

DOI: [10.7242/1999-6691/2013.6.3.36](https://doi.org/10.7242/1999-6691/2013.6.3.36)
УДК 51-7, 519.6

ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТОХАСТИЧЕСКИХ И ДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ С ПОТЕНЦИАЛОМ ЛЕННАРД-ДЖОНСА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

И.Ф. Головнев, Е.И. Головнева, В.М. Фомин

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН, Новосибирск, Россия

В работе на примере замкнутой и изолированной системы атомов аргона, описываемой потенциалом взаимодействия Леннарда-Джонса, проведен анализ соответствия численных результатов, полученных методом молекулярной динамики, основным динамическим концепциям фундаментальных теорий (классической механики, статистической физики и термодинамики). Свойства инвариантности фазовых траекторий относительно инверсии времени–импульса формулируются на основе алгебраической модификации классической механики фон Неймана. Показано, что при использовании численных схем повышенной точности численные результаты метода молекулярной динамики удовлетворяют условию симметрии по отношению к инверсии времени–импульса; условию обратимости траектории по отношению к обращению времени и локально устойчивы по Ляпунову на интервалах времени до 100 пс.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, системы атомов с потенциалом Леннарда-Джонса, инвариантность относительно обращения времени–импульса, проблема необратимости

THE PROBLEMS OF RESEARCH OF STOCHASTIC AND DYNAMIC PROPERTIES OF SYSTEM WITH LENNARD-JONES POTENTIAL BY MEANS OF MOLECULAR DYNAMICS METHOD

I.F. Golovnev, E.I. Golovneva and V.M. Fomin

Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, Novosibirsk, Russia

Correspondence analysis is carried out to compare the numerical results obtained by the molecular-dynamics method and the basic dynamic concepts of fundamental theories (classical mechanics, statistical physics, and thermodynamics). As an example problem, we study the properties of the system of argon atoms described by a Lennard-Jones interaction potential. The invariant features of phase trajectories with respect to time-impulse inversion are formulated in terms of the algebraic modification of von Neumann classical mechanics. Application of high-accuracy numerical schemes to molecular-dynamics simulations yields the results that obey the symmetry criterion with respect to pulse inversion and the reversibility criterion of trajectories with respect to time reversion. It is shown that these results are locally stable in the Lyapunov sense over the time interval up to 100 ps.

Key words: molecular-dynamics method, systems of atoms described by a Lennard-Jones potential, invariance with respect to time-pulse inversion, irreversibility problem

1. Введение

Свойствам систем частиц, описываемых потенциалами взаимодействия типа Леннарда-Джонса, уделено внимания больше, чем каким-либо другим системам. Библиография по данному вопросу достигает сотен наименований. Одними из первых работ этого направления были [1–5]. Подробный обзор исследований можно найти в [6–10]. Но, несмотря на широкую освещенность, исследованию динамических и стохастических свойств Леннарда-Джонсовских систем посвящены публикации и последних десяти лет [11, 12]. Внимание к парному потенциалу Леннарда-Джонса обусловлено тем, что он, с одной стороны, предельно прост, а с другой — с большой точностью описывает свойства инертных газов. Полученные в этих работах результаты и обобщения являются значимыми для понимания фундаментальных основ природы, так как побуждают проведение всестороннего исследования стохастических и динамических свойств твердотельных металлических наноструктур [13]. Однако они резко отличаются как от результатов группы Г.Э. Нормана для Леннарда-Джонсовских систем [14] и системы с Embedded Atom Method (EAM) потенциалом [15], так и от результатов группы В.Я. Рудяка [16, 17] для систем твердых сфер.

Особый интерес вызывает статья [14], в которой анализируются результаты предыдущих исследований в этом направлении за более чем полувековой период развития метода молекулярной динамики (ММД). Основные выводы, сделанные там, носят скорее фундаментальный характер, чем рекомендации к использованию ММД. В аннотации авторы связывают ММД с проблемой возникновения необратимости. Указывается, что динамические и стохастические свойства молекулярно-динамических систем (МДС) связаны с локальной неустойчивостью траекторий частиц и погрешностями численного интегрирования. В заключении приводится еще более сильное утверждение: «Поскольку ляпуновская неустойчивость возникает в системе из трех и более частиц, то специфические статистические закономерности можно

начинать изучать с трех частиц». Это и послужило для авторов предлагаемого к обсуждению исследования причиной проведения дополнительных молекулярно-динамических расчетов для атомных систем с потенциалами взаимодействия типа Леннарда-Джонса.

Логическая схема работы такова. Вначале формулируются основные динамические концепции используемой теории (классической механики), а затем проверяется, насколько численные результаты молекулярно-динамического подхода им соответствуют.

2. Динамическая концепция классической механики

Для формулировки свойств симметрии систем, описываемых в рамках классической механики, наиболее удобным является алгебраический формализм в модификации, представленной в работах Купмана, фон Неймана и Пригожина [18–21]. Подробное изложение этого подхода можно найти, например, в работах [22–24], а в применении к изучаемой здесь задаче — в статье [13].

Идея заключается в том, что в рамках гамильтоновой механики уравнение движения для некоторой характеристики системы, или наблюдаемой, f имеет вид

$$\frac{df}{dt} = -\{H, f\} \equiv -\hat{L}f \quad (1)$$

при условии, что f — функция обобщенных координат q не зависит явно от времени t . Необходимо отметить, что именно этот случай наиболее важен на практике. В выражении (1) используются обозначения: $\{H, f\}$ — скобки Пуассона; $\hat{L} = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\partial H}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial p_i} - \frac{\partial H}{\partial p_i} \frac{\partial}{\partial q_i} \right\}$ — оператор Лиувилля, введенный

Пригожиным [20, 21] и взятый в этих работах с мнимой единицей для подчеркивания аналогии с уравнением Шредингера (однако в дальнейших приложениях это не понадобится, и мнимая единица может быть опущена, см., например, [21]).

В случае обобщенно-консервативных систем, когда $\partial H / \partial t = 0$, то есть связи являются склерономными, а внешние поля — стационарными, общее решение (1) можно представить в виде:

$$f(t) \equiv f(q_i(t), p_i(t)) = \exp(-t\hat{L})f_0 \equiv \hat{U}(t)f_0 .$$

Здесь: $f_0 = f(q_i(0), p_i(0))$, а $\hat{U}(t)$ — классический пропагатор, или оператор Грина [22], или оператор эволюции. Оператор эволюции $\hat{U}(t)$ имеет вид:

$$\hat{U}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n t^n}{n!} \hat{L}^n , \quad (2)$$

где $\hat{L}^n = \{ \dots \{H, \dots\}, \dots \}$ — n раз вложенные скобки Пуассона.

При описании динамики системы в алгебраическом формализме основой являются операторы эволюции \hat{U}_t . В рамках формализма фон Неймана дифференциальные уравнения Гамильтона переходят в операторные соотношения эволюционного вида: $q(t) = \hat{U}(t)q(0)$, $p(t) = \hat{U}(t)p(0)$.

В цитируемой литературе показано [18–24], что множество \hat{U}_t образует однопараметрическую непрерывную группу Ли, то есть выполняются следующие условия: а) существует единичный элемент $\hat{U}(0) = \hat{1}$; б) имеется обратный элемент $\hat{U}^{-1}(t) = \hat{U}(-t)$, так как $\hat{U}(-t)\hat{U}(t) = \hat{1}$; в) произведение двух элементов также принадлежит множеству операторов эволюции $\hat{U}(t_1)\hat{U}(t_2) = \hat{U}(t_2)\hat{U}(t_1) = \hat{U}(t_1+t_2)$ (ассоциативность умножения). Эти же свойства определяют и динамическую концепцию классической механики:

1. Обращение времени равносильно движению в исходное состояние по той же траектории, то есть при инверсии времени \hat{I}_t оператор эволюции переходит в обратный: $\hat{I}_t\hat{U}(t) = \hat{U}(-t) = \hat{U}^{-1}(t)$.

