

УДК 66.011+544.77.052.2

Мелконян А.А., Куркина Е.С.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АГРЕГАЦИИ ЧАСТИЦ МЕТОДОМ СЛУЧАЙНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ**Мелконян Ануш Андраниковна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, e-mail: glofomasstik468@mail.ru;**Куркина Елена Сергеевна**, д.ф.м.н., профессор кафедры информационных компьютерных технологий; Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

Рассматривается газ, состоящий из одинаковых частиц, взаимодействие которых описывается парным потенциалом Леннарда-Джонса. Считается, что частицы могут образовывать кластеры с разной конфигурацией. Устойчивые структуры кластеров отвечают локальным минимумам потенциала Леннарда-Джонса. Предполагается, что кластер, состоящий из $N+1$ частицы, образуется путем случайного присоединения частицы, которая подходит достаточно близко к кластеру. В работе разработаны алгоритмы нахождения координат начального положения частицы, попавшей в зону притяжения кластера, и вычисления конфигурации кластера, получившегося после распределения. В работе также вычисляется, в какой пропорции находятся в смеси кластеры с разными конфигурациями и какая структура наиболее вероятная.

Ключевые слова: моделирование, потенциал Леннарда-Джонса, агрегация, метод Монте-Карло, кластеры.

MODELING AGGREGATION PROCESSES OF LENNARD-JONES PARTICLES VIA STOCHASTIC NETWORK

Melkonyan A.A., Kurkina E.S.

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

In the paper it is considered a gas that consists of identical particles, the interaction between these is described by Lennard-Jones pair potential. It is believed that the particles are able to form clusters with different configurations. Stable cluster structures correspond to the local minima of Lennard-Jones potential. It is considered that a cluster that includes $N+1$ particles is formed by accidentally attaching particle that comes close enough to the cluster. In this paper are developed both algorithms for identification the coordinates of the initial position of a particle placed in the cluster attraction zone, and calculations of the cluster configuration obtained after distribution. This paper also calculates the proportion of clusters with different configurations in the mixture. Moreover, it is observed which structure is the most probable.

Keywords: modeling, Lennard-Jones potential, aggregation, Monte Carlo method, cluster.

Процессы агрегации частиц идут в различных средах и условиях. Получившиеся в результате агрегации кластеры состоят из разного числа частиц и имеют различную структуру. Структура кластера определяет его физико-химические свойства и возможность применения в тех или иных химических технологиях. Кластеры используются в форме пучков для получения новых материалов в области нанотехнологий и для изучения скоплений в космосе [1]. Получение кластеров путем агрегации Гинзбург отнес к одной из семи важнейших проблем.

Рассматривается газ, состоящий из одинаковых частиц, в котором идут процессы агрегации и образуются кластеры с разной структурой и числом частиц. Взаимодействие между частицами и кластерами описывается парным потенциалом Леннарда-Джонса:

$$E(r_1, \dots, r_N) = 4 \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^i (r_{ij}^{-12} - r_{ij}^{-6}), \quad (1)$$

где $r_{ij} = |r_i - r_j|$ – расстояние между частицами, $r_i = (x_i, y_i, z_i)$ – координаты конкретной частицы.

Задача состоит в том, чтобы рассчитать возможные конфигурации кластеров и найти их долю в смеси.

В нашей модели предполагается, что образование кластеров происходит путем случайного последовательного присоединения частиц по одной. Считается, что, когда частица достаточно близко подходит к кластеру и попадает в его зону притяжения, образуется новый кластер с числом частиц на единицу больше. Конфигурация нового кластера отвечает локальному минимуму потенциала Леннарда-Джонса, ближайшему к направлению присоединения частицы [2]. Таким образом, проблема нахождения структуры кластера, образованного $N+1$ частицей, состоит из двух задач. В первой задаче находятся случайные направления и координаты частиц, попавших в зону притяжения кластера, состоящего из N частиц. Во второй задаче вычисляются ближайшие локальные минимумы потенциала Леннарда-Джонса с характерными значениями энергии и находятся им соответствующие конфигурации частиц. Затем вычисляется доля получившихся кластеров с той или иной энергией.

