

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
*Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования*  
«Ивановская государственная текстильная академия»  
(ИГТА)

Министерство по делам гражданской обороны, чрезвычайным  
ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий  
*Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования*  
«Ивановский институт государственной противопожарной службы  
МЧС России»  
(ИВИ ГПС МЧС России)

**М.А. Шилов**

**В.В. Веселов, д-р техн. наук, проф.**

## **КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

Иваново 2010

ББК 32.973.26-018.2: 22.36

Ш 59

УДК 004.0: 539.2

Научный редактор д-р физ.-мат. наук, проф. Ф.Н. Ясинский

Рецензенты: кафедра высокопроизводительных вычислительных систем  
Ивановского государственного энергетического университета (зав. кафедрой д-  
р физ.-мат. наук, проф. Ф.Н. Ясинский);

начальник отделения анализа учебного процесса учебного отдела  
Ивановского института государственной противопожарной службы МЧС России  
канд. техн. наук Д.С. Фомичёв

Шилов, М.А. Компьютерное моделирование молекулярных систем  
методом молекулярной динамики / М.А. Шилов, В.В. Веселов. – Иваново:  
ИГТА, 2010. – 168 с.

В монографии рассмотрены компьютерные методы исследования  
основных физико-химических характеристик молекулярных систем,  
используемых в различных областях экономики. Дается оценка существующих  
компьютерных методов исследования и молекулярного моделирования  
химических соединений. Рекомендован для предварительного моделирования  
технологических веществ метод молекулярной динамики. Подробно  
рассмотрены принципы работы с программными пакетами по молекулярному  
моделированию HyperChem. Показана возможность моделирования некоторых  
смазочно-охлаждающих технологических сред и их взаимодействие с  
материалами пар трения.

Монография предназначена для студентов, бакалавров, магистров,  
аспирантов, преподавателей высших учебных заведений при подготовке  
специалистов для легкой промышленности.

Содержание книги не может быть воспроизведено или передано в любой  
форме без письменного разрешения авторов.

ISBN 978-5-88954-291-9

© Шилов М.А., Веселов В.В., 2010

© Ивановская государственная  
текстильная академия, 2010

## ВВЕДЕНИЕ

Жидкости, расплавы, плотная плазма и ряд других связанных систем, не имеющих упорядоченной структуры, характеризуются весьма неприятным для построения их теории свойством — средняя кинетическая энергия  $E$ , приходящаяся на одну частицу, по порядку величины равна потенциальной энергии  $U$  [5, 6]. Из-за отсутствия малого параметра, по которому было бы удобно проводить разложение, не существует строгой теории применительно к жидкостям и расплавам, такой, как, например, к твердому телу ( $E/U \ll 1$ ) или газу ( $E/U \gg 1$ ) [15, 16].

Несмотря на то, что в последнее время в изучении плотных неупорядоченных систем достигнуты большие успехи, что особенно относится к исследованию физики явлений в простых жидкостях, теоретические исследования в этой области еще далеки от точности, достижимой в эксперименте. Более того, многие качественные результаты, полученные в физике простых жидкостей, как правило, опираются на данные, извлекаемые методом молекулярной динамики (МД) [14]. Метод МД — принципиально новый метод исследования сильно взаимодействующих систем многих частиц, появление которого связано с интенсивным развитием вычислительной техники.

Методы молекулярной динамики развиваются более 30 лет. В настоящее время развитие нанотехнологий, молекулярных технологий сделало актуальным использование методов молекулярной динамики не только для изучения свойств элементарных составляющих сложных нано- и молекулярных конструкций, но и для проектирования (дизайна) лекарств, органических соединений, входящих в состав

большинства других химических материалов [9]. Методы молекулярной динамики в настоящее время интенсивно развиваются и внедряются также в науках о материалах, физике полимеров, минералогии, астрофизике, теории взрыва и др.

В последние годы значительное число студентов, аспирантов и стажёров проходит подготовку по молекулярному моделированию на кафедре биоинженерии биологического факультета МГУ, основанной в 2000 г. академиком М.П. Кирпичниковым.

В настоящее время среди отечественных публикаций нет материалов по молекулярному моделированию. Целью данной монографии является помощь обучающимся в высших учебных заведениях в освоении метода молекулярной динамики на относительно простых примерах неорганических и органических соединений [92].

При изучении метода МД необходимо использование программного пакета HyperChem, позволяющего моделировать динамическое поведение молекул, изучать взаимодействия степеней свободы, строить карты уровней поверхности потенциальной и свободной энергии, проводить кластерный анализ по набору динамических параметров, получать численные значения взаимодействия кластеров поверхности с помещаемым на них веществом [75].

В теоретической части книги кратко изложены основные физические представления, лежащие в основе методов молекулярной динамики, а также приведены необходимые сведения и формулы. Во второй и третьей (практической) части рассмотрена методика работы с программными продуктами HyperChem и Gromacs, необходимыми для получения численных данных и обработки результатов, и представлены

описания некоторых типов файлов этих программных пакетов. В этих частях монографии содержится также характеристика силового поля AMBER [77].

## **ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

Молекулярное моделирование и конструирование (молекулярный дизайн) — это звенья общего процесса создания молекулярной системы от замысла до воплощения. С большой долей условности технологию создания молекулярной системы можно отнести либо к биотехнологии, когда речь идет о биомолекулах, например о протеинах (белках), либо к нанотехнологии. Нельзя объять необъятное, поэтому в рамках монографии речь пойдет о молекулярном моделировании и дизайне молекул, имеющих наноразмер.

### ***1.1. История развития метода молекулярной динамики (МД)***

Исторически метод молекулярной динамики возник в молекулярной физике, где получил свое развитие и обоснование [25]. Специалистами по молекулярной физике были предложены разнообразные потенциалы взаимодействия атомов и молекул веществ [14]. Заметим, что в физической механике основной моделью является материальная точка, поэтому моментные потенциалы взаимодействия в чистом виде здесь возникнуть не могут. Попытки учесть моментные взаимодействия привели к известным многочастичным потенциалам. Применительно к задачам механики деформируемых тел метод молекулярной динамики (здесь уже метод

динамики частиц) начал использоваться как вполне сформировавшееся направление [44]. При решении широкого класса задач применение известных потенциалов взаимодействия дало хорошие результаты. Видимо, поэтому серьезного теоретического развития в механике метод динамики частиц не получил. Вместе с тем именно в механике есть физические идеи и математические методы, связанные с описанием моментных взаимодействий частиц общего вида [2, 1]. Моментные теории развиваются в механике уже несколько столетий. В основе таких популярных в инженерных расчетах механических моделей, как стержни и оболочки, лежит идея учета вращательных степеней свободы и моментных взаимодействий. Современные исследования в этой области связаны с созданием различных трехмерных моделей континуальной механики, учитывающих вращательные степени свободы и моментные взаимодействия. Интерес к подобным моделям обусловлен тем, что они обладают свойствами, характерными, например, для пьезоэлектриков или ферромагнетиков, т.е. материалов, в которых механические деформации напрямую связаны с проявлением электрических и магнитных свойств и доказаны в исследованиях П.А. Жилина [13].

Методы молекулярной динамики развивались двумя путями. Первый, обычно называемый классическим (когда вычисляются траектории атомов), имеет довольно длительную историю. Он относится к задаче двухчастичного рассеяния, которая может быть решена аналитически [18]. Однако, как хорошо известно, даже на стадии для трех частиц появляются трудности, которые не позволяют решить задачу аналитически. Примером может служить простая

химическая реакция  $H + H_2 = H_2 + H$ . Для такой реакции Hirschfelder, Eyring, Topley в 1936 году предприняли попытку расчета нескольких шагов вдоль одной из траекторий. Это было за 30 лет до того, как такой расчет стал возможен на компьютере [12]. Позднее классический подход был подкреплён полуклассическими и квантово-химическими расчетами в тех областях, где влияние квантовых эффектов становилось значимым. Вторым путем развития метода молекулярной динамики стало исследование термодинамических и динамических свойств систем. Идеи, лежащие в основе этого пути, восходят к работам Ван-дер-Ваальса и Больцмана [5, 6, 15].

Следует отметить несколько ключевых работ, определивших развитие метода молекулярной динамики. Первая работа, посвященная моделированию методом молекулярной динамики, вышла в 1957 году. Её авторами были Alder и Waingwright. Целью работы явилось исследование фазовой диаграммы системы твердых сфер и, в частности, области твердого тела и жидкости. В системе твердых сфер частицы взаимодействуют непосредственно при столкновении и двигаются, как свободные частицы между соударениями. Вычисления проводились на компьютерах UNIVAC и на IBM 704.

Статья Dynamics of radiation damage, J.B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram, G.H. Vineyard, подготовленная в Брукгейвенской национальной лаборатории и появившаяся в 1960 году, была, возможно, первым примером моделирования с непрерывным потенциалом. В работе для интегрирования использовался метод конечных разностей. Вычисления проводились на IBM 704, и один шаг занимал около минуты. В статье рассматривалось образование

дефектов в меди, вызванных радиационным повреждением. Тема работы была обусловлена проблемами защиты от ядерного нападения. Эта одна из самых лучших работ по данной тематике.

Aneesur Rahman из Аргонской национальной лаборатории в своей статье 1964 года *Correlation in the motion of atoms in liquid argon* изучил свойства жидкого аргона, используя потенциал Леннарда-Джонса. Система состояла из 864 атомов. Результаты были получены на компьютере CDC 3600. Программный код, использованный для расчетов, лег в основу многих последующих программ.

Loup Verlet вычислил в 1967 году фазовую диаграмму аргона, используя потенциал Леннарда-Джонса, и смоделировал корреляционные функции, чтобы проверить теорию жидкого состояния [95]. В своем исследовании он разработал процедуру сохранения вычислительных ресурсов, ныне известную как Verlet neighbor list, а также предложил новый метод численного интегрирования уравнений движения.

## ***1.2. Инструменты для молекулярного моделирования***

Изначально разработанный в теоретической физике, метод молекулярной динамики получил большое распространение в науке о веществе и, начиная с 1970-х годов, в биохимии и биофизике. Он играет важную роль в определении структуры белка и уточнении его свойств. Взаимодействие между объектами может быть описано силовым полем (классическая молекулярная динамика), квантово-химической моделью или смешанной теорией, содержащей элементы двух предыдущих [16].



Процесс создания молекулярной системы не может быть организован без соответствующего программного инструментария. Среди российских разработок следует назвать, прежде всего, MoDyp© (МГУ им. Ломоносова). Этот комплекс программ с интерактивным интерфейсом разработан группой молекулярной динамики для детального моделирования (методом МД) подвижности молекулярных систем с использованием различных силовых параметров и режимов вычисления. Ядро MoDyp© положено в основу программы для распределенных вычислений проекта MD@home.

В Институте биомедицинской химии разработана оригинальная программа для моделирования и дизайна методом докинга — DockSearch. Она реализует процедуры геометрической стыковки двух молекул и работает с базой данных трехмерных структур малых молекул (низкомолекулярных органических соединений).

Среди коммерческих инструментов моделирования следует упомянуть программные продукты компаний Wavefunction и Tripos. SPARTAN — программный продукт для молекулярного моделирования, выпускаемый фирмой Wavefunction. Версии SPARTAN существуют как для рабочих станций, так и для персональных компьютеров, а отдельные вычислительные модули доступны в версиях для суперкомпьютеров (фирм Fujitsu и Cray). Как и MoDyp, SPARTAN имеет интерфейс для организации распределенных сетевых вычислений.

В числе возможностей SPARTAN — методы молекулярной механики и квантовой химии. Рассчитываемые пакетом свойства включают энтальпию, энтропию, свободную энергию, дипольные

моменты и др. Для SPARTAN разработан современный графический интерфейс, предусмотрена возможность обмена данными с другими известными программами.

Alchemy 2000 — пакет молекулярного моделирования и визуализации для персонального компьютера, разработанный компанией Tripos ([www.tripos.com](http://www.tripos.com)). Программа обладает хорошим графическим интерфейсом, мощными средствами визуализации, позволяет рассчитывать энергетические параметры, искать структурные конформации и выполнять молекулярно-динамическое моделирование. Alchemy 2000 умеет работать не только с молекулами белков, но и с другими молекулярными объектами (полимерами, малыми молекулами).

Программный продукт NAMD ([www.ks.uiuc.edu/Research/namd](http://www.ks.uiuc.edu/Research/namd)) разработан группой теоретической биофизики Иллинойского университета совместно с Институтом Бэкмана и предназначен для высокопроизводительного параллельного молекулярно-динамического моделирования. В отличие от SPARTAN и Alchemy 2000 он распространяется бесплатно. Пользователям предлагается исходный код NAMD, документация и комплект скомпилированных бинарных файлов для различных параллельных вычислительных платформ.

Еще один известный продукт от группы теоретической биофизики — VMD (сокращение от Visual Molecular Dynamics, [www.ks.uiuc.edu/Research/vmd](http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd)). VMD разработан специально для визуализации и анализа таких биологических систем, как белки, нуклеиновые кислоты, молекулярные системы на основе липидов (например, компоненты клеточных мембран). Программа понимает

формат Protein Data Bank (PDB) и позволяет использовать различные варианты и методы визуализации и расцвечивания молекул. VMD пригоден для анимации и анализа фазовой траектории, полученной в результате молекулярно-динамического моделирования. Интересной особенностью программы является то, что она может использоваться в качестве графической составляющей компьютерной системы моделирования и работать на удаленном компьютере. Программа интегрируется с NAMD.

GROMACS ([www.gromacs.org](http://www.gromacs.org)) — весьма разносторонний пакет программ для моделирования динамики крупных молекулярных систем (от тысяч до миллионов частиц). Разработанный группой Германа Берендсена из департамента биофизической химии Гронингенского университета, сейчас GROMACS развивается и поддерживается благодаря усилиям энтузиастов из разных стран. Пакет предназначался для моделирования биомолекул (белки и липиды), имеющих много связанных взаимодействий между атомами, но также GROMACS обеспечивает высокую скорость расчетов для несвязанных взаимодействий. Считается, что это один из самых быстрых инструментов. Пакет работает в среде Linux и распространяется свободно.

Завершая обзор программных инструментов для молекулярного моделирования, нельзя не упомянуть HyperChem — популярный коммерческий программный продукт, который выпускается фирмой Hypercube ([www.hyper.com](http://www.hyper.com)) и представляет собой комплекс инструментов, реализующих методы молекулярной механики, квантовой химии и молекулярной динамики. Популярность

HyperChem связана, прежде всего, с наличием массы примеров и подробной документации, что делает этот пакет практически незаменимым при изучении принципов и практических подходов к молекулярному моделированию (следует добавить, что компания Hypercube в течение тридцати дней разрешает использовать HyperChem бесплатно).

### **1.3. Компьютерное молекулярное моделирование**

Компьютерное моделирование требует абстрагирования от конкретной природы явлений, построения сначала качественной, а затем и количественной модели. За этим следует проведение серии вычислительных экспериментов на компьютере, интерпретация результатов, сопоставление результатов моделирования с поведением исследуемого объекта, последующее уточнение модели и т.д.

Еще в XIX веке ученые пришли к заключению, что увидеть молекулы нельзя, поскольку размеры атомов значительно меньше длины волны видимого света [5]. А ведь знание пространственной структуры молекул позволило бы понять и спрогнозировать протекание тех или иных физико-химических процессов, объяснить свойства исследуемого вещества или даже получить вещество с заданными полезными свойствами. Все же информацию о строении молекул получить можно [1, 3, 14, 16, 18, 24, 77].

Для определения молекулярной структуры в кристаллической фазе вещества в настоящее время широко используются методы рентгеноструктурного анализа, нейтронного рассеяния, ядерного

магнитного резонанса (ЯМР) [76]. Но для молекул, состоящих из большого числа атомов и находящихся в жидкой фазе или растворе, применим только метод ЯМР, но и он не дает полного представления о внутримолекулярной подвижности больших молекул. Поэтому открытие новых материалов, имеющих требующиеся физико-химические свойства, всегда являлось конечной целью ученого-экспериментатора и было долгое время возможно лишь на уровне интуиции, совмещенной с большим опытом исследования. В настоящее время благодаря стремительному развитию вычислительной техники приблизиться к заветной цели позволяют методы компьютерного моделирования [98, 71, 46, 48, 70, 68].

Во многих случаях компьютерное моделирование оказывается единственным способом получения детальных количественных сведений о поведении сложных молекулярных систем, известных в природе или, что важнее, планируемых к созданию. Сопоставляя результаты вычислений с опытными данными, можно определить наиболее важные факторы и закономерности проявлений свойств реальных молекул. С другой стороны, компьютерное моделирование часто выступает в качестве связующего звена между теорией и физическим экспериментом. Это особенно важно, когда в теории не удается получить точного аналитического решения сложных систем уравнений, описывающих поведение молекул. Наконец, компьютерное моделирование во многих случаях является мощным средством повышения информативности самих экспериментальных методов исследования молекул.

#### **1.4. Преимущества компьютерного моделирования**

С помощью методов квантовой химии можно спрогнозировать многие свойства молекул в принципе с любой точностью, то есть можно рассчитать такие характеристики, как геометрические параметры молекул, определяющие равновесную структуру молекулы, потенциальные поверхности, электронные спектры, энергии разрыва межатомных связей [3, 4, 40, 53, 60] и т.д. Однако чаще всего для понимания какого-либо процесса интересно поведение не индивидуальных молекул, а молекулярных ансамблей, отражающих коллективные (коллигативные) параметры, например температуру плавления или стеклования вещества, его плотность, диффузионные характеристики [10, 22]. Под ансамблем в зависимости от задачи можно понимать как несколько десятков молекул, организованных в виде кластера, так и макроскопическую совокупность, в которой количество молекул соответствует числу Авогадро  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$ . В настоящее время методами квантовой химии можно делать достаточно надежные расчеты лишь для молекулярных систем с числом атомов до одной-двух сотен. Как видно, этого явно недостаточно для прогнозирования коллективных свойств или характеристик даже отдельно взятых макромолекул [11]. Кроме того, следует иметь в виду, что полимеры всегда находятся в окружении плотной среды - низкомолекулярного растворителя или других макромолекул. И это окружение также необходимо принимать во внимание.

В компьютерном моделировании, как уже говорилось выше, используется язык классической физики [5]. Этот отказ от рассмотрения молекулы как электронно-ядерной системы позволяет

коренным образом расширить круг явлений и объектов, доступных исследованию в компьютерном эксперименте. При расчетах методами Монте-Карло или молекулярной динамики существующие суперкомпьютеры способны оперировать системами, в которых число частиц достигает нескольких миллионов. Даже на современных персональных компьютерах легко удастся моделировать многие коллективные свойства различных систем, включая полимерные растворы и расплавы.

Все термодинамические свойства любой системы зависят от температуры, но изучение зависимости их от состава и строения фаз является важной задачей физической химии [25]. Наиболее важными параметрами системы являются давление, коэффициент теплового расширения, параметры фазовых равновесий. Квантовая химия описывает молекулы при температуре, равной абсолютному нулю. Влияние энергии теплового движения атомов на энергию системы в целом должно учитываться с помощью иных теоретических подходов [19]. В общем случае можно сказать, что за исключением лишь сравнительно небольшого числа идеализированных ситуаций поведение любой реальной системы определяется ее свободной энергией. Эта энергия состоит из энергетического (энтальпийного) и энтропийного вкладов. Из них наиболее интересен последний. Он связан с числом конформаций, которое способна принимать индивидуальная молекула, и числом конфигураций всего молекулярного ансамбля [69, 39]. Наблюдаемые на опыте свойства всегда являются результатом усреднения по множеству различных состояний системы. Как правило, только такие характеристики

(например, среднеквадратичные размеры полимерного клубка, среднеквадратичный дипольный момент и поляризация, характеристики светорассеивания) представляют интерес для ученых при изучении полимерных систем. Компьютерный эксперимент нацелен на получение именно такой информации и, следовательно, может быть использован для проведения соответствующих расчетов.

Наконец, существует обширная группа динамических, то есть зависящих от времени, характеристик. Они определяют диффузию, вязкость, коэффициенты седиментации, теплопроводность, отклики системы на внешние воздействия [67, 97] и др. Кроме того, для полимеров чрезвычайно важно знать реологические свойства, включающие поведение растворов и расплавов при течении, при сдвиговых деформациях и т.д. Однако время как параметр не входит в квантово-химические уравнения. Следовательно, если необходимо прогнозирование таких свойств исходя из молекулярных параметров, должен использоваться численный эксперимент динамического типа (включая методы неравновесной молекулярной динамики) [23].

Важнейшее достоинство методов компьютерного эксперимента - принципиальная возможность строгого описания весьма широкого круга моделей. В то же время строгие аналитические решения могут быть получены только в редких случаях. Обычно же в аналитических теориях приходится прибегать к тем или иным упрощениям, таким, например, как линеаризация исходных уравнений, разложение в ряд по малому параметру, разделение переменных, сведение к задаче меньшей размерности, асимптотическое представление. Практически любые конденсированные многочастичные системы вызывают



повышенные сложности для строгого аналитического описания. В этих условиях компьютерный эксперимент становится необходимым для проверки справедливости исходных приближений, заложенных в теорию, и логических следствий, вытекающих из аналитического рассмотрения [16].

### **1.5. Основные методы молекулярного моделирования (методы Монте-Карло и молекулярной динамики)**

#### ***Метод Монте-Карло***

Метод Монте-Карло, применяемый в статистической физике, является частным случаем общего метода статистического моделирования, который используют для решения широкого круга задач в различных областях науки. В рамках метода Гиббса термодинамические характеристики вещества получают в результате усреднения по ансамблю, т.е. по совокупности очень большого числа идентичных по природе систем, находящихся в одинаковых внешних условиях и различающихся только по микросостоянию. Принято выделять три типа ансамблей, состояние которых задается тремя типами функций распределения [72, 28, 27, 25].

В микроканоническом ансамбле  $(N, V, E)$  рассматривают замкнутые изолированные системы, в которых фиксированы число частиц  $N$ , объем  $V$  и полная энергия  $E$ . На микроскопическом уровне существует бесконечное число различных способов или конфигураций, посредством которых может быть реализовано данное макросостояние [85, 83, 80].

Большинство физических систем не являются полностью изолированными. Они могут обмениваться энергией и частицами с окружающей средой. При этом полагают, что рассматриваемая система мала по сравнению с окружающей ее системой и любое изменение характеристик малой системы не сказывается на состоянии большой. Большая система действует, как тепловой резервуар или тепловая баня с заданной абсолютной температурой  $T$  [79, 90]. В большом каноническом ансамбле  $(TV\mu)$  системы способны обмениваться и энергией, и частицами. Его состояние задается температурой  $T$ , объемом  $V$  и химическим потенциалом  $\mu$ . Расчет термодинамических характеристик, как правило, проводится в рамках канонического ансамбля  $(NVT, NPT)$ . Каноническое распределение Гиббса – статистическое распределение для систем, содержащих заданное число частиц  $N$ , объем  $V$  (или давление  $P$ ) и способных обмениваться энергией с окружением.

Вероятность нахождения системы в микросостоянии  $i$  с энергией  $E_i$  рассчитывают по формуле (1):

$$w_i = (1/Z) \cdot \exp(-E_i / kT), \quad (1)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $Z$  – статистическая сумма по состояниям системы (2):

$$Z = \sum_i \exp(-E_i / kT). \quad (2)$$

Квантовые статистические распределения для ансамблей фермионов и бозонов различны. В обычных флюидных системах эти различия не проявляются и при решении задач теории молекулярных растворов практически всегда можно пользоваться классической

статистикой [9, 7]. Для реальных систем квантовые закономерности требуется учитывать лишь при описании внутримолекулярных состояний, прежде всего электронных и колебательных. Вклад межмолекулярных взаимодействий в термодинамические функции, структурные характеристики можно найти, пользуясь формулами классической статистической термодинамики, рассматривая молекулы как объекты, подчиняющиеся законам классической механики [45].

Невозможность точного вычисления конфигурационного интеграла для реальных систем приводит к необходимости применения новых методов, в которых избегают непосредственного вычисления  $Z_{\text{конф}}$ . Одним из таких методов расчета является метод Монте-Карло [44, 41].

Если в некоторый фиксированный объем помещать случайным образом молекулы, энергия взаимодействия между которыми задается набором потенциальных функций, то в зависимости от конфигурации системы больцмановский множитель  $\exp(-U_i/kT)$  может принимать различные значения. Одни конфигурации дают значительный вклад в канонические средние, а другие – практически нулевой (например, когда две частицы сближены настолько, что между ними имеется сильное отталкивание) [86, 96].

При случайной генерации конфигураций подавляющее их большинство будет давать вклад, близкий к нулю. Поэтому необходимо пользоваться методом существенной выборки, в соответствии с которым конфигурации генерируют с заданной функцией распределения вероятностей  $\pi_i$ .

Среднее по ансамблю от любой физической величины  $M$  рассчитывают по формуле:

$$\langle M \rangle = \sum_i M_i \exp(-E_i / kT) / \sum_i \exp(-E_i / kT) = \sum_i M_i w_i. \quad (3)$$

где  $i$  – номер конфигурации (среднее берется по всем рассмотренным конфигурациям системы).

Поскольку усреднение (3) проводят по конечному числу конфигураций  $m$  со смещенной выборкой, для исключения влияния смещения на среднюю величину  $M$  каждую конфигурацию необходимо брать с весом  $1/\pi_i$ :

$$\langle M \rangle \approx \sum_i M_i (1/p_i) \exp(-E_i / kT) / \sum_i (1/p_i) \exp(-E_i / kT). \quad (4)$$

Метрополис с соавторами [82] предложил в качестве  $\pi_i$  взять распределение Больцмана:

$$p_i = \exp(-E_i / kT) / \sum_i \exp(-E_i / kT). \quad (5)$$

В результате среднее значение любой физической величины  $M$  можно записать в виде:

$$\langle M \rangle \approx (1/m) \sum_i^m M_i. \quad (6)$$

Ансамбль, состоящий из  $m$  конфигураций, получают путем задания вероятностей перехода от одной конфигурации к другой. Вероятность перехода от  $i$ -й конфигурации к  $j$ -й  $p_{ij}$  считают зависящей от энергий этих конфигураций, а точнее, от величины  $(U_j - U_i)/kT$ :

$$p_{ji} \exp(-E_i / kT) = (p_{ji} \exp(-E_i / kT)) \sum p_{ij} = 1. \quad (7)$$

Обычно полагают, что при  $U_j \leq U_i$ ,  $p_{ij} = w_i$  и  $U_j > U_i$  вероятность рассчитывают по формуле:

$$p_{ji} = w_i \exp[-(E_i - E_j) / kT], \quad (8)$$

где  $w_i$  – вероятность появления некоторой конфигурации при случайном выборе (с применением последовательности равномерно распределенных случайных чисел). Используя центральную предельную теорему теории вероятностей, можно доказать, что рассматриваемая цепь Маркова задает распределение, асимптотически стремящееся к каноническому [41].

Одним из «прогнозирующих» компьютерных методов является метод молекулярной динамики (МД). Он широко применяется в физической химии для моделирования структуры и динамики органических молекул: белков, жидких кристаллов, отрезков ДНК. С помощью этого метода моделируется динамическое поведение молекулярных систем, наблюдаются их свойства [65, 81, 88].

Слова «модель», «моделирование» означают, что настоящее, сложное заменяется упрощенным, наглядным. В методе молекулярной динамики рассматривается система взаимодействующих классических частиц. Это означает, что атомы, из которых состоит молекула, считаются шариками, взаимодействующими между собой по законам классической механики. Межатомное взаимодействие делят на валентное (ковалентное) и невалентное. Валентное взаимодействие возникает между атомами одной молекулы в результате обобществления валентных электронов парой соседних атомов, то

есть в результате образования химической связи, и является причиной существования молекул. К таким взаимодействиям относят растяжение химической связи, изменение валентного угла, вращение атомных групп вокруг одинарных химических связей (рис. 1). Энергия каждого из этих типов взаимодействий аппроксимируется своей формулой.

Невалентное взаимодействие возникает между атомами разных молекул и является причиной существования различных фаз вещества. К невалентным взаимодействиям относят Ван-дер-ваальсовы и электростатические взаимодействия атомов [74, 73].

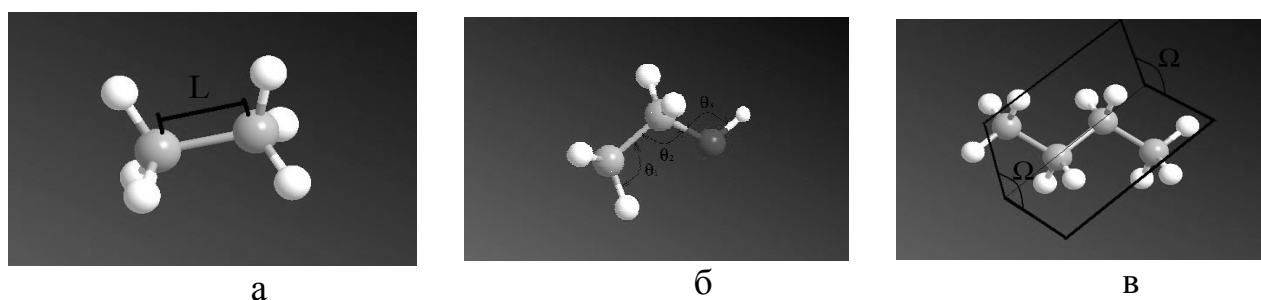


Рис. 1. Основные взаимодействия в молекуле: а) растяжение химической связи, б) изменение валентного угла, в) вращение атомных групп вокруг одинарных связей,  $L$  – длина химической связи между атомами,  $\theta_1, \theta_2, \theta_3$  – значения валентных углов,  $\Omega$  – значение двугранного угла при вращении групп атомов вокруг химической связи

Ван-дер-ваальсовое взаимодействие между атомами проявляется на малых расстояниях в виде отталкивания, а на больших расстояниях – в виде растяжения. Такое взаимодействие часто описывают с помощью потенциала Леннарда-Джонса (9):

$$U_{LJ}(r_{ij}) = \sum_{i < j} 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (9)$$

где  $r_{ij}$  - расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $\sigma_{ij}$  - минимальное расстояние между атомами  $i$  и  $j$ , ближе которого атомы никогда не сходятся,  $\varepsilon_{ij}$  - глубина потенциальной ямы (минимум энергии взаимодействия). Этот потенциал хорошо описывает свойства систем, состоящих из одноатомных нейтральных молекул. В этом случае взаимодействие между молекулами зависит лишь от расстояния между их центрами. Типичными примерами таких систем являются благородные газы.

Электростатические взаимодействия задаются медленно убывающим кулоновским потенциалом (10):

$$U_{el} = \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{4 \pi \varepsilon_0 r_{ij}}, \quad (10)$$

где  $\varepsilon_0$  - электрическая постоянная, а  $q_i$ ,  $q_j$  - частичные заряды на атомах, не кратные заряду электрона и возникающие из-за того, что атомы одних элементов стремятся притянуть к себе электронную пару ковалентной связи сильнее, чем атомы других элементов [18].

Существуют различные наборы параметров для потенциалов взаимодействий. Эти параметры зависят от типов и валентных состояний взаимодействующих атомов, их значения определяются из различных экспериментальных данных (спектральных, калориметрических, кристаллографических) и квантовых расчетов.

Основу метода молекулярной динамики составляет численное решение классических уравнений Ньютона для системы взаимодействующих частиц:

$$m_i \vec{a}_i = \vec{F}_i(R), \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (11)$$

где  $n$  – число атомов в исследуемой молекулярной системе,  $R = \{r_1, r_2, \dots, r_n\}$  – набор координат,  $\vec{a}_i$  – ускорение  $i$ -го атома,  $m_i$  – его масса,  $\vec{F}_i$  – суммарная сила, действующая на  $i$ -й атом со стороны остальных частиц.

С помощью метода молекулярной динамики возможно не только рассчитывать равновесные свойства, но также характеризовать динамические процессы и получать информацию о кинетических коэффициентах (например, диффузии).

Как известно, полный набор координат и скоростей молекул системы в данный момент характеризует микроскопическое состояние системы. Средние значения термодинамических свойств системы получают путем усреднения по времени соответствующей величины, зависящей от микроскопического состояния [100, 56, 64, 50].

Время, необходимое для расчета траектории молекул, зависит от размера моделируемой системы и величины шага интегрирования. Очевидно, чем больше рассматриваемая система, тем точнее получаемые результаты, но увеличение размеров системы сопровождается значительными потерями компьютерного времени, связанного с возросшим количеством пар молекул [44]. Чем больше шаг интегрирования, тем меньше шагов потребуется проделать процессору для расчета молекулярной траектории заданной длины, но  $n$  от величины шага зависит точность вычислений. Чтобы значительно сократить время моделирования, необходимо



воспользоваться граничными условиями и рассматривать так называемые жесткие модели молекул [53].

При современном состоянии компьютерной техники реально поддаются моделированию системы порядка нескольких сотен или тысяч молекул, что несопоставимо с числом Авогадро ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ), определяющим количество частиц в термодинамической системе. Тем не менее даже с небольшим числом молекул можно исследовать свойства термодинамической системы, используя периодические граничные условия. Применяя эти условия, реальную бесконечную систему заменяют совокупностью одинаковых конечных систем, каждая из которых расположена в пространственной ячейке, окруженной со всех сторон тождественными ячейками [84].

Компьютерное моделирование является одним из эффективных методов изучения трибосистем, применяемых в качестве смазочных и пенообразующих материалов. Часто компьютерные модели проще и удобнее исследовать, они позволяют проводить вычислительные эксперименты, реальная постановка которых затруднена или может дать непредсказуемый результат. Логичность и формализованность компьютерных моделей позволяет выявить основные факторы, определяющие свойства изучаемых объектов, исследовать отклик трибосистемы на изменения ее параметров и начальных условий [31, 8, 10, 32, 33, 36, 39].

К основным этапам компьютерного моделирования относятся: постановка задачи, определение объекта моделирования, разработка концептуальной модели, выявление основных элементов системы и элементарных актов взаимодействия; формализация, то есть переход

к математической модели; создание алгоритма и написание программы; планирование и проведение компьютерных экспериментов; анализ и интерпретация результатов [26, 29, 87].

Различают аналитическое и имитационное моделирование. Аналитическими называются модели реального объекта, использующие алгебраические, дифференциальные и другие уравнения, а также предусматривающие осуществление однозначной вычислительной процедуры, приводящей к их точному решению. Имитационными называются математические модели, воспроизводящие алгоритм функционирования исследуемой системы путем последовательного выполнения большого количества элементарных операций [89, 20].

