, 08 1959.
3. A. Rahman. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. *Physical Review*, 136(2A):A405–A411, October 1964.
4. Hisao Yaguchi, Takeru Yano, and Shigeo Fujikawa. Molecular dynamics study of vapor-liquid equilibrium state of an argon nanodroplet and its vapor. *Journal of Fluid Science and Technology*, 5(2):180–191, 2010.
5. Song Hi Lee. Molecular dynamics simulation of a small drop of liquid argon. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 33(11):3805–3809, November 2012.
6. G. G. Malenkov. Molecular dynamics simulation of argon and argon–water systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 96(7):1376–1380, July 2022.
7. P. N. Vorontsov-Velyaminov, N. A. Volkov, and A. A. Yurchenko. Entropic sampling of simple polymer models within wang–landau algorithm. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 37(5):1573, January 2004.
8. N. A. Volkov, P. N. Vorontsov-Velyaminov, and A. P. Lyubartsev. Entropic sampling of flexible polyelectrolytes within the wang-landau algorithm. *Physical Review E*, 75(1):016705, January 2007.
9. Nikolay A. Volkov, Pavel N. Vorontsov-Velyaminov, and Alexander P. Lyubartsev. Two-dimensional wang-landau algorithm for osmotic pressure calculations in a polyelectrolyte-membrane system. *Macromolecular Theory and Simulations*, 20(7):496–509, 2011.
10. A. A. Vanin and E. N. Brodskaya. Computer simulation of the surface layer of an ionic micelle with explicit allowance for the contribution of water. *Colloid Journal*, 77(4):409–417, 2015.
11. Aleksandr A. Vanin and Elena N. Brodskaya. Simulation study of influence of component polarizability on the properties of the electric double layer of an ionic micelle. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 522:58–65, 2017.
12. Michael P. Allen and Dominic J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*.

- Oxford University Press Oxford, 2 edition, June 2017.
13. Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Number 1 in Computational Science Series. Academic Press, San Diego, 2nd ed edition, 2002.
 14. Pieter Rein Ten Wolde and Daan Frenkel. Computer simulation study of gas–liquid nucleation in a lennard-jones system. *The Journal of Chemical Physics*, 109(22):9901–9918, December 1998.
 15. S. M. Thompson, K. E. Gubbins, J. P. R. B. Walton, R. A. R. Chantry, and J. S. Rowlinson. A molecular dynamics study of liquid drops. *The Journal of Chemical Physics*, 81(1):530–542, July 1984.
 16. Nikolai Volkov, Alexander Lyubartsev, and Lennart Bergström. Phase transitions and thermodynamic properties of dense assemblies of truncated nanocubes and cuboctahedra. *Nanoscale*, 4(15):4765–4771, 2012.
 17. Di Zhou, Ming Zeng, Jianguo Mi, and Chongli Zhong. Theoretical study of phase transition, surface tension, and nucleation rate predictions for argon. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(1):57–63, January 2011.
 18. Martin Horsch, Hans Hasse, Alexander K. Shchekin, Animesh Agarwal, Stefan Eckelsbach, Jadran Vrabec, Erich A. Müller, and George Jackson. The excess equimolar radius of liquid drops, September 2011.
 19. Fugao Wang and D. P. Landau. Efficient, multiple-range random walk algorithm to calculate the density of states. *Physical Review Letters*, 86(10):2050–2053, March 2001.
 20. Fugao Wang and D. P. Landau. Determining the density of states for classical statistical models: A random walk algorithm to produce a flat histogram. *Physical Review E*, 64(5):056101, October 2001.
 21. Charles R. Harris, Millman, and etc. Array programming with NumPy. *Nature*, 585(7825):357–362, September 2020.
 22. Siu Kwan Lam, Antoine Pitrou, and Stanley Seibert. Numba: A llvm-based python jit compiler. In *Proceedings of the Second Workshop on the LLVM Compiler Infrastructure in HPC*, pages 1–6, 2015.
 23. William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. Vmd – visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, 14:33–38, 1996.
 24. J. E. Jones. On the determination of molecular fields — i. from the variation of the viscosity of a gas with temperature. *Proceedings of the Royal Society of*

