

УДК 51-72; 519.245; 532.6; 532.74; 533.5; 538.93

Прямое молекулярное моделирование в физической механике. Проблемы, перспективы и новые подходы*

В.Я. Рудяк

*Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет
Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск*

E-mail: valery.rudyak@mail.ru

Целью работы является анализ существующих и используемых методов прямого молекулярного моделирования физических процессов и явлений. В частности, обсуждаются методы молекулярной динамики, броуновской динамики, прямого статистического моделирования Монте-Карло, стохастического молекулярного моделирования. Во всех случаях анализируются основные особенности этих методов, точность моделирования и перспективы развития. Рассматриваются примеры решения оригинальных задач, в частности, моделирования коэффициентов переноса газов в объеме и наноканалах.

Ключевые слова: газ, жидкость, молекулярное моделирование, процессы переноса.

Введение

До конца XIX в. эксперимент фактически был единственным инструментарием в изучении физических систем. Физика поэтому и рассматривалась как экспериментальная наука, хотя появились блестящие теории оптики, электро- и термодинамики. Теория стала полноценной составляющей физики лишь в следующем столетии благодаря появлению теории относительности, а затем и квантовой механики. Первая развивалась в парадигме классической макроскопической физики. Квантовая же механика исследовала эволюцию систем на микроуровне. Образовался некоторый методологический разрыв, не преодоленный до сих пор. Отсутствовало промежуточное систематическое описание на молекулярном уровне. Построение из первых принципов теорий газов и конденсированных сред очень активно велось в XX в. Тем не менее, в газах фактически не удалось пройти существенно дальше теории Больцмана, а для жидкости вообще не получилось построить сколько-нибудь удовлетворительную теорию. В то же время существует ряд явлений и процессов, где молекулярное описание принципиально необходимо (разреженный газ, течения в микро- и наноканалах, фазовые переходы и т.п.).

* Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ (№ 20-01-00041), РНФ (№ 20-19-00043) и мегагранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Соглашение 075-15-2021-575).

Кроме того, макроскопические уравнения переноса содержат неопределимые в рамках макроскопического подхода параметры, например, коэффициенты переноса. Такие характеристики принципиально имеют молекулярную природу. Поскольку соответствующие теории создать не удалось, был необходим альтернативный подход. И такой подход появился в середине прошлого столетия с созданием метода молекулярной динамики (МД) и построением неравновесной статистической механики. Последняя позволила трансформировать вычисляемые методом МД динамические переменные моделируемой системы в искомые наблюдаемые. Сегодня вокруг этого метода сформировалось новое направление исследований, получившее название вычислительной физики. Метод МД и различные его варианты успешно используются. Тем не менее, здесь имеет место ряд проблем, в том числе и принципиального характера. В связи с этим возникает вопрос о перспективах развития этого направления и о возможных других вариантах прямого численного молекулярного моделирования. Цель предлагаемой работы — обзор методов прямого молекулярного моделирования. В частности, приводится анализ методов МД, броуновской динамики (БД), прямого статистического моделирования (ПСМ) Монте-Карло, стохастического молекулярного моделирования (СММ).

