



ОРДЕНА ЛЕНИНА  
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ  
АКАДЕМИИ НАУК СССР

А.Г. Гривцов, Э.Э. Шноль

**ЧИСЛЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ  
ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ**

**Ч. I. Структурирование жидкости  
у отражающей границы**

**Препринт № 3      за 1971г**

**Москва**

ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ  
АКАДЕМИИ НАУК СССР

А.Г.Гривцов, Э.Э.Шноль

ЧИСЛЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ  
ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Ч. I. Структурирование жидкости  
у отражающей границы.

г.Москва, 1971 г.

ЧИСЛЕННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО МОДЕЛИРОВАНИЮ  
ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ

Ч. I. Структурирование жидкости у отражающей  
стенки

Работа выполнена А.Г. Гривцовым — научным сотрудником  
Института физической химии АН СССР и Шоном Э.Э. — научным  
сотрудником Института прикладной математики АН СССР.

Обсуждаются результаты экспериментов по расчету  
движения нескольких сот сферических молекул, взаимо-  
действующих с потенциалом 6-12 Ленард-Джонса. Этот  
выпуск посвящен упорядочиванию, возникающему в жидко-  
сти (или плотном газе) в результате упругих столкнове-  
ний молекул с идеально гладкой стенкой. Введение со-  
держит общие замечания о возможностях такого рода  
численных экспериментов.

## § I. ВВЕДЕНИЕ .

### п.1. Предварительные замечания.

Общеизвестны трудности теоретического изучения жидкостей и двухфазных систем, содержащих жидкости. Естественно поэтому, что, как только новые инструменты исследования – быстродействующие вычислительные машины – достаточно развились, они были применены к изучению этого круга проблем.

Если оставить в стороне применение машин для приближенного решения разного рода уравнений, выведенных в статистической механике, то можно говорить о двух основных линиях их использования.

А. Прямое вычисление статистического интеграла.

Б. Решение уравнений движения классической механики для системы  $N$  материальных точек.

Мы занимались численным экспериментом второго рода, т.е. следили за движением отдельных молекул. Некоторые результаты этих экспериментов, перспективы и трудности такого подхода мы подробно опишем ниже. Пока же заметим, что эти два подхода далеко не столь полярно противоположны, как это кажется на первый взгляд.

### п.2. Формальные границы численного эксперимента.

1) Первое ограничение очевидно, хотя его и нелегко точно сформулировать. Частицы будут описываться классическими уравнениями. Стало быть, предполагается, что (для ответа на задаваемые вопросы) этого приближения достаточно.

Итак

"Классичность" системы

2) В большинстве случаев желательно иметь дело с максимально

большим числом частиц<sup>х)</sup>  $N$ . Современные машины позволяют рассчитывать движение нескольких сотен или немногих тысяч материальных точек.

Итак, наибольшее число частиц, участвующих в эксперименте:

$$N_{\max} \sim 10^3$$

3) При  $N \sim 10^3$  (и разумной длительности расчёта) можно проследить движение молекул на промежутке времени  $T \leq T_{\max} \sim 10^{-10} - 10^{-9}$  сек. (При меньших  $N$   $T_{\max} = T_{\max}(N)$  будет существенно больше). Итак, наибольшие доступные для изучения промежутки времени:

$$T_{\max} \sim 10^{-9} \text{ сек}$$

### п.3. Возможные вопросы.

Численное моделирование движения молекул может быть использовано для выяснения различных вопросов. Наметим несколько возможностей.

1) Простейшие вопросы, касающиеся термодинамического равновесия: уравнения состояния, корреляционные функции и т.п. Это наиболее исследованная область и мы мало ей занимались (см. [4], [5] <sup>хх)</sup>

х) Исключения могут составить системы, полное число частиц, в которых мало (типа "зародышей" при конденсации), и задачи, в которых в активной области одновременно находится немного молекул.

хх) Исследованы, впрочем, лишь системы из простых, сферически симметричных молекул. На очереди стоят очень интересные задачи, связанные с длинными и более сложными молекулами.

2) Изучение количественных характеристик движения молекул, полезных при описании явлений переноса, в первую очередь - диффузии.

3) Изучение явлений в окрестности границы раздела двух сред. Здесь интересны (и более доступны для исследования) качественные вопросы, касающиеся структуры приграничных слоёв, специфики движения молекул в этих слоях и т.п. Именно эта область рассматривается подробнее в этой работе.

#### п.4. Противопоставление подходов А и Б.

1) При вычислении статистического интеграла (подход А) время в явном виде отсутствует. В лучшем случае схема Гиббса дает усреднение по бесконечному промежутку времени. Именно. Если каноническое среднее совпадает с микроканоническим и если выполнены соответствующие эргодические гипотезы, то

$$\overline{f(x,p)}_{\text{кан}} = \frac{1}{\Omega(p)} \int e^{\beta H(x,p)} f(x,p) dx dp = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(x(t), p(t)) dt$$

где  $(x(t), p(t))$  - решение уравнений движения,

При численном моделировании движения молекул (подход Б) находится фазовая траектория для небольшого промежутка времени:<sup>х)</sup> в течение этого промежутка фазовая траектория остается (при сколько-нибудь значительном  $N$ ) в ничтожно малой части многообразия  $H(x,p) = \epsilon$  ( $H$  - функция Гамильтона системы).

х) Более точно:  $T \ll T_0$ , где  $T_0$  - любая макроскопическая единица времени, например, характерное время выравнивания температур ( $T_0 = \frac{\ell^2}{\chi}$ , где  $\chi$  - коэффициент температуропроводности,  $\ell$  - характерный линейный масштаб).

