

УДК 536.24

А.Л. Цыкало

Одесская национальная академия пищевых технологий, г. Одесса, 65039, ул. Канатная, 112

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**1. ПРОСТЫЕ ДИСПЕРСИОННЫЕ СРЕДЫ**

Рассматривается проблема изучения дисперсных систем методом молекулярной динамики (ММД). На основе результатов выполненных молекулярно-динамических экспериментов и с учетом опыта применения этого метода, а также возможностей современной компьютерной техники сделан вывод о больших перспективах этого метода применительно к изучению свойств, структуры, динамики частиц дисперсных изотропных и анизотропных систем, в том числе, поведения наночастиц и нанофлюидов.

Ключевые слова: Дисперсная система – Межмолекулярное взаимодействие частиц – Метод молекулярной динамики – Физико-химические свойства – Структура – Точность молекулярно-динамических экспериментов – Наночастицы – Нанофлюиды – Нанотехнологии

A problem of the dispersion systems investigation by the molecular dynamics method (MDM) is discussed. Based on the results of performed molecular dynamics experiments, and taking into account the experience with this method, as well as the capabilities of modern computer technology, the great prospects of the MMD applied to the study of the dispersed particles of isotropic and anisotropic dispersion systems properties, structure, and dynamics including the behaviour of nanoparticles and nanofluids is concluded.

Keywords: Dispersion system – Molecular interactions – Molecular dynamics method – Structure – Precision of molecular dynamics experiments – Nanoparticles – Nanofluids – Nanotechnologies

I. ВВЕДЕНИЕ

Метод молекулярной динамики (ММД) обладает уникальными возможностями, реализация которых может оказаться особенно важной и актуальной для изучения дисперсных систем, включая исследование их физико-химических и теплофизических свойств, особенностей поведения частиц, составляющих дисперсионную среду (атомов или молекул), а также частиц дисперсной фазы. Особую роль ММД может играть при изучении наносистем, вызывающих в последние годы особый интерес, в том числе, при исследовании поведения наночастиц и их групп, при выборе наносистем для решения конкретных практических задач (в частности, в области холодильной техники и пищевой промышленности), при разработке нанотехнологий и предварительном их расчетно-теоретическом моделировании и апробации.

Как известно, ММД очень успешно использовался и продолжает использоваться для изучения как равновесных (термодинамических), так и неравновесных (кинетических, транспортных) свойств систем многих частиц – жидкостей, плотных газов, газообразных и жидких бинарных и многокомпонентных растворов, твердых тел и жидких кристаллов. Во всех этих случаях ММД позволяет эффективно решать статистическую задачу применительно к системе большого числа частиц (системы атомов, многоатомных молекул, образование и разрушение ассоциатов, системы молекул сложной формы и т. п.). На этом пути удается исследовать динамику составляющих вещество частиц, определять структурные и ди-

намические характеристики вещества (корреляционные и автокорреляционные функции, средние координационные числа, среднеквадратичные смещения частиц и т. п.), термическое и калорическое уравнения состояния, а также кинетические (транспортные) характеристики - вязкость, теплопроводность, диффузию и т. п. [1-7].

Применение ММД в физике наночастиц и нанофлюидов открывает широкие возможности при исследованиях в следующих направлениях:

- поведение отдельной наночастицы во внешней изотропной или анизотропной энергетически однородной или неоднородной среде;
- поведение отдельной наночастицы на поверхности раздела двух сред (эта поверхность может быть энергетически однородной или обладать атомной структурой с присущими ей неоднородностью и энергетическими центрами);
- взаимодействие двух или нескольких наночастиц, образование их конгломератов, определение уровня устойчивости наносистем в зависимости от внешних условий;
- динамическое поведение наночастиц и их групп в потоке, коллективное движение наночастиц, поведение нанофлюидов;
- поведение наночастиц в полостях, щелях, «тоннелях», образованных твердыми структурами (в пористых структурах – цеолитах, силикагелях, соответствующих формах графита и т. п.);
- влияние характеристик наночастиц (форма, масса, электрические и магнитные свойства и т. п.) на их поведение в различных средах и при различных условиях.

Этим перечнем не ограничивается круг возможных применений ММД в физике наночастиц и нанотехнологиях. Однако и этого списка достаточно для того, чтобы оценить необычайно широкий спектр направлений и конкретных задач, в решении которых ММД может играть важную, нередко – решающую роль.

Учитывая важность корректного моделирования свойств дисперсионной среды, ее структуры и динамического поведения ее частиц (атомов или молекул) для адекватного изучения важнейших характеристик дисперсной системы в целом методом МД, а также принимая во внимание необходимость учета уже многолетнего опыта применения ММД и значительный прогресс в развитии компьютерной техники в течение последних десятилетий (существенный рост быстродействия, увеличение объема и возможностей памяти и т. п.) в качестве первой части настоящей работы решено представить методику моделирования методом МД дисперсионной среды как системы большого числа взаимодействующих частиц (молекул или атомов).

II. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСТЫХ ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ В ГАЗООБРАЗНОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ

Моделирование методом молекулярной динамики основано на решении систем уравнений движения, причем масса частиц m и потенциальная энергия системы U как функция координат частиц полагаются известными. Обычно используют предположение о парной аддитивности энергии взаимодействия.

$$U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \sum_{i < j} \phi_2(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|). \quad (1)$$

Для простых веществ эта энергия зависит только от расстояния между частицами. Что касается парного потенциала взаимодействия, то может использоваться как простая форма (например, потенциал (12-6) Леннарда-Джонса), так и более сложные зависимости. В настоящей работе расчеты осуществлялись как на основе потенциала (12-6), так и с использованием потенциалов Бобетика - Баркера и Азиза - Чена.

Молекулярно-динамические расчеты удобно проводить в приведенной форме. Например, в простейшем случае двухпараметрического потенциала использовались следующие выражения:

$$\begin{aligned} \vec{r}_i^* &= \vec{r}_i / \sigma; \\ \vec{v}_i^* &= \vec{v}_i / \varepsilon / m^{1/2}; \\ t^* &= t \cdot \varepsilon / m^{1/2} / \sigma; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} T^* &= kT / \varepsilon; \\ U^* &= U / \varepsilon; \\ P^* &= PV / \varepsilon. \end{aligned} \quad (3)$$

Для решения системы уравнений движения частиц необходимо располагать данными о начальных и граничных условиях. Поскольку свойства молекулярно - динамической системы в состоянии равновесия не зависят от начальных ус-

ловий, последние можно задать достаточно произвольно. Однако опыт свидетельствует о том, что с целью более быстрого достижения равновесия, сокращения времени счета и уменьшения погрешностей целесообразно руководствоваться некоторыми правилами. В начальный момент времени при моделировании жидкого или плотного газообразного состояния центры масс частиц целесообразно помещать в узлы правильной решетки (например, в случае аргона - в узлы гранецентрированной кубической решетки, соответствующей структуре твердого аргона). В этом случае не только ускоряется переход в состояние равновесия, но и уменьшается вероятность выбора неудачного набора начальных координат (например, включающего неправдоподобно близко расположенные частицы, что может приводить к возникновению неоправданно больших ускорений, переполнению и т.п.). Компоненты скоростей частиц находились с помощью датчика случайной величины, равномерно распределенной на отрезке $[-1, +1]$. При проведении последующих машинных "экспериментов" в качестве начальных условий принимались скорости и координаты, полученные в предыдущем "эксперименте". При этом во всех случаях целесообразно переходить от более упорядоченного состояния к менее упорядоченному.

"Подгонка" температуры к нужному значению осуществлялась на начальном периоде "эксперимента" и состояла в умножении скоростей всех частиц на постоянный коэффициент

$$\left(3NkT / \varepsilon \sum_{i=1}^N v_i^{*2} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

если мгновенные значения микроскопического

аналога температуры $\frac{\varepsilon}{3Nk} \cdot \sum_{i=1}^N v_i^{*2}$ отличались от нужной температуры на величину, большую заданной.

Количество частиц основного образца, разумеется, не может быть большим (например, соизмеримым с числом Авогадро) при современном уровне вычислительной техники. Это количество составляет обычно величину порядка тысячи (в последнее время – десятки тысяч) или менее. Для уменьшения влияния поверхностных эффектов использовались периодические граничные условия, причем на протяжении всего времени счета число частиц основного образца оставалось неизменным. Такая молекулярно-динамическая система соответствовала бесконечной среде с пространственно – трансляционной периодичностью [8].

Однако правильный выбор числа частиц основного образца N играет важную роль, поскольку этот выбор позволяет избежать чрезмерно больших затрат машинного времени и вместе с тем обеспечить надежность и приемлемую точность результатов. К сожалению, теоретический анализ влияния N на результаты молекуляр-

но-динамических расчетов затруднен в связи с наличием периодических граничных условий. Поэтому главным критерием служили результаты сравнения данных моделирования с использованием различных N , а также сопоставление этих результатов с опытными данными.

Ранее было показано, что в отдельных случаях использование даже весьма малых N позволяет получать надежные результаты [9, 10]. Так, расхождение по коэффициенту самодиффузии аргона при использовании $N=36$ и 864 составляло менее 5%. В настоящей работе с целью выявления влияния

$$\begin{aligned}x_1^{n+2} &= x^{n+1} + v_x^{n+1} \Delta t + \frac{1}{6} [4\alpha_x^{n+1} - \alpha_x^n] \Delta t^2, \\v_x^{n+2} &= v_x^{n+1} + \frac{1}{12} [5\alpha_x^{(n+2)} + 8\alpha_x^{(n+1)} - \alpha_x^{(n)}] \Delta t, \\x_2^{n+2} &= x^{n+1} + v^{n+1} \Delta t + \frac{1}{24} [3\alpha_x^{n+2} + 10\alpha_x^{n+1} - \alpha_x^n] \Delta t^2,\end{aligned}\tag{5}$$

где верхние индексы характеризуют момент времени, а нижние – номер приближения;

v - скорость, α - ускорение. Эта схема соответствует известному в математике методу Башфорта-Адамса [11] и имеет определенные преимущества перед другими схемами, использовавшимися при молекулярно-динамическом моделировании. Так, эта схема приводит к значительно более точным результатам (рис.1), чем конечно-разностная схема Эйлера [12] и схема [13], не требуя увеличения объема памяти и времени счета. Вместе с тем данный алгоритм гораздо экономнее с точки зрения времени счета и объема памяти, чем схема, предложенная Ральстоном и Вильфом [14] и метод Рунге-Кутты, использованный Берне и Харпом [15].