2. Уравнения механики инвариантны не относительно обращения времени (инверсии времени \hat{I}_t : $t \rightarrow -t$), а относительно обращения времени–импульсов (инверсии $\hat{I}_{t,p}$: $t \rightarrow -t$, $p \rightarrow -p$).

Так, например, для систем с функцией Гамильтона

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{p_i^2}{2m_i} + U(q_1, \dots, q_n) + \sum_{i=1}^n W_i(q_i), \quad (3)$$

наиболее часто встречающейся в приложениях, уравнения Гамильтона, описывающие динамику этой системы, имеют вид:

$$\dot{q}_i = \frac{p_i}{m_i}, \quad \dot{p}_i = -\frac{\partial U(q_1, \dots, q_n)}{\partial q_i} - \frac{\partial W(q_i)}{\partial q_i}. \quad (4)$$

Здесь: $U(q_1, \dots, q_n)$ — энергия взаимодействия атомов между собой; $W_i(q_i)$ — энергия взаимодействия атомов с внешними потенциальными полями.

При действии оператора инверсии времени \hat{I}_t ($t \rightarrow -t$) уравнения (4) выглядят следующим образом:

$$\dot{q}_i = -p_i, \quad \dot{p}_i = \frac{\partial U(q_1, \dots, q_n)}{\partial q_i} + \frac{\partial W(q_i)}{\partial q_i}. \quad (5)$$

Они не совпадают с уравнениями Гамильтона (4), то есть не инвариантны относительно обращения времени. Однако, если провести обращение времени–импульса $\hat{I}_{t,p}$ ($t \rightarrow -t, p \rightarrow -p$), то уравнения остаются инвариантными. При инверсии времени–импульса $\hat{I}_{t,p}$ оператор Лиувилля приобретает знак «-»: $\hat{L} \rightarrow -\hat{L}$, а оператор эволюции остается инвариантным: $\exp\{-t\hat{L}\} \rightarrow \exp\{-(-t)(-\hat{L})\} = \exp\{-t\hat{L}\}$.

Для иллюстрации динамики координат и импульсов системы удобно провести операцию инверсии $\hat{I}_{t,p}$ в некоторый момент t_0 . Тогда получаем:

$$\begin{aligned} q_i &= \hat{U}(t_0)q_i(t_0) = \hat{U}(t_0)\hat{U}(t_0)q_i(0) = \hat{U}(2t_0)q_i(0) = q_i(2t_0), \\ p_i &= \hat{U}(t_0)(-p_i(t_0)) = -\hat{U}(t_0)\hat{U}(t_0)p_i(0) = -\hat{U}(2t_0)p_i(0) = -p_i(2t_0). \end{aligned}$$

Отсюда следует, что в момент $t = 2t_0$ координаты сохраняют свои значения, а у импульсов остаются инвариантными модули, сами же импульсы меняют знак на противоположный. Следствием инвариантности эволюции координат относительно $\hat{I}_{t,p}$ является то, что и динамика концентрации частиц $n(\mathbf{r}, t)$, и динамика полной потенциальной энергии $U(q_1, \dots, q_N)$ инвариантны относительно $\hat{I}_{t,p}$. Так как кинетическая энергия системы зависит от квадратов модулей импульсов, то свойство инвариантности относительно $\hat{I}_{t,p}$ присуще кинетической энергии, локальной температуре, а следовательно, и переносу энергии и массы в макросистеме.

Нетрудно видеть, что обобщенные уравнения переноса, описывающие неравновесные процессы [25], так же инвариантны относительно операции $\hat{I}_{t,p}$ ($t' = -t, v'_i = -v_i, r'_i = r_i$), как и уравнения классической механики:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial n \langle v_k \rangle}{\partial x_k} &= 0, \\ \frac{\partial n \langle v_i \rangle}{\partial t} + \frac{\partial n \langle v_i v_k \rangle}{\partial x_k} &= -n \frac{\partial W}{\partial x_i}, \\ \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} n \langle v^2 \rangle \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{2} n \langle v^2 v_k \rangle \right) &= n \frac{\partial W}{\partial x_k} \langle v_k \rangle. \end{aligned} \quad (6)$$

Таким образом, к численным результатам, полученным в рамках метода молекулярной динамики, необходимо предъявлять дополнительные требования, обусловленные симметрией системы:

- 1) При обращении времени–импульса в начальный момент времени фазовая траектория новой системы должна совпадать с исходной.
- 2) При обращении времени в любой точке траектории в фазовом пространстве система должна вернуться в начальное состояние.

3. Физическая система

В настоящей работе расчеты проведены для аргона, который имеет хорошо апробированные константы потенциала Леннард-Джонса [26]. Рассматривалась система с заданным числом атомов в замкнутом сосуде кубической формы. Длина ребра куба составляла 300 Å. Взаимодействие атомов с поверхностью сосуда предполагалось упругим и описывалось отталкивательной ветвью того же потенциала Леннард-Джонса. Это позволило моделировать с большой точностью замкнутую и изолированную систему, то есть систему без обмена массой и энергией с внешней средой.

Ниже приводится численная иллюстрация поведения во времени двух принципиально разных систем.

Первая система (обозначаемая далее S1) соответствует термодинамически равновесному состоянию газа. Начальные данные для координат атомов находились с помощью датчика случайных чисел в предположении равномерного распределения атомов в пространстве. Начальные импульсы (скорости) атомов также определялись с помощью датчика случайных чисел с использованием распределения Максвелла с заданной температурой газа T_g . Полное число атомов составляло 10^3 , и для температуры газа 300 К давление равнялось 1,514 атм.

Вторая система (S2) — это газ в начальном состоянии в процессе Гей-Люссака (в неравновесном процессе расширения газа в вакуум). Начальные координаты и импульсы атомов находились так же, как для системы S1, но атомы располагались в верхней половине сосуда. Далее система свободно расширялась.

4. Численная схема

В работе использовалась численная схема, известная как скоростная модификация Верле [9]. Поводом для выбора схемы послужили две причины. Во-первых, это — наиболее используемая в настоящий момент времени в ММД схема второго порядка; во-вторых, эта схема является следствием разложения в ряд (2) оператора эволюции (см. подробнее в [13]) и должна отображать основные динамические концепции, содержащиеся в алгебраическом подходе фон Неймана.

В результате обезразмеривания единицами измерения в численной схеме являются: энергия, 10^{-21} Дж; расстояние, 10^{-10} м, равное одному Å; время, 10^{-13} с. Расчетный шаг по времени составляет 10^{-16} с.

На первом этапе точность схемы анализировалась на примере системы S1 — равновесном газе с потенциалом межатомного взаимодействия Леннард-Джонса. Базовый расчет сделан без учета списка Верле, то есть принималось во внимание взаимодействие всех атомов газа между собой.

Численная ошибка по энергии вычислялась по формуле: $Err = ((E_t - E_{t_0})/E_{t_0}) \times 100\%$, где E_t и E_{t_0} — полная энергия в момент времени t и в начальный момент t_0 , соответственно. Поведение этой величины на интервале времени до 1000 пс представлено на рисунке 1. Как видно, полная энергия флуктуирует около своего начального значения. На рисунке 2 показано значение логарифма модуля этой же ошибки для трех значений шага по времени. Как видно, уменьшение шага на порядок приводит к уменьшению ошибки на два порядка, то есть схема относится к схемам второго порядка точности.