Итак, формально  $T = \infty$  в случае А  
 $T$  мало' в случае Б

2) При удачном выборе начальных данных и достаточно большом  $T_{\text{max}}$  можно надеяться на совпадение среднего по фазовой траектории некоторой величины со средним по всей поверхности  $H = \epsilon$  (микроканоническим средним). Общепринято думать, что вдали от области фазового перехода и при достаточно большом  $N$  микроканоническое и каноническое средние совпадают. В области фазового перехода каноническое среднее грубее: происходит дополнительное усреднение по состояниям с той же температурой, но разными энергиями. Стало быть, в области фазового перехода подходы А и Б заведомо неэквивалентны.

3) *A priori* для ответа на термодинамические вопросы подход А кажется удобнее: температура  $1/\beta$  там задается заранее. При экспериментах типа Б заданной является полная энергия  $\epsilon$ . Аналогом температуры является средняя (за время  $T_{\text{max}}$ ) кинетическая энергия системы (умноженная на подходящую константу). При этом получается  $\beta(\epsilon)$  - величина, которую мы не можем задать заранее. Это затрудняет получение термодинамических результатов в привычной форме.

#### п.5. Общность подходов А и Б.

1) В обоих случаях максимально доступное число молекул  $N_{\text{max}} \sim 10^3$

2) Вычисление многомерного статистического интеграла производится обычно методом Монте-Карло. Процедура решения детерминированных уравнений механики кажется очень далекой от этого

вероятностного механизма. На деле резкого противопоставления нет. Дело в том, что в большинстве случаев нас интересуют свойства системы, не зависящие от выбора начальных данных. Если начальные данные излишне "упорядочены", например, из 400 частиц 200 имеют скорость в одном направлении и 200 - в точно противоположном, то за доступные нам промежутки времени система не успеет "забыть" о специальном выборе начальных данных. Поэтому начальные данные должны выбираться достаточно хаотическими, в особенности начальные скорости. Для этого бывает полезно использовать какой-нибудь "случайный" механизм. Итак, в подход Б "случайность" может быть привнесена выбором начальных данных.

3) Вычислительные процедуры в способах А и Б имеют существенные общие черты. На каждом шаге в одном случае нужно вычислять потенциальную энергию  $U(x_1, \dots, x_N)$ , в другом - компоненты силы  $F_i = -\frac{\partial U}{\partial x_i}$ . При этом приходится рассматривать ряд одинаковых алгоритмических вопросов. Например, возможно более быстрое (для вычислительной машины) распознавание молекул, отстоящих далеко друг от друга (вне сферы действия сил). Для больших  $N$  этот вопрос превращается в самостоятельную проблему. (Возможно, что она должна отчасти решаться инженерными средствами - созданием специальных аналого-цифровых устройств).

#### п.6. Численный эксперимент и малые параметры.

Теоретические построения обычно сильно облегчаются наличием подходящего малого параметра. В численном эксперименте дело обстоит в точности наоборот. Ограничимся одним примером. Умеренно плотные газы гораздо легче изучаются теоретически, чем жидкости. Для численного эксперимента типа Б системы из плотно расположен-

ных молекул гораздо доступнее. Для разреженной среды необходимо рассмотрение больших промежутков времени и разработка (нетривиального) алгоритма, позволяющего исключить непрерывное слежение за молекулой в течение её свободного пробега.

#### п.7. Граничные задачи.

"Граничными" задачами мы здесь называем задачи о поведении жидкого или газообразного вещества вблизи стенок ("границ") различной природы.

Соображения, побудившие нас на некоторое время сосредоточиться на граничных задачах, таковы.

а) При наличии резкой границы или неоднородности можно ожидать возникновения четко выраженных "качественных" эффектов (например, структурирования). Ожидания эти были оправданы первыми же экспериментами с гладкой отражающей границей (см. § 2).

б) Обнаружив некое явление (скажем, появление нескольких слоев различной плотности) можно правильно поставить интересные количественные вопросы, априорная постановка которых невозможна.

в) По-видимому, для изучения эффектов вблизи границ часто можно ограничиться тонкими слоями вещества, т.е. небольшим числом частиц. Процессы установления могут при этом протекать сравнительно быстро. Оба эти обстоятельства значительно облегчают численный эксперимент.

#### п.8. Системы, которые рассматриваются в этой работе.

Рассматривается простейшая гетерогенная система - одноатомная жидкость (или плотный газ), помещенная между однородными непроницаемыми плоскими границами. Взаимодействие молекул жидкости

со стенкой менялось в широких пределах: от абсолютно твердой (идеально отражающей) стенки до стенки, обладающей зоной сильного притяжения. Расстояние между стенками менялось от трех до нескольких десятков молекулярных диаметров. Средняя по всему слою плотность  $\bar{\rho}$  и температура  $\Theta$  изменялись в несколько раз<sup>х)</sup>. Изучались структуры, возникающие в жидкости под влиянием стенок. В большей части работы рассматриваются средние по времени ( $0 \leq t \leq T$ ) от различных величин. Некоторые сведения о поведении величин со временем (и об их мгновенных значениях) содержатся в п.9 § 2 и во второй части.

#### п.9. Некоторые результаты.

- 1) Наиболее неожиданным явилось возникновение структуры в виде слоёв у отражающей стенки (не оказывающей на молекулы никакого притягивающего действия).
- 2) Оказалось, далее, что с ростом температуры ближайший к стенке слой становится все более чётко выраженным.
- 3) Для стенки, притягивающей молекулы жидкости, удалось наблюдать многослойную адсорбцию.
- 4) В некоторых численных экспериментах наблюдались следующие явления. В части объема возникают долго живущие плотные образования, напоминающие капли жидкости или зародки кристалла, (При этом средняя по всему объему плотность в два-три раза ниже, чем у жидкости).