Пусть имеется кластер заданной конфигурации, состоящий из N частиц, к которому подлетают частицы с разных сторон. В нашей модели считается, что частица попадает в зону притяжения кластера, если потенциальная энергия взаимодействия кластера E_0 с этой частицей равна небольшому отрицательному числу, например, $E_0 = -0.1$. Вокруг кластера строилась эквипотенциальная поверхность, соответствующая E_0 . На этой поверхности случайным образом (с использованием генератора случайных чисел) вычислялись координаты порядка 1500 точек. Координаты частиц кластера и координаты присоединяющейся частицы, находящейся на эквипотенциальной поверхности, являются начальным приближением для конфигурации кластера, состоящего из $N+1$ частицы. На рис.1 изображены точки на эквипотенциальной поверхности для кластера, состоящего из 5 частиц (бипирамида).

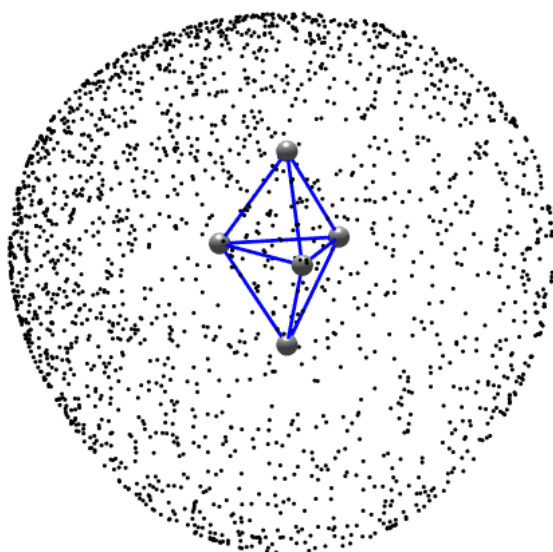


Рис.1. Точки, образующие эквипотенциальную поверхность со значением энергии $E_0 = -0.1$

Вычисление локальных минимумов функции Леннарда-Джонса, описывающей конфигурации кластеров, состоящих из многих частиц, является сложной задачей. Известно, что кластеры из $N = 2, 3, 4$ и 5 частиц имеют единственную конфигурацию, отвечающую единственному минимуму потенциала взаимодействия. Для кластера, состоящего из 6 частиц, возможны две конфигурации, для 7 частиц – 4 конфигурации, для 8 – 16 конфигураций. Далее число минимумов функции $E_{ij}^N(r_1, \dots, r_N)$, а, следовательно, и число конфигураций растет экспоненциально с увеличением N . Так, для $N = 13$ существует 1510 минимумов, а для $N = 14$ – более четырех тысяч. Интерес представляют наиболее глубокие минимумы с широкой областью

притяжения, в которые попадают практически все подлетающие частицы.

Для нахождения глубокого локального минимума используется квазиньютоновский метод Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шанно (BFGS метод). В данном методе определяется направление поиска:

$$\bar{p}_k = -B_k^{-1} \cdot \nabla f_k, \quad (2)$$

где B_k – оценка гессиана модельной функции; ∇f_k – градиент функции f в точке x_k .

Рассматривается квадратичная модель целевой функции:

$$m_{k+1}(p) = f_{k+1} + \nabla f_{k+1} p_k + 0.5 p' B_{k+1} p, \quad (3)$$

где $B_k [n \times n]$ – симметричная положительно определенная матрица, обновляемая на каждой итерации.

Далее вдоль рассчитанного направления происходит уменьшение целевой функции до достижения минимума. Данный алгоритм обеспечивает быструю сходимость.

В программном пакете *Matlab* был разработан программный модуль, реализующий данный алгоритм. Программа позволяет находить локальные минимумы кластеров, начальная конфигурация которых может быть задана пользователем. Результаты вычислений представляются в числовом и графическом виде (3D изображения рассматриваемых кластеров). С помощью данного модуля производится серия расчетов с разными начальными конфигурациями. В контексте работы находились локальные минимумы для кластеров, состоящих из 2-8 частиц. Для данных кластеров нарисованы их конфигурации до и после присоединения и посчитано в процентном соотношении количество атомов, попадающих в тот или иной минимум.

Найдены конфигурации кластеров, состоящих из 6, 7 и 8 частиц. Для кластеров из шести атомов найдены 2 локальных минимума. Соответствующие им устойчивые конфигурации показаны на рис.2: М6(1) с энергией $E = -12.712062$ и М6(2) с энергией $E = -12.30292$.