Однако на практике для ускорения счета используется так называемый список Верле [9]. Через определенное число шагов по времени для каждого атома в виде массива запоминаются номера атомов, находящихся на расстоянии, меньшем определенного значения R_V , называемом радиусом Верле. Далее, при расчете сил на каждом временном шаге учитываются только атомы, находящиеся в сфере Верле.

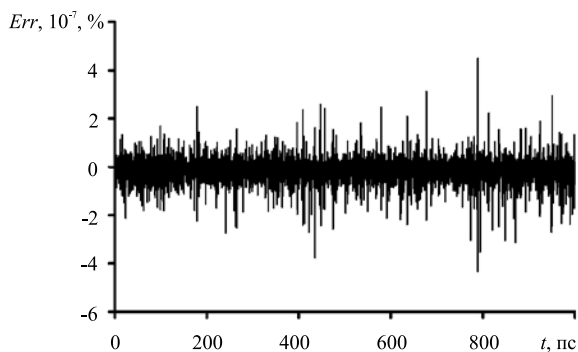


Рис. 1. Зависимость ошибки по энергии от времени при шаге по времени 10^{-16} с

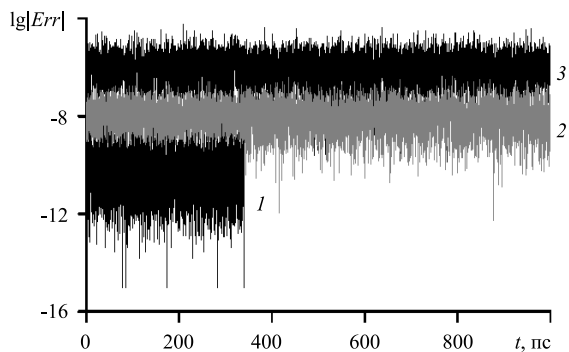


Рис. 2. Зависимость ошибки по энергии от времени при различных значениях временного шага, с: 10^{-17} (график 1); 10^{-16} (2); 10^{-15} (3)

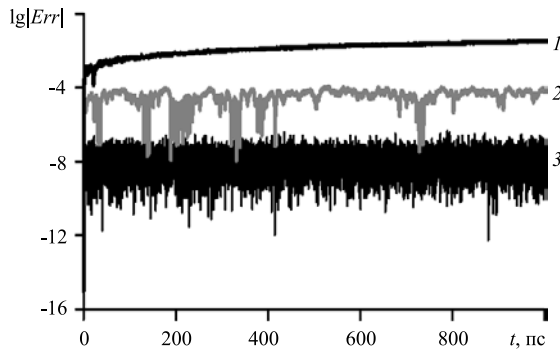


Рис. 3. Зависимость ошибки от времени при разных значениях радиуса Верле: 10 Å (кривая 1); 50 Å (2); с учетом взаимодействия со всеми атомами (3)

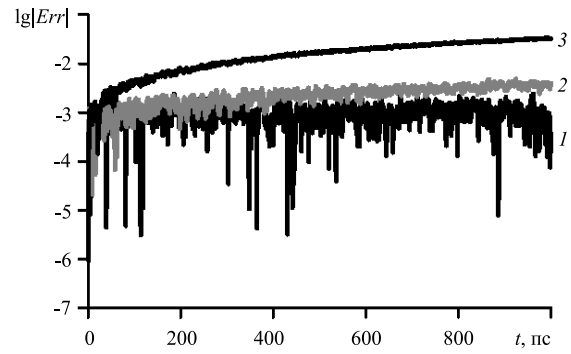


Рис. 4. Зависимость ошибки от времени при фиксированном значении радиуса Верле (10 Å) для разного числа шагов обновления: 1 (кривая 1); 10 (2); 100 (3)

Для иллюстрации влияния учета списка Верле на рисунке 3 приведена зависимость логарифма ошибки по энергии от времени для трех значений радиуса Верле: 10, 50 Å и бесконечное. Как видно, при списке Верле даже с радиусом 50 Å ошибка возрастает на 4 порядка. При этом необходимо помнить, что в работах других авторов радиус Верле выбирается равным 10 Å, что приводит к потере еще двух порядков точности. Таким образом, рассматриваемая система, с точки зрения теории, является открытой, то есть интенсивно обменивающейся энергией с внешней средой.

Использование списков Верле предполагает их корректировку через определенный промежуток времени, который иногда называют шагом обновления. На рисунке 4 приведена иллюстрация влияния величины шага обновления на численную ошибку для разных радиусов Верле. Для радиуса Верле 50 Å шаг обновления не влияет на точность (поэтому зависимость не приводится), в то время как для 10 Å изменение списка через 100 шагов приводит к потере точности еще на полтора порядка. Аналогичное исследование точности расчета по энергии в случае расширения газа в вакуум показало, что численная ошибка по энергии для неравновесного и равновесного процессов одинакова.

5. Локальная устойчивость и численное решение

Исследование локальной устойчивости решения проводилось следующим образом. Рассматривалась термодинамически равновесная система $S1$ с набором фазовых координат $(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{p}_i^0)$. Затем с помощью датчика случайных чисел находились координаты и импульсы второй системы $(\mathbf{r}_i^1, \mathbf{p}_i^1)$ в ε -окрестности начальной точки $(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{p}_i^0)$:

$$\varepsilon_r(0) = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i^1(0) - \mathbf{r}_i^0(0))^2}, \quad \varepsilon_v(0) = \frac{1}{v_T} \sqrt{\frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{v}_i^1(0) - \mathbf{v}_i^0(0))^2}.$$

Здесь: L — длина ребра куба; v_T — тепловая скорость атомов; $\varepsilon_r(0)$ и $\varepsilon_v(0)$ — нормированные расстояния между траекториями в координатном и импульсном подпространствах, соответственно. В общем случае система $(\mathbf{r}_i^1, \mathbf{p}_i^1)$ не являлась равновесной. Далее, одновременно в одной вычислительной программе рассчитывалась динамика обеих систем для бесконечного радиуса Верле и определялось расстояние между траекториями систем со временем:

$$\varepsilon_r(t) = \frac{1}{L} \sqrt{\frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i^1(t) - \mathbf{r}_i^0(t))^2}, \quad \varepsilon_v(t) = \frac{1}{v_T} \sqrt{\frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{v}_i^1(t) - \mathbf{v}_i^0(t))^2}.$$

В качестве иллюстрации на рисунке 5 приведены нормированные расстояния между системами, описанными выше, на интервале от 0 до 100 пс. На рисунке 5, а показано координатное подпространство, на рисунке 5, б — подпространство скоростей. Видно, что расстояние между траекториями этих систем увеличивается в пределах трех порядков и выходит на асимптотическое значение. Полученные данные отличаются от результатов работы [14] примерно на два порядка.