х) Об определении  $\bar{\rho}$  и  $\Theta$  см. точнее в § 2 п. 4..

## § 2. Поведение молекул одноатомной жидкости или газа вблизи отражающих стенок

### п.1. Постановка численного эксперимента.

Изучалось движение  $N$  молекул (материальных точек массы  $m$ ), взаимодействующих друг с другом попарно. Центральным симметричный потенциал парного взаимодействия был взят в виде:

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Более точно. Используемый потенциал  $\tilde{U}(r)$  есть:

$$\tilde{U}(r) = \begin{cases} U(r) - U(R) & \text{при } r \leq R \\ 0 & \text{при } r \geq R \end{cases} \quad (1a)$$

Здесь  $r = r_{ij}$  - расстояние между  $i$ -ой и  $j$ -ой молекулой<sup>х)</sup>. [ Обычно  $2,5\sigma \leq R \leq 3\sigma$  ]

Молекулы помещаются в прямоугольный "ящик" со сторонами  $L_x, L_y, L_z$ . Одна пара противоположных граней этого "ящика" взаимодействует с молекулами, как абсолютно упругие стенки с упругими шарами диаметра  $\sigma_1$ . Иначе говоря, потенциал взаимодействия молекул с этой гранью:

$$\varphi(x) = \begin{cases} \infty & x \leq \frac{1}{2}\sigma_1 \\ 0 & x > \frac{1}{2}\sigma_1 \end{cases} \quad (2)$$

х) Мы будем иногда говорить также о расстоянии между центрами масс молекул.

здесь  $x = x_i$  - расстояние  $i$ -ой молекулы от стенки. Прочие грани "ящика" попарно отождествлялись (периодические граничные условия). Рассматриваемый здесь (предельный) случай взаимодействия стенок с веществом есть модель физической системы (жидкости или газа), в которой молекулы притягиваются к стенке много слабее, чем друг к другу. Подчеркнем, что от величины  $\sigma_1$  может зависеть лишь интерпретация результатов  $\tau \theta$ . В самом деле. Отражение шара радиуса  $\frac{1}{2}\sigma_1$  от плоскости  $x = 0$  эквивалентно отражению центра этого шара от плоскости  $x = \frac{1}{2}\sigma_1$ . Таким образом, если зафиксировать величину  $L_x^* = L_x - \sigma_1$ , то движение молекул (материальных точек) в слое ширины  $L_x^*$  ( $\frac{\sigma_1}{2} \leq x \leq L_x - \frac{\sigma_1}{2}$ ) не зависит от выбора  $\sigma_1(x)$ .

## п.2. Замечание к интерпретации результатов.

Во всех расчетах были использованы следующие значения параметров:  $m = 6,64 \cdot 10^{-23}$ ;  $\sigma_1 = \sigma = 3,4 \text{ \AA}$ ;  $\frac{\epsilon}{k} = 120^\circ \text{ K}$

( $k$  - постоянная Больцмана). Эти значения приблизительно соответствуют аргону и мы будем иногда говорить о рассматриваемых молекулах как об атомах аргона. Подчеркнем, однако же, что обычные соображения подобия позволяют перенести результаты на случай любого вещества, взаимодействие молекул которого с достаточной точностью описывается потенциалом Леннарда-Джонса (1).

х) Указанный произвол в выборе  $\sigma_1$  влечет за собой некоторую неопределенность в величине объема "ящика" и связанную с этим неоднозначность в определении понятий "средняя плотность" и "давление".

## п.3. О наших первых численных экспериментах.

Впервые ЧЭ с отражающими границами были проведены авторами в 1967 году. Это были двумерные расчеты<sup>х)</sup> с несколькими десятками атомов аргона. Они показали наличие не разрывающихся с ростом температуры слоистых структур со слоями, параллельными отражающими границами. Основные результаты этих ЧЭ изложены в [1]. Впоследствии основная масса расчетов проводилась для трехмерной задачи с сотнями частиц (и на более мощной вычислительной машине). Эти объемные ЧЭ полностью подтвердили прежде полученные результаты и позволили продвинуться несколько далее в изучении свойств жидкого или газообразного вещества около отражающих стенок. Ниже обобщаются соответствующие Ч.3. и их результаты.

## п.4. Определение локальной плотности и температуры

Основной величиной, которая вычислялась для описанной системы, является мгновенная локальная плотность числа частиц

$\varphi(t, \Delta V) = \frac{n(t, \Delta V)}{\Delta V}$  хх). Здесь  $n(t, \Delta V)$  - число центров масс молекул, попавших в объем  $\Delta V$  в момент времени  $t$ . Во всех ЧЭ этого параграфа ячейки  $\Delta V$  получались рассечением "ящика" на  $S$  равных частей плоскостями, параллельными отражающим граням.

х) Роль "ящика" исполнял прямоугольник, а роль стенок - две из его сторон.

хх) Плотность массы  $\rho(t, \Delta V) = m \varphi(t, \Delta V)$



Нас интересовали средние по времени от относительной плотности:

$$g_i = \frac{V}{N} \cdot \frac{1}{T} \int_0^T \psi_i(t) dt = \frac{s}{N} \cdot \frac{1}{T} \int_0^T n_i(t) dt = \frac{s}{N} \cdot \bar{n}_i \quad (3)$$

( $i$  - номер "ячейки").

