

СТОХАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЙ ЛЕНАРД-ДЖОНСОВСКОЙ СИСТЕМЫ В РАВНОВЕСНОМ И НЕРАВНОВЕСНОМ СОСТОЯНИЯХ

Г. Э. Норман*, В. В. Стегайлов**

Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 30 ноября 2000 г.

Методом молекулярной динамики рассчитаны K -энтропия и время динамической памяти t_m (время забывания начальных условий в процессе численного интегрирования) классической системы частиц, взаимодействие которых определяется потенциалом Ленарда-Джонса. Величина K есть характеристика системы многих частиц, величина t_m оказалась логарифмически возрастающей с уменьшением флуктуаций полной энергии системы, т. е. с повышением точности численного интегрирования. Обнаружено существование двух различных значений K -энтропии при одной и той же полной энергии системы: для равновесного (K_e) и неравновесного (K_n) состояний. Показано, что скорость релаксации кинетической энергии t_r^{-1} равна K_n , причем величина K_n играет более фундаментальную роль, чем t_r^{-1} . Рассчитаны зависимости K_e (монотонная) и K_n (немонотонная) от плотности. Рассмотрен переход от динамических (ньютоновских) к стохастическим корреляциям для автокорреляционной функции скорости. Обсуждаются причины конечности времени динамической памяти в физических процессах. Длительность динамических корреляций в реальных системах ограничена квантовой неопределенностью и оказалась в пикосекундном диапазоне.

PACS: 02.70.Ns, 05.45.-a, 05.45.Gg

1. ВВЕДЕНИЕ

Возникновение необратимости, стохастичности и хаоса в динамических системах исследовалось во многих работах (см., например, [1–20] и содержащиеся там ссылки). Большой интерес при этом представляют расходимость траекторий и характеризующая эту расходимость K -энтропия (энтропия Крылова–Колмогорова, усредненный максимальный показатель Ляпунова). Величина K является также скоростью роста энтропии [1, 9, 10], т. е. K^{-1} является важным временем релаксации.

В рассмотрении было введено время предсказуемости поведения τ_{pr} [3–5]. Эта величина характеризует интервал времени, на который можно предсказывать будущее поведение динамической системы исходя из начальных условий и детерминистических

динамических уравнений, определяющих эволюцию системы. В качестве причин конечности величины τ_{pr} отмечались [3–7] измерительные шумы, флуктуационные силы и неточность знания дифференциальных уравнений, описывающих динамическую систему. Горизонтом предсказуемости τ_h было названо значение, к которому стремится τ_{pr} в пределе пренебрежимо малых измерительных шумов и шумов незнания. Как τ_{pr} , так и τ_h пропорциональны λ_+^{-1} , где λ_+ — наибольший положительный показатель Ляпунова, а коэффициент пропорциональности логарифмически зависит от уровня шумов. Полагалось также, что время корреляции системы есть $\tau_c \approx 0.5\lambda_+^{-1}$ [3–5].

Заславский [1] пользовался терминами « K -энтропия» и «время расщепления корреляций τ ». Значение K соответствует величине λ_+ , усредненной по фазовому пространству, а τ — времени τ_h . При этом, однако, полагалось, что $\tau = K^{-1}$.

*E-mail: henry_n@orc.ru

**E-mail: vlad_st@yahoo.com

Частным случаем динамических систем являются классические системы многих частиц. Такие системы численно исследуются методом молекулярной динамики. Идея метода очень проста: всевозможные классические системы и среды моделируются совокупностью N движущихся атомов и/или молекул, взаимодействующих друг с другом (см., например, [10, 11, 18, 21–25]). Численным интегрированием соответствующей системы уравнений Ньютона

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i[\mathbf{r}(t)], \quad (1)$$

или

$$m_i \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \mathbf{F}_i[\mathbf{r}(t)], \quad (2a)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \mathbf{v}_i(t), \quad (2б)$$

для каждой частицы определяются траектории всех частиц; m_i , \mathbf{v}_i , \mathbf{r}_i и \mathbf{F}_i — масса, скорость, координата i -й частицы и сила, действующая на эту частицу, $i = 1, 2, \dots, N$. Величины \mathbf{v}_i и \mathbf{r}_i явно зависят только от времени t , а \mathbf{F}_i — только от координат частиц. Под $\mathbf{r}(t)$ понимается совокупность координат всех частиц $\mathbf{r}(t) = \{\mathbf{r}_1(t), \mathbf{r}_2(t), \dots, \mathbf{r}_N(t)\}$, аналогично обозначение $\mathbf{v}(t)$,

$$\mathbf{F}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (3)$$

где U — потенциальная энергия. Например, для парного потенциала $\Phi(r)$ взаимодействия частиц друг с другом

$$U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i>j} \Phi(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|). \quad (4)$$

Функция U (силы \mathbf{F}) в методе молекулярной динамики считается заданными. Полная энергия системы E есть сумма кинетической T и потенциальной U энергий:

$$E = T + U, \quad (5)$$

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{mv_i^2}{2}. \quad (6)$$

Решение системы уравнений (1) или (2) дает траектории частиц $\{\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)\}$.