Второй численный эксперимент был поставлен для случая, когда вторая система $(\mathbf{r}_i^1, \mathbf{p}_i^1)$ в ε -окрестности точки $(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{p}_i^0)$ тоже была в равновесном термодинамическом состоянии. Иллюстрация

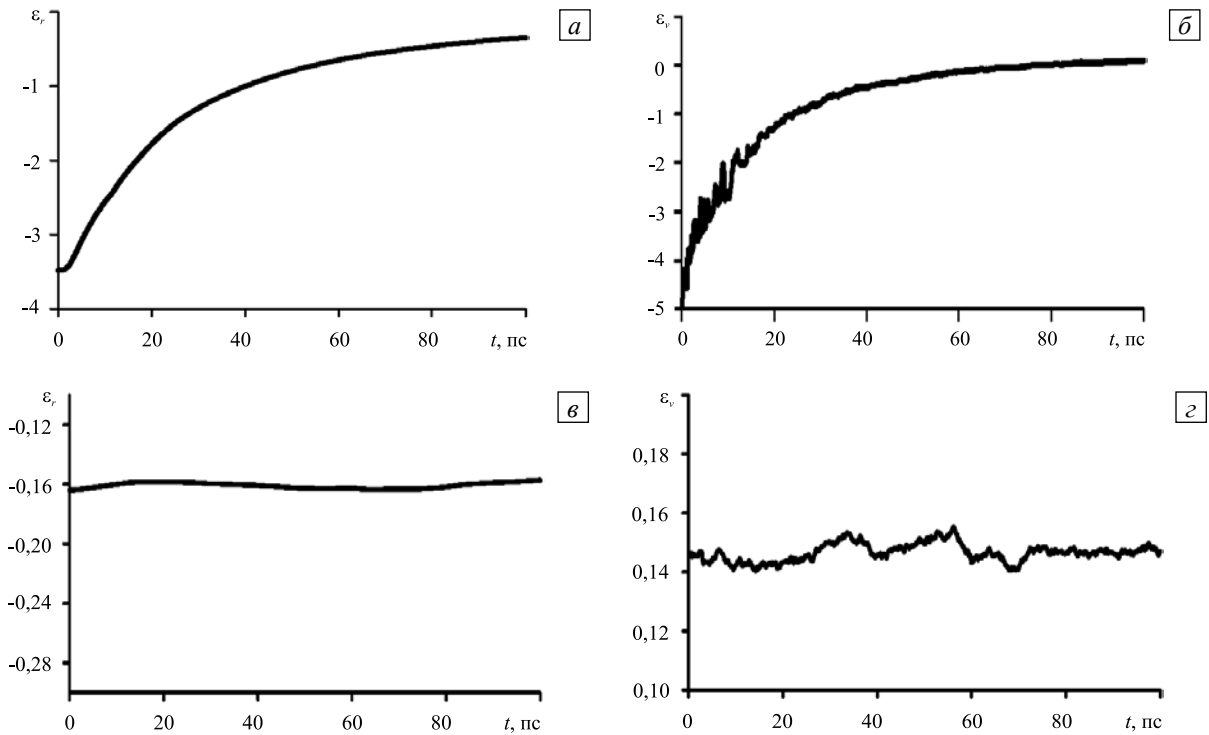


Рис.5 Зависимость расстояния между фазовыми траекториями систем от времени в координатном подпространстве (а, в) и в подпространстве скоростей (б, г); одна из систем находится в термодинамически равновесном состоянии, другая – в термодинамически неравновесном состоянии (а, б); обе системы находятся в термодинамически равновесном состоянии (в, г)

результатов приведена на рисунках 5, в, г. Расстояния между фазовыми траекториями этих систем остаются постоянными на интервале от 0 до 100 пс в обоих подпространствах. Флуктуационные изменения расстояния лежат в пределах 1% от их начального значения.

Расчеты, проведенные для процесса Гей-Люссака, показали аналогичные результаты в случае, когда обе системы, расстояние между траекториями которых в начальный момент было меньше ε , находились в термодинамически равновесном состоянии. Расстояния между точками их траекторий оставались практически постоянными даже при дальнейшем расширении обеих газовых систем в вакуум.

Таким образом, полученные результаты доказывают, что система уравнений (4) является локально устойчивой по Ляпунову, по крайней мере, на интервале до 100 пс.

6. Поведение численного решения при обращении времени–импульса

Исследование поведения численного решения при инверсии времени–импульса проводилось следующим образом. Рассчитывалась динамика системы S1, находящейся в термодинамическом равновесном состоянии $(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{p}_i^0)$ в момент $t = 0$, по схеме с положительным шагом по времени τ :

$$\mathbf{r}_i^{0(k+1)} = \mathbf{r}_i^{0(k)} + \frac{\tau}{m} \mathbf{p}_i^{0(k)} + \frac{\tau^2}{2m} \mathbf{F}_i^{0(k)}, \quad \mathbf{p}_i^{0(k)} = \mathbf{p}_i^{0(k)} + \frac{\tau}{2} (\mathbf{F}_i^{0(k)} + \mathbf{F}_i^{0(k+1)}).$$

Параллельно с этой системой в этой же программе рассчитывалась динамика системы с координатами и импульсами $(\mathbf{r}_i^1 = \mathbf{r}_i^0, \mathbf{p}_i^1 = -\mathbf{p}_i^0)$ с обращенным знаком шага по времени $(-\tau)$ по схеме

$$\mathbf{r}_i^{1(k+1)} = \mathbf{r}_i^{1(k)} - \frac{\tau}{m} \mathbf{p}_i^{1(k)} + \frac{\tau^2}{2m} \mathbf{F}_i^{1(k)}, \quad \mathbf{p}_i^{1(k)} = \mathbf{p}_i^{1(k)} - \frac{\tau}{2} (\mathbf{F}_i^{0(k)} + \mathbf{F}_i^{0(k+1)}).$$

Через определенное число шагов по времени проводилось сравнение широкого набора найденных параметров систем. При этом было выявлено точное совпадение механических характеристик, вследствие чего данные расчеты не иллюстрируются. Аналогичные результаты были получены и для процесса Гей-Люссака. Таким образом, численное решение удовлетворяет условию инвариантности при инверсии времени–импульса.

7. Поведение численного решения при обращении времени

Исследование поведения численного решения при инверсии времени выполнено следующим образом. На первом этапе после формирования начальных данных для систем S1 и S2, описанных выше, проводилось численное интегрирование «вперед» и через определенный интервал времени (составлявший 10^{-12} с) запоминались массивы координат и импульсов всех атомов (в бесформатном режиме). На втором этапе решения задачи осуществлялось интегрирование «назад»: в цикле из памяти считывались массивы координат и импульсов, «оставленные» при интегрировании «вперед», и интегрирование шло с отрицательным шагом по времени (инверсия времени \hat{I}_t). Затем рассчитывались механические характеристики и корреляции в начальной точке траектории и сравнивались с исходными характеристиками системы. В результате находилась зависимость отклонения этих величин от продолжительности временного интервала движения «назад».

Отклонения характеристик вычислялись следующим образом:

$$\Delta F(t) = \lg \left| \frac{(F(t) - F(0))}{F(0)} \cdot 100\% \right|,$$

где: $F(0)$ — значение наблюдаемой в момент времени $t = 0$, $F(t)$ — значение наблюдаемой, полученной при интегрировании «назад» в момент времени $t = 0$ для начальных данных $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$, взятых в момент времени t (следовательно, на графиках, для наглядности, приведен логарифм доли отклонения в процентах).

На рисунке 6 в качестве примера приведены отклонения полной, кинетической и потенциальной энергий системы. Видно, что система движется назад по той же энергетической поверхности с точностью

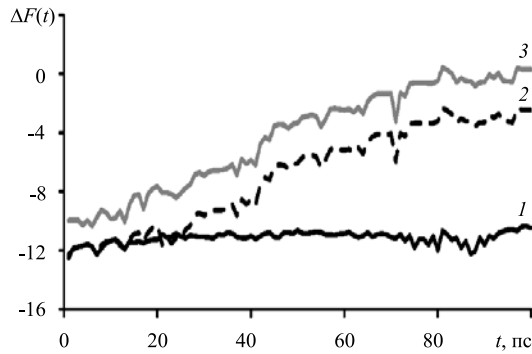


Рис. 6. Зависимость от времени обращения отклонения полной (линия 1), кинетической (2) и потенциальной (3) энергий в начальной точке

до $10^{-12}\%$. Две составляющие полной энергии — кинетическая и потенциальная энергии, примерно до момента $t = 25$ пс остаются постоянными, а в интервале от 25 до 100 пс растут слабо, и в момент 100 пс отклонения по долям энергий не превышают 1%. Это позволяет говорить об обратимости результатов численного расчета для систем, описанных выше.