Метод молекулярной динамики

Метод МД ведет свое начало с работ [1, 2]. В первой из них метод был реализован для системы твердых сфер, в работе [2] — для систем молекул с реальными потенциалами взаимодействия. Различие этих подходов принципиальное. Во втором для нахождения динамических переменных моделируемой молекулярной системы необходимо решать систему уравнений Ньютона, тогда как в первом этого не приходится делать. Точность решения уравнений Ньютона всегда конечна, поскольку численное решение сопряжено с внесением ряда погрешностей: неточности задания начальных данных, округления чисел, аппроксимации уравнений Ньютона и т.д. Появление этих неточностей совершенно естественно, любое моделирование реальных процессов или явлений сопряжено с внесением определенных погрешностей, которые возникают и на стадии построения соответствующих моделей, и на стадии их решения. В методе МД ситуация в определенном смысле хуже. Фазовые траектории моделируемой молекулярной системы неустойчивы относительно малых возмущений. Точнее, имеет место локальная их неустойчивость (экспоненциальное разбегание двух сколь угодно близких в начальный момент траекторий) и перемешивание (см. [3, 4] и цитированную там литературу). Это свойство, названное в литературе динамическим хаосом, вообще типично для систем многих частиц, например, для вихрей [5]. Наличие динамического хаоса достаточно проблематично при численном интегрировании уравнений Ньютона. На каждом шаге их интегрирования по времени происходит перескок системы с одной фазовой траектории на другую. Таким образом, в методе МД не вычисляются истинные ньютоновские фазовые траектории. Ситуация еще больше усугубляется использованием для регуляризации фазовых траекторий различных процедур, называемых термостатами [6, 7]. Фактически это сводится к введению в уравнения Ньютона некоторых дополнительных членов. Динамический хаос имеет место и для системы твердых сфер [4]. Тем не менее, метод МД демонстрирует потрясающий успех. Достигается это, однако, усреднением рассчитываемых данных по большому числу независимых фазовых траекторий.

Описываемый метод МД применим только для моделирования равновесных систем. В неравновесных системах ситуация усложняется. Прежде всего, неравновесное состояние может возникать из-за взаимодействия данной молекулярной системы с окружением.

В принципе, эта проблема решается достаточно просто. Либо окружение также задается некоторой системой молекул, либо задается закон взаимодействия молекул моделируемой системы с окружением. Вычислительные затраты при этом существенно возрастают, и в моделируемой подсистеме уже не будут выполняться законы сохранения, она становится открытой. Более того, в общем случае уже нельзя использовать систему уравнений Ньютона. Следует учитывать накладываемые на нее связи, которые могут быть и голономными, и неголономными. Соответствующим образом трансформируется система уравнений движения молекул [8]:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{F}_i - \alpha_i \mathbf{n}, \quad (1)$$

где m , $\mathbf{r}_i$ — масса и координата молекулы i , $\mathbf{F}_i$ — действующая на нее сила, $\mathbf{n}$ — нормаль к ограничивающей наложенными связями гиперповерхности, α_i — множители Лагранжа.

Явный вид уравнений (1) определяется наложенными на систему связями. В частности, для моделирования динамики системы молекул во внешнем поле скорости сдвига $\gamma = \partial u / \partial y$ система уравнений приобретает вид

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{v}_i + \dot{\mathbf{r}}_i \nabla \mathbf{u}, \quad \dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{F}_i / m - \mathbf{v}_i \nabla \mathbf{u} - a \mathbf{v}_i. \quad (2)$$

Альтернативой подходу (2) в методе МД является моделирование плоского течения Куэтта. Такой подход применялся для изучения реологии жидкости. Недостатки его очевидны, поскольку взаимодействие молекул жидкости с твердыми поверхностями, создающими течение, существенно искажает картину. Аналогом такого подхода является использование сдвигающихся периодических условий [9]. В результате многочисленных расчетов было установлено, что вязкость даже обычной жидкости с ростом скорости сдвига перестает быть постоянной. Жидкость становится неньютоновской, причем коэффициент вязкости $\mu \sim 1/\sqrt{\gamma}$. Это фиксировалось при очень высоких скоростях сдвига, хотя причина физически выяснена так и не была. И только сейчас нам удалось показать, что в этом случае в жидкости трансформируется ближний порядок.

Дисперсные и полимерные жидкости — чрезвычайно важный объект применения метода МД. Однако при этом требуется знание потенциалов взаимодействия молекула — частица и частиц между собой. Для наночастиц такие потенциалы построены в [10, 11], но они имеют ограниченную область применимости. Эти потенциалы неприменимы для углеродных нанотрубок (УНТ). Длина УНТ существенно превосходит их диаметр, и многие процессы переноса здесь нестандартны. Так, диффузия неизотропна и существенную роль может играть вращательная диффузия [12]. У наножидкости с УНТ появляются упругие свойства, которые растут с увеличением их концентрации [13].