Система уравнений (1) или (2) экспоненциально неустойчива для системы, состоящей больше чем из

двух частиц (см., например, [1, 9, 10, 18, 21–24]). Параметром, определяющим степень неустойчивости, т. е. скорость разбегания первоначально близких фазовых траекторий, является K -энтропия. Значения K -энтропии рассчитывались методом молекулярной динамики для систем нейтральных [10–14, 17–20] и заряженных частиц двух- [26] и однокомпонентной [27–29] плазмы. В [30] введено понятие о времени t_m динамической памяти, характеризующем время забывания начальных условий. Значение t_m определяется точностью схемы численного интегрирования [17–19, 26–30]. Величины t_m и t_h [3–5] имеют близкую природу, их различие обусловлено различием шумов, которым они соответствуют. Значения K -энтропии рассчитывались в [10–14, 17–20, 26–30] только для равновесных систем. В [1, 3–30] не делалось различия между равновесными и неравновесными системами.

В настоящей работе рассмотрены как равновесные, так и неравновесные двух- и трехмерные системы частиц, взаимодействие которых определяется потенциалом Ленарда-Джонса

$$U = 4\epsilon \left[\left(\frac{r}{\sigma} \right)^{12} - \left(\frac{r}{\sigma} \right)^6 \right]. \quad (7)$$

Использовались приведенные единицы, в которых $m = \epsilon = \sigma = 1$, причем время измеряется в единицах $(m\sigma^2/\epsilon)^{1/2}$. Например, для аргона $\epsilon = 1.65324 \cdot 10^{-21}$ Дж, $\sigma = 3.405 \cdot 10^{-10}$ м, $m = 6.64 \cdot 10^{-26}$ кг, а $(m\sigma^2/\epsilon)^{1/2} = 2.16 \cdot 10^{-12}$ с. Расчет проводился в диапазоне плотностей $\rho = mn = (0.1–1.1)m\sigma^{-1/3}$. Использовались периодические граничные условия. Число частиц в основной ячейке N менялось от 16 до 216. В разд. 2 рассчитаны K и t_m для равновесной системы и найдена зависимость величины Kt_m от флуктуаций полной энергии системы E . Эта зависимость сопоставляется с результатами для плазмы. Обсуждается физический смысл K -энтропии. В разд. 3 рассмотрено существование двух различных значений K -энтропии: для равновесного и неравновесного состояний. Скорость релаксации кинетической энергии совпала со значением неравновесной K -энтропии. В разд. 4 описан переход временных корреляций от динамических к стохастическим по мере увеличения интервала времени. Физический смысл максимального динамического времени памяти в реальных системах связывается с малыми, но конечными шумами квантовой неопределенности, существующими в любой классической системе. Этот результат имеет прямое отношение к гипотезе Ландау [2] о квантовой природе необратимости.

2. РАВНОВЕСНАЯ СИСТЕМА

2.1. Модель и метод расчета

Для заданной функции U и частиц одной и той же массы m , для тождественных начальных условий, соответствующих i -й точке на равновесной молекулярно-динамической траектории, находятся решение $\{\mathbf{r}(t), \mathbf{v}(t)\}$ системы (2) с шагом Δt и траектории $\{\mathbf{r}'(t), \mathbf{v}'(t)\}$, рассчитанные с шагом $\Delta t'$. Определяются усредненные различия координат (скоростей) первой и второй траекторий в совпадающие моменты времени:

$$\begin{aligned} \langle \Delta v^2(t) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_j^N (v_j(t) - v'_j(t))^2, \\ \langle \Delta r^2(t) \rangle &= \frac{1}{N} \sum_j^N (r_j(t) - r'_j(t))^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Для повышения точности проводится также усреднение по i , $i = 1, 2, \dots, M$. По прошествии некоторого времени t_l (эта величина заслуживает отдельного рассмотрения) различия становятся экспоненциально возрастающими (рис. 1):

$$\langle \Delta v^2(t) \rangle = A \exp(Kt), \quad \langle \Delta r^2(t) \rangle = B \exp(Kt). \quad (9)$$

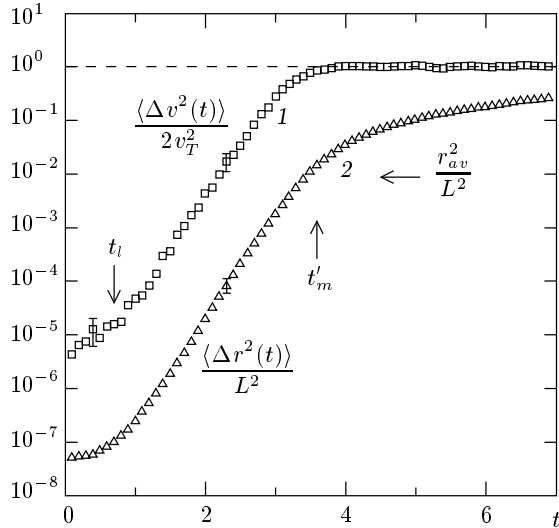


Рис. 1. Нормированные усредненные различия скоростей $\langle \Delta v^2(t) \rangle$ (1) и координат $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ (2) в совпадающие моменты времени для двух траекторий, рассчитанных исходя из тождественных начальных условий с шагами $\Delta t = 0.001$ и $\Delta t' = 0.0001$; L — длина ребра расчетной ячейки; $N = 64$, $\rho = 0.5$, $T = 0.44$, трехмерная система ($d = 3$)