Принципы моделирования состоят в следующем:

1. Принцип информационной достаточности. При полном отсутствии информации об объекте построить модель невозможно. При наличии полной информации моделирование лишено смысла. Существует уровень информационной достаточности, при достижении которого может быть построена модель системы.

2. Принцип осуществимости. Создаваемая модель должна обеспечивать достижение поставленной цели исследования за конечное время.

3. Принцип множественности моделей. Любая конкретная модель отражает лишь некоторые стороны реальной системы. Для полного исследования необходимо построить ряд моделей исследуемого процесса, причем каждая последующая модель должна уточнять предыдущую.

4. Принцип системности. Исследуемая система представима в виде совокупности взаимодействующих друг с другом подсистем, которые моделируются стандартными математическими методами. При этом свойства системы не являются суммой свойств ее элементов.

5. Принцип параметризации. Некоторые подсистемы моделируемой системы могут быть охарактеризованы единственным параметром: вектором, матрицей, графиком, формулой.

Компьютерное моделирование систем часто требует решения дифференциальных уравнений. Важным методом является метод сеток, включающий в себя метод конечных разностей Эйлера. Он состоит в том, что область непрерывного изменения одного или нескольких аргументов заменяют конечным множеством узлов, образующих одномерную или многомерную сетку, и работают с функцией дискретного аргумента, что позволяет приближенно вычислить производные и интегралы. При этом бесконечно малые приращения функции  $f = f(x, y, z, t)$  и приращения ее аргументов заменяются малыми, но конечными разностями [21, 30].

Для моделирования течения наперёд заданного объема исследуемого вещества применен метод молекулярной динамики, основанный на решении классических уравнений динамики (уравнений Ньютона). На первом этапе моделирования задается некоторое начальное распределение частиц в пространстве (исходная структура материала) и начальное распределение скоростей частиц (механическое и тепловое движение системы в исходном состоянии). Происходит генерация начальных условий на макро- и микроуровнях. На макроскопическом уровне задается размер

пространственной ячейки, в которой будут производиться вычисления  $(L_x, L_y, L_z)$ , форма объектов моделирования и их макроскопические скорости. Под макроскопической скоростью понимается либо скорость движения исследуемого объема, либо средняя скорость течения выделенного слоя объема. На микроскопическом уровне задаются вид упаковки частиц (структура материала) и скорости хаотического движения (тепловое движение) [34, 11].

Скорость каждой частицы в начальный момент времени складывается из макроскопической скорости и случайной компоненты, получаемой при помощи генератора случайных чисел. Например, скорости молекул могут генерироваться согласно распределению Максвелла

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{m}{2kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left( -\frac{mv^2}{2k_B T} \right), \quad (12)$$

где  $m$  – масса молекулы газа,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура моделируемого объема вещества.

Положения частиц в пространстве определяются радиус-векторами  $(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ . Полную потенциальную энергию системы, состоящей из  $N$  взаимодействующих частиц, можно записать как сумму парных потенциалов:

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i>j} U(r_{ij}), \quad (13)$$

где  $(r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$  – расстояние между частицами  $i$  и  $j$ .

В алгоритме Бимона, используемом в данной работе, динамическая эволюция системы описывается уравнениями:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + \dot{r}(t)\Delta t + \frac{2}{3}\ddot{r}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\ddot{r}(t - \Delta t)\Delta t^2, \quad (14)$$

$$\dot{r}(t + \Delta t) = \dot{r}(t) + \ddot{r}(t)\Delta t + \frac{1}{3}\ddot{r}(t)\Delta t^2 + \frac{5}{6}\ddot{r}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\ddot{r}(t - \Delta t)\Delta t^2, \quad (15)$$

где  $(\Delta t)$  – шаг по времени.

Таким образом, можно получать набор координат и импульсов (скоростей) для всех частиц системы в каждый момент времени [25].

Необходимо отметить, что траектории частиц должны генерироваться в заданном ансамбле в соответствии с теми термодинамическими условиями, в которых изучается система. Разработаны алгоритмы, позволяющие моделировать систему в разнообразных ансамблях: при постоянном числе частиц, температуре, давлении, энтропии.

Реальные системы содержат  $N \approx 10^{23} - 10^{25}$  частиц. В то же время количество частиц, которое можно изучать в методе молекулярной динамики, обычно составляет  $10^3 - 10^5$ . Если система ограничена жесткими стенками, то возникающие при этом граничные эффекты могут вносить значительный вклад в формирование макроскопических потоков, что усложняет процесс моделирования. Уменьшить влияние граничных эффектов на макроскопические характеристики системы можно, если задать периодические граничные условия. Размеры ячейки, по крайней мере, должны быть в два раза больше, чем размер исследуемой системы, чтобы избежать взаимодействия *вещество-вещество* при использовании скрытых отсечек [1].

## ***Метод молекулярной динамики***

В настоящее время общепринятой является следующая схема метода МД [25]. Рассматривается классическая система из нескольких десятков или сотен частиц с заданным потенциалом взаимодействия между ними. Классические уравнения движения частиц численно решаются с помощью разностных методов, например,

$$\begin{aligned} p_i^{k+1} &= p_i^k + \Delta t \sum_j F_{ij}(x^k), \\ x_i^k &= x_i^k + \frac{\Delta t \cdot p_i^{k+1}}{m_i}, \end{aligned} \quad (16)$$

где  $p_i^k$  - импульс  $i$ -й частицы на  $k$ -м шаге,  $x_i^k$  — координата  $i$ -й частицы на  $k$ -м шаге,  $m_i$  — масса  $i$ -й частицы,  $F_{ij}$  — сила, действующая на  $i$ -ю частицу со стороны  $j$ -й частицы.

Для простоты формула приведена для одномерной системы. При решении уравнений движения налагаются периодические граничные условия, реализуемые следующим образом. Рассматривается периодическая решетка с элементарной кубической ячейкой  $V$ , заполненная  $N$  частицами (рис. 2). Если какая-либо частица выходит через грань куба с импульсом  $p_i$ , то другая частица входит через противоположащую грань с тем же импульсом симметрично относительно плоскости, проходящей через центр куба. При расчете сил, действующих на частицу, окружаемую кубическим объемом  $V$ , учитывается взаимодействие ее только с частицами, находящимися в объеме  $V$ . (На рис. 2 для частицы 4 соответствующий объем  $V$

заштрихован.) Исключение из этой схемы составляют системы с дальнедействующим кулоновским потенциалом взаимодействия, где в некоторых случаях для расчета энергии взаимодействия необходимо использовать метод Эвальда [23, 18].

Найденные траектории частиц  $p_i(t)$ ,  $r_i(t)$  позволяют получить информацию о термодинамических и кинетических свойствах системы многих частиц путем усреднения по времени вдоль классической траектории системы соответствующих функций динамических переменных:

$$\langle f \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f[p(t), r(t)] dt, \quad (17)$$

где  $\langle \dots \rangle$  обозначает среднее по Гиббсу от какой-либо функции динамических переменных  $p$  и  $r$ . При этом полагается, что рассматриваемая система является эргодической.

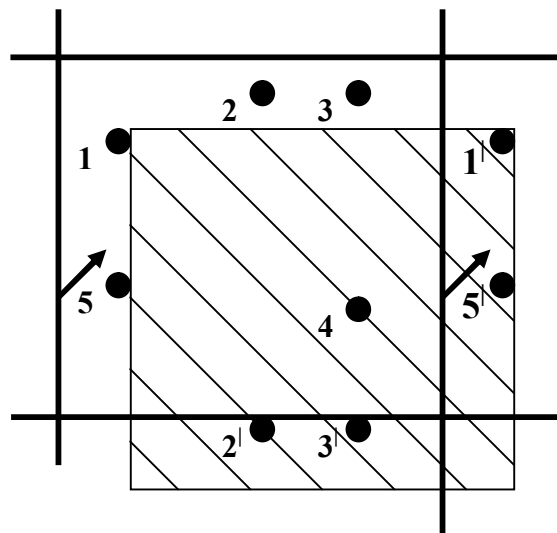


Рис. 2. Периодические граничные условия. Частица 5' выходит из объема  $V$ , частица 5 входит в него

Естественно, что первые МД исследования были посвящены изучению простых моделей, а именно систем, состоящих из твердых сфер (в трехмерном случае) или дисков (в двумерном) одинакового радиуса. Можно предположить, что эта модель при температуре, большей критической, и соответствующей плотности будет хорошо описывать поведение реальных плотных газов, состоящих из сферических молекул [51, 43]. Часть потенциала, отвечающая за притяжение, при высоких температурах и невысоких плотностях может рассматриваться как слабое возмущение. Эти предположения, восходящие еще к Ван-дер-Ваальсу, инспирировали тщательное изучение основных закономерностей поведения системы твердых шаров и дисков, которое было проведено группой Олдера.

Одними из основных представлений о природе транспортных процессов в жидком и плотном состояниях были представления о прыжковом механизме диффузии. Согласно этим представлениям молекулярный поток переносится прыжками с длиной пробега порядка межмолекулярного расстояния. Эти прыжки осуществляются редко, только в том случае, когда соседи, обычно окружающие молекулу, достаточно разойдутся, чтобы позволить ей проскочить мимо. Такой механизм диффузии аналогичен теории вакансий. Очевидно, что в этом случае должны существовать две характерные длины свободного пробега: одна - соответствующая биению частицы в ее ячейке и другая - порядка межмолекулярного расстояния [54, 55].

На наш взгляд, наиболее последовательный подход к получению асимптотики временной корреляционной функции скорости (ВКФС) был предложен Фишером. В [26] было показано, что частица



дрейфует вместе с окружающими ее соседями, и поскольку она перемещается вместе с окружающим ее элементом объема, то в качестве коэффициента диффузии в (18) необходимо использовать лагранжев коэффициент диффузии  $D$ , определяющий диффузию капли с характерным размером  $R = (8/3)\sqrt{\tau\nu}$ , где  $\tau$  — время релаксации вязких напряжений.

При этом лагранжев коэффициент диффузии значительно меньше коэффициента микроскопической диффузии:

$$\langle v(0)v(t) \rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \frac{2kT}{\rho m} [4\pi(D + \nu)t]^{-3/2}. \quad (18)$$

Идея о том, что выделенный диффундирующий атом сильно связан со своими соседями и поэтому его диффузия должна рассматриваться как коллективный процесс, ранее высказывалась Френкелем. Позднее Эгельстафф основывал свои рассуждения на картине диффузии как коллективном явлении, считая, что в броуновском движении участвуют определенные группы атомов, жестко связанные между собой (глобулы). Однако вопрос о связи частоты затухания скорости дрейфа на больших временах со скоростью затухания гидродинамических флуктуаций был впервые корректно поставлен и решен в работе [99]. При этом оказалось, что выход частицы на гидродинамический режим реализуется ранее совершения ею в среднем даже одного скачка. Такая картина молекулярного движения говорит о том, что многочисленные ранние работы, в которых движение частицы в жидкости делилось на две части — колебательную коллективную часть, соответствующую малым временам, и диффузионную одночастичную, давали

неправильную картину движения частиц жидкости. Фурье-анализ корреляционной функции скорости, полученной методом МД, а также результаты по неупругому некогерентному рассеянию нейтронов в свою очередь говорят о том, что колебательные моды сильно демпфированы и переход от малых времен к временам, соответствующим диффузионному режиму, осуществляется очень плавно. При этом диффузионный процесс в жидкости при больших временах также носит коллективный характер [25].

При увеличении плотности по мере приближения к тройной точке все большую роль играет другой вид коллективного движения, приводящий к появлению отрицательной части ВКФС (рис. 3).

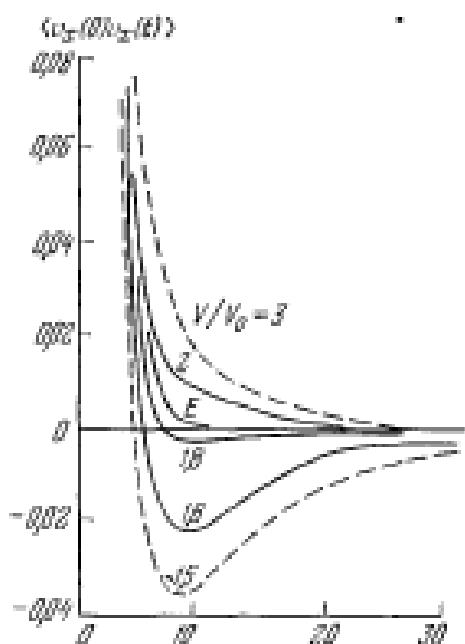


Рис. 3. Временные корреляционные функции скорости системы твердых сфер при различных плотностях  $V/V_0$ . Кривая E соответствует теории Энскога. Сплошные линии — расчет со 108 частицами, штриховые — с 500. Единица времени — среднее время между столкновениями

Как и в случае меньшей плотности, рассматриваемая частица увлекает свое окружение. В случае очень больших плотностей движение частицы в среднем превращается в обратное из-за барьера, образуемого окружающими ее твердыми сферами. Это приводит к появлению отрицательной части ВКФС. Через некоторое время

меняется направление движения группы сопровождающих частиц, которые начинают поддерживать обращенное движение. В результате у ВКФС возникает протяженное отрицательное плато, распространяющееся до времен порядка времени релаксации [18].

Очевидно, что роль отрицательных временных корреляций возрастает с увеличением плотности, что приводит к исчезновению коэффициента диффузии в кристаллической фазе [78].

Тщательное изучение модели твердых сфер значительно продвинуло вперед понимание структуры и кинетики плотного состояния. Однако эта модель не дает адекватного описания жидкого состояния, поскольку полностью пренебрегает силами притяжения. Можно ожидать, что в тех явлениях переноса, где кроме кинетических членов играют роль и потенциальные (например, динамическая вязкость и теплопроводность), пренебрежение силами притяжения при низких температурах приведет к значительному отклонению предсказаний модели от истинной картины [93].

Скорее всего наиболее близка к природе простых жидкостей и плотных газов модель, в которой частицы взаимодействуют между собой согласно потенциалу Леннарда-Джонса

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (19)$$

Если забыть на время об области высоких давлений, где можно ожидать сильного влияния неаддитивного взаимодействия на свойства вещества, то исследование такой модели методом МД позволяет описать многие закономерности поведения простых жидкостей и плотных газов, обнаруженные непосредственным

экспериментом [66]. Такая ситуация позволяет надеяться, что результаты метода МД, пока что не проверенные экспериментом, адекватно описывают явления, происходящие в жидком и жидкокристаллическом состояниях.

Изучение двумерной системы частиц, взаимодействующих между собой согласно (19), показало, что притяжение между частицами приводит к образованию в жидкой фазе вакансий и кластеров. При этом вакансии расположены совершенно нерегулярно и имеют размер порядка нескольких  $\sigma^2$ . Притяжение между частицами вблизи от края вакансии создает микроскопическое поверхностное натяжение, которое эффективно препятствует частицам с края перемещаться в незанятые районы. Время жизни вакансий достигает при плотностях, соответствующих жидкостным,  $3 \cdot 10^{-12}$  с. На рис. 4 приведены мгновенные положения частиц, полученные при различных значениях плотности и температуры [62]. Хорошо видны кластерообразные скопления даже при температуре, превосходящей критическую. Наличие ближнего порядка в расположении частиц кластера объясняет особенности спектра поглощения ртути, растворенной в жидком аргоне. Наблюдение за траекториями частиц, проведенное в данной работе, еще раз отвергло «прыжковый» механизм диффузии в жидкости и показало, что мигрирующие частицы в основном ассоциированы с группой, все члены которой диффундируют приблизительно в одном и том же направлении [50].

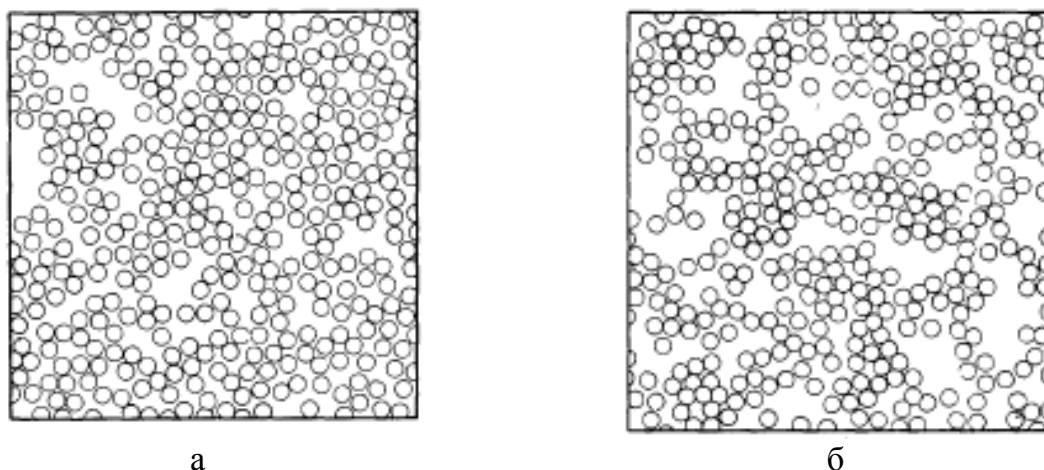


Рис. 4. Положение частиц в некоторый момент времени: а)  $T/\varepsilon = 0,927$ ,  $\rho_R = S/S_0 = 0,6781$  ( $S$  — площадь системы,  $S_0$  - площадь плотно упакованной системы); б)  $T/\varepsilon = 1,145$ ,  $\rho_R = 0,4645$

При этом для больших времен при повышении плотности характер диффузии меняется с кластерного на цепочечный [49].

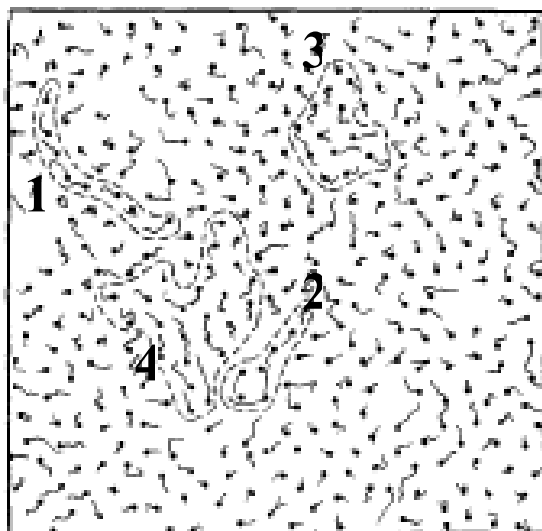


Рис. 5. Траектории частиц в течение интервала  $2 \cdot 10^{-12}$  с.

$T/\varepsilon = 0,927$ ,  $\rho_R = S/S_0 = 0,6781$ . Малые темные кружки отмечают положение центров частиц. Линии, исходящие из центров, представляют траектории частиц. Штриховыми линиями обведены области с диффузионной миграцией разного типа. Области 1 и 2 — цепочечная диффузия. Область 2 — миграция вдоль края вакансии; область 3 — кластерная диффузия в направлении вакансии. Область 4 — оба типа диффузии

Рис. 5 демонстрирует эти два вида коллективного перемещения. Вообще говоря, направление смещения частиц на малых временах скоррелировано с мгновенным нарушением в симметрии их локального окружения. Таким образом, асимметрия в пространственном распределении соседей определяет преимущественное направление

их последующего термического движения. Корреляция такого вида распадается за время порядка  $0,5 \cdot 10^{-12}$  с. С первого взгляда этот механизм микродиффузии не согласуется с рис. 5, на котором видна почти непрерывная диффузионная миграция для  $t = 2 \cdot 10^{-12}$  с. Однако дело в том, что термическое движение соседей вокруг диффундирующей частицы таково, чтобы поддержать непрерывное или приблизительно непрерывное нарушение симметрии в том же направлении, в котором частица мигрирует. Таким образом, частица осуществляет микродиффузионные смещения в локальном окружении, которое само вовлечено в диффузионную миграцию [47]. Такая картина диффузии подтверждает основные предположения ее распространения. Понятно также, почему лагранжева формулировка диффузионных процессов оказалась наиболее удобной для описания асимптотических свойств ВКФС.

Притяжение между частицами приводит к тому, что длительность столкновения становится сравнимой со временем между столкновениями. Сравнение ВКФС для твердых сфер, проведенное в работе [94], и для частиц, взаимодействующих согласно потенциалу Леннарда-Джонса, изображенных на рис. 3, показывает, что эффект длительности столкновения сильно влияет на форму ВКФС при малых временах. В случае реальных жидкостей (а мы полагаем, что потенциал Леннарда-Джонса хорошо описывает свойства реальных жидкостей) ВКФС при малых  $t$  имеет гауссову форму, а в случае твердых сфер выглядит как экспонента. Можно убедиться, что площадь под кривой ВКФС для системы твердых шаров приблизительно на 25% меньше, чем соответствующая площадь для

жидкости с потенциалом Леннарда-Джонса. При этом сравнении диаметр твердой сферы выбирается так, чтобы при данных  $\rho$  и  $T$  высота первого структурного максимума, полученного из решения уравнения Перкуса-Йевики для твердых сфер, совпадала с аналогичной величиной для реальной жидкости [93].

## **ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБЪЕКТОВ**

### **2.1. Функциональные возможности программы *HyperChem***

Работа в HyperChem начинается с входа пользователя в рабочее пространство программы. Внешний вид окна среды HyperChem показан на рис. 6. Вверху экрана, как и в других приложениях Windows, располагается главное меню, чуть ниже его находится панель управления. Окно посередине – поле визуализации. Здесь будут изображаться все нарисованные нами молекулярные структуры. По умолчанию поле визуализации имеет черный фон. При желании можно цвет фона изменить на любой цвет, представленный в палитре программы, в пункте Preference (настройки) главного меню File (файл). В нижней части программы располагается статусная строка, в которой в зависимости от режима работы программы отображается ход вычислительного процесса, подсказки или результаты вычислений. В правом углу строки состояния высвечивается сокращенное название модуля вычислительного алгоритма, который в данный момент используется программой. Принцип работы программы таков, что для конкретной молекулярной модели, загруженной в окне визуализации, можно решать однотипные задачи, например, минимизировать энергию

молекулы, используя различные методы компьютерной химии. Выбор метода производится в меню Setup главного меню. В частности, буквы PM3 в правом нижнем углу экрана свидетельствуют, что рабочим расчетным методом в данный момент является полуэмпирический квантово-химический метод PM3.

Процесс создания и редактирования молекулярных структур в HyperChem отличается от аналогичных процессов в других программах.

Простейшим способом создания молекулярной структуры является графическое изображение двумерной структурной формулы данного соединения в каком-то двумерном химическом редакторе, с которым HyperChem поддерживает интерфейс через буфер обмена Windows, и копирование этой формулы в поле визуализации.

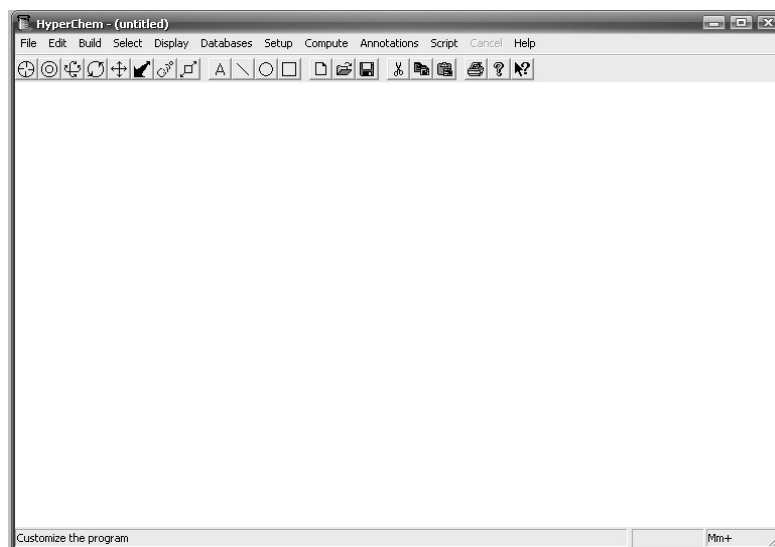


Рис. 6. Рабочая область HyperChem

Некоторые заготовки молекул (например, аминокислоты, кристаллы, полимеры) можно добавлять из главного меню DataBase (базы данных). Кроме того, каталог Samples(примеры) содержит массу уже готовых органических и неорганических соединений.



В отличие от программ ChemOffice, HyperChem не позволяет создавать молекулярные структуры сразу по названию или брутто-формуле. Поэтому при отсутствии других химических программ основным способом создания молекулярных структур в HyperChem является отрисовка их из простейших элементов или редактирование заготовок из базы данных непосредственно в окне визуализации. Порядок создания трехмерной модели следующий. Сначала в поле визуализации из атомов, составляющих скелет молекулы (углерод, кислород, азот и т.д.), создается двумерная модель. При этом можно не слишком заботиться о геометрической форме молекулы: длинах связей и валентных углах. Главное, чтобы была воспроизведена правильная топологическая структура. Затем при помощи пункта Add H & Model Build (добавить водород и построить модель) пункта Build (строение) главного меню осуществляется преобразование этой структуры в трехмерную. В процессе преобразования программа автоматически добавляет к скелету нужное количество атомов водорода и устанавливает общепринятые в химии значения длин связи и валентных углов между атомами.

Для создания атомов и связей молекулы служит клавиша Draw. Чтобы создать новый атом, нажмем эту клавишу и щелкнем мышью в любом месте поля визуализации. Возникший в данной точке кружочек будет символизировать положение нового атома. По умолчанию в программе рабочим атомом установлен углерод. Для того чтобы изменить тип атома, необходимо дважды щелкнуть на кнопке Draw, после чего появится периодическая таблица элементов Д.И. Менделеева с кнопками для выбора атомов. При помощи кнопки

Properties (свойства) для выбранного атома можно открыть справочное окно, в котором собрана полезная информация о соответствующем элементе. Для того чтобы создать связь, необходимо провести линию с нажатой левой клавишей мыши. Щелчок левой клавишей мыши уже на созданной связи увеличивает ее порядок (делает связь двойной, тройной); щелчок правой кнопкой мыши уменьшает порядок связи.

Выберем в качестве рабочего атома углерод и создадим для примера модель молекулы Неонола 9/6 [35, 37, 38]. Создание цепочки связей производится проведением нескольких последовательных линий в нужном направлении. Неудачно созданные связи или атомы удаляются правой клавишей мыши. После недолгих усилий получим структуру наподобие представленной на рис. 7.

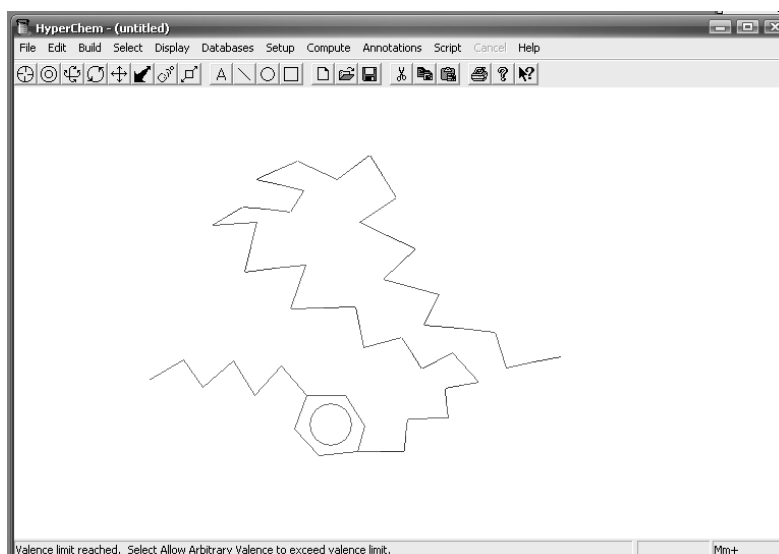


Рис. 7. Структура Неонола 9/6 без водорода

Для нормализации созданной структуры и преобразования ее в трехмерную модель выберем пункт Add H & Model Build пункта Build главного меню. Модель автоматически преобразуется в окне визуализации в следующий вид (рис. 8).

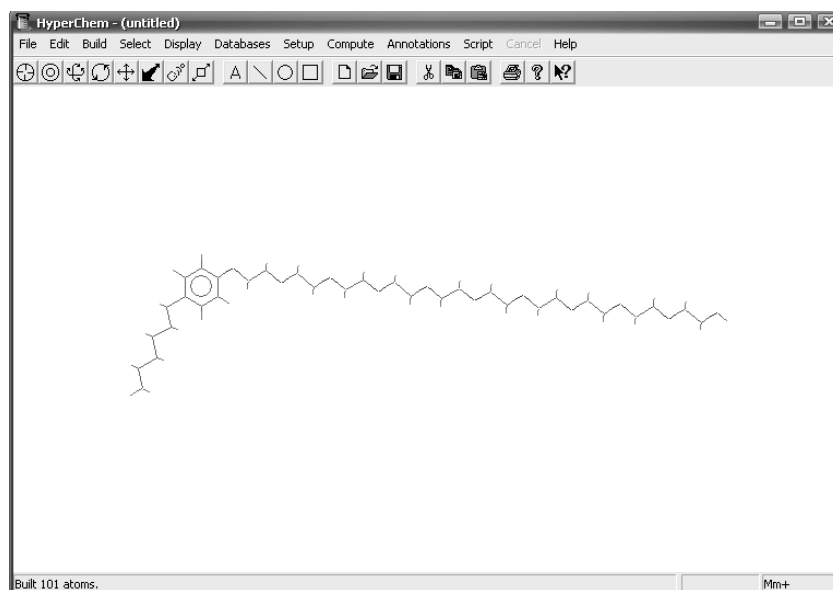


Рис. 8. Структура Неонола 9/6 с водородом

Вид представления молекулы на экране можно изменить путем установки нужной опции в пункте меню Display\Rendering (отображение \ визуализация). Здесь существует широкий выбор настроек, позволяющий подобрать форму представления модели, в наибольшей мере отвечающую задачам анализа. По качеству трехмерные модели не уступают аналогичным моделям, полученным в других программах. Каждый из методов отображения по-своему хорош и имеет ряд дополнительных настроек во вкладках (рис. 9).

Измерение физических характеристик молекулярных структур осуществляется с использованием различных техник выделения. Путем выделения различных частей молекулы можно измерять длины связей и углы, а также отображать характеристики атома, такие, как заряды и x, y, z координаты. Проиллюстрируем процесс измерения геометрических параметров модели на примере. Откроем программу HyperChem и выберем инструмент рисования (Drawing tool).

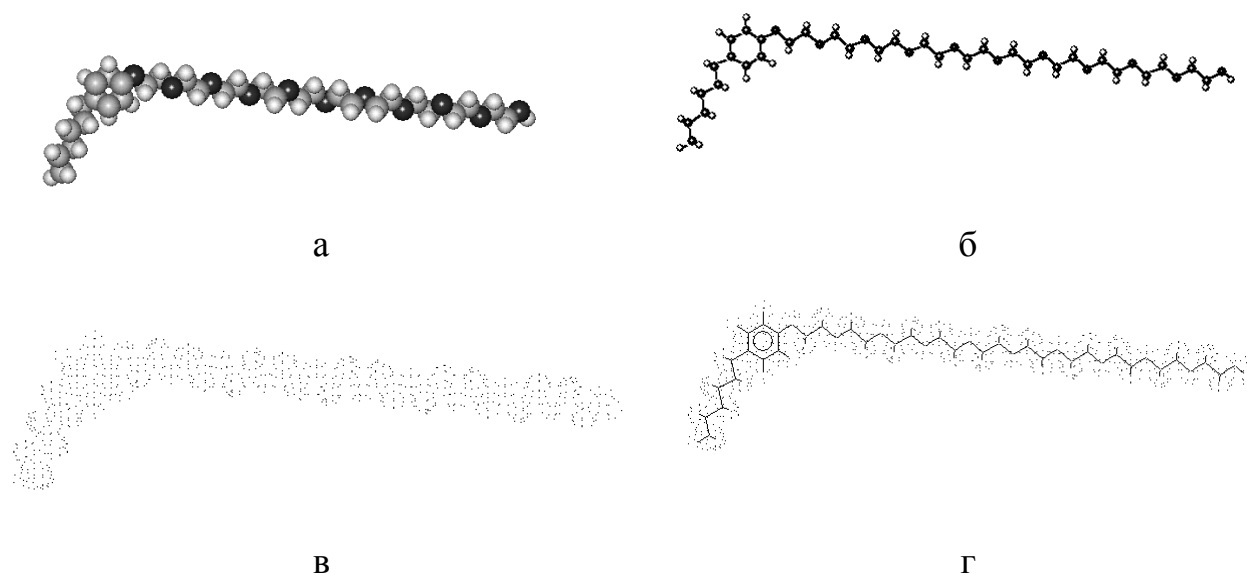


Рис. 9. Структура Неонола 9/6 в различных вариантах представления трехмерной модели: а) представление в виде Balls; б) представление в виде Balls&Cilinders; в) представление в виде Dots; г) представление в виде Sticks&Dots

Необходимо убедиться, что базовым элементом является углерод. Нарисуем молекулярную структуру согласно рис 10.

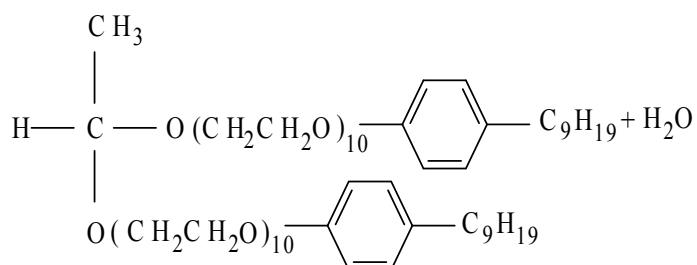


Рис 10. Моделируемая молекулярная структура Феноксола 9/10 [34]

Для того чтобы сделать кольцо ароматическим, дважды кликнем по кольцу. Кольцо отображается с пунктирными линиями. Изменим тип атомов с базового углерода на кислород там, где это необходимо. Откроем диалоговое окно таблицы элементов и установим базовый элемент на кислород. Щелкнем по базовому углероду на модели, которую строим, чтобы изменить его на кислород. Чтобы расставить метки-символы для атомов, выберем пункт Labels в меню Display: появится диалоговое окно Labels (метки). Выберем Symbol (символ) в

качестве атомной сетки, а затем нажмем ОК. Преобразуем рисунок в 3-D структуру. Перед началом этой процедуры необходимо проверить, чтобы пункт Explicit Hydrogens в меню Build не был выбран. Дважды щелкнем по кнопке Selection tool. Вместо того чтобы выбирать пункт Add H & Model Build пункта Build главного меню, можно вызвать молекулярный построитель двойным щелчком на Selection tool. Структура должна выглядеть следующим образом (рис. 11).