На практике при моделировании дисперсных жидкостей, полимерных растворов, динамики жидких кристаллов и прочего нередко используют некоторый аналог метода МД, который называют методом броуновской динамики. В этом случае решаются не уравнения Ньютона, а система уравнений Ланжевена, описывающая динамику частиц в жидкости, динамика же последней не исследуется. Она присутствует в уравнениях движения лишь через коэффициент сопротивления и случайную силу, действующую на каждую частицу. Строгий вывод системы уравнений Ланжевена можно найти в [4]. Методом БД удастся изучить не только динамику отдельной частицы, но и возможное образование из системы таких частиц сложных структур. В этом случае необходимо задать взаимодействие дисперсных частиц, которое в общем случае достаточно сложное

и включает как прямое взаимодействие, например, посредством сил Ван-дер-Ваальса, так и взаимодействие через среду, так называемое гидродинамическое взаимодействие.

Недостатки метода БД также достаточно очевидны. Фактически это не моделирование из первых принципов. При таком моделировании взаимодействие со средой учитывается лишь введением некоторой эффективной силы сопротивления, тогда как нюансы этого взаимодействия могут существенным образом влиять на процессы переноса. В то же время в процессе решения уравнений Ланжевена получается информация о скоростях и координатах частиц. Вообще говоря, не ясно, как их превращать в необходимые наблюдаемые переменные.

Метод стохастического молекулярного моделирования коэффициентов переноса разреженного газа

Выше при обсуждении метода МД было установлено, что он не позволяет точно рассчитывать ньютоновские динамические траектории моделируемой молекулярной системы. Хорошие результаты моделирования наблюдаемых переменных достигаются лишь усреднением полученных данных по большому числу фазовых переменных. При этом реализация алгоритма метода МД требует огромных вычислительных ресурсов. Естественно, возникает вопрос, нельзя ли имитировать некоторым менее затратным образом фазовые траектории системы. Впервые такую идею выдвинул Г. Берд. В работе [14] он выполнил моделирование релаксации скорости системы молекул разреженного газа. Траектории молекул в пространстве скоростей моделировались стохастически. Позднее этот метод был развит для моделирования внешних и внутренних течений разреженного газа [15] и сейчас широко используется при решении задач динамики разреженного газа.

Разреженным принято называть газ, в котором есть лишь парные соударения молекул [10]. Динамика такого газа описывается нелинейным интегродифференциальным кинетическим уравнением Больцмана. Одним из главных достижений кинетической теории газов явилось установление связи между молекулярным его строением и параметрами макроскопического описания. В частности, удалось впервые изучить механизмы процессов переноса и получить явные формулы для расчета коэффициентов переноса. Их вычисление, однако, непростая задача, требующая решения системы линейных интегральных уравнений [10], в ряде случаев этого сделать не удастся. Поэтому создание альтернативного метода моделирования коэффициентов переноса весьма актуально. Ранее Е.В. Лежневым и автором для расчета коэффициентов переноса разреженного газа разработан метод СММ [16–18]. Динамика скоростей молекул моделировалась стохастически, что перекликается с идеей Берда. Метод СММ позволил с высокой точностью моделировать коэффициенты диффузии и вязкости как одноатомных, так и многоатомных газов [19]. Позднее этот метод был обобщен для моделирования коэффициентов переноса в стесненных условиях [20]. В этом случае динамика молекулы расщепляется по процессам. Сначала реализуется ее сдвиг в конфигурационном пространстве, а затем разыгрывается возможное соударение с другими молекулами. Взаимодействие молекул газа с границей описывается зеркальным или зеркально-диффузным законом. В настоящей работе в качестве теста рассчитаны сначала коэффициенты теплопроводности нескольких газов в объеме. Сопоставление данных моделирования с экспериментальными показало, что, используя всего лишь 3000 молекул, для аргона и криптона удастся достичь точности 1–2 %. Для газов с более сложными молекулами необходимо использовать большее число молекул. Но при использовании в расчетах 6400 молекул ошибка

в определении коэффициента теплопроводности кислорода составила 0,93 %, а метана — 0,67 %.

