

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕРОЯТНОСТНЫХ ЗАКОНОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ, МОДЕЛИРУЕМЫХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

А.В. Вахрушев, А.Ю. Федотов

*Институт прикладной механики УрО РАН, Ижевск, 426067, Россия*

Представлена математическая модель процессов конденсации композиционных наночастиц из газовой фазы. Проведена серия вычислительных экспериментов по моделированию процессов формирования наночастиц. Получены статистические данные о размерных, структурных и количественных свойствах наночастиц металлов. Вычислены оценочные характеристики выборочных данных. Осуществлена проверка статистических гипотез о вероятностном законе распределения характеристик наночастиц по критерию Пирсона. Построены гистограммы распределения числа наночастиц в единице объема, их среднего диаметра, средней плотности и массовой доли серебра в наночастицах.

## INVESTIGATION OF PROBABILITY DISTRIBUTION LAWS OF STRUCTURAL PROPERTIES OF NANOPARTICLES SIMULATED BY MOLECULAR DYNAMICS METHOD

A.V. Vakhrushev and A.Y. Fedotov

*Institute of Applied Mechanics UB RAS, Izhevsk, 426067, Russia*

A mathematical model of condensation of composite nanoparticles in a gas phase is presented. A series of computational experiments are carried out to simulate the formation of nanoparticles. Statistical data on the dimensional, structural and quantitative properties of metal nanoparticles are obtained. The estimating characteristics of sampled data are calculated. Statistical hypotheses concerning the probability distribution laws of the properties of nanoparticles are verified using the Pearson criterion. Histograms showing the distribution of the number of nanoparticles per unit volume, their average diameter and density, and the fraction of total mass of silver in nanoparticles are constructed.

### 1. Введение

Задачи исследования свойств наночастиц и нанокomпозиционных материалов являются значимыми и актуальными. С одной стороны, данные материалы благодаря введению наночастиц обладают усовершенствованными свойствами, например, повышенной прочностью или устойчивостью к коррозии [1–3]. С другой — дефекты и неравномерности, образующиеся при формировании наноэлементов и композитов на их основе, в значительной степени нарушают энергетические, химические и механические свойства материалов и приводят к ухудшению каталитических и адсорбционных качеств порошковых нанокomпозитов. Как показали исследования, при создании композиционных материалов основное воздействие на их свойства оказывают характерный размер образующих наноэлементов, а также структурные особенности наночастиц. Таким образом, задача формирования композиционных материалов и исследования их физико-химических характеристик может быть разрешена через изучение свойств и параметров наноэлементов, входящих в состав нанокomпозита [4–12].

Экспериментальные данные свидетельствуют, что технология формирования нанокomпозитов в незначительной степени зависит от начальных координат и скоростей атомарно- и молекулярно-образующих элементов материала. В данном случае существенное влияние имеют макроскопические и термодинамические параметры, а процессы формирования нанозлементов, определяющие их структуру и свойства, осуществляемые на атомарном и молекулярном уровне, являются вероятностными, или стохастическими. Исследование разброса параметров наночастиц, максимальной погрешности их вычисления, а также выбор вероятностных законов распределения свойств нанозлементов является целью данной работы.

В ранее проведенном исследовании вероятностных характеристик наночастиц [13] показано, что проверка статистической гипотезы о законе распределения свойств наночастиц требует большего количества выборочных данных. В данной работе проведена статистическая проверка гипотез при большем объеме выборки, рассмотрена зависимость критерия Пирсона, используемого для принятия решений о виде вероятностного закона, от числа выборочных данных, а также построены гистограммы распределения количественных, структурных и размерных свойств нанозлементов.

## 2. Постановка задачи и теоретические основы

Моделирование процессов формирования наночастиц осуществлялось методом молекулярной динамики [14–16], основанным на решении дифференциального уравнения движения Ньютона для каждого атома. При этом атомы могут образовывать молекулы и при наличии связей участвовать в различных типах взаимодействий [15]. В данной работе исследовалось формирование в вакууме наночастиц металлов, атомы которых имели нейтральный заряд. Поэтому взаимодействия атомов определялись силами Ван-дер-Ваальса в виде потенциала Ленарда–Джонса. Более подробная постановка задачи приведена в [13], здесь представлена лишь схема расчетной области (Рис. 1). Моделирование формирования наночастиц осуществлялось в репрезентативном расчетном объеме с периодическими граничными условиями.