На рисунке 7 представлена зависимость от времени обращения расстояния между фазовыми траекториями равновесной системы $\varepsilon_r(t)$ и $\varepsilon_v(t)$ в начальной точке. Наблюдается слабое экспоненциальное нарастание расстояния между фазовыми траекториями примерно на порядок за каждые 10 пс

Аналогичные расчеты были проведены и для процесса Гей-Люссака. Полученные данные как качественно, так и количественно не отличаются от предыдущих результатов. Следовательно, состояние системы не влияет на величину динамической памяти, рассчитанную численно.

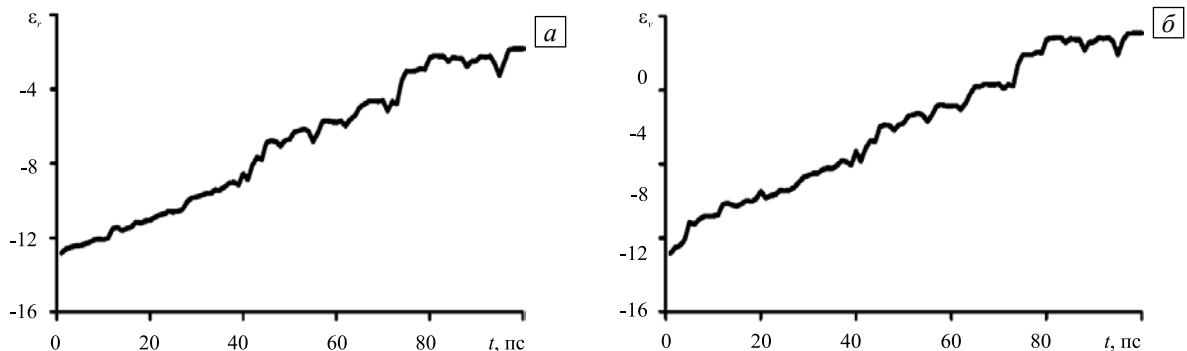


Рис. 7. Зависимость от времени обращения расстояния в координатном подпространстве (а) и в подпространстве скоростей (б)

8. Иллюстрация применения метода молекулярной динамики к расчету процесса Гей-Люссака

Наиболее подходящим объектом для исследования симметрии численного решения относительно инверсии времени–импульса в случае неравновесного процесса является расширение газа в вакуум или процесс Гей-Люссака. В качестве примера на рисунке 8 приведена зависимость от времени N — полного числа атомов газа в нижней половине сосуда.

8.1. Анализ изменения температуры при расширении газа в вакуум

Так как процесс неравновесный и протекает в замкнутом и изолированном объеме (отсутствует обмен массой и энергией с внешней средой), представляет интерес зависимость энергетических характеристик от времени. На рисунке 9 показано изменение температуры газа со временем. На графике наблюдается «провал» в интервале до 100 пс. В связи с этим проведены дополнительные расчеты энергетических характеристик. Рисунок 10 содержит зависимость от времени полных кинетической и потенциальной энергий атомов газа. Как видно, эти величины флуктуируют около постоянных значений, и их изменение не может вызвать такого падения температуры.

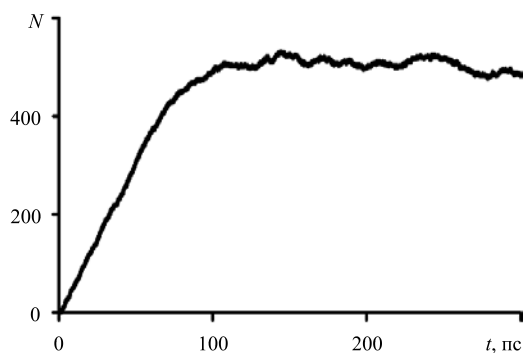


Рис. 8. Зависимость от времени числа атомов газа в нижней половине сосуда, первоначально заполненного системой S2

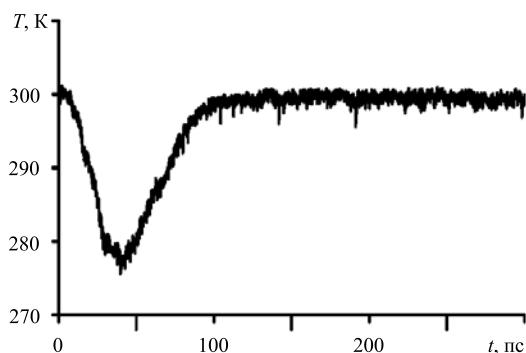


Рис. 9. Зависимость температуры газа от времени

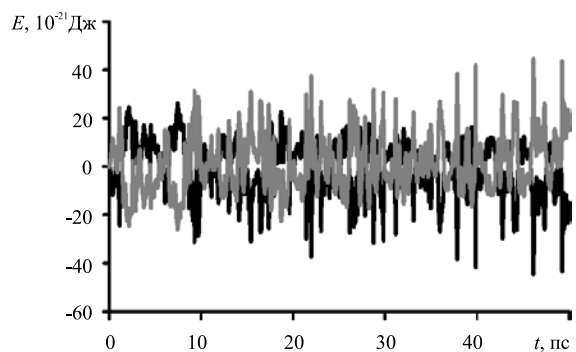


Рис. 10. Зависимость от времени кинетической (черная линия) и потенциальной энергии (серая линия) взаимодействия атомов газа

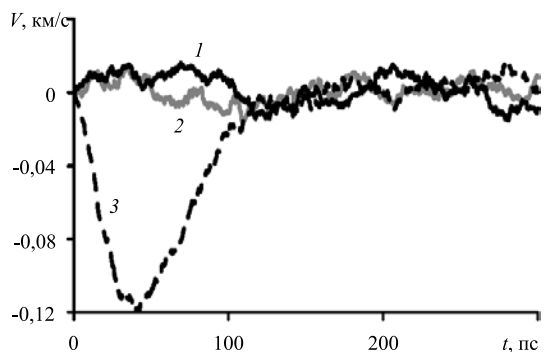


Рис. 11. Зависимость от времени компонент скорости центра масс газа: компонента по оси X (кривая 1), по оси Y (2), по оси Z (3)

Для выяснения причины, вызывающей температурную аномалию (Рис. 9), была рассчитана зависимость от времени компонент скорости центра масс атомов газа (см. Рис. 11). Видно, что компонента, направленная вдоль оси Z, начинает увеличиваться по модулю, следовательно, увеличивается энергия направленного движения, что и приводит к уменьшению кинетической энергии хаотического движения газа. На рисунке 12 приведена зависимость кинетических температур поступательных степеней свободы газа. Если компоненты T_x , T_y близки к первоначальной температуре газа, то T_z имеет характерный провал, обнаруженный в характере полной температуры, усредненной по степеням свободы, что говорит о неравновесности системы по этой поступательной степени.

Аналогичный результат получен при исследовании вероятности реализации гипотезы о равновесном состоянии, рассчитанной по теореме Колмогорова [28] (см. Рис. 13). Если по степеням свободы движения газа вдоль осей X, Y вероятности в среднем выше 0,7 (что говорит о наличии распределения Максвелла по этим степеням свободы), то у графика вероятности по оси Z наблюдается характерный провал, синхронный с провалом кривой для температуры. Таким образом, уменьшение температуры на начальном этапе обусловлено переходом определенной доли кинетической энергии хаотического движения газа в кинетическую энергию направленного движения.