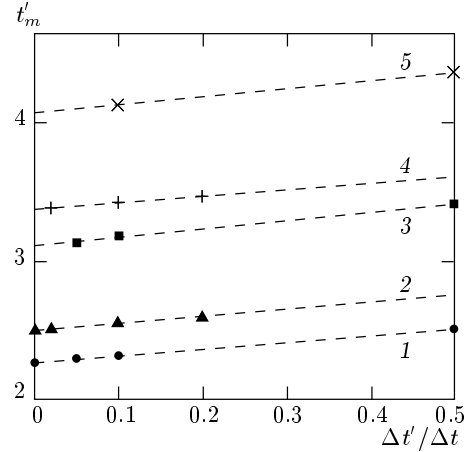


Рис. 2. Зависимость t'_m от $\Delta t'/\Delta t$ для различных значений Δt : 1 — $\Delta t = 0.01$, 2 — 0.005 , 3 — 0.001 , 4 — 0.0005 , 5 — 0.0001 (крайние левые точки на линиях 1 и 2 соответствуют $\Delta t' = 0.00001$); $N = 64$, $\rho = 0.5$, $T = 0.44$, $d = 3$

Величина K есть значение K -энтропии; значения A и B определяются разницей между Δt и $\Delta t'$. При

$$t > t'_m \approx \frac{1}{K} \ln \left(\frac{6kT}{m} \frac{1}{A} \right), \quad (10)$$

где T — температура, наступает насыщение:

$$\begin{aligned} \langle \Delta v^2(t) \rangle &= 2\langle v^2 \rangle = 6kT/m, \\ \langle \Delta r^2(t) \rangle &= 6D(t - t_m) + \langle \Delta r^2(t_m) \rangle, \end{aligned} \quad (11)$$

$3kT/m$ — квадрат тепловой скорости v_T , D — коэффициент диффузии. Оценки показали, что $\langle \Delta r^2(t_m) \rangle = r_{av}$, где $r_{av} = (\sqrt{2}n\sigma)^{-1}$ — средняя длина пробега частицы между столкновениями.

Для определения времени динамической памяти проводятся расчеты t'_m при одном и том же значении Δt и различных значениях $\Delta t'$: $\Delta t/2$, $\Delta t/5$, $\Delta t/10$ и т. д. (рис. 2). Предельное значение t'_m при $\Delta t'/\Delta t \rightarrow 0$ — это время динамической памяти t_m для данной схемы и выбранного шага численного интегрирования Δt . В процессе численного интегрирования по прошествии времени t_m система частиц полностью «забывает» свои начальные условия, и рассчитываемая молекулярно-динамическая траектория теряет всякую корреляцию с исходной ньютоновской траекторией.

Значения K -энтропии (и t_m) слабо зависят от N [20], начиная с $N \sim 10$ (рис. 3).

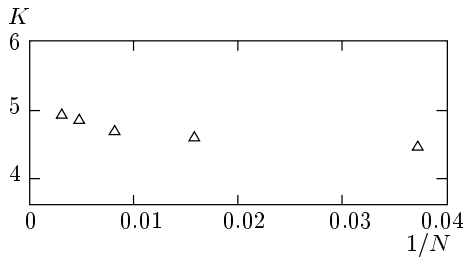


Рис. 3. Зависимость K -энтропии от числа частиц N для $\rho = 0.5$, $T = 0.44$, $d = 3$

2.2. K -энтропия и время памяти

В литературе [1] величина K истолковывается как скорость изменения энтропии S в результате динамического перемешивания траекторий, а величине K^{-1} приписан смысл времени расщепления корреляций (см. также [9, 10]). Для того чтобы сопоставить эти утверждения с методом молекулярной динамики, напомним вкратце рассуждения, приведенные в [1, 9, 10].

Энтропия S подсистемы определяется выражением [1]

$$S = k \ln \Delta\Gamma, \quad (12)$$

где $\Delta\Gamma$ — размер той области фазового пространства, где подсистема проводит в равновесии почти все время. Рассмотрим эволюцию некоторого малого, первоначально компактного элемента фазового объема $\Delta\Gamma_0$. В силу теоремы Лиувилля

$$\Delta\Gamma(t) = \Delta\Gamma_0. \quad (13)$$

Однако структура фазового объема меняется. Траектории, имевшие в качестве начальных условий близкие точки внутри $\Delta\Gamma_0$, с течением времени экспоненциально разбегаются. Поскольку величина объема сохраняется, его структура становится все более изрезанной, растянутой и с пустотами внутри. Огибающая этой структуры ограничивает все больший объем $\Delta\bar{\Gamma}(t)$. Из (9) следует оценка

$$\Delta\Gamma(t) = \Delta\Gamma_0 e^{ht}, \quad (14)$$

и если пользоваться формулой типа $\Delta\Gamma = (4/3)\pi r^3$, то h с точностью до множителя совпадает с K -энтропией. Из формул (12) и (14) видно, что $h \sim K$ — это действительно скорость изменения энтропии в результате динамического процесса перемешивания траекторий [1, 9, 10].

Из наших расчетов следует, что время t_m можно истолковывать как время, в течение которого фазовый объем $\Delta\Gamma(t)$ достигает своего максимального

значения $\Delta\Gamma_{max}$, а энтропия — максимального значения, соответствующего той равновесной фазовой траектории, которая исследуется при молекулярно-динамическом расчете. Иными словами, время t_m есть время полного заполнения фазового объема, в котором подсистема (молекулярно-динамическая ячейка при заданной температуре T), точнее, представляющая ее фазовая точка блуждает вдоль молекулярно-динамической траектории. В течение каждого из последующих отрезков t_m этой траектории процедура полного заполнения фазового объема $\Delta\Gamma_{max}$ повторяется вновь и вновь.