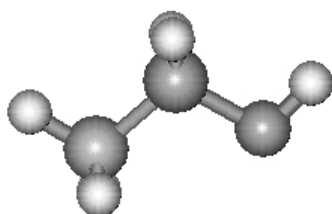
Рис. 11. Структура молекулы  
Феноксола 9/10 [34]

Структура может быть ориентирована как угодно, в зависимости от позиционирования исходных атомов. Иногда молекулярный построитель переориентирует структуру молекулы. Молекула строится с некоторым постоянным (по умолчанию) набором параметров.

Измерение этих параметров является очень важной задачей. Чтобы получить информацию по характеристикам атомов, прежде всего проверим в меню Select, чтобы пункт Atoms был выбран, а Multiple Selection – нет. Нажмем кнопку Selection tool. Выберем атом кислорода. Отмеченный атом подсвечивается, и характеристики атома появляются в строке состояния. Проверим, что в строке состояния отображаются: атомный номер, тип атома, заряд для силового поля MM+ молекулярной механики. Также отображаются  $x$ ,  $y$ ,  $z$  координаты атома. Пункты меню Build, такие, как Set Atom Type, Set Charge, Constrain Geometry, становятся активными. Это дает

возможность определить пользовательские параметры атома для молекулярного строителя. Для отмены выделения щелчком правой кнопкой мыши в свободном поле рабочего окна. Выберем другие атомы и сравним их характеристики с характеристиками, показанными в строке состояния.

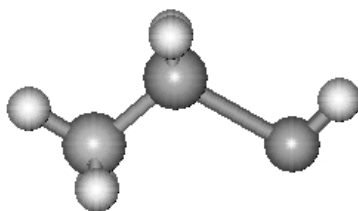
Если выбрать связь, а не атом, то в строке состояния будет отображена информация по этой связи. HyperChem имеет библиотеку стандартных длин связей между атомами определенного типа и гибридизации. Если соответствующей длины связи в библиотеке нет, программа для молекулярного построения использует среднее от ковалентных радиусов двух атомов. Чтобы измерить длину связи, щелкнем по *углерод-кислородной* связи, как показано на рис. 12. Связь будет подсвечиваться, а ее длина будет отображена в строке состояния.



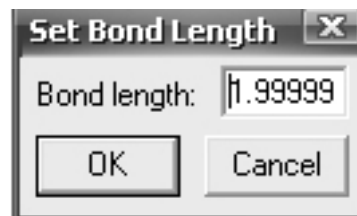
а



б



в



г

Рис. 12. Измерение длины связи атомов C-O в молекуле этанола,  $d_{C-O}=1,43427 \text{ \AA}$ : а) выделение связи C-O; б) базовая установка длины связи C-O; в) измененная длина связи C-O в рабочем окне; г) измененная длина связи C-O в меню Set Bond Length

Откроем меню Build. Когда выбрана связь, пункт Constrain Bond Length становится доступным. Это дает возможность изменять длину связи, определив таким образом пользовательскую длину связи для молекулярного строителя. Для того чтобы изменить расстояние между атомами выделенной связи, откроем пункт меню Edit. При выделенной связи в нем становится доступным пункт Set Bond Length (установить длину связи). При выборе его открывается поле (рис. 12, б), в котором отображена текущая длина связи. Изменив ее значение и нажав кнопку ОК, получим новое значение расстояния между атомами выделенной связи (рис. 12, в, г). Для того чтобы измерить валентный угол между тремя смежными атомами, удерживая левую кнопку мыши, проведем указатель мыши между двумя атомами, которые соединим общим третьим атомом. Например, удерживая нажатой левую кнопку мыши, соединим связанные с углеродом атомы углерода и кислорода (рис. 13).

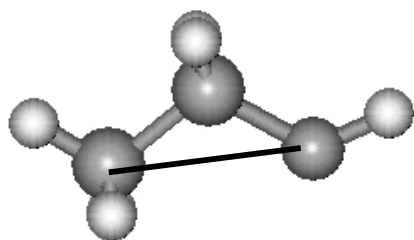


Рис. 13. Валентный угол в молекуле этанола,  $\alpha = 112.913^\circ$

Выделенный угол будет подсвечен, а его величина появится в строке состояния. Валентные углы, устанавливаемые по умолчанию молекулярным строителем, базируются на гибридизации и могут быть тетрагональными ( $109^\circ$ ), тригональными ( $120^\circ$ ) и линейными ( $180^\circ$ ). Следует обратить внимание на то, что, когда мы выбираем валентный угол, пункт Constrain Bond Angle в меню Build становится активным, что позволяет установить новое пользовательское значение валентного

угла. Для изменения валентного угла можно воспользоваться теми же шагами, что и в случае изменения длины связи. Для измерения расстояний и углов между валентно-несвязанными атомами включим пункт Multiple Selection в пункте меню Select. В этом случае при последовательном выделении нескольких атомов предыдущее выделение не будет отменяться. Для отмены выделения атома щелкнем на нем правой кнопкой мыши. Если выделить два валентно-несвязанных атома, то в статусной строке автоматически будет отображено расстояние между ними (рис. 14).

При выделении трех валентно-несвязанных атомов в статусной строке будет отображено значение угла, который они образуют (Improper angle). При выделении четырех валентно-несвязанных атомов статусная строка будет отображать значение двугранного угла между ними (Improper torsion angle).

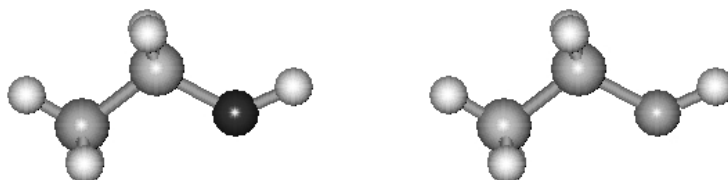


Рис. 14. Измерение расстояния между валентно-несвязанными атомами,  $D_{C^1-O^2} = 9,84615 \text{ \AA}$ , где  $C^1$  и  $O^2$  – атомы углерода и кислорода соответственно 1-й и 2-й молекулы этанола

При расчете энергии чаще всего пользуются нахождением теплоты образования соединения из составляющих его элементов в состоянии идеального газа при температуре 298 К. Она вычисляется в виде разности между суммой экспериментальных значений теплот образования составляющих молекулу изолированных атомов и



энергией атомизации  $E_{\text{atom}}$ . Энергию атомизации рассчитывают по формуле:  $E_{\text{atom}} = E_{\text{el}} + E_{\text{nuc}} + E_{\text{isol}}$ , где  $E_{\text{el}}$  – потенциальная энергия электронов в молекуле, вычисляемая методом Хартри-Фока;  $E_{\text{nuc}}$  – энергия электростатического взаимодействия ядер;  $E_{\text{isol}}$  – энергии изолированных атомов, рассчитанные полуэмпирическим методом в выбранной параметризации.

Прежде чем искать энергию химического соединения, необходимо исходные молекулы геометрически оптимизировать. Под оптимизацией геометрии понимается поиск молекулярной структуры – координат атомов, при которых система имеет наименьшее значение энергии. Цель оптимизации геометрии, как правило, заключается в отыскании наиболее устойчивых молекулярных структур. Помимо этого оптимизация геометрии часто проводится перед началом молекулярно-динамических экспериментов.

Поверхность потенциальной энергии многоатомной модели имеет обычно кроме глобального минимума также и большое количество локальных минимумов. Используемый в программе HyperChem итерационный алгоритм оптимизации не позволяет отыскивать глобальный минимум. Найденный в результате оптимизации экстремум может быть глобальным, а может и не быть. Поиск экстремума всегда заканчивается минимумом, ближайшим к стартовой конфигурации системы. Поэтому при необходимости отыскания глобального минимума, т.е. наиболее устойчивого состояния молекулярной системы, следует проводить оптимизацию из разных начальных точек, сравнивая затем значения энергии в точках различных локальных экстремумов. Большую помощь при

этом могут дать соображения симметрии, а также предварительные знания о геометрии модели в наиболее стабильном состоянии. Координаты экстремумов, найденные с помощью различных методов компьютерных расчетов, как правило, не совпадают. Поскольку процедура оптимизации может занимать значительное время, целесообразно начинать поиск из точки, наиболее близкой к ожидаемому экстремуму. Эту точку можно найти, проводя предварительный поиск с помощью метода менее надежного по сравнению с выбранным, но более быстродействующего. Например, перед поиском экстремума квантово-химическими методами целесообразно оптимизировать молекулярную структуру с помощью молекулярной механики. В рамках неэмпирических квантово-химических расчетов рационально проводить оптимизацию не сразу в расширенном базисе, а сначала в минимальном, а потом в расширенном. В пределах выбранного метода компьютерной химии точность отыскания экстремума зависит от используемого алгоритма оптимизации и принятого критерия окончания поиска. В HyperChem пользователь может выбрать один из нескольких предложенных вариантов алгоритмов оптимизации, а также установить критерий окончания поиска или по величине нормы вектора градиента, или по максимальному числу итераций. Необходимо иметь в виду, что все алгоритмы оптимизации, используемые в программе, относятся к классу градиентных методов оптимизации. Условием окончания поиска в них является минимальная величина градиента функции отклика, т.е. найденная в результате критическая точка может являться точкой экстремума, а может быть и седловой точкой.

Поэтому после окончания поиска иногда требуется дополнительное исследование, для того чтобы установить, что найденная точка действительно является точкой минимума целевой функции. Одним из вариантов такой проверки является повторный запуск процесса оптимизации из разных начальных конфигураций молекулярной модели.

В программе HyperChem для оптимизации геометрии используется пункт Geometry Optimization пункта Compute меню. При его активации открывается вкладка (рис. 15), вид которой несколько изменяется в зависимости от выбранного в пункте меню Setup расчетного метода компьютерной химии.

В левой части вкладки расположена группа радиокнопок, посредством которых можно выбрать алгоритм оптимизации. Доступными алгоритмами являются: метод наискорейшего спуска (Steepest Descent), метод сопряженных градиентов Флетчера-Ривса (Fletcher-Reeves Conjugate gradient method), метод сопряженных градиентов Полака-Рибери (Polac-Ribiere Conjugate gradient method), метод следования собственному вектору (Eigenvector following), блок-диагональный метод Ньютона-Рафсона (Block-diagonal Newton-Raphson). В правой части вкладки расположены поля для задания условия окончания поиска. В качестве условия окончания поиска можно выбрать заданное значение нормы градиента целевой функции (RMS gradient), для которой по умолчанию предлагается значение 0,1 ккал/моль/ангстрем или максимальное количество итераций (maximum cycles). Ниже расположены две радиокнопки In vacuo (в вакууме) и Periodic boundary condition (периодические граничные условия).

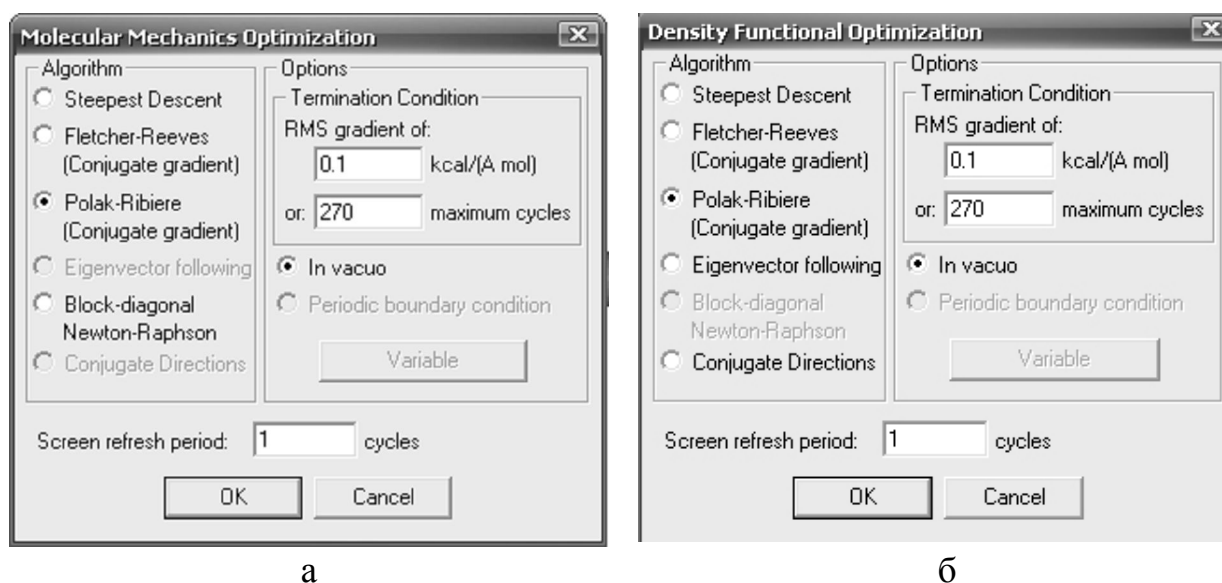


Рис. 15. Вид меню Geometry Optimization при выборе различных расчетных методов расчета: а) Molecular mechanics поле MM+; б) Density Functional methods

По умолчанию установлена опция In vacuo, что соответствует молекулярной структуре в вакууме. Опция периодических условий, применяемая для анализа структур в конденсированной среде, становится активной только после того, как в пункте Periodic Box пункта меню Setup установить параметры ячейки периодичности (рис. 16). Ячейка периодичности представляет собой куб заданных размеров, в котором свободное от исследуемой молекулярной модели пространство программа HyperChem автоматически заполняет молекулами воды. Таким образом, использование ячейки периодичности моделирует поведение рассматриваемой молекулярной системы в водном растворе. При желании можно предварительно освободить куб от молекул воды. В нижней части вкладки оптимизации имеется поле, в котором можно определить, через какое число итераций будет производиться обновление изображения модели в рабочем окне программы (Screen refresh period). По умолчанию обновление производится после каждой

итерации. После нажатия кнопки ОК программа приступает к поиску экстремума, в процессе которого в статусной строке в нижней части рабочего окна отображаются текущее значение энергии, нормы градиента и номер итерации.

Успешное завершение поиска подтверждается в статусной строке сообщением `Convergence = YES` (сходимость достигнута). Если поиск завершен по максимальному числу итераций, а не в результате достижения заданного значения нормы градиента, то для сходимости будет выдано сообщение `Convergence = NO`. В рабочем окне после окончания поиска будет отображено состояние модели на момент последней итерации, а в статусной строке – последнее значение энергии и градиента.

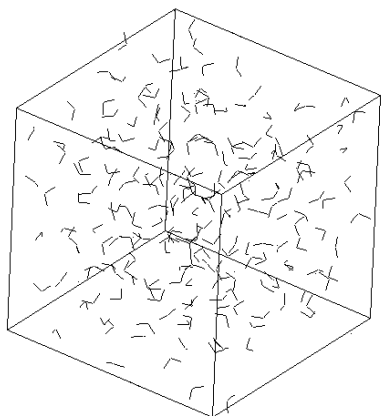


Рис. 16. Ячейка с молекулами воды

Скорость сходимости процесса оптимизации зависит от свойств модели и от выбранного алгоритма. При неудачных обстоятельствах итерационный процесс движения к оптимальному состоянию может затянуться или вообще зациклиться. Прервать процесс оптимизации можно, нажав `Cancel` в меню программы. В некоторых случаях выбор другого алгоритма может исправить ситуацию и ускорить достижение экстремума.

Выбор метода расчета энергии при молекулярно-динамическом моделировании осуществляется так же, как и при решении других задач компьютерной химии: в пункте меню `Setup` выбором и

заданием требуемых опций в одном из пунктов: Molecular Mechanics (молекулярная механика), Semi-empirical (полуэмпирические), Ab Initio (неэмпирические). Запуск программы молекулярно-динамического моделирования и настройка необходимых опций производится с использованием пункта Molecular Dynamics пункта меню Compute. При этом открывается окно молекулярной динамики (рис. 17) Molecular Dynamics Options, в полях которого устанавливаются соответствующие настройки.

В программе HyperChem управление процессом нагревания/охлаждения модели осуществляется непосредственно в процессе интегрирования, здесь режим изменения температуры полностью задается перед началом интегрирования.

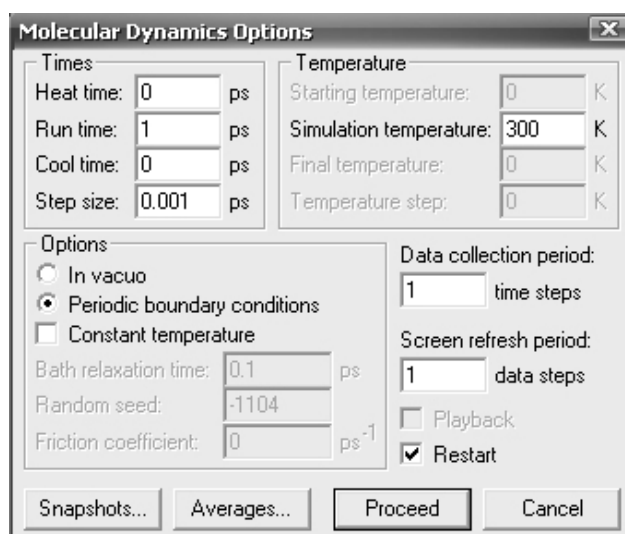


Рис. 17. Окно настроек молекулярной динамики

Весь процесс моделирования разбивается на три стадии:

нагревание (Heating), в процессе которого путем периодической перенормировки скоростей температура системы поднимается от начальной (Starting temperature) до заданной (Simulation temperature);

выдержка (Running), в процессе которой при постоянном значении заданной температуры производится интегрирование заданного времени;

охлаждение (Cooling) от заданной до конечной температуры (Final temperature).

Стадии нагревания и охлаждения могут отсутствовать. В этом случае этап тепловой релаксации, во время которого путем перенормировки скоростей в системе устанавливается заданная температура, и этап выдержки, в процессе которого производится вычисление средних, специально не разделяются. В группе Times расположены поля для задания времени нагревания (Heat time), времени выдержки при постоянной температуре (Run time), времени охлаждения (Cool time) и величины шага интегрирования (Step size). По умолчанию в полях Heat time и Cool time установлено значение 0. При этом в группе полей Temperature доступным является только одно поле Simulation temperature, в котором устанавливается значение постоянной температуры интегрирования. В этом случае процесс осуществляется в одну стадию и представляет собой выдержку при заданной температуре интегрирования. Если установить отличное от нуля значение в поле Heat time, то допустимыми становятся также поле для установки начальной температуры (Starting temperature) и поле для задания шага изменения температуры (Temperature Step). В этом случае интегрирование будет включать две стадии: нагревание и выдержку при постоянной температуре. Если установить отличным от нуля также и значение в поле Cool time, то доступным становится и поле Final temperature, в

нем следует установить температуру, до которой необходимо охлаждать после выдержки при постоянной заданной температуре, т.е. в этом случае процесс будет включать все три стадии изменения температуры, а общее время счета будет равно сумме времени нагревания, времени выдержки и времени охлаждения.

Группа Options содержит кнопки выбора типа граничных условий, галку Constant temperature и поле Bath relaxation time для выбора условий изменения температуры. Поля Random seed для установки начальных значений датчика случайных чисел и Friction coefficient в молекулярной динамике не используются и поэтому всегда недоступны.

По умолчанию включенной является только кнопка In vacuo, что соответствует моделированию молекулярной системы в вакууме. Кнопка Periodic boundary conditions становится доступной, только если в пункте меню Setup установить параметры ячейки периодичности. В этом случае у пользователя появляется выбор: моделировать поведение системы в вакууме или в водном растворе с периодическими граничными условиями. Смысл периодических граничных условий в молекулярной динамике состоит в том, что с помощью данного метода решается проблема моделирования системы, включающей бесконечно большое число частиц, — жидкости. Вместо того чтобы решать бесконечно большое число дифференциальных уравнений, соответствующих макроскопической системе, вводят ячейку периодичности, имеющую конечные размеры. На границах ячейки происходит переход между потенциалами взаимодействия и скоростями атомов периодическим образом. Это



означает, что если в процессе интегрирования получается так, что одна из частиц системы выходит из ячейки периодичности, например, через правую границу, то одновременно с этим в ячейку добавляется тождественная ей частица, входящая с той же скоростью через левую границу ячейки. В молекулярной динамике периодические граничные условия широко используются для моделирования любых жидкостей. При этом в качестве молекул жидкой среды могут выступать как собственно молекулы моделируемого вещества (расплав), так и молекулы другой жидкости (раствор). Параметры ячейки периодичности устанавливаются при помощи пункта Periodic Box в пункте меню Setup, при этом открывается форма Periodic Box Options (рис. 18).

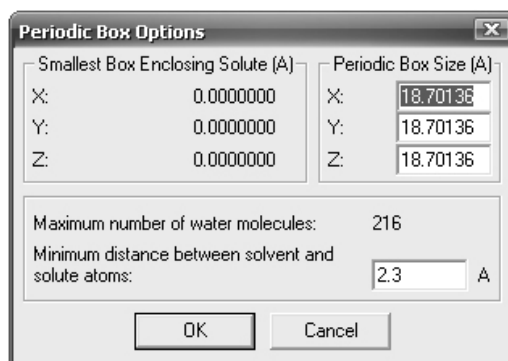


Рис. 18. Окно меню периодической ячейки

выведены для справки размеры прямоугольного параллелепипеда, описывающего исследуемую молекулярную модель в рабочем экране программы. Программа автоматически заполняет свободное от молекулярной модели пространство в ячейке периодичности молекулами воды, при этом ниже выводится сообщение о том, сколько молекул воды разместилось при выбранных размерах ячейки. Поле Minimum distance between solvent

В группе полей Periodic Box Size (размеры ячейки периодичности) необходимо установить размеры по осям x, y, z в ангстремах прямоугольного параллелепипеда, представляющего собой ячейку периодичности. При этом слева в группе Smallest Box Enclosing

and solute atoms (минимальное расстояние между атомами растворителя и растворенного вещества) позволяет регулировать расстояние между ближайшими атомами молекулы воды и атомами моделируемого вещества, находящегося в ячейке. После нажатия кнопки ОК в рабочем окне появляется готовая ячейка периодичности, заполненная молекулами воды и содержащая исследуемую модель (рис. 16). После этого кнопка Periodic boundary conditions в форме Molecular Dynamics Options становится активной, и процесс молекулярно-динамического моделирования в дальнейшем будет производиться с использованием периодических граничных условий.

Кроме изменения периодических условий, в программе HyperChem предусмотрено изменение начальных скоростей (процесс течения жидкости с заданной скоростью). Для того чтобы задать начальную скорость течения исследуемой модели, необходимо в меню Setup использовать пункт Set Velocity (рис. 19), в котором следует изменить значения соответствующих полей.

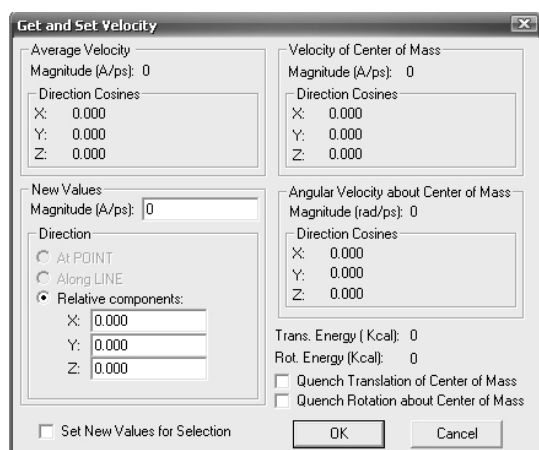


Рис. 19. Панель задания начальной скорости течения исследуемой модели координат (Direction Cosines). В поле Magnitude необходимо

В группе полей Current Values (текущие значения) приведены фактические значения скоростей данного выделенного атома или группы атомов: величина модуля скорости (Magnitude) в единицах ангстрем/пикосекунда и величины направляющих косинусов вектора скорости на оси системы

установить новое значение модуля вектора скорости, а в полях x, y, z установить его направление заданием соответствующих проекций. Кроме того, можно задать направление вектора скорости к выделенной точке в пространстве (At POINT) или вдоль заданной линии (Along LINE). В том и другом случае точка или линия должны быть предварительно определены как именованные выделения при помощи пункта Name Selection пункта меню Select. Если запуск молекулярной динамики производится повторно после остановки с включенной галкой Restart, то для начальных координат и скоростей используются значения, сохраненные в момент прерывания процесса. При запуске молекулярной динамики с выключенной галкой Restart начальным величинам скоростей атомов присваиваются случайные значения. В этом случае значение полной энергии также будет сохраняться постоянным, но заранее его оценить при этом невозможно (см. рис. 19).

Способ интегрирования уравнений движения при постоянной температуре реализуется при включенной галке Constant temperature. В этом случае становится доступным поле Bath relaxation time (см. рис. 17). При интегрировании с постоянной температурой полная энергия в процессе численного решения уравнений движения не сохраняется постоянной. Постоянство температуры или изменение ее во времени по заданному режиму достигается путем перенормировки скоростей атомов системы. В зависимости от значений, установленных в группах полей Times и Temperature, можно реализовать три различных режима изменения температуры:

выдержка при постоянной температуре;

нагревание (охлаждение) —> выдержка;

нагревание (охлаждение) —> выдержка —> охлаждение (нагревание).

Если значение  $t_h$  в поле Heat time не равно нулю и значение температуры  $T_1$  в поле Starting temperature меньше значения  $T_2$  в поле Simulation temperature, то значения скоростей атомов через каждые  $p_h$  шагов интегрирования умножаются на постоянный множитель:

$$\lambda_h = \sqrt{\frac{T + \Delta T}{T}}, \quad (20)$$

где  $T$  – текущее значение температуры,  $\Delta T$  – инкремент изменения температуры, устанавливаемый в поле Temperature step [23], а значение  $p_h$  вычисляется по формуле:

$$p_h = \frac{t_h}{\Delta t} \frac{\Delta T}{(T_2 - T_1)}, \quad (21)$$

где  $\Delta t$  – шаг интегрирования по времени, устанавливаемый в поле Step size. После каждой перенормировки средняя кинетическая энергия молекулярной системы  $\langle\langle E_k \rangle\rangle$  возрастает в  $\lambda_h^2$  раз, что эквивалентно повышению температуры [18]:

$$T = \frac{2 \langle E_k \rangle}{3 N k}. \quad (22)$$

Таким образом, температура повышается, пока не достигнет заданного значения  $T_2$ , при котором производится интегрирование в течение заданного времени (Run time). В процессе интегрирования производится сбор данных для последующего статистического анализа. Для того чтобы уменьшить флуктуации температуры при поддержании ее постоянного значения при интегрировании в период сбора данных, в HyperChem используется способ перенормировки скорости атомов.

Суть этого алгоритма состоит в описании процесса релаксации температуры дифференциальным уравнением первого порядка:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_2 - T}{\tau}, \quad (23)$$

где  $\tau$  – время релаксации, задаваемое в виде параметра в поле Bath relaxation time. Такой подход позволяет более глубоко регулировать условия, моделирующие поддержание постоянной температуры системы в контакте с тепловым резервуаром (термостатом) [44]. При этом после каждого  $i$ -го шага интегрирования на стадии выдержки системы при постоянной температуре  $T_2$  скорости атомов  $v_i$  перенормируются в соответствии с уравнением:

$$v_i^{\dagger} = \left[ 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left( \frac{T_2}{T_i} - 1 \right) \right]^{1/2} v_i. \quad (24)$$

Если параметр релаксации  $\tau$  выбран достаточно большим по сравнению с шагом интегрирования  $\Delta t$ , то перенормировка скоростей оказывает незначительный эффект на изменение температуры системы, и она может колебаться в соответствии с изменениями потенциальной энергии. Если параметр  $\tau$  установить равным  $\Delta t$ , то перенормировка скоростей будет производиться на каждом шаге интегрирования, так что система будет находиться в условиях постоянства кинетической энергии. При рациональном выборе параметра  $\tau$  система на стадии сбора данных при интегрировании будет находиться в состоянии, соответствующем термодинамическому равновесию. В этом случае по результатам анализа молекулярно-динамической траектории можно будет оценить термодинамические параметры, например, энтальпию и равновесные значения

межатомных расстояний при данной температуре. Сбор данных о системе (координат и скоростей атомов) может производиться на каждом шаге интегрирования или через большее количество шагов, которое можно задать в поле Data collection period. Этот интервал (data steps) в дальнейшем используется в качестве единичного при определении интервалов, с которыми будет производиться вычисление средних значений и сохранение текущих значений координат и скоростей атомов. Кроме того, в поле Screen refresh period устанавливается количество шагов также в единицах data steps, через которое обновляется изображение молекулярной системы на экране компьютера. Регулировкой этих параметров достигается компромисс между скоростью вычислений и детальностью собираемой информации о молекулярной системе и визуализации ее динамического поведения.

При отличном от нуля значении  $t_c$  в поле Cool time и значении температуры  $T_3$  в поле Final temperature меньше  $T_2$  после стадии выдержки при постоянной температуре будет производиться охлаждение системы, при котором скорости атомов перенормируются [23] с шагом

$$p_c = \frac{t_c}{\Delta t} \frac{\Delta T}{(T_2 - T_3)} \quad (25)$$

на величину  $\lambda_c = \sqrt{\frac{T - \Delta T}{T}}$  до тех пор, пока температура не достигнет значения  $T_3$ . Использование режимов нагревания, охлаждения и выдержки молекулярных систем позволяет проводить изучение различных конформационных и структурных переходов, а также

обеспечивать более надежное нахождение равновесной структуры в глобальном минимуме потенциальной энергии. Последнее достигается сочетанием методов молекулярной динамики и оптимизации геометрии. При оптимизации геометрии с целью поиска структуры, соответствующей минимуму потенциальной энергии, градиентные алгоритмы, реализованные в HyperChem, не дают гарантии нахождения глобального экстремума. Поиск может закончиться в локальном экстремуме или вообще не достигнуть минимума, если поверхность потенциальной энергии имеет впадину. Метод использования молекулярной динамики в данной ситуации получил также название имитации отжига. Суть его состоит в том, что модель с помощью молекулярной динамики нагревается до температуры, при которой в системе начинают свободно происходить различные структурные переходы, а затем производится медленное охлаждение. При таком способе увеличивается вероятность реализации структуры, соответствующей глобальному минимуму потенциальной энергии. После достижения конечной температуры охлаждения производится окончательная оптимизация геометрии системы. В HyperChem имеются необходимые средства для сохранения результатов молекулярно-динамического моделирования и первичной их статистической обработки. Эти возможности реализуются с использованием кнопок Snapshots (моментальные снимки) и Averages (средние) в форме Molecular Dynamics Options. Кнопка Snapshots применяется для создания файлов для записи молекулярно-динамической траектории, а кнопка Averages – для вычисления средних значений и доверительных интервалов

анализируемых параметров, а также для построения их графиков (рис. 17). В качестве данных, сохраняемых в файле результатов молекулярно-динамического эксперимента, можно использовать значения полной энергии молекулярной системы (ETOT), потенциальной энергии (EPOT), кинетической энергии (EKIN), температуры (TEMP), а также значения их среднеквадратических отклонений [71] (соответственно D ETOT, D EPOT, D EKIN, D TEMP), вычисляемых по формуле:

$$D_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2} = \sqrt{R_x(0)}. \quad (26)$$

Для того чтобы в процессе вычислений анализировать также изменение геометрических характеристик модели (расстояний между выбранными атомами, валентных и двугранных углов), необходимо предварительно создать для них именованные выделения (Name Selection). Для этого следует выделить при помощи мыши нужную группу атомов (два атома для создания именованного расстояния, три - для именованного угла и четыре - для создания именованного двугранного угла) и в пункте меню Select выбрать пункт Name Selection. В открывшейся форме в поле Other (другие) следует ввести имя для созданного выделения. Например, если необходимо будет вычислять среднее расстояние между некоторыми атомами углерода и водорода молекулярной модели, нужно выделить их и создать для выделенного расстояния именованное выделение с заданным нами именем. После этого данное расстояние будет доступно при выводе результатов молекулярно-динамического моделирования.

При нажатии кнопки Averages формы Molecular Dynamics Options открывается форма Molecular Dynamics Averages (рис. 20), в



которой можно выбрать параметры модели для вычисления средних, среднеквадратических отклонений и построения графиков. В поле Selection расположены названия параметров модели: энергии, температура и именованные выделения, из них можно выбрать необходимые и поместить их с помощью клавиши Add (добавить) в поля Average Only (только средние) или Avg&graph (средние и график).

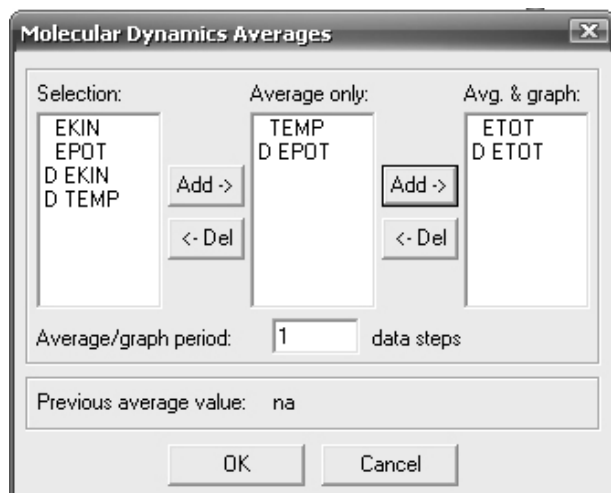


Рис. 20. Внешний вид панели Molecular Dynamics Averages

Кнопки Del используются для отказа от выбора. При размещении параметра в поле Average Only для него будет вычисляться только среднее значение, а в поле Avg&graph кроме этого в ходе вычислений будет построен еще и график. Программа допускает построение

графиков не более чем четырех параметров. Ниже полей выбора в форме имеется поле Average /graph period для задания частоты, с которой будет производиться выборка данных при усреднении и построение графиков. Частота задается числом шагов (data steps) съема данных при интегрировании уравнений движения. После окончания расчетов средние значения параметров, установленных в полях Average Only и Avg&graph, можно посмотреть, если выделить мышью в одном из данных полей требуемый параметр.

Значение среднего будет отображено ниже в поле Previous value (предыдущее среднее значение). Полная запись молекулярно-динамической траектории осуществляется с использованием кнопки

Snapshots. Вид молекулярно-динамической траектории представлен на рис. 21.