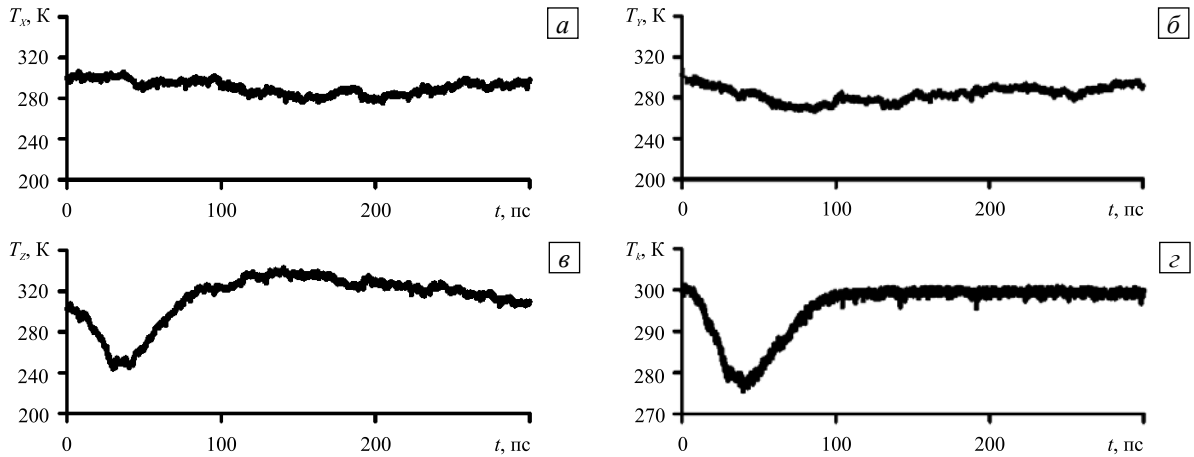


Рис. 12. Зависимости от времени кинетических температур в процессе Гей-Люссака: T_x (а); T_y (б); T_z (в); T_k – температура, усредненная по степеням свободы (г)

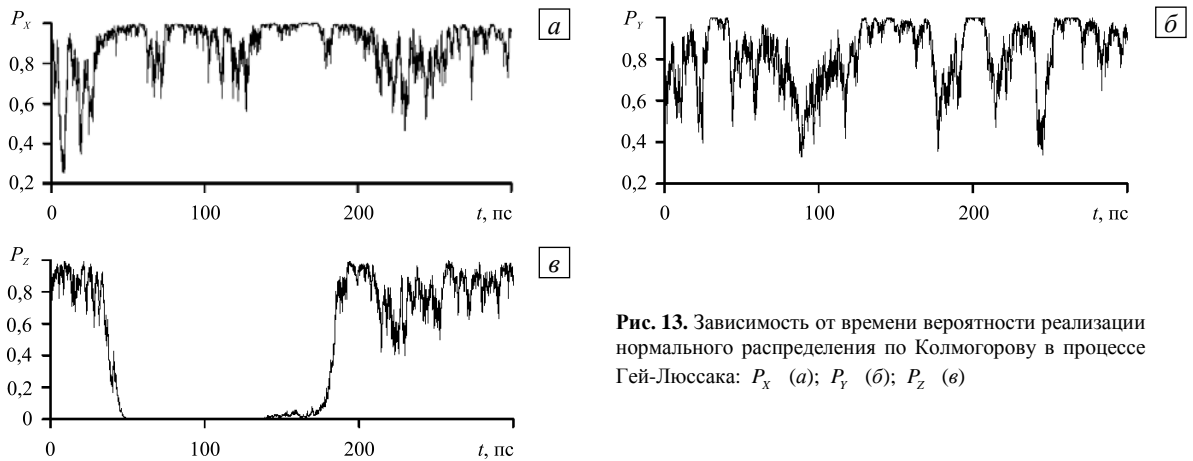


Рис. 13. Зависимость от времени вероятности реализации нормального распределения по Колмогорову в процессе Гей-Люссака: P_x (а); P_y (б); P_z (в)

8.2. Инвариантность решения относительно инверсии времени

Рассмотрим процесс расширения газа на интервале до 150 пс (Рис. 14) от точки 1 до точки 3. Время при этом течет в положительном направлении.

На следующем шаге обратим время в точке 3 ($t \rightarrow -t$), оставив значения координат и импульсов в этой точке неизменными. Исследуем при этом движение системы во времени назад, в точку 1. Ниже будем сравнивать характеристики системы в момент времени t для системы S^+ , пришедшей в эту точку при движении из точки $t=0$, и для системы S^- , пришедшей в эту точку из точки 3 ($t=150$ пс) при обращении времени.

Разность между полными энергиями на всем интервале в точности равна нулю, то есть система S^- движется назад по той же энергетической поверхности, что и система S^+ , и графическая иллюстрация этого случая не приводится. Время памяти по энергии остается точным до 150 пс.

Далее, для наглядности, будем строить функцию $f(t) = f^- - f^+$, равную разности между наблюдаемыми f^+ и f^- . В качестве $f(t)$ возьмем абсолютную величину отклонения соответствующей механической характеристики. Рисунок 15, а–в иллюстрирует поведение полной кинетической энергии атомов газа, температуры (или хаотической составляющей кинетической энергии газа) и потенциальной энергии взаимодействия атомов между собой и со стенками сосуда. Видно, что на протяжении примерно 80 пс

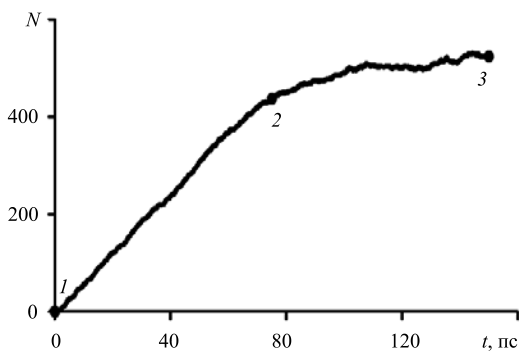


Рис. 14. Зависимость числа атомов газа в нижней половине сосуда от времени t , пс: 0 (точка 1); 75 (2); 150 (3)