Важную роль играет правильный выбор временного шага интегрирования Δt . При слишком большом Δt может наблюдаться значительный дрейф полной энергии и существенные погрешности, а в некоторых случаях – приход системы в физически нереализуемые состояния. Чрезмерно малые значения Δt приводят к неоправданным затратам машинного времени и специфическим погрешностям из-за ошибок округления. Анализ результатов работ, выполненных ранее для простых жидкостей [8 – 10], свидетельствует о том, что для большинства состояний жидкого аргона приемлемым является $\Delta t=0,5 \cdot 10^{-14} - 1,0 \cdot 10^{-14}$. Однако в отдельных случаях требовался выбор подходящих величин Δt , для чего использовались контрольные машинные "эксперименты". Характерным примером являются анизотропные системы.

Одним из действенных способов проверки правильности работы молекулярно-динамических программ является контроль выполнения законов сохранения полной энергии H и полного импульса \vec{P} системы (последний для покоящихся систем, быть близок к нулю). Точность сохранения полной

величины N на результаты и для получения наиболее надежных данных при исследовании различных молекулярно - динамических систем использовались значения N , равные 32, 108, 168, 256 и 864, а в отдельных случаях – значительно большие.

Интегрирование уравнений движения частиц в настоящей работе осуществлялось по алгоритму, впервые использованному нами для молекулярно-динамического моделирования [9]:

энергии зависела от величины радиуса обрыва "хвоста" потенциала и числа частиц в основном образце и в наших экспериментах была не хуже 0,25%. Следует отметить, что незначительные изменения полной энергии системы, наблюдаемые в процессе моделирования, в большой мере обусловлены скачкообразным изменением числа взаимодействующих пар, имеющим место из-за обрыва "хвоста" потенциала. Корреляция изменения полной энергии и числа взаимодействующих пар демонстрируется данными рис.2. Что касается полного импульса, то он в изученных нами случаях составлял около 10^{-8} среднего значения импульса отдельной частицы.

При проведении молекулярно-динамического моделирования оказалось целесообразным использовать разбиение силового воздействия "окружения" на каждую выбранную частицу на "краткодействующую" часть (изменяющуюся быстро и определяемую на каждом шаге счета) и "дальнодействующую" часть (силовой "фон", изменяющийся сравнительно медленно; его можно определять через несколько шагов или нескольких десятков шагов – в зависимости от изучаемого состояния). Возможность такого разбиения демонстрируется данными таблицы 1 для одного из состояний плотной системы. Из данных этой таблицы следует, что если, например, максимально допустимое изменение полной энергии на один шаг составляет 0,1 (в приведенных единицах), то энергию взаимодействия выбранной частицы с окружающими молекулами, расположенными в интервале приведенных расстояний 2,6-2,8, можно считать постоянной на протяжении 100 шагов, а в интервале 2,2-2,8 – на протяжении 50 шагов.

После перехода системы в состояние равновесия функции динамических переменных прекращают монотонное изменение и начинают испытывать сравнительно небольшие колебания (связанные с равновесными флуктуациями) около