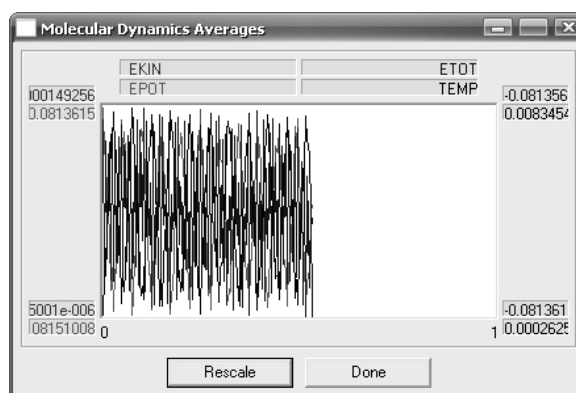


Рис. 21. Вид молекулярно-динамической траектории

## 2.2. Молекулярная механика (ММ)

Выбор в меню Setup пункта, соответствующего молекулярной механике, позволяет использовать классический ньютоновский метод вычислений энергии одной точки, методы равновесной геометрии и молекулярной динамики объектов вместо квантово-механического подхода (одного из полуэмпирических методов или неэмпирического метода Хартри-Фока (*ab initio*)).

В методе молекулярной механики атомы рассматриваются как ньютоновские частицы, которые взаимодействуют друг с другом посредством неких потенциальных полей, задаваемых эмпирически. Потенциальная энергия взаимодействия зависит от длины связей, углов связи, торсионных углов и нековалентных взаимодействий (в т.ч. сил Ван-дер-Ваальса, электростатических взаимодействий и водородных связей). В этих расчетах силы, действующие на атомы, представляются в виде функций координат атомов.

Примечание. Если в рабочей области выделена только часть системы, в расчет будут включаться взаимодействия только выделенной части. При оптимизации геометрии и расчетах методом молекулярной динамики в этом случае только атомы выделенной части будут менять свое положение в пространстве, тогда как невыделенные – нет, при этом в расчетах будут учитываться потенциальные взаимодействия между частями системы.

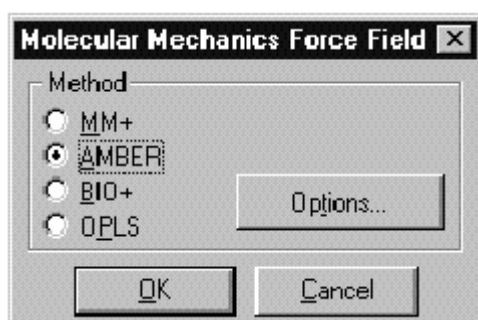


Рис. 22. Выбор силового поля

Для начала расчетов методом молекулярной механики в диалоговом окне необходимо выбрать Force field (силовое поле) - потенциальную функцию для расчетов. Можно выбрать

один из четырех методов (MM+, AMBER, BIO+, OPLS), ссылки на которые представлены в диалоговом окне (рис. 22).

Метод MM+ разработан для органических молекул. Он учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой системы, и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи, что, с одной стороны, делает его наиболее общим, а с другой – резко увеличивает необходимые ресурсы по сравнению с иными методами молекулярной механики. Ряд возможностей изменения параметров этого метода можно получить, нажав кнопку Options в пункте силового поля.

Метод AMBER разработан для белков и нуклеиновых кислот. В нем существует возможность выбора либо опции учета всех атомов

по отдельности, либо опции объединенного атома, под которым подразумевается группа эквивалентных атомов с одинаковыми свойствами. В последнем случае несколько атомов либо их групп обрабатываются как один атом с одним типом.

Метод BIO+ разработан для биологических макромолекул и во многом повторяет AMBER, метод OPLS - для белков и нуклеиновых кислот. Он подобен AMBER, но более точно обрабатывает нековалентные взаимодействия [77].

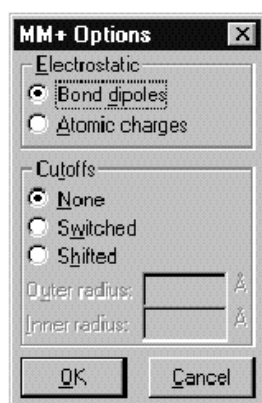


Рис. 23. Выбор свойств силового поля

Диалоговое окно MM+ содержит набор настроек для соответствующего силового поля Electrostatics (электростатика). Нековалентные электростатические взаимодействия рассчитываются с применением взаимодействий дипольного типа или частичных атомных зарядов. Параметр Bond dipoles используется для расчетов нековалентных электростатических

взаимодействий. Значение этого параметра определяется в файле параметров MM+ (рис. 23). Параметр Atomic charges также используется для расчетов нековалентных электростатических взаимодействий. Можно задавать неполные (частичные) атомные заряды посредством вкладки Build пункта Set Charge или можно проводить полуэмпирические или ab initio расчеты, сначала вычисляя частичные заряды для каждого атома методом Малликена.

Cutoffs (отсечение) - этот параметр определяет минимальное расстояние для нековалентных взаимодействий. Switched вводит сглаживающую функцию при расчетах молекул Periodic Box в

периодический ящик. Этот подход позволяет плавно уменьшать слабые взаимодействия вплоть до нуля при перемещении молекулярной системы из внутренней сферы во внешнюю. В этом случае HyperChem устанавливает параметр Switched и значения внутренней (Inner) и внешней (Outer) сфер (Spheres). None – этот параметр необходим для расчета систем в вакууме. Shifted вводит сглаживающую функцию, которая действует на все пространство от 0 до внешней сферы. Эта функция позволяет плавно уменьшать нековалентные взаимодействия до 0.

Outer radius для параметров Switched и Shifted определяет минимальное расстояние, на котором нековалентные взаимодействия становятся равными 0. Обычно значение внешнего радиуса выбирается не менее чем на 4 ангстрема больше, нежели внутренний радиус. Для периодических граничных условий это значение равно половине минимального размера периодического ящика.

Inner radius выбирается только в случае установки Switched cutoffs (это максимальное межатомное расстояние для полного учета нековалентных взаимодействий). В случае выбора периодических граничных условий значение размера внешней сферы выбирается на 4 ангстрема меньше, нежели половина минимального размера периодического ящика, или еще менее, вплоть до 0. Важно, что установки Cutoffs возвращаются к своим стандартным значениям в случае, когда в рабочее поле помещается новая молекула.

Диалоговое окно опций силового поля (Force Field Options Dialog Box) используется для выбора параметров силовых полей AMBER, BIO+ и OPLS. HyperChem хранит значения этих

параметров, исключая параметры Cutoffs, в Registry или в файле chem.ini и использует их для последующих вычислений.

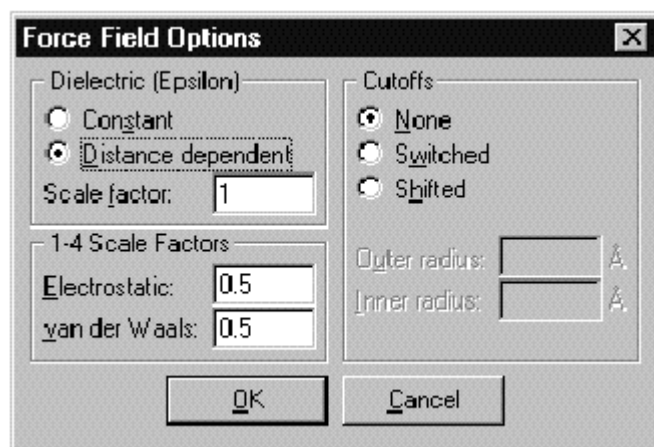


Рис. 24. Выбор опций силы

Параметры Constant (постоянная) или Distance dependent потенциала [57].

Выбор параметра Constant (постоянная) делает диэлектрическую постоянную константой и соответствует

периодическим граничным условиям периодического ящика. Выбор этого пункта соответствует веществу, находящемуся в газовой фазе либо в идеальном растворе.

Выбор параметра Distance dependent (зависимость от расстояния) делает диэлектрическую постоянную пропорциональной межатомному расстоянию (рис. 24). Подобный подход аппроксимирует процесс сольватации в отсутствие идеального растворителя и позволяет ускорять расчеты. Данный параметр рекомендуется использовать при расчетах методом OPLS. Так как данный параметр моделирует присутствие сольвента, его не следует применять, когда молекулы сольвента находятся в моделируемой системе [25].

В случае выбора параметра Constant диэлектрическая постоянная свободного пространства умножается на масштабный множитель Scale factor. В случае выбора параметра Distance dependent диэлектрическая постоянная свободного пространства делится на масштабный множитель Scale factor (межатомное

расстояние). Масштабный множитель должен быть больше или равен 1. По умолчанию он принимается равным 1, что удовлетворяет большинство рассчитываемых систем.

Масштабный множитель 1–4 Scale factor определяет нековалентные взаимодействия между атомами, разделенными в точности тремя связями, умножаемыми на этот множитель.

Параметр Electrostatic (электростатика) модифицирует силу взаимодействия зарядов между атомами, разделенными тремя связями. Этот параметр меняется в пределах от 0 до 1. Для силового поля AMBER и OPLS необходимо использовать 0.5, для BIO+ рекомендуется 1.0, 0.5 или 0.4 в зависимости от набора других параметров.

Van-der-Waals (Ван-дер-Ваальс) модифицирует ван-дер-ваальсовы взаимодействия между атомами, разделенными тремя связями, и меняется в пределах от 0 до 1. Для силового поля AMBER необходимо использовать 0.5, для OPLS – 0.125, для BIO+ - 1.0.

Cutoffs (отсечения) определяет расстояние, после которого нековалентные взаимодействия между атомами не учитываются. Его необходимо вводить для того, чтобы избежать учета взаимодействия атомов с соседями по периоду в случае расчетов в Periodic Box.

Электронную структуру исследуемых молекул в программе HyperChem можно рассчитывать, используя полуэмпирические методы расчета либо неэмпирический метод Хартри-Фока [61], сделав выбор в меню Setup.

### **2.3. Использование кластерных систем для молекулярно-динамического моделирования**

Кластер — это модульная многопроцессорная система, созданная на базе стандартных вычислительных узлов, соединенных высокоскоростной коммуникационной средой. Сейчас слова «кластер» и «суперкомпьютер» в значительной степени синонимы, но прежде чем мы стали с уверенностью об этом говорить, аппаратные средства прошли длительный цикл эволюции. В течение первых 30 лет с момента появления компьютеров, вплоть до середины 1980-х гг., под «суперкомпьютерными» технологиями понимали исключительно производство специализированных особо мощных процессоров. Однако появление однокристалльного микропроцессора практически стерло разницу между «массовыми» и «особо мощными» процессорами, и с этого момента единственным способом создания суперкомпьютера стал путь объединения процессоров для параллельного решения одной задачи. Примерно до середины 1990-х гг. основное направление развития суперкомпьютерных технологий было связано с построением специализированных многопроцессорных систем из массовых микросхем. Один из сформировавшихся подходов — SMP (Symmetric Multi Processing) - подразумевал объединение многих процессоров с использованием общей памяти, что сильно облегчало программирование, но предъявляло высокие требования к самой памяти. Сохранить быстродействие таких систем при увеличении количества узлов до десятков было практически невозможно. Кроме того, этот подход оказался самым дорогим в аппаратной реализации. На порядок более дешевым и практически



бесконечно масштабируемым оказался способ MPP (Massively Parallel Processing), при котором независимые специализированные вычислительные модули объединялись специализированными каналами связи, причем и те и другие создавались под конкретный суперкомпьютер и ни в каких других целях не применялись.

Идея создания так называемого кластера рабочих станций фактически явилась развитием метода MPP, ведь логически MPP-система не сильно отличалась от обычной локальной сети. Локальная сеть стандартных персональных компьютеров, при соответствующем ПО использовавшаяся как многопроцессорный суперкомпьютер, и стала прародительницей современного кластера. Эта идея получила более совершенное воплощение в середине 1990-х гг., когда благодаря повсеместному оснащению ПК высокоскоростной шиной PCI и появлению дешевой, но быстрой сети Fast Ethernet кластеры стали догонять специализированные MPP-системы по коммуникационным возможностям. Это означало, что полноценную MPP-систему можно было создать из стандартных серийных компьютеров при помощи серийных коммуникационных технологий, причем такая система обходилась дешевле в среднем на два порядка.

Вот самые знаменитые суперкомпьютеры с кластерной архитектурой «первого поколения»: Beowulf (1994, NASA Goddard Space Flight Center) — 16-процессорный кластер на процессорах Intel 486DX4/100 МГц; Avalon (1998, Лос-Аламосская национальная лаборатория) — Linux-кластер на базе процессоров Alpha 21164A/533 МГц. Первоначально Avalon состоял из 68 процессоров, затем их число увеличилось до 140; его производительность на тесте

LINPACK 48,6 GFlops\* позволила ему занять 113-е место в 12-й редакции рейтинга самых мощных компьютеров мира Top500 рядом со 152-процессорной SMP-системой IBM RS/6000 SP. Первой отечественной системой, вошедшей в Top500, стал кластер MBC-1000M, изготовленный НИИ «КВАНТ» и Институтом прикладной математики Российской академии наук. Он состоял из 384 узлов на базе процессоров Alpha 21164 компании DEC-Compaq.

Flops (floating point operations per second) — количество операций с плавающей точкой в секунду, единица измерения производительности суперкомпьютеров. GFlops (гигафлопс) — миллиард операций с плавающей точкой в секунду.

Сфера использования кластерных систем сейчас несколько не уже области применения суперкомпьютеров с другой архитектурой: они не менее успешно справляются с задачей моделирования самых разных процессов и явлений. Суперкомпьютерное моделирование может во много раз удешевить и ускорить вывод на рынок новых продуктов, а также улучшить их качество. Например, вместо того чтобы строить дорогостоящие тестовые модели новых автомобилей, а затем разбить их об стенку ради проведения инженерных расчетов, можно быстрее и точнее все посчитать на компьютерных моделях. Благодаря этому многим западным автомобильным концернам удалось сократить срок разработки новой модели автомобиля в пять раз — с 10 до 2 лет. Компьютерная обработка геофизических данных позволяет создавать высокодетализированные модели нефтяных и газовых месторождений, обеспечивая более эффективную, безопасную и дешевую разработку скважин.

Именно развитие кластерных технологий сделало высокопроизводительные вычисления широкодоступными и позволило самым разным предприятиям воспользоваться их преимуществами. Вот как распределяются области применения 500 самых мощных компьютеров мира: 44,3% — добывающая, электронная, автомобильная, авиационная и др. отрасли тяжелой промышленности и машиностроения, чуть более 20% — наука и образование, суперкомпьютерные центры. Более 18% приходится на погодные и климатические исследования, 7% — ядерные, космические, энергетические и военные государственные программы, 3,5% — финансовые компании и банки. Кроме того, в списке есть компании и организации, занимающиеся медициной и разработкой новых лекарств, компьютерной графикой, перевозками, торговлей, производством продуктов питания, консалтингом и государственным управлением.

Сегодня можно говорить о том, что кластерные системы успешно применяются для всех задач суперкомпьютинга — от расчетов для науки и промышленности до управления базами данных. Практически любые приложения, требующие высокопроизводительных вычислений, имеют сейчас параллельные версии, которые позволяют разбивать задачу на фрагменты и обсчитывать ее параллельно на многих узлах кластера. Например, для инженерных расчетов (прочностные расчеты, аэромеханика, гидро- и газодинамика) традиционно применяются так называемые сеточные методы, когда область вычислений разбивается на ячейки, каждая из которых становится отдельной единицей вычислений. Эти ячейки обсчитываются независимо на разных узлах кластера, а для

получения общей картины на каждом шаге вычислений происходит обмен данными, распространенными в пограничных областях. Для практических расчетов (3D-анимация, краш-тесты, разведка нефтяных и газовых месторождений, прогнозирование погоды) обычно используются кластеры из 10-200 узлов. При этом основная задача — обеспечение эффективной работы кластера с конкретным приложением. Архитектура кластера должна обеспечивать масштабируемость ПО при увеличении количества узлов, т. е. прирост производительности при добавлении новых вычислительных модулей. Для этого важно правильно выбрать конфигурацию кластера в зависимости от профиля обмена данными между экземплярами программы, запущенными на разных узлах. Здесь нужно учитывать общий объем пересылаемых данных, распределение длин сообщений, использование групповых операций и т.п.

Каждый узел работает под управлением своей копии стандартной операционной системы, в большинстве случаев — Linux. Состав и мощность узлов могут быть разными в рамках одного кластера, однако чаще строятся однородные кластеры. Выбор конкретной коммуникационной среды (интерконнекта) определяется многими факторами: особенностями решаемых задач, требованиями к масштабируемости и т. п. В кластерных решениях применяются такие технологии интерконнекта, как Gigabit Ethernet, SCI, Myrinet, QsNet, InfiniBand. Исходя из всего вышесказанного можно утверждать, что использование кластера позволит оптимизировать процесс расчета моделей сложных структур, таких, как отдельные молекулы (в частности белки), смесей различных веществ,

кристаллов и т.д. Еще раз обратим внимание на класс задач, эффективно решаемых с помощью метода распараллеливания.

Данные задачи встречаются довольно часто. Если значения элементов массива определяются очень сложным выражением, а вычислять их надо многократно, то распараллеливание цикла для вычисления элементов массива может оказаться очень эффективным. В отдельный класс задач выносятся решение систем дифференциальных уравнений, что по своей сути также является обработкой массивов функций, производных и т.д. Но на самом деле эффективными могут также быть вычисления сверток, сумм, функций от каждого элемента массива и т.п. Конечно, не имеет смысла распараллеливать действия над короткими массивами кроме тех случаев, когда собственно вычисления каждого элемента занимают много времени.

При исполнении вложенных циклов обычно эффективно распараллеливаются самые внешние циклы. Однако практически все действия с матрицами (сложение, умножение, умножение на вектор, прямое произведение) могут быть выполнены на кластере. Многие алгоритмы линейной алгебры (но не все) могут быть эффективно распараллелены. Некоторые библиотеки подпрограмм (например, LAPACK) существуют для параллельных машин. Совершенно неэффективно использовать кластеры для работы с матрицами низкой размерности (например,  $3 \times 3$ ). Но можно переписать алгоритм для одновременной обработки нескольких (к примеру, 1000) матриц - обращение, поиск собственных чисел и т.д. При увеличении размера

матриц повышается эффективность работы программы, но возрастает и размер требуемой памяти для хранения матриц.

Во многих областях знания встречаются задачи, которые сводятся к вычислению эволюции объектов, расположенных в дискретных точках и взаимодействующих с ближайшими соседями. Простейшей и, наверно, наиболее широко известной такой задачей является игра "Жизнь". Можно также привести в качестве примера модель магнетиков Изинга, представляющую собой набор спинов (элементарных магнитов), расположенных в узлах решетки и взаимодействующих только с ближайшими соседями. Алгоритм построения эволюции изинговских магнетиков будет во многом идентичен алгоритму игры "Жизнь".

Решение систем дифференциальных уравнений встречается во многих инженерных и научных задачах. В большинстве случаев алгоритмы решения подобных задач можно эффективно распараллелить для обработки на кластерном компьютере. В качестве примеров можно упомянуть такие задачи, как молекулярные модели сплошных сред в статистической физике, инженерные расчеты по распределению нагрузок в сложных конструкциях, модели  $N$  тел (например, расчеты движения космических аппаратов, динамика звездного диска Галактики), газодинамика сплошных сред (особенно, если исследуется многокомпонентная среда), электродинамика и др.

Однако следует учитывать, что параллельность задачи определяется не только ее физическим смыслом, но и выбранным численным алгоритмом. Например, всем известный метод прогонки практически не поддается распараллеливанию. Если единственный

или предпочтительный метод решения вашей задачи - метод прогонки, то затраты на распараллеливание алгоритма скорее всего превысят ожидаемый результат. С другой стороны, метод Монте-Карло идеально подходит для кластерного компьютера. Причем, чем больше процессоров будет в кластере, тем эффективнее будет решаться задача. Практически все варианты явных разностных схем решения дифференциальных уравнений успешно распараллеливаются.

Работа кластерных систем обеспечивается четырьмя видами специализированных приложений, как то: операционные системы (как правило, Linux), средства коммуникации (для вычислительных кластеров это обычно библиотека MPI), средства разработки параллельных приложений и ПО для администрирования кластеров. Для написания параллельных приложений, обеспечивающих взаимодействие между узлами кластера, используются библиотеки программирования MPI. MPI стандартизует набор интерфейсов программирования, на которых можно писать приложения, легко переносимые на различные кластерные архитектуры. Существует несколько популярных реализаций MPI, совместимых с различными типами интерконнектов, среди которых есть как свободно распространяемые, так и коммерческие (например, от компаний Scali, Intel, Verari Systems). Некоторые кластерные приложения вместо интерфейса MPI используют стандартный TCP/IP, но, как правило, с меньшей эффективностью.

*Наиболее популярные параллельные прикладные программные пакеты:*

1) инженерные: CFD, CAD, CAE, т.е. гидро- и газодинамика, прочностной анализ, проектирование и расчет конструкций:

программные пакеты FLUENT компании Fluent, пакеты STAR-CD и STAR CCM+, созданные CD adapco Group, MAGMASOFT от MAGMA, Altair HyperWorks от Altair Engineering и др., в том числе российская разработка FlowVision компании «ТЕСИС»;

расчеты столкновения конструкций и FF.A (конечно-элементный анализ): LS-DYNA от LSTC, программные пакеты от ABAQUS, ANSYS, MSC.Software;

2) поиск новых лекарств, генетика и другие программные пакеты от TurboWorx;

3) ПО для обработки геофизических данных для нефтедобывающей отрасли: программные средства компаний Paradigm, Schlumberger.

Самым простым и наглядным принципом построения кластерных систем реализуется подход разработчиков PVM (Parallel Virtual Machine).

PVM (параллельная виртуальная машина) - это побочный продукт продвижения гетерогенных сетевых исследовательских проектов, распространяемый авторами и институтами, в которых они работают. Общими целями этого проекта являются исследование проблематики и разработка решений в области гетерогенных параллельных вычислений. PVM представляет собой набор программных средств и библиотек, которые эмулируют общецелевые, гибкие гетерогенные вычислительные структуры для параллелизма во взаимосвязанных компьютерах с различными архитектурами. Главной же целью системы PVM является обеспечение возможности использования группы компьютеров



совместно для взаимосвязанных или параллельных вычислений. Вкратце перечислим основные постулаты, взятые за основу для PVM. Конфигурируемый пользователем пул хостов: вычислительные задачи приложения выполняются с привлечением набора машин, которые выбираются пользователем для данной программы PVM. Как однопроцессорные машины, так и аппаратное обеспечение мультимикропроцессоров (включая компьютеры с разделяемой и распределенной памятью) могут быть составной частью пула хостов. Пул хостов может изменяться добавлением и удалением машин в процессе работы (важная возможность для поддержания минимального уровня ошибок).

Прозрачность доступа к оборудованию: прикладные программы могут «видеть» аппаратную среду как группу виртуальных вычислительных элементов без атрибутов или эксплуатировать по выбору возможности специфических машин из пула хостов путем «перемещения» определенных счетных задач на наиболее подходящие для их решения компьютеры.

Вычисления, производимые с помощью процессов: единицей параллелизма в PVM является задача (часто, но не всегда совпадает с процессом в системе UNIX) - независимый последовательный поток управления, который может быть либо коммуникационным, либо вычислительным. PVM не содержит и не навязывает карты связей процессов; характерно, что составные задачи могут выполняться на одном процессоре.

Модель явного обмена сообщениями: группы вычислительных задач, каждая из которых выполняет часть «нагрузки» приложения -

используется декомпозиция по данным, функциям или гибридная, взаимодействуют, явно посылая сообщения друг другу и принимая их. Длина сообщения ограничена только размером доступной памяти.

Поддержка гетерогенности: система PVM поддерживает гетерогенность системы машин, сетей и приложений. В отношении механизма обмена сообщениями PVM допускает сообщения, содержащие данные более одного типа, для обмена между машинами с различным представлением данных. При желании в кластер на основе PVM можно включать узлы под управлением не только различных ОС, но и разнообразных архитектур.

Поддержка мультипроцессоров: PVM использует оригинальные возможности обмена сообщениями для мультипроцессоров с целью извлечения выгоды от использования базового оборудования. Производители часто поддерживают собственные, оптимизированные для своих систем PVM, которые становятся коммуникационными в их общей версии.

Система PVM состоит из двух частей. Первая часть - это «демон» под названием `rvmd3`, часто сокращается как `rvmd`, помещается на все компьютеры, создающие виртуальную машину. (Примером программы-демона может быть почтовая программа, которая выполняется в фоновом режиме и обрабатывает всю входящую и исходящую электронную почту компьютера.) Разработан `rvmd3` таким образом, чтобы любой пользователь с достоверным логином мог установить его на машину. Когда пользователь желает запустить приложение PVM, он прежде всего создает виртуальную машину. После этого приложение PVM может

быть запущено с любого UNIX-терминала на любом из хостов. Несколько пользователей могут конфигурировать перекрывающиеся виртуальные машины, каждый пользователь может последовательно запустить несколько приложений PVM. Вторая часть системы - это библиотека подпрограмм интерфейса PVM. Она содержит функционально полный набор примитивов, которые необходимы для взаимодействия между задачами приложения. Эта библиотека содержит вызываемые пользователем подпрограммы для обмена сообщениями, порождения процессов, координирования задач и модификации виртуальной машины.

Вычислительная модель PVM базируется на предположении, что приложение состоит из нескольких задач. Каждая задача ответственна за часть вычислительной нагрузки приложения. Иногда приложение распараллеливается по функциональному принципу, т. е. каждая задача выполняет свою функцию, например: ввод, порождение, счет, вывод, отображение. Такой процесс часто определяют как функциональный параллелизм. Наиболее часто встречается метод параллелизма приложений, называемый параллелизмом обработки данных. В этом случае все задачи одинаковы, но каждая из них имеет доступ к базе данных и оперирует только небольшой частью общих данных. Схожая ситуация в вычислительной модели ОКМД (одна команда, множество данных). PVM поддерживает любой из перечисленных методов отдельно или в комплексе. В зависимости от функций задачи могут выполняться параллельно и нуждаться в синхронизации или обмене данными, хотя это происходит не во всех случаях.

В настоящее время PVM поддерживает языки программирования C, C++ и Фортран. Этот набор языковых интерфейсов взят за основу в связи с тем, что преобладающее большинство целевых приложений написано на языках C и Фортран, но наблюдается и тенденция экспериментирования с объектно-ориентированными языками и методологиями.

Привязка языков C и C++ к пользовательскому интерфейсу PVM реализована в виде функций, следующих общепринятым подходам, используемым большинством C-систем, включая UNIX - подобные операционные системы. Уточним, что аргументы функции - это комбинация числовых параметров и указателей, а выходные значения отражают результат работы вызова. В дополнение к этому используются макроопределения для системных констант и такие глобальные переменные, как `errno` и `pvm_errno`, которые служат для точного определения результата в числе возможных. Прикладные программы, написанные на языках C и C++, получают доступ к функциям библиотеки PVM путем прилинковки к ним архивной библиотеки (`libpvm3.a`), являясь частью стандартного дистрибутива.

Привязка к языку Фортран реализована скорее в виде подпрограмм, чем в виде функций. Такой подход применен по той причине, что некоторые компиляторы для поддерживаемых архитектур не смогли бы достоверно реализовать интерфейс между C- и Фортран-функциями. Непосредственным следствием этого является то, что для каждого вызова библиотеки PVM вводится дополнительный аргумент для возвращения результирующего статуса в вызвавшую его программу. Также унифицированы библиотечные подпрограммы

для размещения введенных данных в буферы сообщения и их восстановления, они имеют дополнительный параметр для отображения типа данных. Кроме этих различий (и разницы в стандартных префиксах при именовании: `pvm_` - для С и `pvmf_` - для Фортрана), возможно взаимодействие «друг с другом» двух языковых привязок. Интерфейсы PVM на Фортране реализованы в виде библиотечных надстроек, которые в свою очередь после разбора и/или определения состава аргументов вызывают нужные С-подпрограммы. Так, Фортран-приложения требуют прилинковки библиотеки-надстройки (`libfpvm3.a`) в дополнение к С-библиотеке.

### *Используемое программное обеспечение*

Операционная система: Ubuntu Linux v.8.10.

Механизм коммуникации: внутренние механизмы связи PVM, основанные на стандартном транспортном протоколе.

Интерфейс управления кластером: консоль PVM 3.4.2, GNU bash, version 3.2.48.

Компилятор: GCC (GNU Compiler Collection) v.4.3.

Прикладные пакеты программного обеспечения: Gromacs 3.2.1.

### *Основные положения*

Для описания движения атомов или частиц применяется классическая механика. Траекторию движения частиц рассчитывают при помощи аналитической механики.

Силы межатомного взаимодействия можно представить в форме классических потенциальных сил (как градиент потенциальной энергии системы).

Точное знание траекторий движения частиц системы на больших промежутках времени не является необходимым для получения результатов макроскопического характера.

Наборы конфигураций, получаемые в ходе расчетов методом молекулярной динамики, распределены в соответствии с некоторой статистической функцией, имеющей микроканонический вид.

### *Ограничения применимости метода*

Метод молекулярной динамики применим, если длина волны Де-Бройля атома (или частицы) много меньше, чем межатомное расстояние. Также классическая молекулярная динамика не применима для моделирования систем, состоящих из легких атомов, таких, как гелий или водород. Кроме того, при низких температурах квантовые эффекты становятся определяющими, и для рассмотрения таких систем следует использовать квантово-химические методы. Необходимо, чтобы времена, на которых рассматривается поведение системы, были больше, чем время релаксации исследуемых физических величин.

### *Временные и пространственные параметры исследуемых систем*

Метод классической молекулярной динамики позволяет рассматривать системы, состоящие из десятков тысяч атомов на временах порядка сотен наносекунд.

Наиболее наглядными нам показались задачи моделирования диффузии в смеси метанола и воды, а также определения некоторых свойств самой воды. Для этого мы использовали пакет программного обеспечения Gromacs, кроме того, в данный набор включены тесты производительности распределенных систем, что дает нам возможность без дополнительных тестов получить оценку производительности нашей системы по международной методике.

1. Начнем с определения свойств воды.

а) Возьмем стандартный пример системы Gromacs, демонстрирующий моделирование поведения 216 молекул в кубе со стороной 1,86 нм.

б) Далее создаем на основе файла топологии входной файл для программы расчета молекулярной динамики командой:

```
$grompp -v -np 9,
```

где 9 - количество узлов нашего кластера.

в) Запускаем программу эмуляции:

```
$mdrun -v -np 9.
```

г) После расчета из выходных файлов извлекаем всю требуемую нам информацию.

Например, получим радиальное распределение *кислород-кислород*. Файл .ndx содержит в одной группе все атомы кислорода, с помощью утилиты `g_rdf` извлечем эту информацию. При запуске программы требуется задать число групп для обсчета (в нашем случае 1). Далее с помощью пакета Grace визуализируем график и сохраняем его как изображение (рис. 25).

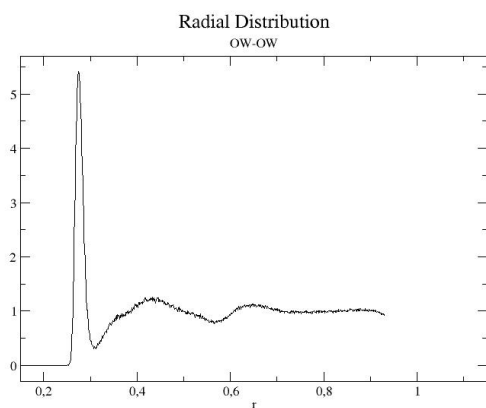


Рис. 25. График радиального распределения О-О

2. Теперь наглядно продемонстрируем процесс диффузии *метанол – вода*. Для этого в конфигурационном файле .mdp укажем температуру смеси. Для наглядности будем брать температуры:

- 100K – вода и метанол в твердой фазе,
- 200K – метанол – жидкость, а вода – твердое вещество,
- 300K - оба вещества – жидкости,
- 400K – оба вещества - газ.

Аналогично первому примеру проводим расчет через mdrun и далее запускаем программу – визуализатор ngmx, выбираем параметры анимации. Демонстрируемые ролики соответствуют ожидаемому поведению системы.

Отчет о производительности системы эксперимента 1 с временным интервалом шага 20 петасекунд и количеством шагов 100000:



# M E G A - F L O P S   A C C O U N T I N G

Based on real time for parallel computer.

RF=Reaction-field   Free=Free Energy   SC=Softcore  
T=Tabulated   S=Solvent   W=Water   WW=Water-Water

	Computing:	M-Number	M-Flop's	% Flop's
	Coulomb (S)	15259.307454	412001.301258	18.1
	Coulomb (W)	1639.964476	132837.122556	5.8
	LJ + Coul (S)	15891.751467	603886.555746	26.5
	LJ + Coul (W)	3279.928952	301753.463584	13.2
	LJ + Coul (WW)	2107.608288	516364.030560	22.6
	Innerloop-Iatom	6337.090326	63370.903260	2.8
	NS-Pairs	4048.248013	85013.208273	3.7
	Reset In Box	129.601296	1166.411664	0.1
	Shift-X	1296.002592	7776.015552	0.3
	CG-CoM	43.200432	1252.812528	0.1
	Sum Forces	3240.006480	3240.006480	0.1
	Angles	108.000216	17604.035208	0.8
	Virial	769.501539	13851.027702	0.6
	Update	648.001296	20088.040176	0.9
	Stop-CM	648.000000	6480.000000	0.3
	P-Coupling	648.001296	3888.007776	0.2
	Calc-Ekin	648.002592	17496.069984	0.8
	Lincs	216.001296	12960.077760	0.6
	Lincs-Mat	1296.007776	5184.031104	0.2
	Shake-V	648.001296	9720.019440	0.4
	Shake-Vir	648.001296	11664.023328	0.5
	Settle	108.000648	34884.209304	1.5
	Total		2282481.37324	100.0
	NODE (s)	Real (s)	(%)	
Time:	7443.000	7443.000	100.0	
		2h04:03		
	(Mnbf/s)	(MFlops)	(ps/NODE hour)	(NODE hour/ns)
Performance:	8.717	306.661	483.676	2.067

## **2.4. Многомасштабное моделирование молекулярной динамики органических жидкостей**

Основной задачей многомасштабного моделирования является возможность проведения моделирования системы молекул с использованием различных способов (масштабов) представления системы, причем данное моделирование должно быть непрерывным. Это необходимо для того, чтобы полученные каким-либо способом данные о перемещениях молекул, об их скоростях, об уровне энергии и температуры не теряли свою значимость, а могли быть далее исследованы [44].