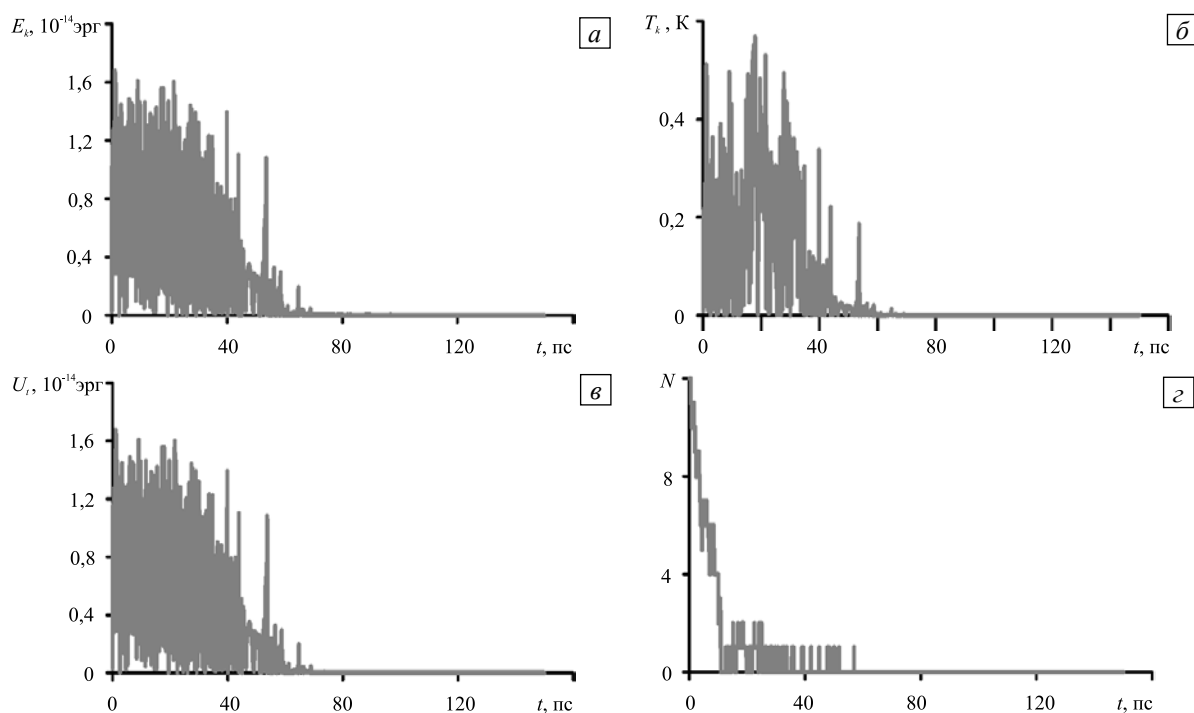


Рис. 15. Зависимости от времени отклонений различных характеристик газа при обращении времени в конечной точке кинетической энергии атомов газа (а), температуры (б), потенциальной энергии (в), числа атомов в нижней половине поры (г)

движения «назад» эти характеристики точно совпадают для прямой и обратной фазовых траекторий и лишь при превышении временем этого предела начинают отличаться. Что касается отклонения по числу атомов в нижней части сосуда, то результаты совпадают точно даже на большем временном интервале — до 100 пс (Рис. 15, г).

Таким образом, численные результаты, полученные в рамках ММД, удовлетворяют первому принципу динамической концепции классической механики, а именно при обращении времени система возвращается в исходное состояние. Это говорит о возможности применения ММД к исследованию неравновесных процессов в газовых системах, описываемых потенциалом Леннард-Джонса.

9. Заключение

Итак, при исследовании динамики системы атомов, находящихся как в равновесном термодинамическом состоянии, так и в неравновесном состоянии (процесс Гей-Люссака расширения газа в вакуум), получено следующее:

1. Используемые традиционная и аналогичная принятой в работе [14] точности интегрирования уравнений, описывающих эволюцию систем атомов с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса, соответствуют открытым системам с интенсивным хаотичным обменом энергией с внешней средой. Для получения строгих результатов необходимо брать параметры схемы с численной точностью порядка 10^{-8} .

2. Доказана локальная устойчивость по Ляпунову траекторий, рассчитанных в рамках ММД на основе схем с указанной выше точностью на временном интервале до 100 пс.

3. В связи с выводами 1 и 2 утверждения работы [14] не могут быть распространены на стохастическую теорию метода классической молекулярной динамики в целом. В лучшем случае они могут быть применены к анализу результатов, полученных в рамках ММД, для расчета динамики открытых систем с постоянной средней энергией.

4. Доказана точная симметрия численных результатов ММД по отношению к инверсии времени-импульса в классической механике.

5. Показано, что при использовании схем повышенной точности (см. вывод 1) численные результаты ММД соответствуют требованию обратимости во времени на интервале порядка 100 пс даже для таких неравновесных процессов, как процесс Гей-Люссака.

6. Продемонстрировано, что и законы классической механики, и уравнения кинетической теории инвариантны относительно инверсии времени импульсов.

Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 78 «Разработка мультидисциплинарных моделей самоорганизации полей напряжений и развития нелинейных волн массопереноса на интерфейсах разнородных сред».

Литература

1. *Rahman A.* Correlations in the motion of atoms in liquid argon // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136, N. 2A. – P. A405-A411. DOI
2. *Verlet L.* Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // *Phys. Rev.* – 1967. – V. 159, N. 1. – P. 98-103. DOI
3. *Лагарьков А.Н., Сергеев В.М.* Вычисление коэффициентов переноса плотных газов и жидкостей методом молекулярной динамики // *ТВТ.* – 1970. – Т. 8, № 6. – С. 1309-1311.
4. *Лагарьков А.Н., Сергеев В.М.* Исследование переносимых и термодинамических свойств аргона методом молекулярной динамики // *ТВТ.* – 1973. – Т. 11, № 3. – С. 513-522.
5. *Levesque D., Verlet L., Kärkijärvi J.* Computer “experiments” on classical fluids. IV. Transport properties and time-correlation functions of the Lennard-Jones liquid near its triple point // *Phys. Rev. A7.* – 1973. – V. 7, N. 5. – P. 1690-1700. DOI
6. *Лагарьков А.Н., Сергеев В.М.* Метод молекулярной динамики в статистической физике // *УФН.* – 1978. – Т. 125, № 7. – С. 409-448.
7. *Билер Дж.* Машинное моделирование при исследовании материалов. – М.: Мир, 1974. – 416 с.
8. *Хеерман Д.В.* Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике. – М.: Наука, 1990. – 176 с.
9. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer simulation of liquids. – New York: Oxford University Press, 1987. – 385 p.
10. Метод молекулярной динамики в физической химии / Под ред. Ю.К. Товбина. – М.: Наука, 1996. – 334 с.
11. *Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* Стохастические свойства молекулярно-динамической Леннард-Джонсовской системы в равновесном и неравновесном состояниях // *ЖЭТФ.* – 2001. – Т. 119, № 5. – С. 1011-1020.
12. *Norman G.E., Stegailov V.V.* Stochastic and dynamic properties of molecular dynamics systems: simple liquids, plasma and electrolytes, polymers // *Comput. Phys. Commun.* – 2002. – V. 147, N. 1-2. – P. 678-683. DOI
13. *Головнев И.Ф., Головнева Е.И., Фомин В.М.* Проблемы применения метода молекулярной динамики при исследовании неравновесных процессов в мезомеханике // *Физ. мезомех.* – 2012. – Т. 15, № 5. – С. 37-49.
14. *Норман Г.Э., Стегайлов В.В.* Стохастическая теория метода классической молекулярной динамики // *Матем. моделирование.* – 2012. – Т. 24, № 6. – С. 3-44.
15. *Vazhirova T.T., Norman G.E., Stegailov V.V.* Cavitation in liquid metals under negative pressures. Molecular dynamics modeling and simulation // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V. 20, N. 11. – P. 114113. DOI
16. *Рудяк В.Я., Иванов Д.А.* Компьютерное моделирование конечного числа взаимодействующих частиц // *Доклады АН ВШ РФ.* – 2003. – № 1. – С. 30-38.
17. *Рудяк В.Я., Иванов Д.А.* Динамические и стохастические свойства открытой системы конечного числа упруго взаимодействующих частиц // *Труды ИГАСУ.* – 2004. – Т. 7, № 3 (30). – С. 47-58.
18. *Коортман В.О.* Hamiltonian systems and transformations in Hilbert space // *P. Natl. Acad. SCI USA.* – 1931. – V. 17, N. 5. – P. 315-318. DOI
19. *Neumann J.V.* Allgemeine eigenwerttheorie hermitescher funktionaloperatoren // *Math. Ann.* – 1930. – V. 102, N. 1. – P. 49-131. DOI
20. *Brout R., Prigogine I.* Statistical mechanics of irreversible processes Part VIII: general theory of weakly coupled systems // *Physica.* – 1956. – V. 22, N. 6-12. – P. 621-636. DOI
21. *Balescu R., Prigogine I.* Irreversible processes in gases II. The equations of evolution // *Physica.* – 1959. – V. 25, N. 1-6. – P. 302-323. DOI
22. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. – М.: Мир, 1978. – Т. 1. – 405 с.
23. *Zwanzig R.W.* Statistical mechanics of irreversibility / *Lectures in theoretical physics.* – V. III. – NY: Interscience publishers, Inc. – 1961. – P. 106-141.
24. *Фаддеев Л.Д., Якубовский О.А.* Лекции по квантовой механике. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1980. – 200 с.
25. *Уленбек Дж., Форд Дж.* Лекции по статистической механике. – М.: Мир, 1965. – 307 с.
26. *Alder B.J., Wainwright T.E.* Studies in molecular dynamics. I. General method // *J. Chem. Phys.* – 1959. – V. 31, N. 2. – P. 459-466. DOI
27. *Терлецкий Я.П.* Статистическая физика: Учеб. пособие. – М.: Высшая школа, 1994. – 350 с.
28. *Колмогоров А.Н.* Теория вероятностей и математическая статистика: Сб. статей / Отв. ред. Ю.В. Прохоров. – М.: Наука, 1986. – 534 с.