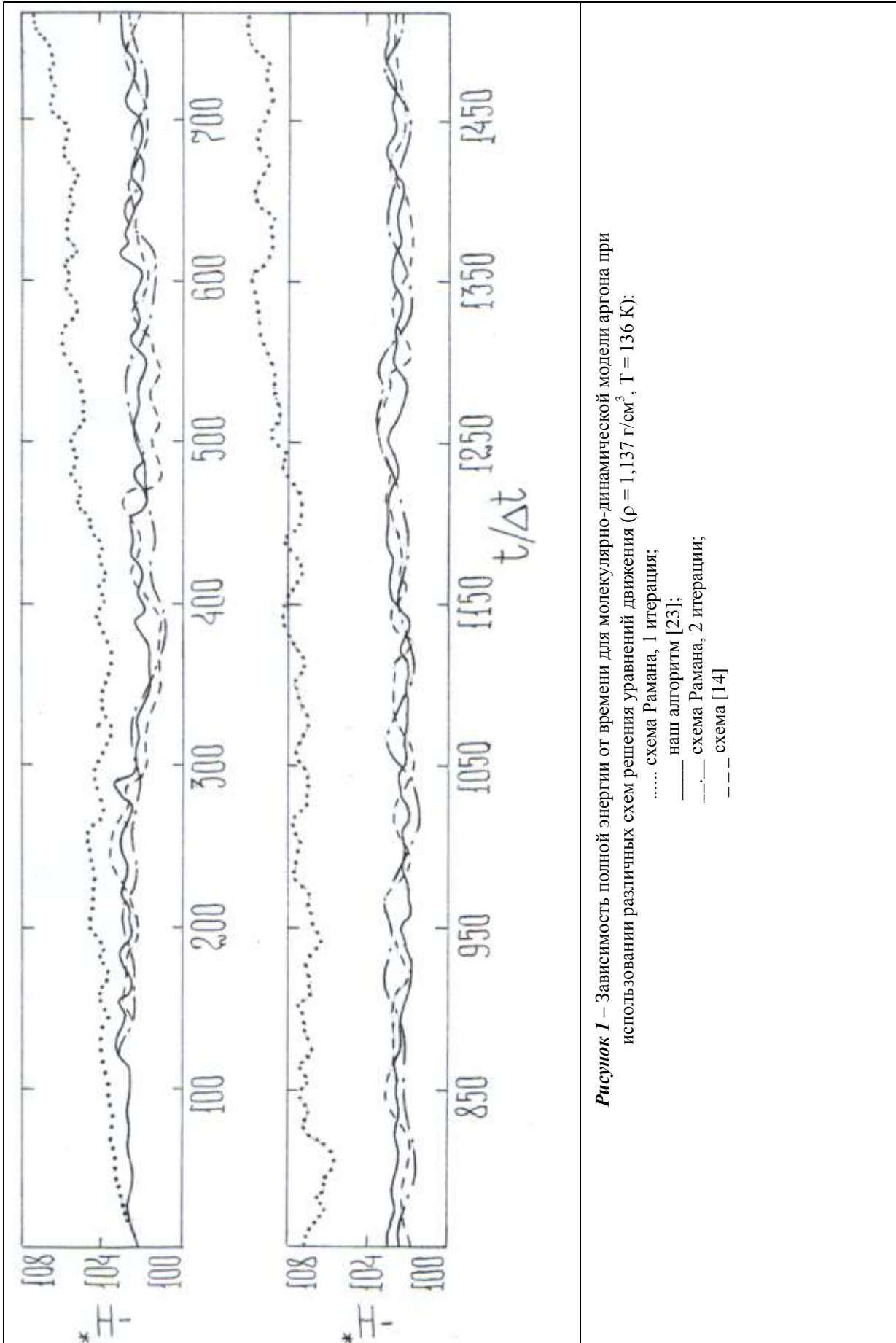


Рисунок 1 – Зависимость полной энергии от времени для молекулярно-динамической модели аргона при использовании различных схем решения уравнений движения ($\rho = 1,137 \text{ г/см}^3$, $T = 136 \text{ К}$):

- схема Рамана, 1 итерация;
- _____ наш алгоритм [23];
- .-.-.- схема Рамана, 2 итерации;
- схема [14]