Как правило, моделирование системы, в которой молекулы представлены в полном количестве составляющих их атомов, - это весьма долгий процесс, требующий не только наличия хорошей вычислительной техники, параллельных алгоритмов реализации, но и больших временных затрат человека, осуществляющего процесс моделирования. Зачастую такое подробное исследование системы интересно лишь в некоторые промежутки времени, когда в системе молекул наблюдаются какие-либо особенности поведения, в остальное же время такие детали могут быть не так важны, а важным является исследование эволюции системы, например, смещение молекул друг относительно друга. Таким образом, новый подход должен удовлетворять условиям возможности детального изучения поведения составляющих системы с плавным переходом на моделирование системы, где элементы представлены в более грубой форме: как некие абстрактные объединения (единые элементы) нескольких элементов, которые ранее представляли собой отдельные

составляющие. Так, например, атомную структуру молекулы можно заменять структурой, состоящей из нескольких центров взаимодействия, которую в свою очередь можно представлять в виде одной молекулы, а молекулы можно объединять в группы и так далее [60].

Возможность такого моделирования требует создания соответствующего алгоритма, который будет осуществлять переходы с одного масштабного уровня на другой.

Подобный переход должен удовлетворять ряду требований:

- он не должен требовать больших временных и вычислительных затрат (иначе смысл в его использовании с целью экономии времени пропадает);
- из-за перехода с одного масштабного уровня на другой в системе произойдет скачок термодинамических показателей, поэтому потребуется время на приведение системы к состоянию термодинамического равновесия, следовательно, подход должен гарантировать, что это время будет минимальным;
- метод перехода должен быть универсальным с точки зрения отсутствия принципиальной разницы в выполнении переходов с мелкого масштаба на средний или со среднего на крупный (и в обратную сторону).

В молекулярной физике и ее приложениях в биологии, фармацевтике и др. важным является знание конформаций молекул, расположения всех атомов соседних молекул относительно друг друга (в том числе и атомов водорода). Такую детализацию исследуемых молекул обеспечивают полноатомные модели. В полноатомных моделях рассчитываются взаимодействия всех атомов,

что позволяет достаточно точно моделировать структуру, конформационную динамику и взаимное расположение молекул. Современные задачи, решаемые с помощью компьютерного моделирования, требуют исследования систем, состоящих из сотен тысяч атомов. Такое количество взаимодействующих центров в модельных системах приводит к большим вычислительным затратам, и, как следствие, интервал времени, на котором удастся проследить эволюцию системы, ограничивается единицами наносекунд [59].

Моделирование системы можно ускорить, применив другой подход, суть которого можно выразить в следующем: группы атомов одной молекулы объединяются в единые элементы структуры, образуя «объединенные атомы» или «грубые зерна». За счет сокращения числа взаимодействующих центров и увеличения их массы удастся сократить вычислительную нагрузку для выполнения одного шага моделирования и увеличить временной шаг моделирования.

В монографии предлагается последовательно использовать обе модели для увеличения интервала моделирования без существенной потери важной информации о структуре и динамике молекул. Моделирование должно выполняться последовательно в полноатомной модели и в модели объединенных атомов (при этом можно использовать несколько моделей с разной степенью детализации молекул). Переход от одного этапа моделирования к другому должен осуществляться с минимальным возмущением, вызванным изменением количества и масс взаимодействующих центров, представляющих структуру молекул. Желательно, чтобы координаты и скорости

молекул, а также групп атомов при их слиянии или разделении в процессе перехода к новой модели сохранялись.

В монографии представлен алгоритм перехода от полноатомной модели к модели объединенных или отдельных атомов и наоборот. Данный алгоритм осуществлен на примере моделирования смеси, состоящей из молекул гептана и бензола.

В модели объединенных атомов взаимодействующие центры представляют собой частицы, в которых атомы углерода объединяются со связанными с ними атомами водорода. Координаты этих частиц совпадают с координатами атомов углерода в полноатомной модели. Суть перехода заключается в постепенном приведении полноатомной системы к системе объединенных атомов и, наоборот, в слиянии атомов водорода с атомом углерода для превращения их в «объединенный» атом и в разделении «объединенного» атома на атомы углерода и водорода. Для уменьшения возмущения системы при слиянии и разделении атомов предлагается последовательно сокращать (увеличивать) длины связей между атомами углерода и водорода, при этом изменяя параметры атом-атомных взаимодействий на каждом шаге. Места, на которых будут появляться атомы водорода, получаются не случайно, а из конкретных особенностей строения каждой молекулы, входящей в систему. Далее разберем, каким образом происходит «появление» атомов водорода для различных структур молекул. Рассмотрим молекулу с бензольным кольцом (рис. 26).

Атомы углерода располагаются по кругу (номера 1, 2, 4, 5 и т. д.), атомы водорода (номер 3) появляются вдоль направления

биссектрисы, соединяющей два противоположных атома углерода, в данном случае это атомы с номерами 2 и 5. Следовательно, валентные углы 3–2–1 и 3–2–4 составляют каждый по 120 градусов.

Рассмотрим группы  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  в молекуле гептана (рис. 27) [44].

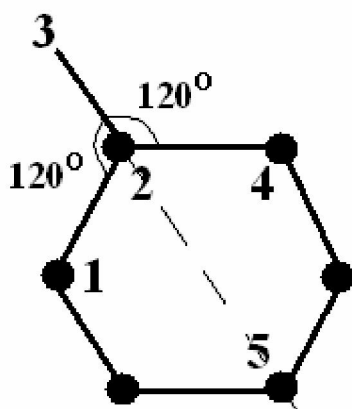


Рис. 26. Появление атомов водорода в бензольном кольце

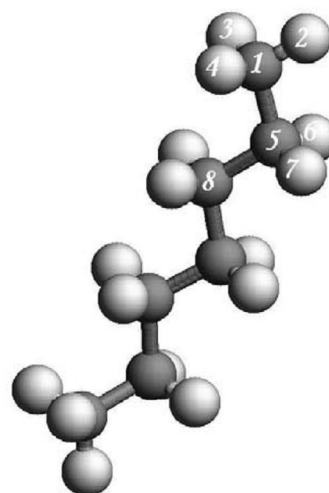


Рис. 27. Молекула гептана

В группе  $\text{CH}_3$  (атом углерода – номер 1, атомы водорода – номера 2, 3, 4) атомы водорода располагаются в вершинах основания правильной треугольной пирамиды, при этом фиксируется положение двугранного угла 2–1–5–8, атомы, составляющие данный угол, располагаются в одной плоскости. Валентные углы 2–1–5, 4–1–5 и 3–1–5 составляют каждый по  $110,7$  градуса, а валентные углы 2–1–4, 4–1–3 и 3–1–2 – по  $107,8$  градуса.

В группе  $\text{CH}_2$  (атом углерода – номер 5, атомы водорода – номера 6, 7) атомы водорода располагаются в плоскости, перпендикулярной плоскости атомов 1, 5 и 8, угол между атомами водорода составляет  $107,8$  градуса.

Таким образом, появление атомов в молекулах при переходе от модели объединенных атомов к полноатомной модели должно быть определенным, т. е. координаты «новых» атомов должны соответствовать равновесным значениям углов между атомами и их равновесному расположению друг относительно друга. Исключение составляет длина валентной связи, которая на первом шаге берется равной  $1/n$  от равновесного значения длины, где  $n$  – число шагов перехода. Соответственно за  $n$  шагов система объединенных атомов приводится к полноатомной системе, где атомы водорода занимают свои равновесные положения и отстоят от атомов углерода на равновесную длину валентной связи. Аналогично происходит и процесс «слияния» атомов водорода с атомами углерода за некоторое число  $n$  шагов [52].

Подобрав экспериментальным путем оптимальное количество шагов, необходимых для перехода от одной системы к другой, мы сможем сократить время, требуемое для последующего приведения системы к состоянию термодинамического равновесия. Таким образом, появляется возможность непрерывного моделирования систем с поочередным использованием полноатомной модели и модели объединенных атомов.

На рис. 28 представлен алгоритм процесса перехода от моделирования полноатомной системы к системе объединенных атомов и наоборот. Данный алгоритм был осуществлен и проанализирован на примере моделирования смеси молекул гептана и бензола, о чем будет рассказано в следующем разделе.

Следует пояснить, что начинать моделирование можно с использования как полноатомной модели, так и модели объединенных атомов. Важными являются промежутки уравнивания системы после переходов от одного масштабного уровня на другой, затраты на время уравнивания системы должны быть минимальными. Следует также отметить, что выбор числа шагов, за которое произойдет переходный процесс, будет осуществлен экспериментальным путем.

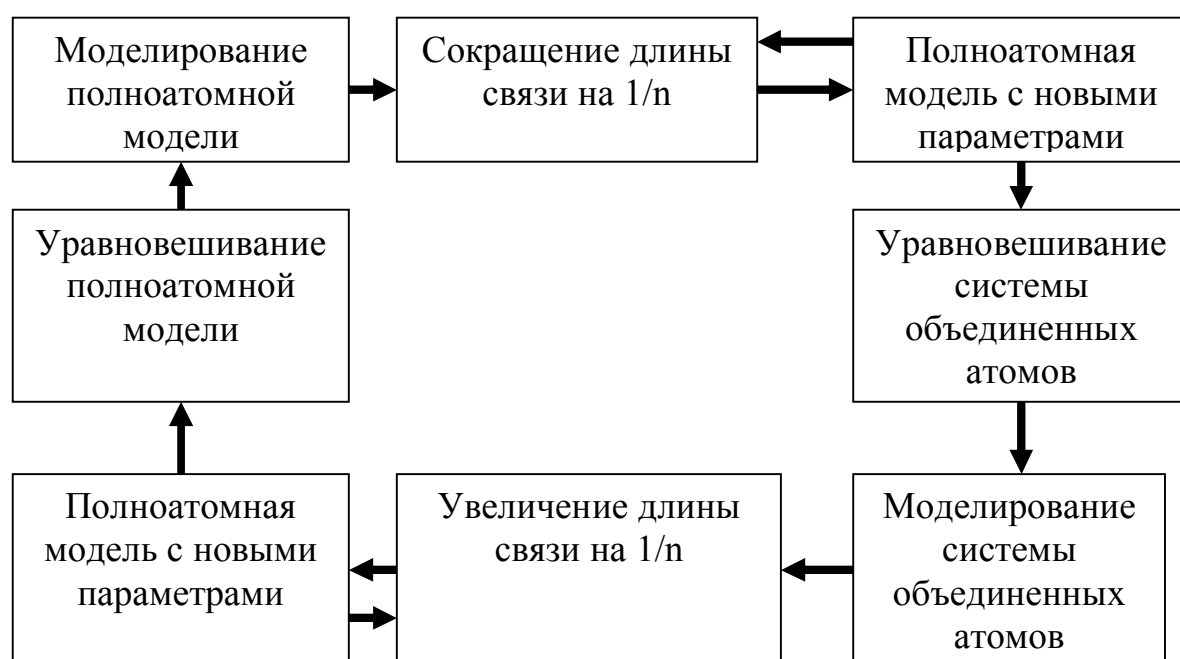


Рис. 28. Алгоритм последовательного моделирования в двух масштабах [61]

### *Использование многомасштабного моделирования на примере смеси молекул гептана и бензола*

Предложенный выше подход к многомасштабному моделированию молекулярной динамики использован при моделировании смеси молекул, состоящей из 108 молекул гептана и 108 молекул бензола. Эта система промоделирована на протяжении 4 нс. Поочередно использованы два различных способа представления



системы: полноатомное и в виде модели объединенных атомов. На рис. 29 [21] изображены молекулы гептана и бензола в полноатомной модели и в модели объединенных атомов соответственно.

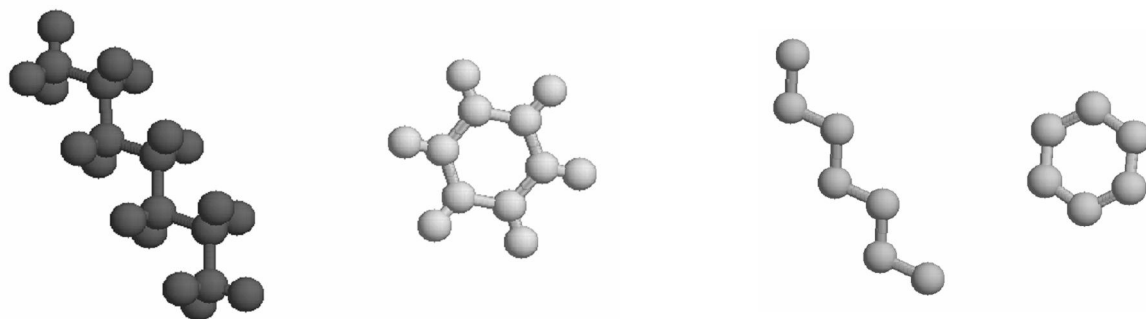


Рис. 29. Молекулы гептана и бензола в полноатомной модели и в модели объединенных атомов

Поясним, что при переходе от одной модели к другой фактически происходит постепенное добавление или удаление атомов водорода (а точнее, их слияние или разделение с атомами углерода).

За начальное представление взята система объединенных атомов, а после некоторого ее моделирования осуществлен плавный переход в полноатомную модель. Далее процесс был уравновешен и потрачено еще некоторое время на моделирование системы в новом представлении, а затем снова был осуществлен переход обратно в модель объединенных атомов, который в очередной раз был уравновешен.

Наиболее важными аспектами для изучения являлись время, затрачиваемое на переходный процесс, изменения термодинамических параметров при таком переходе и, как следствие, время, необходимое на последующее уравнивание системы.

В начальный момент времени молекулы располагались в узлах куба размером  $6*6*6$ , как показано на рис. 30. Затем происходил

процесс уравнивания, после которого молекулы принимали свое произвольное положение (рис. 31).

Переход в полноатомную модель был осуществлен за сто шагов. Оптимальное количество шагов определено экспериментальным путем. Нужно заметить, что в зависимости от исследуемой системы, сложности структуры молекул и термодинамических характеристик число шагов переходного процесса может варьироваться в различных пределах, поэтому необходим индивидуальный подход к каждому новому моделированию. На рис. 32 [18] изображена полноатомная система после перехода. Общий объем молекул в исследуемой системе не изменился, но за счет визуальной интерпретации кажется, что суммарный объем вещества в системе стал больше. Это необходимо лишь для удобства наглядного восприятия.

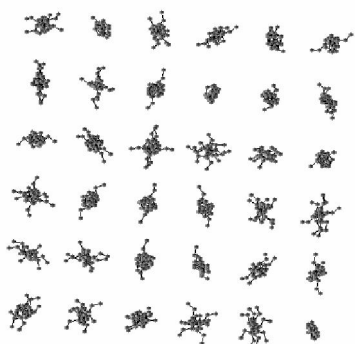


Рис. 30. Начальное расположение молекул в системе



Рис. 31. Расположение молекул после начального уравнивания системы

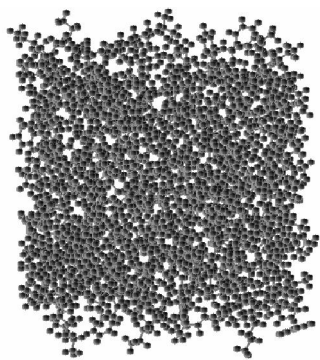


Рис. 32. Полноатомное представление системы после процесса перехода

Увеличив часть полноатомной системы, можно разглядеть структуру молекул. На рис. 33 видно, что молекулы гептана и бензола имеют в своем представлении все атомы, из которых они состоят.

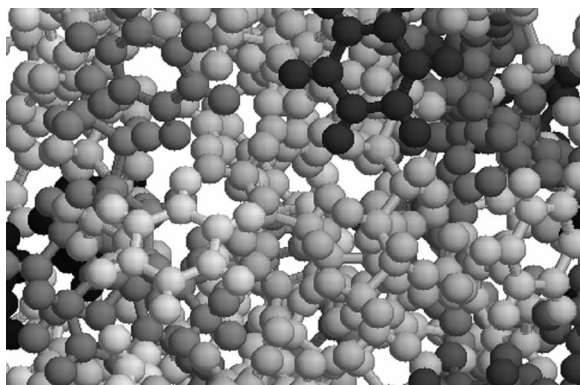


Рис. 33. Увеличенный фрагмент полноатомной модели

После уравнивания системы и некоторого ее последующего моделирования в полноатомном представлении был осуществлен аналогичный переход к модели объединенных атомов (за сто шагов). На рис. 34 показан вид системы объединенных атомов после переходного процесса.

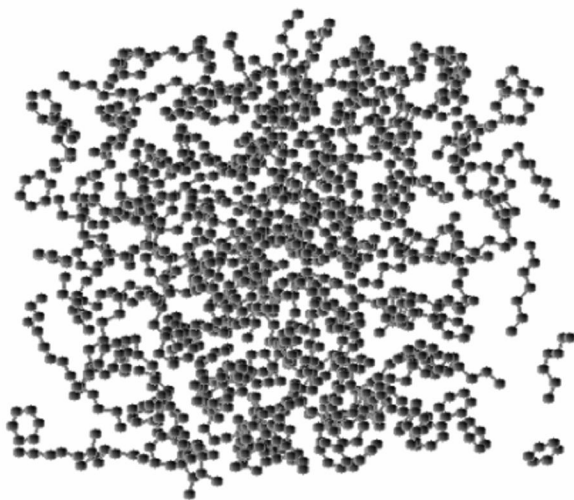


Рис. 34. Вид системы объединенных атомов после переходного процесса [25]

Далее система была приведена к состоянию термодинамического равновесия.

Для проверки работоспособности вышеописанного метода проведено следующее моделирование:

- начальное уравнивание системы объединенных атомов длилось 2,2 нс (1,1 млн. шагов; шаг = 2 фс);
- переход в полноатомную модель осуществлен за 100 шагов;
- уравнивание системы после перехода к полноатомной модели заняло 0,2 нс (200 тысяч шагов; шаг = 1 фс);
- моделирование равновесной полноатомной системы выполнялось в течение 1 нс;
- переход в модель объединенных атомов осуществлен за 100 шагов;
- уравнивание системы после перехода к модели объединенных атомов заняло 0,2 нс (100 тысяч шагов; шаг = 2 фс).

Моделирование в системе объединенных атомов 100 000 шагов (с шагом моделирования 2 фс) требует 1 часа 27 минут реального времени, а в полноатомной системе 100 000 шагов (с шагом = 1 фс) моделируются за 10 часов 11 минут реального времени. Число атомов

в исследованной полноатомной модели составляет 3780, в модели объединенных атомов – 1404. Таким образом, количество межатомных взаимодействий в полноатомной системе в 7,3 раза больше, чем в модели объединенных атомов. За счет использования более грубой модели в нашем случае было достигнуто ускорение по времени в 6,7 раза на один шаг, а по всему времени моделирования - в 13,4 раза, что является очень важным при моделировании больших и вязких систем.

Очевидно, что влияние переходных процессов на общее время моделирования незначительное по сравнению со временем приведения начальной системы к состоянию равновесия.

На рис. 35 представлен график зависимости температуры от времени во время перехода к полноатомной модели.

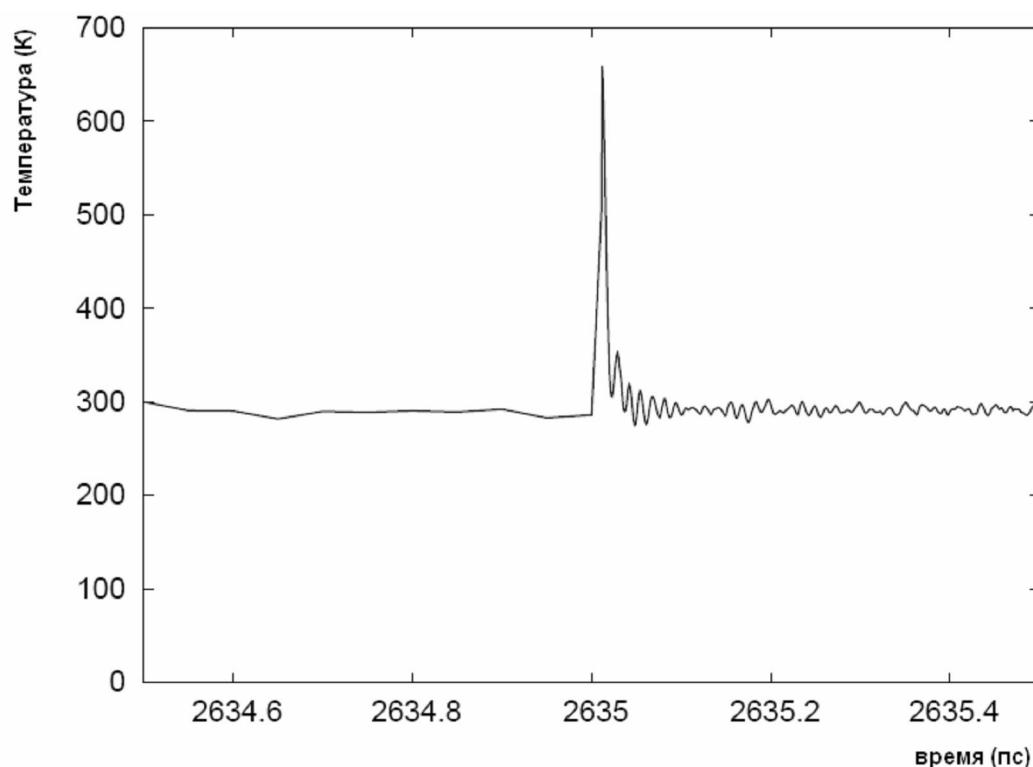


Рис. 35. Зависимость температуры от времени в течение перехода к полноатомной модели [23]

Видно, что происходит скачок температуры при таком переходе, но она быстро приводится к равновесию. Для пояснения рисунка нужно также подчеркнуть, что шаг при моделировании системы объединенных атомов меньше, чем при моделировании полноатомной системы.

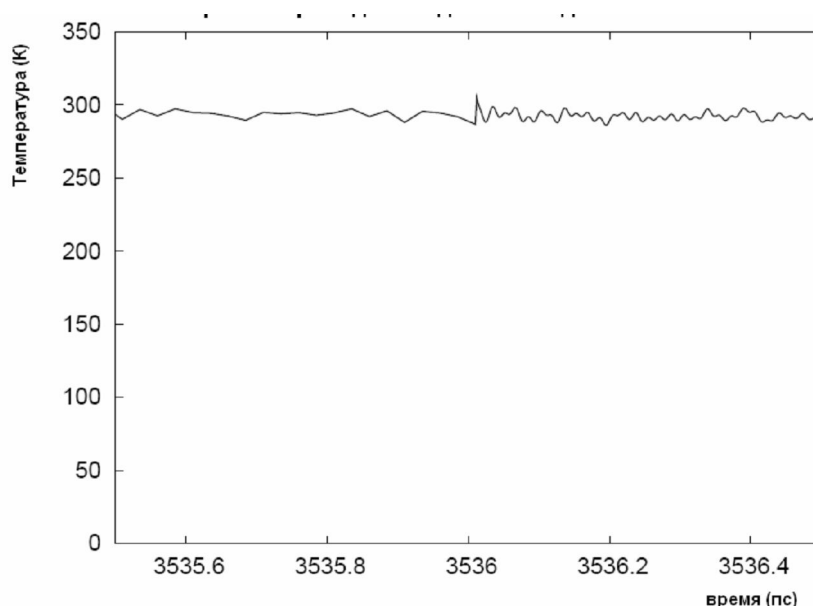


Рис. 36. Зависимость температуры от времени во время перехода к модели объединенных атомов [52]

На рис. 36 представлен график зависимости температуры от времени во время перехода от полноатомной модели к модели объединенных атомов. Скачок температуры в этом случае сравнительно небольшой по сравнению со скачком температуры в предыдущем случае. Температура также быстро уравнивается и приводится к равновесному значению.

В ходе проведенного исследования доказано, что использование различных масштабов представления системы в течение одного

процесса моделирования не отягощает программу сильными временными затратами. Становится возможным длительное непрерывное моделирование поведения органических систем как с необходимым изучением детальной информации о поведении системы, так и с исследованием перемещений и смещений молекул друг относительно друга. В табл. 1 представлено сравнение термодинамических характеристик полноатомной модели и модели объединенных атомов.

Анализируя данные таблицы, приходим к выводу, что применение различных масштабных подходов к представлению системы эквивалентно с точки зрения общих термодинамических характеристик.

*Таблица 1*

Сравнение термодинамических параметров в двух масштабах  
представления системы

<b>Сравниваемые величины</b>	<b>Полноатомная модель</b>	<b>Модель объединенных атомов</b>
Межмолекулярная энергия (кДж/моль)	– 33,20 +/- 0,16	– 32,63 +/- 0,20
Температура (К)	291,85 +/- 1,58	293,03 +/- 3,71
Давление (атм.)	– 1,171 +/- 252,782	– 98,483 +/- 386,487

Рассмотрим отдельно полноатомную модель и модель объединенных атомов. Проанализируем для гептана и бензола значения среднего молекулярного отклонения и коэффициента диффузии в полноатомной системе и в системе объединенных атомов. На рис. 37 представлен график зависимости среднего молекулярного отклонения в полноатомной системе от времени взаимодействия.

Размер молекулы гептана составляет приблизительно 8,7 А, а размер молекулы бензола – приблизительно 4,9 А. Таким образом, для того чтобы молекулы диффундировали в системе, то есть переместились на расстояние, равное хотя бы двум собственным размерам, необходимо моделировать систему более 200 пс (для молекул типа бензола – более 80 пс), что в реальном времени будет соответствовать нескольким неделям моделирования [25].

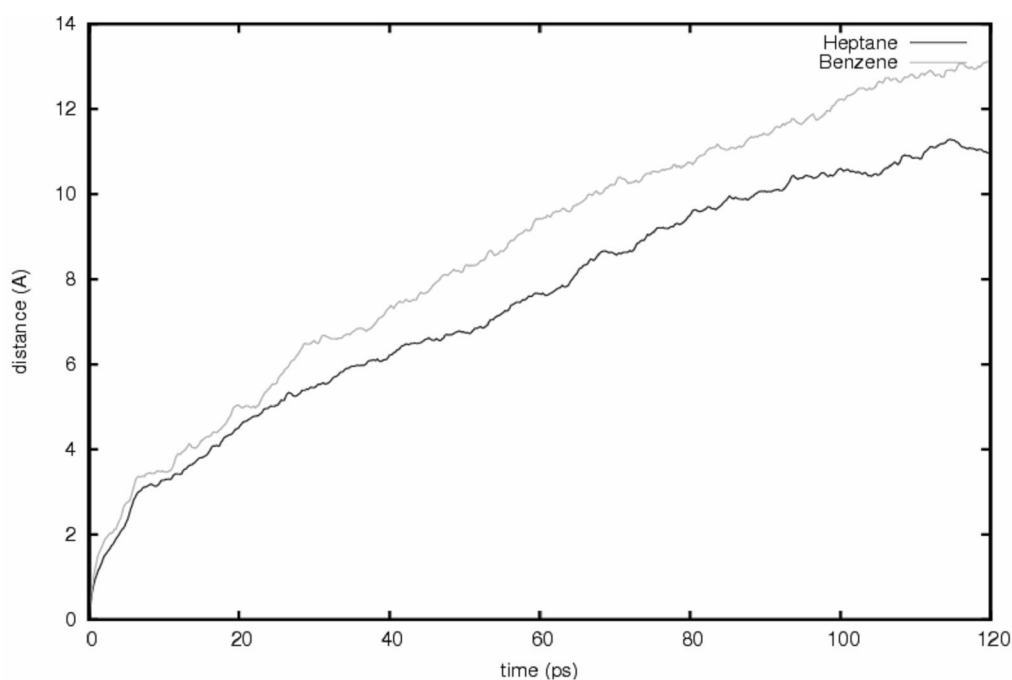


Рис. 37. Среднее молекулярное отклонение в полноатомной системе [23]

На рис. 37 представлен график среднего молекулярного отклонения в системе объединенных атомов. Среднее молекулярное отклонение имеет схожие значения по времени моделирования с полноатомной системой, отличающиеся лишь несколькими десятками пикосекунд, что вполне реально. Большая разница заключается в том, что в случае системы объединенных атомов тратится несколько дней реального времени для того, чтобы молекулы диффундировали, а в случае полноатомной системы –



несколько недель. Следовательно, есть существенное преимущество в применении более грубого представления системы, а используя алгоритм перехода, можно всегда восстановить полноатомную структуру и исследовать систему более детально.

На рис. 38, а, б представлены графики для нахождения коэффициентов диффузии в полноатомной системе и в системе объединенных атомов соответственно.

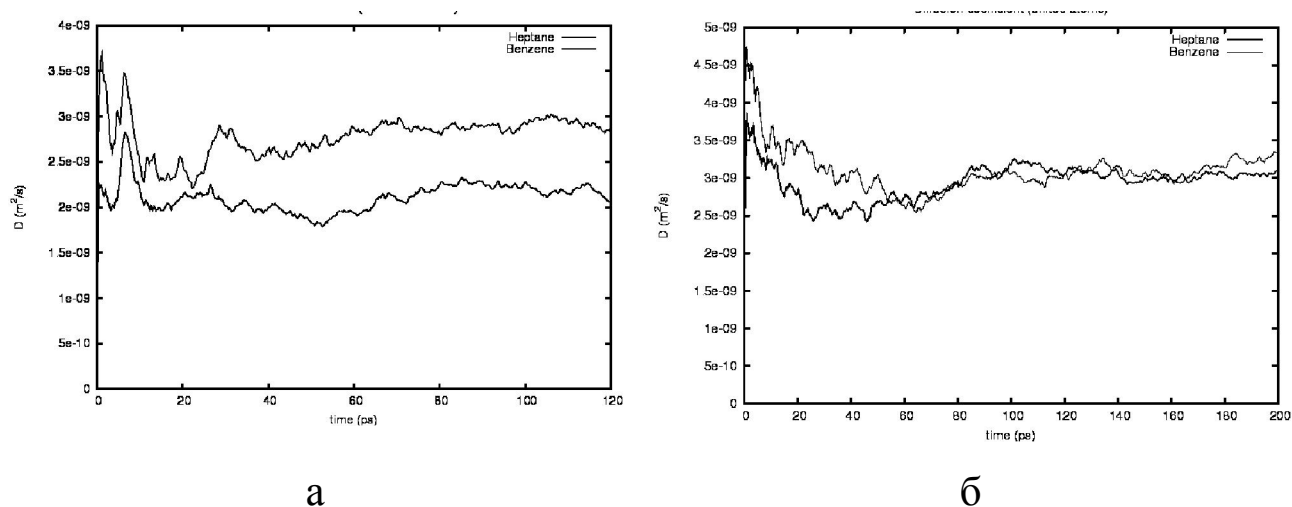


Рис. 38. Определение коэффициента диффузии: а - в полноатомной системе;  
б - в системе объединенных атомов [23]

Для обоих масштабных представлений значение коэффициента диффузии находится в пределах от  $2 \cdot 10^{-9}$  до  $3,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ . Для примера значение коэффициента самодиффузии воды при комнатной температуре составляет  $2,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ , то есть рассмотренная нами смесь – невязкая. Если бы моделировалась более вязкая смесь, например жидкие кристаллы, то время моделирования было бы больше в несколько раз, то есть использование грубого представления для моделирования такой системы существенно сократило бы время моделирования.

В результате проведенного вычислительного эксперимента можно сделать следующие выводы относительно использования многомасштабного подхода к моделированию молекулярной динамики:

- метод многомасштабного моделирования молекулярной динамики в течение одного процесса моделирования не только возможен, но и не отягощает программу большими вычислениями;
- использование такого метода позволит исследовать поведение системы молекул на больших перемещениях с детальным учетом изменения конформаций молекул;
- метод особенно актуален для моделирования вязких веществ, например жидких кристаллов.

## **ГЛАВА 3. ПРИМЕРЫ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛИ**

### ***3.1. Моделирование триботехнических и реологических характеристик неионогенных ПАВ на примере неолола 9/6 и 9/10<sup>1</sup>***

При изучении смазочных слоев необходимо учитывать большое количество факторов, влияющих на процесс смазки поверхностей. Чтобы учесть большинство необходимых характеристик при смазке материалов, исследования необходимо производить комплексно. Накоплен большой экспериментальный материал о том, что мезоморфные вещества являются хорошими трибоактивными присадками, но выбор этих присадок производится эмпирически, значит, бессознательно [11]. На наш взгляд, прежде чем проводить эксперимент, необходимо предсказать результаты взаимодействия продукта с поверхностью. Одним из таких способов является

---

<sup>1</sup> Шилов, М.А. О возможности компьютерного моделирования смазочного слоя // Технология машиностроения. – 2009. – Т. 11 (89). - С. 51 – 55.

молекулярное моделирование, которое позволяет опуститься на микроуровни и смоделировать супромолекулярные структуры, находящиеся как в гидродинамических, так и в граничных смазочных слоях. Процесс молекулярного моделирования является экономически выгодным в связи с отсутствием затрат на изготовление присадок и проверку их эффективности [37].

Термостабилизация моделируемой системы в ансамбле  $NVT$  может осуществляться несколькими способами, два из которых используются наиболее часто.

Ван-дер-ваальсовское (невалентное) взаимодействие двух атомов разных молекул хорошо описывается потенциальными функциями Леннарда-Джонса 6-12 в экспоненциальной форме:

$$E_{ij} = A_{ij} \exp(-B_{ij}r_{ij}) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}, \quad (27)$$

но из-за необходимости вычислять  $\exp$  этот вид потенциала используется реже, чем следующая форма:

$$E_{ij} = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}. \quad (28)$$

Следует отметить, что параметры  $A_{ij}$  и  $C_{ij}$  в (28) и  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$  и  $C_{ij}$  в (27) – это разные величины.

Для каждого вида потенциалов разработаны согласованные наборы параметров. Параметры зависят от вида и валентного состояния пары атомов. Так, различают валентные состояния углерода в алифатических цепях ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{R}-\text{CH}_3$ ,  $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$  и др.), с двойной связью ( $\text{R}=\text{CH}-\text{R}$ ), в

ароматических соединениях (в бензоле и феноле), в анилине и многих других молекулярных фрагментах и валентных состояниях.