Поступила в редакцию 20.05.13; опубликована в электронном виде 15.10.13

Сведения об авторах

Головнев Игорь Федорович, кфмн, снс, Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН (ИТПМ СО РАН), 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 4/1; E-mail: golovnev@itam.nsc.ru

Головнева Елена Игоревна, кфмн, снс, ИТПМ СО РАН; E-mail: elena@itam.nsc.ru

Фомин Василий Михайлович, акад. РАН, дфмн, дир., ИТПМ СО РАН; E-mail: fomin@itam.nsc.ru

Bibliography

1. *Rahman A.* Correlations in the motion of atoms in liquid argon // *Phys. Rev.* – 1964. – V. 136, N. 2A. – P. A405-A411. [DOI](#)
2. *Verlet L.* Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules // *Phys. Rev.* – 1967. – V. 159, N. 1. – P. 98-103. [DOI](#)
3. *Lagar'kov A.N., Sergeev V.M.* Vychislenie koeffitsientov perenosa plotnykh gazov i zhidkosti metodom molekulyarnoi dinamiki // *TVT.* – 1970. – T. 8, N. 6. – S. 1309-1311.
4. *Lagar'kov A.N., Sergeev V.M.* Issledovanie perenosimyykh i termodinamicheskikh svoystv argona metodom molekulyarnoi dinamiki // *TVT.* – 1973. – T. 11, N. 3. – S. 513-522.
5. *Levesque D., Verlet L., Kürkijarvi J.* Computer “experiments” on classical fluids. IV. Transport properties and time-correlation functions of the Lennard-Jones liquid near its triple point // *Phys. Rev. A7.* – 1973. – V. 7, N. 5. – P. 1690-1700. [DOI](#)
6. *Lagar'kov A.N., Sergeev V.M.* Metod molekulyarnoi dinamiki v statisticheskoi fizike // *UFN.* – 1978. – T. 125, N. 7. – S. 409-448.
7. *Biler Dzh.* Mashinnoe modelirovanie pri issledovanii materialov. – M.: Mir, 1974. – 416 c.
8. *Kheerman D.V.* Metody komp'yuternogo eksperimenta v teoreticheskoi fizike. – M.: Nauka, 1990. – 176 c.
9. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer simulation of liquids. – New York: Oxford University Press, 1987. – 385 p.
10. Metod molekulyarnoi dinamiki v fizicheskoi khimii / Pod red. Yu.K. Tovbina. – M.: Nauka, 1996. – 334 s.
11. *Norman G.E., Stegailov V.V.* Stokhasticheskie svoystva molekulyarno-dinamicheskoi Lennard-Dzhonsovskoi sistemy v ravnovesnom i neravnovesnom sostoyaniyakh // *ZhETF.* – 2001. – T. 119, N. 5. – S. 1011-1020.
12. *Norman G.E., Stegailov V.V.* Stochastic and dynamic properties of molecular dynamics systems: simple liquids, plasma and electrolytes, polymers // *Comput. Phys. Commun.* – 2002. – V. 147, N. 1-2. – P. 678-683. [DOI](#)
13. *Golovnev I.F., Golovneva E.I., Fomin V.M.* Problemy primeneniya metoda molekulyarnoi dinamiki pri issledovanii neravnovesnykh protsessov v mezomekhanike // *Fiz. mezomekh.* – 2012. – T. 15, N. 5. – S. 37-49.
14. *Norman G.E., Stegailov V.V.* Stokhasticheskaya teoriya metoda klassicheskoi molekulyarnoi dinamiki // *Matem. modelirovanie.* – 2012. – T. 24, N. 6. – C. 3-44.
15. *Bazhirova T.T., Norman G.E., Stegailov V.V.* Cavitation in liquid metals under negative pressures. Molecular dynamics modeling and simulation // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2008. – V. 20, N. 11. – P. 114113. [DOI](#)
16. *Rudiyak V.Ya., Ivanov D.A.* Komp'yuternoe modelirovanie konechnogo chisla vzaimodeystvuyushchikh chastits // *Doklady AN VSh RF.* – 2003. – N. 1. – S. 30-38.
17. *Rudiyak V.Ya., Ivanov D.A.* Dinamicheskie i stokhasticheskie svoystva otkrytoi sistemy konechnogo chisla uprugo vzaimodeystvuyushchikh chastits // *Trudy NGASU.* – 2004. – T. 7, N. 3 (30). – S. 47-58.
18. *Koopman B.O.* Hamiltonian systems and transformations in Hilbert space // *P. Natl. Acad. Sci USA.* – 1931. – V. 17, N. 5. – P. 315-318. [DOI](#)
19. *Neumann J.V.* Allgemeine eigenwerttheorie hermitescher funktionaloperatoren // *Math. Ann.* – 1930. – V. 102, N. 1. – P. 49-131. [DOI](#)
20. *Brout R., Prigogine I.* Statistical mechanics of irreversible processes Part VIII: general theory of weakly coupled systems // *Physica.* – 1956. – V. 22, N. 6-12. – P. 621-636. [DOI](#)
21. *Balescu R., Prigogine I.* Irreversible processes in gases II. The equations of evolution // *Physica.* – 1959. – V. 25, N. 1-6. – P. 302-323. [DOI](#)
22. *Balescu R.* Ravnovesnaya i neravnovesnaya statisticheskaya mekhanika. – M.: Mir, 1978. – T. 1. – 405 s.
23. *Zwanzig R.W.* Statistical mechanics of irreversibility / Lectures in theoretical physics. – V. III. – NY: Interscience publishers, Inc. – 1961. – P. 106-141.
24. *Faddeev L.D., Yakubovskii O.A.* Lektsii po kvantovoi mekhanike. – L.: Izd-vo LGU, 1980. – 200 s.
25. *Ulenbek Dzh., Ford Dzh.* Lektsii po statisticheskoi mekhanike. – M.: Mir, 1965. – 307 s.
26. *Alder B.J., Wainwright T.E.* Studies in molecular dynamics. I. General method // *J. Chem. Phys.* – 1959. – V. 31, N. 2. – P. 459-466. [DOI](#)
27. *Terletskii Ya.P.* Statisticheskaya fizika: Ucheb. posobie. – M.: Vysshaya shkola, 1994. – 350 s.
28. *Kolmogorov A.N.* Teoriya veroyatnostei i matematicheskaya statistika: Sb. statei / Otv. red. Yu.V. Prokhorov. – M.: Nauka, 1986. – 534 c.