С помощью метода СММ затем была изучена теплопроводность тех же газов в наноканалах квадратного сечения, высота которых варьировалась от 8,5 до 1000 нм. Коэффициент теплопроводности вычислялся с использованием флуктуационно-диссипационной теоремы. Расчеты выполнялись при давлении от 1 до 10 атм и температуре 300 К. Прежде всего, необходимо отметить, что и при зеркальном, и при диффузном законах взаимодействия молекул газа со стенкой фиксируется существенная анизотропия теплопроводности вдоль и поперек канала, теплопроводность поперек канала чрезвычайно низкая. С ростом высоты канала теплопроводность вдоль него стремится к теплопроводности в объеме. Следует отметить еще два обстоятельства. Во-первых, коэффициент теплопроводности в каналах минимального поперечного сечения составляет всего треть от соответствующего значения в объеме, а затем возрастает. И хотя с ростом размера канала анизотропия слабеет, теплопроводность поперек канала все еще достаточно низкая. Анизотропия сохраняется и в достаточно больших каналах. Так, коэффициент теплопроводности в канале высотой 500 нм составляет чуть больше половины его значения в объеме, а в канале высотой 1 мкм она примерно на 40 % ниже, чем в объеме.

Во-вторых, флюид в наноканалах является некоторой специфической двухфазной системой. И здесь возникает флуктуационный вклад в коэффициент теплопроводности, обусловленный появлением в равновесном газе из-за взаимодействия со стенками канала флуктуаций скорости центра масс. С увеличением высоты канала этот вклад снижается, но даже в микроканалах он все еще имеет место. Надо понимать, что в реальных наноустройствах теплообмен будет определяться полным коэффициентом теплопроводности с учетом флуктуационной составляющей. В этом смысле в наноканалах флуктуационный вклад является некоторым аналогом конвективной теплопроводности.

Заключение

Прямое численное моделирование процессов и явлений представляет собой моделирование из первых принципов и в обычных системах происходит на молекулярном уровне. Конечно, важнейшим является вопрос о том, когда его следует использовать? Ответ в ряде ситуаций очевиден. Оно необходимо, если молекулярный уровень описания единственно возможный. Так происходит, например, при изучении динамики разреженного газа или при расчете коэффициентов переноса. Вместе с тем область применимости молекулярного моделирования оказывается значительно шире. Экспериментальное изучение многих явлений или процессов позволяет либо получить некоторую качественную информацию (например, при использовании методов визуализации), либо конкретные значения измеряемой величины. Здесь всегда следует достаточно аккуратно относиться к разработке соответствующих методов интерпретации полученных данных. Однако эксперимент редко позволяет понять механизмы, отвечающие за динамику наблюдаемого явления или процесса. И здесь прямое молекулярное моделирование незаменимо. В качестве примера можно привести измерение вязкости наножидкостей. Уже первые измерения показали, что их вязкость существенно выше вязкости обычных крупнодисперсных жидкостей. Но только моделирование методом молекулярной динамики позволило объяснить это и указать, что она должна зависеть и от размера наночастиц, и от их материала [21]. Постоянно расширяющееся предметное поле физической механики указывает новые области применения молекулярного моделирования. Это и современное материаловедение, и течения в микро- и наноканалах, и механизмы различных процессов переноса, фазовых переходов, изменения реологии и т.д.

И наконец, о соотношении детерминированного и случайного. Гамильтонова механика с потенциальными межчастичными силами детерминирована и обратима. Исходя из такого описания, в принципе нельзя получить рост энтропии в закрытой системе. Одной из главных причин этого является использование потенциальных сил, в частности, для описания межмолекулярного взаимодействия. На самом деле такое взаимодействие всегда непотенциальное, каждый акт взаимодействия сопровождается низкочастотным излучением фотонов. Сама сила сложным образом зависит от локализации электронных оболочек. Поэтому сила взаимодействия молекул всегда содержит некоторую стохастическую составляющую, а соответствующие уравнения движения, таким образом, будут стохастическими дифференциальными уравнениями (см. также [5]).