Энергия внутримолекулярных взаимодействий складывается из пяти слагаемых [25]:

$$E_{int\ ra} = E_{bond} + E_{angle} + E_{tors} + E_{imp} + E_{nb} , \quad (29)$$

где  $E_{bond}$  – энергия растяжения валентных связей;  $E_{angle}$  – энергия искажения валентных углов;  $E_{tors}$  – энергия торсионных (вращательных) взаимодействий;  $E_{imp}$  – энергия «неправильных» (improper) двугранных углов;  $E_{nb}$  – энергия взаимодействия валентно-несвязанных атомов. Использование периодических граничных условий взаимодействия атомов позволяет моделировать «бесконечно» большой ансамбль частиц – объемную фазу вещества. Для моделирования все молекулы располагаются в одной ячейке, которая имеет форму параллелепипеда. Эту ячейку называют центральной. Чтобы создать иллюзию, что всякая молекула окружена другими молекулами, а не находится на границе ячейки, мысленно можно размножить эту ячейку с помощью трансляции во все стороны. Для того чтобы молекула не взаимодействовала с несколькими образами других молекул, вводится радиус отсечения взаимодействий  $R_{cutoff}$ , который не превышает половину длины самого короткого ребра ячейки:  $R_{cutoff} \leq 1/2 \min(l_x, l_y, l_z)$ . В расчетах центральную ячейку не транслируют для создания копий, а выбирают молекулы только из одной центральной ячейки. Будет ли выбранная молекула взаимодействовать с другой молекулой или ее образом, определяется математически: если смещение (с учетом знака этой величины) по оси  $x$  до другой молекулы меньше, чем  $-R_{cutoff}/2$ , то к

координате  $x$  этой молекулы добавляют длину ребра ячейки; если больше, чем  $+R_{\text{cutoff}}/2$ , то вычитают длину ребра.

Одним из многочисленных программных продуктов для моделирования свойств частиц является HyperChem. В результате моделирования пользователь получает файл, в котором собрана информация о траекториях, пройденных атомами исследуемого вещества.

Для имитации вещества использовались 650 молекул ПАВ неионогенного типа – неонол 9/10 и неонол 9/6. В компьютерном эксперименте с использованием метода молекулярной динамики давление поддерживалось равным 1.1 атм.



Рис. 39. Неонол 9/10: а) молекула неонола оптимизированная; б) фрагмент движения кластера ПАВ по поверхности металла (железа)

Температура термостата поддерживалась  $+295$  К. Чтобы увеличить объем исследуемого вещества, была использована периодичность граничных условий. Молекулы исследуемых веществ помещались на металлическую поверхность (кластер из атомов стали). Сверху располагалась симметричная металлическая поверхность (рис. 39). Для моделирования процесса смазывания поверхности при трении двух тел верхней поверхности задавалась

постоянная скорость движения, равная скорости вращения шпинделя цилиндра вискозиметра Брукфилда. О нем будет рассказано ниже.

В результате моделирования получен микроканонический ансамбль из  $m$  конфигураций. Затем вычислялись средние величины потенциала пары сил и расстояния между центрами соседних молекул. Для перехода к макровеличинам использовалась модель вязкости Борна и Грина:

$$\eta_m = 0,48 \frac{r}{v} [m \varphi_a(r)]^{1/2} \exp \frac{\varphi(r)}{kT}, \quad (30)$$

где  $m$  – масса молекулы,  $v$  – молекулярный объем,  $\varphi_a(r)$  – компонента потенциала пары молекул, отвечающая притяжению (ср - б), которую можно найти из формул Лондона для дисперсионных сил,  $r$  – расстояние между центрами двух соседних молекул.

Теоретические значения динамической вязкости моделируемых ПАВ представлены в табл. 2. Вязкость исследуемых ПАВ увеличивается по мере возрастания концентрации неонола в изотропной фазе, достигает максимума в районе, где существует гелеобразная фаза (50 масс. %), и уменьшается с ростом концентрации в области выхода из зоны гелеобразования (рис. 40). Адсорбционные свойства представлены в табл. 3.

Реологические особенности смазочных материалов (СМ) определяются их химической структурой. Вязкостные характеристики СМ зависят не только от термодинамических параметров – температуры и давления, но и от механических – скорости сдвига. Физико-химические свойства и структурные формулы данных веществ представлены в табл. 4 и 5. Для ПАВ

данного типа известно, что с ростом скорости сдвига динамическая вязкость снижается, так как разрушается внутренняя структура.

Таблица 2

Сравнительные характеристики вязкостных моделей  
с экспериментальными данными

Неонол 9/10		Неонол 9/6	
концентрация С, %	сдвиговая молекулярная вязкость (модель Борна и Грина), Па·с	концентрация С, %	сдвиговая молекулярная вязкость (модель Борна и Грина), Па·с
5	254	5	205
30	296	30	278
50	1197	50	1020
70	637	70	695
75	401	75	398
100	285	100	243

Таблица 3

Энергия адсорбции молекул модельных смазочных  
материалов на металлической поверхности

Наименование/ количество молекул	Расстояние между поверхностями, нм	Энергия смазочного слоя, ккал/моль	Энергия кластера, ккал/моль	Энергия объединенного кластера и смазочного слоя, ккал/моль	Энергия взаимодей- ствия кластера и смазочного слоя, ккал/моль	Ориентационный коэффициент
Неонол 9/6/ 650	0,5	-49,57	-352,67	-335,13	265,51	0,634
	0,75	-49,57		-372,43	241,74	0,601
	1,0	-49,57		-401,21	180,39	0,567
	1,25	-49,57		-441,54	151,34	0,547
Неонол 9/10/ 650	0,5	-32,13	-317,26	-397,25	257,84	0,619
	0,75	-32,13		-332,98	231,71	0,582
	1,0	-32,13		-379,63	216,63	0,563
	1,25	-32,13		-399,30	201,09	0,541

Зависимость динамической вязкости от скорости сдвига является нелинейной. Этот факт говорит о том, что исследуемое вещество проявляет свойства неньютоновской жидкости. Данные вещества проявляют мезогенные свойства. В частности, формируют лиотропную мезофазу. Влияние температуры на вязкость СМ на основе ПАВ меньше, чем для масла, поскольку главную роль в сопротивлении течению играет разрушение скелета загустителя, а его прочность сравнительно мало зависит от температуры.

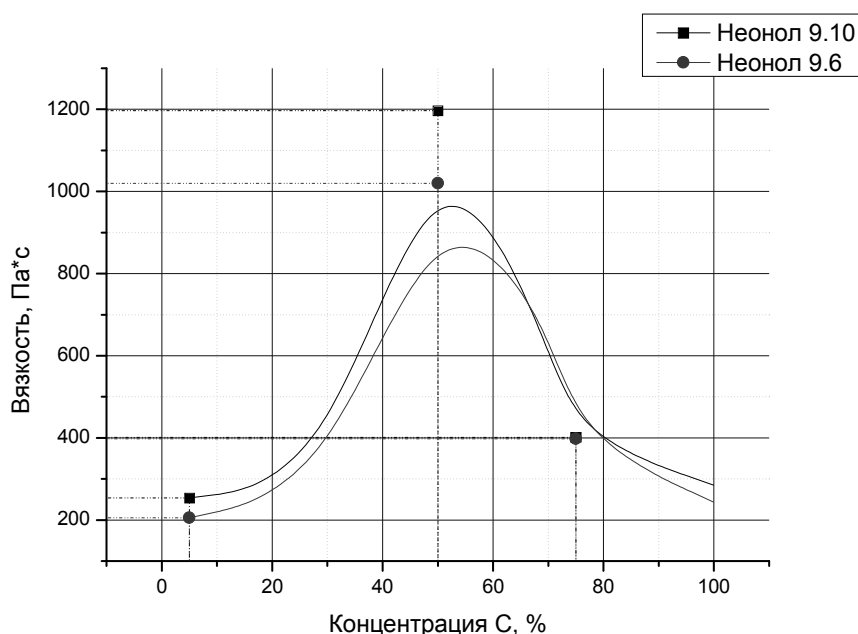


Рис. 40. Зависимость динамической вязкости исследуемых ПАВ от концентрации их водных растворов (данные моделирования методом МД)



Физико-химические свойства неонола [31]

Водородный показатель ( <i>pH</i> ) 10 % водного раствора	5—8
Пенообразующая способность 1,25 г/л водного раствора, см <sup>3</sup>	не более 70
Содержание активного вещества, %	92—94
Степень биоразложения, %	95 ± 4

Таблица 5

Структурные формулы исследуемых ПАВ [40, 41]

Неонол 9/10	Неонол 9/6
$\begin{array}{c} \text{C}_9\text{H}_{19} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_9\text{H}_{19} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H} \end{array}$

Изменения вязкости от концентрации и скорости были исследованы на ротационном вискозиметре Брукфилда (модель Brookfield Programmable DV-II+ производства Brookfield Eng. Labs., Inc., USA), предоставленном НИИ наноматериалов «Жидкие кристаллы» Ивановского государственного университета. Экспериментальные кривые зависимости вязкости исследуемых ПАВ от концентрации их водных растворов изображены на рис. 41. Получены модельные представления о структуре смазочных слоев исследуемых растворов поверхностно-активных веществ в различных интервалах концентраций. Выявлено наличие зоны гелеобразования в интервале концентраций 75 – 30 %. На наш взгляд, формирование геля вызвано наличием у данных веществ способности образовывать

лиотропную мезофазу в указанном выше интервале концентраций. По результатам молекулярно-динамического моделирования также было обнаружено образование гелеобразной структуры в том же интервале концентраций.

В монографии рассмотрена возможность моделирования структуры смазочных слоев и определения некоторых триботехнических характеристик – адсорбции, надмолекулярной организации и вязкости. Сравнительный анализ экспериментальных данных показывает эффективность разработанного метода.

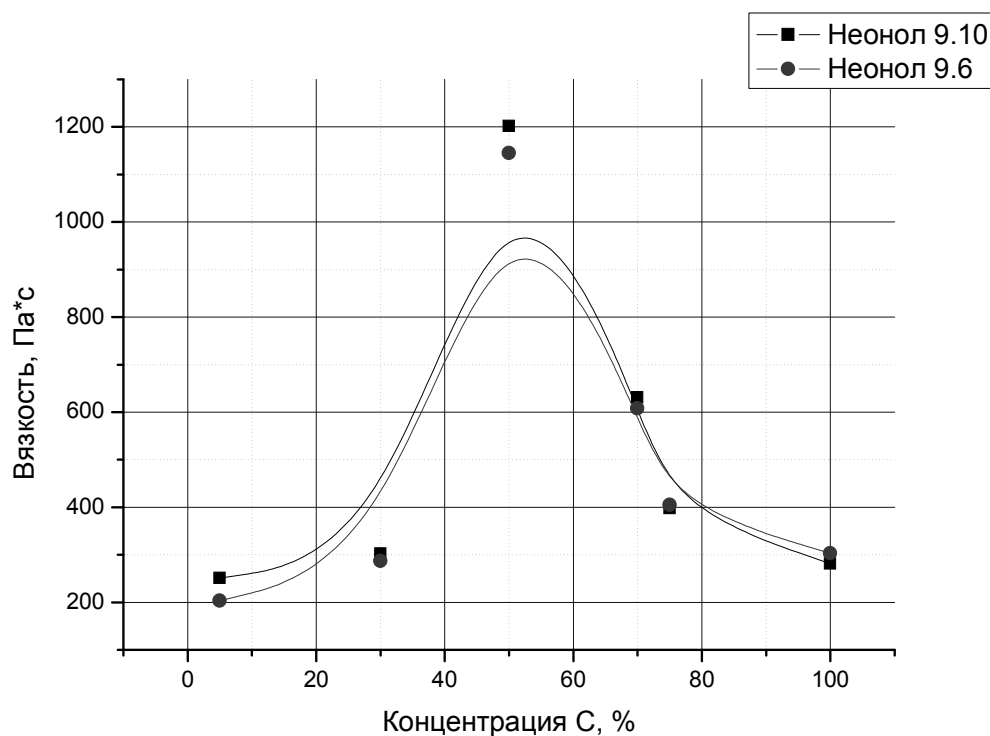


Рис. 41. Зависимость динамической вязкости ПАВ от концентрации их водных растворов (экспериментальные данные) [40]

### **3.2. Моделирование триботехнических и реологических характеристик мезоморфных веществ<sup>2</sup>**

Раскрытие физико-химического механизма смазочного действия разнообразных трибоактивных компонентов — чрезвычайно непростая задача. Главная сложность ее состоит в принципиальной невозможности исследования смазочного слоя «in situ», что заставляет исследователей строить достаточно произвольные модели надмолекулярной организации граничного слоя смазочного материала, обоснованность которых сомнительна. Новые и весьма многообещающие возможности в этом направлении предоставляет быстрое развитие методов компьютерного молекулярного моделирования (молекулярно-динамическое моделирование), которое позволяет описывать не только отдельные молекулы, но и развитые молекулярные ансамбли, такие, например, как участки поверхностей, димеры, мицеллы и другие агрегаты. Учитывая, что эти пространственные модели строятся по принципу энергетической оптимизации, имеем основания полагать, что результаты такого моделирования в большей мере соответствуют действительности, чем имевшие место ранее волонтаристские модели.

В трибологии существуют две смежные задачи, для решения которых можно было бы применить описанные выше методы: это строение смазочного слоя в гидродинамическом режиме трения и структура пленок при граничной смазке. В первом случае это процесс, протекающий в объеме, во втором — на границе смазочного

---

<sup>2</sup> Годлевский В.А., Фомичёв Д.С., Шилов М.А. и др. Применение метода компьютерного молекулярного моделирования для описания строения смазочного слоя // Трение и износ. – Гомель: Беларусь, 2009. - С. 16 – 21.

материала и твердой фазы. Рассмотрим оба названных случая в контексте применения метода молекулярного моделирования.

Модельным объектом в данном случае является достаточно толстый (имеющий толщину в десятки характерных молекулярных размеров) гидродинамический слой, полностью разделяющий твердые поверхности пары трения. Для такого объекта с помощью моделирования можно было бы найти ответы на следующие вопросы:

- какова надмолекулярная организация слоя с учетом природы его компонентов (базовой жидкостной основы и функциональных присадок);
- каковы кинетические параметры процесса надмолекулярной самоорганизации;
- каковы реологические особенности течения слоя.

Расчеты по анализу гидродинамического смазочного слоя проводились авторами настоящей работы с помощью пакета программ для молекулярно-динамического моделирования Nupur Chemistry, который представляет собой наиболее развитый, быстрый и теоретически обоснованный на настоящий момент пакет программ. Для молекулярной оптимизации веществ был применен алгоритм MM+.

Схема молекулярно - динамического расчета молекулярной системы состояла из следующих шагов:

- минимизация молекул — 100 - 500 шагов;
- разогрев системы до 300° K;
- выход системы на равновесное состояние;
- расчет молекулярно - динамической траектории, при прохождении которой система релаксирует.

Запись координат проводится после каждого шага; по полученным траекториям можно анализировать поведение системы во времени. При выходе системы на равновесное состояние в конце траектории получают геометрические и энергетические параметры системы.

Для моделирования течения наперёд заданного объема исследуемого вещества был применен метод, основанный на решении классических уравнений динамики (уравнений Ньютона) [5]. На первом этапе моделирования задается некоторое начальное распределение частиц в пространстве (исходная структура материала) и начальное распределение скоростей частиц (механическое и тепловое движение системы в исходном состоянии). Происходит генерация начальных условий на макро- и микроуровнях.

Далее на макроскопическом уровне задается размер пространственной ячейки, в которой будут производиться вычисления ( $L_x$ ,  $L_y$ ,  $L_z$ ), форма объектов моделирования и их макроскопические скорости. Под макроскопической скоростью понимается либо скорость движения исследуемого объема, либо средняя скорость течения выделенного слоя объема. На микроскопическом уровне задаются вид упаковки частиц (структура материала) и скорости хаотического движения (тепловое движение). Скорость каждой частицы в начальный момент времени складывается из макроскопической скорости и случайной компоненты, получаемой при помощи генератора случайных чисел. Необходимо отметить, что траектории движения частиц должны

генерироваться в заданном ансамбле в соответствии с теми термодинамическими условиями, в которых изучается система.

Реальные системы содержат  $N \approx 10^{23} - 10^{25}$  частиц. В то же время количество частиц, которое можно изучать в методе молекулярной динамики, обычно составляет  $10^3 - 10^5$ . Если система ограничена жесткими стенками, то возникающие при этом граничные эффекты могут вносить значительный вклад в формирование макроскопических потоков, что усложняет процесс моделирования. Такое влияние граничных зон в случае задачи гидродинамического слоя желательно было устранить, что стало возможным при использовании периодических граничных условий. Для нашего случая было принято решение, чтобы размеры ячейки, по крайней мере, в два раза превышали размер исследуемой системы во избежание взаимодействия *вещество-вещество* при использовании скрытых отсечек.

В качестве модельной смазочной жидкости для начальных построений выбрали этиловый спирт из тех соображений, что он имеет относительно малый размер молекулы (что снижает объем расчетов) и анизометричную молекулярную структуру (что позволяет оценивать возможные ориентационные эффекты). Рассматривали слой этилового спирта, состоящий из 132 молекул. На первом этапе моделировали объем этилового спирта в ансамбле. Шаг интегрирования составлял 10-15 с, время единичного компьютерного эксперимента (итерационного шага) — 10-12 с. Температура системы задавалась постоянной и равной 300° К. При использовании данного метода задавали также начальные скорости смещения выделенных

слоевых фрагментов объема. Диэлектрическая постоянная среды принята  $\epsilon = 1$ , ван-дер-ваальсовый радиус составлял 0,5 Å. Основными задачами первого этапа моделирования были реализация большого числа конформаций моделируемых молекул и перемешивание системы за счет геометрической оптимизации рабочего объема молекул в пространстве. Это было необходимо для того, чтобы все атомы системы были приведены в равновесное состояние (физически изотропная среда).

На втором этапе компьютерного эксперимента полученная ранее система поддерживалась при постоянной температуре 300° К, при этом получали данные об основных молекулярно-динамических траекториях. Для этого использовалось задание начальной скорости смещения выделенного фрагмента объема (слоя), затем задавались скорости смещения последующим слоям, примыкающим к данному слою. Данный объем смещался на величину, равную 0,005 Å/ps (ангстрем/пикосекунд). Перемещение молекулярных слоев осуществлялось вдоль оси OX (рис. 42).

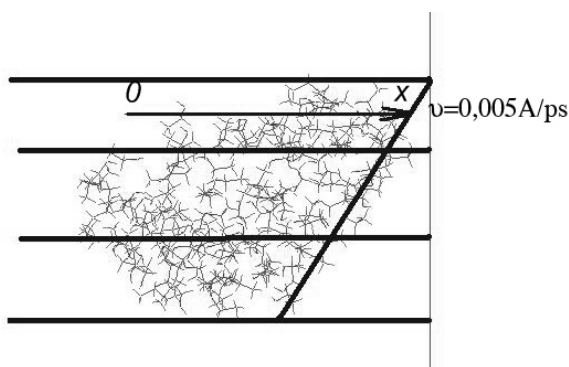


Рис. 42. Словое движение комплекса молекул этилового спирта (данные молекулярно-динамического моделирования)

Как видно из рис. 42, при определенной изначально заданной скорости молекулярных слоев наблюдается ньютоновское течение. Это четко прослеживается из профиля скоростей молекулярных

слоев. Если толщина слоя окажется меньше 4 молекулярных длин исследуемых молекул, а скорость превысит указанную выше, ньютоновское течение перейдет в неньютоновское. В этом случае будет наблюдаться движение так называемых «рулонов», которое можно соотнести с движением, возникающим в жидких кристаллах, если к ним приложить высокое электрическое поле. (В результате воздействия электрического поля на жидкий кристалл возникает порог неустойчивости и жидкий кристалл начинает течь в виде правильных ячеек.) На рис. 43 видно, что флуктуации энергии выступают как очень острые всплески энергии.

Следует отметить, что Френкель Я.И., первым поставив вопрос об эволюции флуктуаций для стадии нарастания энергии, пользовался термином «накопление», а для ее рассасывания ввел гипотетическое представление о «мгновенном сбрасывании» энергии [28]. По экспериментальным данным можно сказать, что «накопление» происходит очень быстро. Нарастание энергии носит характер вспышки. На рис. 44 представлено модельное движение слоя молекул этанола в заданном объеме при заданной скорости. Здесь видно, что отдельные кластеры вещества приводятся во вращательное движение, что отражает процесс турбулизации потока смазочного материала.

Анализ показал возможность демонстрации на модели как ньютоновского, так и неньютоновского движений молекулярных слоев. Можно полагать, что появление детальных микроскопических сведений по флуктуациям энергии и флуктуационным данным приведет к выяснению уже давно поставленных вопросов: об энергии активации процессов в конденсированных телах, о так называемом



компенсационном эффекте (связи предэкспонент с показателями экспонент в выражениях для скорости процессов), о предэкспонентах больцмановского типа и т.д. Отдаленным желаемым результатом такого рода расчетов и машинных экспериментов является расчетная оценка сопротивления сдвигу мезогенных систем, в которых внутрислоевая надмолекулярная самоорганизация влияет на кинематику и динамику сдвигового процесса. Это позволило бы прогнозировать свойства смазочных материалов на основе априорных данных.

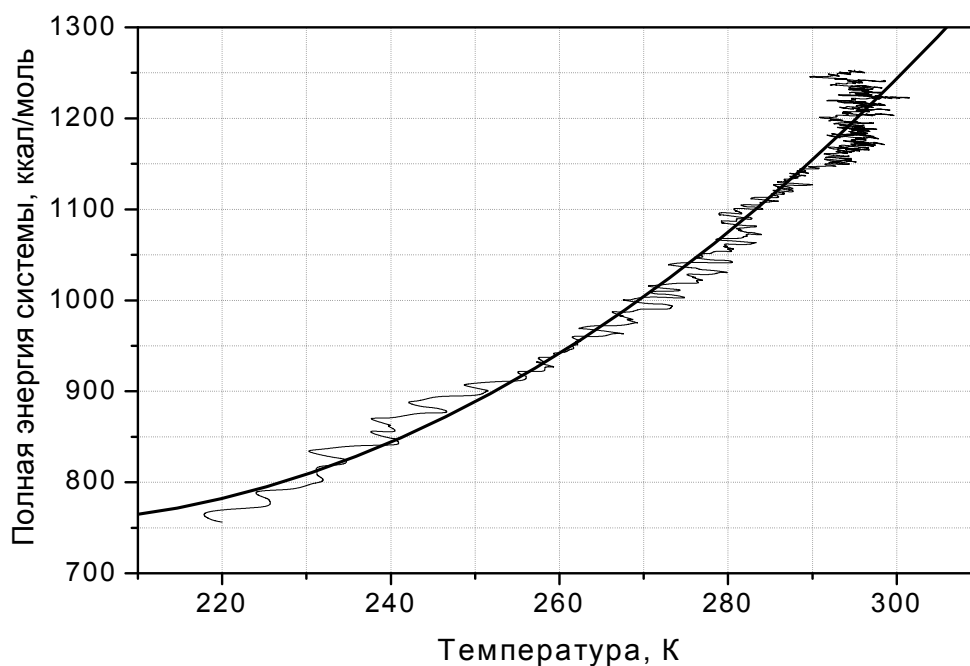


Рис. 43. Зависимость полной энергии модельной системы, состоящей из молекул этилового спирта, от температуры

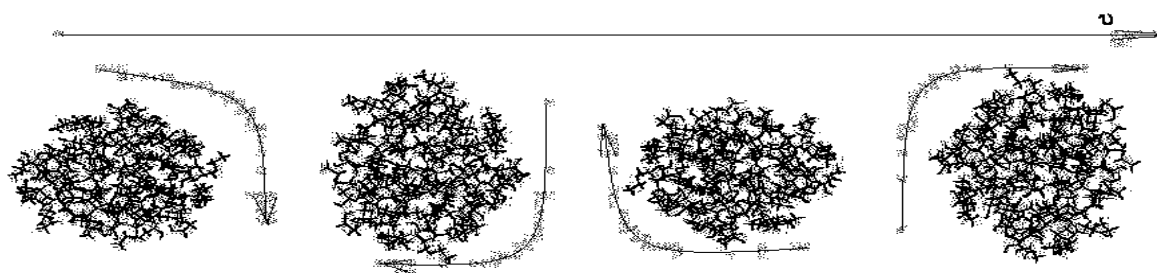


Рис. 44. Движение этанола при  $v = \text{const}$

Задача моделирования смазочного процесса на примере режима граничной смазки является более сложной, поскольку требует рассмотрения молекулярной самоорганизации смазочного материала в условиях неоднородности, вызванной силовым градиентом твердой поверхности. В связи с этим, помимо объемного взаимодействия, нужно моделировать действие адсорбционных сил. Для условий трения с ограниченным доступом смазочного материала адсорбция является основным параметром, определяющим как образование, так и разрушение смазочного слоя. В этом контексте определение параметров адсорбционного взаимодействия в зоне трения всегда было затруднительным и требовало оценки из косвенных экспериментов. Так, недостатком микрокапиллярной теории является тот факт, что для одной из важнейших характеристик трибологических свойств присадки - поверхностной активности – принималась лишь ее косвенная оценка, рассчитанная из изотерм поверхностного натяжения, полученных для межфазной границы «воздух-раствор». Предпринята попытка оценить этот параметр более точно, используя полные данные о составе и пространственном строении трибоактивной молекулы. С точки зрения построения математического описания задача вычисления энергии адсорбции молекулы на поверхности является довольно сложной. Для ее выполнения использовали программу Chem3D Ultra из пакета ChemOffice 2005. Для молекулярной оптимизации веществ применен алгоритм MM2. В качестве модельных смазочных материалов принимали этанол и производные фталоцианина — представители палочкообразных и дискотических мезогенов соответственно.

С помощью данного пакета смоделирован кластер металлической поверхности (рис. 45). Для упрощения расчетов в модели поверхности материала принят ряд допущений: поверхность ровная (все атомы помещены на одну высоту) и бездефектная; поверхность состоит из одного типа атомов, расположенных на фиксированном расстоянии друг от друга. Моделированию подвергался смазочный слой вещества, принимающий участие в данном процессе резания, потенциально готовый к сближению с поверхностью под действием адсорбционных сил. Сближение моделировалось включением оптимизационной процедуры до достижения состояния адсорбционного равновесия. Происходило объединение кластера поверхности и смазочного слоя, их оптимизация, вычислялась полная энергия системы (примеры молекулярных упаковок показаны на рис. 46, 47). Для ряда органических веществ была определена их энергия адсорбции к поверхности.

Переходя от модели с одной поверхностью к модели с двумя поверхностями (щелевой зазор в паре трения), мы показали, что в результате варьирования расстояния между плоскостями можно повлиять и на величину энергии адсорбции, и на упорядоченность структуры граничного смазочного слоя. Кроме того, решена задача расчетной оценки адсорбционной активности молекулярных компонентов смазочного слоя, расположенных между двумя поверхностями трения, на основе описанного выше молекулярного моделирования процесса адсорбции. Построены молекулярные упаковки исследуемых веществ, помещенных между двумя

статичными поверхностями. Пример элемента слоя этанола, расположенного между двумя поверхностями трения, показан на рис. 48. По результатам моделирования вычислены значения энергии адсорбции различных смазочных веществ в зависимости от расстояния между поверхностями (табл. 6).

Таблица 6

Энергия адсорбции молекул модельных смазочных материалов на металлической поверхности

Наименование/ количество молекул	Расстояние между поверхностями, нм	Энергия смазочного слоя, ккал/моль	Энергия кластера, ккал/моль	Энергия объединенного кластера и смазочного слоя, ккал/моль	Энергия взаимодействия кластера и смазочного слоя, ккал/моль	Ориентационный коэффициент
Этанол / 49	0,5	-435,86	-478,91	-607,52	307,25	0,712
	0,75	-435,86		-687,56	227,21	0,658
	1,0	-435,86		-807,58	107,19	0,518
	1,25	-435,86		-780,14	134,63	0,535
Фталоциа- нин кобальта без боковых заместите- лей / 25	0,75	1809,32		-1090,23	1198,00	0,389
	1	1809,32		-814,27	1473,96	0,418

Таким образом, продемонстрированы возможности подхода к моделированию трибосистем, основанные на компьютерных методах молекулярной динамики, позволяющих оценивать параметры адсорбции, надмолекулярной самоорганизации и течения смазочного материала как в условиях гидродинамической смазки, так и в граничном смазочном слое.

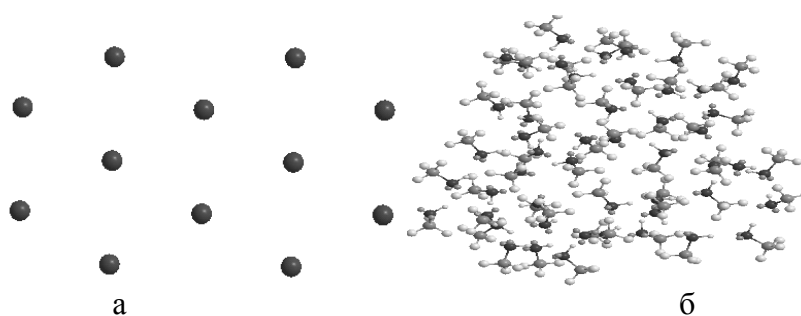


Рис. 45. Виды моделированных кластеров: а) кластер поверхности металла (Fe) (вид сверху); б) кластер из молекул этанола (состояние до процесса адсорбции)

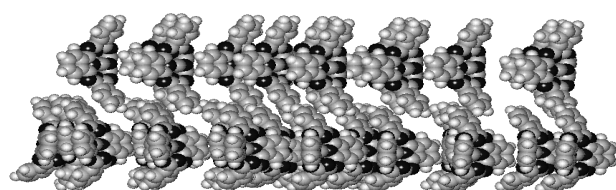


Рис. 46. Структура молекулярной упаковки фталоцианина меди без заместителей, удаленного от поверхности твердого тела (вид сбоку, начальное положение перпендикулярно к поверхности)

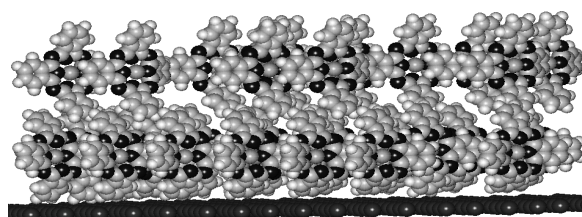


Рис. 47. Оптимизированная структура молекулярной упаковки фталоцианина меди без заместителей у твердой поверхности (вид сбоку)

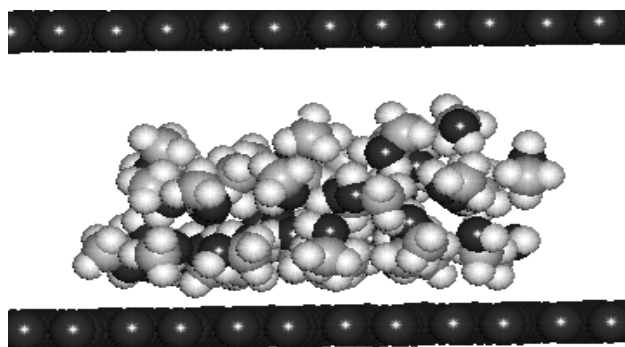


Рис. 48. Кластер молекул этанола, расположенный между двумя металлическими поверхностями

### **3.3. Квантово-химическое моделирование адсорбции аниона хлора и молекулы воды на металлах IV группы**

Закономерности газофазной диссоциативной адсорбции  $\text{Cl}_2$  на металлах IV группы привлекают внимание в связи с развитием гетерогенного катализа на хлормодифицированных поверхностях [63]. В значительной мере это связано с тем, что ряд адсорбционных характеристик, прежде всего структура адсорбционного слоя, энергия и длина связи *сорбат-сорбент* и *сорбат-сорбат*, стали объектом прямого экспериментального изучения прецизионными методами дифракции медленных электронов, оже-электронной спектроскопии, сканирующей туннельной микроскопии, термодесорбции и расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения. В то же время не менее важная информация о преимущественной адсорбционной позиции частицы на кристаллической грани того или иного строения, а также зарядовом состоянии адсорбата пока может быть получена лишь при помощи квантово-химических расчетов достаточно высокого уровня. Ситуация существенно усложняется, если адсорбция хлора происходит из водного раствора, в котором он присутствует в форме аниона [56]. Поскольку адсорбционное место теперь занято молекулой воды, адсорбция  $\text{Cl}^-$  приобретает обменный характер. Следовательно, необходимо дополнительно учитывать процесс десорбции молекулы воды, строение гидратированного аниона  $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n]^-$ , его структурную перестройку при вхождении в двойной электрический слой с образованием хемосорбционной связи, состояние молекулы воды на поверхности металла и эффекты водородной связи. Сведения об основных параметрах обменной

адсорбции могут быть найдены лишь расчетным путем, ибо методы *in situ* измерения локальных характеристик адсорбционных слоев пока не получили достаточного развития. В то же время эти данные крайне важны не только для развития общей теории ионной хемосорбции на металлах из водных растворов, но и в практическом плане. Так, стадия адсорбционного накопления  $\text{Cl}^-$  на поверхности IV-металлов является начальным этапом их растворения в активном состоянии с образованием хлор-комплексов, а также предшествует появлению вначале 2D-, а затем и 3D-солевой пленки, определяющей «солевую» пассивацию металла при его коррозии или анодном окислении [50].

Задачей моделирования стало квантово-химическое исследование процесса адсорбции  $\text{Cl}^-$  из газовой фазы и бесконечно разбавленного водного раствора в вершинную (on top) и луночную (hollow) позиции на бездефектных монокристаллических (001), (011) и (111) гранях г.ц.к. решетки Cu, Ag и Au. Такой подход позволяет в какой-то мере выявить относительный вклад химического (природа металла), структурного (ориентация грани) и координационного (адсорбционная позиция) факторов в формирование хемосорбционной связи, сопровождаемой частичным переносом заряда, а также установить характер различий в гидрофильности поверхности металлов IV группы.

Последняя проблема относится к одной из наиболее сложных в физикохимии систем – *металл/вода* [60].

## МОДЕЛЬ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА

Металлическая подложка моделировалась в виде двухслойного кластера, характеризуемого симметричным относительно аксиальной оси  $C_2$ -,  $C_3$ - или  $C_4$ - порядка распределением атомов (рис. 49). Минимальные межатомные расстояния в кластерах [55] взяты из экспериментальных данных по параметрам г.ц.к. решеток металлов и составляли:  $R(\text{Cu-Cu}) = 255.6$  пм,  $R(\text{Ag-Ag}) = 288.9$  пм,  $r(\text{Au-Au}) = 288.4$  пм.