Набор величин  $g_i$  мы будем называть распределением локальной плотности (РЛП). Промежуток  $T$  должен быть настолько большим, чтобы  $g_i(T)$  при дальнейшем увеличении  $T$  заметно не менялось. Чем меньше  $\Delta V$ , тем более резко меняется  $n_i(t)$  и тем больший интервал  $T$  необходим для усреднения. Поэтому очень малые  $\Delta V$  или большие  $s$  практически не доступны для Ч.Э. В наших экспериментах обычно  $s = 64$ . Параллельно с РЛП вычислялось среднее по времени от кинетической энергии системы

$$\frac{1}{T} \int_0^T \varepsilon_{кин}(t) dt = \bar{\varepsilon}_{кин} \quad (4)$$

Величину  $\Theta$ , определяемую из равенства

$$\bar{\varepsilon}_{кин} = \frac{3}{2} N k \Theta \quad (5)$$

х) Для графиков этого параграфа вместо полного объема  $V$  использовался объем  $V^*$ , доступный для центров масс:

$$V^* = (l_x - \sigma_1) \cdot l_y \cdot l_z = l_x^* \cdot l_y \cdot l_z \quad (l_x, l_y, l_z - \text{размеры исходного ящика}).$$

мы отождествляли с температурой<sup>х)</sup>. В Ч.Э. с отражающей стенкой "температура"  $\Theta$  изменялась в пределах  $70^\circ \text{K} \leq \Theta \leq 2000^\circ \text{K}$ . Средняя плотность  $\bar{n}_i = \frac{nN}{V}$  изменялась в пределах:

$0,5 \text{ г/см}^3 \leq \bar{n}_i \leq 1,5 \text{ г/см}^3$ . Для сравнения укажем, что жидкий аргон при  $87^\circ \text{K}$  и давлении 1 атм имеет плотность  $1,40 \text{ г/см}^3$ ; твердый аргон имеет плотность  $1,45 \text{ г/см}^3$  ( $n \approx 40^\circ \text{K}$ ) (см. [7]).

#### п.5. Размеры системы. Выбор начальных данных.

На рисунках 1-3 изображены полученные в результате ЧЭ распределения локальной плотности (по направлению, перпендикулярному отражающим стенкам). Во всех случаях число частиц  $N = 250$ ; число ячеек для подсчета плотности  $s = 64$ . "Ящик" имел размеры:  $l_y = l_z = 18,5 \text{ \AA}$ . Величина  $l_x$  принимала значения:  $37,4 \text{ \AA}$ ;  $40,4 \text{ \AA}$ ,  $41,4 \text{ \AA}$ ,  $60,4 \text{ \AA}$ . Ширина "ящика", доступного для центров масс частиц  $l_x^* = 34 \text{ \AA}$ ,  $37 \text{ \AA}$ ,  $38 \text{ \AA}$ ,  $57 \text{ \AA}$ .

Начальные координаты для каждого данного Ч.Э. изготовлялись одним из двух способов: I) частицы располагались в узлах прямоугольной решетки (заполняющей весь "ящик" или часть его).

х) Подчеркнем, что отождествление величин  $\Theta$ , отражающей внутренние свойства системы, с термодинамической температурой, ответственной за взаимодействие системы с внешним миром, не является очевидным.

Более формально. Равенство (5) очевидно лишь тогда, когда  $\bar{\varepsilon}_{кин}$  понимается, как среднее по Гиббсу. (ср. с п.4 Введения).

2) использовались координаты частиц, получившиеся в результате других ЧЗ (с отражающими границами или без них, т.е. со всеми периодическими граничными условиями).

Начальные скорости были одинаковы по величине у всех частиц, а суммарный импульс равен нулю. Иногда для изготовления начальных скоростей частиц в данном ЧЗ использовались результаты предыдущих ЧЗ. При этом скорости частиц умножались на один и тот же множитель так, чтобы начальная кинетическая энергия системы лежала в заданных пределах.

#### п.6. Обсуждение результатов: детали структуры.

Наличие упоминавшихся выше структур очевидно во всех приведенных случаях (см. рис. 1-3). Максимальное число легко различимых пиков РЛП, т.е. плотных (или упорядоченных) слоев вещества - три. Ближайший к отражающей стенке пик всегда наибольший. Расстояние между соседними пиками немного больше  $\sigma$ .<sup>x)</sup>

Вид распределения локальной плотности напоминает вид бинарной функции распределения для жидкого аргона вдали от стенок (см. [2]).

---

x) Точность определения такого рода расстояний, очевидно, ограничена снизу величиной  $\Delta x = \frac{f^*}{S}$ . При  $S = 64$   
 $\Delta x \sim 0,5 - 1,0 \text{ \AA}$

На рис. 4. представлено поведение первого пика РЛП с ростом температуры. Видно, что в изученном интервале плотностей  $\rho_0$  и температур  $\theta$  первый пик растет с ростом  $\theta$ . При этом скорость роста с увеличением  $\theta$  падает - наступает "насыщение". Это "насыщение" не является удивительным, поскольку молекулы взаимодействуют со стенкой как твердые шары. Известно, что в системе из твердых шариков бинарная функция распределения не зависит от температуры [3]. Во всех ЧЗ имел место обмен веществом между первым и вторым слоем структуры. Об интенсивности этого обмена можно косвенно судить по величине минимума ЛП, разделяющего первый и второй слой.