Автор признателен А.А. Белкину и Е.В. Лежневу за сотрудничество.

Список литературы

1. Alder B.J., Wainwright T.E. Phase transition for a hard sphere system // J. Chem. Phys. 1957. Vol. 27, No. 2. P. 1208–1209.
2. Gibson J.B., Goland A.N., Milgram M., Vineyard G.H. Dynamics of radiation damage // Phys. Rev. 1960. Vol. 120, No. 4. P. 1229–1253.
3. Норман Г.Э., Стегайлов В.В. Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // Мат. моделирование. 2012. Т. 24, № 6. С. 3–44.
4. Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 2. Гидромеханика. Новосибирск: НГАСУ, 2005. 467 с.
5. Рудяк В.Я. Механика, процессы переноса, флуктуации и необратимость. Новосибирск: НГАСУ, 2011. 268 с.
6. Nose S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble // Mol. Phys. 1984. Vol. 52, No. 2. P. 255–268.
7. Hoover W.G. Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions // Phys. Rev. A. 1985. Vol. 31. P. 1695–1697.
8. Evans D.J., Morriss G.P. Statistical mechanics of nonequilibrium liquids. London: Academic Press, 1990. 302 p.
9. Jabbarzadeh A., Tanner R.I. Molecular dynamics simulation and its application to nano-rheology // School of Aerospace, Mechanical Engng. 2006. P. 165–216.
10. Рудяк В.Я. Статистическая аэрогидромеханика гомогенных и гетерогенных сред. Т. 1. Кинетическая теория. Новосибирск: НГАСУ, 2004. 319 с.
11. Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л., Иванов Д.А. О потенциале взаимодействия наночастиц // Докл. РАН. 2012. Т. 442, № 1. С. 54–56.
12. Belkin A., Rudyak V., Krasnolutskii S. Molecular dynamics simulation of carbon nanotubes diffusion in water // Mol. Simulation. 2022. Vol. 48, No. 9. P. 752–759.
13. Рудяк В.Я., Дашапилов Г.Р., Минаков А.В., Пряжников М.И. Вязкоупругие свойства наножидкостей с углеродными трубками // Письма в ЖТФ. 2022. Т. 48, № 14. С. 3–6.
14. Bird G.A. Approach to translational equilibrium in a rigid sphere gas // Phys. Fluids. 1963. Vol. 6, No. 10. P. 1518–1519.
15. Берд Г. Молекулярная газовая динамика. М.: Мир, 1981. 319 с.
16. Рудяк В.Я., Лежнев Е.В. Стохастический метод моделирования коэффициентов переноса разреженного газа // Мат. моделирование. 2017. Т. 29, № 3. С. 113–122.
17. Rudyak V.Ya., Lezhnev E.V. Stochastic algorithm for simulating gas transport coefficients // J. Comp. Physics. 2018. Vol. 355. P. 95–103.
18. Rudyak V.Ya., Lezhnev E.V. Stochastic molecular modeling the transport coefficients of rarefied gas and gas nanosuspensions // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2020. Vol. 11, No. 3. P. 285–293.
19. Рудяк В.Я., Лежнев Е.В., Любимов Д.Н. Об анизотропии процессов переноса газа в нано- и микроканалах // Вестн. СПбГУ. Математика, механика, астрономия. 2022. Т. 9, № 1. С. 152–163.
20. Rudyak V.Ya., Belkin A.A., Krasnolutskii S.L. Molecular dynamics modelling transport processes of fluids and nanofluids in bulk and nanochannels // Advances in Molecular Dynamics Simulations Research / S. Köhler (ed.). New York: Nova Sci. Publ., 2021. P. 1–86.
21. Rudyak V.Ya., Krasnolutskii S.L. Dependence of the viscosity of nanofluids on nanoparticle size and material // Physics Letts. A. 2014. Vol. 378. P. 1845–1849.

*Статья поступила в редакцию 27 июня 2022 г.,
после доработки — 20 августа 2022 г.,
принята к публикации 2 сентября 2022 г.*