Стохастичность процессов формирования наночастиц подтверждена исследованием устойчивости численных решений. Устойчивость результатов моделирования композиционных наночастиц проверялась по координатам, скоростям и параметрам наночастиц. Среди композиционной смеси выбирался произвольный атом, и определялась его траектория. После этого начальное положение атома изменялось на малую величину  $\Delta S_0$  и проводилось моделирование поведения системы с измененными начальными

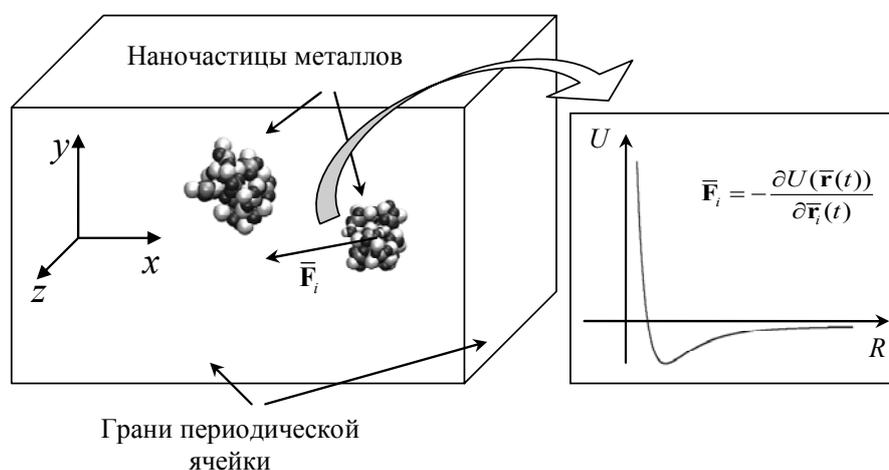


Рис. 1. Схема расчетной области

координатами. На основе двух найденных траекторий исследуемого атома в каждый момент времени вычислялась величина смещения траектории  $\Delta S$ , представляющая собой евклидову норму между первоначальной и измененной траекторией. На рисунке 2, *а* представлены результаты исследования устойчивости решения задачи формирования композиционных наночастиц для нескольких начальных изменений координат.

Анализ графиков показывает, что на интервале времени до 10 пкс расхождение в траекториях атома для  $\Delta S_0 = 0,001 \text{ \AA}$  и  $\Delta S_0 = 0,01 \text{ \AA}$  невелико, и на этом временном участке решение можно считать устойчивым. Для времени больше 10 пкс и для  $\Delta S_0 = 0,05 \text{ \AA}$  поведение кривых свидетельствует о неустойчивости решения системы.

Результаты исследования устойчивости решения для различных начальных изменений скорости отдельного атома приведены на рисунке 2, *б*. По резкому характеру изменения кривых можно судить о том, что решение более чувствительно к изменению начальных скоростей, чем координат, и является неустойчивым по начальным скоростям.

Для получения статистических данных о свойствах наноэлементов задача формирования наночастиц в вакууме многократно решалась с одинаковыми параметрами макросреды — температурой, давлением, объемом, но с разным начальным положением атомов металлов в пределах расчетной ячейки и различным полем скоростей. В начальный момент времени атомы распределялись по расчетной ячейке случайным образом. Атомы находились в свободном состоянии и не были сгруппированы в наночастицы, что соответствует высокой начальной температуре наносистемы. Последующее охлаждение служило причиной конденсации свободных атомов в наночастицы. Значения начальных скоростей имели распределение Максвелла [15], характеризующее кинетическую энергию и температуру системы в начальный момент времени.