По смыслу расчета t_m есть и время расщепления корреляций (в терминах [1]), т.е. $t_m = \tau$. Видно, что вопреки предположению [1] $\tau = K^{-1}$, значения K^{-1} и t_m могут различаться весьма сильно. Помимо количественного, между K^{-1} и t_m есть и принципиальное различие. Величина K является характеристикой исследуемой системы многих частиц и не зависит от точности и схемы численного интегрирования. Величина t_m , напротив, зависит от точности численного интегрирования, которая в данном случае выполняет функцию процедуры округления.

В [1] в рассмотрение вводился параметр округления ε и предлагалось в конце вывода устремить ε к нулю. При этом полагалось, что результат для времени расщепления корреляций не зависит от ε и остается конечным для $\varepsilon \rightarrow 0$. В методе молекулярной динамики роль ε выполняет точность численного интегрирования. Видно, что $t_m \rightarrow \infty$ при $\varepsilon \rightarrow 0$. При этом, как и в [1], K -энтропия является метрическим инвариантом и не зависит от способа округления при $\varepsilon \rightarrow 0$.

2.3. Зависимость Kt_m от Δt и $\langle \Delta E^2 \rangle$

Результаты расчета зависимости Kt_m от Δt и $\langle \Delta E^2 \rangle$ представлены на рис. 4. Величина Kt_m логарифмически возрастает при уменьшении шага численного интегрирования. Такой результат можно получить из (9)–(11), предполагая, что $A \sim (\Delta t)^n$, где n определяется порядком точности схемы численного интегрирования. Действительно, в момент времени $t = t_m$

$$6kT/m = 2\langle v^2 \rangle = \langle \Delta v^2(t_m) \rangle = A \exp(Kt_m), \quad (15)$$

логарифмируя (15), получаем

$$Kt_m = -n \ln(\Delta t) + \text{const}, \quad (16)$$

или в другой форме

$$K(t_{m1} - t_{m2}) = n \ln(\Delta t_2 / \Delta t_1), \quad (17)$$

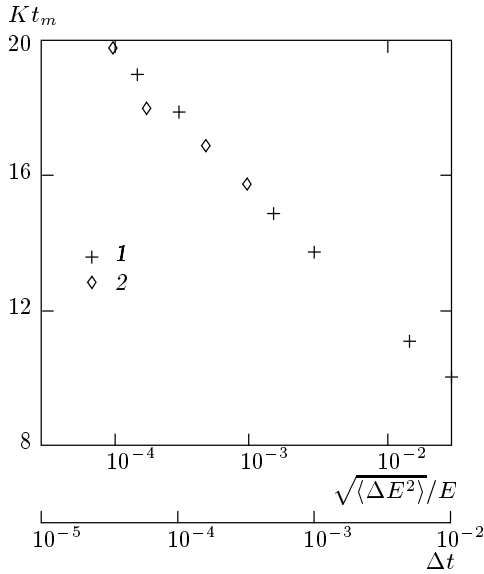


Рис. 4. Зависимость величины Kt_m от относительной флуктуации полной энергии системы $\langle \Delta E^2 \rangle^{1/2}/E$ и шага интегрирования Δt : 1 — ленард-джонсовская система с $N = 64$, $\rho = 0.5$, $T = 0.44$, $d = 3$; 2 — неидеальная плазма [26] (плазма соответствует только ось $\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle}/E$)

где t_{m1} и t_{m2} — времена памяти для двух значений Δt_1 и Δt_2 . При этом выражение (17) не зависит ни от температуры, ни от плотности, ни от специфики исследуемой системы.

Следствием приближенности численного интегрирования является то, что постоянство полной энергии E (5) имеет место лишь в среднем. Значение E от шага к шагу флуктуирует около среднего значения, поэтому траектория, рассчитываемая методом молекулярной динамики, лежит не на поверхности $E = \text{const}$, как должно было бы быть для решения уравнений Ньютона (1) или (2). Эта траектория располагается в некотором слое толщиной $\Delta E > 0$ около поверхности $E = \text{const}$ [18, 19]. Значение ΔE определяется точностью и схемой численного интегрирования [18, 19, 31–34], причем $\langle \Delta E^2 \rangle \sim \Delta t^n$. Из (16) и (17) следует, что

$$Kt_m = -\ln(\langle E^2 \rangle) + \text{const}, \quad (18)$$

$$K(t_{m1} - t_{m2}) = \ln \left(\frac{\langle \Delta E_2^2 \rangle}{\langle \Delta E_1^2 \rangle} \right). \quad (19)$$

На рис. 4 и 5 представлены результаты для ленард-джонсовской системы, а также результаты работы [26] для неидеальной плазмы. Результаты расчета хорошо согласуются с полученными формулами (18) и (19).

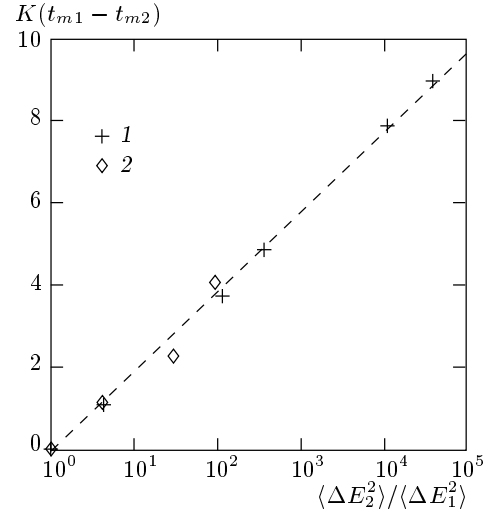


Рис. 5. Зависимость $K(t_{m1} - t_{m2})$ от $\langle \Delta E_2^2 \rangle / \langle \Delta E_1^2 \rangle$: 1 — ленард-джонсовская система с $N = 64$, $\rho = 0.5$, $T = 0.44$, $d = 3$; 2 — неидеальная плазма [26]

Выражение (19) связывает K -энтропию и время динамической памяти с уровнем шумов в динамической системе. Это выражение соответствует представлениям [3–7]. Напомним, что, согласно [1], $K(t_{m1} - t_{m2}) = 0$ для времени расщепления корреляций и от уровня шумов не зависит.