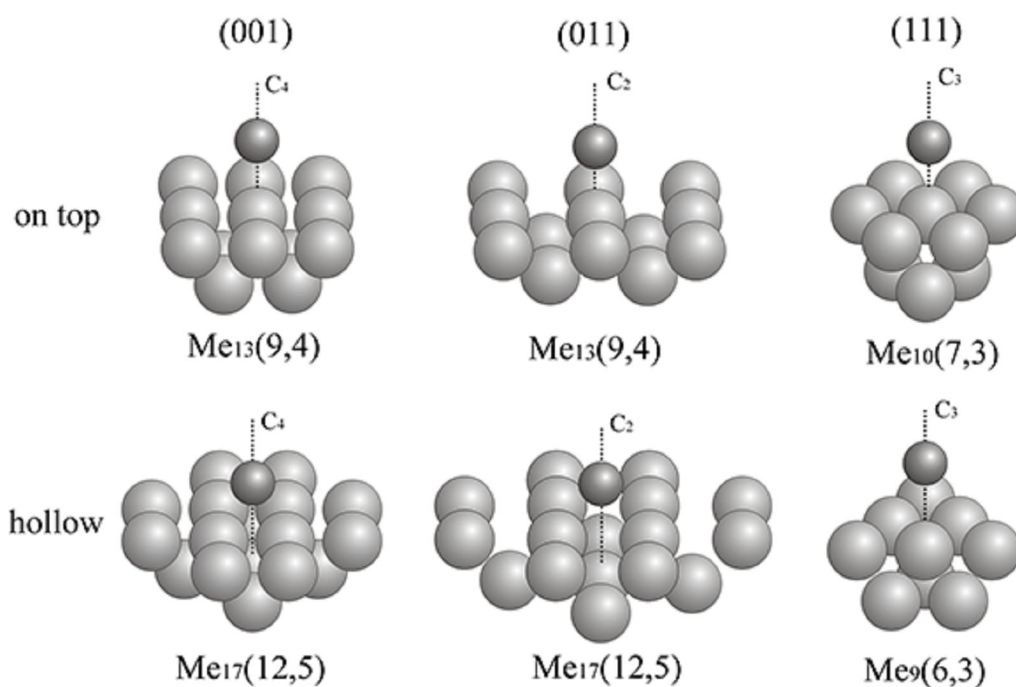


Рис. 49. Кластеры, использовавшиеся в расчетах

Расчеты выполнялись в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала B3LYP (обменный функционал Беке-3 в комбинации с нелокальным корреляционным функционалом Ли, Янга и Пара) с помощью программного пакета Gaussian-03 [48]. Для кислорода и хлора применяли стандартный



валентно-расщепленный базисный набор 6-31G(d) с поляризационными 3d-орбиталями, для водорода – базис 6-311G(d,p), дополнительно содержащий 2p-орбитали. Атомы металлов описывались с помощью псевдопотенциала Хэя и Вадта – LanL2MB. Учет полярного диэлектрического окружения проводили в рамках теории самосогласованного реактивного поля растворителя – COSMO.

Поверхность кластера как в вакууме, так и в растворе полагалась незаряженной; в последнем случае это формально отвечает потенциалу нулевого свободного заряда. Эффективный заряд на адсорбате рассчитывали исходя из маллиkenовского анализа заселенностей молекулярных орбиталей [61].

Характеристические частоты атомных колебаний не вычислялись, что исключало возможность оценки энтропийной составляющей энергии адсорбции  $E_{\text{ads}}$ . Поэтому найденные изменения полной энергии системы в ходе адсорбции фактически отвечают изменению энтальпии процесса при  $T = 0$ .

### *Тестирование расчетной процедуры*

С целью тестирования расчетной процедуры и проверки корректности выбранного расчетного метода и базисного набора проведена оценка энергии верхней заполненной молекулярной орбитали металла ( $E_{\text{HOMO}}$ ), значения которой сопоставлены с имеющимися экспериментальными данными по работе выхода электрона из металла в вакуум, а также результатами некоторых DFT расчетов (табл. 7). Значения  $E_{\text{HOMO}}$  для систем  $\text{Me}_n/\text{vacuum}$  вполне адекватно отражают изменения этого параметра не только при

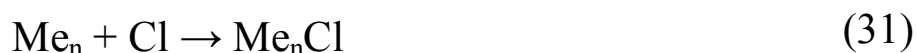
переходе от одного металла к другому, но и при смене грани, причем наблюдается вполне удовлетворительное соответствие результатов большинству опытных данных [71, 68].

Таблица 7

Работа выхода электрона в вакуум  $A_e$  (эксп.) и энергия верхней заполненной молекулярной орбитали  $E_{\text{HOMO}}$  в системах  $\text{Me}_n/\text{vacuum}$  и  $\text{Me}_n/\text{Cl}$

Me (hkl)		$A_e$ , эВ	$-E_{\text{HOMO}}$ , эВ	
			$\text{Me}_n/\text{vacuum}$	$\text{Me}_n/\text{Cl}$
Ag	(001)	4.64, 4.62, 4.22, 4.25	4.32, 4.21 4.22, 4.26, 4.58	4.49, 4.25, 6.14
	(011)	4.14	4.15, 3.92 4.20	4.58, 3.98, 5.33
	(111)	4.48	4.00, 3.64 4.54 ÷ 4.69	4.43, 4.84, 6.23
Cu	(001)	4.59, 4.70, 5.10, 4.65, 4.77, 4.83	4.49, 4.31 4.87, 4.49	4.66, 4.37
Au	(001)	5.47, 5.00	5.23, 5.31 5.02, 5.41	5.53, 5.37

Весьма показательны данные о параметрах газофазной адсорбции атома хлора, также используемые в качестве тестовых на предварительном этапе работы. В соответствии с формальной схемой протекания этого процесса на n-атомном кластере



энергию адсорбции  $E_{\text{ads}}$  и длину хемосорбционной связи  $\text{Me}-\text{Cl}$  определяли путем минимизации изменения энергии процесса (31) в функции  $R(\text{Me}-\text{Cl})$ . Пример такой оптимизации отражен на рис. 50.

При этом  $R(\text{Me-Cl})$  определяли как расстояние между центром атома Cl и плоскостью, проходящей через центры атомов металла в верхнем слое кластера [60].

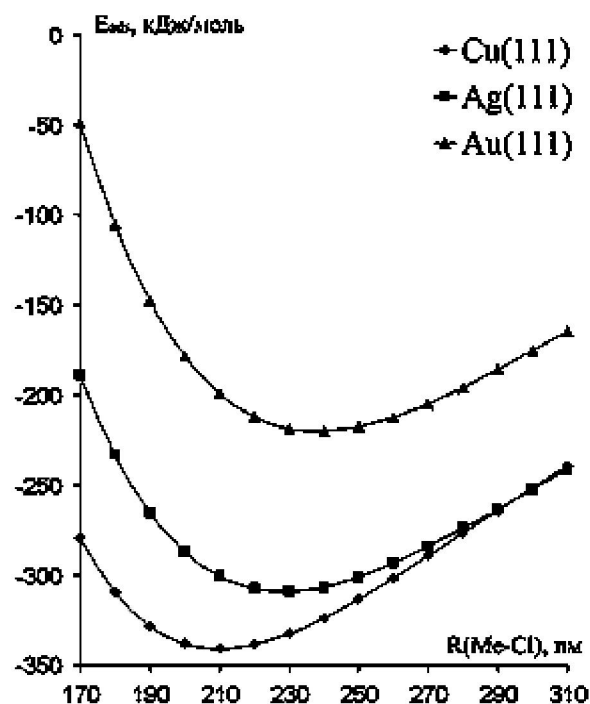


Рис. 50. Изменение энергии взаимодействия в системе  $\text{Me}_n/\text{Cl}$  в функции расстояния *сорбат-сорбент* (положение hollow)

Координаты атомов металла, входящих в кластер, фиксировали, т.к. полная оптимизация его структуры в процессе адсорбции  $\text{Cl}^-$  приводит к сильному искажению решетки и утере симметрии. В то же время релаксация межатомного расстояния между первым и вторым слоем в кластере меди, имитирующем грань (111), не превышает 1.7% при адсорбции Cl. Для поверхности Ag(111) наблюдается эффект того же порядка, хотя на грани (011) искажение межатомного расстояния достигает уже ~7.5%. Индуцируемые адсорбцией изменения в расстоянии между вторым и третьим атомным слоем кластера заметно слабее [55].

Найденные значения  $E_{\text{ads}}$  (табл. 8) в ряде случаев хорошо согласуются с данными других работ, несмотря на использование разных по размерам кластеров, а также различие в системах базисных функций, а зачастую и в расчетном методе. Соответствие по значениям равновесного расстояния  $R(\text{Me-Cl})$  и заряда атома хлора  $Q(\text{Cl})$  носит больше качественный характер.

Судя по значениям  $E_{\text{ads}}$  для меди и серебра, на всех кристаллических гранях энергетически более выгодной для Cl является hollow-позиция, что соответствует имеющимся для систем Cu/Cl и Ag/Cl опытным данным. Результаты расчетов для золота не столь определенные. При этом прочность связи *сорбат-сорбент* в системе  $\text{Me}_n/\text{Cl}$  снижается в ряду  $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au}$ , в целом коррелируя с изменением  $R(\text{Me-Cl})$ . Во всех случаях имеет место частичный перенос электронной плотности с металла на атом хлора. Опытные данные о работе выхода электрона в системе  $\text{Me}_n/\text{Cl}$  ( $\text{Me} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) отсутствуют. Тем не менее расчет (табл. 8) верно отражает тенденцию роста  $E_{\text{НОМО}}$  при адсорбции атома хлора на поверхности исследуемых металлов, ранее теоретически выявленную лишь для серебра. Следует отметить, что эта тенденция более выражена при адсорбции Cl в on top позицию; в луночном положении атома хлора влияние адсорбции на  $E_{\text{НОМО}}$  почти не ощущается [80].

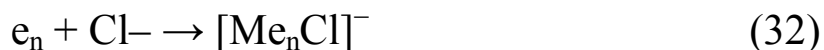
Таблица 8

Некоторые характеристики газофазной адсорбции  
в системе Me/Cl

Me (hkl)		–E <sub>ads</sub> , кДж/моль		R(Me-Cl), пм		–Q(Cl), ат. ед.	
		on top	hollow	on top	hollow	on top	hollow
Ag	(001)	284.8	270.3		197.1		0.351
			170.1	245.2	180	0.426	0.198
		123.9	310.5	238	280	0.252	0.43
	(011)	259.5	277.0	250.0	171.5	0.516	0.426
		139.5	159.5	241	156		
	(111)	242.6	309.1	255.3	228.4	0.466	0.417
			148.0		183.5		
		104.5	158.1	236			
		114.9	257	238	203		
		247.4	283	240	202		
		249.0	295	274	284		
Cu	(001)		309.3		180.8	0.326	0.223
		325.2	332	220.0	250	0.72	0.207
	(111)	271.2		234.0	210.2	0.369	0.329
		310.9		217.0	189.0		0.39
Au	(001)		198.8		210.0	0.288	0.245
		226.2	299.4	243.0	286.0		

### *Газофазная адсорбция аниона хлора*

Форма записи процесса адсорбции



учитывает, что эффективный суммарный заряд кластера в целом равен  $-1$ , при этом заряд на атоме хлора может быть иным. Структуру кластера  $[Me_nCl]^-$  не оптимизировали, как и при адсорбции  $Cl^-$ , полагая, что индуцированные анионом эффекты релаксации решетки невелики и ими можно пренебречь [62].

Из приведенных в табл. 9 данных следует, что анион хлора при переходе из вакуума на поверхности IV металла образует с его атомами достаточно сильную хемосорбционную связь. Однако ее энергия весьма сложным образом зависит не только от природы металла, но и ориентации кристаллической грани, а также адсорбционной позиции, занимаемой анионом.

Так, для обоих изученных адсорбционных положений энергия адсорбции  $Cl^-$  на Cu и Ag снижается в ряду  $(011) > (001) > (111)$ , а при адсорбции на Au –  $(001) > (011) > (111)$ .

Самую большую склонность к адсорбции  $Cl^-$  из газовой фазы в позицию hollow (вне зависимости от кристаллической грани) проявляет медь. Значения  $E_{ads}$  для серебра и золота в целом сопоставимы. Более эффективна медь и при адсорбции  $Cl^-$  в on top позицию, но лишь для грани (111); для граней (001) и (011) наиболее сильная хемосорбционная связь уже у золота [60].

Таблица 9

## Характеристики газофазной адсорбции аниона хлора

Параметр		Cu			Ag			Au		
		(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)
$-E_{\text{ads}}$ , кДж/моль	on									
	top	193.6	218.8	177.9	195.9	206.1	153.9	243.5	232.1	171.5
	holl	240.0	248.9	183.7	193.8	214.3	164.2	223.7	213.2	166.7
	ow									
$R(\text{Me}-\text{Cl}^-)$ , пм	on									
	top	233.5	228.9	238.1	247.3	253.5	260.1	245.1	250.0	259.6
	holl	181.0	169.5	214.2	210.1	175.4	233.0	211.8	189.3	245.0
	ow									
$Q(\text{Cl})$ , ат. ед.	on									
	top	0.408	0.484	0.421	0.461	0.553	0.513	0.334	0.426	0.423
	holl	0.242	0.250	0.371	0.378	0.444	0.456	0.271	0.375	0.392
	ow									
$-E_{\text{НОМО}}$ , эВ	on									
	top	0.68	1.31	0.85	1.12	1.55	0.98	2.16	2.57	2.01
	holl	1.33	1.32	0.24	1.40	1.53	0.45	2.54	2.63	1.32
	ow									

Координация  $\text{Cl}^-$  с атомами металла, определяемая адсорбционным положением аниона, такова: для меди адсорбция в трех- либо четырехкоординированную луночную позицию наиболее выгодна, тогда как для всех изученных граней золота предпочтительным уже является монокоординированное вершинное положение. В случае серебра разница в адсорбционном положении  $\text{Cl}^-$  практически не ощутима. Равновесные расстояния  $R(\text{Ag}-\text{Cl})$  и

$R(\text{Au-Cl})$  близки, что согласуется с почти полным совпадением атомных радиусов этих металлов. При этом максимальная длина адсорбционной связи характерна для адсорбции  $\text{Cl}^-$  на грани (111), что согласуется с наименьшими значениями  $E_{\text{ads}}$  на этой грани [70].

В отличие от атома хлора, адсорбция аниона происходит со значительным переносом заряда на металл. Доля перенесенного заряда на серебро меньше, чем на медь или золото. Следует отметить, что значение  $Q(\text{Cl})$  далеко не всегда коррелирует с энергией адсорбции и длиной связи (табл. 9). Однако во всех случаях величина  $Q(\text{Cl})$  заметно выше при адсорбции в положение on top по сравнению с hollow. Отсюда следует, что рост степени координации аниона способствует переносу электронной плотности на металл; последнее, впрочем, характерно и для атомной формы адсорбата (табл. 8). В отличие от системы  $\text{Me}_n/\text{Cl}$ , значения  $E_{\text{НОМО}}$  в системе  $\text{Me}_n/\text{Cl}^-$  заметно снижены по сравнению с расчетной характеристикой для металла без адсорбата [60].

#### *Адсорбция аниона хлора из водного раствора*

В отличие от газофазной адсорбции, отраженной формулой (32), при адсорбции из водного раствора следует учитывать наличие молекул воды на поверхности металла, их десорбцию и образование адсорбционного комплекса достаточно сложного строения. С этих позиций адсорбцию гидратированного аниона  $\text{Cl}^-$  целесообразно представить следующим образом:

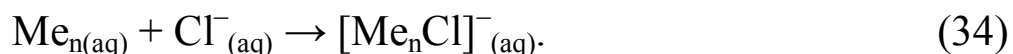




Здесь  $x$ ,  $y$  и  $z$  – число молекул воды, связанных с одним адсорбционным центром на поверхности металла, анионом хлора, находящимся в таком центре, а также входящих в первую гидратную сферу аниона в объеме раствора. Ясно, что в рамках любого подхода к расчету характеристик заместительной адсорбции  $\text{Cl}^-$  по формуле (33), в том числе и кластерного, предварительно следует найти характеристики взаимодействия металла (как свободного от адсорбата, так и содержащего на поверхности анион хлора) с водой, а также найти состав и структуру гидратированного аниона хлора и водного ассоциата, вытесняемого с поверхности металла. Полностью самосогласованное совместное решение всех четырех задач оптимизации с одновременным определением  $x$ ,  $y$  и  $z$  в настоящее время не осуществимо. Поэтому в работе использовались три уровня приближения к поиску изменения энергии процесса (33) принимаемого за теплоту жидкофазной адсорбции, базирующиеся на континуальной (КМ), молекулярной (ММ) и молекулярно-континуальной моделях (МКМ) [60].

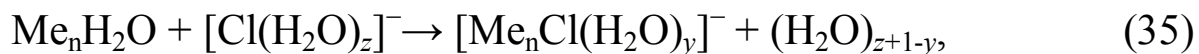
Подобные модели заместительной адсорбции в водных растворах успешно применялись ранее при моделировании адсорбции цианидиона на металлах подгруппы меди.

В рамках подхода, опирающегося на КМ, каждая из рассматриваемых структур погружается в растворитель с объемной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ , что позволяет представить (33) с учетом принятого кластерного приближения к описанию свойств металла в виде:



При этом формально  $x, y, z \rightarrow \infty$ . Расстояние  $\text{Me-Cl}^-$  не оптимизируется, а берется из данных газофазной адсорбции (табл. 9).

Расчет  $E_{\text{ads}}$  и других параметров адсорбции по ММ базируется на использовании выражения:



т.е. принимается, что  $x = 1$ .

Наконец, использование МКМ обеспечивает одновременный учет как молекулярных параметров, так и роли диэлектрического окружения:



Из формул (35) и (36) следует, что предпосылкой для проведения расчетов по ММ и МКМ является установление характеристик газофазной адсорбции воды, а также определение состава и структуры не только гидратированного аниона хлора, но и ассоциата из  $(z + 1 - y)$  молекул воды [61].

Представленные в литературе данные [62] кластерных квантово-механических расчетов адсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  на металлах IV группы в соответствии со схемой



получены в основном в рамках молекулярной модели. Их результаты показывают, что адсорбция воды идет через атом кислорода, причем преимущественно в on top-позицию, а молекулярная плоскость отклонена от нормали к поверхности металла на  $50-65^\circ$ .

В данной работе расчеты проводились для адсорбционных положений on top и hollow с одновременной оптимизацией длин связей  $R(\text{Me-O})$  и  $R(\text{O-H})$ , внутримолекулярного угла  $\angle\text{HOH}$  и угла  $\theta$

наклона вектора дипольного момента молекулы воды  $D$  к нормали поверхности металла (рис. 51) [60].

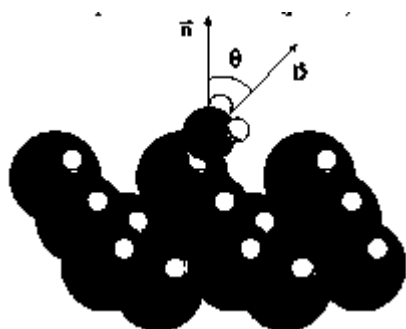


Рис. 51. Адсорбция молекулы воды на поверхности металлов IV группы

Результаты вычислений (табл. 10) показывают, что энергия газофазной адсорбции  $H_2O$  как в вершинном, так и в луночном положении сильно зависит от ориентации кристаллической грани: в обоих случаях значения  $E_{ads}$  для грани (011) у всех металлов значительно выше. По крайней мере, для серебра этот вывод подтверждается результатами электрохимических исследований; соответствующие сведения для меди и золота отсутствуют.

Представленные в табл. 10 данные вполне согласуются с заключением ряда авторов, что адсорбция  $H_2O$  из газовой фазы осуществляется через атом кислорода в позицию on top, а молекулярная плоскость заметно (на  $45-85^\circ$ ) отклонена от нормали.

Для менее энергетически выгодной позиции hollow расчет предсказывает вертикальную ориентацию вектора дипольного момента воды, причем вне связи с природой металла и типом кристаллической грани. На основе детального анализа опытных данных о потенциалах нулевого заряда, ёмкости плотной части двойного электрического слоя, значений потенциала десорбции

органических молекул и работ выхода электрона в [62] предложен ряд гидрофильности IV-металлов в виде  $\text{Cu} > \text{Ag} > \text{Au}$ .

Таблица 10

Характеристики газовой адсорбции воды

Параметр		Cu			Ag			Au		
		(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)	(001)	(011)	(111)
$-E_{\text{ads}}$ , кДж/моль	on top	39.2 30.8 (29.2)*	68.4 (67.9)	42.3 35.0 (27.8)	27.0 26.6 (17.2)	47.0 (39.7)	33.4 25.0 (20.5)	35.4 28.7 (50.5)	46.0 (47.2)	31.6 19.6 (21.1)
	hollow	14.4	44.8	10.8	6.7	30.1	7.1	11.8	30.0	11.3
$R(\text{Me-O})$ , пм	on top	232.5 233.0	219.9	238.8 237.9	271.3 250.0	251.9	269.5 268.1	249.5 260.0	257.4	279.5 278.1
	hollow	269.5	203.7	287.7	282.4	216.5	299.7	278.8	220.3	294.8
$R(\text{O-H})$ , пм	on top	96.9	96.6	96.8	96.7	96.5	96.7	96.7	96.5	96.6
	hollow	96.7	96.6	96.5 96.9	96.6	96.5	96.5 96.8	96.6	96.5	96.5 96.7
$\angle \text{НОН}$ , град.	on top	105.4	105.9	105.9 105.0	105.8	104.6	104.4 104.6	105.7	105.6	104.4 105.6
	hollow	105.14	105.28	104.86	104.85	104.98	104.79	104.86	105.09	104.58
$\theta$ , град.	on top	66.13 55.0	53.69	73.69 66.7	78.05 50.0*	47.85	78.98 69.4	61.24 65.0	58.64	82.79 74.9
	hollow	0.19	1.53	5.37	0.00	0.05	15.14	0.00	0.13	0.00
$Q(\text{H}_2\text{O})$ , ат. ед.	on top	0.19 (0.22)	0.17 (0.20)	0.19 0.15 (0.21)	0.13 (0.14)	0.12 (0.14)	0.14 0.11 (0.15)	0.19 (0.22)	0.15 (0.17)	0.15 0.13 (0.165)
	hollow	0.115	0.151	0.092	0.089	0.112	0.078	0.100	0.119	0.086
$-E_{\text{НОМО}}$ , эВ	on top	4.06	4.27	4.10	4.03	4.05	3.98	4.97	5.24	5.16
	hollow	4.16	3.89	3.46	4.07	3.85	3.39	5.14	5.09	4.43

\* Данные в скобках получены с учетом полярного окружения в рамках КМ.

Проведенные вычисления подтверждают: наиболее гидрофильным из IV-металлов является медь, причем независимо от ориентации кристаллической грани и степени координации атома кислорода с подложкой. Гораздо сложнее вынести суждение о соотношении гидрофильностей серебра и золота, которые сильно зависят от типа кристаллической грани. В частности, при адсорбции молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в доминирующую *on top* позицию на самую гидрофильную грань (011) значения энергии адсорбции серебра и золота пропорциональны  $E_{\text{ads}}(\text{Ag}) \sim E_{\text{ads}}(\text{Au})$ , однако на гранях (001) и (111) уже  $E_{\text{ads}}(\text{Ag}) > E_{\text{ads}}(\text{Au})$ , хотя разница в энергиях адсорбции невелика [60].

В отличие от  $\text{Cl}^-$ , адсорбция  $\text{H}_2\text{O}$  сопровождается гораздо менее заметным переносом электронной плотности с молекулы воды на металл. При этом доля перенесенного заряда, как и для газофазной адсорбции  $\text{Cl}^-$ , не коррелирует ни с энергией адсорбции, ни с длиной адсорбционной связи.

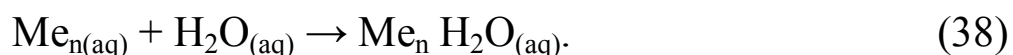
Внутримолекулярный угол  $\angle\text{HOH}$ , как и длина связи O-H в адсорбированной молекуле воды, практически не зависит от природы металла и типа грани (табл. 10).

Тем не менее наблюдается очень слабое снижение  $\angle\text{HOH}$  при переходе  $\text{H}_2\text{O}$  из вершинного в луночное положение. Расчетная величина этого угла в ряде случаев слегка больше, чем у изолированной молекулы воды ( $104.52^\circ$ ), а длина связи O-H на 0.8-1.0 пм выше (95.72 пм) [78].

Энергия верхней заполненной молекулярной орбитали (МО) в кластерах  $\text{Me}_n(\text{H}_2\text{O})$  несколько снижена (по абсолютному значению) по сравнению с  $E_{\text{НОМО}}$  для чистых металлов в вакууме (табл. 7, 10); для on top-позиции  $\text{H}_2\text{O}$  этот эффект выражен ярче. Интересно, что адсорбция атома Cl, как отмечалось выше, влияет на  $E_{\text{НОМО}}$  противоположным образом, приводя к слабому росту этого параметра. Следует отметить хорошее в целом соответствие величин  $E_{\text{ads}}$ ,  $Q(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\theta$ ,  $\angle\text{HOH}$ , а также  $R(\text{O-H})$  расчетным данным, полученным на кластерах схожего размера. Близко к экспериментально наблюдаемой величине энергии вакуумной термодесорбции  $\text{H}_2\text{O}$  с поверхности поликристаллической меди (34 кДж/моль) и значение  $E_{\text{ads}}$ , найденное нами при расчете адсорбции воды в позиции on top на грани (111), максимально представленной на поликристаллической поверхности.

Данные о длине адсорбционной связи  $R(\text{Me-O})$  недостаточно согласуются с изложенными в [52], совпадение размера  $R(\text{Me-O})$  с результатами представленной работы практически полное.

Наличие диэлектрического окружения адсорбированной молекулы воды учтено путем введения поправки в рамках КМ:



Наблюдается незначительное в целом снижение энергии связи  $\text{Me-H}_2\text{O}$  при адсорбции воды в более выгодном вершинном положении (табл. 10), которое полностью коррелирует с ростом электрического заряда на молекуле воды и слабым увеличением  $E_{\text{НОМО}}$ . Роль природы металла и ориентации грани при адсорбции

H<sub>2</sub>O с учетом диэлектрического окружения сохраняется той же, что и при газофазной адсорбции [94].

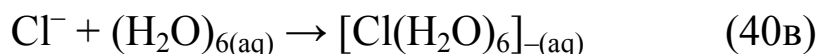
Для определения числа молекул воды, входящих в первую координатную сферу Cl<sup>-</sup>, а также установления пространственного строения гидратной оболочки осуществлена оптимизация геометрии комплекса [Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>z</sub>]<sup>-</sup>. Оказалось, что при  $z = 7$  одна из молекул H<sub>2</sub>O переходит во вторую координатную сферу, а следовательно, значение  $z = 6$  отвечает достижению устойчивой пространственной структуры гидратированного аниона хлора (рис. 52). Координационное число гидратации для Cl<sup>-</sup>, равное шести, было также установлено ранее в других работах. Следует отметить, что нам не удалось получить изомеров комплекса [Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>-</sup> в рамках использованной расчетной схемы.

Полученную структуру следует рассматривать лишь как простейшую, позволяющую далее оценить энергию взаимодействия Cl<sup>-</sup> с ближайшими молекулами воды. Действительно, расчет энергии E<sub>f</sub> образования аквакомплекса по реакции



показывает, что зависимость E<sub>f</sub> от  $z$  практически линейная. Такой результат свидетельствует о большом значении энергии взаимодействия водородных связей, возникающих как между молекулами гидратной оболочки, так и между водой и анионом; последнее подтверждается монотонным снижением заряда на атоме хлора (с -0.896 до -0.754) по мере увеличения  $z$  с 1 до 6. Наличие водородных связей между молекулами H<sub>2</sub>O, входящими в первую и вторую координатную сферу аниона, способно привести к

определенной коррекции установленной структуры аквакомплекса. Тем не менее найденное значение координационного числа едва ли изменится, что следует из рассмотрения величины энергии гидратации аниона  $E_h(\text{Cl}^-)$ , полученной в рамках трех модельных подходов [53]:



и составляющей соответственно  $-331.8$ ,  $-154.7$  и  $-308.3$  кДж/моль. Видно, что учет наличия диэлектрического окружения (континуальная и молекулярно-континуальная модели) приводит к существенной коррекции этой величины, обеспечивая вполне приемлемое соответствие ее экспериментальному значению энтальпии гидратации аниона хлора (другими авторами [92] получено значение энтальпии, равное  $-352.0$  кДж/моль).

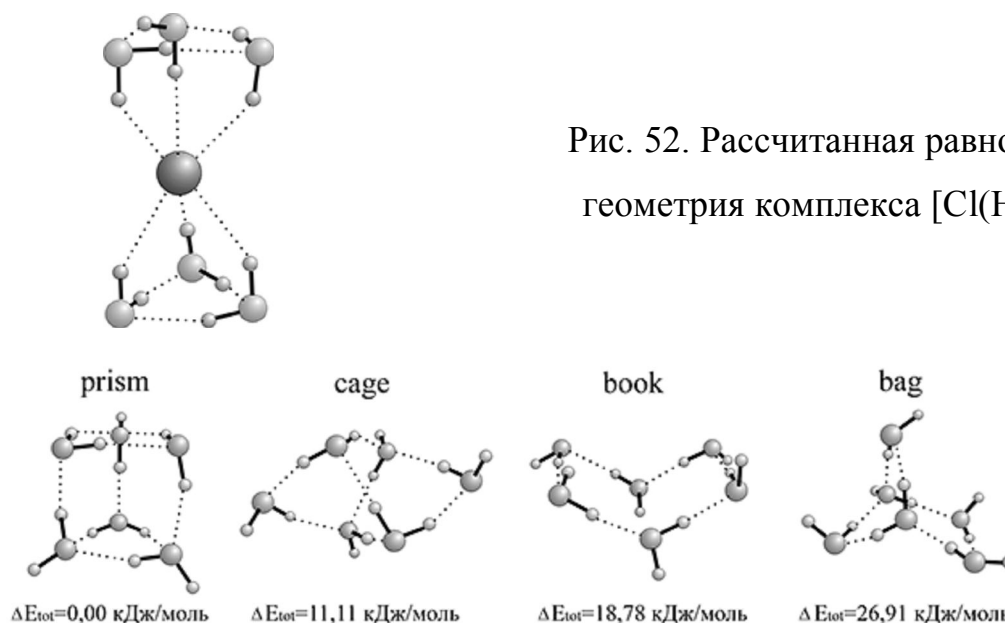


Рис. 52. Рассчитанная равновесная геометрия комплекса  $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_6]^-$

Рис. 53. Структура и изменение полной энергии (относительно "prism") ассоциатов  $(\text{H}_2\text{O})_6$



Используемые модели учета гидратации (КМ и МКМ) предполагают в соответствии с формулами (35) и (36) расчет структуры ассоциата  $(\text{H}_2\text{O})_{z+1-y}$ . Известно, что в жидкой воде возможно присутствие ассоциатов, содержащих различное число молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , причем в разной пространственной конфигурации. Исходя из наличия тетраэдрической координации, приводящей к появлению областей ближнего упорядочивания, в первом приближении предполагали, что  $z + 1 - y = 61$ . Для ассоциата  $(\text{H}_2\text{O})_6$  было найдено четыре изомера (рис. 53), которые хорошо известны из литературных данных и отличаются по степени устойчивости [84].

Наиболее энергетически выгодной конфигурацией является *prism*, характеристики которой и использовались в дальнейших расчетах. Поскольку  $z = 6$ , а  $z + 1 - y = 6$ , то в выражениях (35) и (36) было использовано значение  $y = 1$ . Тем самым полагается, что адсорбция аниона хлора из водного раствора на поверхности исследуемых металлов сопровождается потерей пяти молекул воды гидратной оболочки и вытеснением одной молекулы воды с поверхности металла либо полной дегидратацией.

Структура адсорбционного комплекса приведена на рис. 54. При расчете атомы хлора, кислорода и один из атомов водорода были ориентированы вдоль нормали к поверхности металла. В рамках ММ оптимизировались координаты атомов хлора, кислорода и водорода с сохранением *Cs* симметрии адсорбционного комплекса. Молекулярно-континуальная модель добавляет учет диэлектрической среды и использует полученную в ММ геометрию без дальнейшей оптимизации. Следуя литературным данным, принимаем  $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) = 78.4$ ,

не учитывая, как и при рассмотрении характеристик гидрофильности, эффекта снижения диэлектрической проницаемости воды, находящейся на поверхности металла и в приповерхностном слое. Анализ полученных результатов (табл. 11 и 12) показывает, что основные параметры процесса адсорбции  $\text{Cl}^-$  из водных растворов, как и из газовой фазы, достаточно чувствительны не только к химической природе металла и ориентации его кристаллической грани, но и к расположению аниона на поверхности, а также выбору модели учета растворителя [56].

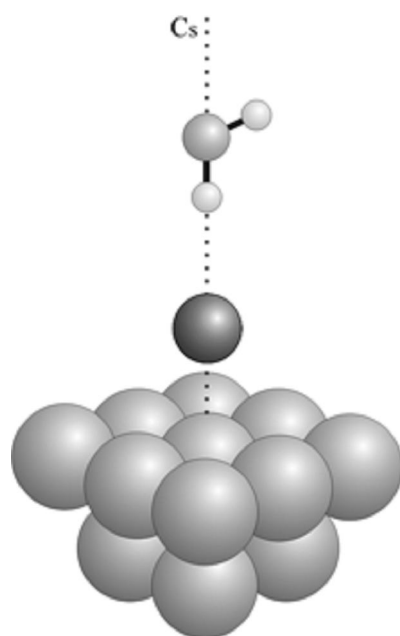


Рис. 54. Структура адсорбционного комплекса  $[\text{Me}_{13}\text{ClH}_2\text{O}]^-$  (грань (001), положение on top)

Тем не менее вполне отчетливо проявляется общая закономерность: вне зависимости от металла подложки, ориентации грани, метода учета гидратации энергия адсорбции  $\text{Cl}^-$  из водного раствора в несколько раз меньше, чем из газовой фазы, тогда как заряд на атоме хлора, напротив, заметно повышен, что и следовало ожидать из общих соображений.