Для кластеров из семи атомов найдены четыре локальных минимума и соответствующие им значения энергий: М7(1) – пентагональная бипирамида, $E = -16.505$; М7(2) – октаэдр с дополнительной вершиной (рис.3), $E = -15.935$; М7(3) – трехвершинный тетраэдр, $E = -15.593$; М7(4) – двухвершинная тригональная бипирамида, $E = -15.533$.

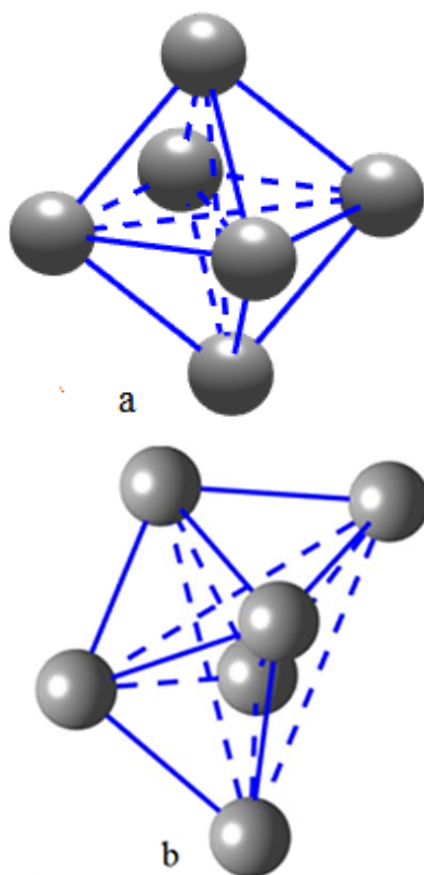


Рис.2. Устойчивые конфигурации для кластера из 6 частиц: а – М6(1) с локальным минимумом $E = -12.712062$, б – М6(2) с локальным минимумом $E = -12.30292$

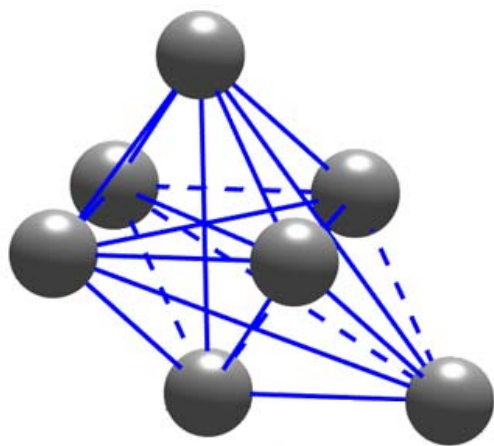


Рис.3. Наиболее вероятная конфигурация для кластера из 7 частиц М7(2) с локальным минимумом $E = -15.935$, образованная путем присоединения частицы к шестиатомной конфигурации М6(1)

Для кластеров из 8 атомов найдено восемь устойчивых конфигураций. На рис.4 представлена структура кластера из 8 частиц, образованная путем присоединения частицы к семиатомному кластеру М7(2). Значение энергии локального минимума данного кластера $E = -19.189$.

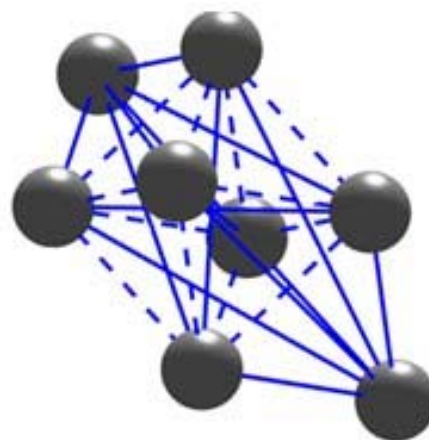


Рис.4. Конфигурация восьмиатомного кластера, образованная путем присоединения частицы к семиатомному кластеру М7(2), с энергией локального минимума $E = -19.189$

Рассчитаны вероятность появления различных конфигураций и процентное содержание в смеси каждого типа структур. Например, для семиатомного кластера процентное содержание представлено так:

$$M7(1) : M7(2) : M7(3) : M7(4) = 12\% : 50\% : 10\% : 28\%.$$

Список литературы

1. Смирнов Б.М. Кластеры и фазовые переходы // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, № 4. С. 369-373.
2. Forman Y., Cameron M. Modeling Aggregation Processes of Lennard-Jones particles Via Stochastic Networks // J. Stat. Phys. 2017. V. 168, № 1. P. 1-26.