2.4. Выбор точности численного интегрирования

Схему и шаг численного интегрирования следует выбирать так, чтобы выполнялось условие

$$\tau_r < t_m < t_0/M, \quad (20)$$

где τ_r — время релаксации исследуемого динамического процесса, t_0 — длительность траектории, $M^{-1/2}$ — желаемая точность усреднения результатов. Правая часть неравенства (20) обусловлена тем, что точки на фазовой молекулярно-динамической траектории, отстоящие по времени на расстояние t_m , являются заведомо статистически независимыми. Поэтому реальная точность усреднения ожидается даже лучше, чем $M^{-1/2}$.

3. НЕРАВНОВЕСНАЯ СИСТЕМА

3.1. Модель и метод расчета

При расчете неравновесных состояний параметры системы такие же, как в равновесном случае,

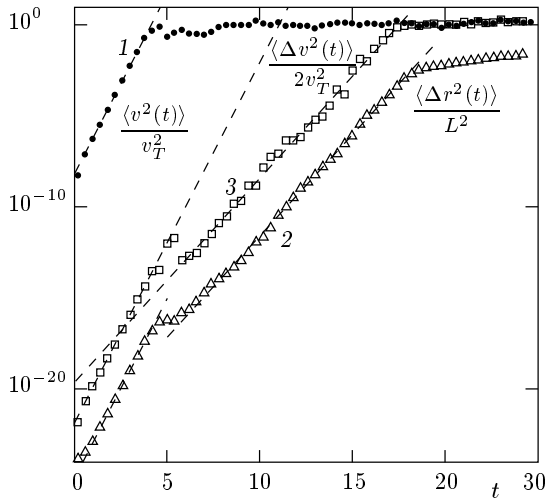


Рис. 6. Нормированные зависимости от времени кинетической энергии системы (1), разбегания координат (2) и скоростей (3) в неравновесном случае: $N = 64, \rho = 0.5, d = 2$

а в качестве начальных условий выбиралась квадратная (кубическая) решетка частиц с малыми скоростями. Вычислялись значения кинетической энергии $\langle v^2(t) \rangle$, а также разбегания по скоростям $\langle \Delta v^2(t) \rangle$ и координатам $\langle \Delta r^2(t) \rangle$. При этом использовалась формула (8) для двух фазовых траекторий, начальные условия которых первоначально различались на малую случайную величину. Усреднение по M не проводилось.

3.2. Две K -энтропии: неравновесная и равновесная

Расчет показал, что для неравновесной системы существуют два экспоненциальных участка (рис. 6) в зависимостях $\langle \Delta v^2(t) \rangle$ и $\langle \Delta r^2(t) \rangle$, первый из которых соответствует этапу эволюции системы до выхода на равновесие (K_n — неравновесное значение K -энтропии), а второй — после выхода на равновесие (K_e — равновесное значение K -энтропии). Величина K -энтропии оказалась постоянной в процессе релаксации на первом участке независимо от того, что соотношение между кинетической и потенциальной энергиями сильно менялось в процессе разбегания траекторий. Поэтому нельзя считать, что K -энтропия является функцией температуры. Нельзя считать ее и функцией полной энергии системы при постоянной плотности: величина K менялась после выхода системы на равновесие, т.е. при одной и той же полной энергии существуют два значения K -энтропии: неравновесное и равновесное.

Смысл K -энтропии как скорости возрастания энтропии при этом сохраняется.

3.3. Связь неравновесной K -энтропии с временем релаксации кинетической энергии

Углы наклона (в логарифмическом масштабе) экспоненциальных участков зависимостей кинетической энергии и разбегания скоростей от времени совпадают в пределах статистических погрешностей во всех исследованных случаях (рис. 6). Это совпадение имеет место как для двух-, так и для трехмерных систем. Следовательно, значение неравновесной K -энтропии совпадает со значением τ_r^{-1} , где τ_r^{-1} — скорость релаксации кинетической энергии. Время τ_r получило, таким образом, смысл обратной скорости перемешивания траекторий.

По аналогии с t_m можно ввести время t_r выхода кинетической энергии системы на равновесие. В процессе релаксации кинетической энергии T зависимость $T(t)$ подчиняется уравнению

$$T(t) = T_0 \exp(K_n t), \quad (21)$$

где T_0 — начальное неравновесное значение кинетической энергии. Тогда

$$t_r / \tau_r = K_n t_r = \ln(T/T_0), \quad (22)$$

где T — равновесное значение кинетической энергии. Именно t_r , а не τ_r является временем релаксации кинетической энергии. Длительность выхода кинетической энергии на равновесие t_r оказалась при этом много больше времени τ_r : например, $t_r = 20\tau_r$ на рис. 6.