#### п.7. Суммарный эффект структурирования

При достаточно высоких температурах ЛП на расстоянии от стенки более трех "молекулярных диаметров" ( $> 3\sigma$ ) становится практически постоянной:  $\rho_i \approx \rho_{\infty} = \rho_0$ . Протяженность участка постоянства  $\rho_i$  может быть более  $10\sigma$  ( $34 \text{ \AA}$ ) (см. рис. 3.). Если участок постоянства локальной плотности достаточно велик, можно пытаться интерпретировать эту константу  $\rho_0$ , как "плотность объемной фазы". В этих случаях интересен суммарный эффект образования структуры возле стенки: знак и величина суммы  $\sum (\rho_i - \rho_0)$  (суммирование ведется по ячейкам, доступным для

---

x) Во всяком случае взаимодействие молекул в середине с молекулами пристеночных слоев пренебрежимо мало.

центров масс частиц). Для данных рис. 1, 2

$$\delta m = \sum (g_i - g_\infty) > 0 \quad *)$$

Таким образом, имеет место накопление вещества вблизи упругой стенки или (если оправдана интерпретация  $g_\infty$  как плотности объемной фазы) положительная "адсорбция" на отражающей стенке!

#### п.8. Распределение локальной плотности при низких температурах

На рис. 3.5, 6 хорошо видно, что описанное выше структурирование в виде слоев высокой плотности при уменьшении температуры исчезает. Если  $\Theta \approx \frac{1}{2}$ ,  $\Pi$  почти постоянна во всем объеме. Дальнейшее понижение температуры приводит к появлению разреженных областей вблизи отражающих стенок. Чем меньше  $\Theta$ , тем глубже и шире становятся эти области. На большом расстоянии от стенок  $\Pi$  меняется мало. Создается впечатление, что при низких температурах отражающие стенки играют "пассивную" роль: частицы редко ударяются о стенки. В то же время с уменьшением  $\Theta$  возрастает роль сил притяжения и в середине образуется "капля жидкости". На наш взгляд, интересным является выяснение структуры этой "капли". Например,

х) Здесь  $g_\infty = \frac{1}{n_2 - n_1} \sum_{n=n_1}^{n=n_2} g_n$ . Суммирование по участку "объемной фазы".

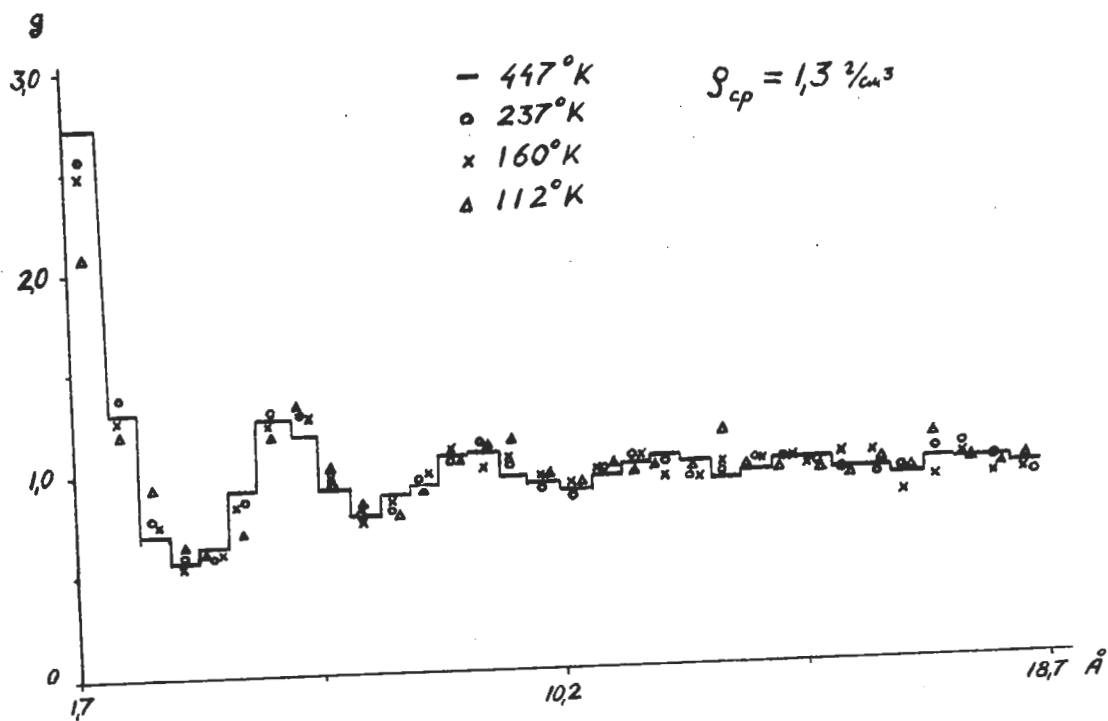
обнаружение в ней долгоживущих плотных образований<sup>х)</sup>. В заключение заметим, что подсчет, аналогичный п.7, приводит в этом случае к менее удивительному результату об "отрицательной адсорбции" на отражающей стенке:  $\sum (g_i - g_\infty) < 0$