Дальнейшее сопоставление параметров газофазной и жидкофазной адсорбции проводилось с использованием данных, полученных в рамках молекулярно-континуальной модели как наиболее общей. Найдено, что ориентация кристаллической грани одинаковым образом проявляется в величине  $E_{\text{ads}}$  при переходе  $\text{Cl}^-$  на

поверхность металла как из вакуума, так и водного раствора: наиболее активной для Cu и Ag является грань (011), тогда как для Au – грань (001), причем этот результат не зависит от адсорбционной позиции [60].

У всех изученных металлов минимальной адсорбционной активностью к  $\text{Cl}^-$  (как в вершинном, так и в луночном положении) характеризуется плоскость (111).

Заряд, перенесенный с аниона хлора на металл, как и при газофазной адсорбции, наименьший в случае серебра; данное заключение не зависит от выбора грани и адсорбционной позиции. В то же время природа металла влияет на энергию адсорбции  $\text{Cl}^-$  из водного раствора несколько иным, по сравнению с адсорбцией из газа, образом. Так, если  $\text{Cl}^-$  располагается в вершинной позиции, то самую высокую адсорбционную активность проявляют все грани золота; при газофазной адсорбции это было характерно только для Au(001) и Au(011). Когда же  $\text{Cl}^-$  адсорбируется в луночной позиции, то лишь две грани золота – (001) и (111) - остаются самыми эффективными сорбентами. Среди граней (011) металлов повышенную склонность к образованию хемосорбционной связи проявляет уже медь, что было отмечено и при изучении системы  $\text{Me}_n/\text{Cl}^-$ . Достаточно неоднозначно в плане влияния на энергию адсорбции  $\text{Cl}^-$  из водной среды проявляется различие в адсорбционной позиции аниона. Доминирующим на грани (001) всех изученных металлов является вершинное положение аниона, а на грани (011) – луночное, тогда как при адсорбции на грань (111) меди

более выгодна адсорбционная позиция on top, а на ту же грань серебра и золота – hollow позиция Cl<sup>-</sup>.

Таблица 11

Энергия адсорбции ( $-E_{\text{ads}}$ , кДж/моль) Cl<sup>-</sup> из водных растворов

ME (HKL)		Модель					
		KM		MM		MKM	
		on top	hollow	on top	hollow	on top	hollow
Cu	(001)	35.9	34.1	32.5	90.5	43.1	42.5
	(011)	82.8	67.1	27.7	46.8	51.6	71.2
	(111)	26.3	22.8	15.9	59.1	36.6	17.9
Ag	(001)	29.2	3.1	40.9	59.1	48.8	37.4
	(011)	48.8	32.9	38.2	60.0	46.9	52.8
	(111)	11.6	5.3	2.5	33.5	30.8	41.9
Au	(001)	87.8	24.8	75.2	74.7	69.7	43.6
	(011)	54.6	2.8	59.0	58.1	52.7	54.4
	(111)	20.3	7.6	17.5	30.8	37.2	47.3

Таким образом, использование квантово-химического моделирования процессов адсорбции Cl<sup>-</sup> и H<sub>2</sub>O на металлах IV группы позволяет выявить не только некоторые общие закономерности, но и специфические особенности образования хемосорбционной связи Me-Cl<sup>-</sup> и Me-H<sub>2</sub>O, обусловленные различием в химической природе металлов, ориентации их кристаллических граней, адсорбционной позиции аниона и молекулы воды. Кроме того, удастся установить роль гидратационных эффектов в характеристиках адсорбции Cl<sup>-</sup> на меди, серебре и золоте, а также проанализировать различия в гидрофильности этих металлов и отдельных монокристаллических граней.

Эффективный заряд атома хлора ( $Q(\text{Cl})$ , ат. ед.)  
при адсорбции  $\text{Cl}^-$  из водного раствора

ME (HKL)		Модель					
		KM		MM		MKM	
		on top	hollow	on top	hollow	on top	hollow
Cu	(001)	−0.525	−0.296	−0.412	−0.290	−0.497	−0.304
	(011)	−0.595	−0.434	−0.494	−0.380	−0.573	−0.434
	(111)	−0.539	−0.453	−0.420	−0.399	−0.508	−0.457
Ag	(001)	−0.586	−0.474	−0.473	−0.407	−0.567	−0.472
	(011)	−0.680	−0.543	−0.558	−0.463	−0.652	−0.529
	(111)	−0.653	−0.564	−0.513	−0.473	−0.618	−0.554
Au	(001)	−0.448	−0.344	−0.359	−0.312	−0.448	−0.382
	(011)	−0.551	−0.490	−0.450	−0.399	−0.561	−0.501
	(111)	−0.561	−0.515	−0.438	−0.417	−0.546	−0.512

### **3.4. Моделирование гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности $\text{Al}_2\text{O}_3$ методами квантовой механики и молекулярной динамики**

С целью анализа каталитических свойств теплозащитных материалов космических аппаратов на основе теории функционала плотности построены кластерные модели адсорбции атома кислорода на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . С помощью программы Gaussian 98 рассчитана поверхность потенциальной энергии (ППЭ), отвечающая ориентационному взаимодействию атома O ( $^3\text{P}$ ) с кластером  $\text{Al}_4\text{O}_6$ , моделирующим поверхность кристалла  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [62]. При этом использован гибридный трёхпараметрический обменный функционал Беке с корреляционным функционалом Ли-Янга-Парра (функционал B3LYP). Во всех наших расчётах в качестве оптимального был выбран базисный набор Попла 6-31G\*. Метод B3LYP/6-31G\*

позволил нам выявить ряд важных особенностей ППЭ для последующего описания гетерогенных каталитических процессов с применением методов молекулярной динамики [25]. Для моделирования адсорбции атомарного кислорода на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  атомы кислорода нижней плоскости фиксировались в своих положениях, занимаемых в кластере  $\text{Al}_4\text{O}_6$ .

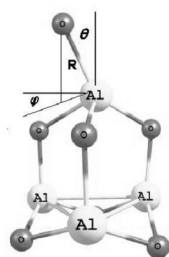


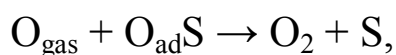
Рис. 55. Кластерная модель адсорбции атома кислорода на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Положения остальных атомов оптимизировались при заданных координатах  $R$ ,  $\theta$  и  $\varphi$  адсорбируемого атома  $\text{O} (^3\text{P})$  (рис.55). Такая модель учитывает релаксацию поверхностных монослоёв, вызванную взаимодействием с адсорбатом. Выполненные нами расчёты показывают важность процессов структурной релаксации поверхностных атомов [66]. При сближении атома  $\text{O} (^3\text{P})$  по направлению нормали к поверхности ( $\theta = 0^\circ$ ) до равновесного расстояния  $R_e = 1.77\text{\AA}$  (рис. 56) расстояние между верхними плоскостями атомов  $\text{O}$  и  $\text{Al}$  (рис. 55) увеличивается более чем на 70%, а вклад энергии релаксации в энергию адсорбции  $E_a = 1.8$  эВ составляет 30% по сравнению с моделью, не учитывающей релаксацию структурных параметров (верхняя кривая рис. 56). Подобные эффекты структурной релаксации поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выявлены при изучении адсорбции на ней молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ . Заметим, что энергия адсорбции молекулярного кислорода на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по данным работы [94], составляет 0.6 эВ при равновесном расстоянии 1.98Å, отсчитанном от нижнего атома кислорода молекулы  $\text{O}_2$ .

На рис. 56 R обозначает расстояние между атомом кислорода ( $^3\text{P}$ ) и атомом алюминия, лежащими на поверхности твёрдого оксида алюминия, при движении атома кислорода ( $^3\text{P}$ ) по направлению нормали к поверхности (верхняя и нижняя кривая построены соответственно без учёта и с учётом релаксации структурных параметров кластера), а также под углами  $\theta = 30^\circ$  (кривая, отмеченная кружками) и  $\theta = 60^\circ$  (кривая, отмеченная треугольниками) к нормали. Всюду угол  $\varphi = 0^\circ$ . Обозначения R,  $\theta$  и  $\varphi$  приведены на рис. 55 [62].

Как следует из рис. 56, потенциальные кривые, отвечающие ориентационному взаимодействию атома O ( $^3\text{P}$ ) с кластером  $\text{Al}_4\text{O}_6$ , носят гладкий связывающий характер, что говорит об отсутствии активационных барьеров в процессе адсорбции атомарного кислорода на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . По мере увеличения угла атаки  $\theta$  атомом O ( $^3\text{P}$ ) поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  глубина адсорбционного минимума на ППЭ уменьшается, а равновесное расстояние  $R_e$  увеличивается.

Представленная ППЭ адсорбции атомов кислорода на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  использовалась в дальнейшем для изучения методами молекулярной динамики процессов гетерогенной рекомбинации атомов кислорода по механизму Или-Райдила [66]:



где  $\text{O}_{\text{ad}}$  – адатом кислорода на поверхности S оксида алюминия,  $\text{O}_{\text{gas}}$  – атом кислорода из газовой фазы.

Рассчитаны величины вероятности рекомбинации атомов при различных температурах газа и поверхности. Исследована их чувствительность к параметрам ППЭ адсорбции атома O ( $^3\text{P}$ ) на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

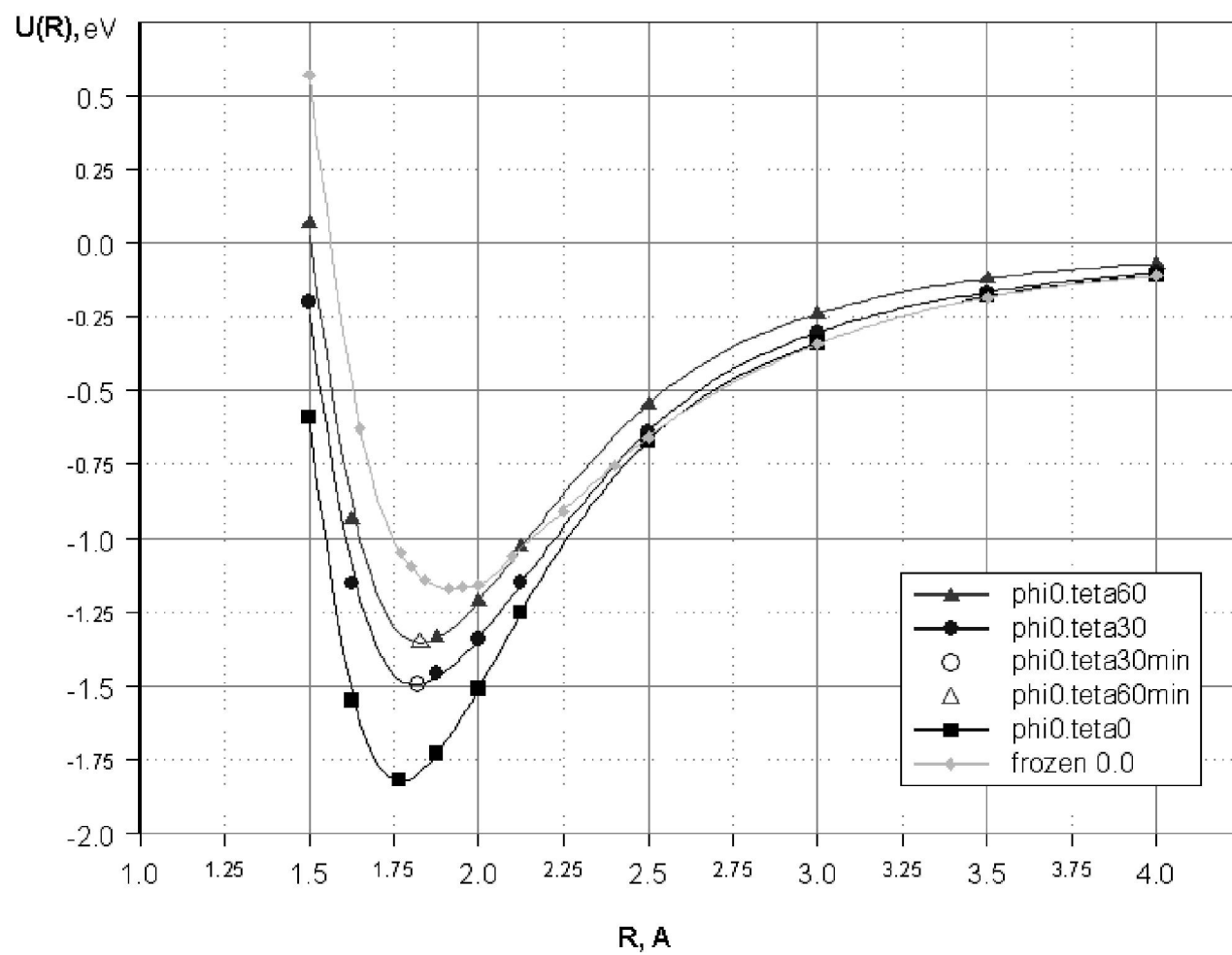


Рис. 56. Потенциальные кривые  $U(R)$ , отвечающие взаимодействию атомарного кислорода  $O(^3P)$  с кластером  $Al_4O_6$ .



Как видно из всего вышеизложенного в книге, можно говорить о целесообразности применения метода МД для предварительной оценки макроскопических параметров молекулярных систем. Преимуществами данного метода являются экономическая эффективность, согласование результатов моделирования с экспериментальными данными и др.

## **Заключение**

Авторы выражают надежду, что благодаря простой форме изложения материала, тесно связанного с актуальными практическими задачами, достаточно проницательный читатель после ознакомления с книгой без особого труда придет к выводу о том, что в основе всех частных теоретических моделей и практических решений по количественной оценке параметров конформационных процессов в молекулярных системах лежит модель поведения системы классических частиц, предложенная Исааком Ньютоном.

Данные, полученные в ходе моделирования, позволяют утверждать, что предложенные модели хорошо коррелируют с экспериментальными. Исходя из этого можно сделать вывод о том, что компьютерное моделирование физико-химических характеристик молекулярных соединений является перспективным методом исследования.

В этой книге приведена только небольшая часть экспериментальных данных, которые можно объяснить с помощью предложенных моделей. Цель данной публикации – привлечь внимание специалистов к «безотходным» экспериментальным исследованиям. Знание механизма компьютерного моделирования, общего для всех молекулярных систем, будет способствовать лучшему пониманию физико-химических свойств различных типов веществ.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

Поскольку программный продукт англоязычный, необходимо остановиться на основных используемых инструментах меню. В таблице представлен небольшой список команд (пер. с англ.) большинства меню HyperChem.

Основные команды инструментария HyperChem

Название меню (англ.)	Русский аналог команды	Содержание команды
Title bar	Полоса названия	Показывает название файла, когда вы продолжаете работать с ним. Если вы работаете над предварительно несохраненным файлом, название появляется как [untitled].
Menu bar	Полоса меню	Содержит названия различных меню HYPERCHEM: File, Edit, Build, Select, Display, Databases, Setup, Compute, Script, Cancel и Help.
Toolbar	Панель инструментов	Левая сторона панели инструментов содержит восемь изображений инструментов, которые вы используете, чтобы выводить, выбирать, показывать и перемещать атомы и молекулы. В правой – изображение кнопок инструментов, которые включаются быстрым нажатием. Для действий типа чтения и записи файлов, копирования и вставки структур и использования диалоговой помощи.

Workspace	Рабочее пространство	Пространство, где HyperChem показывает текущую молекулярную систему.
Status line	Линия состояния	Отображает информацию о виде и числе атомов в молекуле, которая имеется в настоящее время, статус вычисления или значение градиента или энергии. Когда вы выбираете любой пункт меню, краткое описание пункта появляется на линии состояния.
Help	Помощь	Вы используете это меню, чтобы получить доступ к диалоговой помощи.
Minimize/Restore	Кнопка меню контроля	Содержит команды к изменению размера, перемещению, увеличению и закрытию окна HYPERCHEM. Также содержит команду Exit - выход, которая позволяет активизировать другую программу WINDOWS.
Maximize	Кнопка увеличения	Кнопка разворачивает окно до максимального размера.

## Библиографический список

1. Аврамов, П.В. Квантово-химическое и молекулярно-динамическое моделирование структуры и свойств углеродных наноструктур и их производных / П.В. Аврамов, С.Г. Овчинников. – Новосибирск: СО РАН, 2000. - 169 с.
2. Берлин, А.А. Имитация свойств твердых тел и жидкостей методами компьютерного моделирования / А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. - 1997. - №11.
3. Берлин, А.А. Моделирование некоторых свойств жидкостей/ А.А. Берлин, Л. Ротенбург, Р. Басэрст // Высокомолекулярные соединения. 1992. - Т. А 34. - С. 6 – 32.
4. Бирштейн, Т.М. Конформации макромолекул / Т.М. Бирштейн, О.Б. Птицын.- М.: Наука, 1964.
5. Брег, Л. Фейнмановские лекции по физике [пер. с англ.] / Л. Брег, Дж. Най.- М.: Мир, 1966. - Т. 7.- С.275 – 287.
6. Бредов, М.М. Классическая электродинамика / М.М. Бредов, В.В. Румянцев, И.Н. Топтыгин. - М.: Наука, 1985. - 400 с.
7. Булушева, Л.Г. Моделирование комплексов оксида алюминия: Автореферат дис. ... канд. хим. наук / Булушева Л. Г. – Новосибирск, 1998. - 18 с.
8. Волков, А.В. Моделирование сдвигового процесса в гидродинамическом слое мезогенного смазочного материала / А.В. Волков, М.А. Шилов // Материаловедение и надежность триботехнических систем: сборник научных трудов. - Иваново: ИГХТУ, 2009. - С. 44-50.

9. Волькенштейн, М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей / М.В. Волькенштейн. - М., Л.: Изд-во АН СССР, 1959.
10. Годлевский, В.А. Кинетика формирования граничного смазочного слоя при лимитированном доступе среды в условиях резания / В.А. Годлевский, Е.В. Березина, А.В. Волков // Тяжелое машиностроение. - 2008. - № 1. - С. 30–32.
11. Годлевский, В.А. Применение метода компьютерного молекулярного моделирования для описания строения смазочного слоя / В.А. Годлевский, Д.С. Фомичёв, М.А. Шилов [и др.] // Трение и износ. – Гомель: Беларусь, 2009. - С. 16 – 21.
12. Годлевский, В.А. Компьютерное молекулярное моделирование гидродинамического смазочного слоя, содержащего мезогенные присадки / В.А. Годлевский, М.А. Шилов, Е.В. Берёзина // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. – Плес, 2008. - С. 158.
13. Грекова, Е.Ф. Уравнения упругих нелинейных полярных сред и аналогии: среда Кельвина, неклассические оболочки и непроводящие ферромагнетики / Е.Ф. Грекова, П.А. Жилин // Нелинейные проблемы механики сплошных сред: Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. – 2000. – Спецвыпуск. - С. 24 - 46.
14. Гривцов, А.Г. Численные эксперименты по моделированию движения молекул. Ч.1. Структурирование жидкости у отражающей границы / А.Г. Гривцов, Э.Э. Шноль. - М., 1971. - 27 с. (Препр. ИПМ АН СССР, № 3).

15. Гросберг, А.Ю. Статистическая физика макромолекул / А.Ю. Гросберг, А.Р. Хохлов. - М.: Наука, 1989.
16. Дирак, П.А.М. Принципы квантовой механики / П.А.М. Дирак. - М.: Наука, 1979. - 490 с.
17. Жен, Д. П. Идеи скейлинга в физике полимеров / П. Де Жен. – М.: Мир, 1971.
18. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. - М.: Мир, 1990.
19. Корнилов М.Ю. Математические методы решения задач химической физики // Доклады АН УССР, серия “Б”. – 1977. – Т. 12(1097).
20. Ландау, Л.Д. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. - М.: Наука, 1989. - 768 с.
21. Немухин, А.В. Компьютерное моделирование в химии / А.В. Немухин // Соросовский образовательный журнал. - 1998. - №6. - С. 48.
22. Слуцкер, А.И. Микроскопия флуктуаций энергий атомов в твердых телах / А.И. Слуцкер, А.И. Михайлин, И.А. Слуцкер // Успехи физических наук. - 1997. - Т. 164, вып. 4.
23. Соловьев, М.Е. Компьютерная химия / М.Е. Соловьев, М.М. Соловьев. - М.: СОЛОН-Пресс, 2005. – 536 с.
24. Степанов, Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н.Ф. Степанов. - М.: Мир, 2001. - 519 с.
25. Товбин, Ю.К. Метод молекулярной динамики в физической химии / Ю.К. Товбин. – М.: Наука, 1996. – 334 с., ил.
26. Фишер, И.З. Экспериментальные исследования оксидов алюминия / И.З. Фишер // ЖЭТФ.- 1971. - Т. 61.-С. 1647.

27. Флори, П. Статистическая механика цепных молекул / П. Флори. - М.: Мир. - 1971.
28. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. - М.: Изд-во АН СССР, 1945. - 342 с.
29. Халатур, П.Г. Машинное моделирование плотных полимерных систем. / П.Г.Халатур, С.Г.Плетнева, Г.Н.Марченко // Успехи химии. - 1986. - Т.55. - №4. - С. 679.
30. Шилов, М.А. Компьютерное моделирование реологических свойств растворов ДНСА / М.А. Шилов // Молодая наука в классическом университете: тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2008. — С. 84.
31. Шилов, М.А. Моделирование вязкостных характеристик смазочных слоев /М.А. Шилов //Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул: сборник материалов IV школы-семинара молодых ученых - Иваново: ИГХТУ, - 2009. - С. 27-31.
32. Шилов М.А. Моделирование гидродинамических характеристик неонолов в программном комплексе Gromacs / М.А. Шилов // Молодая наука в классическом университете: тезисы докладов научных конференций фестиваля студентов, аспирантов и молодых ученых. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2009. - С. 59.
33. Шилов, М.А. Моделирование гидродинамических характеристик ПАВ в программном комплексе GROMACS / М.А. Шилов // Органические и гибридные наноматериалы: материалы второй

- конференции с элементами научной школы для молодежи. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2009. - С. 194-199.
34. Шилов, М.А. О возможности компьютерного моделирования смазочного слоя / М.А. Шилов // Технология машиностроения. – 2009. – Т. 11 (89). - С. 51 – 55.
35. Шилов, М.А. Программные методы расчета коэффициента трения / М.А. Шилов // Физико-химическая механика процесса трения. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2008.
36. Шилов, М.А. Проявление лиотропного мезоморфизма в смазочных слоях / М.А. Шилов // Актуальные направления научных исследований: материалы конференции молодых ученых ЦФО РФ. – Калуга, 2009. - С. 222 – 231.
37. Шилов, М.А. Компьютерное моделирование реологических свойств растворов ПАВ / М.А. Шилов, Д.С. Фомичёв // Современные проблемы науки: сборник статей 1-й Международной научно-практической конференции. – Тамбов: Тамбовпринт, 2008. — С. 119-120.
38. Шилов, М.А. Явления мезоморфизма в гидродинамических слоях мезогенных смазочных материалов / М.А. Шилов, Д.С.Фомичёв, Е.В. Берёзина [и др.] // Техника и технологии трибологических исследований: материалы II Международного научного семинара – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2009. – С. 56.
39. Шилов, М.А. О возможности моделирования наноструктурированного смазочного слоя / М.А. Шилов, С.А. Кузнецов // Материалы II Международного форума по нанотехнологиям. – М., 2009. - С. 255 – 257.



40. Шилов, М.А. Трибологические и физико-химические исследования структурированных гелей как компонента СОТС [Электронный ресурс] / М.А. Шилов, Е.В. Березина // Трение, износ, смазка. - [www.tribo.ru](http://www.tribo.ru). 2010. - Т. 13. - № 42.
41. Шилов, М.А. О возможности многократного использования структурированных гелей в качестве СОТС Электронный ресурс / М.А. Шилов, Е.В. Березина // Трение, износ, смазка. - 2010. – Т. 13. - № 42.
42. Ширванянц, Д.Г. Компьютерное моделирование полимеров / Д.Г. Ширванянц, П.Г. Халатур. – Тверь, 2000.
43. Эмсли, Дж. Элементы / Дж. Эмсли. - М.: Мир, 1993. - 256 с.
44. Яновский, Ю.Г. Молекулярное моделирование мезоскопических композитных систем. Структура и микромеханические свойства / Ю.Г. Яновский, Е.А. Никитина, Ю.Н. Карнет [и др.] // Физическая мезомеханика. – 2005, май. - С. 61 – 75.
45. Ajayan P.M. // *Chem. Rev.*, 99, 1787 (1999).
46. Allen M.P., Tildesley D.L. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Clarendon Press, 1987.
47. Andryushechkin B.V., Eltsov K.N., Shevlyuga V.M. and Yurov V. Yu. Atomic structure of saturated chlorine monolayer on Ag(111) surface// *Surf. Sci.* 1998. V. 407. P. L633-L639.
48. Barone V., Cossi M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model// *J. Phys. Chem. A*. 1998. V. 102. P. 1995-2001.
49. Becke A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories// *J.Chem. Phys.* 1993. V. 98. P. 1372-1377.

50. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange// J.Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648-5652.
51. Becke A.D., Phys.Rev.A (1988) v.38, p.3098; J.Chem.Phys. (1993) v.98, p.5648.
52. Bockris J.O'M., Khan S.U.M. Surface electrochemistry: a molecular level approach.: N.-Y. London, Plenum Press. 1993.
53. Bowker M., Waugh K.C. The adsorption of chlorine and chloridation of Ag(111)// Surf. Sci. 1983. V. 134. P. 639-664.
54. Breton J., Gonzalez-Platas J., Girardet C. // J. Chem. Phys.-1993.-99, N 5.-P. 4036-4040.
55. Chelvayohan M., Mee C.H.B. Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver// J. Phys. C 1982. V. 15. P. 2305-2312.
56. Doll K., Harrison N.M. Theoretical study of chlorine adsorption on the Ag(111) surface// Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 1654- 1674.
57. Ernst M. H., Hauge E. H., Van Leeuwen J. M. J. // Phys. Rev. Ser. A, 1971, v. 4, p. 2055.
58. Fehder P. // Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 2617.
59. Fernandez E.M., Eglitis R.I., Borstel G., Balbas L.C., Comp.Mater.Sci. (2007) v.39, p.587.
60. Fowler D.E., Barth J.V. Structure and dynamics of the Cu(001) surface investigated by medium-energy ion scattering// Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 2117-2124.
61. Frisch M.J., et. al. Gaussian 03 (Rev. C.02). Pittsburgh: Gaussian, Inc., 2003.

62. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al., Gaussian 98, Revision A.3, Gaussian, Inc., Pitts-burgh, PA, 1998.
63. Fu H., Jia L. The first-principle study on chlorine-modified silver surfaces// Surf. Sci. 2005. V. 584. P. 187-198.
64. Gartland P.O., Berge S., Slagsvold B.J. Photoelectronic work function of a copper single crystal for the (100), (110), (111) and (112) faces// Phys. Rev. Lett. 1972. V. 28. P. 738-739.
65. Gioslowski J., Electronic Structure Calculations on Fullerenes and Their Derivatives. New York: Oxford Univ. Press (1995).
66. Haile J.M. Molecular Dynamics Simulation: Elementary methods, J. Wiley&Sons, 1997, 489 pp.
67. Hariharan P.C., Pople J.A., Theor.Chim.Acta. (1973) v.28, p.213.
68. Hay P.J., Wadt W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals// J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 299-310.
69. Ignaczak A., Gomes J.A.N.F. A theoretical study of the interaction of water molecules with the Cu(100), Ag(100) and Au(100) surfaces// J. Electroanal. Chem. 1997. V. 420. P. 209-218.
70. Ignaczak A., Gomes J.A.N.F. Quantum calculations on the adsorption of halide ions on the noble metals// J. Electroanal. Chem. 1997. V. 420. P. 71-78.
71. Khalatur P.G. Computer simulations of polymer systems. // Mathematical Methods in Contemporary Chemistry. New York: Gordon & Breach Publishers, 1996.
72. Khalatur P.G., Khokhlov A.R. // Molecular Phys. 1998. V. 93, №4. P.555.

73. Khokhlov A.R., Khalatur P.G., *Physica A* 249, 253 (1998).
74. Kohn W., Sham L.J., *Phys.Rev.* (1965) v.140, p.A1133.
75. Kovalev V.L., Pogosbekian M.Yu., *Proceedings of 2-nd European Conference for Aerospace Sciences*, 2007.
76. Krotto H.W. // *Nature*, 358, 220 (1992).
77. Kuznetsov An.M. Ab initio quantum chemical studies of halogen atoms and halogenide ions chemisorbed on a Cu(111) surface// *Electrochim. Acta*. 1995. V. 40. P.2483-2485.
78. Lamble G.M., Brooks R.S., Ferrer S., King D.A. and Norman D. Surface structural determination for a weakly ordered and a disordered phase of Cl on Ag(111)// *Phys. Rev. B*. 1986. V. 34. P. 2975-2978.
79. Lee C., Yang W., Parr R.G., *Phys.Rev.B* (1988) v.37, p.785.
80. Li H., Quinn J., Li Y.S., Tian D., Jona F. and Marcus P.M. Multilayer relaxation of clean Ag{001}// *Phys. Rev. B*. 1991. V. 43. P. 7305-7307.
81. Maruyama Y., Ohno K., Esfarjani K. et al. // *Sci. Rep. RITU A41.-1996.-N 2.-P. 183-186*.
82. Metropolis N., Rosenbluth A., Rosenbluth M., Teller A., Teller E. (1953). "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines". *J. Chem. Phys.* 21, 1087–1092
83. Michaelson H.B. The work function of the elements and its periodicity// *J. Appl. Phys.* 1977. V. 48. P. 4729-4733.
84. Migani A., Sousa C., Illas F. Chemisorption of atomic chlorine on metal surfaces and the interpretation of the induced work function changes// *Surf. Sci.* 2005. V. 574. P. 297-305.

85. Mulliken R.S. Criteria for the construction of good self-consistent field molecular orbital wave functions, and the significance of LCAO-MO population analysis// J. Chem. Phys. 1961. V. 36. P. 3428-3439.
86. Patchkovskii S., Thiel W. // J. Chem. Phys.-1997.-106, N 5.-P. 1796-1799.
87. Rassolov V.A., Pople J.A., Ratner M.A. and Windus T.L. 6-31G\* basis set for atoms K through Zn// J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 1223-1229.
88. Ribarsky M.W., Luedtke W.D., Landman Uzi Molecular-orbital self-consistent-field cluster model of H<sub>2</sub>O adsorption on copper// Phys. Rev. B. 1985. V. 32. P. 1430-1433.
89. Rovida G., Pratesi F. Chlorine monolayers on the low-index faces of silver// Surf. Sci. 1975. V. 51. P. 270-282.
90. Rowe J.E., Smith N.V. Photoemission spectra and band structures of d-band metals. V. The (100) and (111) faces of single-crystal copper// Phys. Rev. B. 1974. V. 10. P. 3207-3212.
91. Schott J.H., White H.S. Halogen adlayers on silver (111)// J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 291-296.
92. Shard A.G., Dhanak V.R. Chlorine adsorption on silver (111) at low temperatures// J.Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 2743-2748.
93. Trasatti S. Prediction of double layer parameters: The case of silver// J. Electroanal. Chem. 1984. V. 172. P. 27-48.
94. Tyson W.R., Miller W.A. Surface free energies of solid metals: Estimation from liquid surface tension measurements// Surf. Sci. 1977. V. 62. P. 267-276.

95. Valette G. Hydrophilicity of metal surfaces. Silver, gold and copper electrodes// J. Electroanal. Chem. 1982. V. 139. P. 285-301.
96. Valette G. Silver-water interactions part I. Model of the inner layer at the metal/water interface// J. Electroanal. Chem. 1987. V. 230. P. 189-204.
97. Vvedenskii A.V., Grushevskaya S.N. Kinetic peculiarities of anodic dissolution of copper and its gold alloys accompanied by the formation of insoluble Cu(I) products// Corros. Sci. 2003. V. 45. P. 2391-2413.
98. Wadt W.R., Hay P.J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi// J. Chem. Phys. 1985. V. 82. P. 284-298.
99. Wittbrodt J.M., Hase W.L., Schlegel H.B., J.Phys.Chem.B (1998) v.102, p.6539.
100. Zwanzig R. Z., Bixon M. // Ibid. Ser. A, 1970, v. 2, p. 2005.

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	3
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ .....	5
1.1. История развития метода молекулярной динамики (МД) .....	5
1.2. Инструменты для молекулярного моделирования .....	8
1.3. Компьютерное молекулярное моделирование .....	12
1.4. Преимущества компьютерного моделирования .....	14
1.5. Основные методы молекулярного моделирования (методы Монте-Карло и молекулярной динамики) .....	17
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОБЪЕКТОВ .....	39
2.1. Функциональные возможности программы HyperChem .....	39
2.2. Молекулярная механика (ММ) .....	66
2.3. Использование кластерных систем для молекулярно- динамического моделирования .....	72
2.4. Многомасштабное моделирование молекулярной динамики органических жидкостей .....	90
ГЛАВА 3. ПРИМЕРЫ ПОСТРОЕНИЯ МОДЕЛИ .....	106
3.1. Моделирование триботехнических и реологических характеристик неионогенных ПАВ на примере неолола 9/6 и 9/10 .....	106
3.2. Моделирование триботехнических и реологических характеристик мезоморфных веществ .....	115
3.3. Квантово-химическое моделирование адсорбции аниона хлора и молекулы воды на металлах IV группы .....	126
3.4. Моделирование гетерогенной рекомбинации атомов кислорода на поверхности $Al_2O_3$ методами квантовой механики и молекулярной динамики .....	149
Заключение .....	153
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	154
Библиографический список .....	156

Научное издание

Михаил Александрович Шилов

Валерий Викторович Веселов

**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ  
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

Научный редактор Ф.Н. Ясинский

Редактор Т.В. Лукьянова

---

Подписано в печать 17.06.2010. Формат 1/16 60 x84.  
Бумага писчая. Плоская печать. Усл.печ. л. 9,77. Уч.-изд. л. 8,0.  
Тираж 100 экз. Заказ №

---

Редакционно-издательский отдел  
Ивановской государственной текстильной академии  
153000 г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 21  
Адрес в интернете: [www.igta.ru](http://www.igta.ru)  
Отпечатано в ОАО «Информатика»  
153032 г. Иваново, ул. Ташкентская, 90