Для того чтобы выяснить, какая из величин τ_r и K_n является первичной, были проведены расчеты для плотноупакованной начальной решетки в случае, когда средняя кинетическая энергия частиц в течение длительного (по сравнению с τ_r) начального периода в среднем не меняется (рис. 7). Решетка остается в состоянии аналогичном метастабильному, при этом траектории экспоненциально разбегаются со скоростью K_n . Однако через некоторое время кинетическая энергия начинает возрастать, релаксируя к равновесному значению, причем и в этом случае $\tau_r^{-1} = K_n$. Таким образом, значения K_n и τ_r^{-1} совпадают даже в том случае, когда процесс релаксации кинетической энергии не совпадает по времени с экспоненциальным разбеганием скоростей. Поэтому можно говорить о том, что величина K_n определяет скорость роста кинетической энергии системы, а K_n^{-1} — характерное время релаксации,

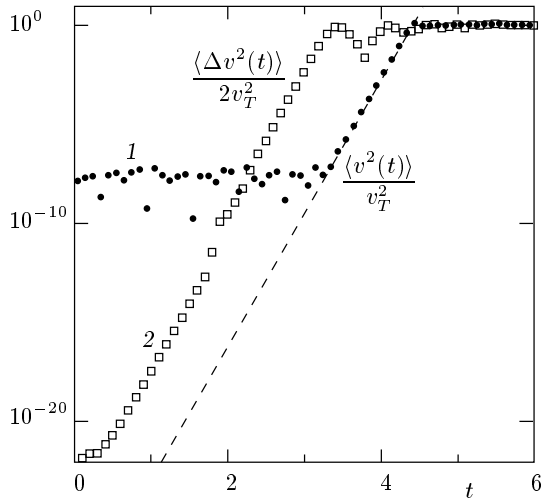


Рис. 7. Нормированные зависимости от времени кинетической энергии системы (1) и разбегания скорости (2) в неравновесном случае: $N = 64$, $\rho = 1.1$, $d = 2$

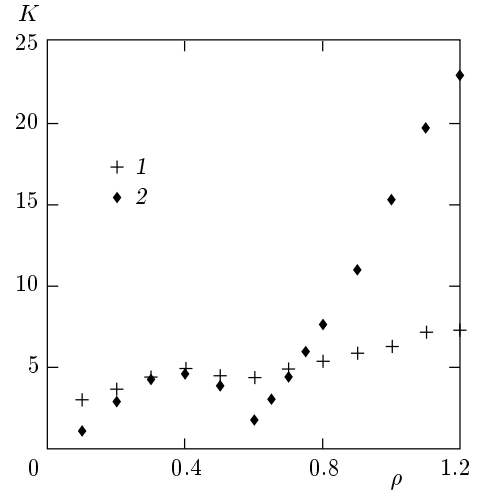


Рис. 8. Равновесная (1) и неравновесная (2) K -энтропия как функция плотности; $N = 64$, $d = 3$

которое проявляется как при разбегании траекторий в неравновесном состоянии, так и при выходе кинетической энергии на равновесие.

Начальный (метастабильный) участок на рис. 7 внешне такой же, как для равновесной системы (правая часть рис. 6), но значение K для такого состояния оказалось совпадающим не с равновесным, а с неравновесным значением K_n , с тем значением τ_r^{-1} , которое возникает в дальнейшем, когда кинетическая энергия начнет релаксировать к равновесной величине.

Различие значений K_n и K_e было проверено в широком диапазоне плотностей (рис. 8). В результате расчетов обнаружена немонотонная зависимость K_n -энтропии от плотности. Полученный результат отличается, как и в [20], от монотонной зависимости K_e -энтропии от плотности в равновесном случае.

3.4. Выбор точности численного интегрирования

При исследовании неравновесной системы достаточно положить $t_r \sim t_0$. При этом, однако, необходимо усреднение по распределению начальных конфигураций, соответствующему поставленной задаче, т. е. расчет длины t_0 повторяется для каждой из статистически независимых начальных конфигураций. Их число M определяет точность усреднения $M^{-1/2}$. Выбор ансамбля начальных конфигураций — отдельная задача.

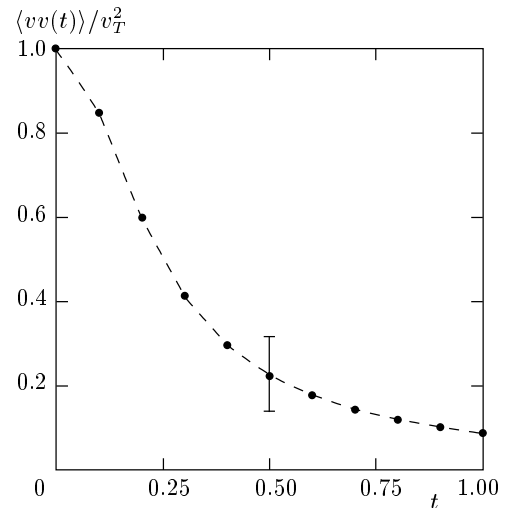


Рис. 9. Автокорреляционная функция скорости $\langle vv(t) \rangle / v_T^2$ при $N = 64$, $\rho = 0.5$, $T = 0.44$, $d = 3$

4. ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ И РОЛЬ ВРЕМЕНИ ДИНАМИЧЕСКОЙ ПАМЯТИ

Сопоставим значение времени динамической памяти с характерными временами автокорреляционной функции скорости. Результаты для последней представлены на рис. 9. Область, в которой значения автокорреляционной функции скорости превышают 10^{-1} , соответствует временам меньшим времени памяти t_m . Таким образом, корреляции в этой области являются динамическими корреляциями, следующими из уравнений Ньютона. Корреляции для

хвоста автокорреляционной функции скорости попадают в ту временную область, где динамическая память о начальных условиях уже не сохраняется, т. е. эти корреляции имеют уже не динамическую, а стохастическую природу.