Проведенная серия вычислительных экспериментов позволила получить выборочные распределения структурных, количественных и размерных параметров наноэлементов. В общем случае распределение отдельного параметра  $X$  зависит от времени, поэтому выборочные данные  $x_1, x_2, \dots, x_N$  объемом  $N$  характеризуют некоторое свойство наночастиц в фиксированный момент времени моделирования. Закон распределения параметра  $X$  не известен, и возникает вопрос его идентификации. Оценка закона распределения выборочных параметров осуществлялась по критерию Пирсона  $Kr$  [17].

После идентификации закона распределения параметров наночастиц согласно критерию Пирсона в работе строилась гистограмма относительных частот; полученная эмпирическая функция случайной величины  $F^*(x)$  сравнивалась с принятым теоретическим законом  $F(x)$ .

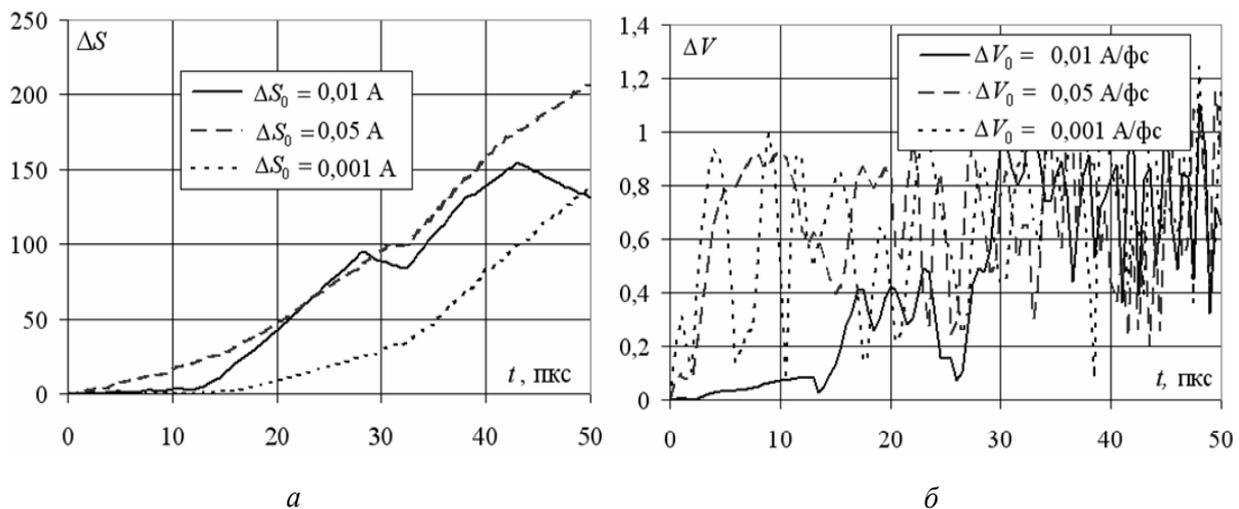


Рис. 2. Устойчивость решения по начальным координатам (*а*) и начальным скоростям (*б*)

### 3. Результаты и обсуждение

В данной работе представлен анализ вероятностных законов распределения количественных, структурных и размерных свойств наночастиц, образованных атомами серебра и меди. Параметры взаимодействия для исследуемых металлов и режимы формирования наночастиц описаны в работах [13, 20–21]. Рассматривались такие свойства наночастиц как средняя плотность  $Ro_{sr}$ , средняя доля массы серебра  $M(\text{Ag})$ , средний диаметр  $D_{sr}$ , число наночастиц в расчетном объеме  $N_{part}$ . Величина расчетного объема выбиралась в соответствии с требованием репрезентативности среды формирования наночастиц и равнялась  $W = 2,4 \cdot 10^{-23} \text{ м}^3$ . Объем выборочных данных для оцениваемых параметров варьировался в пределах от  $N = 30$  до  $N = 130$ . Формирование наночастиц моделировалось на временном интервале до 10 нс.