#### п.9. Временные средние как функции промежутка усреднения

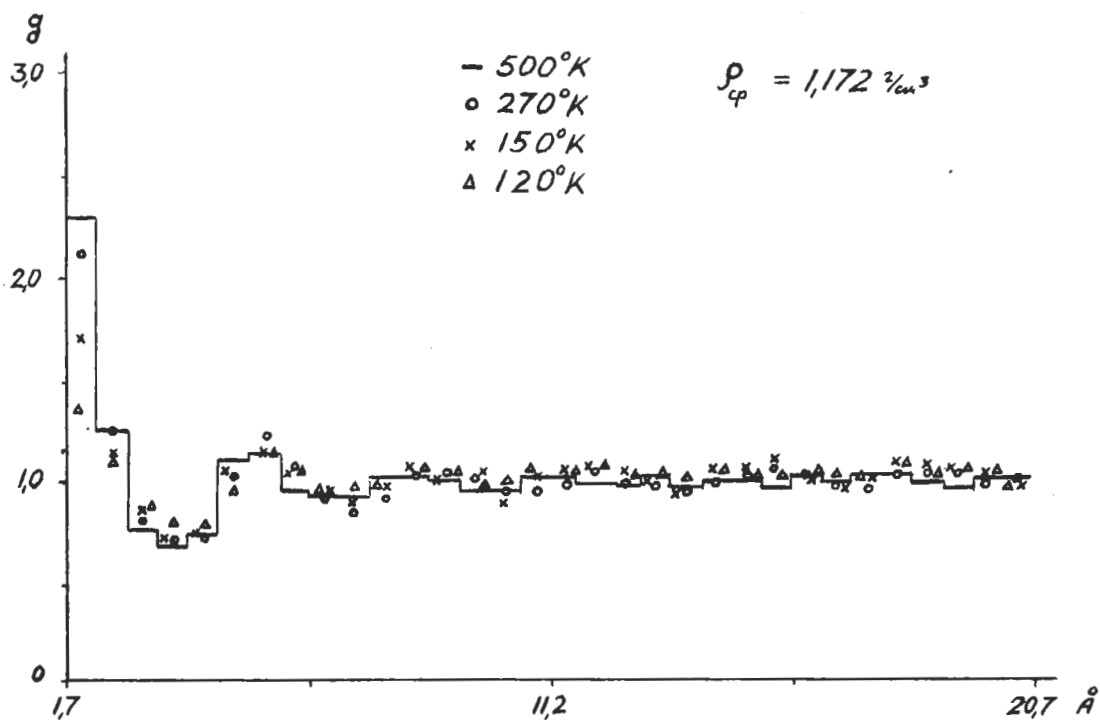
До сих пор все обсуждаемые результаты получались усреднением по промежутку  $T$ , где  $T$  - полное время численного эксперимента.

Покажем теперь на примерах, как происходит установление с ростом  $T$ . На рис. 4, 8 представлена эволюция среднего по пройденному отрезку времени от величины первого пика РПН (отдельно у левой и правой стенок). Хорошо видно, что установление происходит быстрее при высоких температурах (когда скорости молекул больше). Поведение РПН у обеих стенок связано, что, по-видимому, объясняется сравнительно большой плотностью  $g_\infty$  и близостью стенок. При низких температурах асимметрия РПН выражена более резко.

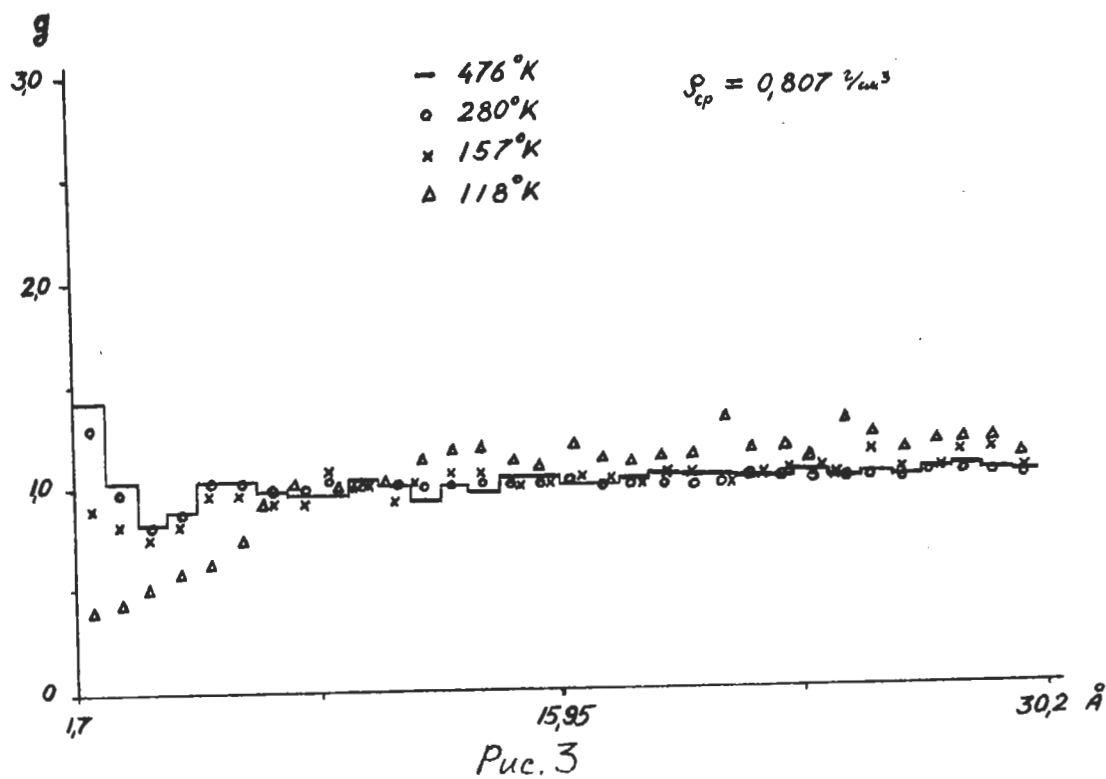
х) По рис. 5.4, 6. не ясно, являются ли колебания  $\Pi$  в середине лишь результатом недостаточного времени усреднения.