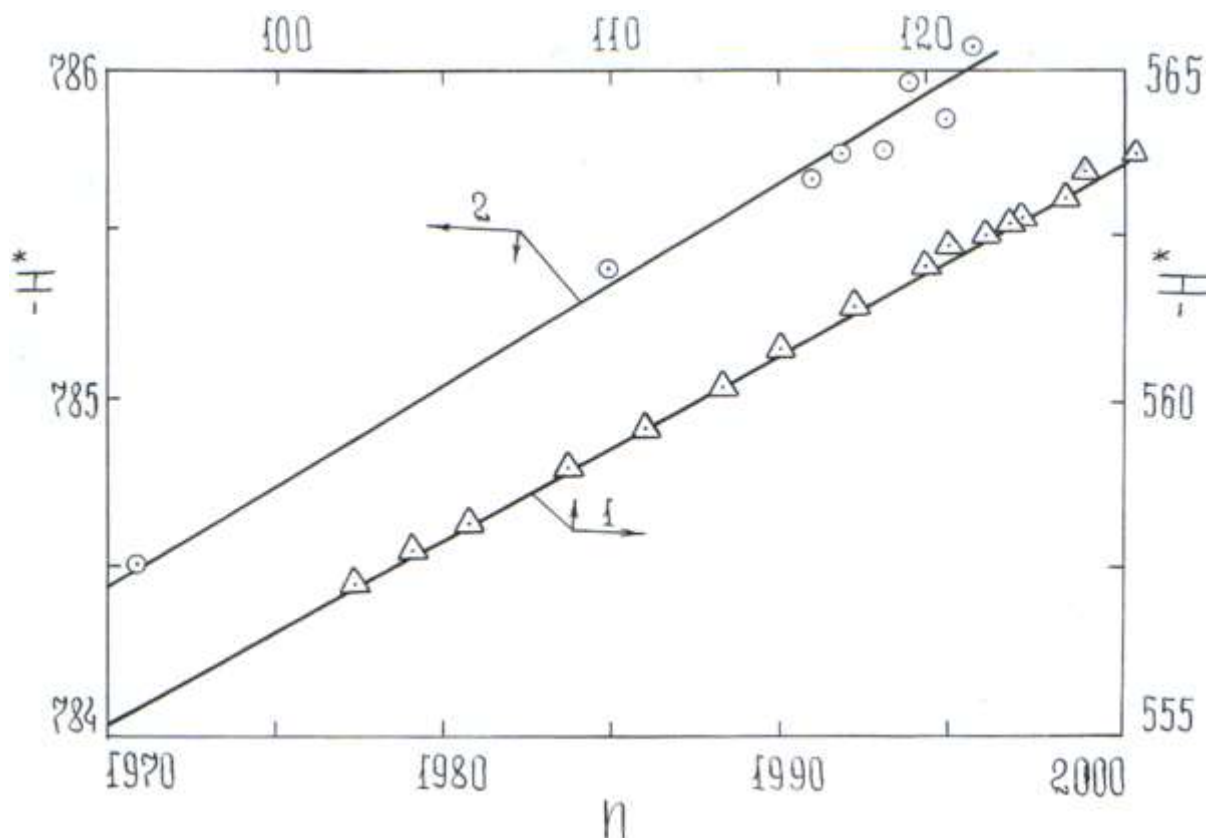


Рисунок 2 – Зависимость полной приведенной энергии от числа пар взаимодействующих молекул: 1 - область перехода в состояние равновесия (период «разгона»); 2 - область термодинамического равновесия

Таблица 1 – Изменение энергии взаимодействия частицы с окружением при различных радиусах взаимодействия

№№ п/п	Радиус взаимодействия, r/σ	Максимальное изменение энергии взаимодействия на 1 шаг	№№ п/п	Радиус взаимодействия, r/σ	Максимальное изменение энергии взаимодействия на 1 шаг
1	0-2,8	0,1010	6	1,8-2,8	0,0047
2	0-1,2	0,0761	7	2,0-2,8	0,0038
3	1,2-2,8	0,0249	8	2,2-2,8	0,0021
4	1,4-2,8	0,0140	9	2,4-2,8	0,0012
5	1,6-2,8	0,0077	10	2,6-2,8	0,0011

некоторых средних значений. Величины этих колебаний зависят от числа частиц основного образца и по этим колебаниям можно судить о ряде важных свойств системы (теплоемкости, сжимаемости и т.п.). Другим критерием перехода системы в состояние равновесия является соответствие распределения частиц по скоростям распределению Максвелла. Обычно для характерных состояний жидкости время перехода системы в равновесие соответствовало времени, нужному для нескольких столкновений на частицу. Однако в отдельных случаях (пленки, анизотропные системы) это время было значительно большим. Число шагов, отвечающее переходу системы в состояние равновесия, составляло от нескольких сот до нескольких тысяч.

Поскольку "ансамбль молекулярной динамики" наиболее близок к микроканоническому ансамблю [16], следует использовать формулы для микроканонического ансамбля [17]. Однако известно, что расчет основных термодинамических свойств с приемлемой точностью можно осуществить по выражениям для канонического ансамбля (кроме тех соотношений, где используются величины флуктуации [18]).

III. ОБ УЧЕТЕ НЕАДДИТИВНЫХ ТРЕХ-ЧАСТИЧНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ЧАСТИЦ

Как отмечалось выше, расчет свойств плотных простых систем осуществлялся как в парно-аддитивном приближении, так и с учетом

неаддитивных межмолекулярных взаимодействий. Среди последних важную роль играет трехдипольное взаимодействие Аксельрода - Теллера - Мато. Было, однако, показано, что для некоторых систем (в частности, трех атомов водорода) истинное трехдипольное взаимодействие в области малых и промежуточных расстояний может значительно отличаться от формы Аксельрода - Теллера - Мато из-за того, что мультипольное разложение не является в этих условиях приемлемым (эффект "затухания" дисперсионных сил). По-видимому, аналогичное имеет место и для трехчастичного взаимодействия старших мультиполей.

Поскольку для систем более сложных, чем атомы водорода, точные квантовомеханические расчеты отсутствуют, представляла интерес оценка этого эффекта. По аналогии с парным взаимодействием [19] неаддитивное трехчастичное взаимодействие с учетом эффекта "затухания" удобно представить в виде:

$$V_3 = \phi_3 f, \\ f = \left[1 - A_2 \frac{ar_{12}}{r_{12}} \exp -ar_{12} \right]^n \\ \left[1 - A_2 \frac{ar_{13}}{r_{13}} \exp -ar_{13} \right]^n \\ \left[1 - A_2 \frac{ar_{23}}{r_{23}} \exp -ar_{23} \right]^n, \quad (6) \\ A x = \sum_{k=0}^2 x^k / k!,$$

$$-\frac{\partial \phi_3}{\partial x_i} \quad i, j, k = \frac{3\nu}{r_{ij}r_{ik}r_{jk}^3} \cdot \left\{ \frac{(x_i - x_j) + (x_i - x_k)}{r_{ij}r_{ik}} \cos \theta_j \cos \theta_k + \frac{(x_j - x_k)}{r_{jk}} \cos \theta_i \left(\frac{\cos \theta_j}{r_{jk}} - \frac{\cos \theta_k}{r_{ij}} \right) - \right. \\ \left. - (5 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k + 1) \left(\frac{(x_i - x_j)}{r_{ij}^2} + \frac{(x_i - x_k)}{r_{ik}^2} \right) \right\} \quad (9)$$