Для проверки статистических гипотез о виде вероятностного закона распределения параметров наночастиц выбирались распределения:  $\chi$ -квадрат, Стьюдента, Лапласа, нормальное, экспоненциальное,  $\gamma$ - и  $\beta$ -распределения. Статистика Пирсона вычислялась для заключительного этапа моделирования  $t = 10$  нс. По отношению ко всем свойствам наночастиц ( $Ro_{sr}$ ,  $M(\text{Ag})$ ,  $D_{sr}$ ,  $N_{part}$ ) величина критерия Пирсона  $Kr$  для распределения Стьюдента,  $\gamma$ - и  $\beta$ -распределений не может быть вычислена, так как теоретические функции вероятности не определены при полученных выборочных данных. Величины параметров данных законов, вычисленные методом моментов, попадают за границы их области определения, например, коэффициенты  $\alpha$  и  $\beta$  для  $\beta$ -распределения получаются отрицательными. Следовательно, гипотезы о соответствии выборочных данных упомянутым вероятностным законам отвергаются как несостоятельные. Для объема выборочных данных  $N = 130$  величины статистики Пирсона и оцениваемые параметры законов приведены в таблице 1.

Статистическое исследование при помощи критерия Пирсона показало, что свойства наночастиц ( $Ro_{sr}$ ,  $M(\text{Ag})$ ,  $D_{sr}$ ,  $N_{part}$ ) в расчетном объеме могут быть описаны нормальным законом распределения.

Критерий Пирсона  $Kr$  совместно с квантилью распределения  $\chi$ -квадрат, являющейся критической правосторонней границей области принятия гипотезы  $\chi_{1-\alpha;v}^2 = \chi_{крит.правостор.}^2$ , для характеристик наночастиц при различных объемах выборки, а также величины параметров распределений, оцененные методом моментов для  $N = 130$ , приведены в таблице 2. Уровень значимости при оценке гипотез принимался  $\alpha = 0,2$ . Данные таблицы свидетельствуют, что при увеличении объема выборки от  $N = 30$  до  $N = 70$  наблюдается рост величины критерия.

Таблица 1. Статистика Пирсона, соответствующая различным законам распределения

Теоретическое распределение	$Ro_{sr}$	$D_{sr}$	$M(\text{Ag})$	$N_{part}$
Нормальный закон	$Kr = 1,32$	$Kr = 1,62$	$Kr = 1,53$	$Kr = 1,39$
Гамма-распределение	$Kr^*$ , $\theta = 0$	$Kr^*$ , $\theta = 0$	$Kr^*$ , $\theta = 0$	$Kr^*$ , $\theta = 0$
Распределение Стьюдента	$Kr^*$ , $n = 0$	$Kr^*$ , $n = 0$	$Kr^*$ , $n = -7$	$Kr^*$ , $\mu \neq 0$
Распределение $\chi$ -квадрат	$Kr = 1140$	$Kr = 2610$	$Kr = 855$	$Kr = 93$
Экспоненциальный закон	$Kr = 2866$	$Kr = 4967$	$Kr = 5543$	$Kr = 2449$
Распределение Лапласа	$Kr = 12,43$	$Kr = 41,89$	$Kr = 8,71$	$Kr = 653$
Бета-распределение	$Kr^*$ , $\alpha = -2229 < 0$	$Kr^*$ , $\alpha = -1594 < 0$	$Kr^*$ , $\alpha = -139382 < 0$	$Kr^*$ , $\alpha = -878412 < 0$

Примечание к таблице:  $Kr^*$  – критерий Пирсона не определен.

Таблица 2. Статистика Пирсона для нормального закона распределения при различном объеме выборочных данных

Характеристика наночастиц	$N = 30$		$N = 70$		$N = 130$		Параметры закона
	Статистика	Квантиль	Статистика	Квантиль	Статистика	Квантиль	
$Ro_{sr}$	$Kr = 1,35$	$\chi_{0,8,2}^2 = 0,45$	$Kr = 4,38$	$\chi_{0,8,3}^2 = 1,01$	$Kr = 1,32$	$\chi_{0,8,4}^2 = 1,65$	$\mu = 9,06,$ $\sigma = 0,30$
$D_{sr}$	$Kr = 1,81$	$\chi_{0,8,2}^2 = 0,45$	$Kr = 8,79$	$\chi_{0,8,3}^2 = 1,01$	$Kr = 1,62$	$\chi_{0,8,4}^2 = 1,65$	$\mu = 6,14,$ $\sigma = 0,12$
$M(Ag)$	$Kr = 0,91$	$\chi_{0,8,2}^2 = 0,45$	$Kr = 0,56$	$\chi_{0,8,3}^2 = 1,01$	$Kr = 1,53$	$\chi_{0,8,4}^2 = 1,65$	$\mu = 49,96,$ $\sigma = 0,88$
$N_{part}$	$Kr = 1,66$	$\chi_{0,8,2}^2 = 0,45$	$Kr = 10,17$	$\chi_{0,8,3}^2 = 1,01$	$Kr = 1,39$	$\chi_{0,8,4}^2 = 1,65$	$\mu = 182,14,$ $\sigma = 6,84$