- London A*, 106(738):441–462, 1924.
25. Shigeo Maruyama, S. Matsumoto, Masahiro Shoji, and A. Ogita. A molecular dynamics study of interface phenomena of a liquid droplet. In *Proceeding of International Heat Transfer Conference 10*, pages 409–414, Brighton, UK, 1994. Begellhouse.
 26. P. Poulain, F. Calvo, R. Antoine, M. Broyer, and Ph. Dugourd. Performances of wang-landau algorithms for continuous systems. *Phys. Rev. E*, 73:056704, May 2006.
 27. Alexander N. Morozov and Sheng Hsien Lin. Accuracy and convergence of the wang-landau sampling algorithm. *Phys. Rev. E*, 76:026701, Aug 2007.
 28. Alexander Shchekin, L. Adzhemyan, Yuriy Eroshkin, and Nikolay Volkov. Work of formation of direct and inverse micelle as a functions of aggregation number. *Colloid Journal*, 84:109–119, 02 2022.
 29. Qiliang Yan, Roland Faller, and Juan J. de Pablo. Density-of-states monte carlo method for simulation of fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 116(20):8745–8749, May 2002.
 30. M. Scott Shell, Pablo G. Debenedetti, and Athanassios Z. Panagiotopoulos. Generalization of the wang-landau method for off-lattice simulations. *Physical Review E*, 66(5):056703, November 2002.
 31. J. D. Hunter. Matplotlib: A 2d graphics environment. *Computing in Science & Engineering*, 9(3):90–95, 2007.
 32. Raunak Bardia, Zhi Liang, Pawel Keblinski, and Mario F. Trujillo. Continuum and molecular-dynamics simulation of nanodroplet collisions. *Physical Review E*, 93(5):053104, May 2016.
 33. Elena N. Brodskaya, Jan C. Eriksson, Aatto Laaksonen, and Anatoly I. Rusanov. The pressure tensor and local density profiles of computer-simulated water clusters. *Mendeleev Communications*, 3(4):136–139, January 1993.
 34. Emmerich Wilhelm and Rubin Battino. Estimation of lennard-jones (6,12) pair potential parameters from gas solubility data. *The Journal of Chemical Physics*, 55(8):4012–4017, October 1971.
 35. Nicholas Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. *Journal of the American Statistical Association*, 44(247):335–341, September 1949.
 36. J S Rowlinson. A drop of liquid. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6(23A):A1–A8, June 1994.

37. J. S. Rowlinson and J. A. Pople. Statistical thermodynamics. In Ian W M Smith, editor, *100 Years of Physical Chemistry*, pages 185–196. The Royal Society of Chemistry, March 2003.
38. J. S. Rowlinson. Statistical thermodynamics of small systems and interfaces. *Pure and Applied Chemistry*, 59(1):15–24, January 1987.
39. Kaihang Shi, Edward R. Smith, Erik E. Santiso, and Keith E. Gubbins. A perspective on the microscopic pressure (stress) tensor: History, current understanding, and future challenges. *The Journal of Chemical Physics*, 158(4):040901, January 2023.
40. B. G. Thomas, X. Huang, and R. C. Sussman. Simulation of argon gas flow effects in a continuous slab caster. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 25(4):527–547, August 1994.
41. Chun Yang, Min Chen, and Zeng-yuan Guo. Molecular dynamics simulation on interface characteristics of micro droplets. *Chinese Physics Letters*, 16(11):803–804, November 1999.
42. Yuya Iida, Tatsumasa Hiratsuka, Minoru T. Miyahara, and Satoshi Watanabe. Mechanism of nucleation pathway selection in binary lennard-jones solution: A combined study of molecular dynamics simulation and free energy analysis. *The Journal of Physical Chemistry B*, 127(15):3524–3533, 2023. PMID: 37027488.