При нахождении ускорений необходимо перебрать $\frac{N(N-1)(N-2)}{2}$ троек частиц. Однако для сокращения времени счета можно проводить его по всем $i < j < k$ и при этом для выбранных i, j, k вычислять не только силу, действующую на частицу i со стороны частиц j и k , но также силы, действующие на частицы j и k со стороны двух других. Тогда количество перебираемых троек частиц уменьшается втрое, а время счета сокращается в 2,5-2,8 раза. Как и в случае использования парно-аддитивного приближения, при учете неаддитивных трехчастичных сил учитывалось неаддитивное взаимодействие каждой частицы не только с двумя частицами основного образца, но и

$$\Delta U^*_{DDD} = \frac{4}{3} \pi^2 \frac{N^3}{\nu^2} \frac{\nu}{\epsilon \sigma^2} \int_{r_{\min}^*}^{R^*} \int_{r_{\max}^*}^{R^*} \int_a^b g(r_{12}^*) g(r_{13}^*) g(r_{23}^*) \cdot \frac{3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3 + 1}{r_{12}^* r_{13}^* r_{23}^{*2}} dr_{12}^* dr_{13}^* dr_{23}^*, \quad (10)$$

где a и b пределы интегрирования по переменной r_{23}^* , соответствующие условию образования треугольника.

где a – экранировочная постоянная (орбитальный показатель), а n определяет асимптотическое поведение V_3 при $r_{ij} \rightarrow 0$. Специально выполненные нами расчеты показали, что для атомов гелия и других более тяжелых атомов инертных газов эффект "затухания" незначителен и им можно пренебречь. Так, например, для гелия при линейном расположении атомов и при $r = 5,6$ ат.ед. $f = 0,993$, а при равностороннем расположении (и том же r) $f = 0,985$. Подробнее этот вопрос рассмотрен в работе [20].

Рассмотрим некоторые особенности, которые необходимо учитывать при проведении молекулярно-динамических "экспериментов" с прямым учетом неаддитивных межмолекулярных взаимодействий. Так, если в системе действуют трехчастичные неаддитивные силы, то для потенциальной энергии можно записать

$$U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N) = \sum_{i < j} \sum \phi_2(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) + \sum_{i < j} \sum_{k} \sum \phi_3(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|, |\vec{r}_i - \vec{r}_k|, |\vec{r}_j - \vec{r}_k|), \quad (7)$$

причем дополнительная сила, действующая на частицу и обусловленная трехчастичными силами, равна

$$\vec{F}_{3i} = - \sum_{j < k} \sum_{j \neq i} \frac{\partial \phi_3}{\partial \vec{r}_i}(i, j, k) \quad (8)$$

Если ограничиться рассмотрением трехдипольных неаддитивных сил Аксельрода-Теллера-Мато (D-D-D), то

с соответствующими всеми парами трансляционно-симметричных частиц соседних образцов.

Наличие неаддитивных сил не изменяет формально вида членов, зависящих от импульсов частиц (температура, кинетическая энергия и т.п.). Однако при расчете средних значений функций, зависящих от координат, появляется дополнительный член, определяемый присутствием трехчастичных неаддитивных сил.

При расчетах, учитывающих обрыв "хвоста" трехчастичного неаддитивного потенциала взаимодействия на больших расстояниях, мы использовали суперпозиционное приближение. Например, выражение для поправки на обрыв "хвоста" трехчастичного потенциала Аксельрода - Теллера - Мато к конфигурационной энергии имело вид

Общие выражения, связывающие коэффициенты переноса с автокорреляционными функциями

динамических переменных, применимы и в случае действия многочастичных неаддитивных сил. Члены, зависящие только от импульсов частиц, формально остаются неизменными. Однако вид выражений для потоков в форме, включающей разности координат, при наличии трехчастичных неаддитивных сил приобретает несколько иную форму. Например, для потенциальной части потока импульса имеем

$$\sum_{i=1}^N x_i F_{3iy} = -\sum_{i<j} \sum_{i<k} \Sigma \left[\frac{\partial u_3(i, j, k)}{\partial r_{ij}} \frac{y_i - y_j}{r_{ij}} (x_i - x_j) + \frac{\partial u_3(i, j, k)}{\partial r_{ij}} \frac{y_i - y_k}{r_{ik}} (x_i - x_k) + \frac{\partial u_3(i, j, k)}{\partial r_{ik}} \frac{y_i - y_k}{r_{ik}} (x_i - x_k) \right], \quad (11)$$

а также аналогичное выражение для $\sum_{i=1}^N x_i F_{3ix}$.

Выражения рассмотренного типа были использованы при определении физико-химических свойств веществ на основе результатов молекулярно-динамических "экспериментов", проведенных впервые с прямым учетом неаддитивных многочастичных взаимодействий. При учете неаддитивных взаимодействий старшего порядка (DDQ, DQQ т.д.) были применены расчетные выражения, полученные аналогично выведенным для случая взаимодействия Аксельрода – Теллера – Мато (DDD).

Основные расчетные выражения, использованные для расчета теплофизических свойств простых чистых веществ в парно-аддитивном приближении и с учетом неаддитивных межмолекулярных взаимодействий, а также некоторые пояснения приведены в таблицах Приложения. Отметим, что определение термодинамических свойств систем осуществлялось как усреднением функции динамических переменных, так и с использованием функции распределения.