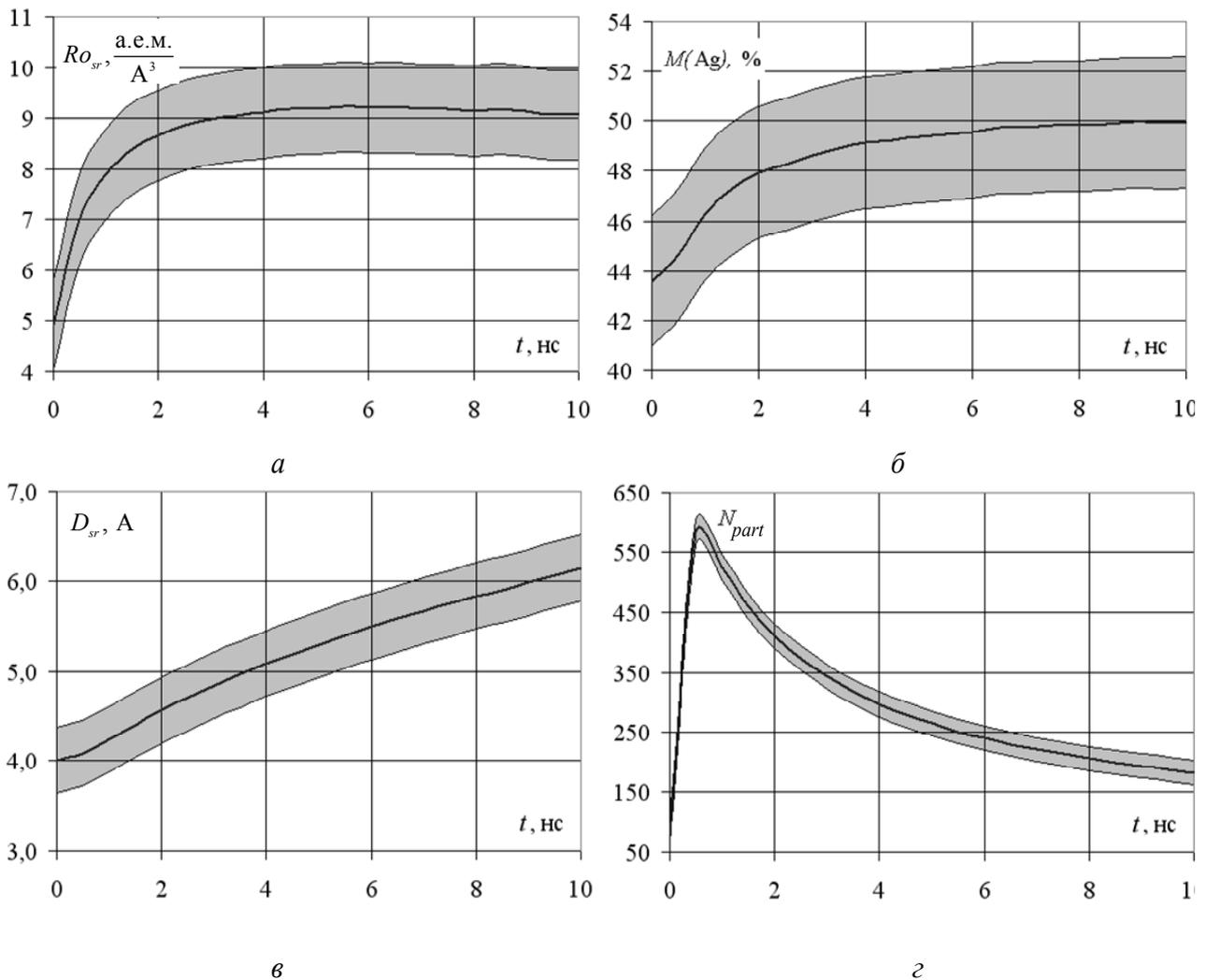


Рис. 3. Изменение с указанием предельной погрешности параметров наночастиц: средней плотности (а), средней доли массы серебра (б), среднего диаметра (в), числа наночастиц в расчетном объеме (г)

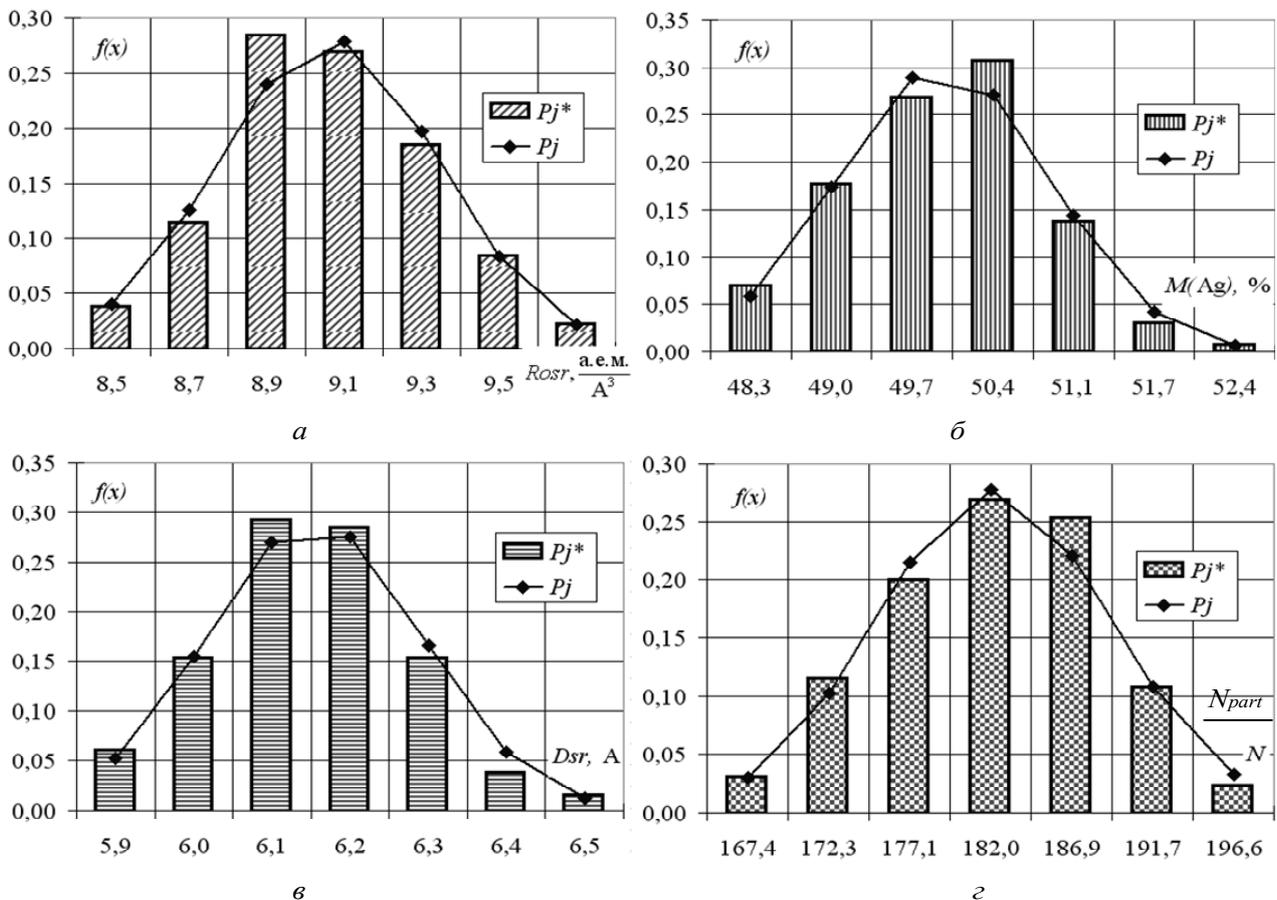
При вычислении критерия Пирсона рекомендуется разбивать выборочные данные на нечетное количество интервалов [17] (для  $N = 70$  количество интервалов соответствовало  $m = 6$ ). Для объема выборки  $N = 130$  значение статистики существенно уменьшается.