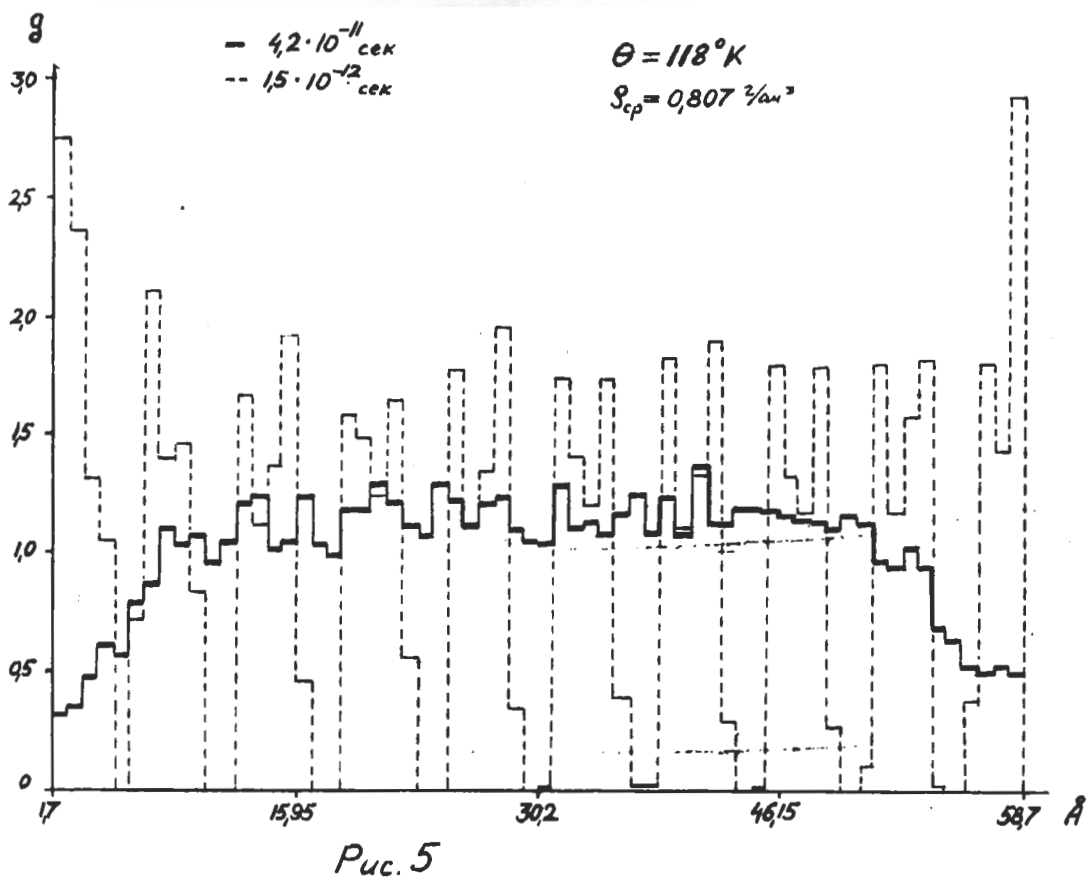
Puc. 1



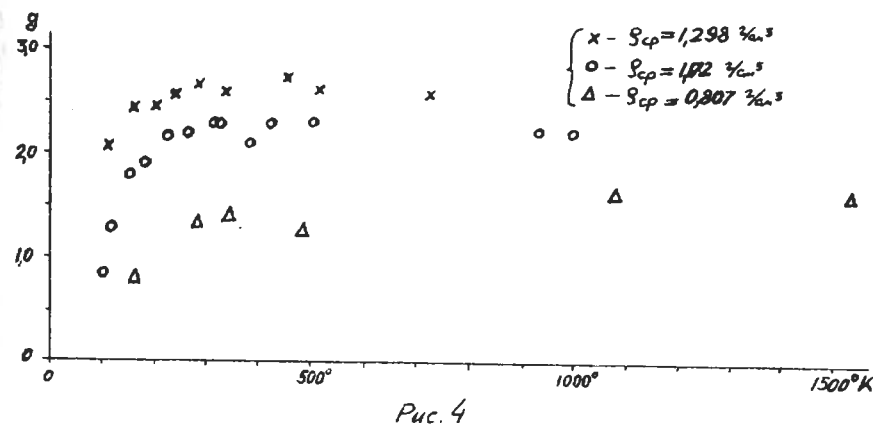
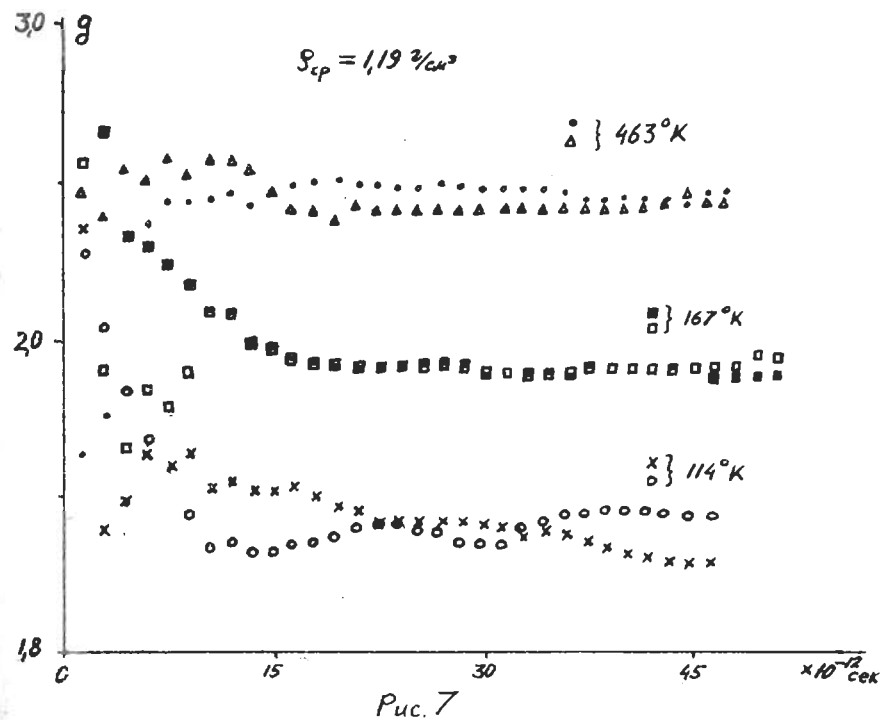
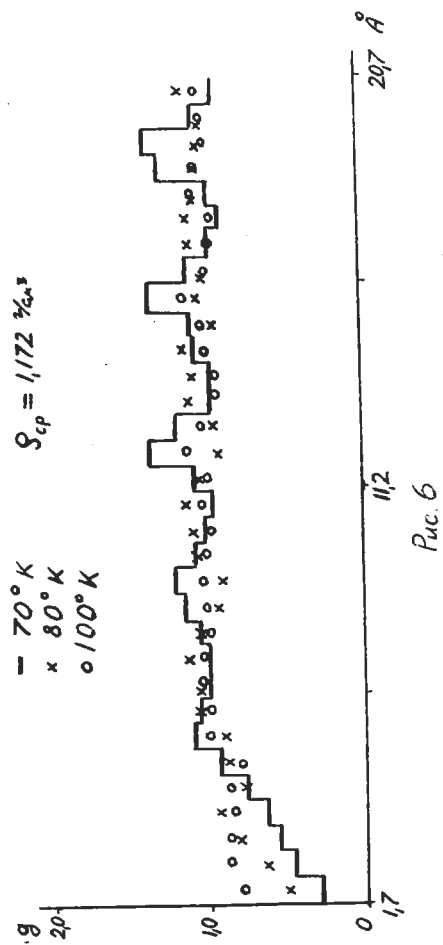
Puc. 2

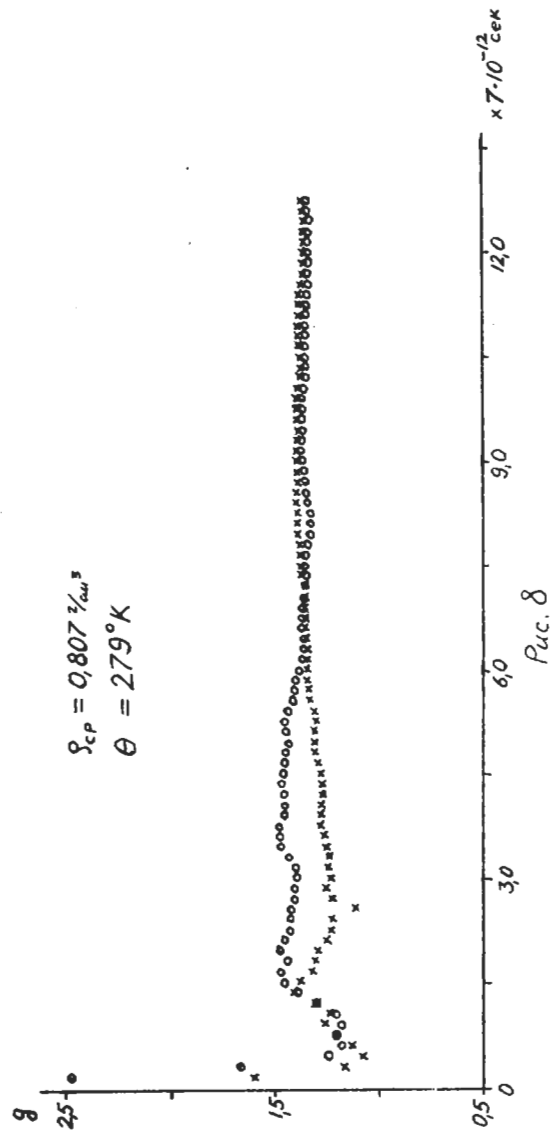


22



23





## ЛИТЕРАТУРА

- [1] А.Г.Гривцов, в сборнике: Основные проблемы теории физической адсорбции, "Наука", 1970; стр.347; 352-355.
- [2] Дж.Гиршфельдер, Ч.Кертисс, Р.Берд. Молекулярная теория жидкостей и газов, ИЛ., 1961.
- [3] И.З.Фишер. Статистическая теория жидкостей. М., 1961.
- [4] A. Rahman. Phys. Rev., 136, A 405, 1964.
- [5] L. Verlet. Phys. Rev., 159, 98, 1967.
- [6] А.Г.Гривцов, ДАН, 190, 868, 1970.
- [7] Физический энциклопедический словарь т.1.

№ Т01295 от " 8 " II 1971 г. Заказ № 578 Тираж 100 экз.

---

Ордена Ленина институт прикладной математики  
Москва, Мясницкая пл., 4