Равновесные (термодинамические) характеристики молекулярно – динамических модельных систем при использовании усреднения функции динамических переменных определялись с помощью соотношения вида

$$\langle A \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A_i; \quad (13)$$

что касается переносных (транспортных) свойств, то они могут быть выражены через временные корреляционные функции, которые в свою очередь могут быть представлены в форме:

$$\langle B O B t \rangle = \frac{1}{n-j} \sum_{i=1}^n A_i A_{i+1}, \quad (14)$$

где $t = i \Delta t$.

IV. О ТОЧНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Полученные таким образом характеристики лишь в предельном случае бесконечно большого

$$\sum_{i=1}^N x_i F_{iy} = \sum_{i=1}^N x_i F_{2iy} + \sum_{i=1}^N x_i F_{3iy}, \quad (11)$$

причем

$$\sum_{i=1}^N x_i F_{3iy} = -\sum_{i=1}^N \sum_{i<k} \sum_{i=j} x_j \frac{\partial u_3(i, j, k)}{\partial y_i}$$

В результате несложных выкладок можно получить:

времени усреднения могут рассматриваться как соответствующие макроскопическим наблюдаемым на опыте величинам. В реальном машинном "эксперименте", однако, время усреднения конечно и не всегда велико. Поэтому требуется осуществить оценку возникающих погрешностей.

Как в случае моделирования чистых простых веществ, так и при изучении растворов и жидких кристаллов участок фазовой траектории молекулярно-динамической системы, соответствующий состоянию равновесия, разбивался на короткие отрезки (длиной по 50 временных шагов). Набор средних значений функций динамических переменных, определенных на каждом из этих отрезков, рассматривался как случайная выборка нормально распределенной совокупности случайных величин. Это позволило использовать сведения о всей фазовой траектории системы и в то же время обеспечивало независимость результатов соседних "измерений".

Поскольку средняя квадратичная ошибка заранее не известна, доверительная оценка действительного значения x измеряемой величины X для нормального распределения случайных ошибок имеет вид [21]:

$$\bar{X} - t P, k s / \sqrt{n} < x < \bar{X} + t P, k s / \sqrt{n} \quad (15)$$

где \bar{X} – среднее арифметическое значение результатов "измерений", равное $\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$,

s – эмпирический стандарт, служащий оценкой величины σ и равный

$$\left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n X_i - \bar{X} \right]^2, \quad (16)$$

n – число независимых "измерений" величины X , $t P, k$ – множитель, зависящий как от доверительной вероятности P , так и от числа измерений $n = k + 1$. Нормальность распределений, полученных в результате молекулярно-динамического

моделирования, проверялась с помощью критерия соответствия χ [21].

Ошибки определения временных корреляционных функций, возникающие из-за конечности времени усреднения, определялись в настоящей работе по методике Цванцига-Айлавади [22] как для изотропных, так и для анизотропных систем. В случае функций, определяемых динамическими характеристиками отдельных молекул, осуществлялось дополнительное усреднение по частицам, что уменьшало ошибки в $N^{1/2}$ раз.

Характерные численные значения были следующими. Доверительная вероятность была выбрана равной 0,95. В случае равновесной траектории длиной 1000 шагов $K = 19$ и с помощью распределения Стьюдента найдем $t(P,k)=2,095$. Тогда доверительная оценка оказывается равной $|x - \bar{X}| = 2,095s / \sqrt{20}$.

Иными словами, величина x с надежностью 0,95 находится в интервале $\bar{X} - 0,468s$ и $\bar{X} + 0,468s$.

Значение дисперсии σ определяется изменением соответствующей функции динамических переменных во времени. Для жидких систем характер этих изменений не очень сильно зависит от температуры и давления [14]. Поэтому доверительные интервалы значения термодинамических функции различных состояний подобных систем оказываются довольно близкими. Например, для выполненных в настоящей работе молекулярно-динамических "экспериментов" при числе частиц основного образца $N = 168$ неопределенность приведенной температуры была близка к $\pm 0,008$; приведенного давления $\pm 0,06$; конфигурационной энергии $\pm 0,02$. Неопределенность найденных для нематических жидких кристаллов значений ориентационного параметра порядка $\langle P_2 \rangle$ примерно соответствовала $\pm 0,01$. Анализ результатов моделирования и имеющихся опытных значений, сравнение полученных величин с экспериментальными и найденными на основе теоретических методов свидетельствуют о том, что получаемая точность вполне достаточна для решения поставленных в настоящей работе задач.

Отметим, что простым путем может быть определено необходимое количество молекулярно-динамических "измерений" для получения нужного доверительного интервала истинного значения интересующей величины при заданной надежности P . Например, в нашем случае (при $P = 0,95$ и $|x - \bar{X}| / s \approx 0,5$) для уменьшения доверительного интервала вдвое потребовалось бы увеличить длину траектории примерно в 3,5 раза (при использовании прежней длины отдельных отрезков траектории, соответствующих 50 шагам,

требуется удлинение равновесной части траектории от 1000 до 3500 шагов).