С учетом полученных параметров нормального распределения на рисунке 3 приведены изменения во времени математического ожидания следующих параметров наночастиц: а) средней плотности наночастиц; б) средней доли массы серебра в наночастицах; в) среднего диаметра наночастиц; г) числа наночастиц в расчетном объеме. Серая область на графиках соответствует предельной погрешности изменения параметра. Предельная погрешность вычислялась исходя из величины среднеквадратического отклонения:  $\Delta_{пред} = 3\sigma_x$ .

Таким образом, возможные значения параметра наночастиц  $X$ , окрашенные на рисунке 3 серым цветом, для фиксированного момента времени определяются соотношением  $X_{возм}(t) = M_x(t) \pm \Delta_{пред}$ , при этом величина предельной погрешности  $\Delta_{пред}$ , вычисленная для последнего момента времени моделирования  $t = 10$  нс, распространялась на всю временную ось.

В качестве переменной  $X$  поочередно использовались  $Ro_{sr}$ ,  $M(Ag)$ ,  $D_{sr}$ ,  $N_{part}$ .

Для сравнения эмпирической функции распределения случайной величины и стандартного нормального распределения для всех исследуемых параметров наночастиц в работе строились гистограммы распределения вероятностей, приведенные на рисунке 4. Гистограмма распределения вероятностей отображает вероятности попадания случайной величины в каждый интервал разбиения для определенного момента времени ( $t = 10$  нс).



**Рис. 4.** Гистограммы распределения вероятностей параметров наночастиц: средней плотности (а), средней доли массы серебра (б), среднего диаметра (в), числа наночастиц в расчетном объеме (г)

График в виде сплошной линии соответствует нормальному закону распределения при таких же значениях выборочного математического ожидания и среднеквадратического отклонения параметра наночастиц. Анализ данных рисунка 4 свидетельствует о сравнительно небольшом расхождении выборочных распределений вероятностей с нормальным законом распределения для средней плотности наночастиц, средней доли массы серебра в наночастицах, среднего диаметра наночастиц и числа наночастиц в расчетном объеме при уровне значимости 0,2. Данные результаты подтверждаются наблюдаемыми значениями статистики Пирсона.

#### 4. Заключение

1. Структурные и количественные параметры наночастиц, такие как средняя плотность, средняя доля массы серебра, средний диаметр и число наночастиц в расчетном объеме в соответствии с критерием Пирсона на уровне значимости  $\alpha = 0,2$  при объеме выборочных данных  $N = 130$  могут быть описаны нормальным законом распределения со значениями математического ожидания и среднеквадратического отклонения, приведенными в таблице 2.

2. Расчеты показывают, что проверка гипотезы о соответствии структурных свойств наночастиц ряду известных законов распределения случайных величин при помощи критерия Пирсона требует значительного объема выборочных данных. Для некоторых свойств наночастиц принятие гипотезы о законе распределения стало возможно при объеме выборки  $N = 70$ . В целом для исследуемых параметров наночастиц принятие гипотезы о соответствии распределения выборочных данных нормальному закону возможно при достаточно большом объеме выборочных данных ( $N = 130$ ).

3. Сравнение построенных на основании выборочных данных гистограмм распределения вероятностей исследуемых характеристик наночастиц с нормальным законом распределения показывает их хорошее согласование.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-08-12082–офи) и Программы Президиума РАН № 27 «Наносистемы: фундаментальные соотношения нано- и макропараметров».