Представляло бы интерес исследовать, влияет ли изменение времени памяти при увеличении точности численного интегрирования на характер корреляций в области перехода от динамических к стохастическим корреляциям. В вычислительном отношении эта задача не очень проста. Из формул (18), (19) и рис. 4 и 5 следует, что величина t_m лишь логарифмически возрастает с повышением точности численного интегрирования. Имеющиеся вычислительные возможности позволяют уменьшить ΔE только на 5 порядков даже при использовании рафинированных численных схем [32–34]. Это увеличило бы t_m лишь вдвое. Таким образом, область стохастических корреляций все равно бы сохранилась в том временном интервале, где рассчитывается автокорреляционная функция скорости [35]. Значения времени перехода от динамического к стохастическому характеру корреляций для различных схем интегрирования в зависимости от температуры, плотности и массы частиц требуют отдельного рассмотрения.

Вместе с тем задача чрезмерного увеличения t_m не имеет значения для физики. Напомним, что существуют физические факторы, которые приводят к конечным временам динамической памяти и в реальных системах [3–7, 15, 16, 36]. Погрешности численной схемы играют роль ничтожной (но всегда конечной!) квантовой неопределенности, имеющей место в любой системе, считающейся классической. В [15, 16, 36] было введено понятие квазиклассических траекторий и получены уравнения движения в квазиклассическом приближении, т. е. при переходе к классическому пределу были сохранены первые поправки по постоянной Планка \hbar . Полученные уравнения отличаются от ньютоновских появлением случайных источников. Эти источники учитывают расплывание волновых пакетов и дифракцию при упругом рассеянии. На роль слабых неупругих процессов обращают внимание Герценштейн и Кравцов [7], рассмотревшие возмущения траектории под действием теплового электромагнитного поля [3] и спонтанного излучения низкочастотных фотонов [6].

Подходы [3, 6, 7, 15, 16, 36] построены на гипотезе Ландау о том, что происхождение необратимости связано с квантовой механикой. Хотя уравнение Шредингера и симметрично по отношению к изменению знака времени, квантовая механика в действительности существенным образом содержит

неэквивалентность обоих направлений времени. Глубокая необратимость в квантовой механике заложена в процессе измерения [2], который носит вероятностный характер. Использование процедуры измерения позволило оценить величину квантовых шумов и ввести квазиклассические уравнения движения [15, 16, 36].

Моделирование квантовых шумов [15, 16, 36] в рамках метода молекулярной динамики еще не выполнено. Однако уже сейчас можно полагать, что ввиду логарифмической зависимости t_m от уровня шума квантовая неопределенность приведет к значениям t_m , лежащим в области, исследовавшейся в настоящей работе, т. е. в пикосекундном диапазоне. Подчеркнем, что здесь мы говорим о временах динамической памяти для реальной плотной системы атомов, а не для ее численной модели.

В свете сказанного можно также пересмотреть традиционные представления о проблеме обратимости. Как уже было замечено, всегда конечная величина квантовой неопределенности ($\Delta E > 0$) является причиной конечности времени динамической памяти в реальных системах ($t_m < +\infty$). В квазиклассическом приближении можно считать, что из определенной точки фазового пространства системы выходит не одна единственная классическая траектория, а пучок траекторий, расширяющийся со скоростью K^{-1} . От постоянной Планка будут зависеть лишь стартовые условия разбегания, т. е. A , B и t_l (см. (9) и рис. 1). При стандартной процедуре обращения времени в момент времени $t = t^*$ ($\mathbf{v}(t^*) \rightarrow -\mathbf{v}(t^*), t \rightarrow -t$) из точки $\{\mathbf{r}(t^*), \mathbf{v}(t^*)\}$, где в данный момент находится система, выходит новый пучок фазовых траекторий. К моменту t^* динамическая память о начальных условиях была частично (или полностью) утеряна, поэтому только с некоторой вероятностью P_{rev} система вернется в исходную точку $\{\mathbf{r}(0), \mathbf{v}(0)\}$. Вероятность P_{rev} экспоненциально убывает при увеличении времени t^* для $t^* > t_l$. Время динамической памяти t_m является характерным временем, за которое эта вероятность спадет практически до нуля, т. е. $P_{rev}(t^* = t_m) \approx 0$. Следовательно, обратимость, т. е. возвращение системы к начальным условиям, невозможна уже по крайней мере на временах порядка t_m . Было замечено, что t_m в реальных системах находится в пикосекундном диапазоне, поэтому можно считать, что подавляющее большинство молекулярных процессов (химические реакции и др.), вообще говоря, необратимы. Итак, в то время как раньше удивление вызывал факт необратимости, теперь, по-видимому, встречающиеся случаи обратимости потребуют тщательно-

го рассмотрения.

Конкретные оценки времен динамической памяти были сделаны в данной работе для численных схем метода молекулярной динамики. Полученные значения t_m соответствуют уровню шумов, обусловленному погрешностями численного интегрирования. Однако установленная в работе очень слабая логарифмическая зависимость времени динамической памяти от уровня шумов позволила распространить качественные выводы на реальные системы атомов, где конечность времени динамической памяти обусловлена квантовой неопределенностью.