V. ВЫВОДЫ

Рассмотрена методика молекулярно-динамического моделирования дисперсионной среды (газ, жидкость) как системы большого числа сферически симметричных взаимодействующих частиц (атомов или молекул) и особенности этой методики применительно к изотропным средам. Наряду с использованием модели парно-аддитивного взаимодействия частиц рассмотрен также учет неаддитивных трехчастичных взаимодействий частиц. На основе анализа точности получаемых результатов молекулярно-динамического моделирования с учетом опыта ранее осуществленных молекулярно-динамических экспериментов и прогресса в области численных методов решения систем дифференциальных уравнений, а также современных возможностей компьютерной техники можно сделать вывод о перспективности ММД для исследования дисперсных систем (изучение физико-химических и теплофизических свойств, надмолекулярной структуры, динамики составляющих дисперсную систему частиц и т. п.), в том числе, наносистем (поведение наночастиц, изучение наноплюидов, апробация нанотехнологий и т. п.).

В последующих публикациях планируется рассмотрение сложномолекулярных и анизотропных однородных и дисперсных систем (в том числе, жидких кристаллов и наносистем) на основе специальных молекулярно-динамических моделей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Цыкало А.Л., Чапский Е.А.** Метод молекулярной динамики – уникальный инструмент нанотехнологий и физики наночастиц. Проблемы энергетики і екології, Збірник наукових праць XIV Міжнародної науково-технічної конференції. Одеса, 21-23 вересня 2011 р. Одеса, 2011, с. 142-143.
2. **Wainwright T., Alder B. J.** Molecular Dynamics Computations for the Hard Sphere System. – Nuovo Cimento, 1958, v. 9, № 1, p. 116-131.
3. **Barker J. A., Fisher R. A., Watts R. O.** Monte Carlo and Molecular Dynamics Calculations. – Mol. Phys., 1971, v. 21, № 4, p. 657-673.
4. **Bruin C.** Transport Coefficients from Molecular Dynamics. – Phys. Lett., 1969, v. A28, № 28, № 11, p. 777-778.
5. **Евсеев А. М.** Молекулярная динамика и термодинамические свойства растворов. – ЖФХ, 1968, т. 42, № 3, с. 584-588.
6. **Цыкало А. Л.** Исследование динамики частиц, структуры и свойств жидких кристаллов методом молекулярной динамики. – Доклады АН СССР, 1979, т. 249, № 6, с. 1348-1351.

7. **Цыкало А. Л., Дорошенко Ж. Ф.** Молекулярно-динамическое исследование структуры и свойств плотных газообразных и жидких растворов. – ЖТФ, 1979, т. 49, № 7, с. 1520-1528.
8. **Евсеев А. М., Френкель М. Я., Шинкарев А. Н.** Метод молекулярной динамики в теории равновесных состояний и необратимых процессов. Вестник МГУ, Химия, 1970, т. 11, № 2, с. 154 – 165.
9. **Цыкало А. Л., Концов М. М., Лось В. И., Карцева Н. И.** Изучение свойств жидкого и газообразного аргона при низких температурах. В сб. Холодильная техника и технология, 1977, вып. 25, с. 72 – 78
10. **Лагарьков А. Н., Сергеев В. М.** Вычисление коэффициентов переноса плотных газов и жидкостей методом молекулярной динамики. Теплофизика высоких температур, 1970, т.8, № 6, с. 1309-1311.
11. **Джеффис Г., Свиргс Б.** Методы математической физики. Вып. 2, М.: Мир, 1970, 352 с.
12. **Rahman A.** Correlation in the motion of atoms in liquid argon. Phys. Rev. 1964, v. 136, N 2A, p. A405-A411.
13. **Schotfield P.** Computer simulation studies of the liquid state. Comp. Ohys. Communs., 1973, v.5, N1, p.17-23.
14. **Ralston A., Wilf H.** Mathematical methods for digital computers. Wiley, New York, 1966, 316 p.
15. **Berne B.J., Harp O.D.** On the calculation of time correlation function, Adv. Chem. Phys. 1970, v. 17, p. 63 – 227.
16. **Вуд В.** Исследование моделей простых жидкостей методом Монте-Карло. В кн. Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1973, с. 275 – 394.
17. **Бугаев В.Ю., Рабинович В. А.** К вопросу применения метода молекулярной динамики для расчета термодинамических величин. В кн. Теплофизические свойства веществ и материалов. М.: Изд-во стандартов. 1980, №15, с. 147 – 153.
18. **Lebowitz J. L., Percus J. K., Verlet L.** Ensemble dependence of fluctuations in application to computer experiments. Phys. Rev. 1967, v. 153, N 1, p. 250-254.
19. **Мазур В.А.** Исследование теплофизических свойств изотопов гелия. Дис. канд. техн. наук. Одесса. Технологический институт холодильной промышленности. 1974, 150 с.
20. **Цыкало А.Л., Концов М.М.** Исследование влияния трехчастичных неаддитивных взаимодействий на термодинамические свойства плотных газов и жидкостей. Журнал технической физики. 1977, т. 47, № 12, с. 2601 – 2607.
21. **Румшицкий Л.З.** Математическая обработка результатов опыта. М.: Наука, 1971, 192 с.
22. **Mac-Donald J. R.** NpT- Monte-Carlo calculation for binary liquid mixtures. Mol. Phys. 1972, v. 23, N 1, p. 41 – 58.

Получена в редакции 04.02.2013, принята к печати 06.02.2013