#### Литература

1. Лексовский А.М., Юдин В.Е. Вязкоупругость полимерной матрицы и разрушение теплостойких волокнистых композитов // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 5. – С. 944-950.
2. Popov V.A., Gulbin V.N., Kotov Y.A., Lesuer D.R., Juan J., Smirnov O.M., Beketov I.V., Ivanov V.V. New methods of producing metal matrix composites including application of nano-materials and explosive treatment // ICSE-8 (Tenerife, August 5-11). – 2001. – P. 749-750.
3. Lutz M.P., Zimmerman R.W. Effect of the interphase zone on the bulk modulus of a particulate composite // Trans ASME. J. Appl. Mech. – 1996. – V. 63 – P. 855-861.
4. Kompis V., Kompis M., Kaukic M., Hui D. Singular Trefftz functions for modelling material reinforced by hard particles. // Proceedings of the Fifth International Conference on Engineering Computational Technology / Topping BHV, Montero G, Montenegro (eds), CD-ROM Paper 184, Civil-Comp Press, Stirlingshire. – 2006.
5. Суздаев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – М.: Изд-во КомКнига, 2006. – 592с.
6. Vakhrouchev A.V. Simulation of nano-elements interactions and self-assembling // Modeling and simulation in materials science and engineering. – 2006. – № 14. – P. 975-991.
7. Vakhrouchev A.V. Computer simulation of nanoparticles formation, moving, interaction and self-organization // Journal of Physics: Conference Series. – 2007. – V. 61. – P.26-30.
8. Vakhrouchev A.V. Modelling of the process of formation and use of powder nanocomposites // Composites with Micro and Nano-Structures. Computational Modeling and Experiments. Computational Methods in Applied Sciences Series. – Barcelona, Spain: Springer Science. – V. 9.– 2008. – P.107-136.
9. Вахрушев А.В., Липанов А.М. Численный Анализ атомной структуры и формы металлических наночастиц // Вычислительная математика и техническая физика. – 2007. – Т. 47, № 10. – С. 1774-1783.

10. Алфимов М.В., Кадушиников Р.М., Штуркин Н.А. и др. Имитационное моделирование процессов самоорганизации наночастиц // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1-2. – С. 127-133.
11. Вахрушев А.В., Липанов А.М. Расчет потенциала парного взаимодействия наночастиц // Химическая физика и мезоскопия. – 2005. – Т. 7, № 1. – С. 53-62.
12. Krivtsov A.M., Wiercigroch M. molecular dynamic simulation of mechanical properties for polycrystal materials // Materials Physics and Mechanics. – 2001. – V. 3(1). – P. 45-51.
13. Вахрушев А.В., Федотов А.Ю. Вероятностный анализ Моделирования распределения структурных характеристик сформированных в газовой фазе композиционных наночастиц // Вычислительная механика сплошных сред. – 2008. – Т. 1, № 3. – С. 34-45.
14. Рит М. Наноконструирование в науке и технике. Введение в мир нанорасчета. – Москва-Ижевск: Изд-во НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 160с.
15. Хеерман Д.В. Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. – М.: Наука, 1990. – 176с.
16. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // Phys. Rev. – 1967. – V. 159, N. 1. – P. 98-103.
17. Кендалл М., Стьюарт А. Статистические выводы и связи. – М.: Наука, 1973. – 899с.
18. Sturges H.A. The choice of classic intervals // J. American Statist. Ass. – 1926. – March. – P. 47.
19. Тутубалин В.Н. Теория вероятностей и случайных процессов. Основы математического аппарата и прикладные аспекты. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 400с.
20. Вахрушев А.В., Федотов А.Ю. Исследование процессов формирования композиционных наночастиц из газовой фазы методом математического моделирования // Химическая физика и мезоскопия. – 2007. – Т. 9, № 4. – С. 333–347.
21. Вахрушев А.В., Федотов А.Ю. Моделирование формирования композиционных наночастиц из газовой фазы // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 10. – С. 22–26.
22. Stauffer D. Annual Reviews of Computational Physics. – World Scientific, 2001. – 332 p.