Благодарим А. А. Валуева, Ю. А. Кравцова и И. В. Морозова за обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 00-02-16310).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Заславский, *Стохастичность динамических систем*, Наука, Москва (1984).
2. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика, ч. 1*, Наука, Москва (1995), § 8; *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, Москва (1989), § 7.
3. Ю. А. Кравцов, *ЖЭТФ* **96**, 1661 (1989).
4. Ю. А. Кравцов, *УФН* **158**, 93 (1989).
5. Ю. А. Кравцов, в сб. *Пределы предсказуемости*, под ред. Ю. А. Кравцова, ЦентрКом, Москва (1997), с. 170; Yu. A. Kravtsov, in *Limits of Predictability*, ed. by Yu. A. Kravtsov, Springer, Berlin (1993), p. 173.
6. М. Е. Герценштейн, Ю. А. Кравцов, *Наука и технология России* № 6, 9 (1998).
7. М. Е. Герценштейн, Ю. А. Кравцов, *ЖЭТФ* **118**, 761 (2000).
8. Г. Г. Малинецкий, в сб. *Пределы предсказуемости*, под ред. Ю. А. Кравцова, ЦентрКом, Москва (1997), с. 78; G. G. Malinetskii, in *Limits of Predictability*, ed. by Yu. A. Kravtsov, Springer, Berlin (1993).
9. Ю. Л. Климонтович, *Статистическая теория открытых систем*, Янус, Москва (1995). Yu. L. Klimontovich, *Statistical Theory of Open Systems*, Cluwer, Dordrecht (1995).
10. W. G. Hoover, *Time Reversibility, Computer Simulation and Chaos*, World Sci., Singapore (1999).
11. W. G. Hoover, *Computational Statistical Mechanics*, Elsevier, Amsterdam (1991).
12. W. G. Hoover and H. A. Posch, *Phys. Rev. A* **38**, 473 (1998).
13. W. G. Hoover and H. A. Posch, *Phys. Rev. E* **49**, 1913 (1994).
14. К.-Н. Kwon and В.-У. Park, *J. Chem. Phys.* **107**, 5171 (1997).
15. А. С. Каклюгин and Г. Е. Norman, *J. Moscow Phys. Soc. (Allerton Press, USA)* **8**, 283 (1998).
16. А. С. Каклюгин, Г. Э. Норман, *Российский химический журнал* **44**(3), 7 (2000).
17. А. А. Валуев, Г. Э. Норман, В. Ю. Подлипчук, в сб. *Термодинамика необратимых процессов*, под ред. А. И. Лопушанской, Наука, Москва (1987), с. 11.
18. А. А. Валуев, Г. Э. Норман, В. Ю. Подлипчук, в сб. *Математическое моделирование. Физико-химические свойства веществ*, под ред. А. А. Самарского, Н. Н. Калиткина, Наука, Москва (1989), с. 5.
19. G. E. Norman, V. Yu. Podlipchuk, and A. A. Valuev, *J. Moscow Phys. Soc. (Institute of Phys. Publ., UK)* **2**, 7 (1992).
20. А. А. Валуев, Г. Э. Норман, В. Ю. Подлипчук, *Математическое моделирование* **2**(5), 3 (1990).
21. *Molecular-Dynamics Simulation of Statistical Mechanical Systems, Proc. Int. School of Physics «Enrico Fermi», course 97*, ed. by G. Ciccotti, W. G. Hoover, North-Holland, Amsterdam (1986).
22. M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford (1987).
23. W. F. van Gunsteren, in *Mathematical Frontiers in Computational Chemical Physics*, ed. by D. Truhler, Springer, New York (1988), p. 136.
24. *Метод молекулярной динамики в физической химии*, под ред. Ю. К. Товбина, Наука, Москва (1996).
25. Д. К. Белашенко, *УФН* **169**, 361 (1999).
26. I. V. Morozov, G. E. Norman, and A. A. Valuev, *Contrib. Plasma Phys.* **39**, 307 (1999); *J. de Phys.* **10**, Pr5-251 (2000); *Phys. Rev. E* **63**, 036405 (2001).
27. Y. Ueshima, K. Nishihara, D. M. Barnett, T. Tajima, and H. Furukawa, *Phys. Rev. E* **55**, 3439 (1997).
28. Y. Ueshima, K. Nishihara, D. M. Barnett, T. Tajima, and H. Furukawa, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 2249 (1997).

29. D. M. Barnett, T. Tajima, and Y. Ueshima, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2677 (1999).
30. Г. Э. Норман, в сб. *Тезисы научных сообщений. V Всесоюз. конф. по строению и свойствам металлических и шлаковых растворов, ч. I, Теория жидких и аморфных металлов*, УНЦ АН СССР, Свердловск (1983), с. 58.
31. G. E. Norman, V. Yu. Podlipchuk, and A. A. Valuev, *Molecular Simulation* **9**, 417 (1993).
32. G. J. Rowlands, *Comput. Phys.* **97**, 235 (1991).
33. M. A. Lopez-Marcos, J. M. Sanz-Serna, and J. C. Diaz, *J. Comput. Appl. Math.* **67**, 73 (1996).
34. M. A. Lopez-Marcos, J. M. Sanz-Serna, and R. D. Skeel, *SIAM J. Sci. Comput.* **18**, 223 (1997).
35. В. Я. Рудяк, Г. В. Харламов, А. А. Белкин, *ТВТ* **39**, 283 (2001).
36. A. S. Kaklyugin and G. E. Norman, *J. Moscow Phys. Soc. (Allerton Press, USA)* **5**, 223 (1995).